

Aufbau und Untersuchung multivalenter metallo-supramolekularer Wirtssysteme

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht von

Igor Linder, M. Sc.

aus Kiew

Im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie

am Institut für Chemie und Biochemie

der Freien Universität Berlin

am 30. Juli 2015

1. Gutachter Prof. Dr. Christoph A. Schalley

2. Gutachter Prof. Dr. Rainer Haag

Disputation am 29.09.2015

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Chemie und Biochemie des Fachbereichs Biologie, Chemie, Pharmazie der Freien Universität Berlin im Zeitraum von Februar 2011 bis Mai 2015 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Christoph A. Schalley durchgeführt.

Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolutiert	<i>J</i>	Kopplungskonstante
Alox	Aluminiumoxid	konz.	konzentriert
Ar	Aryl	LM	Lösungsmittel
Äq.	Äquivalent	Lsg.	Lösung
ber.	berechnet	m	Multipllett
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl	<i>m</i> -CPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure
Bu	Butyl	<i>m/z</i>	Masse pro Ladung
br	breit	MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization
dba	Dibenzylidenaceton	mg	Milligramm
DC	Dünnschicht- chromatographie	MHz	Megahertz
DCM	Dichlormethan	MIM molecule	mechanically interlocked
dest.	destilliert	min	Minute
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	MS	Massenspektrometrie
DMSO	Dimethylsulfoxid	NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernmagnetresonanz)
d	Dublett	ppm	parts per million
EtOAc	Essigsäureethylester	Ph	Phenyl
EI	Elektronenstoßionisation	q	Quartett (NMR)
ESI	elektrospray ionization	RT	Raumtemperatur
FT	Fourier-Transformation	s	Singulett
gef.	gefunden	t	Triplett
h	Stunde(n)	THF	Tetrahydrofuran
Hz	Hertz	TMS	Trimethylsilyl
ICR	ion cyclotron resonance (Ionencyclotronresonanz)	verd.	Verdünnt
IRMPD	infrared multiphoton dissociation	ÜN	über Nacht

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Promotionsarbeit beschäftigt sich mit dem Aufbau von di- bis hexavalenten Kronenethern durch Koordinationschemie und deren Untersuchung hinsichtlich der (Pseudo-)Rotaxanbildung sowie der Kinetik des Ligandenaustauschs.

Zunächst wurden Bi- und Terpyridine als Ligandbausteine und Kronenether als Wirtbausteine synthetisiert. Im Anschluss wurden diese über SONOGASHIRA-Kupplung miteinander verbunden, sodass ein Baukasten aus Kronenether-substituierten Liganden aufgebaut werden konnte. Hierbei wurde der "*directional-bonding*" Ansatz verwendet, um eine gezielte Anordnung der Kronenether in den Wirt-Komplexen zu erhalten.

Die hergestellten Liganden wurden über Koordination an 3d-Überhangsmetall- (Fe(II)-, Co(II)- und Ni(II)-Ionen) und Ruthenium(II)-Ionen miteinander verbunden, sodass di- bis hexavalente Kronenether-substituierte Komplexe erhalten werden konnten. Während die Komplexbildung mit Ruthenium(II)-Ionen kinetisch inerte Komplexe mit moderaten Ausbeuten liefert, ermöglicht die Koordination an 3d-Überhangsmetallionen den Aufbau di- bis hexavalenter Kronenether mit bis zu quantitativen Ausbeuten.

Für (Pseudo-)Rotaxanbildungen mit den hergestellten Kronenethern wurden zunächst unterschiedliche monovalente Gastmoleküle synthetisiert. Anschließend wurde eine thermodynamische Untersuchung der [3]Pseudorotaxanbildung eines divalenten Wirts mit einem monovalenten Gast mittels isothermaler Titrationskalorimetrie (ITC) durchgeführt, wobei eine positive allosterische Kooperativität festgestellt werden konnte. Des Weiteren wurden einige Optimierungen der Rotaxansynthesen nach der *trapping*-Strategie vorgenommen.

Die Kinetik des Ligandenaustauschs in divalenten *bis*-Terpyridinkomplexen konnte massenspektrometrisch untersucht werden. Während die Untersuchung des Ligandenaustauschs in Co(II)-, Ni(II)- und Ru(II)-Komplexen lediglich qualitative Ergebnisse zur Kinetik lieferte, konnten die Dissoziationskonstanten von *bis*-Terpyridin-Eisen(II)-Komplexen quantitativ bestimmt werden. Die kinetischen Untersuchungen zeigten eine Lösungsmittelabhängigkeit der Dissoziationskonstanten von *bis*-Terpyridin-Eisen(II)-Komplexen.

Abstract

The present thesis describes the construction of differently shaped di- to hexavalent crown ethers by coordination-driven self-assembly and their investigations according (pseudo-) rotaxane formation and kinetics of the dynamic ligand exchange.

First, bipyridine and terpyridine ligand moieties as well as crown ether host moieties were synthesized. Then a toolbox of crown ether-substituted bi- and terpyridines was created by connecting the host and ligand moieties by Sonogashira reaction. In order to obtain predefined structures in the desired assemblies the ligands were designed applying the directional bonding approach.

The prepared ligands were connected by coordination-driven self-assembly with several 3d transition metal (Fe(II), Co(II), Ni(II)) and ruthenium(II) ions providing the corresponding di- to hexavalent crown ether-substituted complexes. Whereas complex formation with ruthenium(II) ions provides kinetically inert complexes with moderate yields, coordination of the ligands to 3d transition metal ions allows the synthesis of di- to hexavalent hosts with up to quantitative yields.

For (pseudo-)rotaxane formation with the obtained crown ethers, several monovalent guest molecules were synthesized. A thermodynamic study of [3]pseudorotaxane formation of divalent host with monovalent guest was performed applying isothermal calorimetry (ITC), which showed positive allosteric cooperativity for the second binding event. Furthermore, rotaxane syntheses applying the trapping strategy were optimized.

The kinetics of ligand exchange of *bis*-terpyridine complexes were investigated by mass spectrometry. Whereas investigations of exchange kinetics of Co(II), Ni(II) and Ru(II) complexes provided some qualitative results, the dissociation constants of *bis*-terpyridine Fe(II) complexes could be determined qualitatively. The kinetic studies showed solvent dependency of dissociation constants of *bis*-terpyridine Fe(II) complexes.

1. Einleitung	1
2. Problemstellung.....	4
3. Einführung in die Supramolekulare Chemie.....	5
3.1. Wirt-Gast Systeme	5
3.2. Metallo-supramolekulare Chemie	13
3.3. Multivalenz	22
4. Aufbau und Untersuchung multivalenter metallo-supramolekularer Wirtssysteme	28
4.1. Aufbau des Ligandbaukastens	28
4.1.1. Synthese der Ausgangsbausteine	28
4.1.2. Verknüpfung der Wirt- und Ligandeneinheiten	37
4.2. Aufbau der di- bis hexavalenten Kronenetherkomplexe.....	52
4.3. Pseudorotaxan- und Rotaxansynthesen.....	74
4.3.1. Synthese von Gast- und Stoppermolekülen	74
4.3.2. Qualitative und quantitative Analyse der Pseudorotaxanbildung	80
4.3.3. Untersuchung und Optimierung der Rotaxansynthesen	85
4.4. Kinetische Untersuchungen des Ligandenaustauschs.....	98
5. Zusammenfassung.....	107
6. Ausblick.....	110
7. Experimenteller Teil.....	114
7.1. Allgemeine Angaben	114
7.2. Synthese der Grundbausteine	116
7.3. Synthese der Gast-Moleküle	140
7.4. Allgemeine Arbeitsvorschriften	146
7.5. Synthese der Liganden	147
7.6. Synthese der Metall-Ligand-Komplexe	174
7.6.1. Synthese der Ru(II)-Komplexe	174
7.6.2. Synthese der 3d-Übergangsmetallkomplexe	185
7.7. Rotaxansynthesen.....	194
7.8. Kristallographische Daten.....	206
8. Danksagungen	207
9. Literatur	209

1. Einleitung

Die Natur diene dem Menschen schon seit jeher als Inspiration. Sowohl in der Antike, im Mittelalter oder in der Neuzeit versuchten die Menschen die von der Natur perfektionierten Vorgänge und Strukturen zu kopieren und nachzuahmen. Viele der heute so selbstverständlich wahrgenommenen Gegenstände, Materialien und Prozesse wären ohne das Studieren der Natur nicht denkbar, seien es Klettverschlüsse, die mit dem Lotuseffekt einhergehenden selbstreinigenden Oberflächen oder die Faszination Fliegen. Die Entwicklung mancher dieser Entdeckungen erstreckte sich über Jahrhunderte, wohingegen viele erst in den letzten Jahrzehnten ihre Geburtsstunde hatten. Doch was erklärt diesen rasanten Entwicklungsanstieg?

Durch die Entwicklung vieler neuer Analysemethoden und ihrer Verbesserung erschloss sich die Möglichkeit neben dem Studium makroskopischer Vorgänge und Strukturen auch in die mikroskopische Welt einzutauchen. Durch die Aufklärung der Zusammensetzung von Gewebestrukturen, Enzymen oder des Erbguts gelang es, zahlreiche neue Erkenntnisse zu sammeln und bereits vorhandene besser zu verstehen.

Es verwundert also nicht, dass ein großer Teil der aktuellen Forschung auch einen Fokus auf die Analyse und Nachahmung von der Natur entwickelter Vorgänge und Strukturen gelegt hat. Mit der Gründung des Humangenomprojekts 1990 wurde beispielsweise ein wichtiger Schritt in Richtung der Entschlüsselung des menschlichen Genoms getan. An diesem nahmen über 1000 Wissenschaftler aus mehr als 40 Ländern teil. Mit der Veröffentlichung des Genoms gilt dieses als entschlüsselt, jedoch muss die Bedeutung der Gene noch weiterhin erforscht werden.^[1] Erst kürzlich gelang ein weiterer wichtiger Schritt zum Verständnis der komplexen Vorgänge in einer Zelle den Forschern um J. CRAIG VENTER mit der Erschaffung des ersten Bakteriums mit einem synthetisch hergestellten Genom.^[2]

Die Synthese solcher komplexen Biomoleküle ist meist sehr kostspielig und mit jahrelanger Arbeit verbunden. Doch wie kommt es, dass die Natur die Erschaffung des Lebens so höchst effizient aus den kleinsten, einfachen Bauteilen zu erreichen vermochte? Welcher Strategien bedient sie sich, um solch ein effektives Zusammenspiel zu bewirken?

Die Antwort darauf erhält man, wenn man sich beispielsweise den Aufbau der Zellorganellen anschaut. Beim näheren Betrachten stellt man fest, dass diese aus vielen kleineren Molekülen, welche durch nicht-kovalente Wechselwirkungen verbunden sind. Einer der größten Vorteile,

der sich aus dieser Strategie ergibt, ist der Aufbau großer Strukturen mit komplexen Funktionen, ohne die Notwendigkeit kovalenter Verknüpfungen, die in diesem Maßstab sehr zeitaufwändig wäre. Obwohl durch den simultanen Zusammenschluss vieler Einzelbauteile ein schneller Aufbau erreicht wird, so ist doch die Ermöglichung der Funktionalität des gewünschten Zellorganells längst nicht trivial. Beim Betrachten der Millionen von Einzelbauteilen ergeben sich quasi "unendlich" viele Möglichkeiten diese zusammenzusetzen. Um eine gezielte Zusammensetzung der Bauteile zu erreichen, muss eine Programmierbarkeit und Erkennung auf molekularer Ebene vorhanden sein.

Das Feld der supramolekularen Chemie beschäftigt sich mit der Erforschung dieser nicht-kovalenten Wechselwirkungen und versucht, sie bei der supramolekularen Synthese nutzbar zu machen. Dabei werden die einzelnen intermolekularen Wechselwirkungen und die Grundprinzipien für den so effizienten Zusammenschluss der einzelnen Bausteine genauestens untersucht. In den vergangenen Jahrzehnten konnten zahlreiche neue Erkenntnisse erhalten und neue Konzepte aufgestellt werden, sowie aus den anfangs noch sehr simplen Modellsystemen hochkomplexe Architekturen entwickelt werden. Aus dem spontanen Zusammenschluss ("*self-assembly*") zweier Spezies zu einem Komplex^[3-9] wurden größere Konstruktionen aus immer mehr Einzelbauteilen aufgebaut,^[10-14] bis man in der Lage war, aus einem hochkomplexen Gemisch mit mehr als zehn Spezies über deren Programmierbarkeit ein selbstsortierendes ("*self-sorting*") geordnetes System zu erschaffen.^[15-18]

Ein weiteres Schlüsselkonzept der Natur zum Aufbau von stabilen Architekturen bzw. zur Ausbildung einer sehr starken Bindung zwischen zwei oder mehreren Spezies ist die Multivalenz. Hierbei wird durch die Erhöhung der Anzahl an Bindungsstellen zwischen zwei Bindungspartnern eine Bindungsverstärkung erreicht. Dadurch, dass die Bindungsenergien der einzelnen reversiblen schwachen Interaktionen addiert werden, kann je nach Bindungsdichte eine Wechselwirkung erreicht werden, die die Stärke einer kovalenten Bindung aufweist. Es gibt zahlreiche Beispiele im mikro- wie im makroskopischen Bereich, die eine solche Bindungsverstärkung belegen. Das prominenteste Beispiel ist die Klette und der daraus abgeleitete Klettverschluss, welche aufgrund der Addition vieler einzelner schwacher Wechselwirkungen eine starke Haftung an geeigneten Oberflächen zur Folge haben.

Im mikroskopischen Bereich findet man eine Nutzung dieses Prinzips bei der molekularen Erkennung, beispielsweise beim Andocken von Viren oder Bakterien an Oberflächen von Zellen. Das Influenzavirus weist auf seiner Membran zahlreiche eingebaute Proteine auf, wie beispielsweise das Hämagglutinin, das bestimmte Sialinsäuren bindet. Die Zelloberflächen in lebenden Organismen sind mit Sialinsäuren bedeckt, was durch die Bindung der

Hämagglutinineinheiten ein Andocken des Virus ermöglicht. Die einzelne Bindung zwischen Hämagglutinin und einer Sialinsäure ist jedoch sehr schwach, so dass es zu keiner stabilen Bindung der beiden Spezies kommt. Um dennoch ein Anlagern zu ermöglichen, wird eine Bindungsverstärkung durch das Ausbilden multipler Wechselwirkungen erreicht. Die multivalente Bindung bewirkt die anschließende Endozytose und die Freisetzung der viralen RNA.^[19]

Ein Ansatz zum Bekämpfen der viralen oder bakteriellen Infektionen liegt darin, den Multivalenzeffekt bei der Medikamentenentwicklung auszunutzen. Dabei greifen die synthetisch hergestellten Arzneimittel nicht beim Metabolismus ein, sondern blockieren bereits vor der Endozytose die Rezeptoren der Fremdkörper, verhindern die molekulare Erkennung und führen somit vor der Replikation zu deren Ausscheidung. Es liegen zahlreiche Studien zur Synthese und Untersuchung polyvalenter Mimetika vor.^[20-27]

Obwohl die Multivalenz bereits ein großes Interesse geweckt hat und viele Anwendungsbeispiele vorhanden sind, so ist doch das Prinzip des Multivalenzeffekts noch nicht vollständig erforscht. Damit die multivalente Bindung effektiv eingesetzt werden kann, sei es bei der gezielten Bekämpfung von viralen oder bakteriellen Infektionen oder beim Entwurf funktionaler Materialien, muss zunächst ein tiefes Verständnis aller dazu beitragender Effekte gewonnen werden. Deshalb werden neben der Untersuchung oligo- bis polyvalenter Systeme auch systematische Studien einfacher Modellverbindungen durchgeführt, um die Auswirkungen der Faktoren wie Lösungsmittel oder Eigenschaften von *Spacern* (Verbindungen zwischen zwei Bindungsstellen) auf die Kooperativität bestimmen zu können.

2. Problemstellung

Für eine systematische Untersuchung der multivalenten Bindung werden unterschiedliche Wirt-Gast-Systeme mit variierender Valenz benötigt. Doch mit steigender Komplexität der Zielmoleküle stößt man oft an seine Grenzen. Vor allem bei Molekülen mit einer ansteigenden Anzahl an Bindungsstellen geht die Synthese oft mit starken Ausbeuteverlusten einher. So hat man beispielsweise bei Dendrimeren und/oder Polymeren durch Auftreten von Fehlstellen meist Schwierigkeiten, eine genaue Aussage über die Anzahl der Bindungsstellen zu treffen oder über die genaue Struktur. Wenn man nun auch noch eine definierte präzise Geometrie bzw. einen fest vorgegebenen Abstand der Bindungsstellen benötigt, kann die Synthese zu einem unüberwindbaren Problem werden.

Ziel der Arbeit war es, einen geeigneten Lösungsansatz zu finden, um einen schnellen und vor allem effizienten Zugang zu di- bis oligovalenten Systemen für eine systematische Untersuchung des Multivalenzeffekts zu ermöglichen. Dazu sollten zunächst Wirtssysteme mit einer vorgegebenen Anzahl an Bindungsstellen, sowie klar definierten Geometrie, dargestellt und charakterisiert werden. Die nicht-kovalente Chemie stellt hierbei einen vielversprechenden Ansatz für die Synthese dar, da hierbei oft sehr komplexe Systeme aus einfachen kleinen Untereinheiten sehr effizient aufgebaut werden können.

Vor allem die Komplexchemie bietet trotz ihrer Reversibilität relativ starke Bindungen und bringt in vielen Fällen quantitative Ausbeuten mit sich. Da das Gebiet bereits sehr gut erforscht ist, kann man auf ein breites Spektrum an unterschiedlich substituierten Liganden und Metallzentren unterschiedlicher Koordinationssphären für den Aufbau zurückgreifen.

Es sollte zunächst ein geeigneter Baukasten an Ligand- und Wirteinheiten hergestellt werden, der dann durch Kombination der Bauteile einen leichten Zugang zu einer Bibliothek an substituierten Liganden ermöglichen sollte. Diese bieten die Gelegenheit unter Ausnutzung bereits vorhandener Kenntnisse über die Koordinationschemie einen schnellen Aufbau von Wirtssystemen unterschiedlicher Valenz und Geometrien durchführen zu können.

Des Weiteren sollte auch die Anwendbarkeit der dargestellten Systeme bei der Untersuchung der multivalenten Bindung gewährleistet werden. Dazu sollten Gastmoleküle dargestellt werden, mit deren Hilfe eine vorläufige Untersuchung der Wirt-Gast-Chemie erfolgen sollte.

3. Einführung in die Supramolekulare Chemie

Die Supramolekulare Chemie wurde in den späten Siebzigern von LEHN als die "Chemie jenseits des Moleküls" definiert und beschreibt die nicht-kovalenten intermolekularen Wechselwirkungen zweier oder mehrerer Ionen und/oder Moleküle.^[28] Die Pioniere auf diesem Gebiet, DONALD J. CRAM, JEAN-MARIE LEHN und CHARLES J. PEDERSEN, die seit Ende der Sechziger Jahre entscheidende Beiträge auf diesem neu aufkommenden Gebiet leisteten, wurden dafür 1987 mit dem Nobelpreis geehrt.^[29-31] Seitdem erfreut sich dieser Zweig der Chemie eines stets zunehmenden Interesses.

3.1. Wirt-Gast Systeme

Ein Wirt-Gast-Komplex wird von DONALD J. CRAM als ein Zusammenschluss von zwei oder mehr Ionen oder Molekülen beschrieben, die durch nicht-kovalente Wechselwirkungen zusammengehalten werden (Abbildung 1). Die ersten Beispiele beschränkten sich auf den Einschluss von Metallionen in der Kavität von Kronenetherderivaten und Kryptanden.^[3-6] Kurze Zeit später folgten die ersten Komplexe mit Alkylammoniumionen.^[7-9] In kürzester Zeit war es aufgrund intensiver Forschung möglich, eine riesige Datenbank an Wirten und Wirt-Gast-Komplexen zu erstellen und die Wirt-Gast-Chemie dieser Komplexe zu untersuchen.

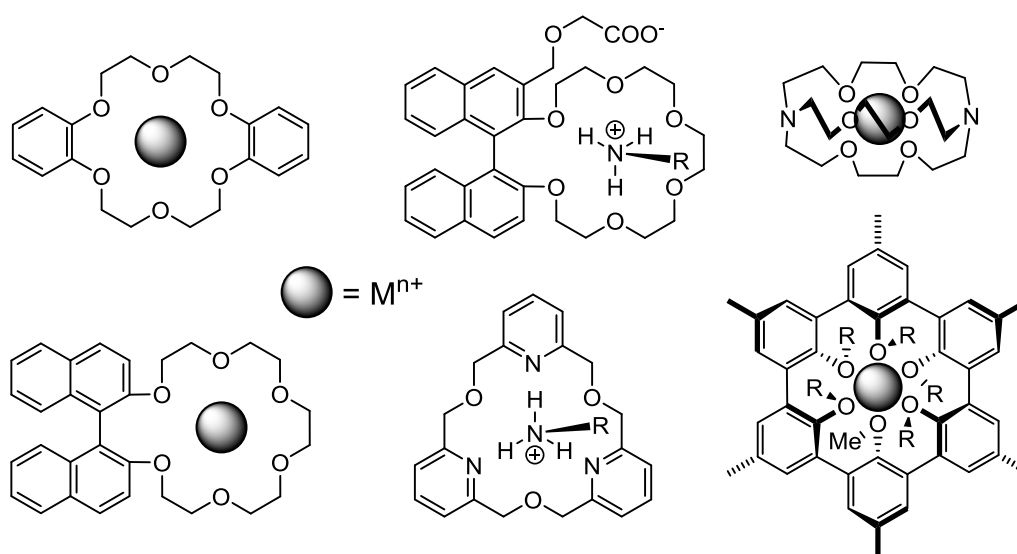


Abbildung 1: Beispiele der ersten Wirt-Gast-Komplexe.

Man erkannte, dass die Komplexbindungsstärken hierbei stark abweichende Werte aufwiesen. Aufgrund der unterschiedlichen Größen der Gäste (Ionenradien) bzw. der Wirte (Innendurchmesser der Kronenether und Kryptanden) konnte eine Selektivität der Wirte für bestimmte Gäste abgeleitet werden, welche auf der Übereinstimmung der Größen beruht. [18]Krone-6-Ether zeigt in Methanol beispielsweise eine hundertfach stärkere Komplexierung von Kaliumionen als Natrium- oder Rubidiumionen. Die Größenübereinstimmung hat auch Auswirkungen auf die Stöchiometrie der Komplexe, sodass K^+ -Ionen mit dem [18]Krone-6-Ether einen 1:1-Komplex bilden, während der [15]Krone-5-Ether, der eine kleinere Kavität aufweist, mit K^+ -Ionen einen sandwichartigen 2:1-Komplex eingeht.

Die Komplexstärke hängt hierbei natürlich nicht nur von der Übereinstimmung der Größen ab, sondern auch von der Art der Wechselwirkungen. Die supramolekulare Chemie bietet ein sehr breites Spektrum an nicht-kovalenten Wechselwirkungen, die in ihrer Bindungsstärke sehr stark variieren können. So reichen die Bindungsstärken von den wenigen kJ mol^{-1} der schwachen London-Kräfte bis hin zu an kovalente Bindungsstärken grenzenden koordinativen Bindungen. Die wichtigsten Vertreter nicht-kovalenter Wechselwirkungen sind in Abbildung 2 zusammengefasst und nach ihrer Bindungsstärke sortiert.

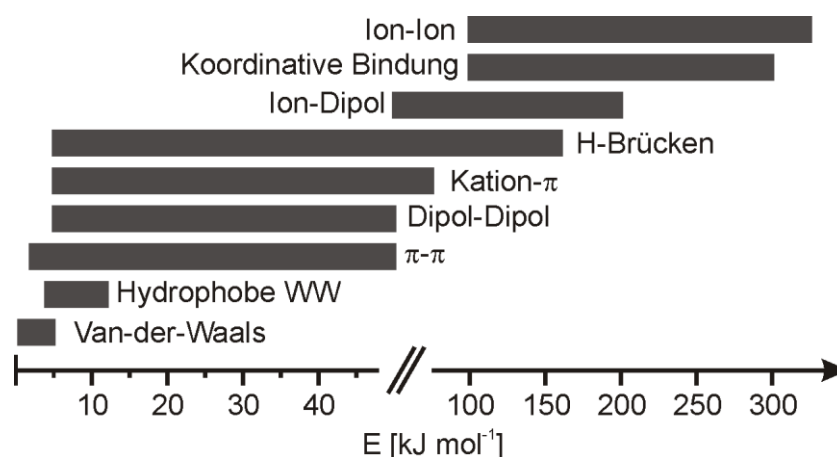


Abbildung 2: Gegenüberstellung einiger nicht-kovalenter Wechselwirkungen.

Im Laufe der Zeit wurden zahlreiche Wirt-Gast-Systeme untersucht, die sich der unterschiedlichsten nicht-kovalenten Wechselwirkungen bedienen.^[32-36] Eines der ältesten und auch am häufigsten verwendeten Bindungsmotive ist hierbei das der Kronenether und sekundären Ammoniumionen. Die Wirt-Gast-Bindung wird in aprotischen Lösungsmitteln durch eine Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Ammoniumionen und den

Sauerstoffatomen der Kronenether sowie Ion-Dipol Wechselwirkungen erreicht. Dieses Bindungsmotiv ist in Abbildung 3 veranschaulicht. Es findet vor allem Anwendung beim Aufbau von (Pseudo-)Rotaxanen und Catenanen, welche zu den mechanisch verriegelten Molekülen (MIMs, *mechanically interlocked molecules*) gehören.^[37-44]

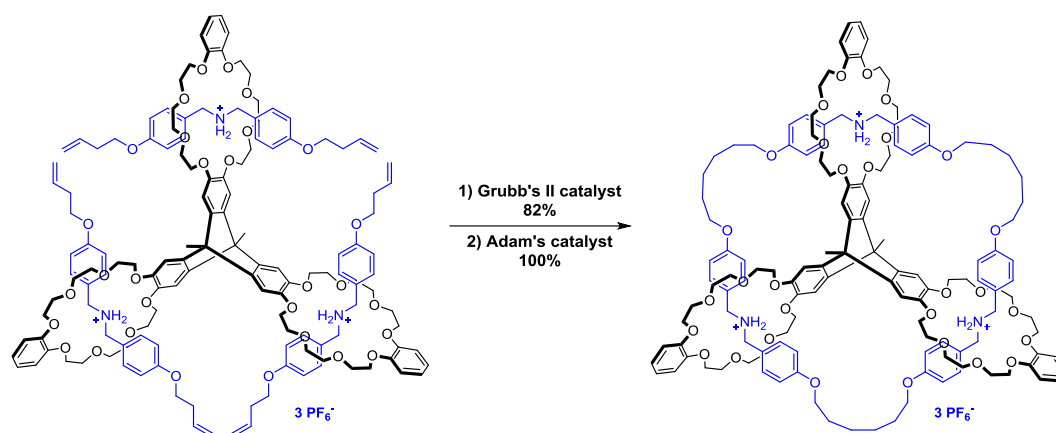


Abbildung 3: Synthese eines [2](3)Catenans aus einem Tris[2]pseudorotaxan durch Olefinmetathese.^[40]

Ein Pseudorotaxan ist definiert als ein lineares Molekül (Achse), welches durch einen Makrozyklus (Reif) durchgefädelt ist. Dabei werden die beiden Moleküle durch nicht-kovalente Wechselwirkungen zusammengehalten, was diesen Zusammenschluss reversibel macht. Beim Anbringen von sterisch anspruchsvollen Endgruppen, welche die Achse am Ausfädeln hindern, erhält man ein mechanisch verriegeltes Molekül, welches als Rotaxan bezeichnet wird. Bei Catenanen handelt es sich um zwei ineinander geschlossene Makrozyklen, welche nur durch den Bruch einer Bindung auseinandergebracht werden können. Abbildung 4 zeigt eine schematische Darstellung der beschriebenen Molekülklassen.

JIANG *et al.* entwickelten das Konzept des "*integrative self-sorting*" und zeigten damit die vielfältigen Möglichkeiten des Einsatzes von Ammonium/Kronenether-Pseudorotaxanen.^[17]

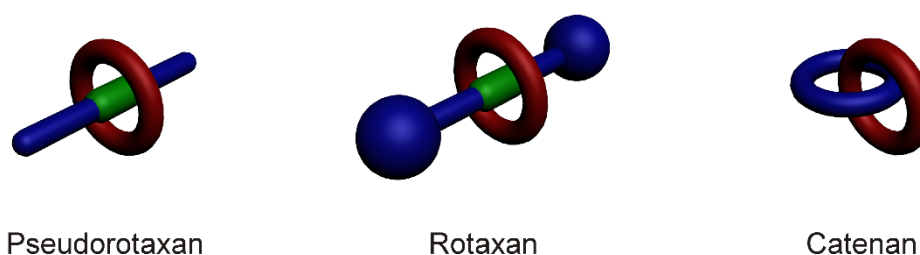


Abbildung 4: Schematische Darstellung eines Pseudorotaxans, eines Rotaxans und eines Catenans.

Als Selbstsortierung (*self-sorting*) wird in Gemischen mehrerer Moleküle, die die Möglichkeit der molekularen Erkennung aufweisen, ihre Fähigkeit beschrieben, aus einer Vielzahl an möglichen Zusammenschlüssen nur bestimmte Komplexe zu bilden. Wenn nun zwei oder mehrere unterschiedliche Bindungsstellen in einem Molekül vereint werden und dieses nur einen bevorzugten vorprogrammierten Komplex statt eines Gemischs der möglichen Kombinationen bildet, spricht man von *integrative self-sorting*.

Dies kann am Beispiel von Ammonium/Kronenether-Pseudorotaxanen erklärt werden (Abbildung 5).^[45-46] Im Fall **A** liegt mit dem Gemisch aus vier Komponenten in Lösung ein *self-sorting*-System vor, wobei jeweils zwei Wirte, Benzo[21]krone-7 (**C7**) und Dibenzo[24]krone-8 (**C8**), und zwei Gäste, **G1** und **G2**, vorhanden sind. Bei den Kronenethern handelt es sich um orthogonale Bindungsstellen, da die Wirte unterschiedliche Gäste bevorzugt binden. Beide Kronenether sind in der Lage, sekundäre Ammoniumionen zu binden, doch während bei **C7** bereits eine Phenyl-Einheit ausreicht, um als Stopper zu fungieren und somit unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen das Einfädeln von **G1** verhindert, ist **C8** in der Lage, beide Gäste zu binden. Des Weiteren weist der Komplex **G1@C8** eine höhere Bindungskonstante auf als **G2@C8**. So erhält man aus einem 1:1:1:1-Gemisch von **G1:G2:C7:C8** aus den vier möglichen Komplexen lediglich **G1@C8** und **G2@C7**, während **G1@C7** und **G2@C8** nach dem Erreichen des Gleichgewichts aus thermodynamischen (**G2@C8**) und kinetischen (**G1@C7**) Gründen nicht/kaum vorliegen. Das Erreichen dieses Gleichgewichts wird durch die Reversibilität der Komplexbildung ermöglicht, sodass das zunächst gebildete kinetische Produkt **G2@C8** dissoziieren kann und die thermodynamischen Produkte **G1@C8** und **G2@C7** gebildet werden können.

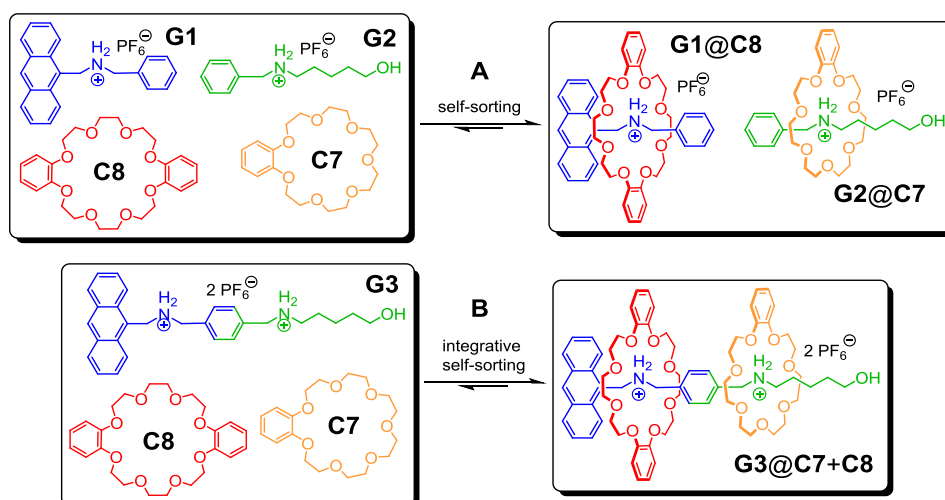


Abbildung 5: "Self-sorting" und "integrative self-sorting" am Beispiel von Ammonium/Kronenether Pseudorotaxanen.^[45-46]

Eine "Programmierbarkeit" des Systems wird im Fall **B** durch das *integrative self-sorting* erreicht, indem zwei komplementäre Bindungsstellen in einem Molekül vereint werden. Dies hat die Bildung nur eines der möglichen Komplexe (**G3@C7+C8**) zur Folge. Hierbei werden die Ammonium-Bindungsstellen der Gäste **G1** und **G2** in einem Molekül (**G3**) vereint. Ähnlich dem Fall **A** ermöglicht die blaue Bindungsstelle von **G3** durch die in der Mitte des Moleküls eingebaute Phenyleinheit keine Bindung von **C7**, während die grüne Bindungsstelle beide Kronenether binden kann. Somit erhält man als thermodynamisches Produkt das [3]Pseudorotaxan **G3@C7+C8**.

Der Grund weshalb das Ammonium/Kronenether-Bindungsmotiv bei Rotaxansynthesen so häufig verwendet wird, liegt zum einen in den relativ hohen Bindungskonstanten des Wirt-Gast-Paares, welche eine sehr effektive Pseudorotaxan- und somit auch Rotaxanbildung mit sich führen. Zum anderen bietet dieses Bindungsmotiv eine Ansprechbarkeit auf externe Stimuli, was eine Schaltbarkeit der so dargestellten MIMs ermöglicht. Meist wird dies durch eine Schwächung der Ammonium/Kronenether-Bindung erreicht, was ein Schalten des

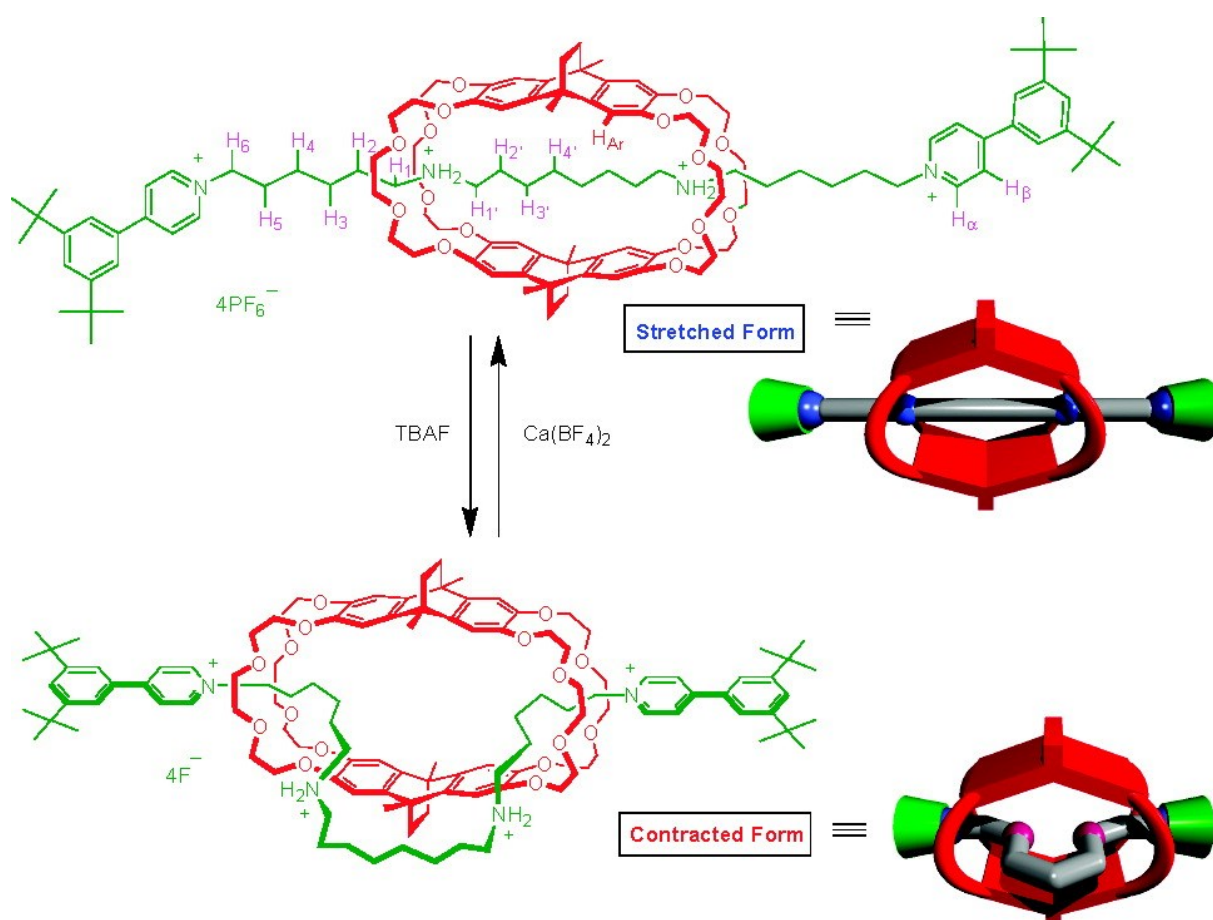


Abbildung 6: Schaltung des [2]Rotaxans durch Ionenaustausch zur gestreckten und gestauchten Form.^[47] Die Grafik wurde mit Genehmigung aus C.-J. Chuang, W.-S. Li, C.-C. Lai, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, I. Chao, S.-H. Chiu, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 385-388 übernommen. Copyright 2009 American Chemical Society.

Makrozyklus des Rotaxans auf eine andere Bindungsstation bewirkt. Ein gutes Beispiel hierfür bietet ein Rotaxan von CHUANG *et al.*, welches aus einer Achse mit vier Bindungsstellen und einem divalenten Käfig auf Kronenetherbasis besteht (Abbildung 6).^[47]

Die Achse bindet in Acetonitril zunächst aufgrund der höheren Affinität mit den Ammonium-Einheiten in den Kavitäten der Kronenether, während die Pyridiniumbindungsstellen ungebunden bleiben. Durch die Zugabe von Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) erfolgt ein Ionenaustausch der vorliegenden Hexafluorophosphationen durch Fluorid. Da die Wechselwirkungen zwischen den Ammoniumionen und den Kronenethereinheiten stark vom Gegenion abhängen, bewirkt dieser Ionenaustausch eine Schaltung der Kronenether auf die Pyridiniumbindungsstellen, was eine Stauchung des Rotaxans zur Folge hat. Die Schaltung kann durch eine Schwächung der $[N^+-H \cdots O]$ Wasserstoffbrückenbindung erklärt werden, da die $[N^+-H \cdots F]$ Wasserstoffbrücken in aprotischen Lösungsmitteln eine höhere Bindungsstärke aufweisen. Durch die Ausbildung der $[N^+-H \cdots F]$ Wasserstoffbrücken werden die Ammoniumbindungsstellen blockiert. Mit der Zugabe von $Ca(BF_4)_2$ kann die Schaltung rückgängig gemacht werden, da das Fluorid ausgefällt wird und die Ammoniumbindungsstellen als Tetrafluoroboratsalze erneut eine höhere Bindung zu den Kronenethern aufweisen.

Ein weitaus stärker verbreiteter Stimulus zur Schaltung der Ammonium/Kronenether-Rotaxane ist die Veränderung des pH-Wertes, da bei einer Deprotonierung der Ammoniumbindungsstelle die Bindungsstärke der Wasserstoffbrückenbindungen eines Amins zum Kronenether stark abgesenkt wird. Meist werden solche funktionalen Moleküle, wie auch in dem oben dargestellten Beispiel, mit permanenten Kationen als zweiter Bindungsstelle versehen, die nach der Deprotonierung den Platz der Ammonium-Einheit einnehmen. Eine der prominentesten Anwendungen für diese Strategie wurde von BADJIC *et al.* am Beispiel des molekularen Fahrstuhls berichtet.^[48-49]

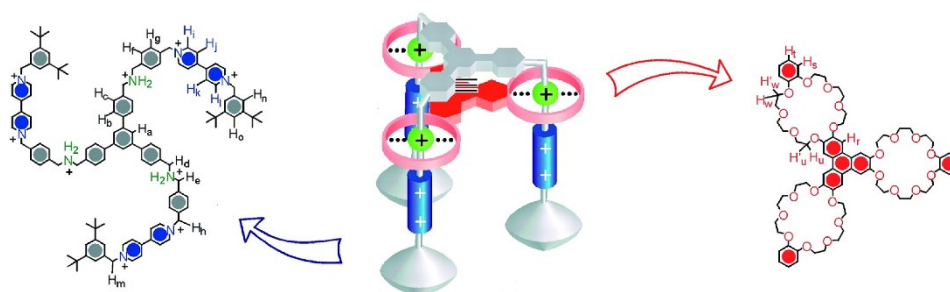


Abbildung 7: Struktureller Aufbau eines mechanisch verriegelten trivalenten molekularen Fahrstuhls.^[48] Die Grafik wurde mit Genehmigung aus J. D. Badjić, V. Balzani, A. Credi, S. Silvi, J. F. Stoddart, *Science* **2004**, 303, 1845-1849 übernommen. Copyright 2009 The American Association for the Advancement of Science.

Aufgebaut ist der molekulare Fahrstuhl aus einem trivalenten Kronenether, der drei [24]Krone-8 Kavitäten aufweist, und einem trivalenten Gast, welcher auf jedem der drei Arme jeweils zwei Bindungsstationen besitzt (Abbildung 7). Eine der Bindungsstationen ist ein sekundäres Ammoniumion (grün), während ein Viologenderivat (blau) die zweite Station liefert.

Zur Synthese des Fahrstuhls werden zunächst Wirt und Gast in einem 1:1-Verhältnis gemischt, bis sich das dreifach durchgefädelt Pseudorotaxan gebildet hat. Durch anschließendes Anbringen der Stopper-Gruppen erhält man das dreifach mechanisch verriegelte Molekül, dessen pH-Wert abhängige Schaltbarkeit nun näher untersucht wurde. Dazu wurde das gebildete Rotaxan mit einer Phosphazen-Base (1-*tert*-Butyl-4,4,4-tris(dimethylamino)-2,2-bis[tris(dimethylamino)-phosphoranylidenaamino]-2Λ⁵,4Λ⁵-catenadi(phosphazen)) umgesetzt, bis das ¹H-NMR-Spektrum eine vollständige Schaltung zeigte. Diese wurde bei 3,4 Äquivalenten erreicht. Anhand der Verschiebung der benzylichen H-Signale der Ammonium-Stationen, und der Viologenprotonen konnte die Position der Kronenetherplattform festgestellt werden. Die Zugabe von 3,4 Äquivalenten Trifluoressigsäure bewirkte eine Schaltung der Plattform auf die ursprüngliche Position. Der Schaltungsvorgang konnte zusätzlich mittels UV/Vis-Spektroskopie nachvollzogen werden, wobei eine reversible Schaltung über 10 Säure/Base Zyklen gezeigt wurde.

Der Mechanismus der Schaltung wird in Abbildung 8 qualitativ an einem Energiediagramm verdeutlicht. Das Rotaxan **A**, das zunächst die thermodynamisch stabilste Spezies darstellt, wird deprotoniert, wodurch die Spezies **B** entsteht. Hierbei handelt es sich um ein metastabiles

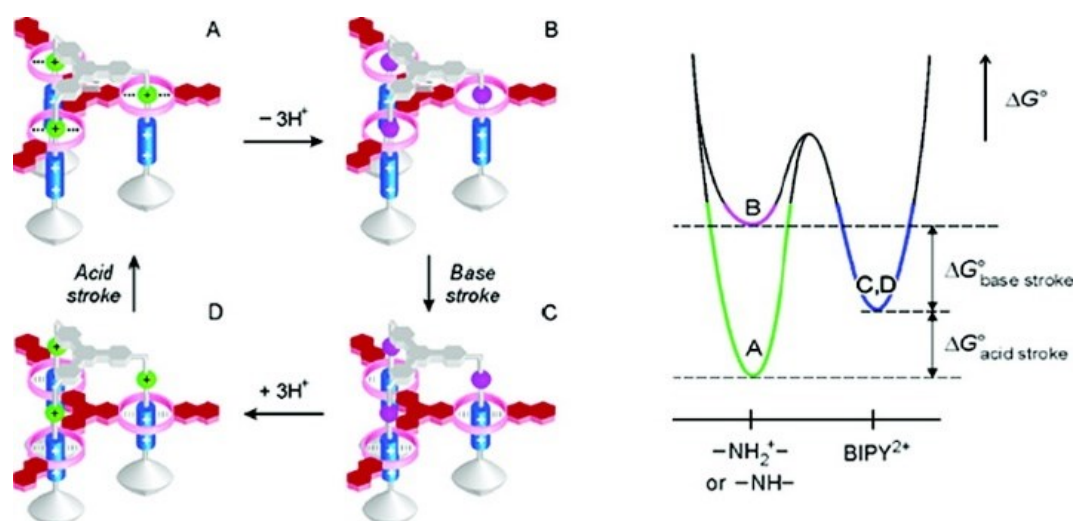


Abbildung 8: Schematische Darstellung der pH-abhängigen Schaltung des molekularen Fahrstuhls mit nebenstehendem Energiediagramm der bei der Schaltung vorkommender Spezies.^[49] Die Grafik wurde mit Genehmigung aus J. D. Badjic, C. M. Ronconi, J. F. Stoddart, V. Balzani, S. Silvi, A. Credi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1489-1499 übernommen. Copyright 2006 American Chemical Society.

Rotaxan, bei welchem sich in der Kronenetherkavität Amine vorfinden. Da das Viologen/Kronenether-Bindungsmotiv durch die Ion-Dipol-Wechselwirkungen nun die stabilere Bindungsstation darstellt, bewegt sich die Plattform auf die untere Ebene, wodurch die stabile Spezies **C** gebildet wird. Nach einer erneuten Protonierung der trivalenten Achse überwiegt die Bindungsstärke der Ammonium/Kronenether-Bindung, weshalb die entstandene metastabile Spezies **D** durch Anheben der Plattform auf die höhere Ebene zurück zur Spezies **A** schaltet.

Dieser molekulare Fahrstuhl kann mit der reversiblen Kontraktion und Expansion als ein Vorläufer eines molekularen Muskels betrachtet werden. Ein weiteres Beispiel für einen molekularen Muskel wird von DU *et al.* berichtet.^[50] Hierbei findet erneut das Ammonium/Kronenether-Bindungsmotiv beim Aufbau der metallosupramolekularen Polymere Anwendung. Ein Monomer besteht aus zwei ineinander "geflochtenen" Molekülen, die eine Wirt- ([24]Krone-8) und zwei Gasteinheiten (Ammonium- bzw. Triazoliumion) aufweisen (Abbildung 9). Ein solches (Pseudo-)Rotaxan wird als "*daisy chain*" bezeichnet.^[51] Als Stopper dienen Terpyridineinheiten, welche eine Koordination an Metallionen ermöglichen. Bei niedrigen pH-Werten liegen die Aminogruppen protoniert vor und die Kronenether-Kavitäten umschließen sie, wodurch das "*daisy chain*"-Monomer eine gestreckte Konformation aufweist. Durch Erhöhung des pH-Werts werden die Ammoniumionen deprotoniert, was eine Schaltung der Kronenether auf die Triazolium-Station zur Folge hat. Diese Schaltung bewirkt eine

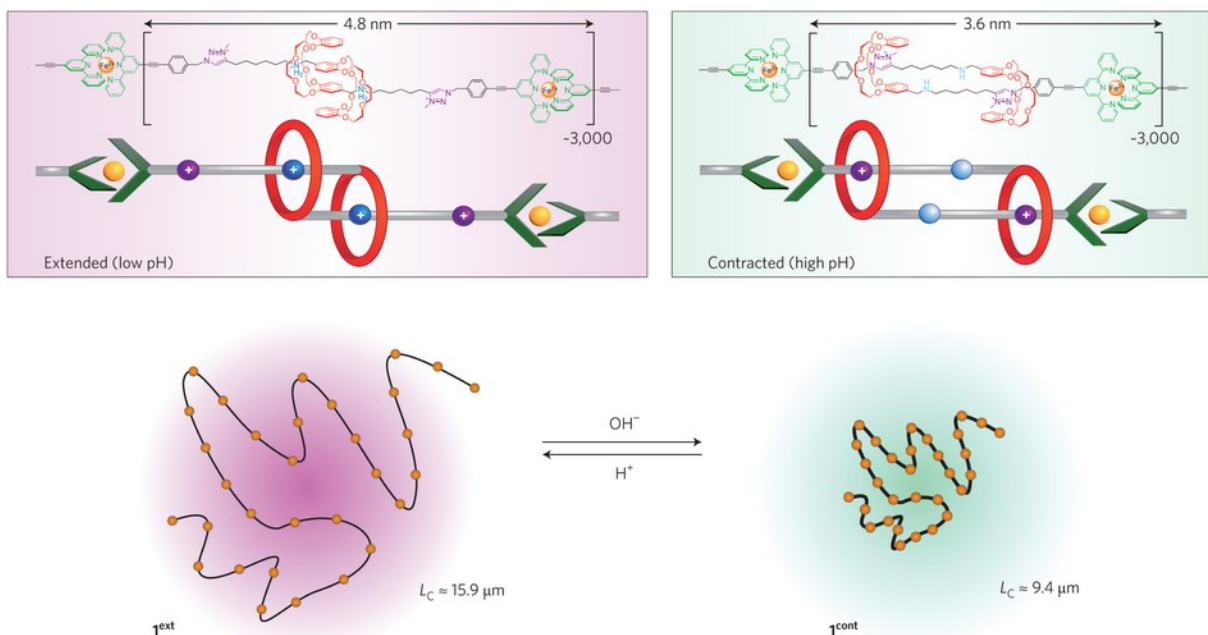


Abbildung 9: Säure/Base-gesteuerte muskelartige Kontraktion und Expansion der metallosupramolekularen *daisy chain*-Polymere.^[52] Die Grafik wurde mit Genehmigung aus C. J. Bruns, J. F. Stoddart, *Nat Nano* **2013**, 8, 9-10 übernommen. Copyright 2013 Nature Publishing Group.

Kontraktion des Monomers von ca. 4.8 nm auf ca. 3.6 nm, was eine ungefähre effektive Stauchung von 1.2 nm bedeutet. Durch die Umsetzung des Monomers mit Eisen(II)-Ionen wird ein lineares Polymer erzeugt, welches mit ca. 3000 Monomer-Einheiten einen hohen Polymerisationsgrad aufweist. Dynamische Lichtstreuungs- (DLS) und Neutronenkleinwinkelstreuungsmessungen (SANS) der Polymerlösungen zeigten dramatische Änderungen der Konturlänge L_C (Länge bei maximaler Ausdehnung), sowie der Massendichte M_L (durchschnittliche Masse des Polymers pro Längeneinheit). Während das gestreckte Polymer sehr lang und schmal ist ($L_C \sim 15.9 \mu\text{m}$, $M_L \sim 500 \text{ g mol}^{-1}\text{nm}^{-1}$), weist das kontrahierte Polymer eine kürzere und breitere Form auf ($L_C \sim 9.4 \mu\text{m}$, $M_L \sim 750 \text{ g mol}^{-1}\text{nm}^{-1}$), wobei der Polymerisationsgrad konstant bleibt. Damit konnte ein Längenunterschied von ganzen $6.5 \mu\text{m}$ festgestellt werden, was die Kontraktion eines Sarkomers, der kleinsten funktionellen Einheit einer Muskelfibrille im menschlichen Körper, um das sechsfache übersteigt.

Die Struktur dieses Polymers weist neben dem Ammonium/Krone-Wirt-Gast-Erkennungsmotiv Terpyridin-Metall-Komplexe auf, welche Thema des nächsten Kapitels sind.

3.2. Metallo-supramolekulare Chemie

In der Natur kann man neben den oben erwähnten supramolekularen organischen Strukturen ebenfalls Komplexverbindungen finden, die an zahlreichen biologischen Vorgängen beteiligt sind. Die prominentesten Beispiele dafür sind die Häm-Einheit im Hämoglobin, die für den Sauerstofftransport zuständig ist, oder die Cobalamine, wie das Coenzym B₁₂, welches den Stoffwechsel von Aminosäuren katalysiert. Das Gebiet der metallo-supramolekularen Chemie beschäftigt sich mit dem Aufbau von komplexen Strukturen durch das Zusammenspiel von Liganden und Metallionen, ähnlich wie bei den natürlichen Vertretern, um somit Architekturen mit diversen potentiellen Funktionen zu kreieren. Dabei steht neben Materialien für medizinische und biologische Anwendungen auch eine elektro- oder photochemische Anwendbarkeit im Fokus, wie beispielsweise bei organischen Solarzellen oder Leuchtdioden (OLED).^[53-61]

Die Grundlage der metallo-supramolekularen Chemie bilden die Komplexe, welche nach ALFRED WERNER als "Verbindungen höherer Ordnung", die aus einem Zentralatom und einem Komplexbildner (Ligand) bestehen, definiert werden. Ihre Geschichte geht sehr weit zurück. Der erste nachweislich entdeckte Komplex war das $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, dessen Entdeckung dem deutschen Alchimisten ANDREAS LIBAVIUS zugerechnet wird. Die erste Anwendung eines Komplexes konnte erst Mitte des 18. Jahrhunderts mit der Entdeckung des Berliner Blau (auch Turnbolls Blau) verzeichnet werden. Die eigentliche Geburt der Komplexchemie wird jedoch

erst gegen Ende des 19. Jahrhunderts mit WERNER'S Entwicklung der Koordinationslehre verbunden, wofür er einen Nobelpreis erhielt. Er revolutionierte das herkömmliche Verständnis der Komplexchemie und der darin bis dato fest verankerten kovalenten Bindung, die bei der Erklärung der Bindungsverhältnisse zahlreicher Verbindungen an seine Grenzen gestoßen war, durch die Einführung der Koordinationszahl (Nebervalenz) und der Koordinationssphäre.^[62] Im Laufe der Zeit hat sich die Komplexchemie zu einem sehr gut erforschten Gebiet entwickelt. Es konnte sowohl ein tiefes Verständnis der Koordinationssphären unterschiedlicher Metallionen, als auch Kenntnisse über die Synthese zahlreicher Liganden für die Komplexbildung und der damit einhergehenden koordinativen Bindung gewonnen werden.

Einen besonderen Stellenwert in der metallosupramolekularen Chemie nehmen die *N*-heterozyklischen Liganden ein (Abbildung 10). Zum einen können diese mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs meist eine sehr stabile Donor-Bindung zum Metallion ausbilden, zum anderen weisen sie oft eine leichte Zugänglichkeit auf und bieten zahlreiche Modifikationsmöglichkeiten um die elektronischen und auch strukturellen Eigenschaften anpassen zu können.

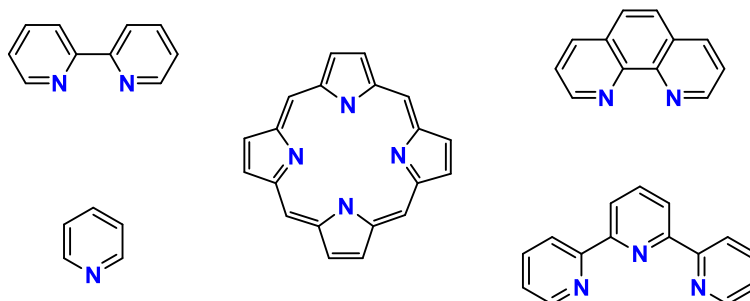


Abbildung 10: Gängige Liganden in der metallosupramolekularen Chemie.

Aufgrund der intensiven Forschung kann man mittlerweile auf ein riesiges Arsenal an *N*-Heterocyclen mit zahlreichen Substitutionsmustern zurückgreifen.^[63-69] Neben den oben erwähnten Anwendungsbeispielen für metallorganische Verbindungen können Metall-Ligand-Komplexe weitere Funktionen erfüllen, wie etwa als Strukturelement in der supramolekularen Synthese von Polymeren, molekularen Schaltern, Rezeptoren, metall-organischen Gerüsten (Gitter, Rechen, Leitern etc.) oder bei der Selbstorganisation und/oder Selbstsortierung komplexer Gemische eingesetzt werden.^[52, 70-80]

Die Grundlage für die erwähnten Anwendungen bildet die reversible, jedoch oftmals stabile, Bindung zwischen den *N*-heterozyklischen Ligandeneinheiten und den entsprechenden Metallionen, die in Extremfällen sogar kovalenten Charakter aufweisen kann. Die Thermodynamik sowie Kinetik hinter der Metall-Ligand-Bindung wurde bereits früh tiefgehend untersucht, wobei vor allem Liganden auf Pyridinbasis, wie beispielsweise Bipyridin, Phenanthrolin oder Terpyridin, verwendet wurden.^[81-88] Dabei konnte gezeigt werden, dass die Stabilität von Komplexen mit zunehmenden "Zähnigkeit" der Liganden ebenfalls zunimmt. Für Komplexe mit oktaedrisch koordinierenden Metallzentren und einzähnigen (L), zweizähnigen (L²) und dreizähnigen (L³) Liganden ergibt sich beispielsweise ein folgender Trend für die Komplexstabilität: $[M(L)_6]^{n+} < [M(L^2)_3]^{n+} < [M(L^3)_2]^{n+}$ (Tabelle 1).

Tabelle 1. Thermodynamische und kinetische Parameter für Metall-Ligand-Bindungen (pseudo)oktaedrischer Komplexe.^[86-87]

Metallion	Ligand	log k _f	log k _d	log K	-ΔH [kcal/mol]
Fe ²⁺	BPy	5.1	—	4.3	6.0
Fe ²⁺	TPy	7.0	-6.8	7.1	8.0
Co ²⁺	BPy	4.8	—	5.7	8.2
Co ²⁺	TPy	6.7	-3.2	8.4	10.7
Ni ²⁺	Py	3.6	1.6	2.1	3.0
Ni ²⁺	BPy	3.7	-2.5	7.1	9.6
Ni ²⁺	TPy	5.3	-5.8	10.7	9.5

Die meisten Daten wurden mittels UV/Vis-Spektroskopie mit der "stopped-flow" Methode erhalten,^[89] wobei ein wässriges Medium verwendet wurde. Da jedoch die meisten Metall-Ligand-Komplexe in der heutigen supramolekularen Synthese in organischen Lösungsmitteln gebildet werden, sollten die Daten eher als Richtwert als absoluter Wert bei der Planung von Zielarchitekturen bzw. Systemen betrachtet werden. Eine weitere Schwierigkeit stellen bei der Ermittlung der thermodynamischen sowie kinetischen Daten neben der schlechten Löslichkeit mancher Liganden im wässrigen Medium die stark unterschiedlichen Bindungsstärken dar. Während manche Metallionen aufgrund der sehr schwachen Bindungen kaum messbare Ergebnisse liefern, bieten Metallionen wie Ruthenium(II) oder Osmium(II) starke Metall-Ligand-Bindungen mit beispielsweise Terpyridinliganden, die an kovalente Bindungsstärken heranreichen, aber mit sehr hohen Aktivierungsbarrieren verbunden sind. Nichtsdestotrotz finden gerade diese Komplexe oft eine Anwendung in der supramolekularen Chemie, da sie neben ihren photo- und elektrochemischen Eigenschaften aufgrund der Kinetik der *bis*-Terpyridinkomplexbildung eine gezielte Synthese von hetero-Komplexen bestehend aus zwei unterschiedlichen Terpyridin-Liganden erlauben.^[90]

Einen weiteren Meilenstein in der metallocupramolekularen Chemie stellt der "*directional-bonding*" Ansatz dar, der vor allem dank der herausragenden Arbeiten von PETER J. STANG und MAKOTO FUJITA entwickelt wurde, wodurch eine Programmierbarkeit von Liganden gewährleistet wird.^[91-96] Er hilft bei der Syntheseplanung metallocupramolekularer Strukturen und erlaubt eine sehr gute Voraussage der Geometrie der Zielarchitekturen. Bei der Syntheseplanung der Liganden werden beispielsweise die Koordinationssphäre des einzusetzenden Metallions, die Ligandeneinheit und die Bindungswinkel in den Liganden bewusst gewählt, um große hochgeordnete 2D- und 3D-Architekturen erzeugen zu können. Hat man nun die einzelnen Bauteile vorgegebener Größe und Form, können komplementäre Einheiten nach dem Baukastenprinzip mit den Kenntnissen "klassischer" Geometrie kombiniert werden, um die erwarteten Architekturen mit programmierter Struktur zu erhalten (Abbildung 11). Unter Zuhilfenahme des "*directional-bonding*" Ansatzes kann eine präzise Positionierung des Komplexes bzw. einer funktionellen Einheit in der Zielarchitektur erfolgen.

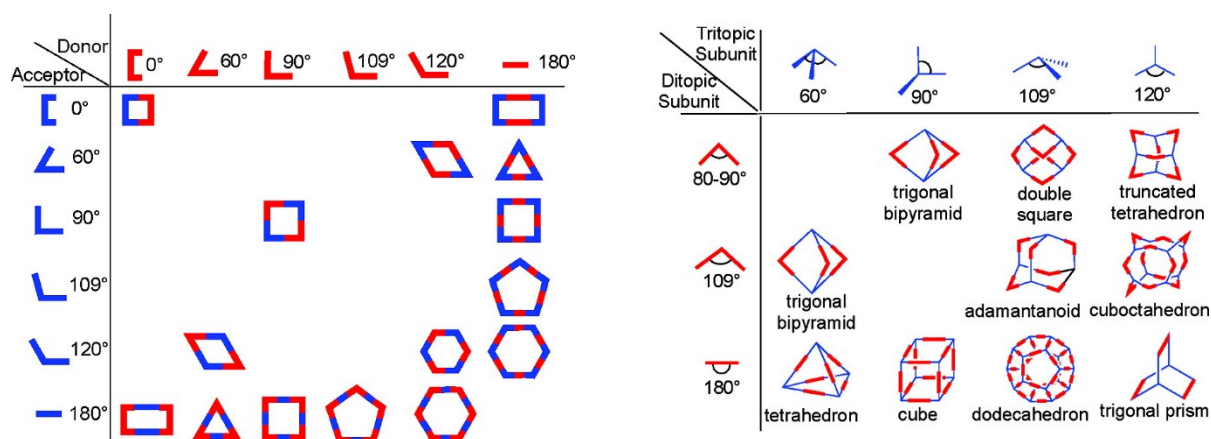


Abbildung 11: Zusammenfassung einiger aus dem "*directional-bonding*"-Ansatz resultierender Architekturen.^[96] Die Grafik wurde mit Genehmigung aus R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6810-6918 übernommen. Copyright 2011 American Chemical Society.

Der Bindungswinkel zur Ligandeneinheit in oligovalenten Liganden ist nicht der einzige entscheidende Faktor. Das Substitutionsmuster der Ligandeneinheit spielt dabei ebenfalls eine sehr große Rolle. So kann eine Änderung des Substitutionsmusters die Geometrie der Zielarchitektur gravierend verändern (Abbildung 12). Zwei trigonale trivalente Liganden mit Pyridineinheiten ergeben beispielsweise je nach Position des Stickstoffs, 3- oder 4-Substitution, entweder eine oktaedrische Struktur oder einen quadratisch pyramidalen Kegel.^[97-98] Ähnliches gilt für quadratische tetravalente Liganden, wobei hier die vorgegebenen Geometrien der Komplexe ein trigonales Prisma bei einer 3-Substitution der Pyridineinheit und ein hexagonales Prisma bei einer 4-Substitution aufweisen.^[99-100]

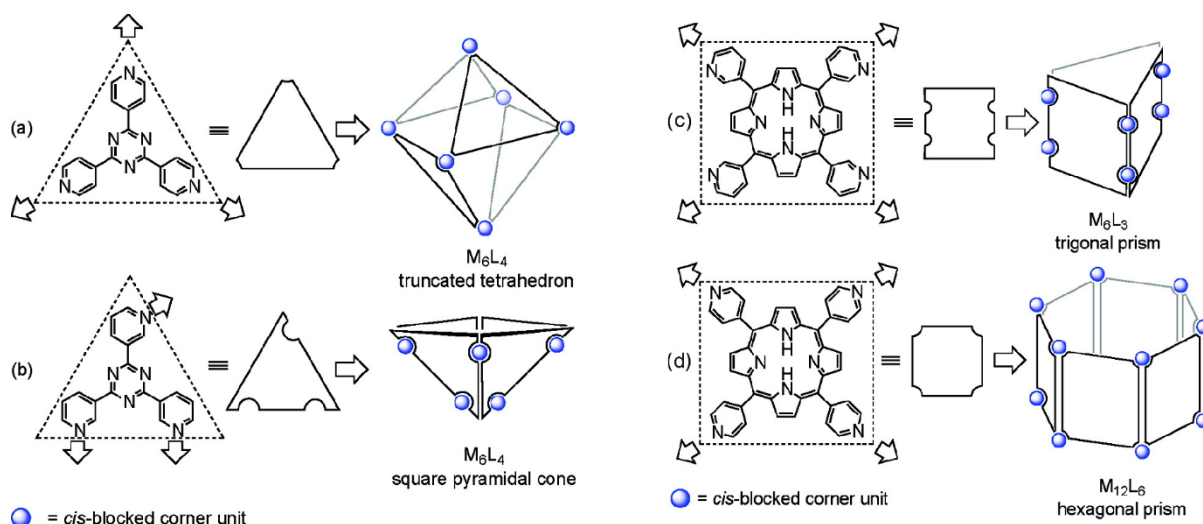


Abbildung 12: Architekturen trigonaler (a-b) und quadratischer (c-d) Liganden abhängig vom Substitutionsmuster. Die Grafik wurde mit Genehmigung aus R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6810-6918 übernommen. Copyright 2011 American Chemical Society.

Ein großer Beitrag zum Aufbau metallocupramolekularer Architekturen wurde von NEWKOME geleistet. Er entwickelte die Synthese hexagonaler Hexaruthenium- und Hexaeisenmakrozyklen auf Terpyridinbasis unter Anwendung des *directional-bonding* Ansatzes.^[101-103] Hierbei wurden bereits gezielt Diterpyridinliganden dargestellt, die durch einen 120° Winkel zwischen den Terpyridin-Einheiten einen Zusammenschluss zu einem hexagonalen Komplex ermöglichen (Abbildung 13). Die Synthese des Hexarutheniumkomplexes konnte anfangs nur in einer schrittweisen Synthese erhalten werden, was die Effizienz dieser Synthesemethode einschränkte. Mit der Einführung der Synthese eines Hexaeisen-Komplexes konnten

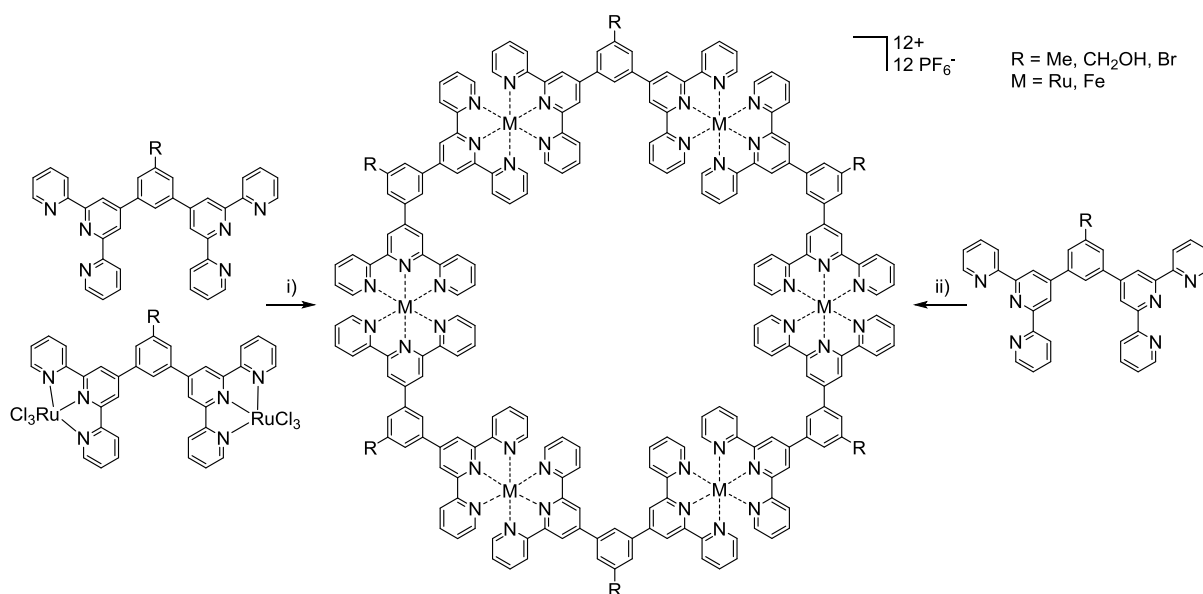


Abbildung 13: Von Newkome entwickelte Synthese zum Aufbau hexagonaler Ruthenium-Terpyridin- sowie Eisen-Terpyridin-Makrozyklen, i) *N*-Ethylmorpholin, MeOH, 12 h, 65 °C, ii) 1 Äq. FeCl₂·4H₂O, MeOH, 12 h, 65 °C.^[102]

mehrere Schritte eingespart werden, da dessen Darstellung direkt durch die äquimolare Umsetzung des Liganden und des Eisen(II)chlorids ermöglicht wird, was einen sehr eleganten und effizienten Zugang zu den gewünschten hexagonalen Komplexen bietet. Es konnten jedoch nicht nur homonukleare hexagonale Komplexe dargestellt werden, vielmehr wurden auch Komplexe mit gemischten Metallzentren unterschiedlicher Zusammensetzung erfolgreich dargestellt und nachgewiesen. Mittels cyclischer Voltametrie konnten in den Komplexen eindeutig die für Ruthenium und Eisen charakteristischen Redoxpotentiale festgestellt und auch aus den Intensitäten die chemische Zusammensetzung der Metall-Ligand-Komplexe bestätigt werden. Neben den potentiellen elektrochemischen Anwendungen der Makrozyklen bieten die unterschiedlichen Substitutionsmuster der Liganden eine Möglichkeit für postsynthetische Modifikationen, was diese Komplexe zu potentiellen Vorläufern für hexavalente funktionale Moleküle macht.

Von WANG *et al.* wurde die Synthese polyzyklischer kranzähnlicher Makrozyklen berichtet, wobei der effektive Zusammenschluss dieser Makrozyklen durch die Erhöhung der Dichte von Koordinationsstellen erreicht wurde.^[104] Der Aufbau von Hexagonen aus Diterpyridin-Liganden mit 120°-Bindungswinkel zwischen den Ligandeneinheiten wird vor allem beim Einsatz schwach koordinierter Metallionen durch die Bildung von Makrozyklen unterschiedlicher

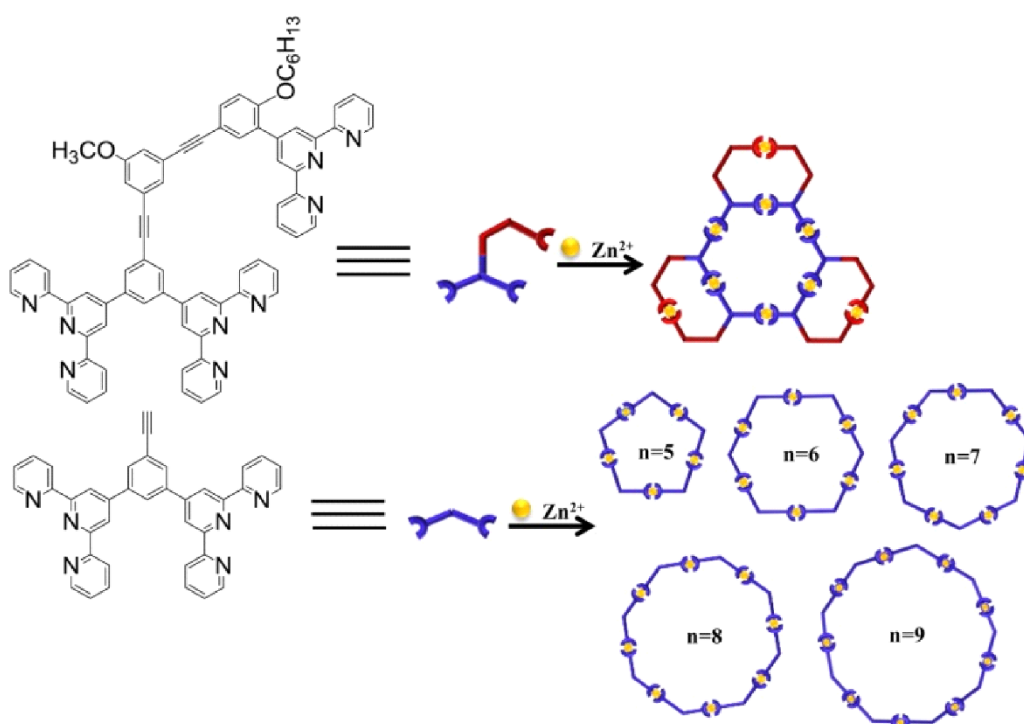


Abbildung 14: Koordination der divalenten Liganden zu oligomeren Makrozyklen und die selektive Koordination der funktionalisierten Liganden zum Hexamer.^[104] Die Grafik wurde mit Genehmigung aus M. Wang, C. Wang, X.-Q. Hao, J. Liu, X. Li, C. Xu, A. Lopez, L. Sun, M.-P. Song, H.-B. Yang, X. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6664-6671 übernommen. Copyright 2014 American Chemical Society.

Zusammensetzung erschwert. Die Strategie, die hier für einen gezielten koordinativen Aufbau von Hexameren gewählt wurde, beinhaltete das Einführen von zusätzlichen Terpyridin-Bindungsstellen an der Peripherie des zentralen Hexagons, was zu einer erhöhten Stabilität führen sollte.

Dazu wurden in dieser Studie die Diterpyridinkerneinheiten zum Aufbau des inneren Hexagons (blau) mit einer oder zwei zusätzlichen äußeren Terpyridin-Einheiten (rot) über eine SONOGASHIRA-Kupplungsreaktion funktionalisiert. Nach der Koordination der dargestellten tri- und tetravalenten Terpyridinliganden an Zink(II)-Ionen konnte tatsächlich eine selektive Bildung der erwarteten hexameren Polyzyklen (Abbildung 15) nachgewiesen werden. Die Ausbildung der äußeren Terpyridinkomplexe liefert hierbei einen zusätzlichen Beitrag zur Stabilität. Dank der erhöhten Stabilität konnten beispielsweise die intakten Komplexe massenspektrometrisch in unterschiedlichen Ladungszuständen nachgewiesen werden, was aufgrund der relativ schwachen koordinativen Bindung von Terpyridin-Zink-Komplexen und der äußerst hohen Ladungsabstoßung in den vorliegenden Komplexen nach der Ionisierung nicht trivial ist.

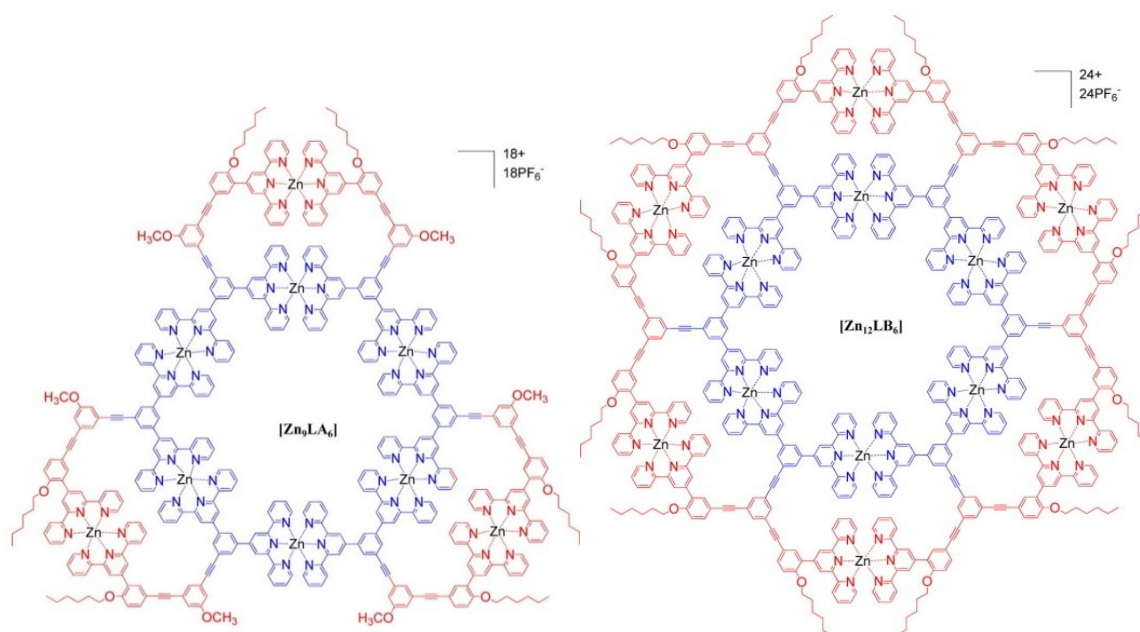


Abbildung 15: Strukturen der dargestellten hexameren Polyzyklen. Die Grafik wurde mit Genehmigung aus M. Wang, C. Wang, X.-Q. Hao, J. Liu, X. Li, C. Xu, A. Lopez, L. Sun, M.-P. Song, H.-B. Yang, X. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 6664-6671 übernommen. Copyright 2014 American Chemical Society.

Für eine Erkennung von Alkali- und Erdalkalimetallionen wurde Anfang der 90er Jahre versucht neue Rezeptoren auf Kronenether-Basis darzustellen. Eine einfache und doppelte Funktionalisierung von Bipyridin-Einheiten in 4- und 4,4'-Positionen mit Benzokronenethern

und die anschließende Umsetzung der Liganden mit Ru(II)-Ionen führte zu di- bis hexavalenten Komplexen.^[105] Diese sind in der Lage in die Kavität der Kronenether Metallionen zu komplexieren, was eine Änderung der elektronischen Eigenschaften der Ruthenium-Komplexe zur Folge hat. Da Ru(II)-Komplexe UV/Vis-aktiv sind, konnte eine Bindung der Alkali- und Erdalkalimetallionen sehr leicht durch die Verschiebung der für einen Ru(II)-Komplex spezifischen MLCT-Bande verfolgt werden. Es konnte eine sehr effiziente Bindung von Li^+ , Na^+ und Mg^{2+} nachgewiesen werden. Des Weiteren wurde auch eine Abscheidung der di- und hexavalenten Komplexe an Platin- und Glaselektroden über eine Elektropolymerisation erzielt und nachgewiesen, wodurch ein Nachweis der Metallionen in verschiedenen Lösungen erreicht werden konnte.

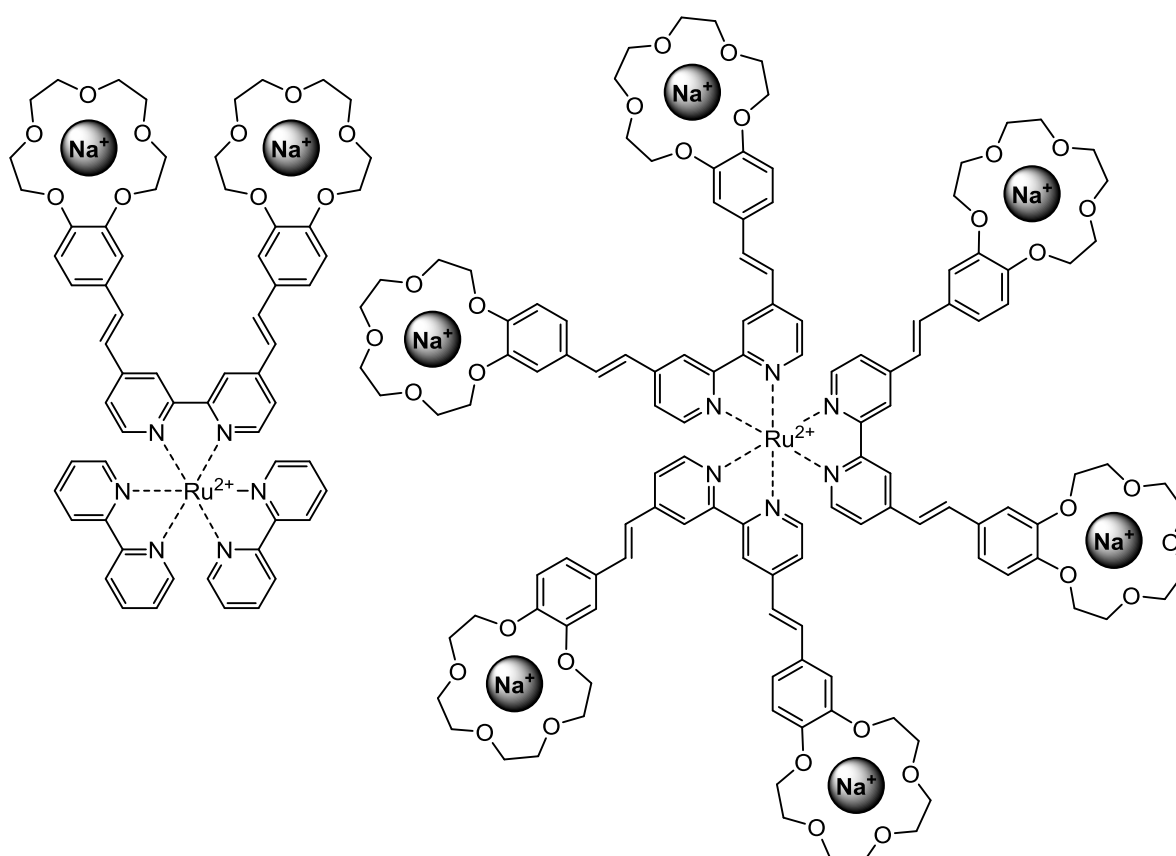


Abbildung 16: Auf Elektroden abgeschiedene di- und hexavalente Rezeptoren für Alkali- und Erdalkalimetalle.^[105]

Von STANG *et al.* wurde ein effizienter Weg zum Aufbau metallosupramolekularer Polygone mittels Koordinationschemie berichtet, welcher durch die unterschiedliche Substitution der Liganden einen Zugang zu zahlreichen funktionalen Molekülen ermöglicht.^[106-112] Mit diesem Ansatz wurden beispielsweise di-, tri- und hexavalente Kronenether dargestellt, wobei anhand

des *directional-bonding* Ansatzes Kronenether-substituierte Donor- und Akzeptorbauteile unterschiedlicher Geometrien synthetisiert wurden, um gezielt die unterschiedlich ausgerichteten Wirt-Komplexe aufzubauen (Abbildung 17). Die Donoreinheiten beinhalten zwei Pyridinliganden die je nach Bedarf entweder einen 60°, 120°- oder 180°-Winkel zwischen den koordinierenden Seiten enthalten. Die Akzeptoreinheiten bestehen aus zwei terminalen Platinacetylen, welche ebenfalls einen 60°, 120°- oder 180°- Winkel zwischen den Akzeptor-Einheiten aufweisen. Die freie Bindungsstelle des Platins ist im 180°-Winkel zum verbundenen Acetylen angeordnet, was eine lineare Verknüpfung der Donor- und Akzeptoreinheiten ermöglicht. Je nach Zusammensetzung konnten hier rhomboidale und hexagonale metallozyklische Wirtpolygone unterschiedlicher Größe gebildet werden, welche eine Komplexierung von Ammonium-Gast-Molekülen erlauben.

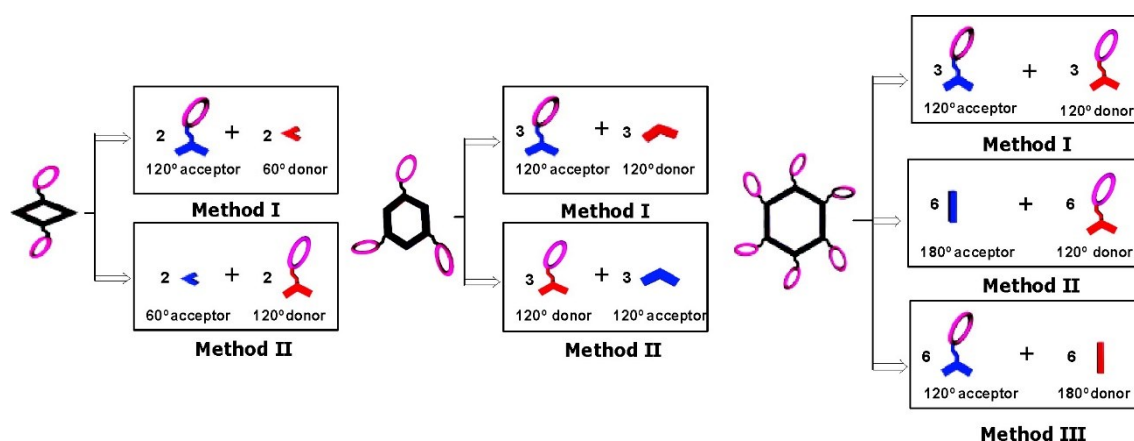


Abbildung 17: Synthese di-, tri- und hexavalenter Kronenether über Koordinationschemie.^[110] Die Grafik wurde mit Genehmigung aus K. Ghosh, H.-B. Yang, B. H. Northrop, M. M. Lyndon, Y.-R. Zheng, D. C. Muddiman, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5320-5334 übernommen. Copyright 2008 American Chemical Society.

Des Weiteren konnte in dieser Studie die Pseudorotaxanbildung mit sekundären Ammoniumionen nachgewiesen werden. Durch Zugabe von Dibenzylammoniumionen wurden Bis-, Tris- und Hexakis[2]pseudorotaxane erhalten, was weitere Möglichkeiten späterer Anwendungen dieser multivalenten Kronenether ermöglicht. So wurde beispielsweise ein Benzo[21]Krone-7-substituierter trivalenter hexagonaler Metallozyklus durch den Zusatz von divalenten Ammonium-Gastmolekülen durch eine Pseudorotaxanbildung zu einem 3D-Polymer vernetzt, das bei einer Erhöhung der Konzentration die Gelierung der Lösung herbeiführt (Abbildung 18).^[113] Das erhaltene metallosupramolekulare Gel konnte durch thermische Energiezufuhr wieder in die Sol-Form überführt werden. Eine Abkühlung der Lösung führt erneut zur Gelierung, wobei die Reversibilität des Gel-Sol-Übergangs über mehrere Zyklen gezeigt werden konnte. Ein weiterer Stimulus, der einen Gel-Sol-Übergang

dieses Systems herbeiführen kann, ist die Zugabe von Alkalimetallionen. Bei einer Zugabe von KPF_6 werden die Kronenether-Kavitäten von Kaliumionen besetzt, sodass keine Pseudorotaxanbildung mehr stattfindet und das Polymer dissoziiert. Das wirkt sich in einem Übergang in die Sol-Form aus. Die Zugabe von Dibenzo[18]Krone-6, welche eine viel höhere Bindung von Kaliumionen aufweist, führt durch Entziehen der Kaliumionen zu einer erneuten Pseudorotaxanbildung, was sich in einer Gelierung widerspiegelt. Die Reversibilität des durch diesen Stimulus herbeigeführten Gel-Sol Übergangs konnte ebenfalls über mehrere Zyklen nachgewiesen werden.

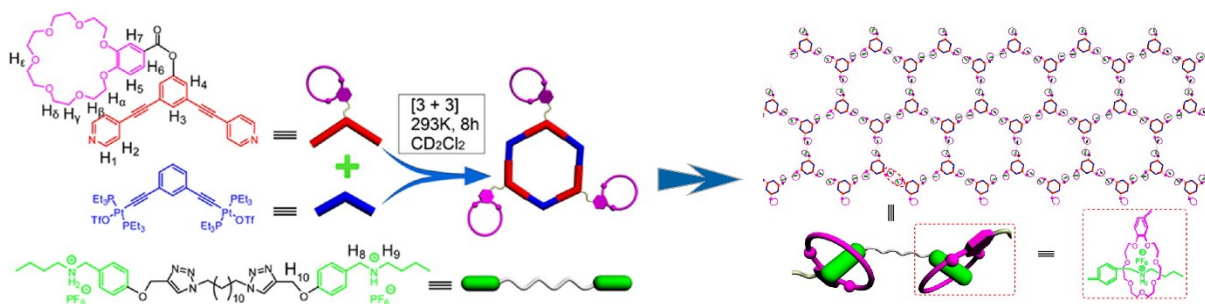


Abbildung 18: Schaltbares metallosupramolekulares Polymer-Gel.^[113] Die Grafik wurde mit Genehmigung aus X. Yan, T. R. Cook, J. B. Pollock, P. Wei, Y. Zhang, Y. Yu, F. Huang, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4460-4463 übernommen. Copyright 2014 American Chemical Society.

3.3. Multivalenz

Als Multivalenz wird die simultane Ausbildung multipler Wechselwirkungen zwischen komplementären Bindungsstellen zweier oder mehrerer Spezies (Moleküle, Aggregate, Viren, Oberflächen etc.) bezeichnet (Abbildung 19).^[114] Durch die Addition der einzelnen reversiblen, oft sehr schwachen Wechselwirkungen können die an der Bindung beteiligten Spezies dennoch stark miteinander verbunden sein. Wie bereits erwähnt, wird in der Natur die Addition

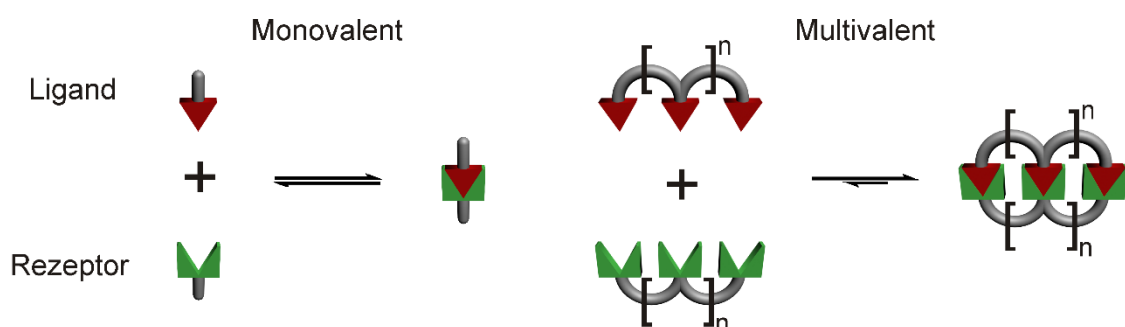


Abbildung 19: Schematische Darstellung einer multivalenten Bindung.

der schwachen Wechselwirkungen zwischen Sialinsäuren und Hämagglutinin bei der molekularen Erkennung und Bindung von Viren und Bakterien an gesunde Zellen ausgenutzt. Die Erhöhung der Bindungsdichte für eine Bindungsverstärkung wird auch bei vielensynthetisch dargestellten Systemen eingesetzt, wobei die Anwendungen von der Herstellung verschiedener Mimetika bis hin zu molekularer Erkennung bei Sensoren oder der Darstellung selbstheilender Materialien heranreichen.^[115-121]

Neben dem Ansatz, eine Bindungsverstärkung durch die Erhöhung der Bindungsdichte zu erreichen, wird bei der multivalenten Bindung auch die Kooperativität zwischen den einzelnen Wechselwirkungen untersucht, die ebenfalls zur Bindungsverstärkung beitragen kann. Misst man die Bindungsenergie zweier multivalenten Spezies (ΔG_{Multi} , Gleichung 1) mit einer bekannten Anzahl an Bindungsstellen (n), so beträgt diese in den meisten Fällen mehr bzw. weniger als die Summe der einzelnen Bindungen (ΔG_{Mono}) zwischen monovalentem Rezeptor und monovalentem Ligand (im Folgenden Wirt und Gast bezeichnet). Diese Energiedifferenz (ΔG_{WW}) beinhaltet die Auswirkungen aller die multivalente Bindung beeinflussenden Effekte und gibt einen Aufschluss darüber, ob eine multivalente Bindung bevorzugt ist oder nicht.

$$\Delta G_{Multi} = n\Delta G_{Mono} + \Delta G_{WW} \quad (1)$$

Die Kooperativität einer multivalenten Bindung wird durch den von WHITESIDES eingeführten Kooperativitätsfaktor α definiert (Gleichung 2).^[114] Im Fall von $\alpha > 1$ spricht man von positiver Kooperativität, bei $\alpha < 1$ liegt eine negative Kooperativität zwischen den Bindungsstellen vor. $\alpha = 1$ entspricht einer rein additiven multivalenten Wechselwirkung.

$$\alpha = \frac{\Delta G_{Multi}}{n \Delta G_{Mono}} \quad (2)$$

Da jedoch in vielen Fällen die Anzahl an Bindungsstellen nicht genau bestimmt werden kann, wurde der Verstärkungsfaktor β eingeführt, der durch das Verhältnis der Bindungskonstanten monovalenter und multivalenter Komplexe ausgedrückt werden kann.

$$\beta = \frac{K_{Multi}}{K_{Mono}} \quad (3)$$

Hierbei kann eine qualitative Aussage über die Effizienz der multivalenten Bindung in Wirten bzw. Gästen mit unterschiedlichen Wertigkeiten sowie unterschiedlichen Strukturen getroffen werden.

Wenn also zwei oder mehr Bindungsstellen in einem System einen Einfluss aufeinander haben, sodass die Gesamtwechselwirkung nicht direkt aus den einzelnen isolierten Wechselwirkungen abgeleitet werden kann, spricht man von Kooperativität. Grundsätzlich

kann man zwei Arten von Kooperativität unterscheiden, die allosterische und Chelatkooperativität. In Abbildung 20 werden diese vereinfacht am Beispiel von divalenten Systemen dargestellt.

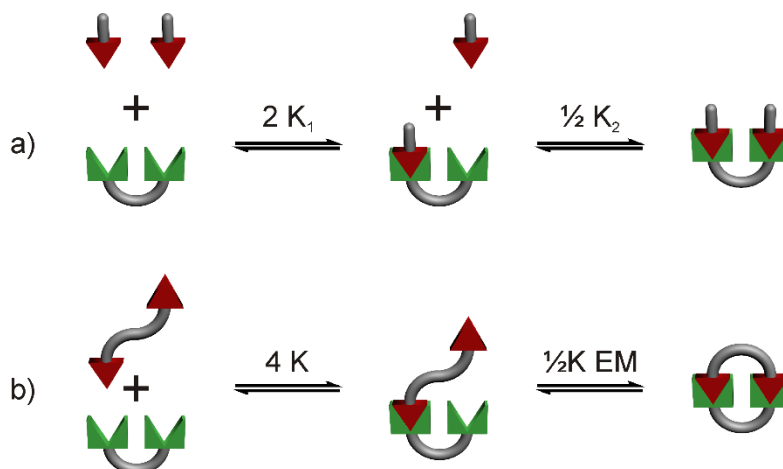


Abbildung 20: a) Bindung zwischen divalentem Wirt und monovalentem Gast, b) Bindung zwischen divalentem Gast und divalentem Wirt.

Die allosterische Kooperativität (Abbildung 20a) beschreibt hierbei eine intermolekulare Wechselwirkung einer multivalenten Spezies mit mehreren monovalenten, wobei die erste Bindung einen Einfluss auf die nächste haben kann. Die Chelatkooperativität hingegen (Abbildung 20b), die bei weitem schwerer zu bestimmen ist, beschreibt die eigentliche multivalente Bindung, bei welcher die nun intramolekulare Bindung zweier multivalenten Spezies durch den Chelateffekt beeinflusst wird. Der intramolekulare Ringschluss ist in multivalenten Systemen nicht der einzig mögliche Fall, es kann je nach Konzentration und Stärke der Chelatkooperativität entweder ein intramolekularer Ringschluss oder eine Polymerisation erfolgen. Die effektive Molarität (*EM*) spielt hierbei eine große Rolle, die ein Maß für die Stärke der Chelatkooperativität ist. In den letzten Jahren konnte dank intensiver Arbeiten bereits ein grundlegendes Verständnis für den Multivalenzeffekt und die Kooperativität entwickelt werden.^[122-128] Viele Effekte, wie das Zusammenspiel zwischen Form und Größe der Liganden und Rezeptoren, sowie der Abstand zwischen den Bindungsstellen und die Flexibilität der *Spacer*, auf die Thermodynamik und Kinetik der multivalenten Bindung sind jedoch immer noch nicht vollkommen geklärt und bedürfen einer weiteren Untersuchung.

Eine Studie zur Untersuchung des Einflusses von *Spacer*-Effekten auf die Chelatkooperativität wurde kürzlich von JIANG *et al.* berichtet. In dieser Arbeit wurden verschiedene divalente Pseudorotaxane auf Ammonium/Kronenether-Basis hinsichtlich der Thermodynamik und Kinetik des intramolekularen Ringschlusses untersucht.

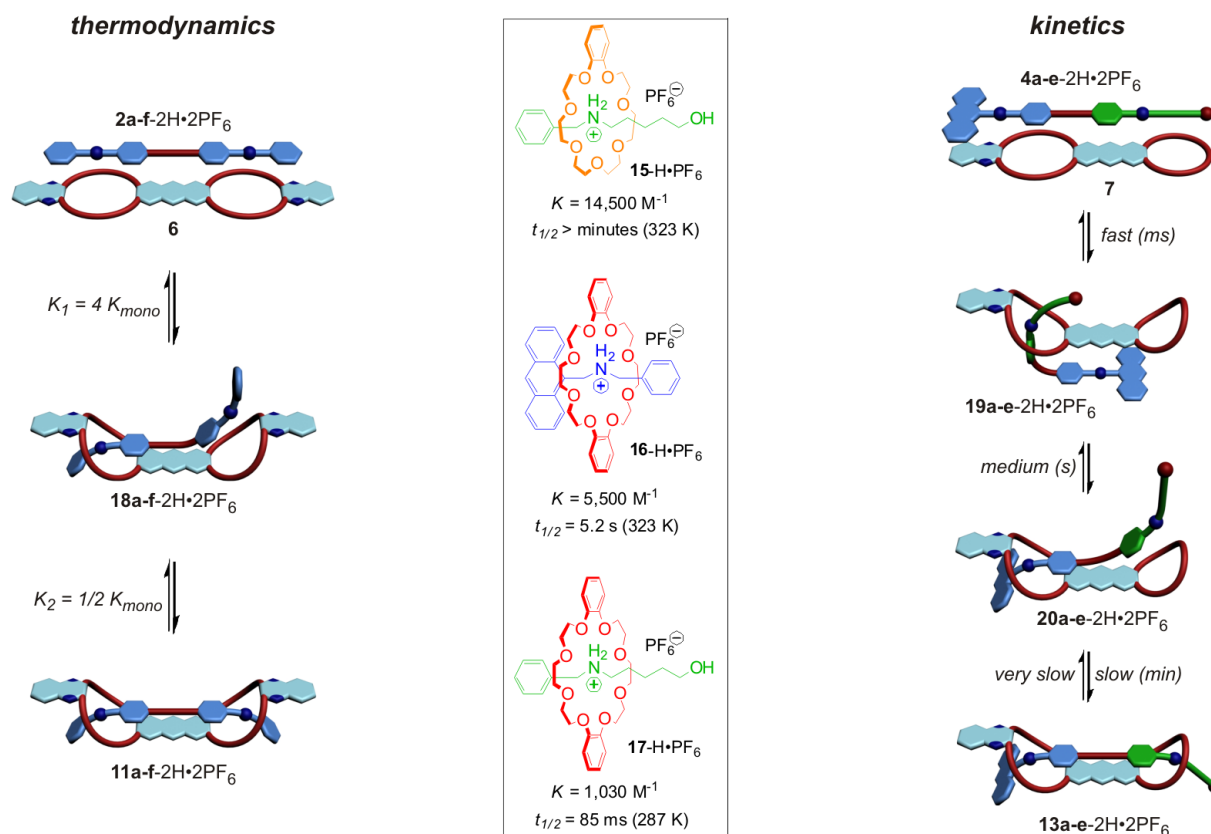


Abbildung 21: Zusammenfassung der thermodynamischen und kinetischen Stabilitäten monovalenter pseudorotaxane unterschiedlicher Zusammensetzung (Mitte) schematische Darstellungen des intramolekularen Ringschlusses von homodivalenten (links) und heterodivalenten (rechts) Pseudorotaxanen.^[129] Die Grafik wurde mit Genehmigung aus W. Jiang, K. Nowosinski, N. L. Löw, E. V. Dzyuba, F. Klautzsch, A. Schäfer, J. Huuskonen, K. Rissanen, C. A. Schalley, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1860-1868 übernommen. Copyright 2012 American Chemical Society.

Da die thermodynamischen sowie kinetischen Daten für die Pseudorotaxanbildung der unterschiedlichen Bindungsstationen aus früheren Studien bekannt waren, konnten zwei geeignete Systeme kreiert werden, um eine Studie des intramolekularen Ringschlusses zu ermöglichen. Durch den Einsatz homodivalenter Wirte und Gäste, und somit zweier identischer Bindungsstellen, konnte beispielsweise die thermodynamische Untersuchung erleichtert werden. Das Benzylammonium/[24]Krone-8-Bindungsmotiv eignet sich dafür am besten, da hierbei ein ausreichend schnelles Gleichgewicht des Wirt-Gast-Austauschs für eine thermodynamische Untersuchung mittels isothermaler Titrationskalorimetrie (ITC) gegeben ist. Für eine kinetische Untersuchung hingegen wurden heterodivalente Pseudorotaxane verwendet, da das Alkylammonium/[21]Krone-7-Bindungsmotiv eine ausreichend langsame Einfädungsgeschwindigkeit für die kinetische Untersuchung bietet.

Bei der Studie wurden homo- und heterodivalente Wirte mit einer festen *Spacer*-Länge und -Rigidität verwendet, während die *Spacer* zwischen den Bindungsstellen der divalenten Gastmoleküle variiert wurden. Dabei konnte gezeigt werden, dass der kürzeste *Spacer* die

größte Chelatkooperativität mit sich bringt. Dieser Effekt kann durch die zusätzliche Stabilisierungsenergie durch die Wechselwirkung zwischen den *Spacern* des Wirts und des Gasts erklärt werden. Doch bereits die kleinste Änderung der Länge des *Spacers* verhindert die für die stabilisierende Wechselwirkung benötigte Anordnung, wodurch eine starke Absenkung der Chelatkooperativität bewirkt wird.

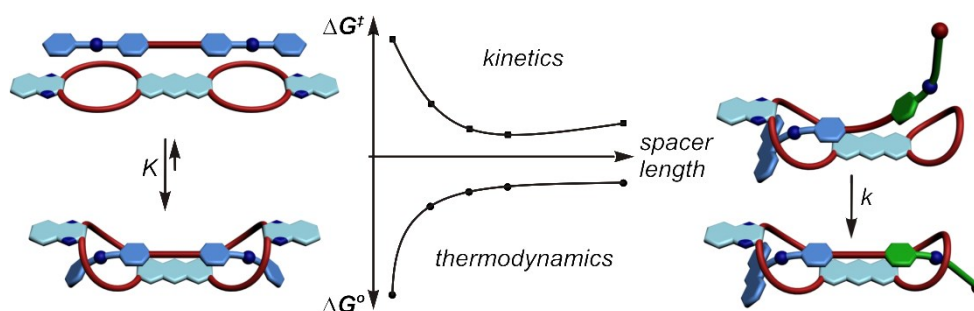


Abbildung 22: Thermodynamische und kinetische Trends des intramolekularen Ringschlusses divalenter Pseudo-rotaxane hinsichtlich der *Spacer*-Länge.^[129] Die Grafik wurde mit Genehmigung aus W. Jiang, K. Nowosinski, N. L. Löw, E. V. Dzyuba, F. Klautzsch, A. Schäfer, J. Huuskonen, K. Rissanen, C. A. Schalley, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1860-1868 übernommen. Copyright 2012 American Chemical Society.

Die Kinetik der Einfädung zeigte einen genau entgegengesetzten Trend. Der kürzeste *Spacer* sorgt für die höchste Aktivierungsbarriere des Ringschlusses, wodurch der Einfädungsprozess merklich verlangsamt wird, während die etwas längeren *Spacer* die durch den zweiten Einfädungsschritt entstehende Spannung im Molekül herabsetzen. Eine zu große Verlängerung des *Spacers* zeigte wiederum einen Anstieg der Aktivierungsbarriere. Ab einer bestimmten *Spacer*-Länge (ca. C₅) kommt es zu keinem weiteren Herabsetzen der Spannung und die durch die Fixierung des *Spacers* hervorgerufenen entropischen Einbußen überwiegen. Man sieht also, dass zum einen die Multivalenz sowohl kinetisch als auch thermodynamisch ausgedrückt werden kann, zum anderen dass die Untersuchung des Multivalenzeffekts eine Vielzahl von Modifikationen von Wirt-Gast-Systemen erfordert, um alle die multivalente Bindung beeinflussenden Effekte zu verstehen.

Eine weitere Untersuchung der Chelatkooperativität in einem multivalenten System bietet eine Studie von ANDERSON *et al.*^[130] Bei dieser werden zwei unterschiedliche Zink-Porphyrin-Hexamere, zyklisch und linear, mit planaren mono- bis hexavalenten Pyridinliganden umgesetzt und dabei durch Verdrängungsexperimente die schrittweisen effektiven Molaritäten (EM₂-EM₆) bestimmt. Der Vergleich der effektiven Molaritäten der beiden Zink-Porphyrin Hexamere zeigte eine starke positive Kooperativität im Fall des zyklischen Hexamers, während das lineare eine sehr schwache Kooperativität aufwies. Dieses Phänomen kann

durch die Präorganisation der Zink-Porphyrin-Einheiten im cyclischen Hexamer erklärt werden, da das lineare Hexamer durch die starke Biegung der Ethinyl-Spacer eine sehr große Energiebarriere für die cyclische Anordnung der Rezeptor-Einheiten überwinden muss und dieser Energieverlust sich in der stark abgeschwächten multivalenten Bindung widerspiegelt. Das Verdrängungsexperiment des hexavalenten Pyridinliganden mit 1-Azabicyclo[2.2.2] octan aus dem cyclischen Hexamer bestätigte die starke positive Kooperativität durch Auftreten des Zweizustandsystems, bei welchem nur die Population des hexavalenten und des denaturierten Komplexes in der Reaktionslösung vorherrschten und die teilweise gebundenen Spezies kaum vorlagen.

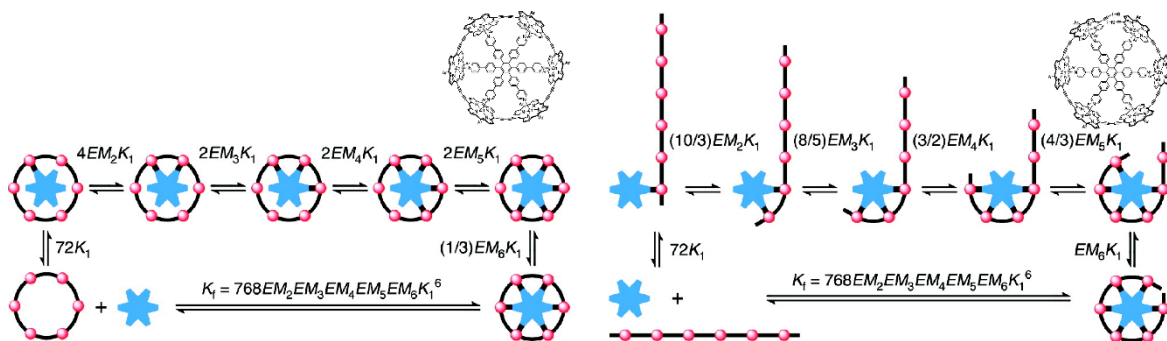


Abbildung 23: Schematische Darstellung der Bestimmung von schrittweisen effektiven Molaritäten in einem präorganisierten (links) und nicht präorganisierten (rechts) hexavalenten System. Die Grafik wurde mit Genehmigung aus H. J. Hogben, J. K. Sprafke, M. Hoffmann, M. Pawlicki, H. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20962-20969 übernommen. Copyright 2011 American Chemical Society.

4. Aufbau und Untersuchung multivalenter metallosupramolekularer Wirtssysteme

4.1. Aufbau des Ligandbaukastens

Zum Aufbau multivalenter Wirtssysteme wurden als Ligandeneinheiten Bipyridine und Terpyridine, und als Wirteinheiten Kronenether gewählt. Bipyridine und Terpyridine bieten neben der leichten Zugänglichkeit eine hohe Komplexstabilität mit zahlreichen Metallionen und erlauben aufgrund der leichten Modifikationsmöglichkeiten eine Kontrolle der Geometrien in den Zielmolekülen. Die Synthese der Kronenether ist ebenfalls sehr gut erforscht und bringt neben der effizienten Synthese und der sehr guten Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln eine starke Bindungsaffinität zu sekundären Ammoniumionen mit sich.

4.1.1. Synthese der Ausgangsbausteine

Um ein breites Spektrum an Wirten unterschiedlicher Valenz bereitstellen zu können, wurde zunächst ein Baukasten an Ligand- und Wirteinheiten aufgebaut (Abbildung 24), die im Anschluss miteinander verknüpft werden sollten. Das Terpyridin **TP2** wurde nicht im Rahmen dieser Arbeit dargestellt, sondern wurde mir von Paul Hommes aus der AG Reißig zur Verfügung gestellt.

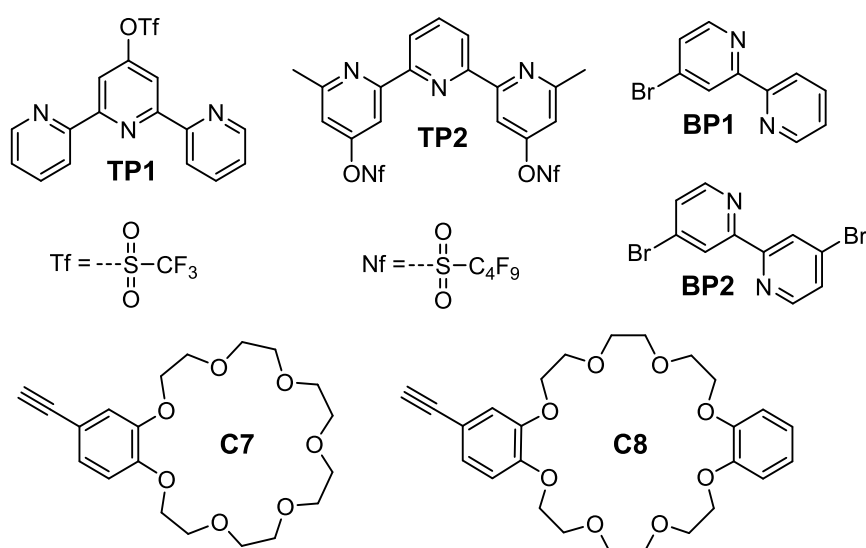
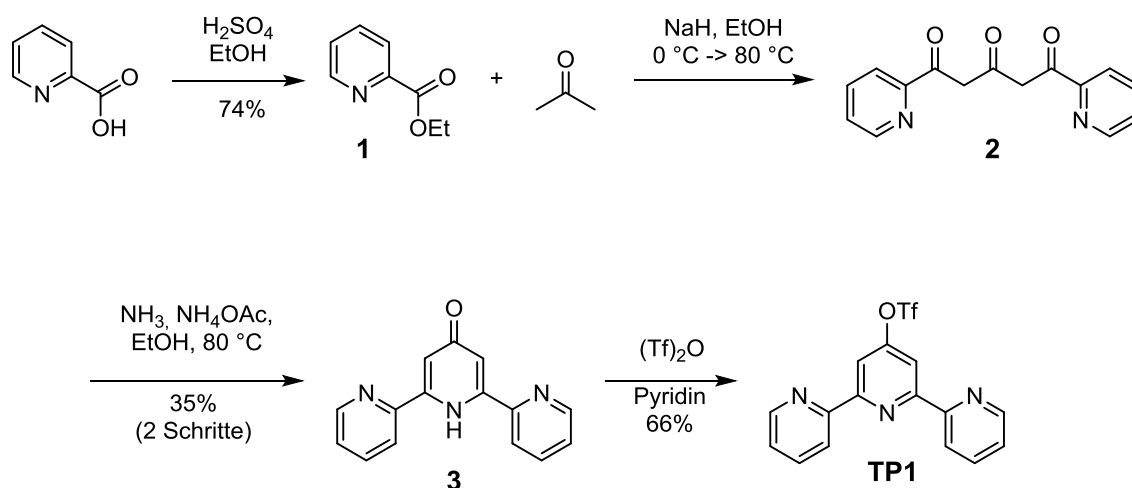


Abbildung 24: Baukasten von Ligand und Wirteinheiten.

Die in Abbildung 24 gezeigten Bausteine wurden aus mehreren Gründen gewählt. Zum einen können die Ligandeneinheiten sehr einfach in großen Mengen aus günstigen Ausgangsverbindungen dargestellt werden, zum anderen bietet die Funktionalisierung in 4- und 4'-Position bei Bipyridinen sowie 4'- oder 4- und 4''-Position bei Terpyridinen eine gute Möglichkeit, symmetrische Systeme aufzubauen, was eine bessere Kontrolle über die Struktur der Zielverbindungen ermöglicht. Des Weiteren ist die Bipyridin- und Terpyridin-Chemie sehr gut bekannt und bietet mit zahlreichen Metallionen stabile Komplexe mit unterschiedlichen photo- und elektrochemischen Eigenschaften, die neben dem einfachen Zugang zu poly- bis multivalenten Systemen weitere Anwendungsmöglichkeiten mit sich bringen (siehe Kapitel 3.1.2). Die Kronenether bieten aufgrund der starren Ethinyleinheiten eine lineare Verknüpfungsmöglichkeit, was ebenfalls eine bessere Kontrolle der Geometrie ermöglicht sowie durch die orthogonalen Bindungsmotive von **C7** und **C8** eine Möglichkeit des "self-sorting".

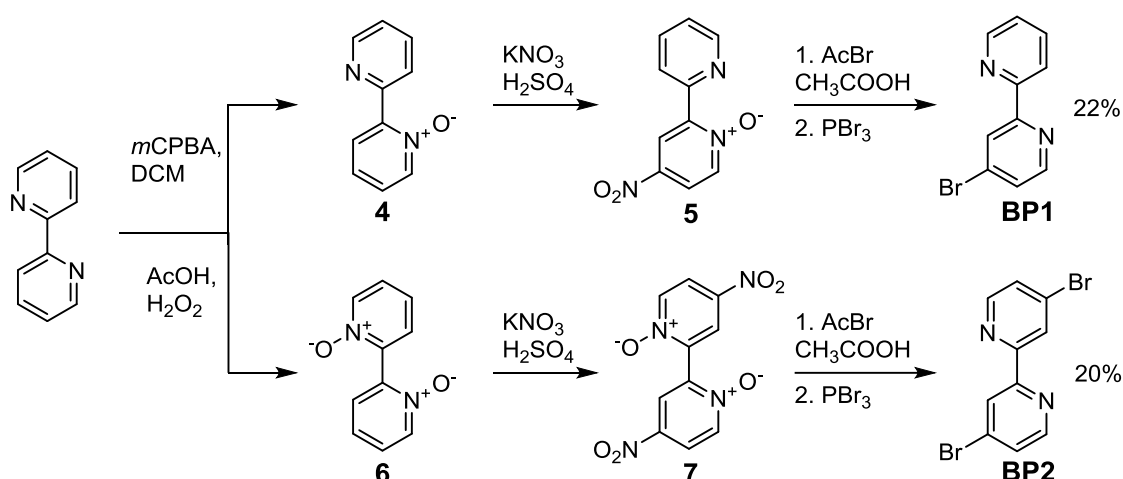
Das Terpyridin **TP1** wird nach einer von CONSTABLE entwickelten Synthese in vier Schritten dargestellt (Schema 1).^[131] Die kommerziell erhältliche Picolinsäure wird im ersten Schritt verestert. Der Picolinsäureester **1** wird im nächsten Schritt mit Aceton in einer zweifachen CLAISEN-Kondensation zum Triketon **2** umgesetzt, das zum Dihydropyridinon **3** umgesetzt wird. Das Triketon **2** kann direkt weiterverarbeitet werden, die Ausbeute wird hierbei über zwei Schritte bestimmt. Die Kondensationsreaktion des Triketons **2** mit Ammoniak liefert das Dihydropyridinon **3** mit einer Ausbeute von 35% über zwei Stufen. Die anschließende Umsetzung des Dihydropyridinons **3** mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid in Pyridin liefert das Terpyridintriflat **TP1** mit einer Ausbeute von 66%, welches nun in 4'-Position über Kreuzkupplungsreaktionen funktionalisiert werden kann.



Schema 1: Synthese des Terpyridinderivats **TP1**.

Es können auch mono- und disubstituierte Bipyridine durch Kreuzkupplungsreaktionen an mono- und dibromierten Bipyridinen dargestellt werden. Dabei kann die Bromierung gezielt in 4- und 4'-Position vorgenommen werden (Schema 2). Die Umsetzung des 2,2'-Bipyridins mit *m*CPBA liefert das *N*-Oxid **4**. Um eine Mehrfachoxidation zu vermeiden, wird hierbei nur ein Äquivalent *m*CPBA verwendet. Die anschließende Nitrierung in 4-Position mit dem *in situ* erzeugten Nitroniumion führt zum Nitrobipyridin **5**. Die nachfolgende Bromierung mit Acetylbromid in Essigsäure und die anschließende Entschützung liefert das gewünschte bromierte Bipyridin **BP1** mit einer Gesamtausbeute von 22% über 4 Stufen.

Um das dibromierte Bipyridin zu erhalten, wird zunächst das zweifach oxidierte Bipyridin benötigt. Das *N*-dioxid **6** kann nach einer Umsetzung des 2,2'-Bipyridins mit Wasserstoffperoxid in Essigsäure erhalten werden. Die Nitrierung liefert das Dinitrobipyridin **7**. Die anschließende Bromierung mit nachfolgender Entschützung liefert das dibromierte Bipyridin **BP2** mit einer Gesamtausbeute von 20% über 4 Stufen.

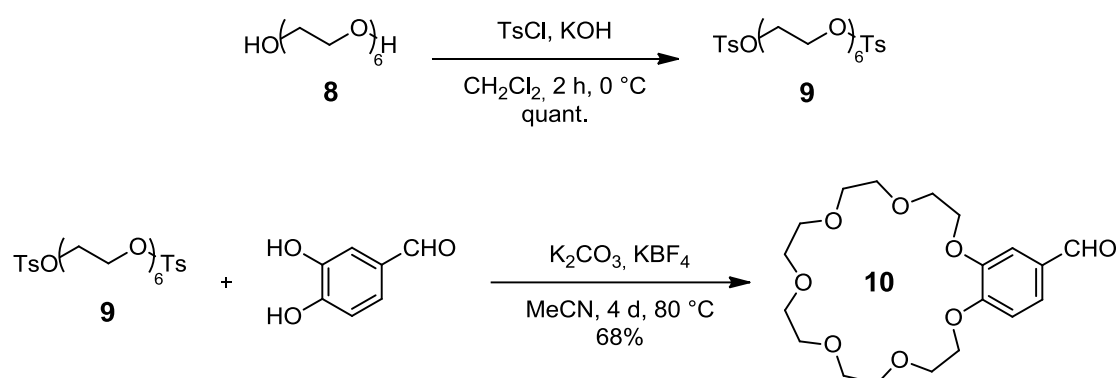


Schema 2: Synthese der Bipyridine **BP1** und **BP2**.

Um die Ethinyl-substituierten Kronenether zu erhalten, wurden zunächst Formyl-substituierte Benzokronenether hergestellt, die anschließend durch SEYFERTH-GILBERT-Homologisierung zu den gewünschten Ethinyl-substituierten Kronenether umgewandelt werden sollten.

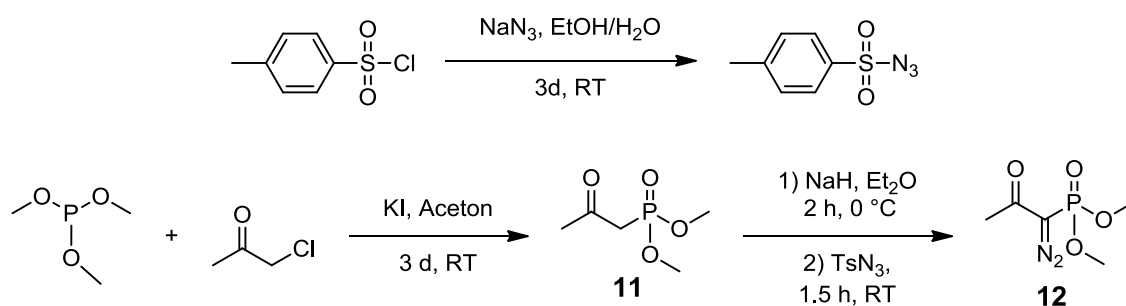
Die Synthese des Formyl-substituierten Kronenethers **10** beginnt mit der Ditosylierung des Hexaethylenglycols **8** (Schema 3). Zunächst konnte das Produkt **9** nur mit sehr schlechten Ausbeuten erhalten werden. Mit dem Einsatz von frisch gemahlener KOH als Base konnte die literaturbekannte quantitative Ausbeute erreicht werden.^[132] Das Ditosylat **9** wird anschließend

in einer templatgesteuerten Makrocyclisierung mit dem 3,4-Dihydroxybenzaldehyd zur Formyl-substituierten Benzo[21]Krone-7 **10** umgesetzt (Schema 3). Hierbei dient das K⁺-Ion als Templat, welches das Hexaethylenglycol präorganisiert und somit zusätzlich zu den Hochverdünnungsbedingungen eine intramolekulare Substitution begünstigt. Das Tetrafluoroborat ermöglicht eine bessere Löslichkeit in dem aprotischen LM. Bei der Reaktion ist besonders auf Wasserausschluss zu achten, da bereits kleine Mengen zu starken Ausbeuteeinbußen führen.



Schema 3: Synthese des Formyl-substituierten Benzo[21]Krone-7 **10**.

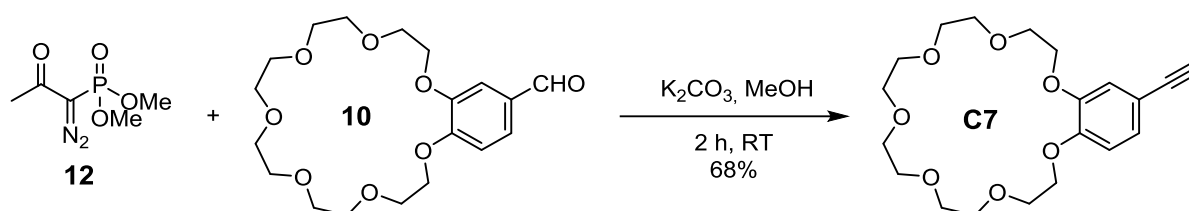
Für die anschließende SEYFERTH-GILBERT-Homologisierung sollte zunächst das BESTMANN-OHIRA-Reagenz dargestellt werden.^[133] Hierbei wird zuerst Trimethylphosphit mit Chloraceton zum Oxophosphonat **11** umgesetzt. Um daraus das BESTMANN-OHIRA-Reagenz darzustellen, muss eine Diazofunktion eingeführt werden. Dazu nutzt man üblicherweise Sulfonylazide, meist Tosylazid, da diese eine leichte Zugänglichkeit ermöglichen.^[134] Das kommerziell erhältliche Tosylchlorid wird hierbei ins Tosylazid überführt. Der anschließende Diazotransfer erfolgt nach Deprotonierung des Oxophosphonats **11** mit Natriumhydrid und anschließender Zugabe des Tosylazids. Neueste Studien erlauben eine *in situ* Generierung des BESTMANN-



Schema 4: Synthese des BESTMANN-OHIRA-Reagenz.

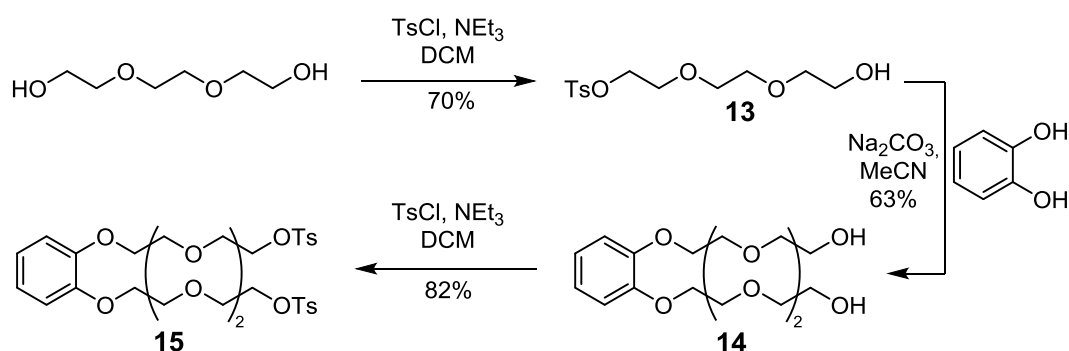
OHIRA-Reagenz für eine Homologisierung unter milderen Bedingungen mit bis zu quantitativen Ausbeuten.^[135]

Die SEYFERTH-GILBERT-Homologisierung wird bei RT nach Zugabe von Kaliumcarbonat und des BESTMANN-OHIRA-Reagenz **12** zu der in Methanol vorgelegten Formyl-substituierten Benzo[21]Krone-7 **10** durchgeführt (Schema 5). Die Ethinyl-substituierte Krone **C7** kann mit guten Ausbeuten analysenrein erhalten werden.



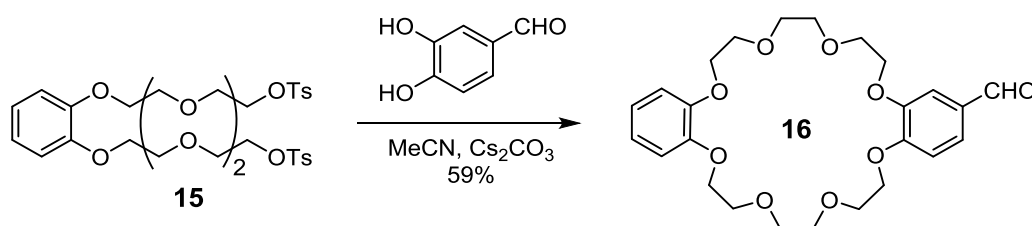
Schema 5: SEYFERTH-GILBERT-Homologisierung zum **C7**.

Der Syntheseweg der Ethinyl-substituierten Dibenzo[24]Krone-8 ist in Schema 6 abgebildet. Die Synthese des Ethinyl-substituierten Dibenzokronenethers **C8** wird mit der Monotosylierung des Triethylglycols begonnen. Zusätzlich zum gewünschten Monotosylat **13** (70%) entsteht dabei immer das ditosylierte Produkt, dessen Ausbeute je nach Vorschrift variiert. Um die unerwünschte Ditosylierung minimieren zu können wurde die von STOLL *et.al.* berichtete Synthese verwendet.^[136] Das Monotosylat **13** wird im Anschluss mit Catechol umgesetzt, wobei das verlängerte Diol **14** erhalten wird. Die Umsetzung des Diols mit Tosylchlorid liefert das erwünschte Ditosylat **15**.



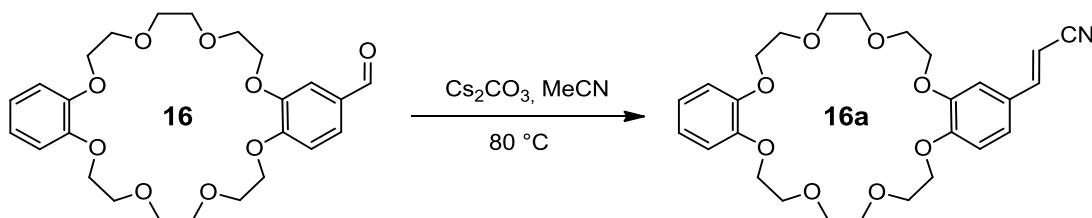
Schema 6: Synthese der 4-Ethinyl-dibenzo[24]Krone-8 **C8**.

Die Cs⁺-templatgesteuerte Makrocyclisierung des Ditosylats **15** mit 3,4-Dihydroxybenzaldehyd führt zum Formyl-substituierten Dibenzokronenether **16**. Hierbei ist erneut auf Wasserausschluss zu achten, um keine Ausbeuteverluste durch Solvation des Kations, und die daraus resultierende verringerte Präorganisation des Ditosylats, zu erhalten. Der Einsatz von Cs₂CO₃ soll aufgrund des besser in die Kavität der Krone passenden Cs⁺-Ions einen besseren Templateffekt und somit eine höhere Ausbeute mit sich bringen. Der Einsatz von Tetrafluoroborat als Gegenion ist nicht notwendig, da die Löslichkeit des Cs₂CO₃ in Acetonitril bereits ausreichend ist.



Schema 7: Makrocyclisierung zur Formyl-substituierten Dibenzo[24]Krone-8 **16**.

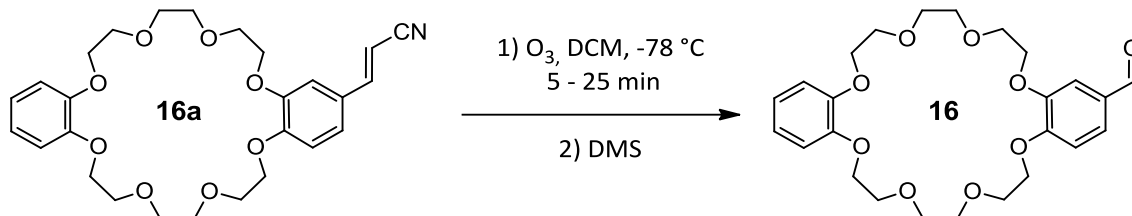
Bei der Cyclisierung ist besonders auf die Reaktionszeit zu achten. Das Cs₂CO₃ ist aufgrund der höheren Basizität als K₂CO₃ in der Lage, Acetonitril zu deprotonieren, das einen nucleophilen Angriff an der Carbonylgruppe des Kronenethers **16** ermöglicht und nach anschließender Kondensationsreaktion eine Acrylnitril-substituierte Dibenzo[24]Krone-8 **16a** liefert.



Schema 8: Weiterreaktion der Formyl-Gruppe zum Acrylnitril.

Eine einfache Möglichkeit, um wieder zur Formyl-substituierten Krone **16** zu gelangen, ist die Ozonolyse der entstandenen Doppelbindung. In der Literatur konnten keine Beispiele für eine

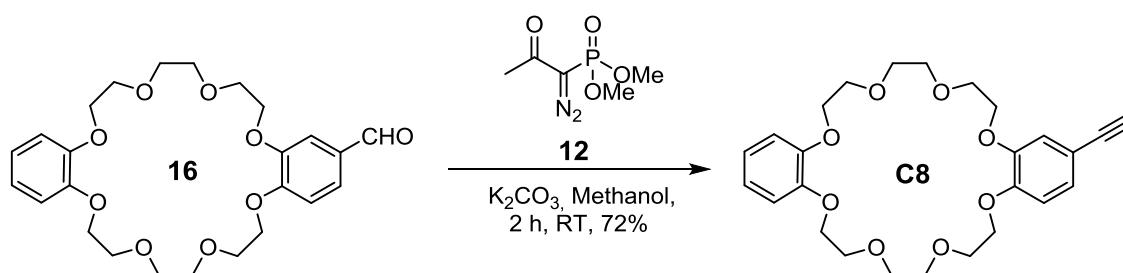
Ozonolyse konjugierter push-pull Doppelbindungen an elektronenreichen Aromaten gefunden werden, so wurde eine Standardvorschrift bei unterschiedlichen Reaktionszeiten getestet.^[137]



Schema 9: Ozonolytische Spaltung des Acrylnitrils.

Eine charakteristische Grünfärbung der Reaktionslösung, die auf die Bildung des Sekundärozonids hindeutet, konnte nicht beobachtet werden. Deshalb wurde die Reaktion nach 5, 10, 15 und 25 min aufgearbeitet und untersucht. Die besten Ergebnisse wurden bei 25 min erzielt, höhere Reaktionszeiten führten zu Zersetzungsprodukten. Die Formyl-substituierte Krone **16** konnte mit 85% Ausbeute erhalten werden.

Die anschließende SEYFERTH-GILBERT-Homologisierung der Formyl-substituierten Krone-8 **16** liefert die Ethinyl-substituierte Krone **C8** mit 72% Ausbeute. Die Phosphatrückstände des BESTMANN-OHIRA Reagenzes **12**, die nach der Reaktion abfiltriert werden, weisen selbst nach mehrmaligem Waschen deutliche Mengen an Krone **C8** auf, was die Ausbeute von 72% erklärt.



Schema 10: Synthese der Ethinyl-substituierten Dibenzo[24]Krone-8.

Als weitere Wirt-Bausteine für den Baukasten sollten aufgrund der höheren Bindungskonstanten und der höheren Symmetrie zusätzlich die Pyrido[21]Krone-7 **PC7** und Dipyrido[24]Krone-8 **PC8** dargestellt werden (Abbildung 25).

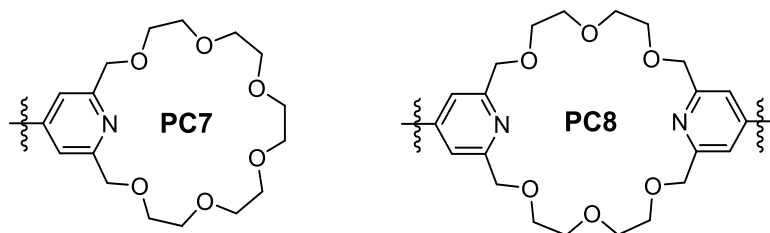
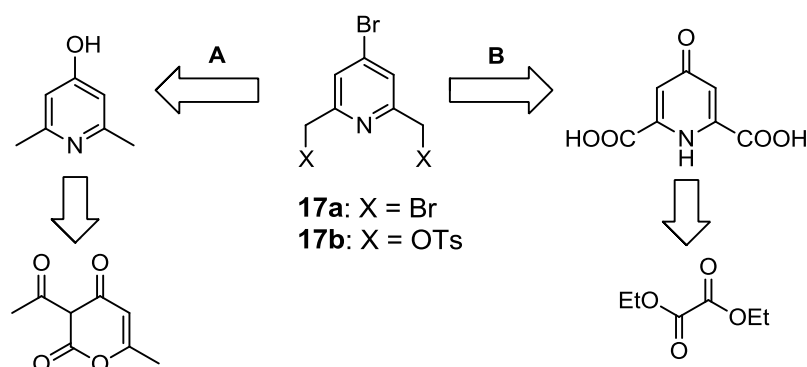


Abbildung 25: Pyrido[21]Krone-7 **PC7** und Dipyrido[24]Krone-8 **PC8**.

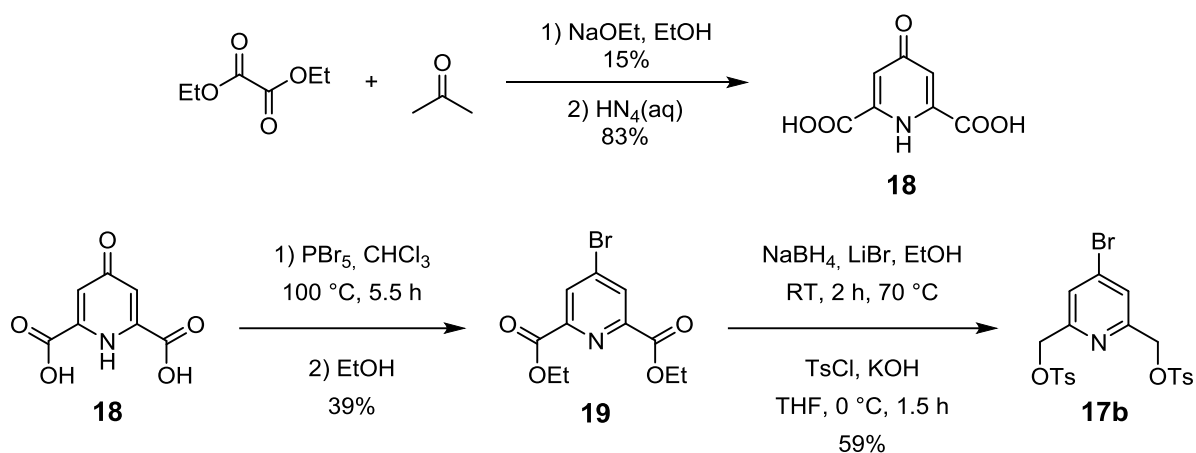
Zum Aufbau beider Kronenether wird der Baustein **17** (a/b) benötigt, um mit Pentaethylenglycol über eine Makrocyclisierung zur Pyrido[21]Krone-7 **PC7** oder über 3 Schritte (ähnlich der Synthese von **C8**) zur Dipyrido[24]Krone-8 **PC8** zu gelangen. Dieser kann je nach Substitution auf mehreren Wegen erhalten werden (Schema 11). Ausgehend von Dehydracetsäure (Weg **A**) kann 4-Hydroxy-2,6-dimethylpyridin dargestellt werden, das in 4-Position zum Trifluorsulfonat oder Brompyridin umgewandelt werden kann. Über eine anschließende radikalische Substitution an den Methylgruppen erhält man den Baustein **17a**. Ausgehend von Oxalsäurediethylester (Weg **B**) kann über eine CLAISEN-Kondensation die Chelidonsäure und daraufhin durch eine Umsetzung mit Ammoniak die Chelidamsäure dargestellt werden. Diese liefert nach einer Umsetzung mit PBr_5 , anschließender Reduktion der Estergruppen und der darauffolgenden Überführung der Hydroxylgruppen zu Tosylat-Resten den Baustein **17b**.



Schema 11: Mögliche Synthese des Bausteins **17** zur Synthese von Pyridokronenethern.

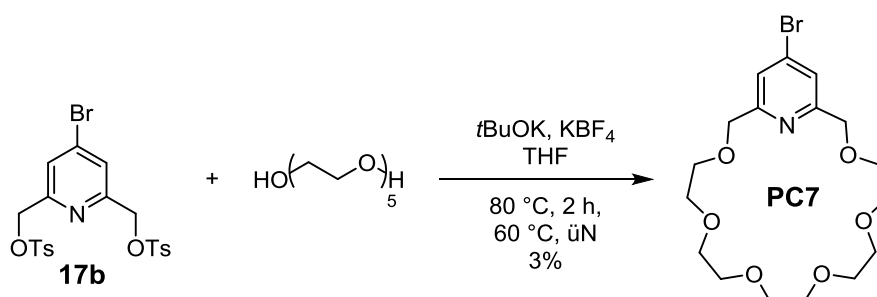
Weg **A** lieferte eine schwierige Auftrennung der mehrfach bromierten Spezies nach der radikalischen Substitution. Der berichtete Syntheseweg mit einer selektiven Einfachbromierung konnte nicht mit der erhofften Selektivität erreicht werden, weswegen dieser Weg nicht weiter verfolgt wurde.

Die CLAISEN-Kondensation des Oxalsäurediethylesters mit Aceton lieferte die Chelidonsäure, wobei jedoch die Literaturlausbeute nicht erreicht werden konnte. Das Produkt konnte nur mit einer schlechten Ausbeute von 15% erhalten werden. Eine Umsetzung der Chelidonsäure mit Ammoniak führte zur Chelidamsäure **18** mit einer Ausbeute von 83%. Die Umsetzung der Chelidamsäure mit PBr_5 und das Überführen des Säurebromids zum Ethylester lieferte den in 4-Position bromierten Diester **19** mit einer Ausbeute von 39%. Die anschließende Reduktion und Tosylierung führte zum Baustein **17b** mit einer Ausbeute von 59% über 2 Schritte.



Schema 12: Synthese des Bausteins **17b**.

Die Umsetzung des Ditosylats **17b** mit Pentaethylenglycol mit KBF_4 als Templat lieferte die Pyridokrone **PC7** mit einer Ausbeute von 3%.



Schema 13: Makrocyclisierung zu **PC7**.

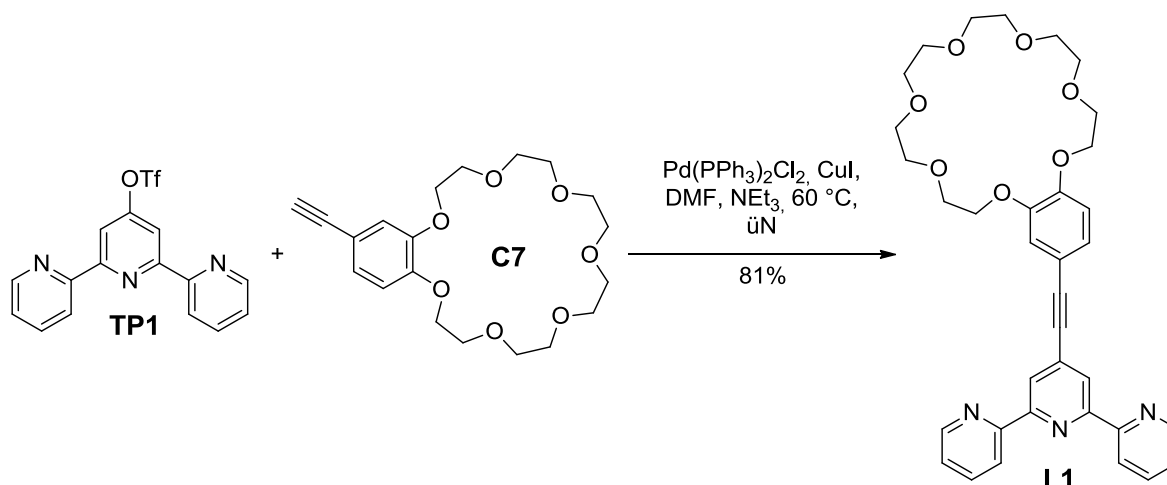
Da die Synthese der Pyridokronen aufwändig ist und bei dieser nur sehr niedrige Ausbeuten erzielt wurden, wurden die Synthesen von **PC7** und **PC8** nicht weiter verfolgt. Somit beschränkt sich der Baukasten der Wirt- und Ligandeneinheiten auf die in Abbildung 24 gezeigten Motive.

4.1.2. Verknüpfung der Wirt- und Ligandeneinheiten

Als nächstes wurde eine Ligand-Bibliothek bestehend aus Kronenether-substituierten Bi- und Terpyridinen erstellt. Diese wurden mit unterschiedlichen Substitutionsmustern für Architekturen unterschiedlicher Geometrien entworfen und sollten anschließend über Koordinationschemie zu di- bis hexavalenten Wirtssystemen verbunden werden.

Da die Wirt-Bausteine mit einer Ethinyleinheit und die Ligand-Bausteine mit Brom, Triflat- oder Nonaflateinheiten versehen wurden, können diese über SONOGASHIRA-Kupplung miteinander durchkombiniert werden. Für die ersten einfachen divalenten Wirt-Komplexe wurde das Terpyridin **TP1** mit den Kronenethern **C7** und **C8** umgesetzt.

Die SONOGASHIRA-Kupplung des Terpyridins **TP1** und der Krone **C7** unter Standard-Bedingungen liefert den Liganden **L1** mit einer Ausbeute von 81%. Für den Liganden **L1** wurden mehrere Vorschriften getestet, wobei Lösungsmittel, Katalysator, Temperatur und Reaktionszeiten variiert wurden. Die in Schema 14 gezeigten Bedingungen lieferten die besten Ergebnisse.



Schema 14: Synthese des Liganden **L1**.

Die größten Ausbeuteverluste sind auf das Trennproblem zurückzuführen, da mehrere Aufreinigungsschritte erfolgen mussten, um den Liganden analysenrein zu erhalten. Nachdem eine säulenchromatographische Trennung auf Alox erfolgt ist, muss neben dem aufgrund ähnlicher Polarität mitlaufenden Homokupplungsprodukt ebenfalls das Triphenylphosphinoxid

durch mehrmaliges Waschen bzw. Umkristallisieren aus der Mischfraktion entfernt werden. Dabei geht ein großer Teil des Ligands verloren. Die erhaltenen Mischfraktionen können dennoch für eine Komplexbildung zum divalenten Wirt verwendet werden, da die Verunreinigungen bei der Reaktion keinen störenden Einfluss auf die Komplexbildung haben und anschließend aufgrund größerer Polaritätsunterschiede problemlos abgetrennt werden können.

Die Ergebnisse der Synthesen der Liganden **L1-L7** (Abbildung 26) sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Ausbeuten beziehen sich dabei auf die isolierten Reinprodukte. Die niedrigen Ausbeuten der Liganden **L3** und **L4** sind darauf zurückzuführen, dass nach der Aufreinigung ein Teil noch leicht verunreinigt vorlag, der direkt weiter zu den Komplexen umgesetzt wurde und bei der Ausbeutebestimmung nicht berücksichtigt wurde. Die Synthese des Liganden **L7** wies hingegen große Schwierigkeiten aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit auf. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels konnte das Rohprodukt nur teilweise wieder in Lösung gebracht werden. Ein Teil ging aufgrund der schlechten Löslichkeit bei der chromatographischen Trennung verloren.

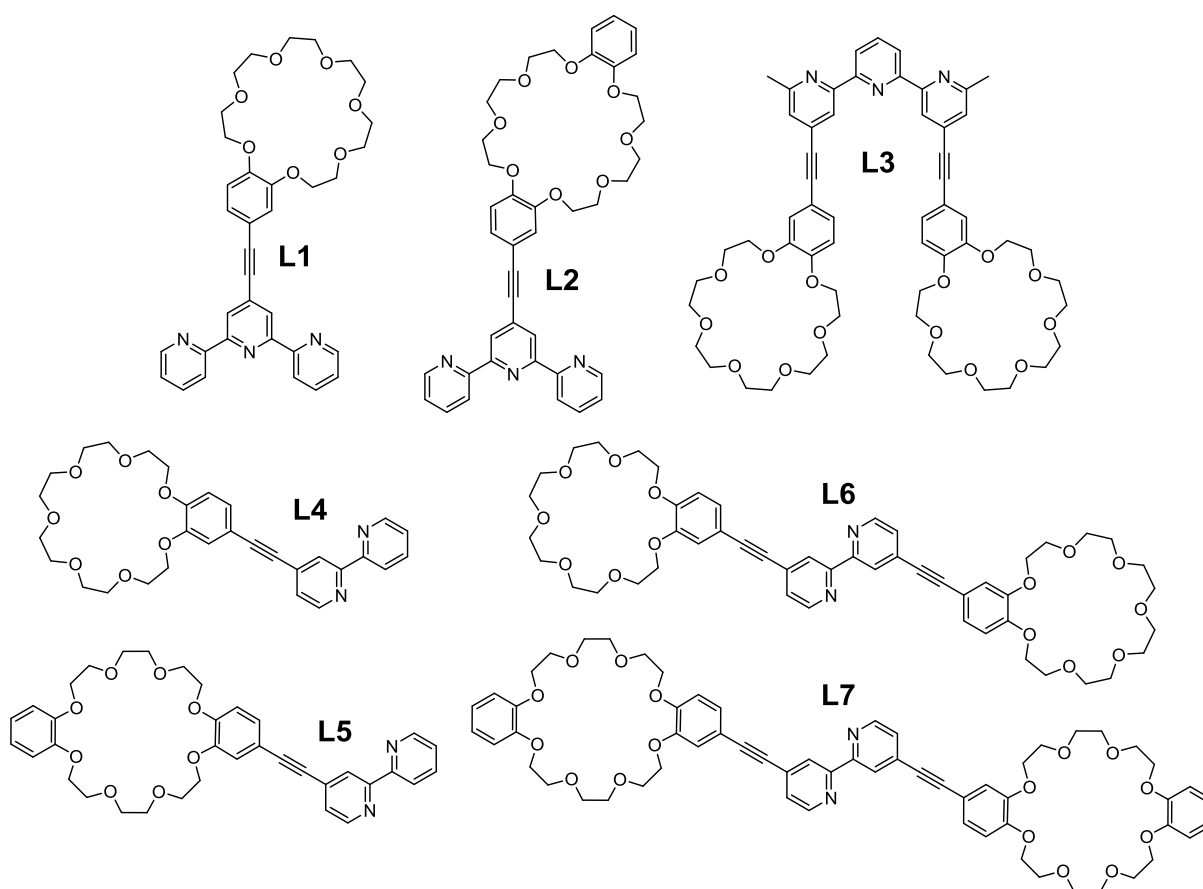


Abbildung 26. Kronenether-substituierte Terpyridin- und Bipyridinliganden **L1-L7**.

Tabelle 2: Kombination der Bi- und Terpyridine mit den Kronenethern.

TP/BP	Kronenether	Ligand	Ausbeute
TP1	C7	L1	81%
TP1	C8	L2	66%
TP2	C7	L3	32%
BP1	C7	L4	43%
BP1	C8	L5	65%
BP2	C7	L6	82%
BP2	C8	L7	27%

Kristalle der Liganden **L1**, **L2** und **L6** konnten durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Chloroform-Lösung der Liganden erhalten werden. Aufgrund der Qualität der Kristalle konnten lediglich Kristallstrukturen der Liganden **L1** und **L6** gelöst werden. **L1** zeigt in der Kristallpackung eine für nicht koordinierte Terpyridine typische *trans-trans*-Konformation der Pyridineinheiten (Abbildung 27a), welche durch die Minimierung der Abstoßung der freien Elektronenpaare bevorzugt ist.^[138] Das Terpyridin weist eine annähernd planare Anordnung auf, die Diederwinkel zwischen den äußeren Pyridinringen (N1 und N3) zur zentralen Pyridineinheit (N2) von 8.3° und 14.7° liegen im erwarteten Bereich für konjugierte aromatische Terpyridin-haltige Systeme.^[139-142] Der Diederwinkel zwischen der Donoreinheit, der Dialkoxyphenyleinheit, und der Akzeptoreinheit, der Terpyridineinheit, beträgt 8.5° und weist somit auf eine Konjugation in dem *push-pull*-System hin. Ähnliche Ergebnisse wurden auch in der (4-Pyridyl)ethinyl-substituierten Benzo[18]Krone-6 beobachtet, bei welcher eine Konjugation zwischen der Donor- und der Akzeptoreinheit aufgrund der erhaltenen kristallographischen Daten festgestellt wurde.^[143] Da **L1** einen 9.1° kleineren Diederwinkel als der berichtete Chromophor aufweist, kann hierbei ebenfalls eine Konjugation des aromatischen Systems angenommen werden. Zusätzlich weist **L1** eine für ähnliche Systeme charakteristische Bindungslänge des *Spacers* auf.^[144-146] Die Bindungslänge von 1.191(8) Å für die Dreifachbindung [C16≡C17] sowie 1.442(8) Å und 1.435(8) Å für die [C8-C16] und [C17-C18] Einfachbindungen, zeigen eine Verkürzung der Einfachbindungen sowie eine Verlängerung der Dreifachbindung im Vergleich zum berichteten Chromophor, was auf einen höheren Grad der Konjugation hindeutet. Die Donoreigenschaft der O1- und O7-Sauerstoffe wird durch deren näherungsweise sp²-Hybridisierung ermöglicht. Die Konjugation der Alkoxy-Substituenten der Phenylgruppe wird durch die sehr kleinen Torsionswinkel der [C23-C22-O7-C35] und [C24-O1-C21-C20] Fragmente (-1.5° and 4.9°) bestätigt. Die Stabilisierung des Liganden **L1** im Kristall erfolgt durch schwache C-H⋯O- und C-H⋯N-Wasserstoffbrücken (Abbildung 27b). Des Weiteren weist **L1** eine leicht versetzte Anordnung der Liganden in der

Kristallpackung auf (Abbildung 27c), wodurch eine π - π -Wechselwirkung mit einem Abstand von 3.11 Å zwischen den Terpyridineinheiten sowie 3.48 Å zwischen den Phenyleinheiten des Kronenethers ermöglicht wird.

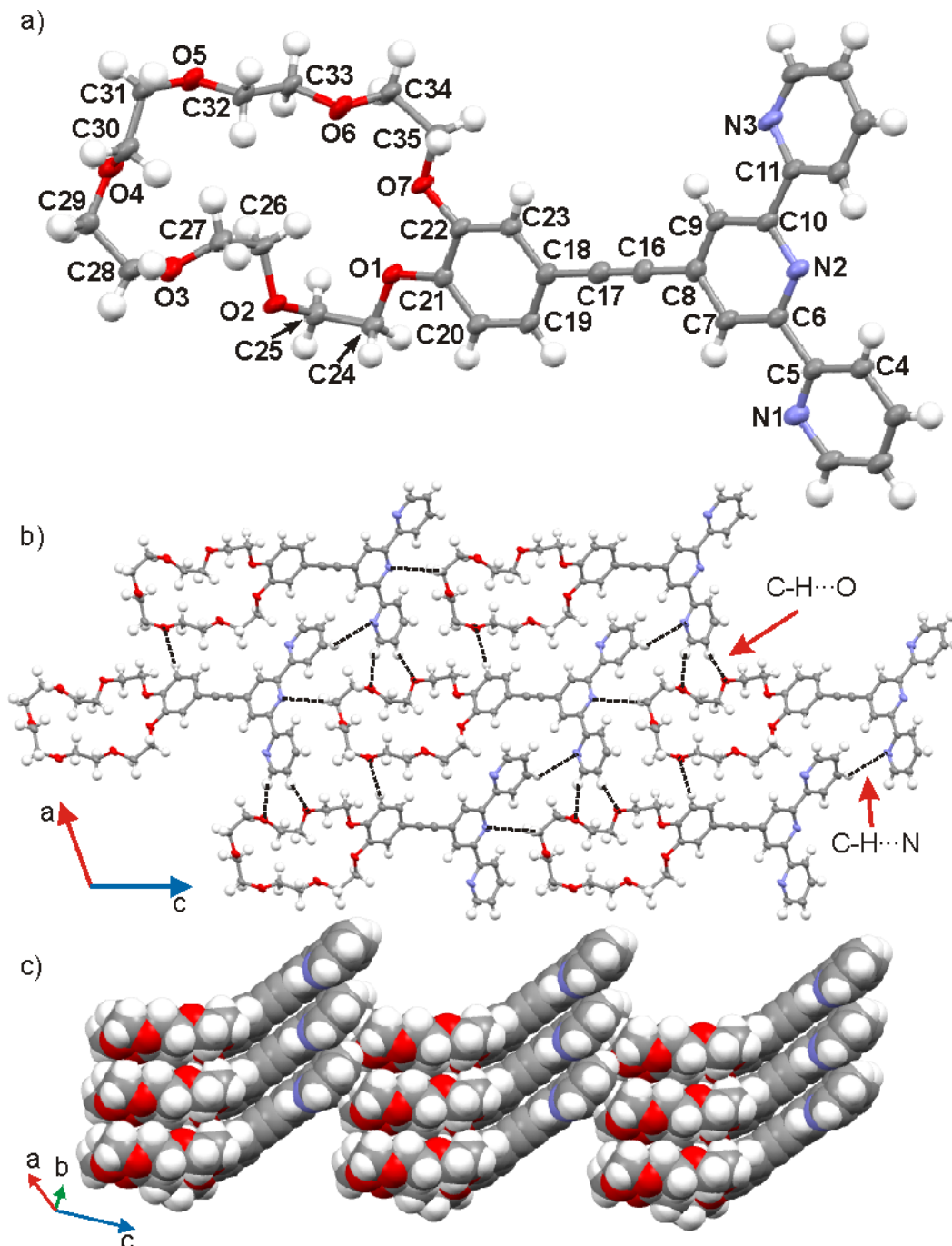


Abbildung 27: a) *trans-trans*-Anordnung des Terpyridins von **L1**, b) 3D-Kristallpackung entlang der b-Achse zum Verdeutlichen der C-H...O- und C-H...N-Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelte Linien), c) stapelförmige Anordnung von **L1** zum Verdeutlichen der π - π -Wechselwirkungen.

Der Ligand **L6** zeigt in Abbildung 28a eine planare Anordnung der Pyridineinheiten auf, mit der für nicht koordinierte Bipyridine typischen *trans*-Konformation der Pyridineinheiten zur

Minimierung der Abstoßung der freien Elektronenpaare. Der Diederwinkel zwischen dem Pyridin- und dem Dialkoxyphenylring beträgt $1.9(8)^\circ$, was auf eine höhere Konjugation zwischen den Donor- und Akzeptoreinheiten als in **L1** hindeutet. Der höhere Grad an Konjugation wird durch die leicht vergrößerte Bindungslänge der Dreifachbindung [C6≡C7] von $1.20(1) \text{ \AA}$ sowie die verkürzten anliegenden Einfachbindungen C3-C6 und C7-C8 mit einer Bindungslänge von $1.43(1) \text{ \AA}$, untermauert. Die sp^2 -Hybridisierung der Sauerstoffe O1 und O2 wird durch die kleinen Torsionswinkel der [C10-C11-O2-C14] und [C13-C12-O1-C25] Fragmente von $2(1)^\circ$ und $-2(1)^\circ$ verdeutlicht, wodurch der +M-Effekt der Alkoxysubstituenten ermöglicht wird. Die Stabilisierung des Liganden **L6** im Kristall erfolgt durch schwache C-H...O-Wasserstoffbrücken (Abbildung 28b). Durch die versetzte Anordnung der Liganden entlang der *b*-Achse (Abbildung 28c) erfolgt eine π - π -Wechselwirkung zwischen den Bipyridineinheiten sowie den Dialkoxyphenyleinheiten der Kronenether, welche Abstände von 3.289 \AA zwischen den Schichten von Bipyridinen und 3.361 \AA zwischen den Schichten von Dialkoxyphenyleinheiten aufweisen.

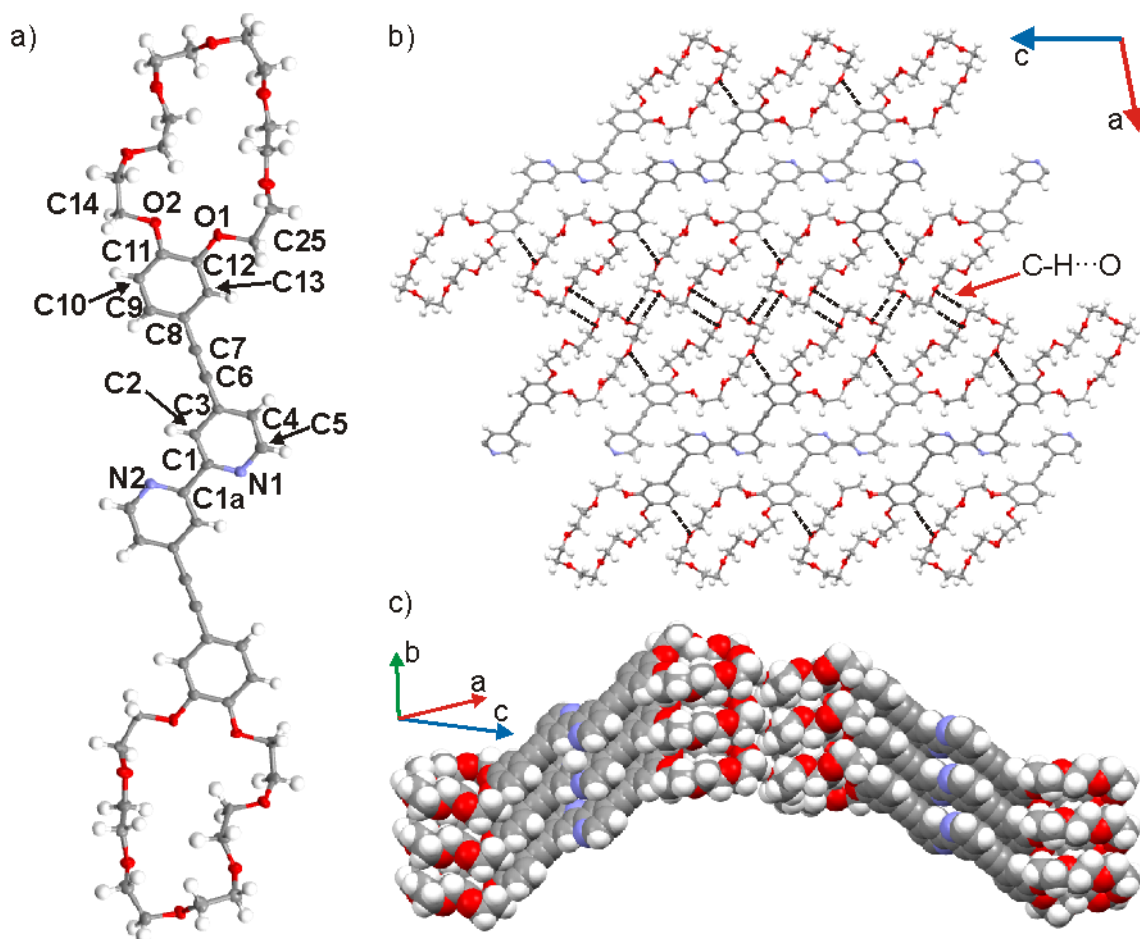


Abbildung 28: a) *trans* Anordnung des Bipyridins von **L6**, b) 3D-Kristallpackung entlang der *b*-Achse zum Verdeutlichen der C-H...O-Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelte Linien), c) stapelförmige Anordnung von **L6** zum Verdeutlichen der π - π -Wechselwirkungen.

Die erhaltenen Liganden **L1-L7** können durch Koordinationschemie zu di- bis hexavalenten Wirten unterschiedlicher Geometrie verknüpft werden (siehe Kapitel 0). Die hieraus resultierenden tetra- und hexavalenten Komplexe weisen allerdings eine für einen tetra- bzw. hexavalenten Gast ungünstige Geometrie auf. Um eine bessere Möglichkeit zu erhalten die passenden di- bis hexavalenten Gastmoleküle entwerfen zu können, sollten nun Liganden dargestellt werden, die eine planare Geometrie der erzeugten tetra- und hexavalenten Wirt-Komplexe aufweisen und somit leichter zugängliche Bindungsstellen besitzen.

Zum Aufbau planarer tetra- und hexavalenter Wirt-Systeme sollten Liganden synthetisiert werden, deren Terpyridin- bzw. Kronenethereinheiten an einer zentralen Phenylgruppe im 120° Winkel angebracht sind, da hierbei die Geometrie der Zielmoleküle leicht vorausgesagt werden kann. Die Strukturen der Liganden und die geplanten synthetischen Schnitte zur Synthese sind in Abbildung 29 abgebildet.

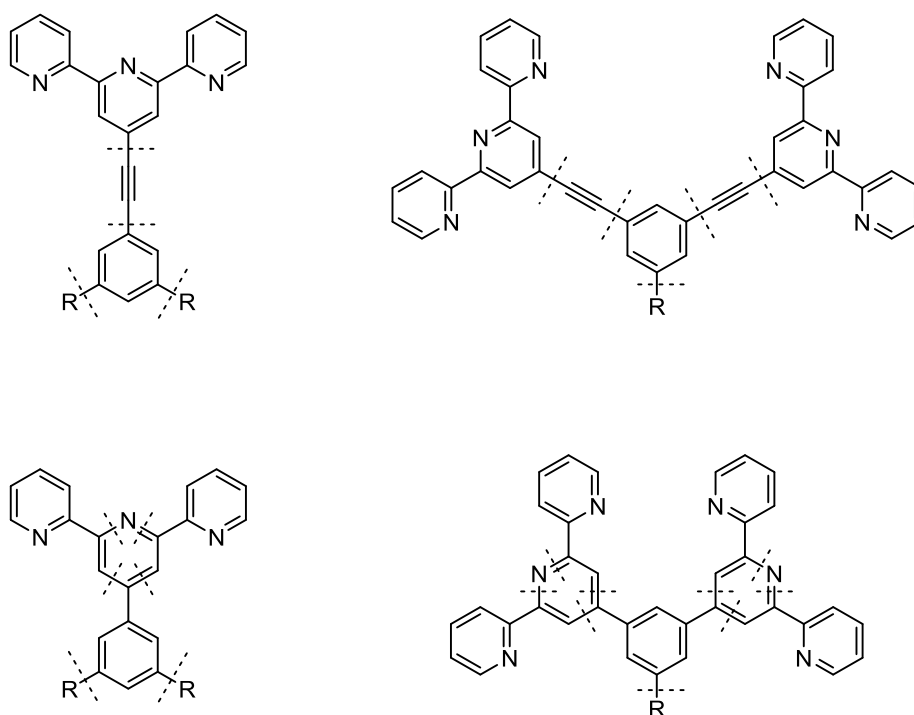
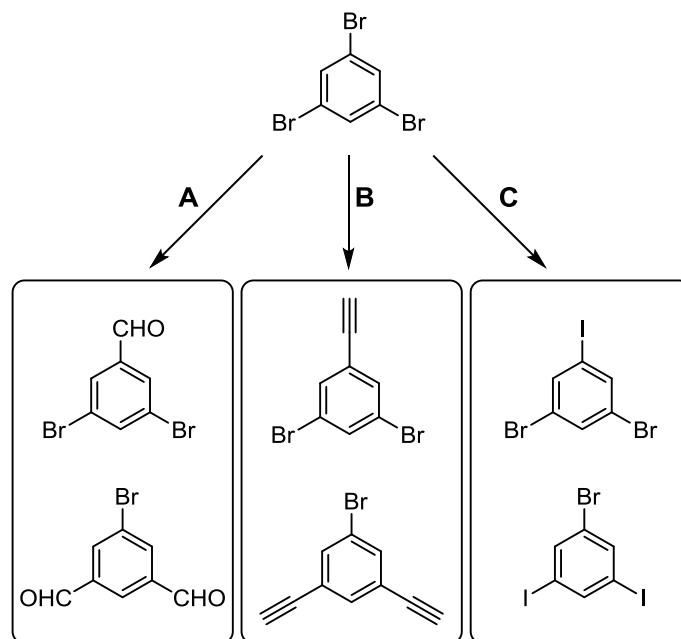


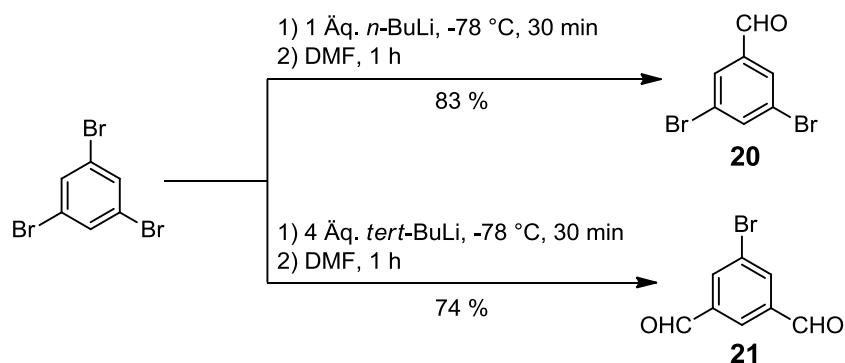
Abbildung 29: Geplanter Aufbau der Liganden **L8-L15**.

Damit die Bausteine beibehalten werden können und dennoch eine effektive Synthese ermöglicht werden kann, wurden verschiedene Ansätze für den Aufbau der Liganden verfolgt (Schema 15). Der Ansatz **A** erlaubt den Aufbau von Terpyridineinheiten nach HANTZSCH direkt an einer Formyl-substituierten Benzoleinheit. Die Ansätze **B** und **C** führen zu Liganden mit einem Ethinyl-Spacer zwischen der zentralen Benzoleinheit und den Terpyridineinheiten.



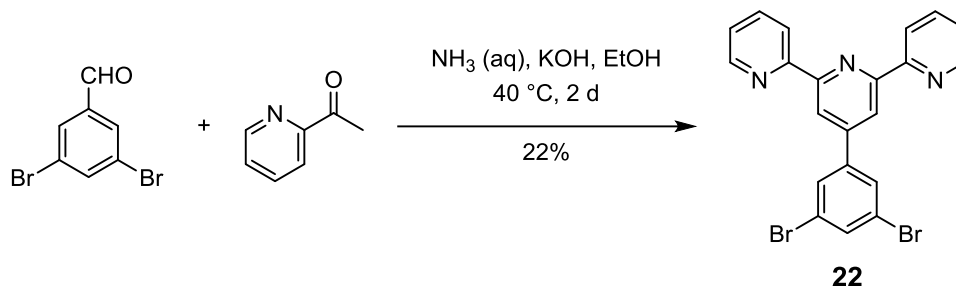
Schema 15: Kerneinheiten zum Aufbau von Liganden für planare tetra- und hexavalente Wirte.

Der Aufbau der kürzeren Liganden ohne Ethinyl-Spacer kann nach Ansatz **A** verfolgt werden (Schema 15). Dazu müssen zunächst die Formyl-substituierten Einheiten **20** und **21** dargestellt werden (Schema 16).^[147-148] Für eine Einfachfunktionalisierung wurde Tribrombenzol mit *n*-BuLi versetzt, wobei ein einfacher Halogen-Metall-Austausch stattfindet. Nach Versetzen mit DMF erfolgt ein nucleophiler Angriff der lithiierten Spezies an der Carbonylfunktion des Amids, gefolgt von der Eliminierung des Amins nach einer sauren Aufarbeitung. Das 3,5-Dibrombenzaldehyd **20** konnte mit einer Ausbeute von 83% erhalten werden. Für die zweifache Funktionalisierung wurde das Tribrombenzol mit *tert*-BuLi versetzt, was einen zweifachen Halogen-Metall-Austausch bewirkt. Analoge Aufarbeitung liefert das 5-Bromisophthalaldehyd **21** mit einer Ausbeute von 73%.



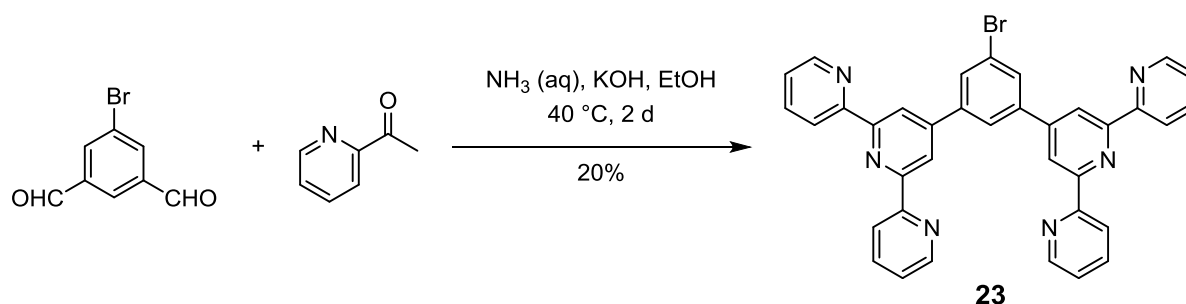
Schema 16: Synthese der Bausteine **20** und **21**.

Lässt man das 3,5-Dibrombenzaldehyd mit 2 Äq. 2-Acetylpyridin in Anwesenheit von KOH und Ammoniak 2 d rühren, erhält man das Terpyridin **22** einer Ausbeute von 22%.^[149] Die Aldol-Kondensation und die anschließende Cyclisierung liefern zunächst das Dihydroterpyridin, welches jedoch vom Luftsauerstoff zum Terpyridin aufoxidiert wird. Lässt man die Reaktion unter Argon-Atmosphäre laufen, kann kein Produkt erhalten werden.



Schema 17: Synthese des Terpyridins **22**.

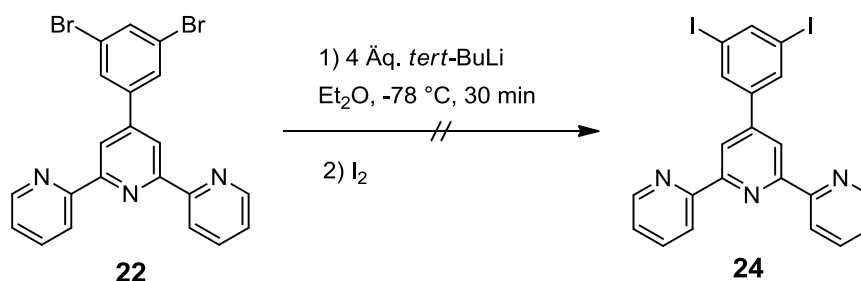
Die analoge Umsetzung des 5-Bromisophthalaldehyds mit 4 Äq. 2-Acetylpyridin liefert das Diterpyridin **23** mit einer Ausbeute von 20%.



Schema 18: Synthese des Diterpyridins **23**.

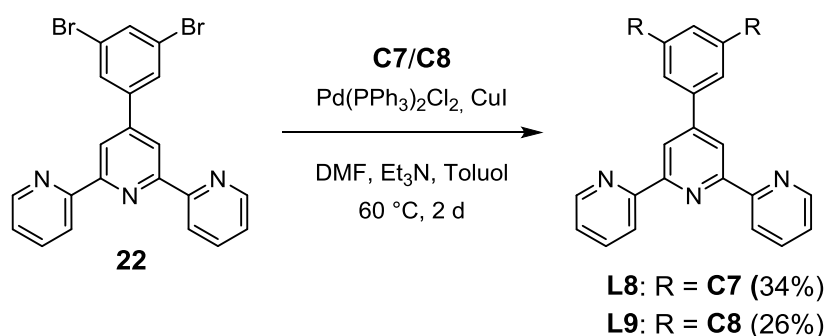
Da eine SONOGASHIRA-Kupplung an bromsubstituierten Aromaten meist schlechtere Ausbeuten liefert, wurde ein Versuch unternommen, die Bromsubstituenten durch einen Halogen-Metall-Austausch und anschließender Umsetzung mit Iod in Iod-Substituenten zu überführen. Es konnte jedoch kein Produkt nachgewiesen werden und es wurden lediglich aromatische Verbindungen einer unbekanntens Zusammensetzung erhalten. Nach der Umsetzung mit *tert*-BuLi kann es durch den –M-Effekt des Terpyridins zusätzlich zu einer

Deprotonierung und den damit einhergehenden Nebenreaktionen kommen. Eine Umsetzung mit *n*-BuLi führte ebenfalls nicht zum erwünschten Resultat.



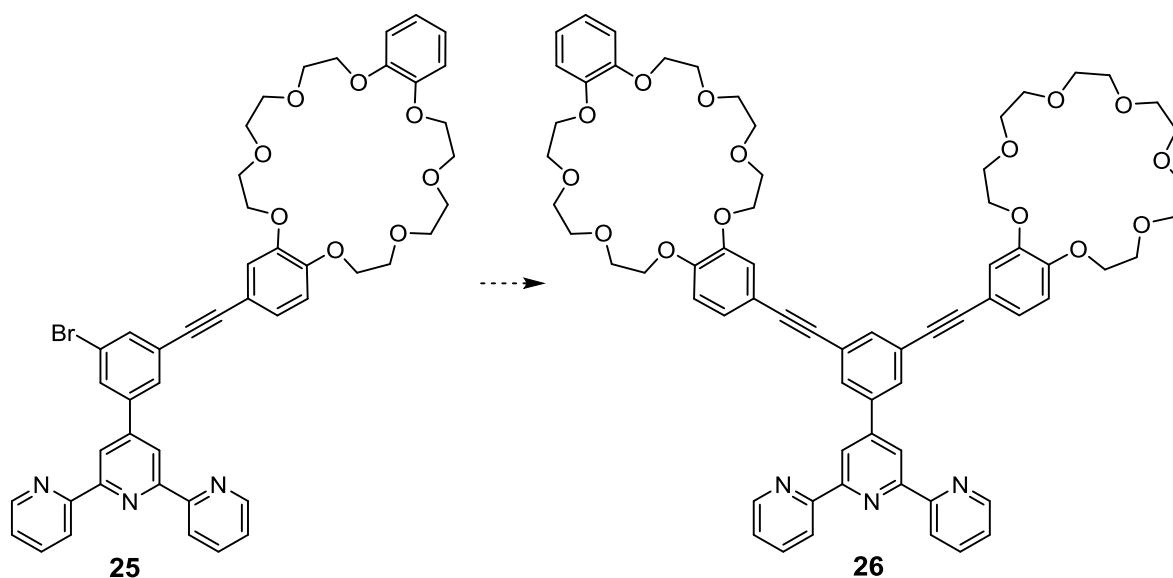
Schema 19: Versuch eines Austauschs zu Iod-substituiertem Terpyridin **24**.

Die Umsetzung des Terpyridins **22** mit 2 Äquivalenten **C7** lieferte den homodivalenten Liganden **L8** mit einer Ausbeute von 34%. Die Umsetzung mit **C8** führte anfangs nicht zum gewünschten Produkt. Es wurde zunächst nur die einfach substituierte Spezies **25** (Schema 21) erhalten. Eine Umsetzung des Terpyridins **22** mit 2 Äquivalenten **C8** unter Mikrowellenbedingungen lieferte dann schließlich den homodivalenten Liganden **L9** mit einer Ausbeute von 26%.



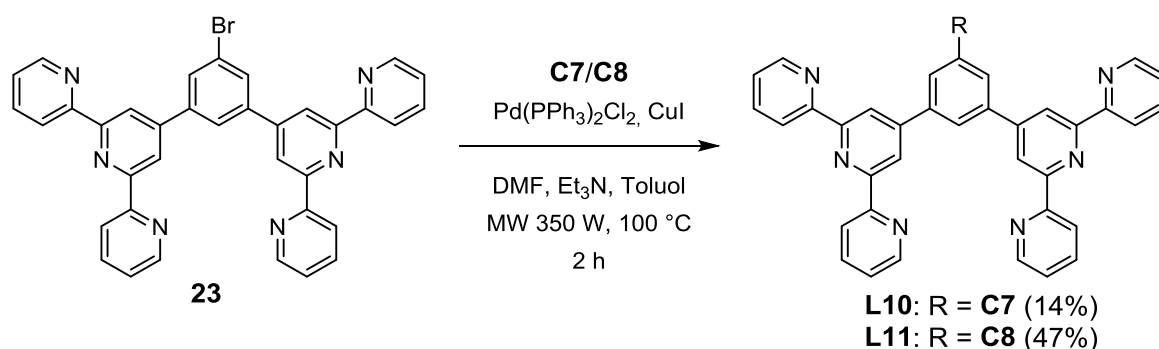
Schema 20: Synthese der Liganden **L8** und **L9**.

Das aus der Synthese des Liganden **L9** erhaltene einfach substituierte Terpyridin **25** wurde nicht ein weiteres Mal mit **C8** umgesetzt, um zum Liganden **L9** zu gelangen. Es kann für die Synthese eines heterodivalenten Liganden **26** für weitere Untersuchungen verwendet werden. Da jedoch die Synthesen der homomultivalenten Komplexe zunächst im Vordergrund standen, wurde die Synthese nicht weiter durchgeführt.



Schema 21: Geplante Synthese des heterodivalenten Liganden **26**.

Als nächstes sollten die **C7**- und **C8**-substituierten Diterpyridinliganden **L10** und **L11** ohne Ethinyl-*Spacer* zum Aufbau hexavalenter planarer Kronenether-Komplexe hergestellt werden. Die Umsetzung des Diterpyridins **23** unter Standard-SONOGASHIRA-Bedingungen lieferte das Produkt nur in Spuren. Ein Grund für die schlechte Umsetzung ist vermutlich die sehr schlechte Löslichkeit des Diterpyridins. Aufgrund von meist höheren Ausbeuten bei Kupplungsreaktionen unter Mikrowellenbedingungen, wurde das Diterpyridin **23** mit **C7** in der Mikrowelle bei 350 W und 100 °C umgesetzt. Der Ligand **L10** konnte mit einer Ausbeute von 14% erhalten werden. Die Umsetzung des Diterpyridins **23** mit **C8** zeigte eine weitaus bessere Ausbeute von 47% für den Liganden **L11**. Die Ausbeuten beziehen sich hierbei auf die rein isolierten Liganden. Die schlechten Ergebnisse sind zum Teil auf das Trennproblem bei der Säulenchromatographie zurückzuführen, da aufgrund ähnlicher Polaritäten die Trennung des Produkts von unreaktiertem Diterpyridin **23** erschwert wurde. Bei Optimierungen der Reaktionsbedingungen müssten bessere Umsetzungen erreichbar sein, was wiederum das

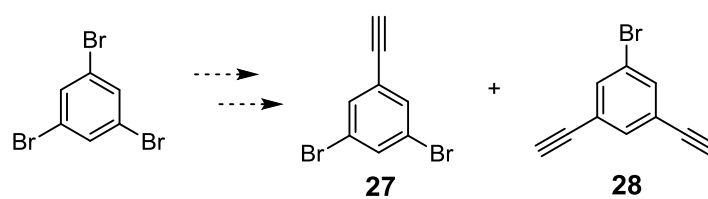


Schema 22: Synthese der Liganden **L10** und **L11**.

Trennproblem vereinfachen und bessere Ausbeuten liefern müsste. Es wurden jedoch zunächst keine weiteren Optimierungsarbeiten unternommen.

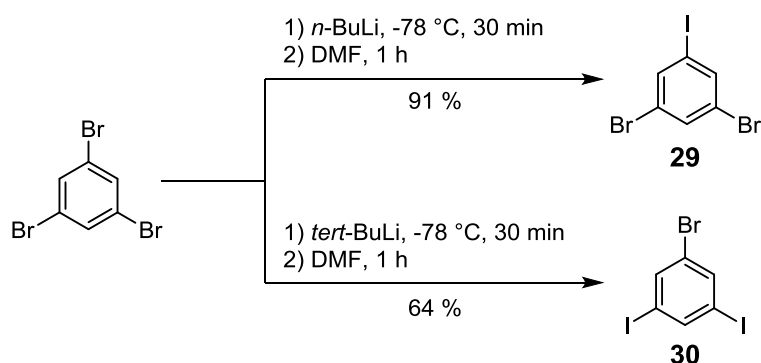
Nun sollten die größeren Liganden mit einem Ethinyl-*Spacer* zwischen der zentralen Phenylgruppe und den Terpyridin-Liganden hergestellt werden. Dazu wurde zunächst der Syntheseweg **B** (Schema 15) verfolgt.

Im Ansatz **B** wird das kommerziell erhältliche Tribrombenzol mit TMS-Acetylen umgesetzt und nach anschließender Entschützung stehen die daraus entstehenden einfach und zweifach Ethinyl-substituierten Benzoleinheiten **27** und **28** zur Verfügung. Diese bieten mit den Ethinyl-einheiten eine Bindungsstelle für die SONOGASHIRA-Kupplung mit **TP1** sowie die Brom-Substituenten für eine SONOGASHIRA-Kupplung mit **C7** und **C8**. Die Ethinyleinheiten sollen jedoch erst nach einer erfolgreichen Funktionalisierung mit **C7** bzw. **C8** für die Verknüpfung mit **TP1** geschützt werden, um mögliche Nebenreaktionen zu vermeiden.



Schema 23: Die für den Syntheseweg **B** benötigten Einheiten.

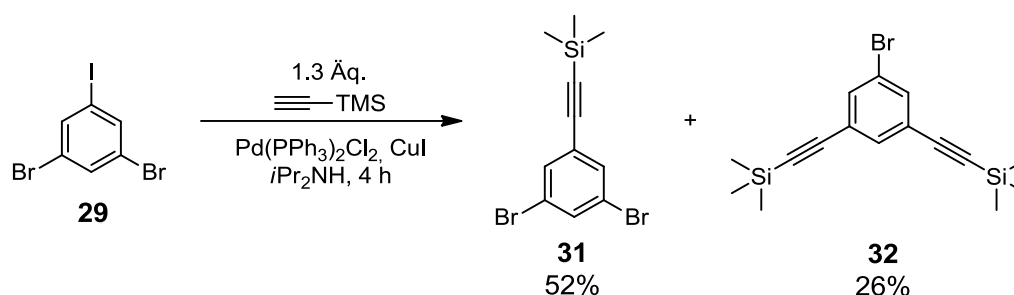
Die Bausteine **27** und **28** können kaum gezielt aus Tribrombenzol dargestellt werden, man erhält stets ein schwer zu trennendes Gemisch aus Edukt und den einfach, doppelt und dreifach Ethinyl-substituierten Produkten. Um den Substitutionsgrad besser kontrollieren zu können, wurden zunächst 1,3-Dibrom-5-iodbenzol^[150] **29** und 1-Brom-3,5-diiodbenzol^[151] **30**



Schema 24: Synthese der Bausteine **29** und **30**.

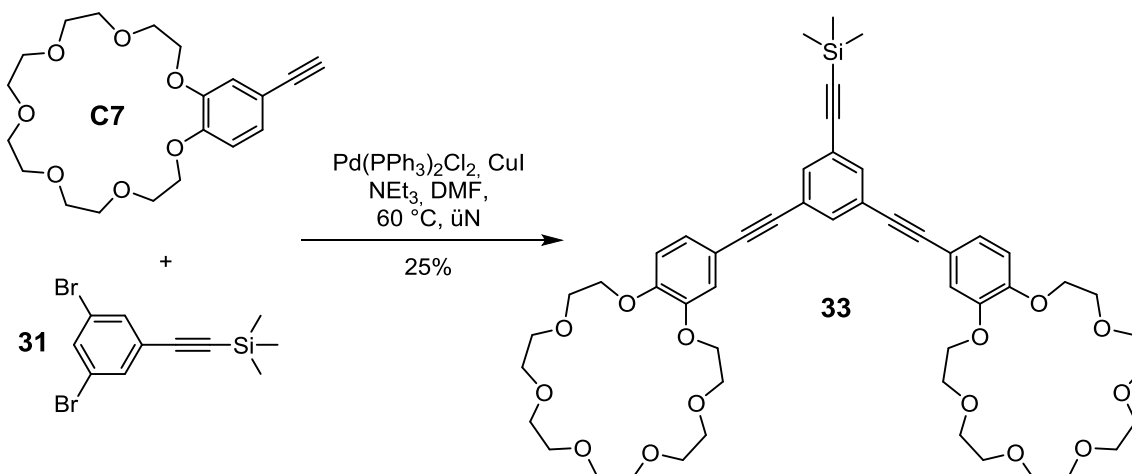
aus Tribrombenzol dargestellt (Schema 24). Die Reaktivitätsunterschiede zwischen Iod- und Brom-Substituenten erlauben eine selektive Funktionalisierung ohne große Nebenreaktionen, da Brom-Substituenten reaktionsträger sind und die oxidative Addition des Iodids bei tiefen Temperaturen bevorzugt abläuft.

Die SONOGASHIRA-Kupplung des 1,3-Dibrom-5-iodbenzols **29** mit TMS-Acetylen bei 0 °C führte jedoch nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Es wurde neben dem erwünschten mit 52% Ausbeute erhaltenen einfach TMS-Acetylen-substituierten Dibrombenzol **31** das Disubstitutionsprodukt **32** mit einer Ausbeute von 26% erhalten (Schema 25). Das dreifach substituierte Produkt wurde jedoch nicht beobachtet. Die beiden Produkte **31** und **32** konnten chromatographisch getrennt werden und können beide für die Synthese der geplanten Liganden verwendet werden.



Schema 25: Synthese der Bausteine **31** und **32**.

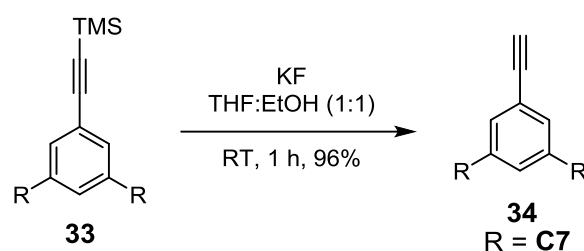
Die anschließende SONOGASHIRA-Kupplung von **31** mit 2 Äq. **C7** liefert das erwartete Produkt **33** mit einer Ausbeute von 25% (Schema 26). Die Ausbeute bezieht sich wiederum auf das



Schema 26: Synthese der Vorstufe **33**.

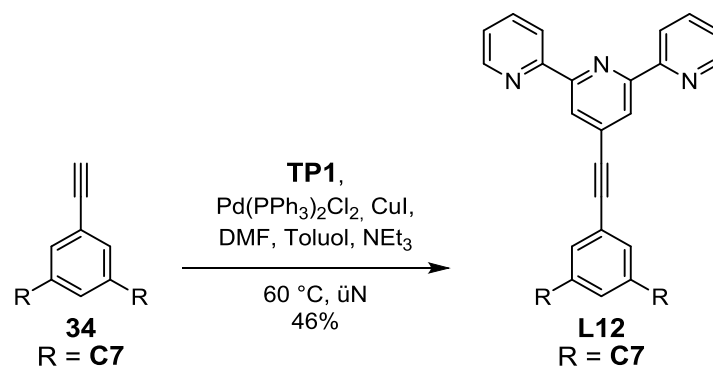
rein isolierte Produkt, es wurde zusätzlich eine Mischfraktion aus einfach substituiertem Produkt und **33** erhalten. Neben dem erwarteten Produkt wurden auch Nebenprodukte, wie Homokupplungsprodukt von **C7** sowie die TMS-entschützte Vorstufe **34** erhalten. Es konnten zusätzlich weitere gemischte Kreuzkupplungsprodukte festgestellt werden, was eine Optimierung des Synthesewegs **B** erfordert.

Die Entschützung der TMS-Ethynyl-Gruppe lieferte die für die anschließende SONOGASHIRA-Kupplungsreaktion mit **TP1** erforderliche Vorstufe **34** mit einer Ausbeute von 96%.



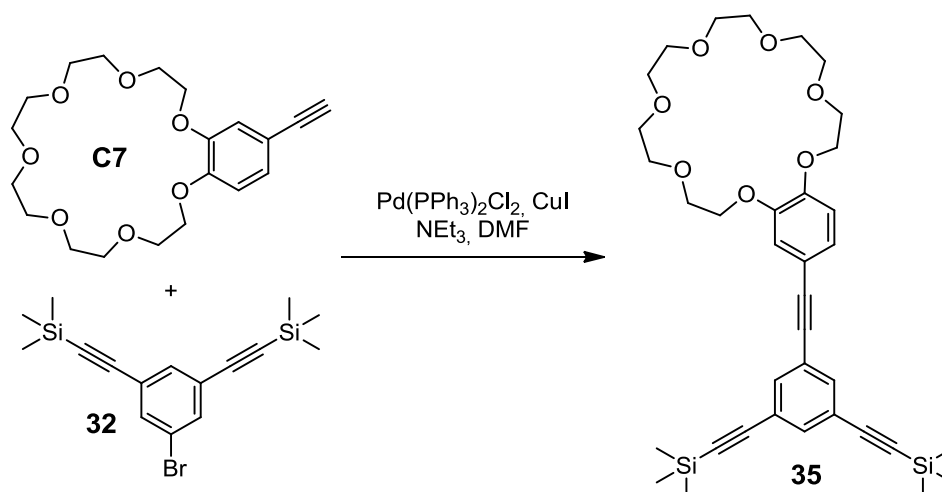
Schema 27: Entschützung der Vorstufe **33**.

Die SONOGASHIRA-Kupplung von **34** mit **TP1** lieferte den gewünschten Liganden **L12** mit einer Ausbeute von 46% (Schema 28). Es wurde ebenfalls das Homokupplungsprodukt von **34** festgestellt, welches aufgrund ähnlicher Polaritäten mit dem Liganden **L12** ein großes Trennproblem darstellte. Die Ausbeute von **L12** bezieht sich auf das analysenrein isolierte Produkt, es wurde zusätzlich eine mit dem Homokupplungsprodukt verunreinigte Mischfraktion erhalten.



Schema 28: Synthese des Liganden **L12** nach Syntheseweg **B**.

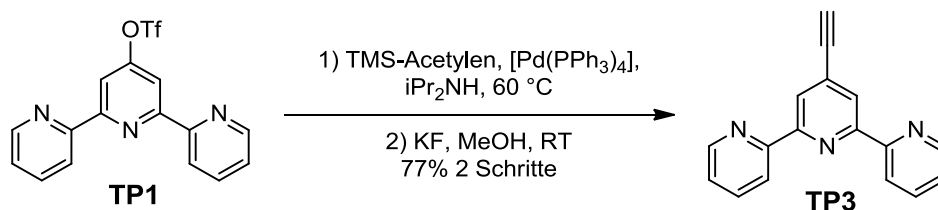
Die SONOGASHIRA-Kupplung der Vorstufe **32** mit zwei Äquivalenten **C7** lieferte das Produkt **35**, wobei die Ausbeute aufgrund von zahlreichen Verunreinigungen und des großen Trennproblems nicht exakt bestimmt werden konnte (Schema 29). Hierbei wurden ebenfalls, ähnlich der Synthese der Vorstufe **33**, TMS-entschützte Derivate von **35** sowie zahlreiche Kreuzkupplungs- und Homokupplungsprodukte unterschiedlicher Zusammensetzung erhalten, was durch die *in-situ*-Entschützung der TMS-Ethynyl-Gruppen hervorgerufen wird. Diese wurden massenspektrometrisch bestimmt, da eine eindeutige NMR-spektroskopische Auswertung aufgrund überlappender Signale nicht möglich war. Eine Möglichkeit zur Vermeidung der Nebenreaktionen, und somit zur Steigerung der Ausbeuten, ist die Einführung von stabileren Ethynyl-Schutzgruppen, wie beispielsweise TBDMS- oder TIPS-Schutzgruppen. Da hierbei das gewünschte Produkt nicht analysenrein erhalten werden konnte, wurde die Synthese des Liganden **L14** auf diesem Weg eingestellt.



Schema 29: Synthese der Vorstufe **35**.

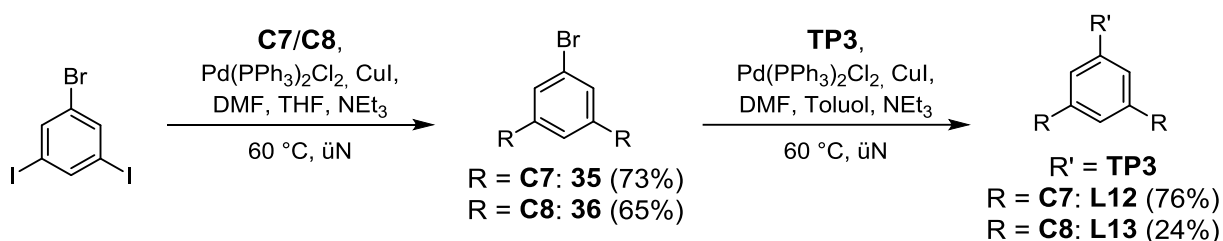
Da der Syntheseweg **B** eine teilweise Entschützung der TMS-Schutzgruppen und damit viele Nebenreaktionen mit sich bringt, wurde für die folgenden Synthesen der Syntheseweg **C** verwendet. Dieser beinhaltet eine Kupplung von dem Ethynyl-substituierten Terpyridin **TP3** an die Kronenether-substituierten Vorstufen (**35-38**), was somit die Homokupplungsprodukte und weitere Kreuzkupplungsnebenprodukte minimieren soll.

Zunächst wurde das 4'-Ethynyl-substituierte Terpyridin **TP3** dargestellt. Dazu wurde **TP1** in einer SONOGASHIRA-Kupplung mit TMS-Acetylen umgesetzt, gefolgt von der Entschützung der TMS-Schutzgruppe. **TP3** konnte mit einer Gesamtausbeute von 77% über zwei Schritte erhalten werden.



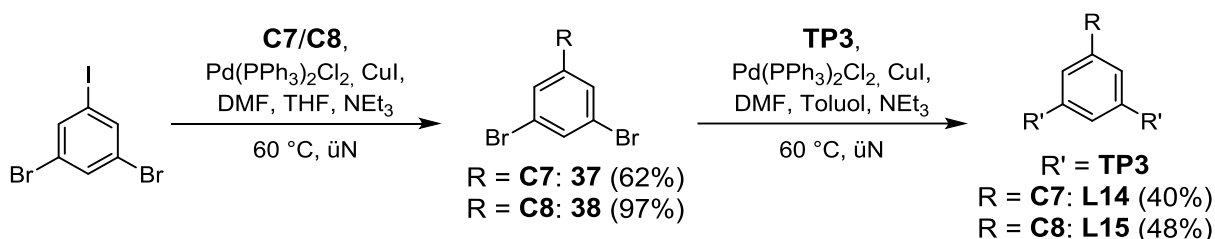
Schema 30: Synthese von **TP3**.

Zum Aufbau der verlängerten tetravalenten planaren Kronenetherkomplexe wurden die Liganden **L12** und **L13** über schrittweise SONOGASHIRA-Kupplungsreaktionen durchgeführt, wobei zuerst eine zweifache Kupplung von **C7** bzw. **C8** an 1-Brom-3,5-diiodbenzol erfolgte. Die anschließende Kupplung von **TP3** an **35** bzw. **36** liefert die homodivalenten Liganden **L12** bzw. **L13**. Die größte Schwierigkeit hierbei stellte erneut die Aufreinigung dar, da aufgrund der sehr geringen Polaritätsunterschiede eine mehrmalige Trennung nötig war.



Schema 31: Synthese der Liganden **L12** und **L13**.

Die verlängerten Diterpyridinliganden zum Aufbau hexavalenter planarer Kronenether-Komplexe wurden analog zu **L12** und **L13** dargestellt. Hierbei wurde zuerst eine einfache SONOGASHIRA-Kupplungsreaktion von **C7** bzw. **C8** an 1,3-Dibrom-5-iodbenzol durchgeführt, gefolgt von einer zweifachen Kupplungsreaktion mit **TP3**.



Schema 32: Synthese der Liganden **L14** und **L15**.

Zur besseren Veranschaulichung der im nächsten Abschnitt dargestellten Komplexe werden die Liganden **L1-L15** wie folgt abgebildet.

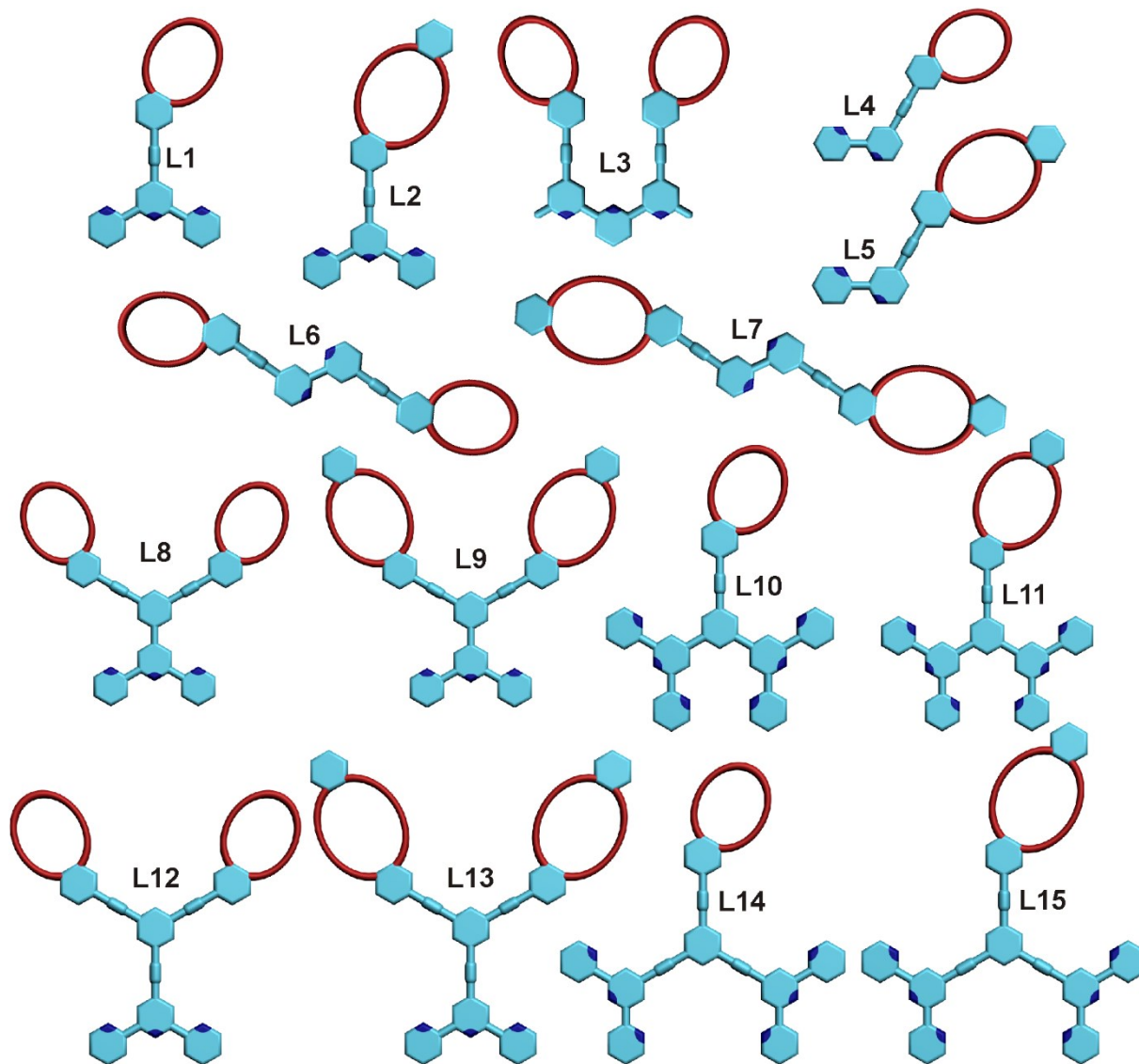


Abbildung 30: Kronenether-substituierte Liganden **L1-L15** zum Aufbau di- bis hexavalenter Komplexe.

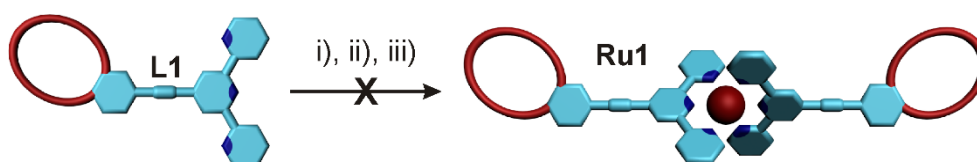
4.2. Aufbau der di- bis hexavalenten Kronenetherkomplexe

Mit dem vorhandenen Baukasten an Liganden können die geplanten di-, tri-, tetra- und hexavalenten Kronenetherkomplexe hergestellt werden. Wichtig hierbei ist vor allem ein schneller und effizienter Aufbau, um die Ausbeuteverluste für die höhervalenten Systeme zu minimieren. Dazu bieten sich *3d*-Übergangsmetallionen wie Fe(II)-, Co(II)- und Ni(II)-Ionen an, da sie relativ starke Komplexe mit Terpyridin- und Bipyridineinheiten bei sehr milden

Reaktionsbedingungen ausbilden. Durch die oktaedrischen Koordinationssphären kann die Geometrie der Komplexe gut vorhergesagt werden.

Ein Nachteil, der durch den Einsatz von Cobalt(II)- und Nickel(II)ionen aufkommt, ist das paramagnetische Verhalten der Komplexe. Die mit dem Paramagnetismus einhergehende Signalverbreiterung verhindert die Untersuchung der Wirtsysteme und anschließend der Wirt-Gast-Komplexe mittels NMR-Spektroskopie. Um eine NMR-Untersuchung der Wirt-Gast-Komplexe zu ermöglichen, wurden zusätzlich Ru(II)-Komplexe dargestellt, da diese ein diamagnetisches Verhalten aufweisen.

Dazu wurde zunächst der Ligand **L1** mit 0.5 Äquivalenten RuCl_3 in DMF umgesetzt (Schema 33). Da das Ruthenium zunächst in der Oxidationsstufe +3 vorliegt, muss es zum Aufbau des diamagnetischen *bis*-Terpyridinkomplexes erst zu Ru^{2+} reduziert werden. Die Umsetzung von RuCl_3 mit AgBF_4 in Aceton im ersten Schritt dient zur Ausfällung von Chloridionen, damit die Koordinationssphäre des Rutheniums für die Terpyridin-Liganden frei wird. Das Ruthenium liegt anschließend als Hexaacetone-Komplex vor, welcher als aktivierte Spezies deutlich kürzere Reaktionszeiten und höhere Ausbeuten ermöglicht. Im nächsten Schritt wurde das $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{CO})_6]^{3+}$ mit dem Liganden in DMF umgesetzt, welches als Lösungsmittel und als Reduktionsmittel diente. Im letzten Schritt wurde der Komplex als PF_6^- -Ion ausgefällt und anschließend chromatographisch aufgereinigt.



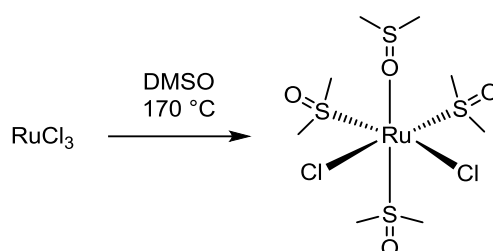
Schema 33: Versuch zur Synthese des Komplexes **Ru1** in DMF: i) 0.5 Äq. RuCl_3 , AgBF_4 , Aceton, ii) DMF, $150\text{ }^\circ\text{C}$, iii) NH_4PF_6 (aq).

Der Komplex **Ru1** konnte nach der in Schema 33 dargestellten Umsetzung nicht isoliert werden. Es wurden lediglich Zersetzungsprodukte unbekannter Zusammensetzung isoliert. Dabei konnten im ^1H -NMR-Spektrum Terpyridin- und Kronenether-Signale festgestellt werden, jedoch auch zusätzliche Signale, die auf Nebenreaktionen bei der Komplexbildung deuten.

Der Einsatz von Liganden mit Strukturelementen, die empfindlich gegenüber harschen Reaktionsbedingungen sind, wie beispielsweise Dreifachbindungen, erfordert mildere Bedingungen.^[152-153] Eine der mildesten Methoden zur Synthese homoleptischer *bis*-Terpyridin-Ru(II)-Komplexe bietet den Einsatz von $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$. Dabei liegt das Ruthenium bereits in

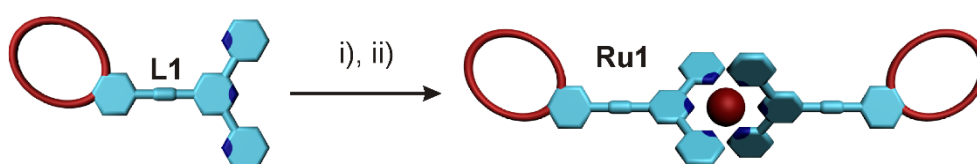
der Oxidationsstufe +2 vor, wodurch der Einsatz von Reduktionsmitteln nicht erforderlich ist. Des Weiteren können die relativ schwach gebundenen DMSO Liganden durch Terpyridinliganden ohne große Energiezufuhr ausgetauscht werden.

$\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ kann auf einfachem Wege aus RuCl_3 dargestellt werden. Dazu wurde RuCl_3 in DMSO unter Argon bei $170\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, bis eine Gelbfärbung auftrat. Nach dem Ausfällen mit Aceton konnte der Komplex durch Filtration erhalten werden (Schema 34).



Schema 34. Synthese von $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$.

Eine effektive Synthese von *bis*-Terpyridin-Ru(II)-Komplexen, bei welcher *push-pull*-Liganden mit einem Ethinyl-Spacer eingesetzt wurden, wurde von SIEBERT *et al.* berichtet.^[154] Hierbei wurden zwei Äquivalente eines Liganden mit $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ in Ethanol bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt. Die Umsetzung des Liganden **L1** mit $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ in Ethanol bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ lieferte den gewünschten divalenten Komplex **Ru1**. Der Komplex kann aufgrund seiner hohen Stabilität säulenchromatographisch (SiO_2 , $\text{MeCN}:\text{H}_2\text{O}:\text{ges.KNO}_3$ 7:1:1) gereinigt werden, wobei das isolierte Produkt zunächst als Nitratsalz vorlag. Für eine bessere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, wurde der Komplex in ein Hexafluorophosphatsalz überführt. Dazu wurde zum im MeCN-Wasser-Gemisch gelösten Nitrat-Komplex eine gesättigte Ammoniumhexafluorophosphatlösung gegeben, bis **Ru1** vollständig ausfiel. **Ru1** wurde mit einer Ausbeute von 48% erhalten.



Schema 35: Synthese von **Ru1**: i) 0.5 Äq. $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$, EtOH, $80\text{ }^\circ\text{C}$, ii) NH_4PF_6 (aq), 48%.

Das in Abbildung 31 gezeigte $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **Ru1** weist die für eine Komplexbildung charakteristischen Verschiebungen der Terpyridin-Signale auf. Die Zuordnung der Terpyridin-Signale wird im Folgenden wie in Abbildung 31 definiert fortgeführt.

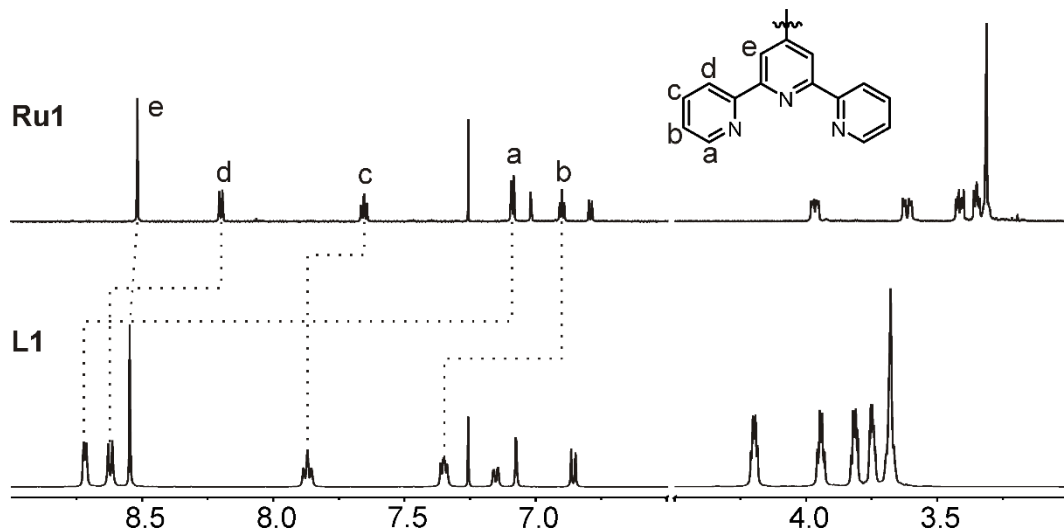


Abbildung 31: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Liganden **L1** und des Komplexes **Ru1** in CDCl_3 .

Besonders stark ist die Verschiebung der *a*-Protonen des Terpyridins ($\Delta\delta = 1.6$ ppm), die sich nach der Komplexbildung über der mittleren Pyridineinheit des zweiten Terpyridins befinden und somit durch den Ringstromeffekt eine starke Hochfeldverschiebung erfahren (Abbildung 32). Die restlichen Protonen weisen ebenfalls eine Verschiebung auf, die jedoch nicht ganz so drastisch ausfällt. Ein Grund dafür ist die Ausbildung der koordinativen Bindungen sowie die Änderung der chemischen Umgebung, da die Terpyridinliganden im ungebundenen Zustand eine *transoidale* Konformation aufweisen. Die *e*-Protonen beispielsweise weisen kaum eine

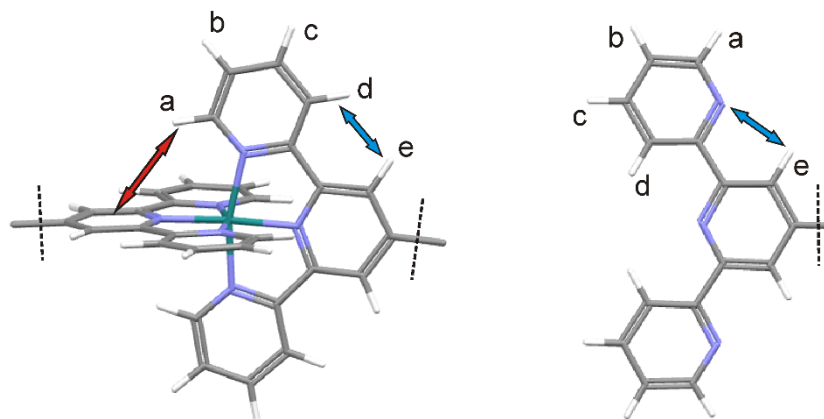


Abbildung 32: MM3-geometrieoptimierte Strukturen eines *bis*-Terpyridin-Ru(II)-Komplexes sowie eines freien Liganden.

Verschiebung auf. Hierbei neutralisieren sich die Tieffeldverschiebung, hervorgerufen durch den Wechsel von der *transoidalen* zur *cisoidalen* Konformation, und die durch die Komplexbildung hervorgerufene Hochfeldverschiebung.

Das ESI-FTICR-Massenspektrum in Abbildung 33 zeigt nur das Signal für den zweifach positiv geladenen Komplex **Ru1**, das berechnete Isotopenmuster stimmt mit dem gemessenen überein. Es werden keine Zersetzungs- oder Dissoziationsprodukte bei der Ionisierung festgestellt.

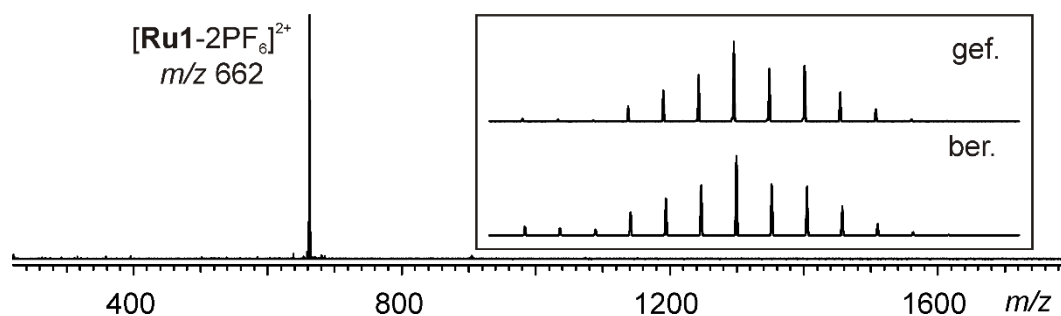
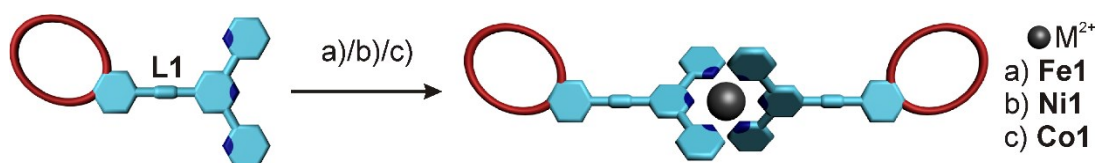


Abbildung 33: ESI-FTICR-Massenspektrum mit Isotopenmuster von **Ru1**.

Noch mildere Bedingungen für die Synthese eines *bis*-Terpyridinkomplexes bietet die Umsetzung eines Terpyridin-Liganden mit *3d*-Übergangsmetallsalzen, da diese eine noch niedrigere Aktivierungsbarriere für die Komplexbildung aufweisen. Dazu wurde der Ligand **L1** mit verschiedenen *3d*-Übergangsmetallsalzen umgesetzt, wobei der in DCM gelöste **C7**-substituierte Ligand **L1** (2 Äq.) bei Raumtemperatur mit dem entsprechenden Übergangsmetallsalz (1 Äq.) versetzt wurde. Es wurden jeweils drei Reaktionsmischungen angefertigt, welche 15 min im Ultraschallbad behandelt, 30 min gerührt oder 30 min geschüttelt wurden.

Als Übergangsmetallsalze wurden Hexaaqua-Komplexe von zweifach geladenen Metallionen mit jeweils einer oktaedrischen Koordinationssphäre verwendet. Der Vorteil hierbei ist die schwache Koordination des Sauerstoffs am Metallion, wodurch sehr milde Reaktionsbedingungen ausreichen, um einen Ligandenaustausch vornehmen zu können. Die Hexaaqua-Komplexe wurden als Tetrafluoroboratsalze eingesetzt. Zum einen sind dies nicht koordinierende (bzw. nur sehr schwach koordinierende) Anionen, die bei der Besetzung der Koordinationssphäre nicht interagieren, zum anderen erhält man als Tetrafluoroboratsalze sehr gut in organischen Lösungsmitteln lösliche *bis*-Terpyridinkomplexe.

Die *3d*-Übergangsmetallkomplexe wurden nach Abschluss der Reaktion mit Diethylether ausgefällt und mit Diethylether und Hexan gewaschen. **Fe1**, **Ni1** und **Co1** konnten mit einer quantitativen Ausbeute erhalten werden.



Schema 36: Synthese der 3d-Übergangsmetallkomplexe **Fe1**, **Ni1** und **Co1**: a) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$; b) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$; c) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$, DCM:MeCN (9:1), RT, quant.

Aufgrund der paramagnetischen 3d-Übergangsmetallkomplexe **Ni1** und **Co1** konnten keine aussagekräftigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufgenommen werden, es wurden sehr stark verbreiterte Signale festgestellt, jedoch mit den erwarteten typischen Verschiebungen der Terpyridin-Protonen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des diamagnetischen **Fe1** weist die erwarteten Verschiebungen der Signale der Terpyridin-Protonen auf (Abbildung 34).

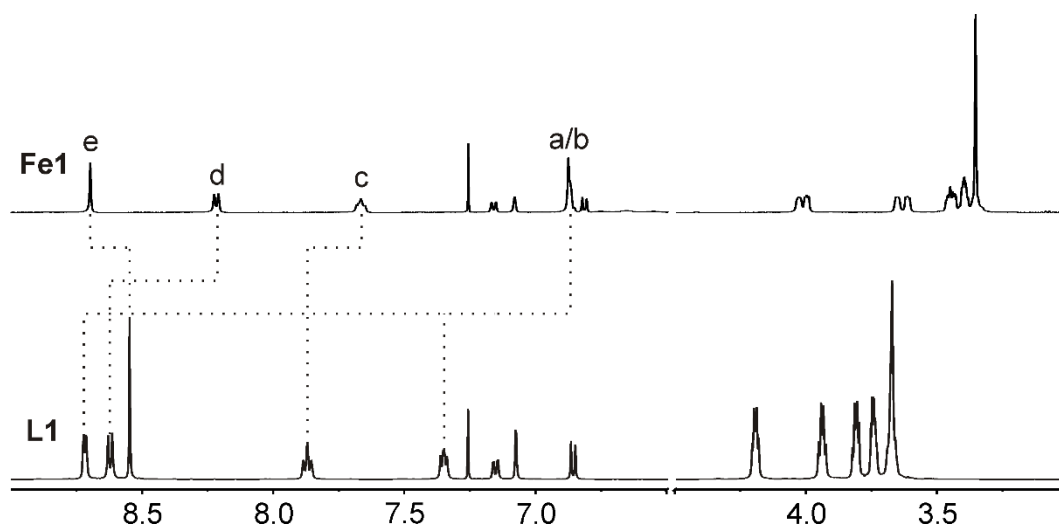


Abbildung 34. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (700 MHz, 298 K, CDCl_3) des Liganden **L1** und des Komplexes **Fe1**.

Die ESI-FTICR Massenspektren der divalenten Wirt-Moleküle **Ni1**, **Co1** und **Fe1** zeigen nur einen Peak für den zweifach geladenen Komplex, die berechneten Isotopenmuster der zweifach geladenen 3d-Übergangsmetallkomplexe stimmen sehr gut mit den gemessenen überein. Es wurden keine Zersetzungs- oder Dissoziationsprodukte und auch kein freier Ligand **L1** im Massenspektrum festgestellt, was auf quantitative Ausbeuten bei der Darstellung hindeutet. Es wurden zusätzlich UV/Vis-Spektren der Komplexe aufgenommen, mit den für die Komplexbildung erwarteten Bandenverschiebungen. Im Fall von **Fe1** liegt eine für den bis-Terpyridinkomplex typische MLCT-Bande vor.

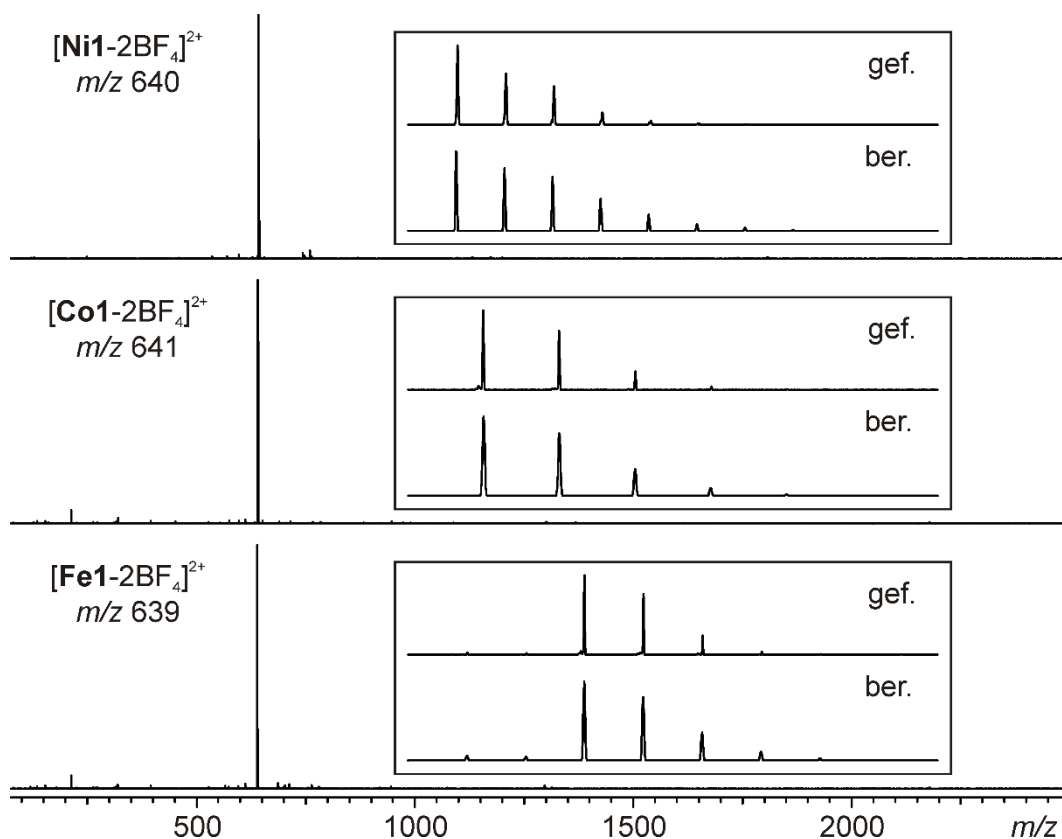
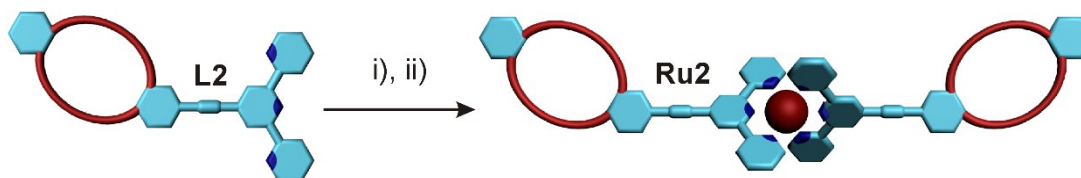


Abbildung 35: ESI-FTICR-Massenspektren der DCM:MeCN (4:1) Lösungen der Komplexe **Ni1**, **Co1** und **Fe1** mit den zugehörigen Isotopenmustern.

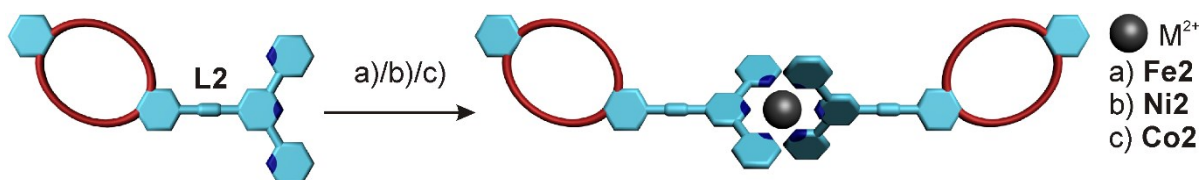
Die Synthese des analogen **C8**-substituierten divalenten Ru(II)-Komplexes **Ru2** durch Koordination von **L2** an Ru(DMSO)₄Cl₂ in Schema 37 wurde entsprechend den in Schema 35 gezeigten Reaktionsbedingungen durchgeführt. Die Ausbeute bezieht sich wiederum auf den nach einer Säulenchromatographie sowie nach dem Ionenaustausch erhaltenen analysenreinen divalenten Komplex **Ru2**.



Schema 37: Synthese von **Ru2**: i) 0.5 Äq. Ru(DMSO)₄Cl₂, EtOH, 80 °C, ii) NH₄PF₆ (aq), 51%.

Die Synthese der 3d-Übergangsmetallkomplexe **Ni2**, **Co2** und **Fe2** aus **L2** und den Hexaaqua-Komplexen zweifach geladener Metallionen wurde analog zur Synthese **C7**-substituierter

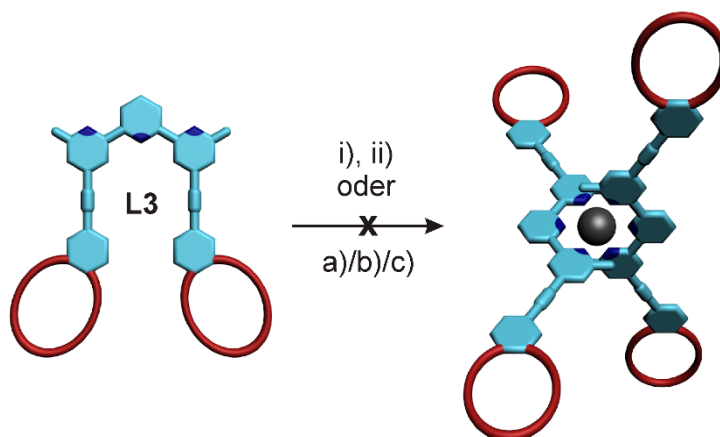
divalenter Komplexe durchgeführt (Schema 38). Hierbei wurden **L2** mit den jeweiligen Hexaaqua-Komplexen für den Ligandenaustausch im Ultraschallbad behandelt. Die ESI-FTICR-Massenspektren weisen erneut jeweils nur einen Peak für den zweifach geladenen Komplex auf, ohne Hinweise auf eine Zersetzung oder Dissoziation.



Schema 38: Synthese der 3d-Übergangsmetallkomplexe **Ni2**, **Co2** und **Fe2**: a) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$; b) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$; c) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$, DCM/MeCN (9:1), RT, quant.

Der Ligand **L3** dagegen zeigte keinerlei *bis*-Terpyridinkomplexbildung. Es wurden unterschiedliche Reaktionsbedingungen getestet, wobei Metallzentrum, Reaktionszeit, Lösungsmittel und Temperatur variiert wurden (Tabelle 3). Es wurde im Fall von 3d-Übergangsmetallsalzen nach jeweils 10 min, 1 h, 4 h, 1 d, 2 d und 3 d Proben entnommen und massenspektrometrisch sowie mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Es konnten keine 3d-Übergangsmetallkomplexe festgestellt werden. Lediglich der freie Ligand **L3** konnte nachgewiesen werden, aber keine Dissoziationsprodukte, die auf eine *bis*-Terpyridinkomplexbildung hindeuten würden, wurden entdeckt. Außerdem konnten mit UV-Spektroskopie keine typischen Bandenverschiebungen beobachtet werden.

Beim Einsatz von $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$ konnte ebenfalls kein Produkt festgestellt werden, wobei hier auch harschere Reaktionsbedingungen getestet wurden, die jedoch lediglich zu



Schema 39: Versuche zur Synthese von tetravalenten Komplexen **Ni3**, **Co3**, **Fe3** und **Ru3**. a) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$; b) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$; c) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$, LM, T, i) 0.5 Äq. $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$, LM, T, ii) NH_4PF_6 (aq).

Zersetzungsprodukten geführt haben. Nach zwei Tagen konnten in EtOH und MeCN Spuren des einfach geladenen *mono*-Terpyridinkomplexes mit einem Chlorid und zwei DMSO-Liganden festgestellt werden. Der Einsatz von AgBF₄ zeigte ebenfalls nicht den erhofften Effekt, es wurden lediglich Zersetzungsprodukte erhalten. Die Variation der Bedingungen ist in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Variation der Bedingungen zur Synthese eines tetravalenten Wirts aus **L3**.

Ligand	Metallion	Zeit	Temperatur	LM
L3	[M(H ₂ O) ₆](BF ₄) ₂	10 min - 3 d	RT	DCM:MeCN (9:1)
L3	[M(H ₂ O) ₆](BF ₄) ₂	10 min - 3 d	60 °C	MeOH
L3	[M(H ₂ O) ₆](BF ₄) ₂	10 min - 3 d	80 °C	MeCN
L3	[M(H ₂ O) ₆](BF ₄) ₂	10 min - 3 d	80 °C	EtOH
L3	[Ru(DMSO) ₄ Cl ₂]	1 d - 7 d	80 °C	MeCN
L3	[Ru(DMSO) ₄ Cl ₂]	1 d - 7 d	80 °C	EtOH
L3	[Ru(DMSO) ₄ Cl ₂]	1 d - 7 d	80 °C	DMF
L3	[Ru(DMSO) ₄ Cl ₂]*	1 d - 7 d	80 °C	DMF
L3	[Ru(DMSO) ₄ Cl ₂]	1 d - 7 d	150 °C	DMF

M = Ni, Co, Fe, * Zusatz von 2 Äq. AgBF₄ zum Ausfällen der Chlorid-Liganden.

Eine MM3-Kraftfeldrechnung des *bis*-Terpyridinkomplexes **Ru3** lieferte die in Abbildung 36 gezeigte Struktur. Die Tatsache jedoch, dass die Bildung jeglicher *bis*-Terpyridinkomplexe nicht nachgewiesen werden konnte, lässt eine zu hohe sterische Hinderung vermuten, die durch die Methylgruppen in 6- und 6"-Positionen hervorgerufen wird.

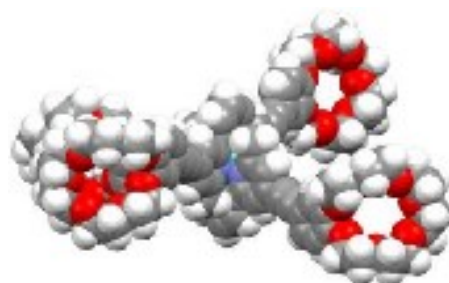
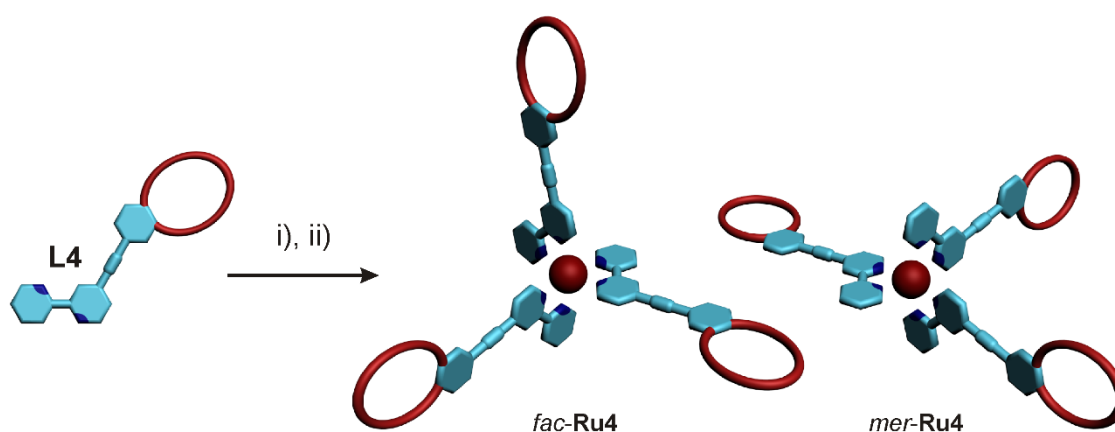


Abbildung 36: MM3-Kraftfeld-optimierte Struktur von **Ru3**.

Bei der Synthese des Terpyridins **TP2** spielen die Methylgruppen in 6- und 6"-Positionen eine entscheidende Rolle, da sie bei der Synthese des *bis*-β-Ketoenamids das Zwischenprodukt

stabilisieren, bevor das *bis*- β -Ketoenamid in einer doppelten Cyclokondensation zum Terpyridin **TP2** reagieren kann.^[155] Das Fehlen der Methylgruppen führt nicht zur Bildung des *bis*- β -Ketoenamids. Da eine Synthese des Terpyridins **TP2** ohne die Methylgruppen in 6- und 6''-Positionen auf diesem Wege nicht möglich ist, wurde die Synthese dieses homoleptischen tetravalenten Wirts nicht weiter verfolgt. Mit dem Einsatz sterisch weniger anspruchsvoller Liganden sollte die Synthese heteroleptischer Komplexe möglich sein, dies wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls nicht weiter verfolgt.

Als nächstes wurden trivalente **C7**- und **C8**-substituierte Komplexe dargestellt und untersucht. Dazu wurde zunächst der Bipyridin-Ligand **L4** mit $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ analog zu den vorher gezeigten Beispielen umgesetzt (Schema 40). Der Komplex **Ru4** wurde wie erwartet als Gemisch der geometrischen Isomere (*mer* und *fac*) erhalten, wobei das Isomerenverhältnis aus dem Roh-NMR-Spektrum 2:1 (*mer:fac*) ergab. Aufgrund der hohen Stabilität der Komplexe kann eine chromatographische Trennung erfolgen, wobei diese trotz der geringen



Schema 40: Synthese des trivalenten Ru(II)-Komplexes **Ru4**: i) 0.33 Äq. $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$, EtOH, 80 °C; ii) NH_4PF_6 (aq), 7% (*fac*), 38% (*mer*).

Polaritätsunterschiede erfolgreich durchgeführt werden konnte. *mer-Ru4* wurde mit einer Ausbeute von 38% analysenrein erhalten, während *fac-Ru4* lediglich mit 7% erhalten wurde. Aufgrund des Trennproblems wurde ein großer Teil nach der Chromatographie als Isomeregemisch erhalten.

Beide Isomere zeigten vor dem Ionenaustausch eine gute Löslichkeit in DCM als Chlorid. Nach dem Ionenaustausch wurden in CDCl_3 stark verbreiterte Signale im $^1\text{H-NMR}$ beobachtet, was auf eine Aggregation der Wirt-Komplexe hindeutet. Nach Zugabe von CD_3CN , bis zu einem Verhältnis von 4:1 ($\text{CDCl}_3:\text{CD}_3\text{CN}$), konnten erneut scharfe Protonensignale beobachtet werden (Abbildung 37). Das C_3 -symmetrische *fac-Ru4* weist nur einen Signalsatz auf, wobei

die Zuordnung der Protonensignale eindeutig vorgenommen werden kann. Aufgrund der C_1 -Symmetrie von *mer-Ru4* liefern die Liganden drei Signalsätze, welche jedoch für die meisten Protonensignale aufgrund nur geringer Verschiebungen eine Überlagerung zum Multipllett verursachen und nicht eindeutig unterscheidbar sind. Lediglich das Signal für die a- und a'-Protonen zeigt eine deutliche Aufspaltung. Hierbei kann man eine Integralverteilung von 2:1 beobachten, wobei vermutlich die Protonensignale der "äußeren" (*trans*-) Liganden zu einem Signal zusammenfallen, während das Protonensignal des "inneren" (*cis*-) Liganden ein separates Signal liefert. Die Überlagerung dreier Signalsätze kann am Beispiel von a'-Protonen am besten nachvollzogen werden. Hier sieht man neben einem Duplett mit dem Integral von 1 die Überlagerung zweier Dupletts zu einem Triplett, was tatsächlich auf drei inäquivalente Liganden hindeutet.

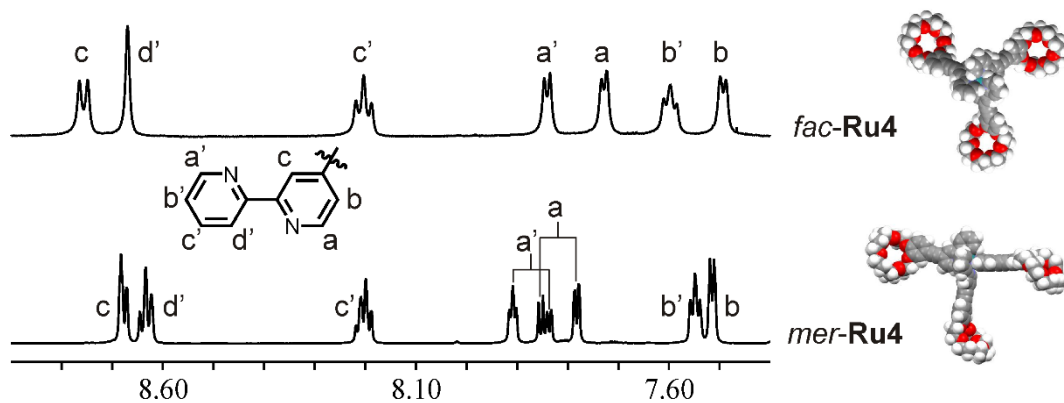


Abbildung 37: $^1\text{H-NMR}$ Spektren (500 MHz, 298 K, CD_3CN) der Wirte *fac-Ru4* und *mer-Ru4* mit den dazugehörigen MM3 Kraftfeld optimierten Strukturen.

Das Massenspektrum beider Isomere liefert lediglich einen Peak für den zweifach geladenen Komplex ohne Peaks für Fragmente oder Nebenprodukte (Abbildung 38).

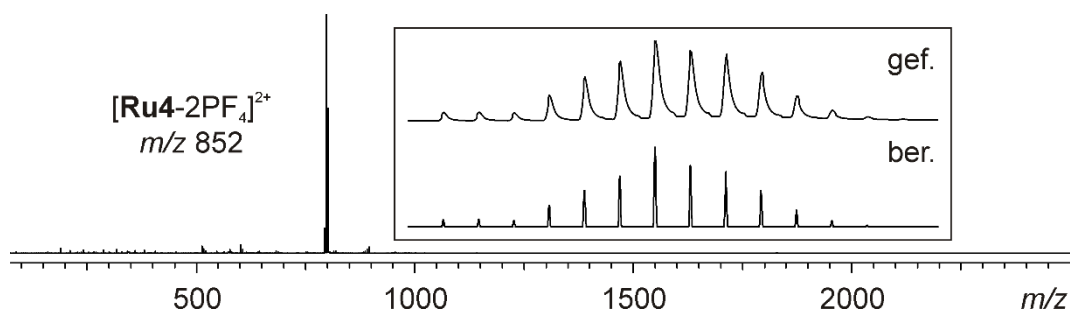
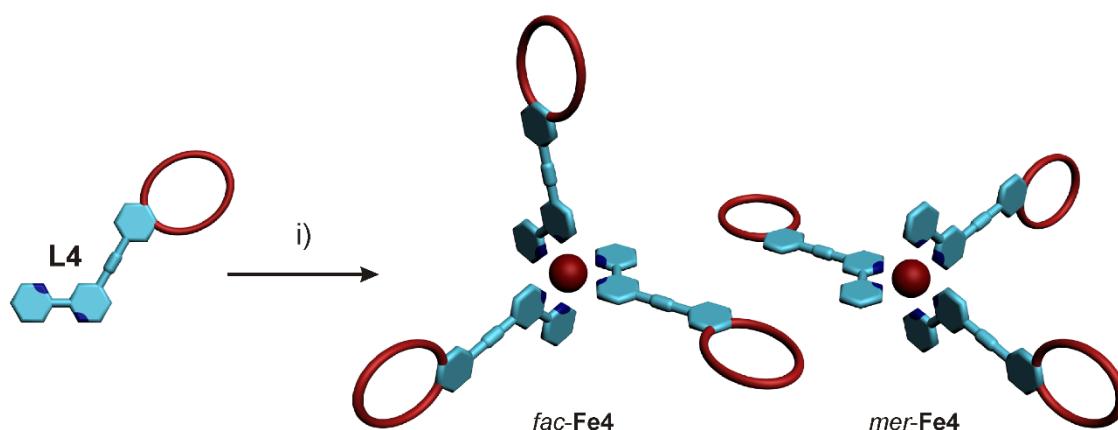


Abbildung 38: ESI-TOF-Massenspektrum der MeCN-Lösung von **Ru4** mit Isotopenmuster.

Da die Koordination der Liganden an Ni(II)-, Co(II)- und Fe(II)-Ionen ähnliche Ergebnisse zeigte, werden die folgenden Metall-Komplexe exemplarisch auf Fe(II)-Komplexe beschränkt. Die Umsetzung von **L4** mit $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$ liefert **Fe4** als ein 2:1-Isomerengemisch von *mer-Fe4* und *fac-Fe4* in quantitativer Ausbeute (Schema 41). Eine chromatographische Trennung



Schema 41: Synthese des trivalenten Fe(II)-Komplexes **Fe4**: i) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$, DCM/MeCN (9:1), RT, quant.

ist aufgrund der geringeren Stabilität des Komplexes nicht möglich, da die beiden Isomere infolge des Ligandenaustausches im dynamischen Gleichgewicht stehen. Abbildung 39 zeigt das ESI-FTICR-Massenspektrum von **Fe4**, wobei nur der Peak für den zweifach geladenen Komplex zu sehen ist. Es kann keine Unterscheidung der Isomere getroffen werden. Eine Möglichkeit zur Unterscheidung der Isomere in der Gasphase bietet die Ionen-Mobilitäts-Spektrometrie (IMS). Hierbei können Ionen gleicher Masse und Ladung, die jedoch einen unterschiedlichen geometrischen Aufbau aufweisen, durch Kollisionen mit einem Drift-Gas nach ihren Stoßquerschnitten getrennt werden. Voraussetzung für eine erfolgreiche Trennung ist ein ausreichender Unterschied in den Stoßquerschnitten. IMS-Experimente einer frisch hergestellten Lösung von **Fe4**, bei welcher eine statistische Verteilung von 2:1 (*mer:fac*) der

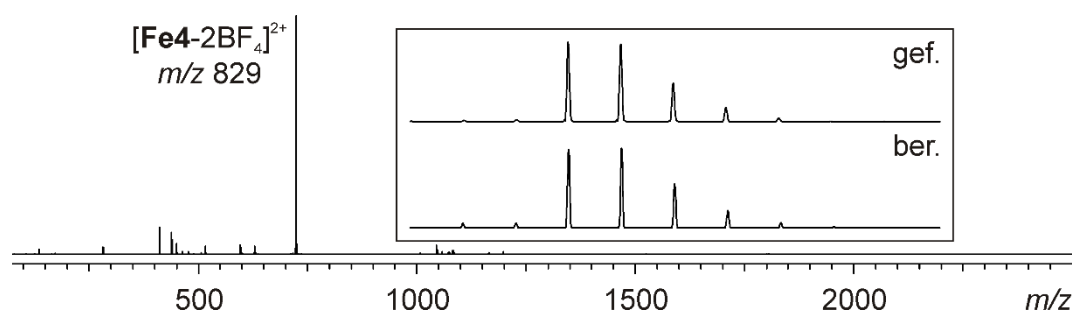
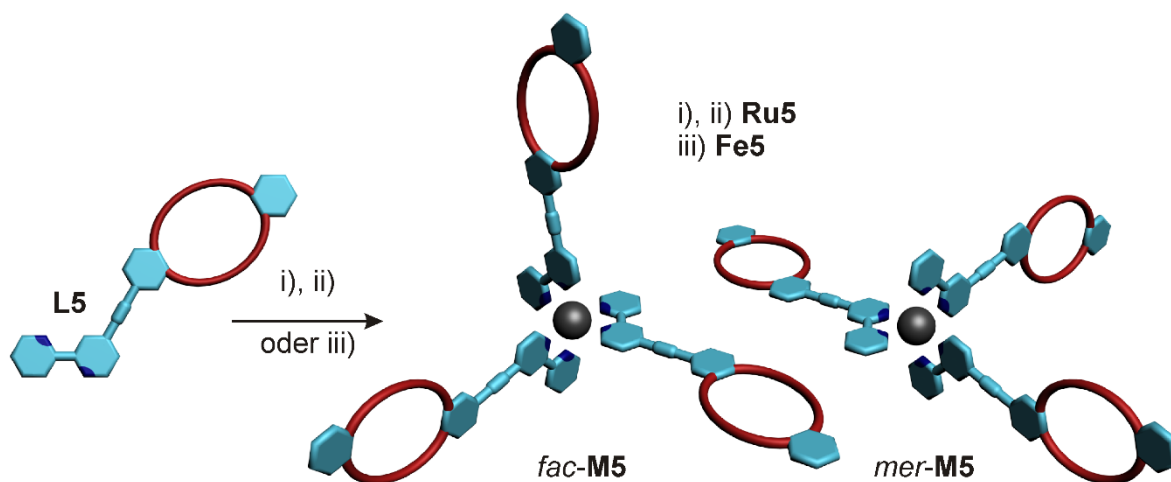


Abbildung 39: ESI-FTICR-Massenspektrum der DCM:MeCN (4:1) Lösung des Isomerengemischs von **Fe4** mit Isotopenmuster.

Isomere zu erwarten ist, zeigten keine Trennung der Isomere in der Driftzelle. Das Kontrollexperiment, die Untersuchung eines 1:1-Gemischs von *fac*-**Ru4** und *mer*-**Ru4**, zeigte ebenfalls keine unterschiedlichen Driftzeiten der Isomere. Als Grund hierfür kann zum einen ein zu kleiner Unterschied in den Stoßquerschnitten der Isomere dienen, zum anderen ist durch die Stöße mit dem Kollisionsgas eine Änderung der Geometrie der Isomere möglich, was eine gemittelte Driftzeit zur Folge hätte.

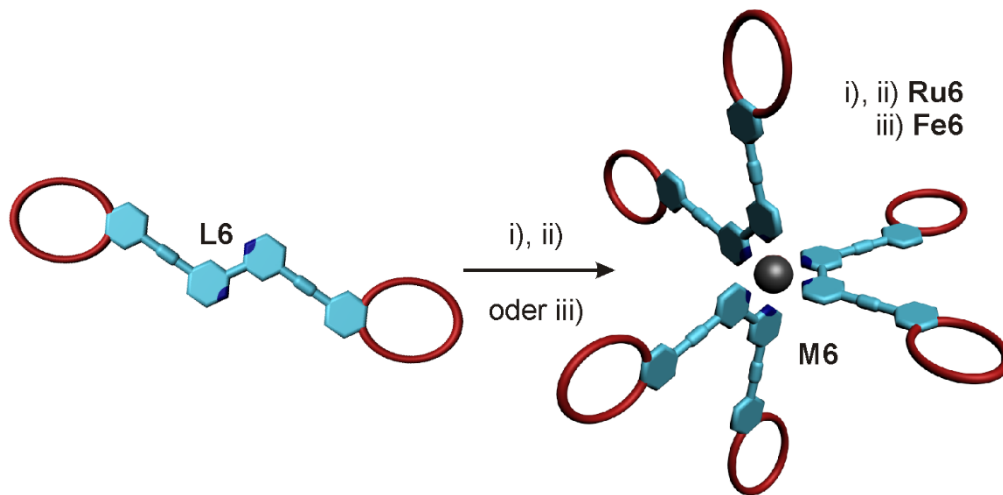
Der trivalente **C8**-substituierte Wirt **Ru5** wurde analog zu **Ru4** dargestellt und die geometrischen Isomere *mer*-**Ru5** und *fac*-**Ru5** entsprechend chromatographisch getrennt (Schema 42). **Ru5** zeigte gleiches NMR-spektroskopisches sowie massenspektrometrisches Verhalten wie der **C7**-substituierte trivalente Wirt **Ru4**. Die Isomere konnten aufgrund ihrer Symmetrie mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, jedoch nicht massenspektrometrisch (IMS), unterschieden werden. Die Synthese des Isomerengemischs von **Fe5** konnte ebenfalls in quantitativer Ausbeute erhalten werden, aufgrund des Ligandenaustauschs konnten die Isomere jedoch nicht chromatographisch getrennt werden.



Schema 42: Synthese des trivalenten Ru(II)-Komplexes **Ru5**: i) 0.33 Äq. Ru(DMSO)₄Cl₂, EtOH, 80 °C; ii) NH₄PF₆ (aq), 10% (*fac*), 35% (*mer*); und des trivalenten Fe(II)-Komplexes **Fe4**: iii) [Fe(H₂O)₆](BF₄)₂, DCM/MeCN (9:1), RT, quant.

Der Vorteil der kinetisch inerten Wirte **Ru4** und **Ru5** besteht in der Unterscheidbarkeit und Trennbarkeit der Isomere, wodurch man unterschiedlich angeordnete Wirteinheiten des trivalenten Wirts erhält. Auf der anderen Seite liegen die trivalenten Wirte **Fe4** und **Fe5** zwar zunächst als nicht trennbares Isomerengemisch vor, bieten jedoch aufgrund der Dynamik des Ligandenaustauschs eine Möglichkeit das Gleichgewicht, beispielsweise durch den Einsatz eines geeigneten Gasts, gezielt zur Seite eines gewünschten Isomers zu verschieben.

Der pseudooktaedrische hexavalente Wirt **Ru6** wurde nach der Umsetzung des Liganden **L6** mit $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ in Ethanol erhalten (Schema 43). Nach einer chromatographischen Trennung ist der hexavalente Wirt **Ru6** als Chlorid sehr gut in DCM und Chloroform löslich und



Schema 43: Synthese des hexavalenten Ru(II)-Komplexes **Ru6**: i) 0.33 Äq. $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$, EtOH, 80 °C; ii) NH_4PF_6 (aq), 68%; und des hexavalenten Fe(II)-Komplexes **Fe6**: iii) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$, DCM/MeCN (9:1), RT, quant.

zeigt ein klares Spektrum. Nach einem Ionenaustausch zum Hexafluorophosphat erhält man **Ru6** mit einer Gesamtausbeute von 68%. Nach dem Ionenaustausch erfolgt eine Verbreiterung der NMR-Signale in CDCl_3 , was auf ein Aggregieren der Wirt-Komplexe in unpolaren Lösungsmitteln hindeutet. Durch Zugabe von CD_3CN zur CDCl_3 -Lösung des Komplexes können ab einem Verhältnis von 4:1 ($\text{CDCl}_3:\text{CD}_3\text{CN}$) erneut scharfe NMR-Signale des hexavalenten Wirts beobachtet werden. Abbildung 40 zeigt wie erwartet nur einen

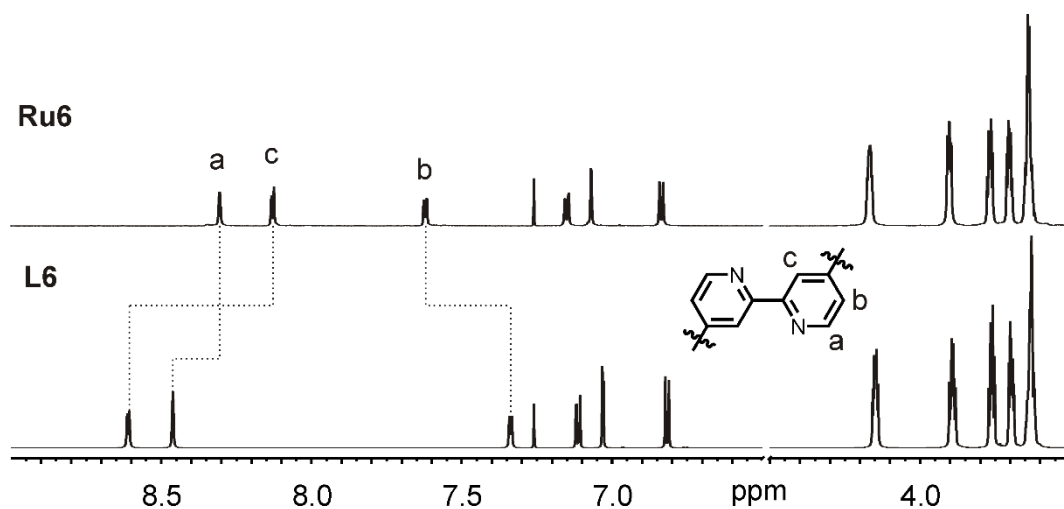


Abbildung 40: ^1H -NMR-Spektren (700 MHz, 298 K, CDCl_3) des Liganden **L6** und des Komplexes **Ru6**.

Signalsatz mit den für die Komplexbildung typischen Verschiebungen der Signale der Bipyridin-Protonen.

Das ESI-FTICR-Massenspektrum von **Ru6** zeigt wiederum nur Peaks für den intakten hexavalenten Komplex ohne Anzeichen für Zersetzungs- oder Nebenprodukte (Abbildung 41). Das Isotopenmuster stimmt mit dem berechneten überein.

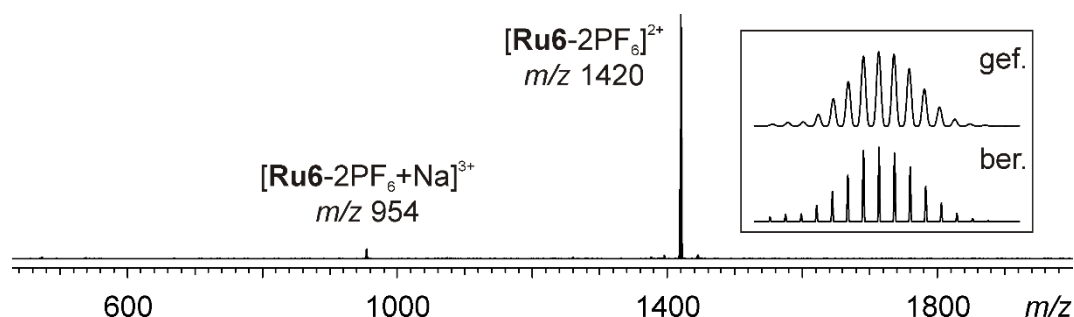


Abbildung 41: ESI-FTICR-Massenspektrum der MeCN-Lösung von **Ru6** mit Isotopenmuster.

Der pseudooktaedrische **C7**-substituierte hexavalente Wirt **Fe6** konnte analog zu den trivalenten *tris*Bipyridin-Komplexen nach der Umsetzung von **L6** mit $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$ in quantitativer Ausbeute erhalten werden. Das ESI-FTICR-Massenspektrum zeigt wiederum den Peak für den zweifach positiv geladenen intakten Komplex (Abbildung 42).

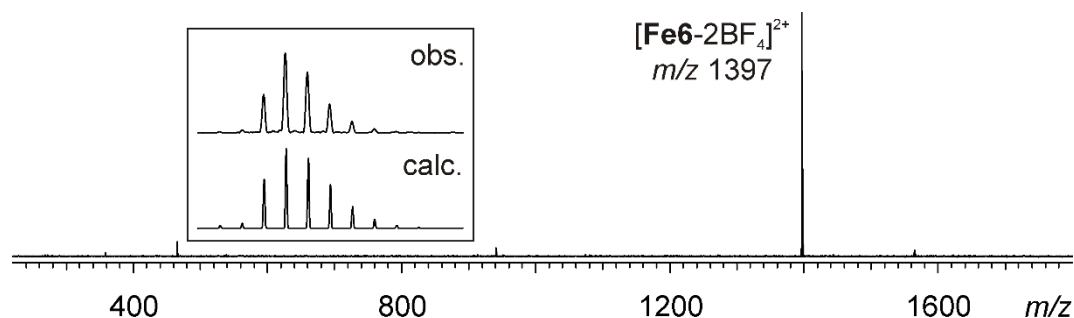
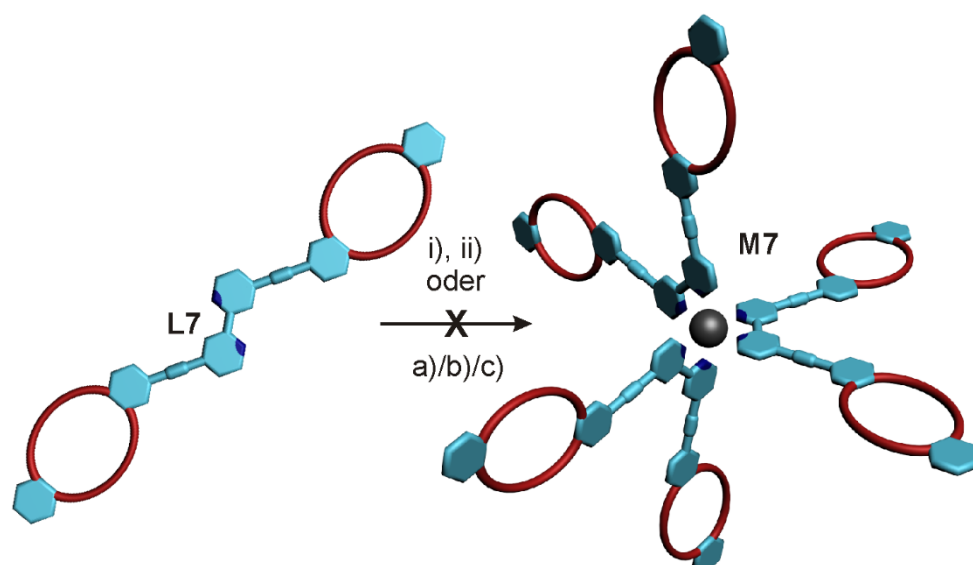


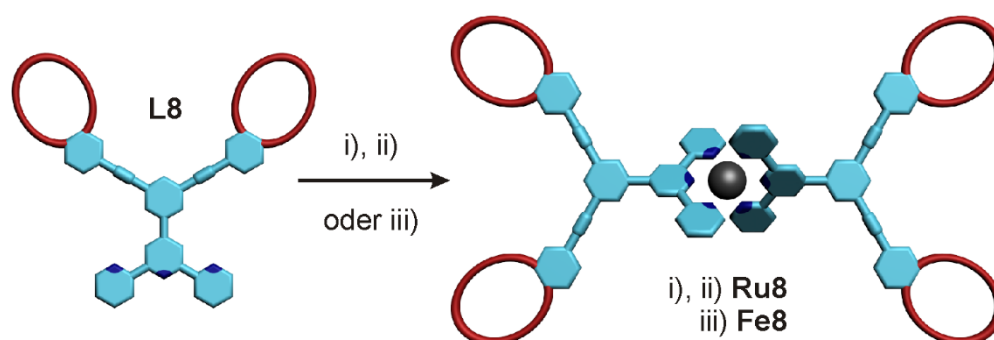
Abbildung 42: ESI-FTICR-Massenspektrum der DCM:MeCN (4:1) Lösung von **Fe6** mit Isotopenmuster

Die **C8**-substituierten analogen hexavalenten Wirte **M7** konnten weder als Ru(II)- noch als 3d-Übergangsmetallkomplexe (**Fe7**, **Ni7** oder **Co7**) nach der Umsetzung mit den dazugehörigen Metallsalzen dargestellt werden (Schema 44). In allen Fällen wurde lediglich der freie Ligand zurückgewonnen, ohne Anzeichen auf eine Komplexbildung. Dieser Sachverhalt ist vermutlich auf die sehr schlechte Löslichkeit des Liganden zurückzuführen.



Schema 44: Versuche zur Synthese von hexavalenten Komplexen **Ni7**, **Co7**, **Fe7** und **Ru7**: i) 0.5 Äq. Ru(DMSO)₄Cl₂, LM, T, ii) NH₄PF₆ (aq). a) [Fe(H₂O)₆](BF₄)₂; b) [Ni(H₂O)₆](BF₄)₂; c) [Co(H₂O)₆](BF₄)₂, LM, T.

Als nächstes sollten tetravalente Wirte unterschiedlicher Größen mit einer planaren Ausrichtung der Kronenethereinheiten dargestellt werden. Dazu wurde zunächst durch Umsetzung von **L8** mit Ru(DMSO)₄Cl₂ der kürzere **C7**-substituierte tetravalente Ru(II)-Komplex **Ru8** dargestellt (Schema 45). Nach einer chromatographischen Trennung und



Schema 45: Synthese des tetravalenten Ru(II)-Komplexes **Ru8**: i) 0.33 Äq. Ru(DMSO)₄Cl₂, EtOH, 80 °C; ii) NH₄PF₆ (aq), 62%; und des tetravalenten Fe(II)-Komplexes **Fe8**: iii) [Fe(H₂O)₆](BF₄)₂, DCM/MeCN (9:1), RT, quant.

Ionenautausch konnte **Ru8** mit einer Ausbeute von 62% isoliert werden. Der Komplex ist sehr gut in DCM und Chloroform löslich, zeigt jedoch im NMR verbreiterte Signale, was auf ein Aggregieren der Komplexe hindeutet. Die Erhöhung der Polarität durch die Zugabe von Acetonitril zur CDCl₃-Lösung des Komplexes **Ru8** liefert ab einem Verhältnis von 4:1 (CDCl₃:CD₃CN) erneut scharfe Signale. Der Komplex weist die für eine Komplexbildung typischen Verschiebungen der Signale der Terpyridin-Protonen auf (Abbildung 43a).

Abbildung 43b zeigt das ESI-TOF-Massenspektrum von **Ru8**. Hierbei sind nur Peaks für den intakten tetravalenten Komplex zu beobachten.

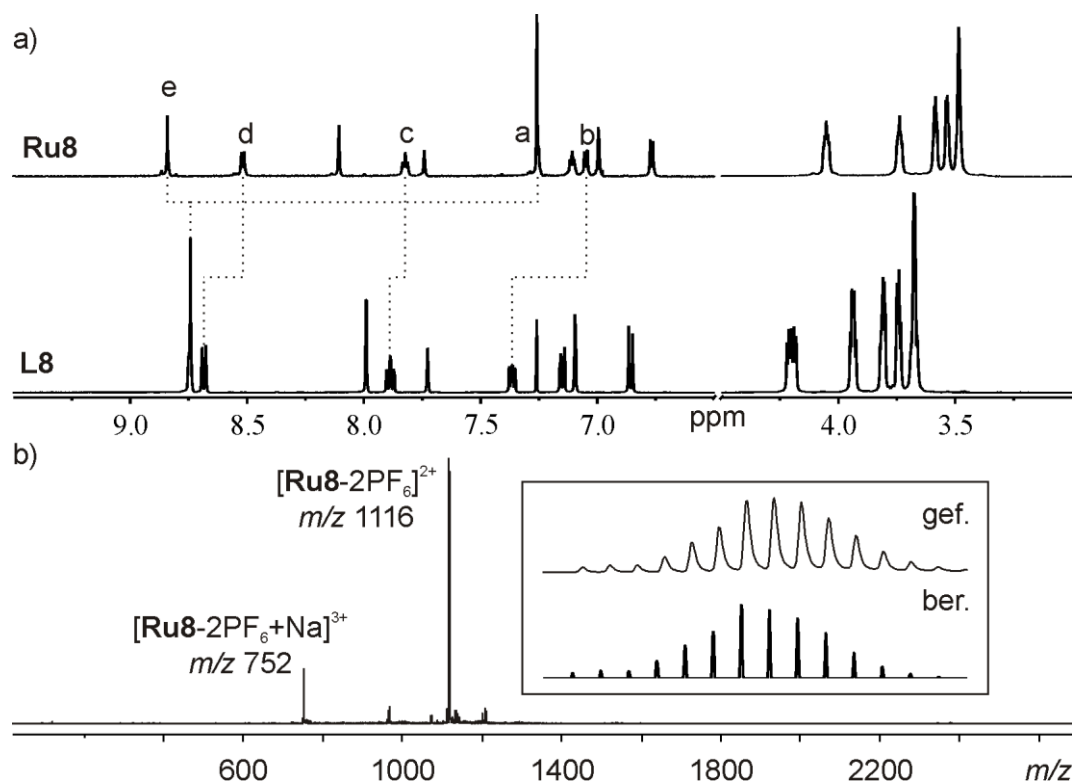


Abbildung 43: a) ¹H-NMR-Spektren (700 MHz, 298 K, CDCl₃:CD₃CN 4:1) des Liganden **L8** und des Komplexes **Ru8**; b) ESI-TOF-Massenspektrum der MeCN-Lösung von **Ru8** mit Isotopenmuster.

Der tetravalente Fe(II)-Komplex **Fe8** wurde durch Zusammenführen von **L8** und [Fe(H₂O)₆](BF₄)₂ in einer DCM:MeCN (9:1) Lösung und anschließender fünfzehnminütiger Ultraschallbehandlung bei RT mit quantitativer Ausbeute erhalten (Schema 45). Abbildung 44 zeigt das ESI-FTICR-Massenspektrum von **Fe8**, wobei nur der Peak für den zweifach positiv geladenen Komplex zu beobachten ist. Es wurden keine Zersetzungsprodukte festgestellt.

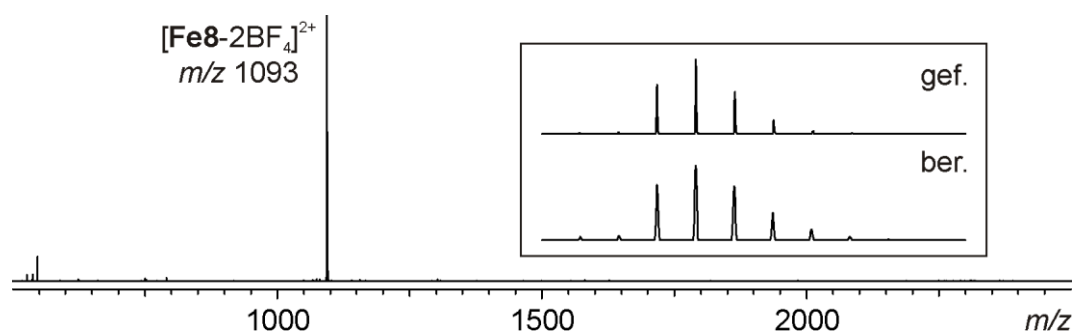


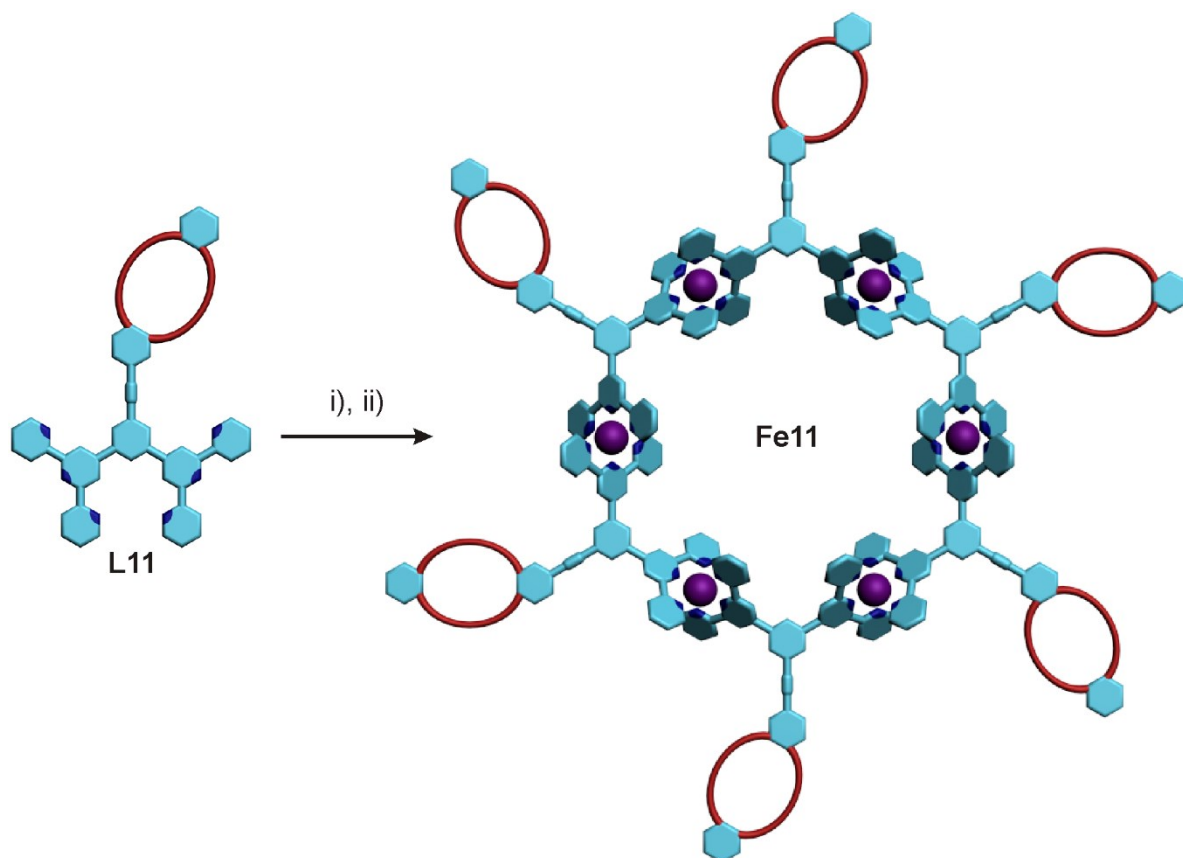
Abbildung 44: ESI-FTICR-Massenspektrum der DCM:MeCN (4:1) Lösung von **Fe8** mit Isotopenmuster.

Der **C8**-substituierte tetravalente Fe(II)-Komplex **Fe9** ohne Ethinyl-*Spacer* zwischen dem Terpyridin-Liganden und der 1,3,5-substituierten Phenylgruppe wurde analog zu **Fe8** nach der Umsetzung von **L9** und $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$ in einer DCM:MeCN (9:1) Lösung mit quantitativer Ausbeute erhalten. Die gleichen Ergebnisse wurden auch für die tetravalenten **C7**- und **C8**-substituierten Wirte mit Ethinyl-*Spacer* zwischen dem Terpyridinliganden und der zentralen Phenylgruppe (**Fe12** und **Fe13**) erzielt. Somit erhält man effizient tetravalente Wirte unterschiedlicher Größe mit komplementären Kronenether-Bindungsstellen.

Die Darstellung hexavalenter hexanuclearer reifenähnlicher Wirte wurde exemplarisch an Beispielen von **Fe11** und **Fe14** durchgeführt, sodass zwei Wirte unterschiedlicher Größen und mit unterschiedlichen Kronenether-Bindungsstellen erhalten wurden. Da sich bei der Koordination von *bis*-Terpyridin-Liganden mit einem Bindungswinkel von 120° zwischen den Terpyridineinheiten an Metallionen zahlreiche Nebenprodukte wie beispielsweise Oligomere oder Metallomakrozyklen unterschiedlicher Ringgrößen bilden können, ist es wichtig, die bislang gewählten Reaktionsbedingungen dahingehend zu ändern, dass die Nebenprodukte minimiert werden können. Durch Hochverdünnung kann beispielsweise die Oligomerbildung sowie Bildung größerer Metallomakrozyklen reduziert werden. Aufgrund der Reversibilität der Terpyridin-Eisen-Bindungen wird zusätzlich durch das Erhöhen der Reaktionstemperatur und längere Reaktionszeiten das nach dem "*directional-bonding*" Ansatz thermodynamisch stabilere Hexamer bevorzugt gebildet. Da jedoch die Bildung der Nebenprodukte nicht vermeidbar ist, ist eine Aufreinigung des Hexamers erforderlich.

Zur Synthese des Metallomakrozyklus mit dem kleineren Innendurchmesser wurde der Ligand **L11** gewählt, der keine Ethinyl-*Spacer* zwischen dem Terpyridin-Liganden und der 1,3,5-substituierten Phenylgruppe besitzt. Nach einer äquimolaren Umsetzung des Liganden **L11** mit FeCl_2 in einer MeOH:THF (4:1) Lösung bei 60°C konnte der hexavalente Wirt **Fe11** erhalten werden, wobei das Roh-NMR-Spektrum ein leicht verunreinigtes Hauptprodukt aufweist. Nach einer chromatographischen Trennung des Hexamers von den Nebenprodukten wurde der hexavalente Wirt anschließend mit einer gesättigten NH_4PF_6 -Lösung ins Hexafluorophosphatsalz überführt. Das überschüssige NH_4PF_6 wurde durch Waschen mit Wasser sowie eine anschließende Dialyse entfernt. Der hexanucleare hexavalente Wirt **Fe11** wurde mit einer Ausbeute von 67% erhalten.

Die Komplexbildung kann mittels ^1H -NMR-Spektroskopie bestätigt werden, da die Signale der Terpyridin-Protonen die für die Komplexbildung typischen Verschiebungen zeigen. Um die Einheitlichkeit des Hexamers bestätigen zu können, muss nicht nur die Komplexbildung gezeigt werden, welche auch in Oligomeren und Metallomakrozyklen unterschiedlicher Zusammensetzung auftritt, sondern auch die Zusammensetzung des Komplexes.



Schema 46: Synthese des hexavalenten Fe(II)-Komplexes **Fe11** i) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, MeOH:THF (4:1), 60 °C; ii) NH_4PF_6 (aq), 67%.

Dies kann beispielsweise durch die Bestimmung der Größe der Komplexe erfolgen. Eine Möglichkeit zu ihrer Überprüfung bietet die Bestimmung der hydrodynamischen Radien von gelösten bzw. suspendierten Partikeln in einem Lösungsmittel mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS). Hierbei wird ein Laserstrahl in die Lösung bzw. Suspension eingestrahlt und im Anschluss das Streulicht analysiert. Die DLS-Messungen der Lösungen von **Fe11** in unterschiedlichen Lösungsmitteln ergaben jedoch keine auswertbaren Ergebnisse. Es wurden Partikel mit einer breiten Größenverteilung von 0.2 bis 1.2 μm festgestellt, die jedoch weit außerhalb des Größenbereichs des Komplexes **Fe11** liegen. Die große Abweichung ist vermutlich auf die Absorption des Lasers durch die *bis*-Terpyridin-Fe(II)-Komplexe zurückzuführen, was zu verfälschten Ergebnissen führen kann.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung des hydrodynamischen Radius von Molekülen ist die *diffusion-ordered-spectroscopy* (DOSY). Bei DOSY-NMR-Messungen wird durch Anlegen eines Gradienten des Magnetfelds die durch die Diffusion von Molekülen in Lösung hervorgerufene Abnahme von Signalintensitäten messbar. Aus dieser kann der Diffusionskoeffizient der in Lösung vorhandenen Teilchen bestimmt werden. Der

Diffusionskoeffizient ist von der Größe der Moleküle abhängig und kann durch Einsetzen in die Stokes-Einstein-Gleichung (Gleichung 4, D : Diffusionskoeffizient, k_B : Boltzmann Konstante, T : Temperatur, η : Viskosität des Lösungsmittels) zur Berechnung des hydrodynamischen Radius R_H der zu bestimmenden Moleküle verwendet werden.

$$R_H = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D} \quad (4)$$

Die ^1H -DOSY-NMR-Messungen des Hexamers **Fe11** zeigten ein klares Spektrum mit nur einer dominierenden Spezies in Lösung (Abbildung 45a). Der mit Hilfe der Messungen berechnete gemittelte Diffusionskoeffizient beträgt $1.54 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, was einen hydrodynamischen Radius von 3.87 nm ergibt. Theoretische Berechnungen (MM3-Kraftfeld) von **Fe11** liefern einen theoretischen Radius von 2.7 nm (Abbildung 45b).

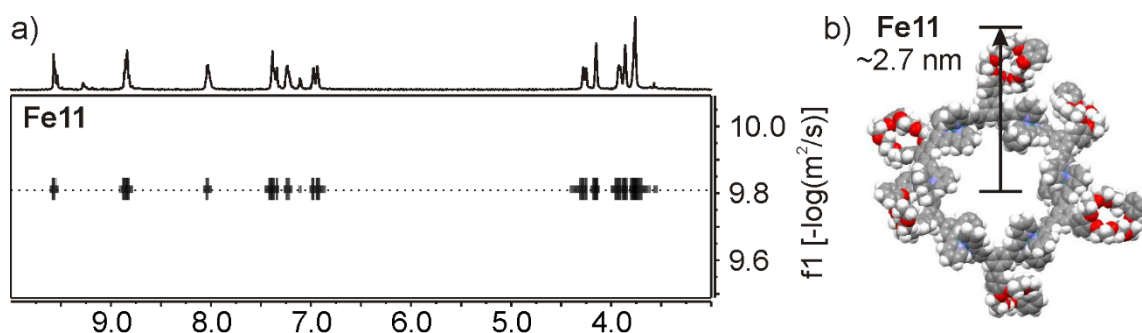


Abbildung 45: ^1H -DOSY-NMR-Spektrum (700 MHz, 300 K, CD_3CN) und b) MM3-Kraftfeld optimierte Struktur und der berechnete Radius des hexavalenten Komplexes **Fe11**.

Der Unterschied zwischen dem durch DOSY-NMR erhaltenen und dem theoretischen Radius kann durch mehrere Faktoren erklärt werden. Eine große Abweichung liefert die Solvathülle, die bei der Berechnung der Struktur nicht berücksichtigt wird und somit der theoretische Radius des "nackten" Wirts in der Gasphase erhalten wird. Der solvatisierte Wirt in Lösung hingegen weist vor allem aufgrund der ionischen Eigenschaften eine große Hülle von Lösungsmittelmolekülen auf, welche den Diffusionskoeffizienten beeinflusst und somit verfälschte Werte für den hydrodynamischen Radius liefert. Des Weiteren gilt die Stokes-Einstein-Gleichung nur für kugelförmige Teilchen, womit eine weitere Ungenauigkeit bei der Bestimmung des hydrodynamischen Radius hinzukommt.

Eine massenspektrometrische Untersuchung konnte die Zusammensetzung des Wirts **Fe11** und somit die angenommene Struktur bestätigen. Abbildung 46 zeigt das ESI-FTICR-Massenspektrum der MeCN-Lösung von **Fe11**, das lediglich Peaks für den intakten Komplex in

unterschiedlichen Ladungszuständen zeigt. Da keine Peaks für Fragmente oder größere Metallomakrozyklen festzustellen sind, kann die mittels NMR-Spektroskopie festgestellte Uniformität des Komplexes **Fe11** weiter bestätigt werden. Das Isotopenmuster stimmt ebenfalls sehr gut mit dem berechneten überein.

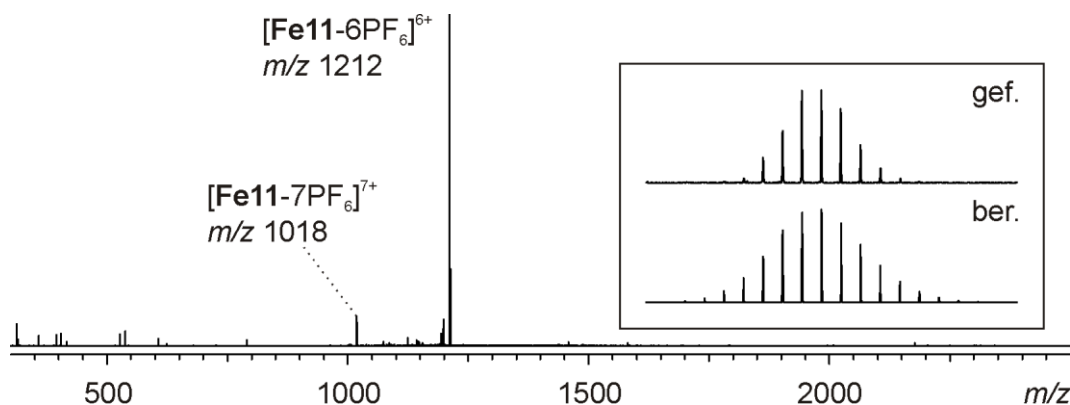
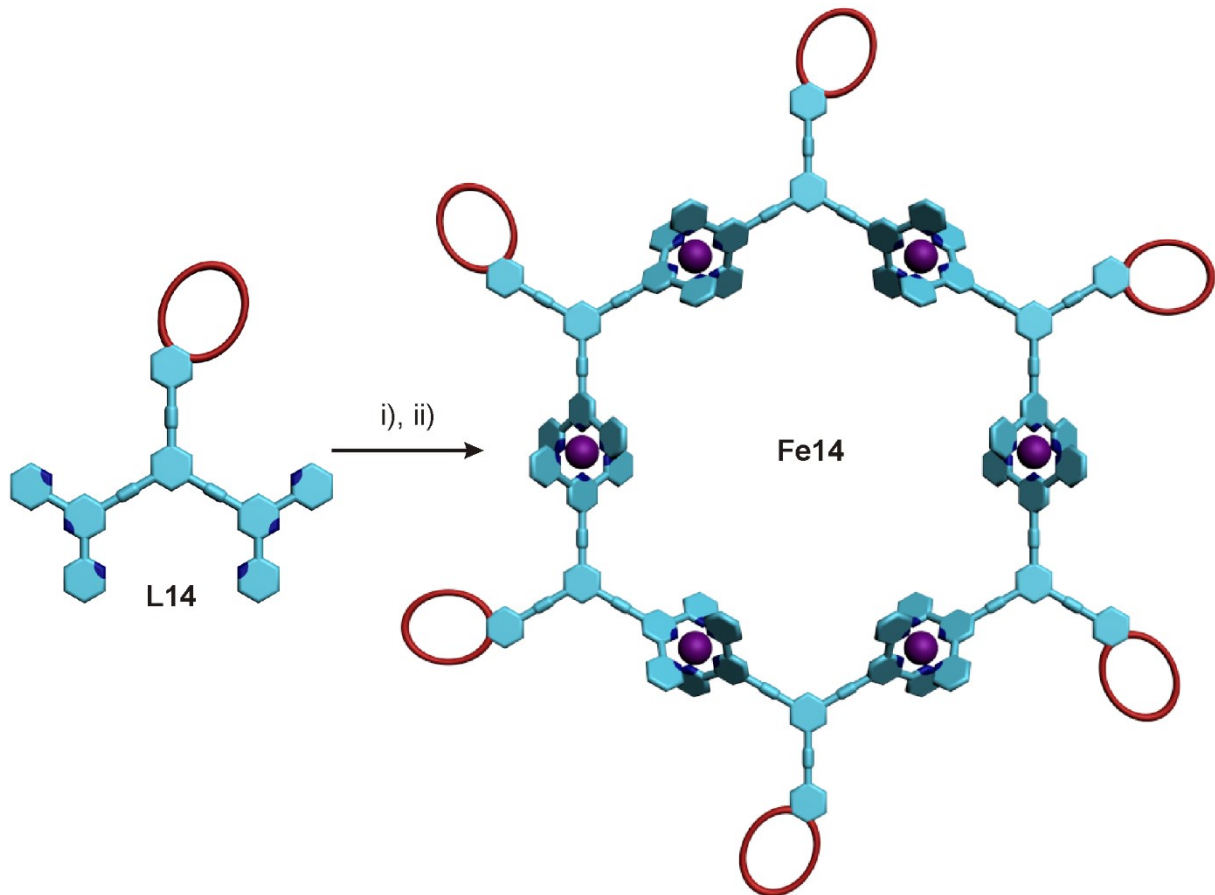


Abbildung 46: ESI-FTICR-Massenspektrum der MeCN-Lösung von **Fe11** mit Isotopenmuster

Es wurde ebenfalls eine Untersuchung mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) unternommen, um die Uniformität sowie Größe des Komplexes zu bestätigen. Da die Beschichtung des Trägermaterials für die TEM-Untersuchung ein wässriges Medium erforderte, der Komplex **Fe11** jedoch als Hexafluorophosphatsalz nur in polar aprotischen Lösungsmitteln löslich ist, wurde dieser für eine bessere Löslichkeit in Wasser ins Chloridsalz überführt. Leider konnte die TEM-Aufnahme keine eindeutige Aussage über die Komplex-Struktur sowie dessen Uniformität liefern. Es wurden neben zum Komplex passenden Strukturen zusätzlich lineare sowie größere zyklische Aggregate beobachtet. Dieser Sachverhalt könnte auf die im wässrigen Medium andere Stabilität des hexavalenten hexameren Chloridsalzes zurückzuführen sein. Des Weiteren könnte die während der Beschichtung ansteigende lokale Konzentration des Komplexes eine Rolle spielen, welche zur Bildung von Oligomeren bzw. größeren Metallomakrozyklen führen könnte.

Der größere hexavalente hexamere Wirt **Fe14** wurde nach der Umsetzung von **L14** mit FeCl_2 in einer MeOH:THF (4:1) Lösung bei 60 °C erhalten. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung, Ionenaustausch und anschließender Dialyse wurde **Fe14** als Hexafluorophosphatsalz mit einer Ausbeute von 91% erhalten (Schema 47).

Der hexavalente Komplex zeigte keine gute Löslichkeit in unpolaren deuterierten Lösungsmitteln. In den meisten polar aprotischen Lösungsmitteln wurde eine sehr viskose bis gelartige



Schema 47: Synthese des hexavalenten Fe(II)-Komplexes **Fe14** i) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, MeOH:THF (4:1), 60 °C; ii) NH_4PF_6 (aq), 91%.

Lösung von **Fe14** beobachtet. Lediglich in CD_3NO_2 konnte eine für NMR-spektroskopische Untersuchungen ausreichende Konzentration erreicht werden. Abbildung 47 zeigt ein klares ^1H -NMR-Spektrum mit den für eine Komplexbildung typischen Verschiebungen der Signale der Terpyridin-Protonen. Um die Uniformität des Komplexes nachweisen zu können wurden erneut ^1H -DOSY-NMR-Messungen angefertigt. Das Spektrum zeigt nur eine dominierende

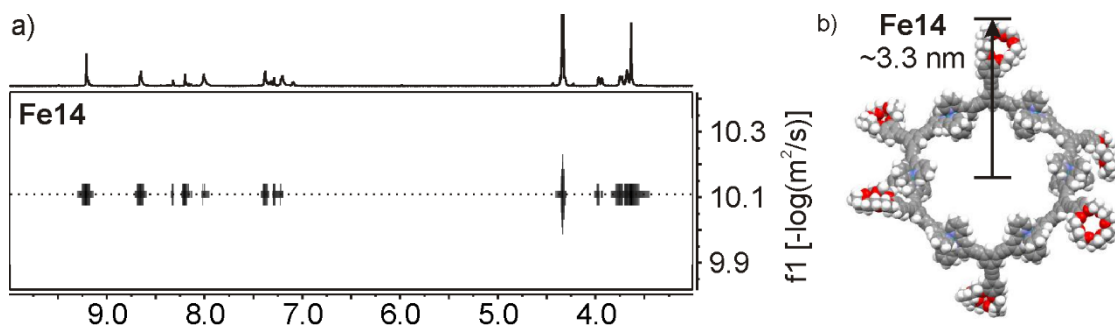


Abbildung 47: ^1H -DOSY-NMR-Spektrum (700 MHz, 300 K, CD_3NO_2) und b) MM3-Kraftfeld-optimierte Struktur und der berechnete Radius des hexavalenten Komplexes **Fe14**.

Spezies in Lösung mit einem Diffusionskoeffizienten von $7.73 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, was einen hydrodynamischen Radius von 4.58 nm liefert. Der berechnete Radius von **Fe14** von 3.3 nm zeigt eine ähnliche Abweichung von dem gemessenen Wert, wie bereits im Falle des hexavalenten Wirts **Fe11**. Der Fehler ist ebenso vermutlich auf die Abweichung des Wirts von der Kugelform sowie die fehlende Solvathülle bei der theoretischen Berechnung der Struktur zurückzuführen.

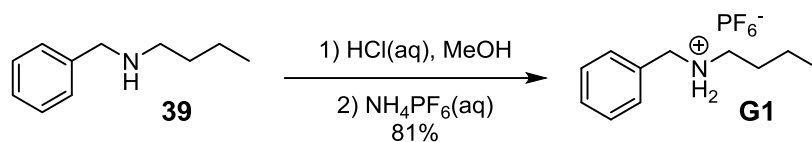
Eine massenspektrometrische Untersuchung der Nitromethan-Lösung des Komplexes ergab kein eindeutiges Resultat. Es wurden lediglich Fragmente des Komplexes unterschiedlicher Zusammensetzung und in unterschiedlichen Ladungszuständen erhalten. Dies kann zum einen auf den Wechsel des Lösungsmittels und die damit einhergehende Veränderung der Stabilität des Komplexes zurückzuführen sein, zum anderen kann aufgrund der strukturellen Veränderung zum Hexamer **Fe11** auch eine unterschiedliche Ionisierbarkeit und Stabilität des Komplexes entstehen.

4.3. Pseudorotaxan- und Rotaxansynthesen

Die dargestellten Liganden sowie die di- bis hexavalenten Wirte weisen Kronenether unterschiedlicher Kavitäten auf, nämlich Benzo[21]Krone-7 und Dibenzo[24]Krone-8. Diese erfordern unterschiedliche sekundäre Ammoniumionen als Gastmoleküle und unterschiedliche Stopper-Einheiten, um Pseudorotaxane und anschließend Rotaxane synthetisieren zu können. In diesem Kapitel werden zunächst passende Stopper- und Gastmoleküle synthetisiert, um anschließend die Pseudorotaxanbildung und unterschiedliche Strategien zur Synthese multivalenter Rotaxane zu untersuchen.

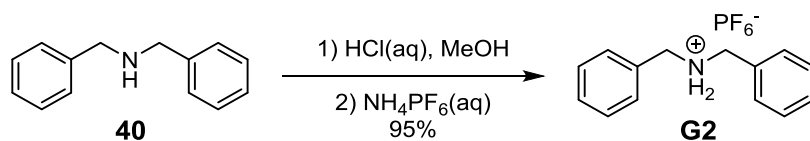
4.3.1. Synthese von Gast- und Stoppermolekülen

Zur Pseudorotaxanbildung mit Benzo[21]Krone-7 wurde der Gast **G1** synthetisiert. Die Phenylgruppe auf der einen Seite der Ammonium-Einheit dient bereits als Stopper für die Kavität der Krone-7, auf der anderen Seite weist er eine Alkyl-Gruppe auf, die jedoch durch das Fehlen jeglicher funktionellen Gruppen das Stoppereines Pseudorotaxans verhindert. Aufgrund der leichten Zugänglichkeit und der sehr guten Löslichkeit eignet sich dieser Gast hervorragend zur Untersuchung der Pseudorotaxanbildung. Durch die Umsetzung des kommerziell erhältlichen *N*-Benzyl-*N*-butylamins **39** mit konz. Salzsäure und anschließendem Ionenaustausch konnte der Gast **G1** mit einer Ausbeute von 81% erhalten werden (Schema 48).



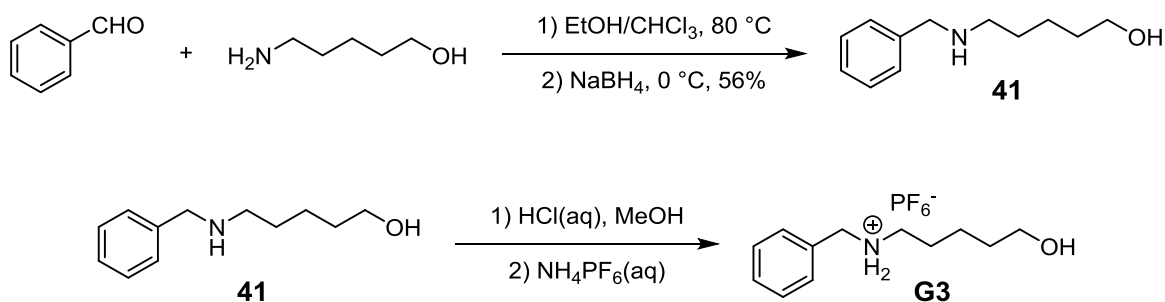
Schema 48: Synthese des Gasts **G1**.

Der Gast **G2** weist aufgrund der Phenylgruppen an beiden Enden des Moleküls für die Benzo[21]Krone-7 zwei Stopper-Einheiten auf und kann somit nicht für die Pseudorotaxan- oder Rotaxanbildung mit diesem Kronenether eingesetzt werden. Die Kavität der Dibenzo[24]Krone-8 erlaubt das Durchfädeln der Phenylgruppen, wodurch eine Pseudorotaxanbildung ermöglicht wird. Aufgrund der leichten Zugänglichkeit und der sehr guten Löslichkeit eignet sich dieser Gast daher hervorragend zur Untersuchung der Pseudorotaxanbildung. **G2** kann nach der Umsetzung des kommerziell erhältlichen *N,N*-Dibenzylamins **40** mit konz. Salzsäure und anschließendem Ionenaustausch mit einer Ausbeute von 95% erhalten werden (Schema 49).



Schema 49: Synthese des Gasts **G2**.

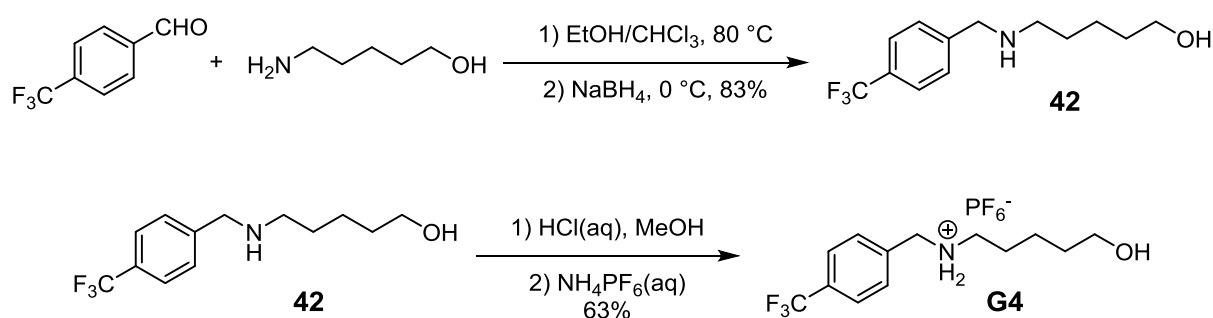
Für die Rotaxanbildung mit Benzo[21]Krone-7 wurde der Gast **G3** dargestellt. Dieser weist neben der Phenyl-Gruppe auf einer Seite des Ammoniumions eine Hydroxypentyl-Gruppe auf



Schema 50: Synthese des Gasts **G3**.

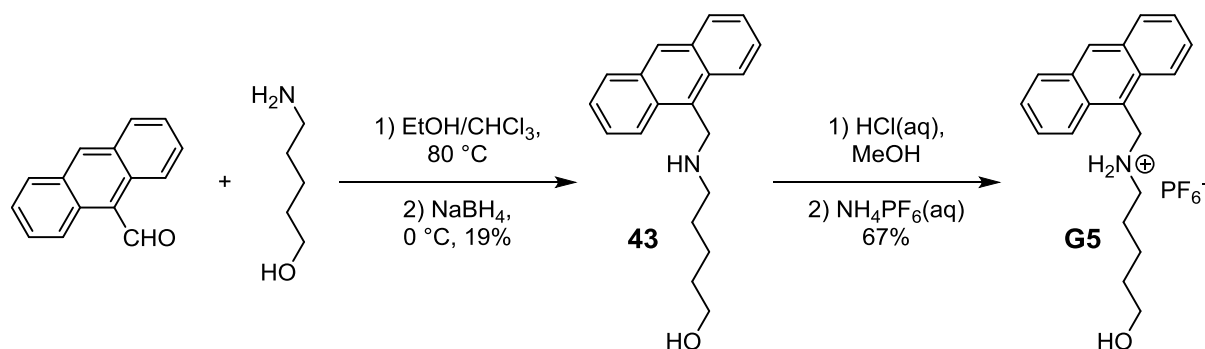
der anderen Seite auf, die beispielsweise über eine Veresterung mit einer Stopper-Einheit funktionalisiert werden kann. Zunächst wurde über eine reduktive Aminierung das *N*-Benzyl-5-aminopentan-1-ol **41** mit 56% Ausbeute dargestellt, das im nächsten Schritt nach einer Protonierung und anschließendem Ionenaustausch den Gast **G3** lieferte (Schema 50). Aufgrund der guten Löslichkeit in Aceton und Wasser konnte **G3** nicht analysenrein erhalten werden. Es wurde leicht verunreinigt mit Ammoniumhexafluorophosphat erhalten.

Für ein Kooperationsprojekt wurde der fluorierte Gast **G4** dargestellt, der nach der Pseudorotaxanbildung auf mit Kronenethern beschichteten Oberflächen durch die Trifluormethyl-Gruppe eine bessere Nachweisbarkeit liefern sollte. Dazu wurde analog zu **G3** durch eine reduktive Aminierung der fluorierte Vorläufer **42** mit einer Ausbeute von 83% dargestellt. Nach anschließendem Ionenaustausch konnte der Gast **G4** mit einer Ausbeute von 63% erhalten werden.



Schema 51: Synthese des Gasts **G4**.

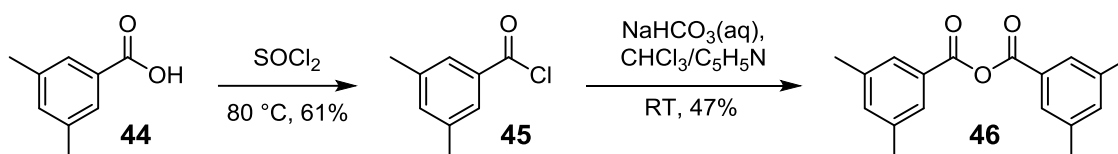
Der Gast **G5** kann sowohl für die Rotaxansynthese mit Benzo[21]Krone-7 als auch mit Dibenzo[24]Krone-8 eingesetzt werden. Dies wird dadurch ermöglicht, dass er auf einer Seite



Schema 52: Synthese des Gasts **G5**.

eine Anthracen-Einheit aufweist, die als Stopper für beide Kronenether dient, auf der anderen Seite jedoch die Hydroxypentyl-Gruppe eine gezielte Einführung von Stoppern erlaubt und somit die Größe des Stoppers an die Größe der Kavität des Kronenethers angepasst werden kann. Die Synthese erfolgt analog zu den bereits dargestellten Gast-Molekülen (Schema 52), wobei nach der reduktiven Aminierung der Vorläufer **43** mit einer Ausbeute von 19% erhalten wurde. Der anschließende Ionenaustausch lieferte **G5** mit einer Ausbeute von 67%.

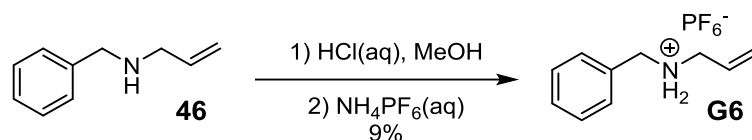
Die Stopper-Einheiten können wie bereits erwähnt über eine Veresterung der Hydroxyl-Gruppen der Gast-Moleküle angebracht werden, wobei sich Säureanhydride zum Stoppern sehr gut eignen. Das Stoppern der Benzo[21]Krone-7 kann durch den Einsatz des kommerziell erhältlichen Benzoesäureanhydrids erfolgen, während die Dibenzo[24]Krone-8 einen sterisch anspruchsvolleren Stopper, wie beispielsweise 3,5-Dimethylbenzoesäureanhydrid **46**, benötigt. Dieser konnte nach der Überführung der 3,5-Dimethylbenzoesäure **44** zum entsprechenden Säurechlorid **45** und anschließender basischer Umsetzung erhalten werden.^[156]



Schema 53: Synthese des 3,5-Dimethylbenzoesäureanhydrids.

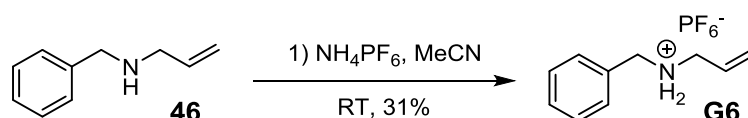
Eine weitere Möglichkeit zum Anbringen der Stopper-Einheiten nach der Pseudorotaxanbildung liefert die 1,3-dipolare Cycloaddition. Hierzu werden sekundäre Ammoniumionen mit terminalen Doppel- bzw. Dreifachbindungen als Gast-Moleküle eingesetzt, um anschließend durch die Reaktion mit funktionalisierten 1,3-Dipolen eine Stopper-Einheit einführen zu können. Da die dargestellten di- bis hexavalenten Wirte Metall-Ligand-Komplexe aufweisen, werden bei der Cycloaddition 1,3-Dipole bevorzugt, welche eine unkatalysierte Reaktion ermöglichen, um einen möglichen Metallaustausch oder weitere Nebenreaktionen zu vermeiden. Zunächst sollten geeignete Gast-Moleküle mit einem Allyl- bzw. Propargyl-substituierten sekundären Amin dargestellt werden.

Der Gast **G6** wurde nach der Protonierung des kommerziell erhältlichen *N*-Allylbenzylamins **46** und anschließendem Ionenaustausch mit Ammoniumhexafluorophosphat mit einer Ausbeute von 9% erhalten.



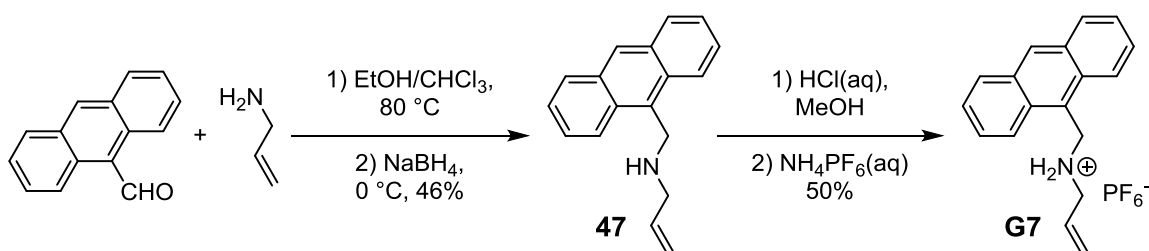
Schema 54: Zweistufige Synthese des Gasts **G6**.

Ein alternativer Weg zur Synthese von **G6** wurde von Matsumura *et al.* beschrieben.^[157] Hierbei wird das *N*-Allylbenzylamin **46** direkt mit Ammoniumhexafluorophosphat in Acetonitril umgesetzt. Der Gast **G6** konnte mit einer Ausbeute von 31% erhalten werden.



Schema 55: Einstufige Synthese des Gasts **G6**.

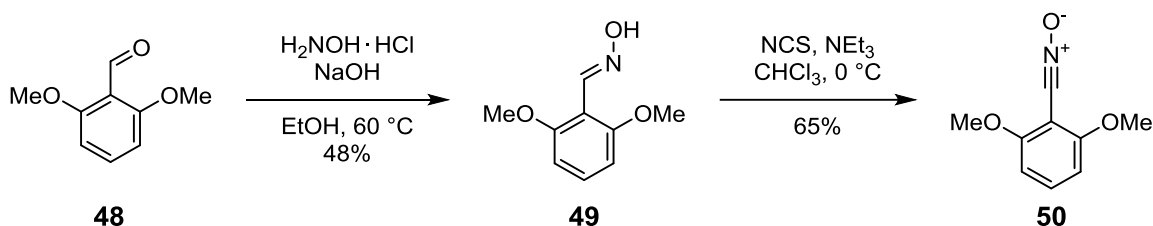
Während **G6** für die Rotaxanbildung mit Benzo[21]Krone-7 verwendet werden kann, wurde für die Umsetzung mit Dibenzo[24]Krone-8 der Gast **G7** dargestellt. Hierbei wurde zunächst das sekundäre Amin **47** nach der reduktiven Aminierung von Anthracen-9-carbaldehyd und *N*-Allylamin mit einer Ausbeute von 46% erhalten. Dessen Protonierung und anschließender Ionenaustausch lieferte den Gast **G7** mit einer Ausbeute von 50%.



Schema 56: Synthese des Gasts **G7**.

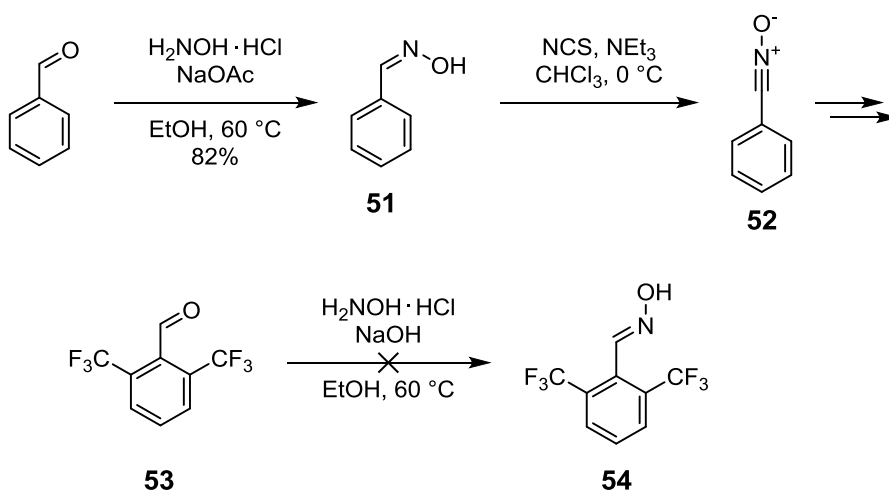
Eine effiziente Methode der 1,3-dipolaren Cycloaddition wurde von MATSUMURA *et al.* berichtet.^[157] Hierbei wurden terminale Olefine und Acetylene mit einem aromatischen Nitriloxid umgesetzt, wobei bis zu quantitative Ausbeuten erreicht werden konnten. Daher

sollten zum Stoppern der Gast-Moleküle **G6-G7** passende Nitriloxide dargestellt werden. Das 2,6-Dimethoxybenzonitriloxid **50** konnte in einer zweistufigen Reaktionssequenz erhalten werden (Schema 57). Die Kondensationsreaktion des 2,6-Dimethoxybenzaldehyds **48** mit Hydroxylaminhydrochlorid lieferte das Oxim **49** mit einer Ausbeute von 48%. Die anschließende Chlorierung des Oxims mit NCS bei 0 °C und die *in-situ*- γ -Eliminierung lieferte das Nitriloxid **50** mit einer Ausbeute von 65%.



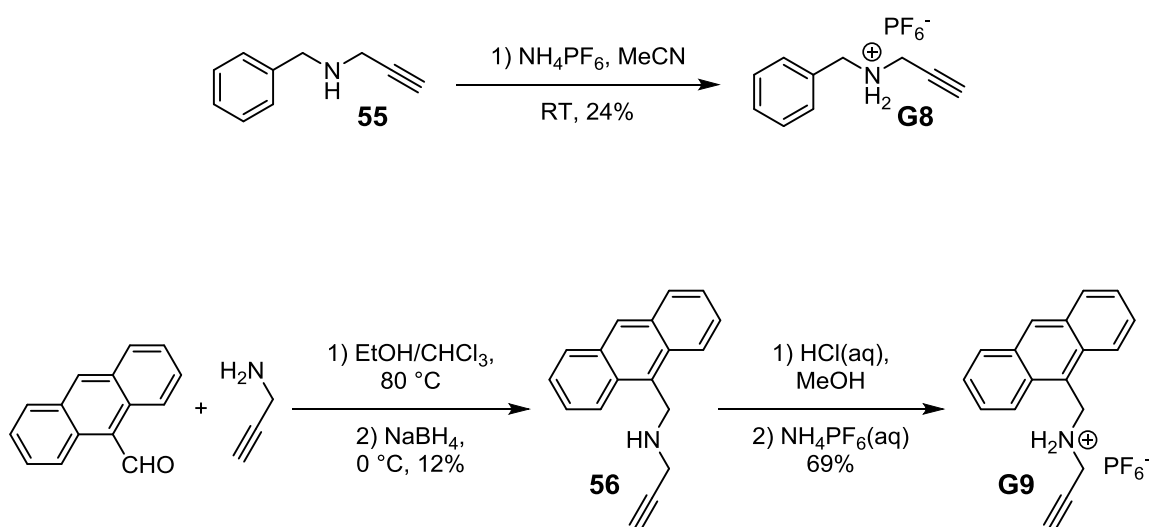
Schema 57: Synthese des Stoppers **50**.

Aufgrund von Nebenreaktionen des unsubstituierten Benzonitriloxids **52** zu Heterozyklen unterschiedlicher Zusammensetzung konnte dieser nicht analysenrein isoliert werden (Schema 58).^[158] Die Synthese eines Trifluormethyl-substituierten Benzonitriloxids konnte aufgrund der hohen Hydrolyseempfindlichkeit des elektronenarmen Oxims **54** ebenfalls nicht erfolgreich abgeschlossen werden. Somit werden die nachfolgenden Rotaxansynthesen über 1,3-dipolare Cycloaddition mit dem Stopper **50** durchgeführt.



Schema 58: Versuche zur Synthese weiterer Nitriloxide.

Da die Reaktion der Gast-Moleküle **G6** und **G7** mit dem Stopper **50** das Entstehen eines Stereozentrums im aus der Reaktion resultierenden Isoxazolin zur Folge hat, erhält man bei einer Rotaxansynthese ein Diastereomerenpaar, welches die Auswertung der NMR-Spektren erschwert. Um dies zu vermeiden, wurden zusätzlich die *N*-Propargyl-substituierten Gast-Moleküle **G8** und **G9** dargestellt. Diese liefern nach dem Stoppern eine Isoxazol-Einheit, die kein Stereozentrum aufweist. Die Synthesen wurden analog zu den Synthesen der Gast-Moleküle **G8** und **G9** durchgeführt (Schema 59).

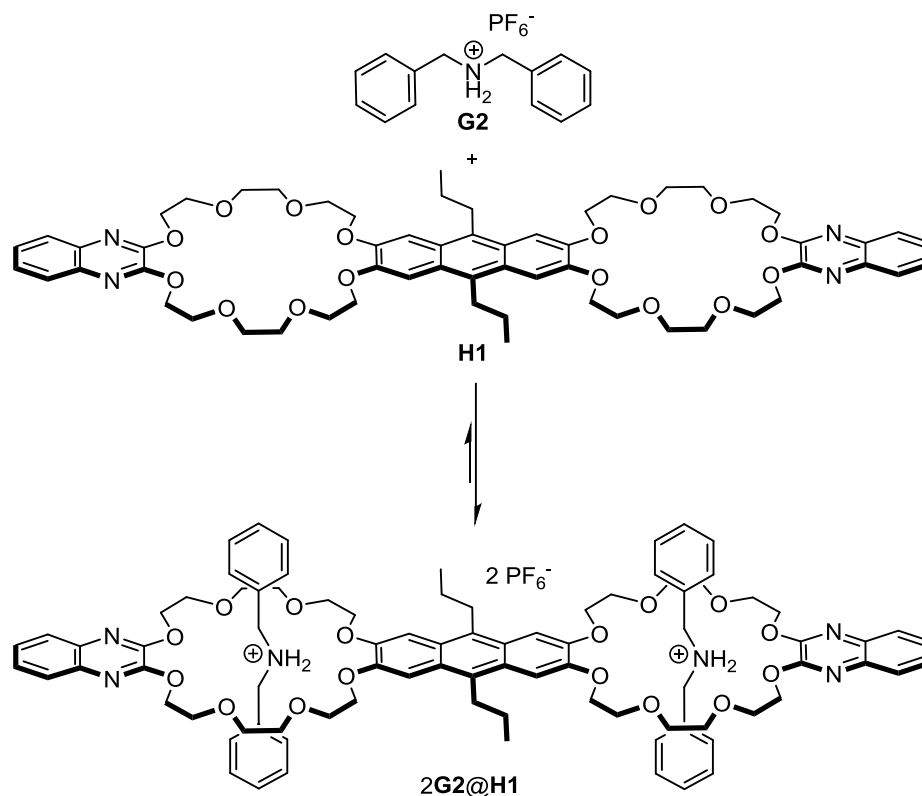


Schema 59: Synthese der Gast-Moleküle **G8** und **G9**.

4.3.2. Qualitative und quantitative Analyse der Pseudorotaxanbildung

Zunächst sollte die Möglichkeit der Rotaxansynthesen mit den dargestellten Wirt- und Gast-Molekülen sowie die Möglichkeit der Untersuchung des Multivalenzeffekts mittels isothermaler Titrationskalorimetrie (ITC) durch eine erfolgreiche Pseudorotaxanbildung verifiziert werden. Die Pseudorotaxanbildung des Wirts **H1** mit dem Gast **G2** (Schema 60) wurde bereits im Zuge der Untersuchung der Chelatkooperativität in einem homodivalenten Pseudorotaxan quantifiziert.^[129] Dieser Wirt/Gast-Komplex eignet sich aufgrund der ähnlichen strukturellen Eigenschaften hervorragend als Vergleichssystem für die Pseudorotaxanbildung zwischen **Fe2** und **G2**. Der qualitative Nachweis der Pseudorotaxanbildung des **Fe2/G2** Wirt/Gast-Paares konnte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie erhalten werden.

Dazu wurde der divalente Wirt **Fe2** mit dem monovalenten Gast **G2** in einem 1:2-Verhältnis in CDCl₃:CD₃CN (2:1) gemischt und bei RT eine Viertelstunde im Ultraschallbad gelassen. Abbildung 48 zeigt die Spektren des freien Wirts **Fe2** (a) und des freien Gasts **G2** (c) sowie



Schema 60: Pseudorotaxanbildung zwischen **H1** und **G2**.

das Spektrum des [3]Pseudorotaxans (b). Zum einen kann man eine aufgrund der Pseudorotaxanbildung typische Verschiebung der Signale der benzylichen Protonen sowie der Ammoniumprotonen beobachten. Des Weiteren zeigt das Spektrum des Pseudorotaxans eine Aufspaltung des Multipletts für die Phenyl-Protonen des Gasts, was ebenfalls auf die Pseudorotaxanbildung zurückzuführen ist. Zum anderen zeigen die Kronenetherprotonen ebenfalls für eine Pseudorotaxanbildung typische Aufspaltung sowie Verschiebung der Signale. Vor allem die diastereotopen Protonen der Ethylengruppen zeigen durch die Komplexbildung eine starke Aufspaltung und Verschiebung. Die aromatischen Protonensignale zeigen eine leichte Verschiebung, jedoch eine deutliche Aufspaltung des Multipletts der äußeren Phenylgruppen. Da die Terpyridin-Protonen kaum durch die Pseudorotaxanbildung beeinflusst werden, kann keine signifikante Verschiebung der Signale festgestellt werden.

Nach der erfolgreichen qualitativen Verifizierung der Komplexbildung sollte als nächstes die quantitative Untersuchung der Bindung mittels ITC erfolgen. Da jedoch der divalente Wirt **Fe2** als Tetrafluoroborat und der Gast **G2** als Hexafluorophosphat vorliegen, muss zunächst sichergestellt werden, dass das Hineintitrieren anderer Gegenionen in die Reaktionslösung sich nicht signifikant auf die Verdünnungswärme und somit auf die Bindungskonstanten auswirkt. Mit der Titration des Gasts **G2** zum unsubstituierten Terpyridin-Eisen-Komplex **Fe16**

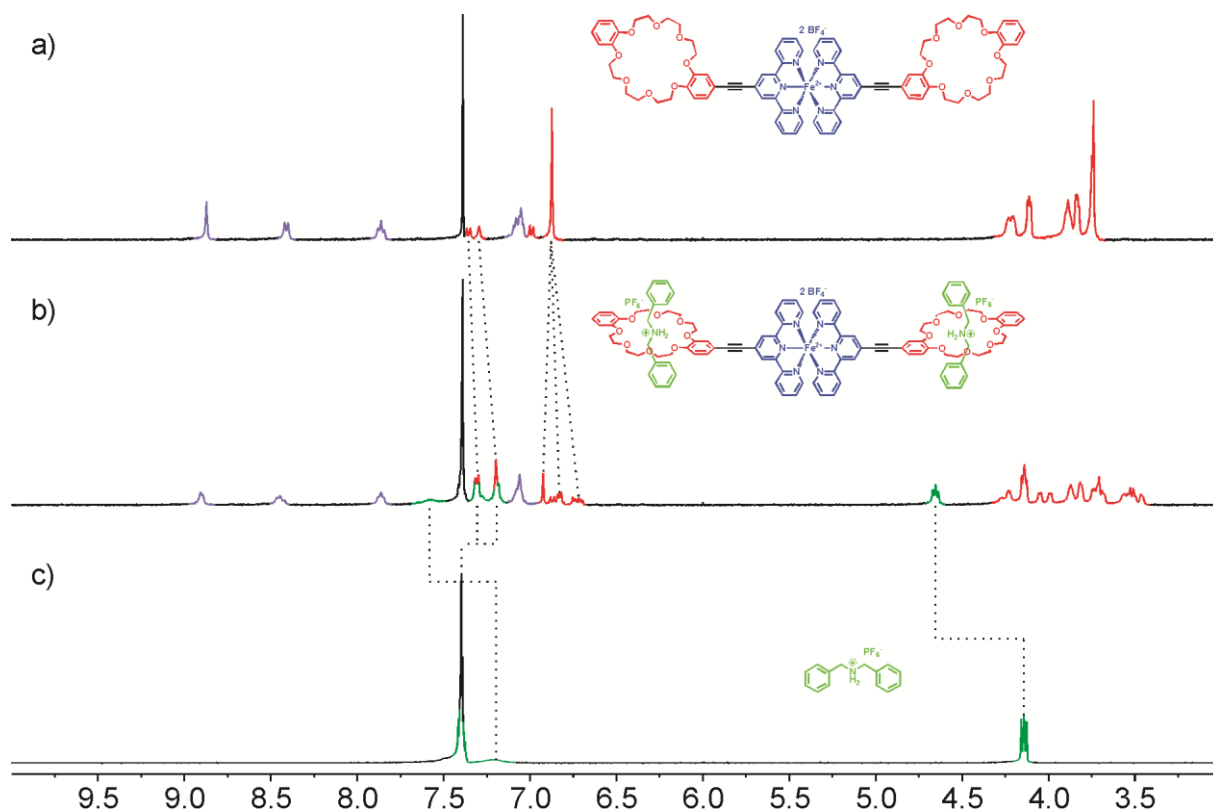
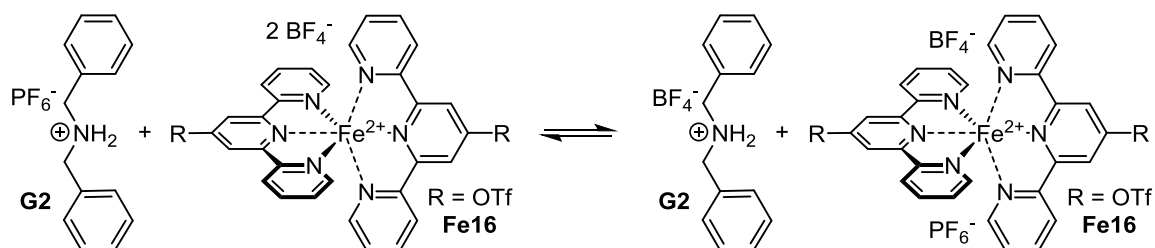


Abbildung 48: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz, 298 K, $\text{CDCl}_3:\text{CD}_3\text{CN}$ (2:1)) von a) divalentem Wirt **Fe2**, b) 2:1-Gemisch von **G2** und **Fe2**, c) monovalentem Gast **G2**.

sollte die Verdünnungswärme mit der Verdünnungswärme der Blindtitration (**G2** zum Lösungsmittel) verglichen werden (Schema 61).



Schema 61: Titration des Gasts **G2** zum Komplex **Fe16**.

Die bei der Titration entwickelte Wärme liegt in der Größenordnung der Verdünnungswärme der Blindtitration (Abbildung 49), was aufgrund der sehr ähnlichen Eigenschaften der beiden Gegenionen zu erwarten ist. Somit kann der Einfluss der Gegenionen auf die Bindungskonstanten in diesem Fall vernachlässigt werden.

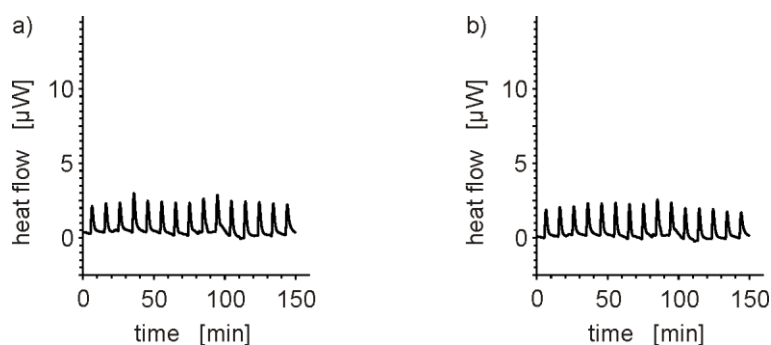


Abbildung 49: Titrationskurven a) der Blindtitration des Gasts **G2** zur CHCl_3 :MeCN Lösung (2:1), b) Titration des Gasts **G2** zur Lösung von **Fe16** bei $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Die Titration des Gasts **G2** zum divalenten Wirt **Fe2** wurde unter analogen Bedingungen zum literaturbekannten Beispiel (**G2** zu **H1**)^[129] durchgeführt. Die Titrationskurven sind in Abbildung 50 und die erhaltenen thermodynamischen Daten sowie die thermodynamischen Daten des

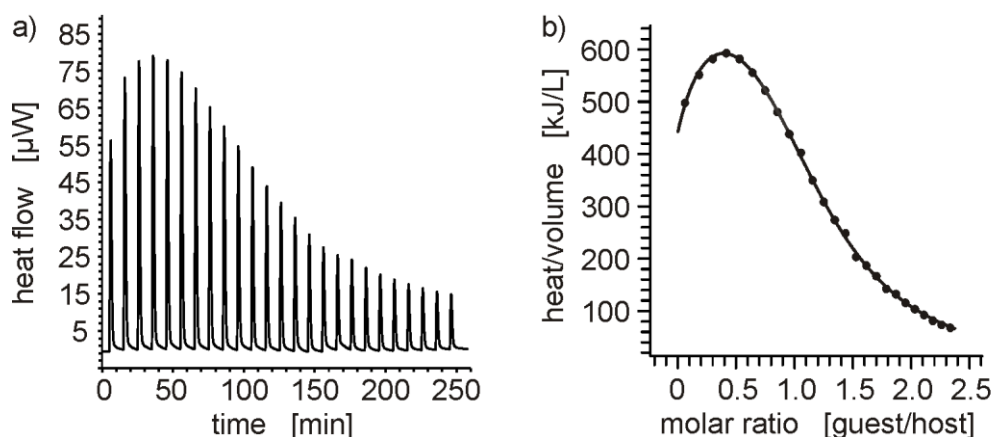


Abbildung 50: Titrationskurven a) Wärmefluss gegen die Zeit und b) Wärme pro Volumen gegen das molare Verhältnis des Gasts/Wirts der Titration des Gasts **G2** zum divalenten Wirt **Fe2** bei $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Vergleichssysteme in Tabelle 4 dargestellt. Die Analyse der Titrationskurven wurde mit Hilfe der integrierten Software und das Fitting für **2G1@Fe2** nach dem folgenden Modell angefertigt: $[\text{H}] + [\text{G}] \rightarrow [\text{H}\cdot\text{G}]; [\text{H}\cdot\text{G}] + [\text{G}] \rightarrow [\text{H}\cdot\text{G}_2]$ (H = Wirt, G = Gast).

Beide Titrations weisen eine höhere Bindungskonstante für die erste Einfädelung des Gasts auf ($K_{a,1}$), was auf die statistischen Faktoren der Pseudorotaxanbildung zurückzuführen ist. Diese können bei näherer Betrachtung des Systems ermittelt werden (Abbildung 51) und ermöglichen so eine Bestimmung der intrinsischen Bindungskonstanten K_i . Erst durch die intrinsischen Bindungskonstanten kann eine Aussage über die allosterische Kooperativität des

Tabelle 4: Thermodynamische Daten der Titrations des Gasts **G2** zu den divalenten Wirten **H1** und **Fe2**.

		K_a [M^{-1}]	K_i [M^{-1}]	ΔG [$kJ\ mol^{-1}$]
H1+G1 ^[129]	K_1	735 ± 90	184 ± 20	-16.4 ± 0.3
	K_2	145 ± 20	145 ± 20	-12.3 ± 0.4
Fe2+G1	K_1	920 ± 120	230 ± 30	-16.9 ± 0.3
	K_2	540 ± 30	540 ± 30	-15.6 ± 0.1

Systems getroffen werden. Für den ersten Einfädelschritt des Gasts ergibt sich ein statistischer Faktor von 4, während der zweite Einfädelschritt einen statistischen Faktor von 1 liefert.

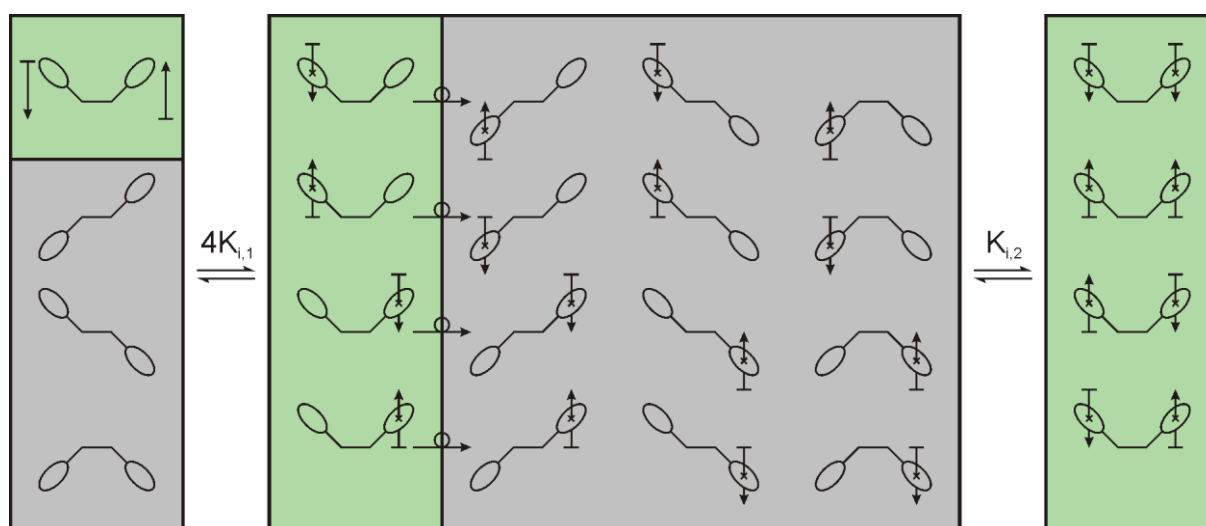


Abbildung 51: Bestimmung der statistischen Faktoren bei der Pseudorotaxanbildung von **2G1@Fe2**.

Der Vergleich der intrinsischen Bindungskonstanten der Pseudorotaxanbildung von **G2** und **H1** liefert eine negative allosterische Kooperativität ($K_{i,1} > K_{i,2}$). Dieses Verhalten wird oft in ähnlichen Systemen beobachtet^[129, 159-161] und ist auf Konformationsänderungen oder wie in diesem Fall auf elektronische Effekte zurückzuführen. Da der erste Bindungsschritt durch das Ausbilden der Wasserstoffbrücken der Ammoniumgruppe zu den Kronenethersauerstoffatomen das π -System von **H1** polarisiert, wird die Elektronendichte reduziert und somit die Bindungsstärke des zweiten Bindungsschritts erniedrigt.

Die intrinsischen Bindungskonstanten der Pseudorotaxanbildung von **G2** und **Fe2** zeigen einen umgekehrten Trend. Hierbei kann eine starke positive allosterische Kooperativität

beobachtet werden ($K_{i,1} \ll K_{i,2}$). Dieser Umstand kann erklärt werden, wenn man sich das in Abschnitt 4.1.3 bereits besprochene Aggregieren der Komplexe vor Augen führt. Der erste Bindungsschritt benötigt eine Dissoziation der Aggregate, um eine Einfädung des Gasts ermöglichen zu können. Der zweite Bindungsschritt kann nun ohne eine solche Energiebarriere erfolgen, was sich auch in der zweiten intrinsischen Bindungskonstante widerspiegelt. Ein Einfluss der Polarisation nach dem ersten Bindungsschritt kann sich zwar auch auf den zweiten Bindungsschritt auswirken, ist jedoch im Vergleich zum **G2/H1**-System kleiner einzuschätzen, da zum einen ein weitaus längerer *Spacer* zwischen den einzelnen Bindungsstellen vorliegt, zum anderen keine direkte Konjugation über das Metallion gegeben ist.

Damit ist ein Grundstein für zukünftige Untersuchungen des Multivalenzeffekts in den dargestellten Wirt-Molekülen sowie für die im nächsten Kapitel durchgeführten Rotaxansynthesen gelegt.

4.3.3. Untersuchung und Optimierung der Rotaxansynthesen

Die dargestellten Gast- und Stopper-Moleküle mit den vorliegenden Wirt-Molekülen eröffnen zwei Möglichkeiten der Rotaxansynthesen nach der *trapping*-Strategie über zwei unterschiedliche Reaktionen zum Anbringen der Stopper-Einheiten. Der folgende Abschnitt behandelt die unterschiedlichen Synthesewege zur Optimierung des Aufbaus von multivalenten Architekturen.

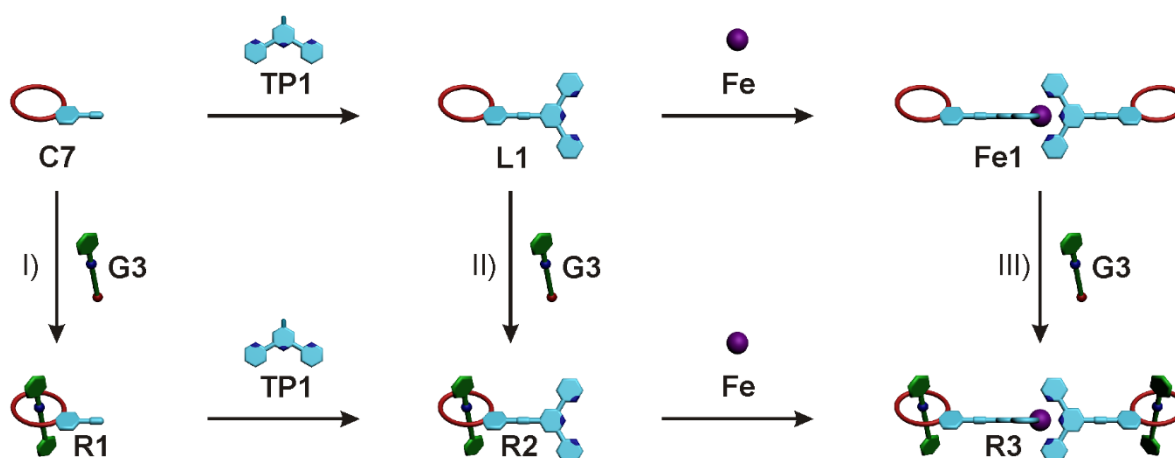
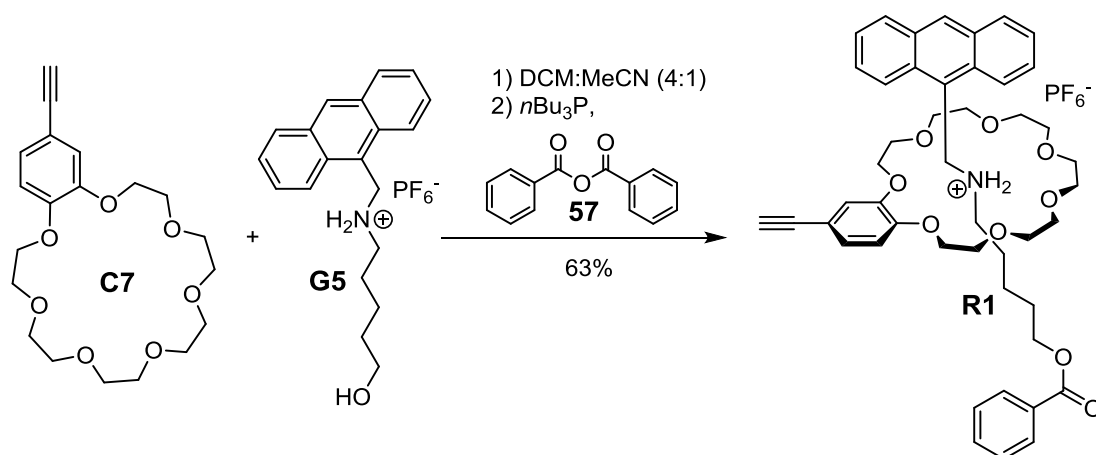


Abbildung 52: Mögliche Syntheserouten zur Synthese multivalenter Rotaxane.

Grundsätzlich ergeben sich hierbei drei Möglichkeiten zur Synthese multivalenter Rotaxane (Abbildung 52), diese werden am Beispiel von **C7**, **L1**, **Fe1** und **G3** gezeigt:

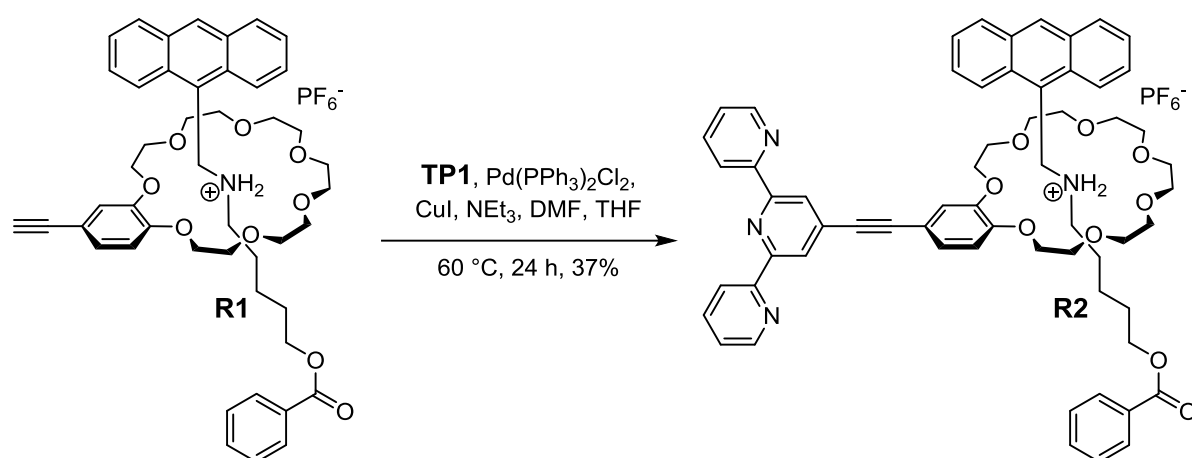
- I) Die Rotaxansynthese erfolgt im ersten Schritt mit dem unsubstituierten Kronenether **C7** und dem Gast **G3**. Anschließend werden die Ligand- und Rotaxan-Einheiten (**TP1** und **R1**) zum Rotaxan **R2** verbunden. Abschließend folgt die Synthese des [3]Rotaxans **R3** über Komplexbildung des [2]Rotaxans **R2** mit Fe(II)-Ionen.
- II) Die Rotaxansynthese erfolgt mit dem bereits mit der Wirt-Einheit funktionalisierten Liganden **L1** und dem Gast **G3**, wonach das so erhaltene [2]Rotaxan **R2** über Koordinationschemie zum [3]Rotaxan **R3** führt.
- III) Die Rotaxansynthese findet an dem bereits fertig aufgebauten divalenten Wirt-System **Fe1** mit dem Gast **G3** statt, sodass das [3]Rotaxan **R3** erhalten werden kann.

Im Zuge des Synthesewegs I wurde zunächst das Rotaxan **R1**, bestehend aus dem Kronenether **C7** und dem Gast **G5**, dargestellt. Dazu wurden der Wirt und der Gast im Verhältnis von 1:1 in DCM:MeCN (4:1) gelöst und unter 24 Stunden Lichtausschluss ruhen gelassen. Das Pseudorotaxan **G5@C7** wurde mit jeweils einem Äquivalent Benzoesäureanhydrid und *n*Bu₃P versetzt. Nach weiteren 24 Stunden und anschließender Säulenchromatographie wurde das Rotaxan **R1** mit einer Ausbeute von 63% erhalten.



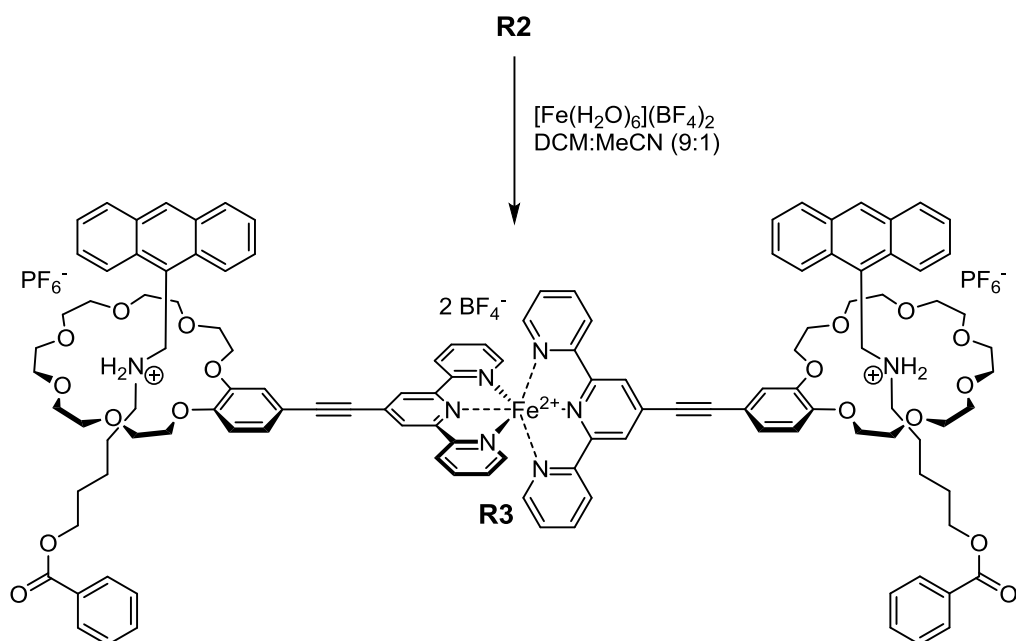
Schema 62: Synthese des Rotaxans **R1**.

Das terminale Alkin des Rotaxans **R1** kann nun mit dem Terpyridin **TP1** analog zur Synthese von **L1** funktionalisiert werden (Schema 63). Die SONOGASHIRA-Kupplung und anschließende Chromatographie lieferte das Rotaxan **R2** mit einer Ausbeute von 37%. Verglichen mit der Synthese des Liganden **L1**, welche bei analogen Bedingungen eine Ausbeute von 81% aufwies, zeigt die Synthese des Rotaxans **R2** eine deutlich geringere Ausbeute. Zum einen kann dies mit der Zersetzung des Rotaxans **R1** während der Reaktion erklärt werden, da das Öffnen der Ester-Bindung unter den basischen Reaktionsbedingungen ein Herausfädeln der Achse zur Folge hätte. Zum anderen führt die chromatographische Aufreinigung zu weiteren Verlusten, da die deprotonierte Achse des Rotaxans **R2** ein größeres Trennproblem darstellt als der Ligand **L1**. Da der Einsatz von NEt_3 das Deprotonieren des Gasts zur Folge hat, muss nach der Reaktion und Aufreinigung des Rotaxans **R2** darauf zu geachtet werden, dass dieses wieder protoniert vorliegt. Die deprotonierte Achse hat aufgrund des vorliegenden Stoppers kein Herausfädeln des Gasts zur Folge. Die Koordination der Aminobindungsstelle im Kronenether wird jedoch unterbunden, da die Aminogruppe eine weitaus schwächere Wasserstoffbrücke zu den Sauerstoffatomen des Kronenethers als eine Ammoniumgruppe ausbildet. Dies kann leicht mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie festgestellt werden.



Schema 63: Synthese des Rotaxans **R2** über Syntheseweg I.

Um weitere Ausbeuteverluste aufgrund von harschen Reaktionsbedingungen zu vermeiden, kann die anschließende Synthese des [3]Rotaxans über Koordination mit Fe(II) -Ionen erfolgen, wobei analoge Reaktionsbedingungen der Synthese des divalenten Wirts **Fe2** eine quantitative Ausbeute mit sich führen sollten. Die Umsetzung des [2]Rotaxans **R2** mit $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$ liefert das [3]Rotaxan **R3** (Schema 64). Aufgrund der geringen Ansatzgröße war eine NMR-spektroskopische Auswertung jedoch nicht möglich.



Schema 64: Synthese des Rotaxans **R3** über Syntheseweg I/II.

Abbildung 53 zeigt das ESI-FTICR-Massenspektrum des Rotaxans **R3**. Man sieht lediglich die dem intakten [3]Rotaxan zugehörigen Peaks in unterschiedlichen Ladungszuständen. Es werden keine Zersetzungs- oder Nebenprodukte beobachtet. Da die Komplexbildung des äquivalenten Liganden **L1** mit [Fe(H₂O)₆](BF₄)₂ bisher quantitative Ausbeuten lieferte, kann auch hier eine quantitative Ausbeute angenommen werden.

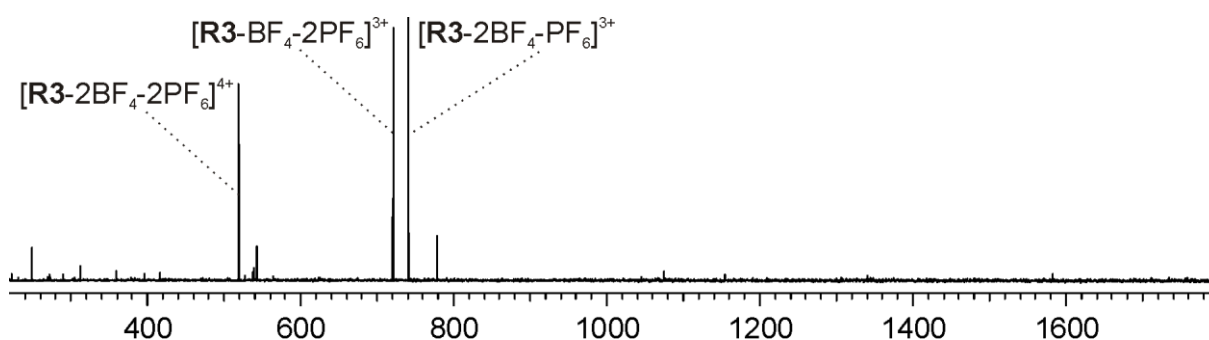
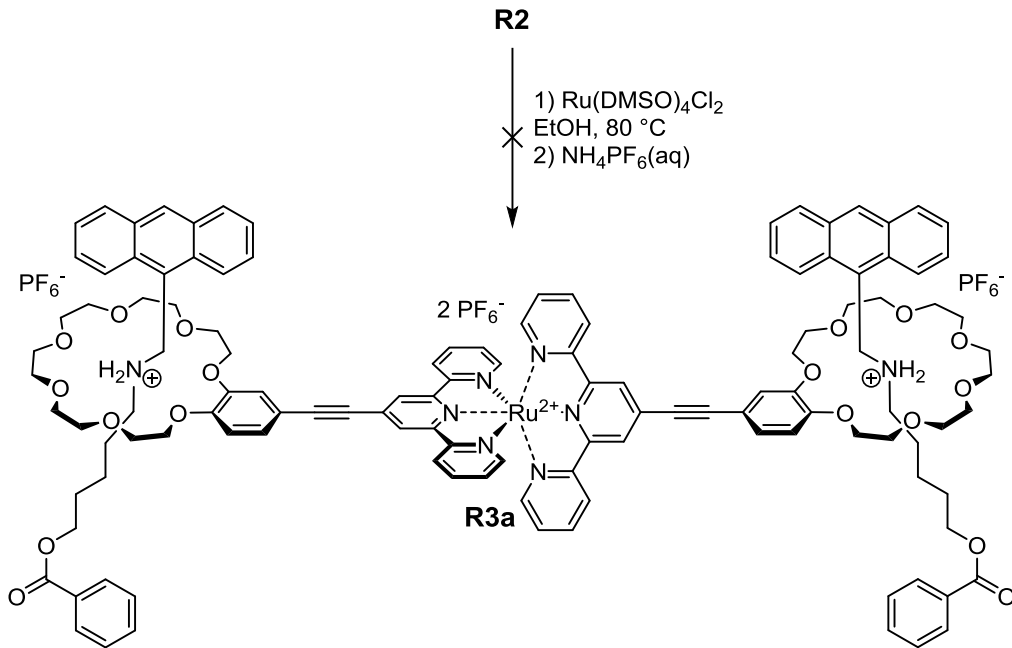


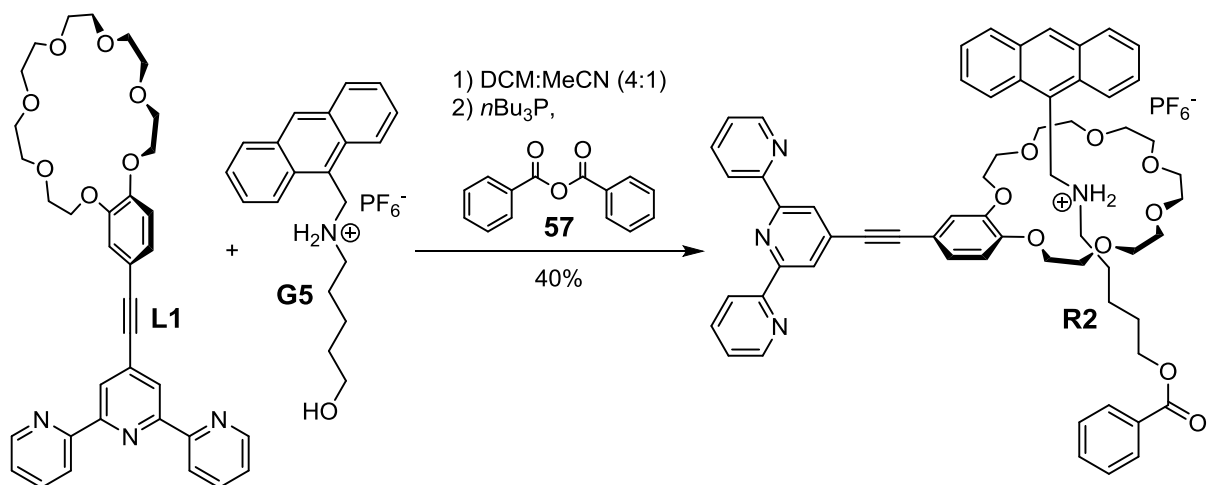
Abbildung 53: ESI-FTICR Massenspektrum des [3]Rotaxans **R3**.

Die Umsetzung des Rotaxans **R2** mit Ru(DMSO)₄Cl₂ unter den oben verwendeten Reaktionsbedingungen lieferte viele Zersetzungsprodukte, sodass das gewünschte [3]Rotaxan **R3a** nicht isoliert werden konnte (Schema 65).



Schema 65: Synthese des Rotaxans **R3a** über Syntheseweg I/II.

Syntheseweg II führt über die Rotaxanbildung von **R2** aus dem bereits dargestellten Liganden **L1** und Gast **G5**. Dazu werden **L1** und **G5** 24 Stunden unter Lichtausschluss ruhen gelassen und anschließend das entstandene Pseudorotaxan **G5@L1** durch die Umsetzung mit Benzoesäureanhydrid und *n*Bu₃P gestopert (Schema 66). Das [2]Rotaxan **R2** kann mit einer Ausbeute von 40% isoliert werden.



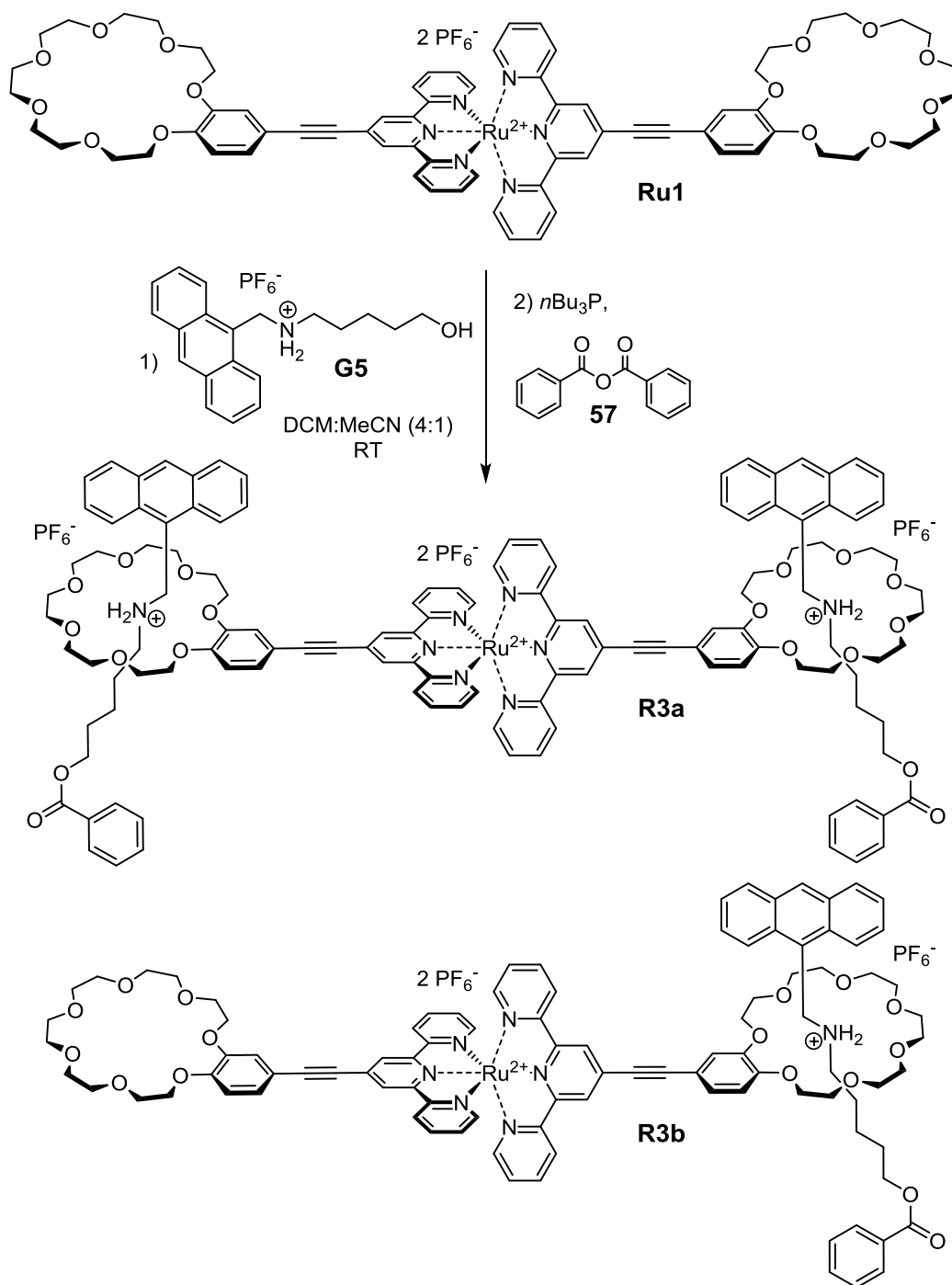
Schema 66: Synthese des Rotaxans **R2** über Syntheseweg II.

Die anschließende Umsetzung des [2]Rotaxans **R2** mit $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$ liefert das [3]Rotaxan **R3** mit quantitativer Ausbeute (Schema 64). Das Rotaxan **R3a** konnte erneut nicht isoliert werden. Hierbei sind mildere Reaktionsbedingungen erforderlich, um die Zersetzung des [2]Rotaxans **R2** während der Komplexbildung zu vermeiden. Um das [3]Rotaxan auf Ru(II)-Ion-Basis (**R3a**) zu erhalten, kann der Syntheseweg III verwendet werden, wobei die Rotaxansynthese mit dem bereits dargestellten divalenten Wirt **Ru1** und dem Gast **G5** durchgeführt wird (Schema 67). Der unter milderen Reaktionsbedingungen dargestellte kinetisch inerte Komplex **R3a** kann im Anschluss säulenchromatographisch aufgereinigt werden. Die Synthese des [3]Rotaxans auf Eisen(II)-Basis (**R3**) hingegen bietet über Syntheseweg III die weniger effiziente Alternative, da eine säulenchromatographische Aufreinigung aufgrund der geringeren Stabilität eine teilweise Zersetzung des Rotaxans zur Folge hat.

Nach der Umsetzung des divalenten Wirts **Ru1** mit 2 Äquivalenten des Gasts **G5** bei Raumtemperatur, dem Stoppen mit Benzoesäureanhydrid und der anschließenden säulenchromatographischen Aufreinigung konnte das Rotaxan **R3a** nicht analysenrein erhalten werden. Zum einen erhält man aufgrund der sehr ähnlichen Polaritäten eine Mischfraktion aus dem [3]Rotaxan **R3a** und dem nur einfach durchgefädelten [2]Rotaxan **R3b**, welches jedoch nur massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnte. Zum anderen weisen die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren stark verbreiterte Signale auf. Hierbei könnte das erhaltene Produkt(-gemisch) aufgrund des für die Säulenchromatographie gewählten Laufmittels ($\text{MeCN}:\text{H}_2\text{O}:\text{KNO}_3(\text{aq.})$) Verunreinigungen mit Kaliumionen enthalten, welche nur sehr schwer wieder zu entfernen sind. Diese koordinieren in bzw. an die Kronenetherkavitäten und verhindern somit die Koordination der Ammoniumionen. Nach mehrmaligem Waschen konnte die Verbreiterung der Signale nicht vollständig entfernt werden.

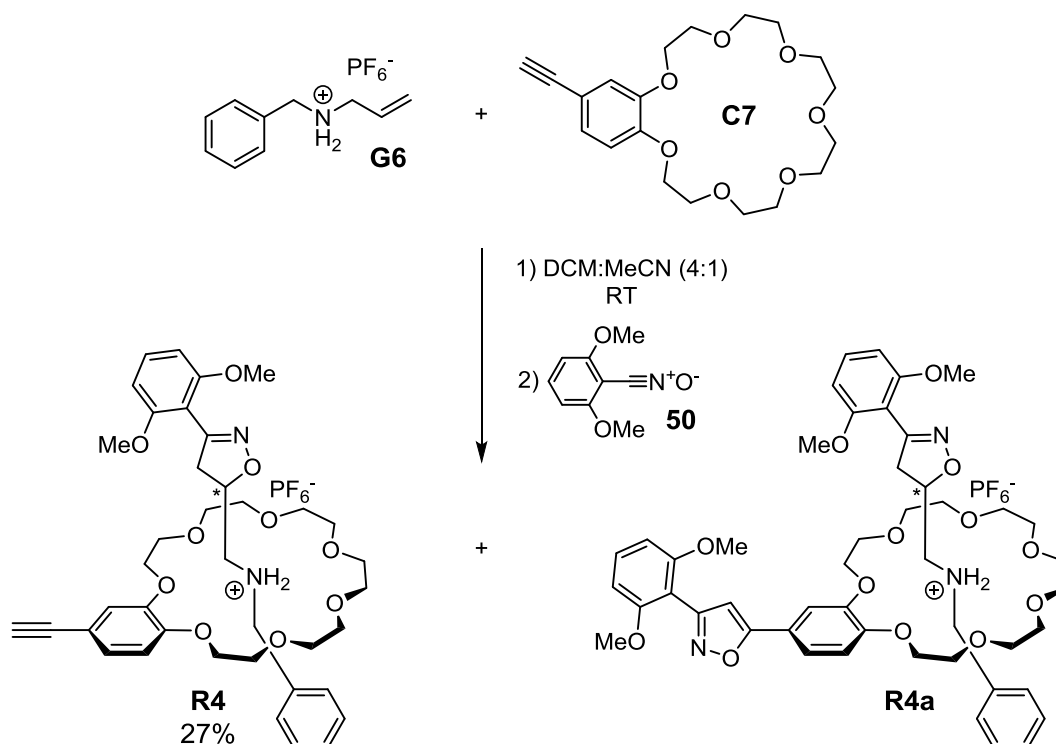
Somit ergibt sich für die Synthese multivalenter Rotaxane der Syntheseweg II am effizientesten für die Synthese von Rotaxanen auf Eisen(II)-Basis. Der Syntheseweg III sollte für die Synthese von Rotaxanen auf Ru(II)-Ion-Basis die besseren Ergebnisse liefern, es müssen jedoch für die Aufreinigungsschritte weitere Optimierungen vorgenommen werden. Der Syntheseweg I bringt aufgrund der sehr geringen Ausbeute für die SONOGASHIRA-Kupplung, trotz der höheren Ausbeute für die Rotaxansynthese, eine geringere Gesamtausbeute als der Syntheseweg II.

Als nächstes wurden die Synthesen multivalenter Rotaxane über Click-Chemie auf ihre Effektivität untersucht. Dazu wurden die Rotaxansynthesen mittels 1,3-dipolarer Cycloaddition für einen besseren Vergleich ebenfalls auf den Synthesewegen I, II und III durchgeführt, wobei zunächst die Allyl-substituierten Ammonium-Gast-Moleküle **G6** und **G7** verwendet wurden.



Schema 67: Synthese des Rotaxans **R3a** über Syntheseweg III.

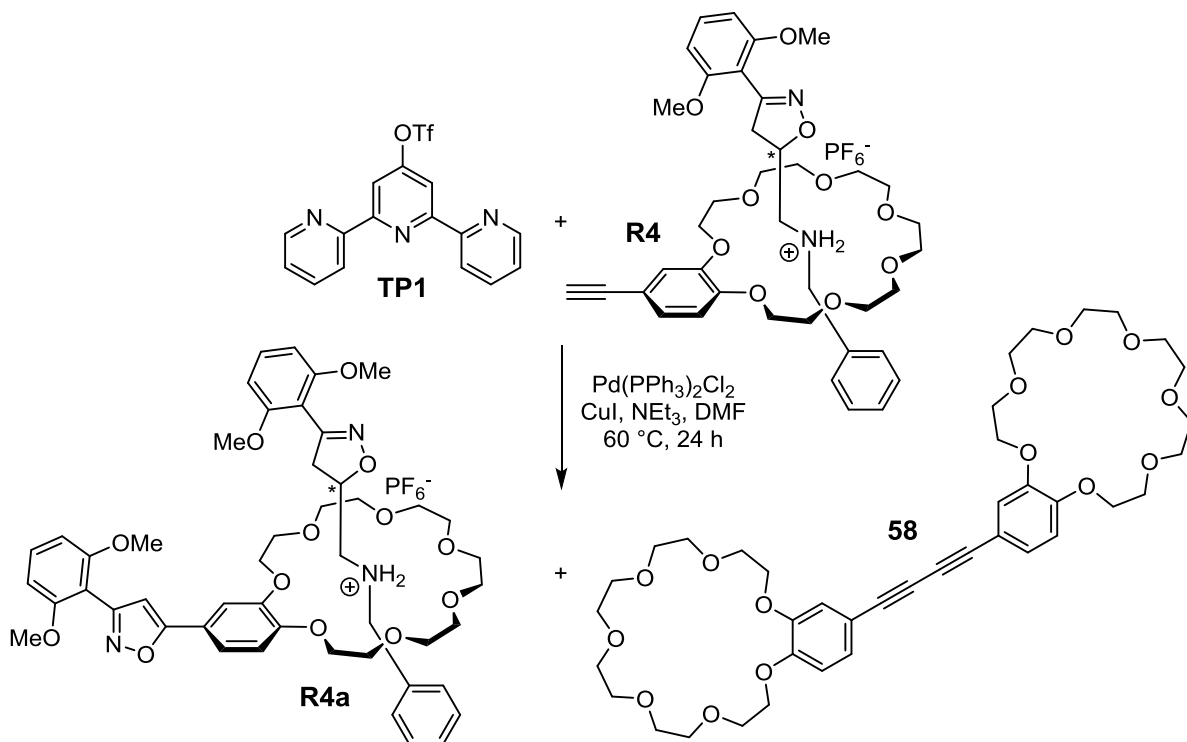
Nach Syntheseweg I wurde zunächst das [2]Rotaxan **R4** aus dem Ethinyl-substituierten Kronenether **C7** und dem Gast **G6** dargestellt (Schema 68). Dazu wurden der Gast **G6** und Kronenether **C7** bei RT 24 Stunden in DCM:MeCN (4:1) ruhen gelassen und anschließend mit dem Nitriloxid **50** versetzt. Nach weiteren 24 Stunden wurde das Reaktionsgemisch säulenchromatographisch aufgereinigt. Das Rotaxan **R4** wurde mit einer Ausbeute von 27% erhalten. Zusätzlich zum gewünschten [2]Rotaxan **R4** wurde das Rotaxan **R4a** erhalten, das nach einer doppelten 1,3-dipolaren Cycloaddition, an der Allyl- und Ethinyleinheit, gebildet wird. Neben



Schema 68: Synthese des Rotaxans **R4** über Syntheseweg I.

dem erwarteten Rotaxan **R4** und dem Nebenprodukt **R4a** wurden ebenfalls die Cycloaddukte vom Ethinyl-substituierten Kronenether **C7** und Nitriloxid **50** sowie vom freien Gast **G6** und Nitriloxid **50** erhalten. Die Bildung dieser Nebenprodukte erklärt die niedrige Ausbeute der Rotaxanbildung von **R4**. Das [2]Rotaxan **R4** sowie **R4a** wird als Diastereomerenmischung erhalten. Aufgrund der unterschiedlichen Substitution der Ammoniumgruppe ergibt sich zunächst nach dem Einfädeln des Gasts **G6** ein Enantiomerenpaar von Pseudorotaxanen. Die anschließende 1,3-dipolare Cycloaddition des Stoppers **50** mit der Allylgruppe des Gasts liefert das Dihydroisoxazol, welches durch das entstehende Stereozentrum ein Diastereomerenpaar des Rotaxans **R4** (bzw. **R4a**) liefert. Die 1,3-dipolare Cycloaddition des Stoppers **50** mit der Ethinyleinheit des Kronenethers **C7** liefert aufgrund der Aromatizität des entstehenden Isoxazols kein weiteres Stereozentrum.

Die anschließende SONOGASHIRA-Kupplung des Rotaxans **R4** mit dem Terpyridin **TP1** lieferte nicht das erwartete [2]Rotaxan **R5**, es konnten lediglich das Homokupplungsprodukt **58** und das doppelte Cycloaddukt **R4a** isoliert werden (Schema 69). Aufgrund der Reversibilität der 1,3-dipolaren Cycloaddition erhält man im Zuge der Reaktion erneut das Pseudorotaxan bestehend aus **C7** und **G6**, welches unter den vorliegenden basischen Bedingungen dissoziiert. Der *in-situ*-gebildete Stopper **50** kann nun mit der Allylgruppe des Gasts **G6** und der Ethinylgruppe des Kronenethers **C7** erneut eine 1,3-dipolare Cycloaddition eingehen, was die Entstehung des [2]Rotaxans **R4a** erklärt. Weshalb keine SONOGASHIRA-Kupplung

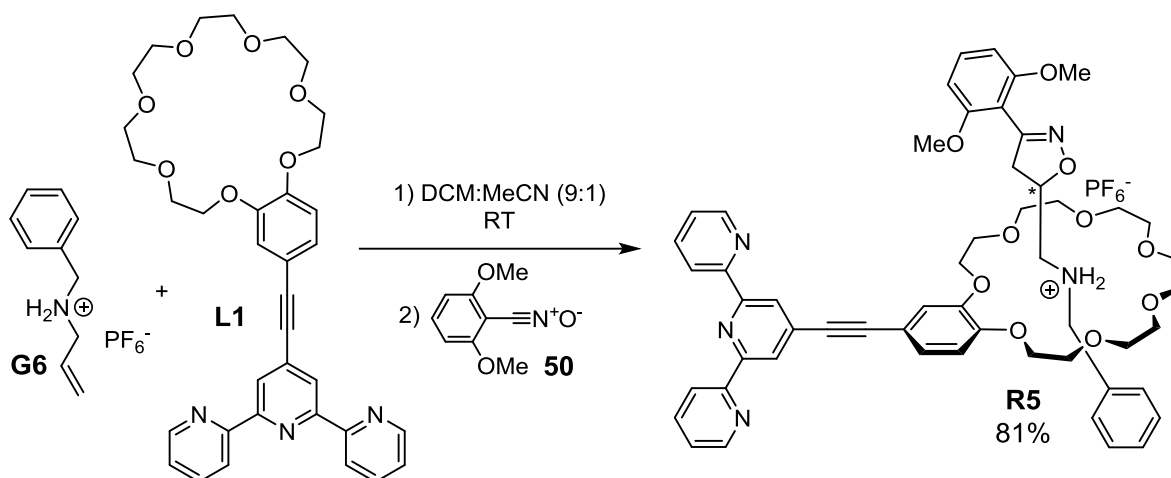


Schema 69: Versuch zur Synthese des Rotaxans **R5** über Syntheseweg I.

festzustellen ist, weder zum Rotaxan **R5** noch zum Ligand **L1**, sondern lediglich eine GLASER-Kupplung zum divalenten Kronenether **58**, muss in weiteren Untersuchungen festgestellt werden. Für die Synthese multivalenter Rotaxane erweist sich der Syntheseweg I jedoch somit als ungeeignet.

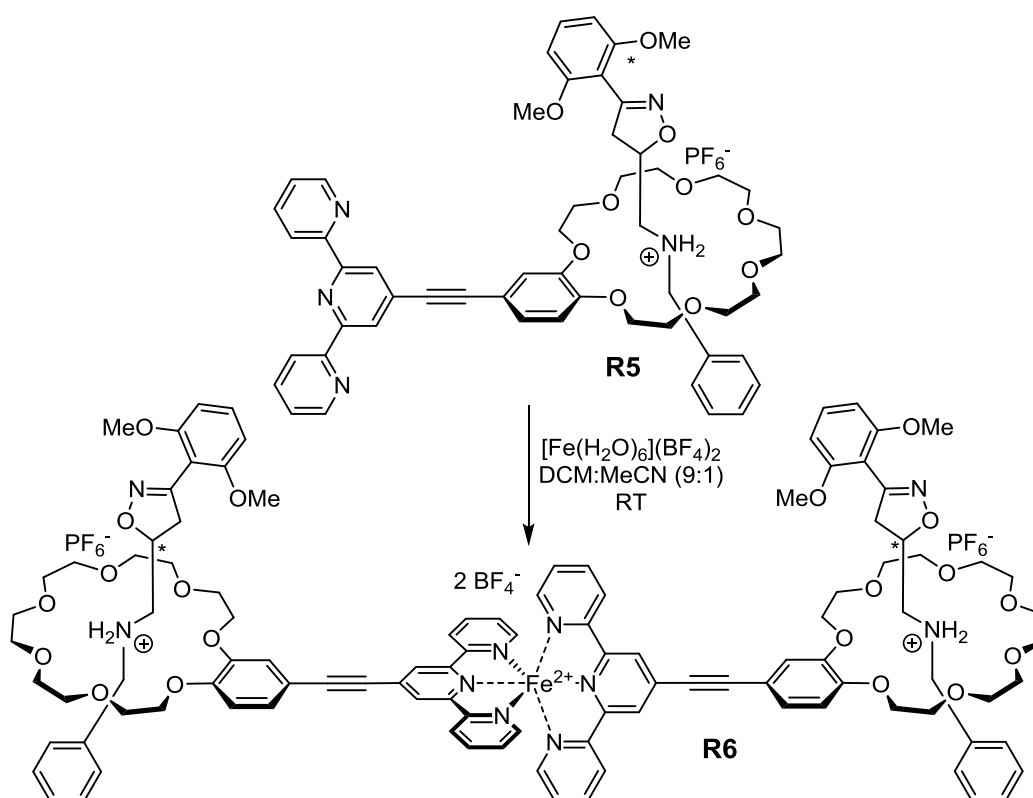
Das [2]Rotaxan **R5** konnte über den Syntheseweg II dargestellt werden (Schema 70). Dazu wurden zunächst **L1** und **G6** äquimolar in $\text{DCM}:\text{MeCN}$ (9:1) gemischt und bei RT unter Lichtausschluss ruhen gelassen. Nach 6 Stunden wurde der Stopper **50** zur Reaktionslösung zugegeben und diese weitere 24 Stunden ruhen gelassen. Die anschließende chromatographische Aufreinigung lieferte das Rotaxan **R5** mit einer Ausbeute von 20%. Das doppelte Cycloaddukt wurde hierbei nicht gebildet, zusätzlich zum gewünschten Produkt wurde lediglich der freie Ligand **L1** erhalten, was auf die Möglichkeit einer Optimierung der Reaktionsbedingungen für eine bessere Ausbeute hindeutet. Das Fehlen des doppelten Cycloaddukts, bzw. des Cycloaddukts von **L1** und Stopper **50**, kann zum einen durch die Rotation des Terpyridins erklärt werden, was einen höheren sterischen Anspruch für die Annäherung des 1,3-Dipols darstellt. Zum anderen zeigte die Kristallstruktur des Liganden **L1** einen hohen Grad an Konjugation zwischen der Donor- und Akzeptor-Einheit im Molekül, was auf eine Aromatizität des π -Systems hindeutet, und somit eine weitere Hinderung für die 1,3-dipolare Cycloaddition darstellen könnte. Als nächstes wurde eine Optimierung der Reaktionsbedingungen vorgenommen. Hierbei wurden die Äquivalente von Gast **G6** und

Stopper **50** auf 1.5 und 1.8 erhöht sowie die Reaktionszeiten verlängert. Hierdurch konnte die Ausbeute auf 81% gesteigert werden.



Schema 70: Synthese des Rotaxans **R5** über Syntheseweg II.

Die Komplexbildung des [3]Rotaxans **R6** aus dem [2]Rotaxan **R5** und $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$ (Schema 71) lieferte keine eindeutigen Ergebnisse bezüglich der Ausbeute. Nach dem



Schema 71: Synthese des Rotaxans **R6** über Syntheseweg II.

Ausfällen des Komplexes konnte das Rotaxan **R6** voraussichtlich quantitativ isoliert werden, die NMR-spektroskopische Auswertung, und somit die Struktursicherung, war jedoch aufgrund der starken Signalverbreiterung nicht möglich. Hierbei sind weitere Untersuchungen notwendig, um diesen Sachverhalt eindeutig interpretieren zu können.

Das ESI-FTICR-Massenspektrum in Abbildung 54 zeigt neben dem vierfach positiv geladenen Molpeak, der dem intakten [3]Rotaxan **R6** zugeordnet werden kann, einen weiteren, zweifach positiv geladenen Peak, der dem Fragment $[R5+Fe+Cl]^{2+}$ entspricht. Das Auftreten des Chlorids in dem Fragment kann durch mögliche Verunreinigungen in der Kapillare der ESI-Quelle hervorgerufen worden sein, da während der Injektion der Analyselösung ein Ionenaustausch möglich ist. Aufgrund fehlender weiterer analytischen Daten kann jedoch keine genaue Aussage über die Zusammensetzung der Produktlösung getroffen werden.

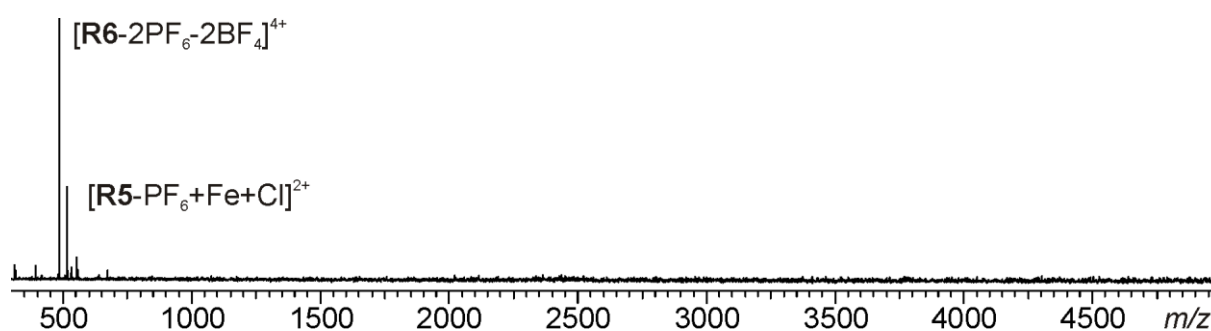
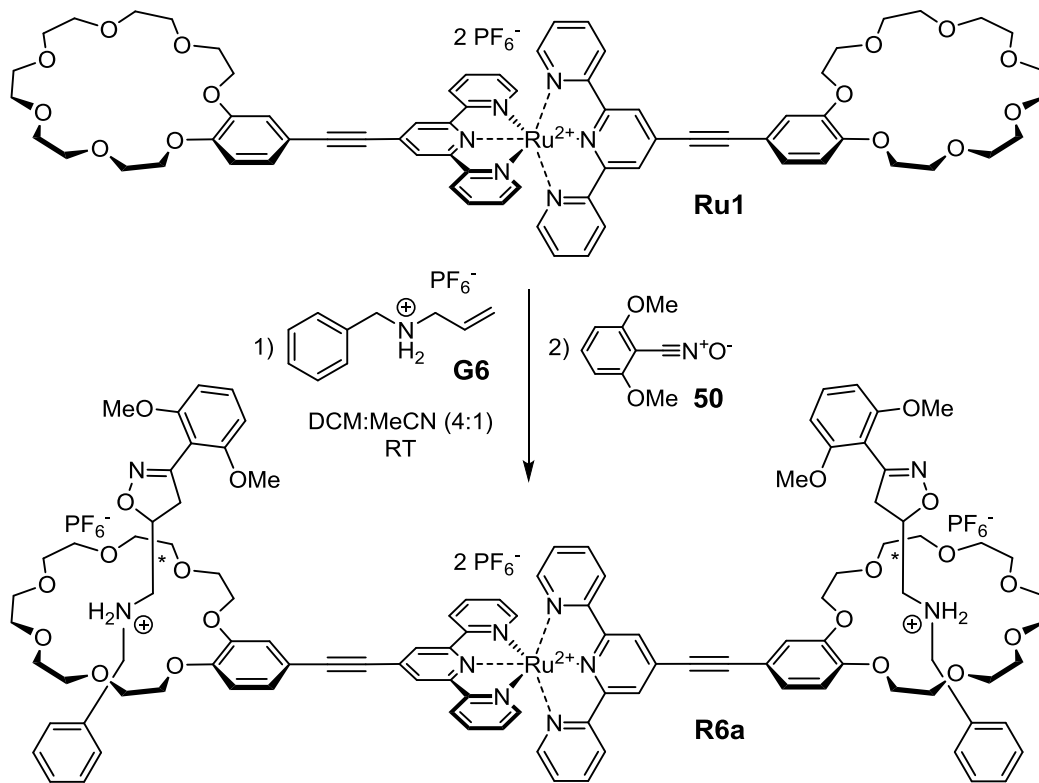


Abbildung 54: ESI-FTICR-Massenspektrum einer MeCN-Lösung des Rotaxans **R6**.

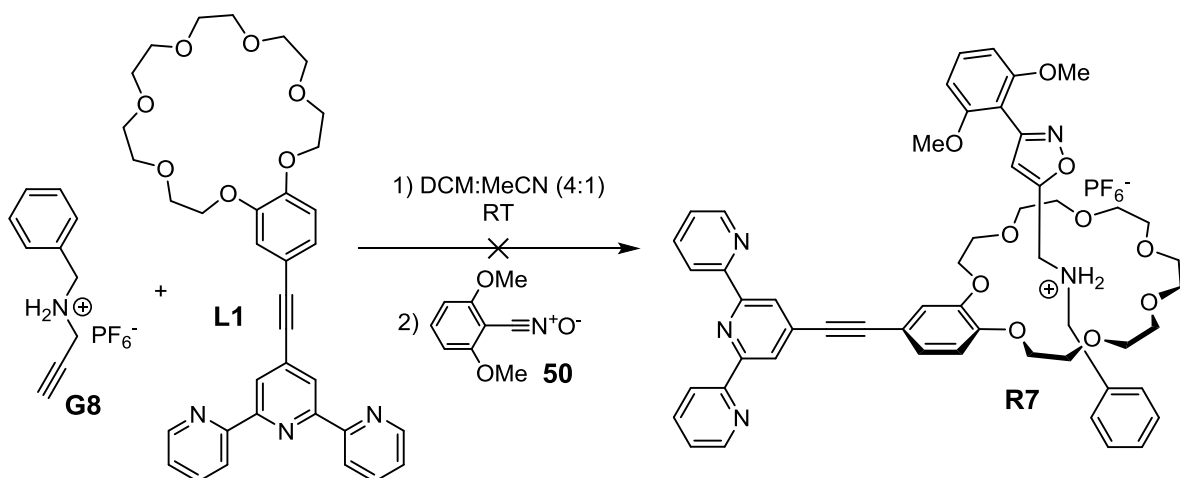
Die Synthese des [3]Rotaxans über Syntheseweg III sollte aufgrund der bereits erhaltenen Ergebnisse aus den Synthesen der Rotaxane **R3** und **R3a** ausschließlich mit divalenten Wirten auf Ru(II)-Ion-Basis (hier **Ru1**) erfolgen. Ähnlich der Synthese des [3]Rotaxans **R3a** konnte in diesem Fall das [3]Rotaxan **R6a** nicht analysenrein isoliert werden. Hierbei wurden bislang nicht die optimierten Reaktionsbedingungen für die Rotaxansynthese verwendet, was eine effiziente Synthese des [3]Rotaxans ermöglichen könnte.

Als nächstes sollte die Möglichkeit der Rotaxansynthese untersucht werden, die kein Diastereomergemisch liefert und somit eine spätere Untersuchung und Charakterisierung von komplexeren Systemen ermöglichen soll. Das Ziel hierbei ist die Synthese von [2]Rotaxanen, die kein Stereozentrum nach einer 1,3-dipolaren Cycloaddition aufweisen. Da der Syntheseweg II sich als der effektivste herausgestellt hat, wurden die Rotaxansynthesen mit Propargyl-substituierten Gastmolekülen (**G8** und **G9**) und den Liganden **L1** und **L2** durchgeführt.



Schema 72: Synthese des Rotaxans **R6** über Syntheseweg III.

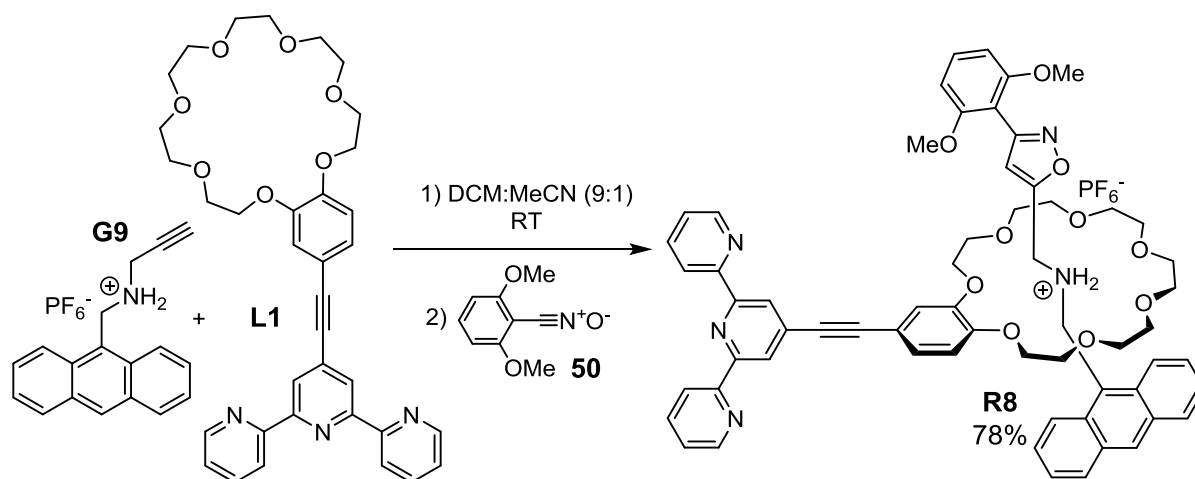
Die Umsetzung des Liganden **L1** mit dem Gast **G8** lieferte kein [2]Rotaxan **R7** (Schema 73), es wurde lediglich der Ligand **L1** zurückgewonnen. Eine Variation der Äquivalente des Gasts und Stoppers sowie längere Reaktionszeiten lieferten keine Veränderungen. Das Rotaxan konnte lediglich in Spuren massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Um einen Grund



Schema 73: Versuche zur Synthese des Rotaxans **R7** über Syntheseweg II.

für das Fehlen des Produkts zu finden wurde der Gast **G8** mit dem Liganden **L1** zunächst äquimolar zusammengeführt und die Einfädung mittels $^1\text{H-NMR}$ verfolgt. Nach 24 Stunden war keine Einfädung des Gasts zu beobachten, was vermutlich auf die schlechte Löslichkeit des Gasts zurückzuführen ist. Nach erneuter Zugabe von einem Äquivalent des Gasts nach 24 Stunden konnte keine Einfädung festgestellt werden, weshalb weitere Versuche zur Synthese des [2]Rotaxans **R7** eingestellt wurden.

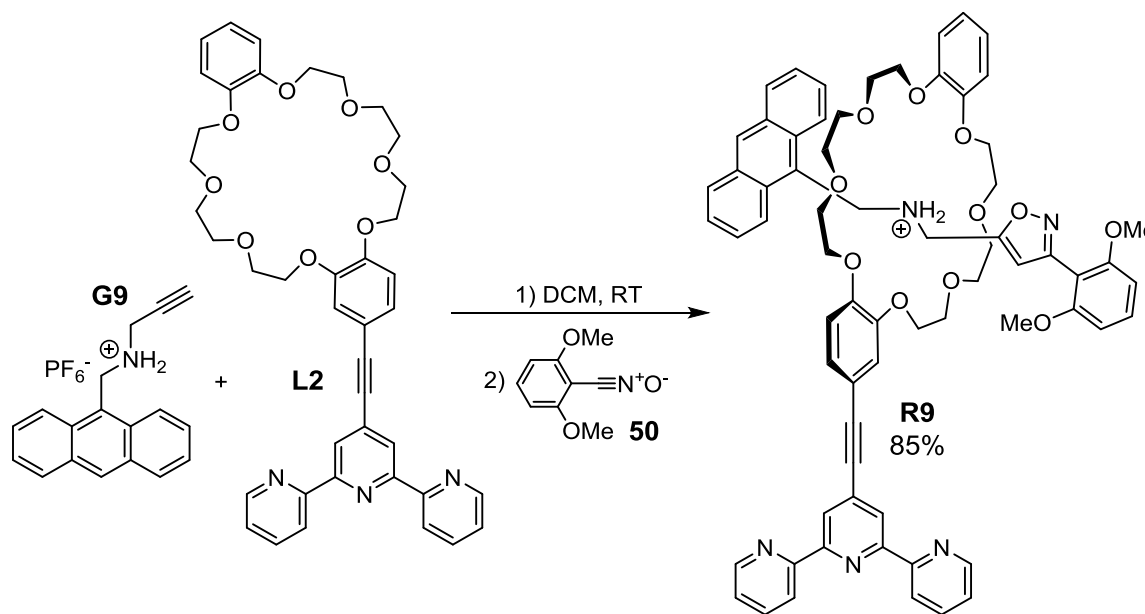
Als nächstes wurde die Rotaxansynthese mit dem Liganden **L1** und dem Gast **G9** unternommen (Schema 74), um festzustellen ob die Löslichkeit oder sterische oder elektronische Effekte die Rotaxanbildung verhindern. Der große Vorteil am Einsatz von **G9** ist vor allem im Gegensatz zu **G8** die sehr gute Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln. Das ermöglicht das Absenken der Polarität der Reaktionslösung, was die Einfädung des Gasts weiter begünstigt. Es wurden 1.2 Äquivalente des Gasts mit einem Äquivalent des Liganden **L1** gemischt und 24 Stunden unter Lichtausschluss ruhen gelassen. Zweimal nach jeweils einem Tag wurde ein Äquivalent des Stoppers **50** zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Die anschließende säulenchromatographische Aufreinigung lieferte das Rotaxan **R8** mit einer Ausbeute von 78%. Die NMR-Spektren weisen lediglich einen Signalsatz auf, was aufgrund des fehlenden Stereozentrums im aromatischen Isoxazol zu erwarten war.



Schema 74: Synthese des Rotaxans **R8** über Syntheseweg II.

Für die Synthese des Dibenzo[24]Krone-8 analogen Rotaxans **R9** wurden ähnliche Reaktionsbedingungen getestet, wobei jedoch das Lösungsmittel von einem DCM:MeCN (9:1) Gemisch zu DCM gewechselt wurde (Schema 75). Der Gast **G9** wurde mit dem **C8**-substituierten Liganden **L2** in DCM gelöst und 24 Stunden unter Lichtausschluss ruhen

gelassen. Nach zweimaliger Zugabe des Stoppers **50** nach jeweils 24 Stunden wurde das Reaktionsgemisch weitere 7 Tage ruhen gelassen. Die chromatographische Trennung lieferte das Rotaxan **R9** mit einer Ausbeute von 85%. Dieses weist wiederum wie erwartet nur einen Signalsatz auf.



Schema 75: Synthese des Rotaxans **R9** über Syntheseweg II.

4.4. Kinetische Untersuchungen des Ligandenaustauschs

Während *bis*-Terpyridin-Ru(II)-Komplexe als kinetisch inert gelten und bei Raumtemperatur unter Normalbedingungen keine Dissoziation des Komplexes bzw. keinen Ligandenaustausch aufweisen, kann bei *bis*-Terpyridin-Komplexen mit *3d*-Übergangsmetallionen trotz derer hohen Stabilität eine Dynamik des Ligandenaustauschs festgestellt werden. Die Kinetik dieses Austauschs spielt vor allem beim Aufbau mancher metallosupramolekularen Architekturen eine große Rolle, da hierbei die Programmierbarkeit der präzisen Anordnung von Bauteilen und deren exakte Position im Verbund unabdinglich sein kann. Bei der Untersuchung des Multivalenzeffekts in den mittels Koordinationschemie dargestellten di- bis hexavalenten Wirt-Molekülen spielt der dynamische Austausch der Liganden ebenfalls eine sehr große Rolle. Da die Zeitskala der Dynamik der Wirt-Gast-Bindung vor allem für höhervalente Systeme sehr stark variieren kann, ist es von größter Wichtigkeit, genaue Informationen über die Kinetik des Ligandenaustauschs zu besitzen, um die erwarteten Bindungsmodelle für die Auswertung sicherstellen zu können.

Es wurden bereits einige Studien zur Metall-Ligand-Bindung durchgeführt, wobei für zahlreiche Liganden und Metallionen eine Bibliothek an thermodynamischen und kinetischen Daten gesammelt wurde (Kapitel 3.2). Obwohl die meisten Messungen sehr zuverlässige Ergebnisse lieferten, konnten manche Daten nur als Näherung angegeben werden, da entweder die Löslichkeit oder die sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeit die Messgenauigkeit stark beeinträchtigten. Ein großer Nachteil der durchgeführten Messungen ist vor allem die Begrenztheit der einzusetzenden Lösungsmittel. Die meisten vorliegenden Daten gelten für wässrige Lösungen und haben eine limitierte Auswahl an eingesetzten Gegenionen.^[86-87, 162] Da jedoch eine Vielzahl der heute dargestellten metallosupramolekularen Architekturen in polar aprotischen oder gar unpolaren Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen eingesetzt werden,^[102-104, 163-166] können die Stabilitäten dieser Architekturen nur näherungsweise abgeschätzt werden. Eine der wenigen Studien zu *bis*-Terpyridin-Komplexstabilitäten in aprotischen Lösungsmitteln liefert einige interessante Ergebnisse zu Dissoziationskonstanten und deren Abhängigkeit von der Löslichkeit und der Stabilität des Übergangszustands in dem jeweiligen Lösungsmittel.^[167] Ziel dieser Studie ist es die Stabilitäten von Metall-Ligand-Komplexen in unterschiedlichen Lösungsmitteln zu untersuchen, um die Übertragbarkeit der bereits gesammelten Ergebnisse auf die neuen Systeme zu gewährleisten.

Es liegen zahlreiche Studien vor, die eine quantitative Analyse von Biomolekülen wie Peptiden, Lipiden und verschiedenen Naturstoffen mittels Massenspektrometrie ermöglichen.^[168-174] Hierbei gibt es unterschiedliche Herangehensweisen zur Sicherstellung der Linearität der Signalstärke im Massenspektrum zur in Lösung vorliegenden Konzentration, wobei jedoch in allen Fällen eine Anfertigung von Kalibrierkurven erforderlich ist. In den meisten Fällen wird der sogenannte "*spiking*"-Ansatz verwendet, wobei eine stabile Substanz mit einer bestimmten Konzentration als interner Standard beigemischt wird, um die Konzentration der zu analysierenden Substanz bestimmen zu können.^[175-180] Dies wird für eine quantitative Untersuchung oft mit der "*multiple reaction monitoring*"-Methode kombiniert.^[181-184] In manchen Fällen kann die Konzentration der Analytlösung auch ohne einen internen Standard massenspektrometrisch bestimmt werden.^[185-187] Dies ist vor allem dann erforderlich, wenn der Einsatz eines internen Standards nicht praktikabel ist.^[188-191] Da hierbei die zu untersuchenden Moleküle unterschiedliche Strukturen, Stabilitäten, Ionisierbarkeiten und eingesetzte Lösungsmittel mit sich führen, muss zunächst die Anwendbarkeit der Massenspektrometrie für eine quantitative kinetische Untersuchung der Dynamik des Ligandenaustauschs gewährleistet sein.

Stang *et al.* zeigten am Beispiel von Bipyridin-Organoplatin-Makrozyklen eine elegante Methode zur quantitativen Untersuchung der Kinetik des Ligandenaustauschs mittels

Massenspektrometrie, wobei die Konzentrationsabnahme sowie Konzentrationszunahme der Reaktanden und Produkte aus den Intensitätenverhältnissen abgelesen werden kann.^[192] Die in Kapitel 3.2 synthetisierten *bis*-Terpyridin-Komplexe sollten hierbei analog untersucht werden. Abbildung 55 zeigt schematisch den im Zuge des dynamischen Ligandenaustauschs aus zwei homodivalenten *bis*-Terpyridin-Komplexen entstehenden heterodivalenten *bis*-Terpyridin-Komplex, anhand dessen Entstehung die Kinetik des Ligandenaustauschs bestimmt werden kann. Hierbei soll eine massenspektrometrische Untersuchung der Reaktionslösung die Geschwindigkeitskonstanten des Ligandenaustauschs liefern.

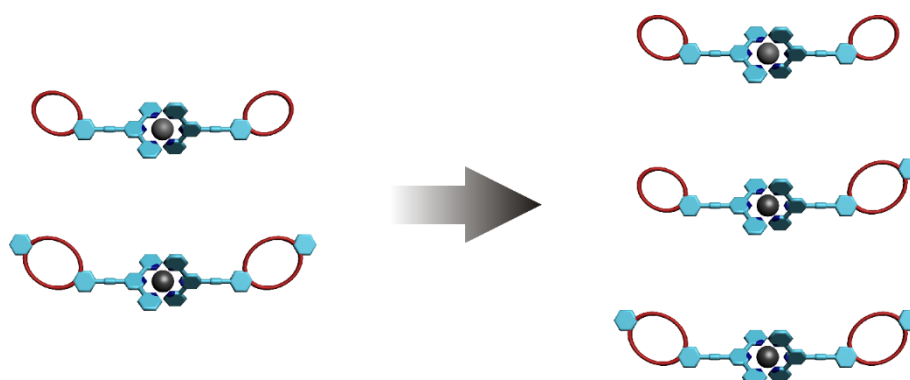


Abbildung 55: Schematische Darstellung des dynamischen Ligandenaustauschs am Beispiel von homodivalenten *bis*-Terpyridin-Komplexen.

Hierzu wurden exemplarisch die divalenten Wirtpaare **Fe1/Fe2**, **Co1/Co2**, **Ni1/Ni2** und **Ru1/Ru2** verwendet, deren Stabilitäten massenspektrometrisch quantitativ untersucht werden konnten. Da trotz zahlreicher Messungen zum Erstellen von Kalibrierkuren die Konzentrationen nicht direkt aus den Intensitäten quantitativ bestimmt werden konnten, wurden die folgenden Bestimmungen der Konzentrationen für die Berechnung der Dissoziationskonstanten der Metall-Ligand-Komplexe anhand der Intensitätenverhältnisse durchgeführt. Der Ligandenaustausch sollte zunächst am Beispiel von divalenten Wirt-Komplexen **Fe1** und **Fe2** untersucht werden. Die Untersuchung erfolgte mittels ESI-FTICR Massenspektrometrie, da hierbei die Ionisation der Komplexe ohne Dissoziationsprodukte erfolgen kann und somit ein genaueres Intensitätenverhältnis bestimmt werden kann.

Es wurden 8 μM DCM:MeCN (4:1) Lösungen der Komplexe **Fe1** und **Fe2** angefertigt. Anschließend wurden diese äquimolar zusammengeführt, sodass im Reaktionsgemisch eine jeweils 4 μM Konzentration der divalenten Wirte vorlag. Da die einzelnen ESI-FTICR-Massenspektren aufgrund eines inkonstanten Ionensprays teilweise sehr große Schwankungen der Intensitäten zur Folge hatten, wurde ein Chromatogramm (74 Scans) der

Reaktionslösung aufgenommen, wobei die für die Charakterisierung der Komplexe optimierten Bedingungen verwendet wurden. Das gemittelte Spektrum zeigte trotz der teilweise bis zu 10% abweichenden Intensitäten der Molpeaks in den Einzelaufnahmen eine annähernd gleiche Ionisierbarkeit der Komplexe (Abbildung 56). Es wurden keine Zersetzungsprodukte sowie keine Peaks für andere Ladungszustände beobachtet.

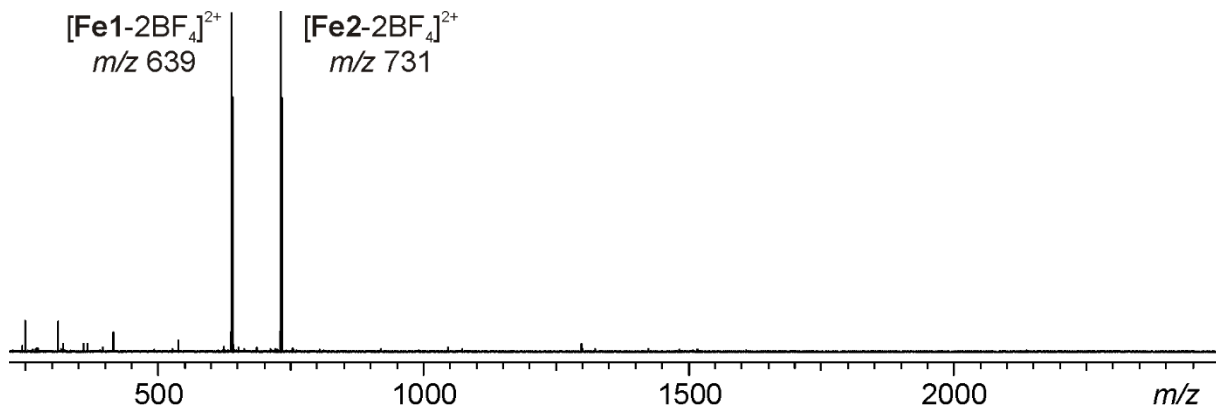


Abbildung 56: ESI-FTICR Massenspektrum der äquimolaren Reaktionslösung von **Fe1** und **Fe2**.

Anschließend wurden Chromatogramme der Reaktionslösung in unterschiedlichen Zeitabständen aufgenommen. Hierbei kann bereits nach einer Stunde die erwartete Entstehung des heterodivalenten *bis*-Terpyridinkomplexes **Fe17**, bestehend aus **L1** und **L2**, beobachtet werden. Die Messungen wurden bei gleichen Bedingungen aufgenommen, es

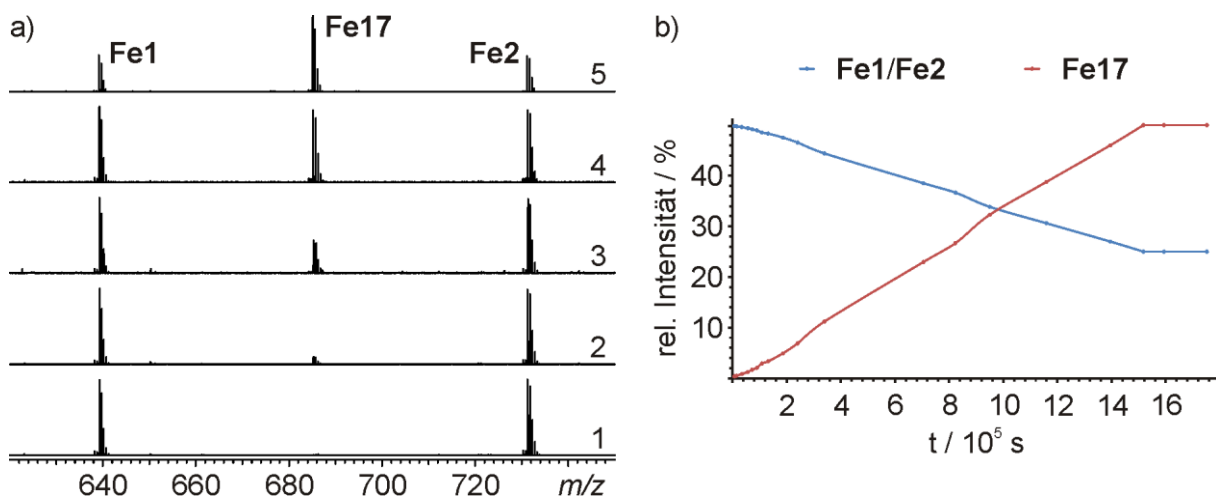


Abbildung 57: Zeitlicher Intensitätenverlauf der divalenten Wirte; a) ESI-FTICR Massenspektren der 4 μM DCM:MeCN (4:1) Lösung von **Fe1** und **Fe2** nach 12 min (1), 3 h (2), 19 h (3), 26 h (4), 42 h (5); b) graphische Darstellung des Intensitätenverlaufs.

wurden weder Zersetzungsprodukte noch andere Ladungszustände der divalenten Wirte festgestellt. Der zeitliche Intensitätenverlauf ist in Abbildung 57 dargestellt. Aus dem ersten Chromatogramm, das eine annähernd gleiche Intensität der Peaks für die zweifach positiv geladenen Komplexe **Fe1** und **Fe2** aufweist, können bei einem äquimolarem Verhältnis der Komplexe sehr ähnliche ESI-Response-Faktoren angenommen werden. Aufgrund ähnlicher struktureller und elektronischer Eigenschaften von **Fe17** wird auch dessen ESI-Response-Faktor als gleich bzw. ähnlich angenommen.

Mit Hilfe der Massenspektren kann die Entstehung von **Fe17**, ebenso wie die Abnahme der Konzentrationen von **Fe1** und **Fe2** verfolgt werden. Wenn nun die Intensitäten der zugehörigen Peaks gegen die Zeit aufgetragen werden, kann durch die zeitliche Änderung der Intensitäten auch der Konzentrationsverlauf qualitativ dargestellt werden. Die Konzentrationszunahme sowie die Abnahmen zeigen einen linearen Verlauf, was auf eine Reaktionskinetik erster Ordnung für den Ligandenaustausch hindeuten könnte. Nach Ablauf von ca. 42 h stellt sich ein Gleichgewicht ein, wobei die Komplexe in einem statistischen Verhältnis von 1:2:1 (**Fe1:Fe17:Fe2**) vorliegen. Dies bestätigt die Annahme ähnlicher ESI-Response-Faktoren für **Fe1**, **Fe2** und **Fe17**.

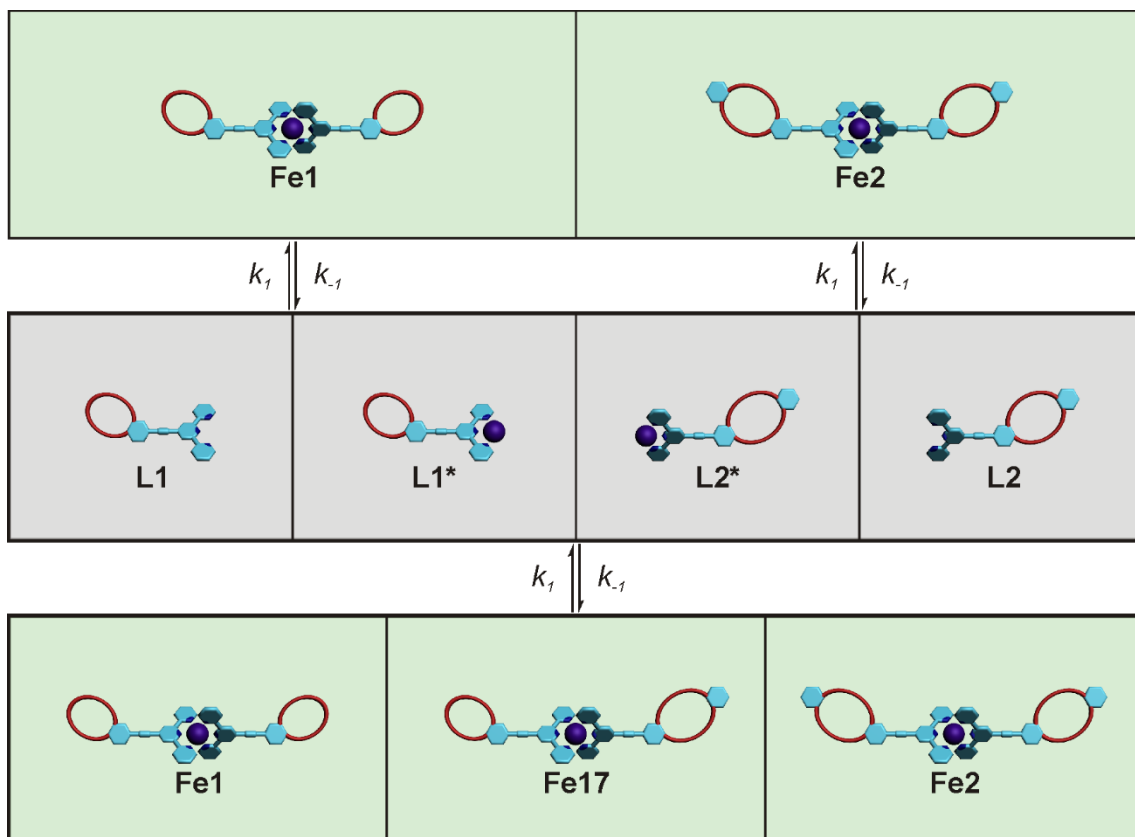


Abbildung 58: Schematische Darstellung des dynamischen Gleichgewichts zwischen den divalenten Wirt-Komplexen **Fe1**, **Fe2** und **Fe17**.

Abbildung 58 zeigt schematisch die in Lösung ablaufenden Prozesse, welche für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante verwendet werden sollen. Zunächst sollen die Prozesse für die Komplexe **Fe1** und **Fe2** einzeln betrachtet werden. Der Komplex **Fe1** kann zu dem freien Liganden (**L1**) sowie dem an Fe(II)-Ionen einfach koordinierten Liganden (**L1***) mit der Geschwindigkeitskonstante k_{-1} dissoziieren, gleiches gilt für **Fe2**. Diese Dissoziationsprodukte reagieren zurück zu den *bis*-Terpyridin-Komplexen mit der Geschwindigkeitskonstante k_1 . Hierbei wird angenommen, dass beide Komplexe aufgrund des ähnlichen Substituenten auch annähernd gleiche Löslichkeiten, Gleichgewichtskonstanten sowie Geschwindigkeitskonstanten aufweisen.

Nach dem Zusammenführen der Lösungen von **Fe1** und **Fe2** liegen diese zunächst äquimolar (4 μ M) vor. Nun können nach dem Dissoziieren der Komplexe die Liganden **L1**, **L1***, **L2** und **L2*** erneut *bis*-Terpyridin-Komplexe bilden, wobei jedoch neben den homodivalenten Komplexen **Fe1** und **Fe2** zusätzlich der heterodivalente Komplex **Fe17** gebildet werden kann (Abbildung 58). Diese drei divalenten Komplexe werden statistisch (1:2:1 **Fe1:Fe17:Fe2**) gebildet.

Da die Komplexe bereits im Gleichgewicht mit den Dissoziationsprodukten vorliegen, ist die Gesamtkonzentration ($[\mathbf{Fe1}] + [\mathbf{Fe2}] + [\mathbf{Fe17}]$) sowie die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Hin- und Rückreaktion konstant. Obwohl man die genaue Konzentration der einzelnen Komplexe aus den Massenspektren nicht erhalten kann, so können jedoch bei konstanter Gesamtkonzentration aus den relativen Peakintensitäten die Konzentrationsabnahmen sowie -zunahmen und daraus die Geschwindigkeitskonstante für die Dissoziation quantitativ bestimmt werden. Da aufgrund des Gleichgewichts der Reaktion die Dissoziationsprodukte in sehr kleinen Konzentrationen vorliegen und nicht neben den Komplexen massenspektrometrisch bestimmt werden können, kann auch nicht die Geschwindigkeitskonstante für die Komplexbildung auf diesem Wege bestimmt werden.

Obwohl der genaue Mechanismus der Dissoziation eines *bis*-Terpyridin-Komplexes nicht bekannt ist, kann die Reaktionsgeschwindigkeit als (quasi-)erster Ordnung angenommen werden. Die erneute Bildung des *bis*-Terpyridin-Komplexes wird somit als (quasi-)zweiter Ordnung angenommen. Die Berechnungen werden exemplarisch für **Fe1** durchgeführt. Unter der Annahme, dass:



$$\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = 0 \quad (8)$$

$$-k_1 c_A^2 = k_{-1} c_B \quad (9)$$

$$c_A = [\mathbf{L1}] = [\mathbf{L1}^*] \quad (10)$$

$$c_B = [\mathbf{Fe1}] \quad (11)$$

gilt, kann für die Reaktionsgeschwindigkeit der Dissoziationsreaktion von **Fe1** durch die Bestimmung der Konzentrationsabnahme die Dissoziationskonstante bestimmt werden. Da die Intensitäten für **Fe1** und **Fe2** während der Messreihe und somit auch die Intensitätenabnahmen der beiden Komplexe gleich sind, liefert die Bestimmung der Dissoziationskonstante das gleiche Ergebnis. Die Dissoziationskonstante für den Komplex **Fe17** kann nicht direkt gemessen werden, ergibt sich jedoch aus der Intensitätenabnahme von **Fe1** und **Fe2** bzw. der Intensitätszunahme von **Fe17**, unter der Annahme, dass die Dissoziationsreaktionen der Komplexe **Fe1** und **Fe2** aufgrund der gleichen Substituenten auch die gleiche Dissoziationskonstante aufweisen wie der Komplex **Fe17**.

$$\frac{d[\mathbf{Fe1}]}{dt} = \frac{d[\mathbf{Fe2}]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\mathbf{Fe17}]}{dt} \quad (12)$$

Aufgrund der statistischen Faktoren bei der Rekombination der Dissoziationsprodukte werden die Komplexe **Fe1** und **Fe2** nur zu 0.5 Äquivalenten zurückgebildet, wodurch die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit nur halb so hoch wie die tatsächlich vorliegende.

$$v_{rück} = 2 \frac{d[\mathbf{Fe1}]}{dt} \quad (13)$$

Unter Betrachtung des Geschwindigkeitsgesetzes für Reaktionen erster Ordnung ergibt sich:

$$\ln \frac{c_0}{c} = kt \quad (14)$$

Somit müssen die Anfangskonzentration $[\mathbf{Fe1}]_0$ sowie die Konzentration $[\mathbf{Fe1}]$ zum Zeitpunkt t bestimmt werden. Diese können nicht direkt bestimmt werden, jedoch aufgrund der Proportionalität der Konzentration c zur Intensität I kann die Konzentrationsabnahme aus der Intensitätenabnahme bestimmt werden. Bei konstanter Gesamtkonzentration c_{ges} sowie relativer Gesamtintensität kann der Quotient $[\mathbf{Fe1}]_0/[\mathbf{Fe1}]$ aus dem Intensitätenverhältnis bestimmt werden.

$$c_{ges} = [\mathbf{Fe1}] + [\mathbf{Fe2}] + [\mathbf{Fe17}] \sim I_{ges} \quad (15)$$

$$[\mathbf{Fe1}]_0 = [\mathbf{Fe2}]_0 = \frac{c_{ges}}{2} \sim I_0^{\mathbf{Fe1}} = \frac{I_{ges}}{2} \quad (16)$$

$$\frac{[\text{Fe1}]_0}{[\text{Fe1}]} = \frac{I_0^{\text{Fe1}}}{I^{\text{Fe1}}} \quad (17)$$

Somit ergibt sich:

$$2 \ln \frac{[\text{Fe1}]_0}{[\text{Fe1}]} = k_{-1} t \quad (18)$$

Durch eine graphische Auftragung von $\ln([\text{Fe1}]_0/[\text{Fe1}])$ gegen die Zeit t kann aus der Steigung die Dissoziationskonstante k_{-1} erhalten werden (Abbildung 59).

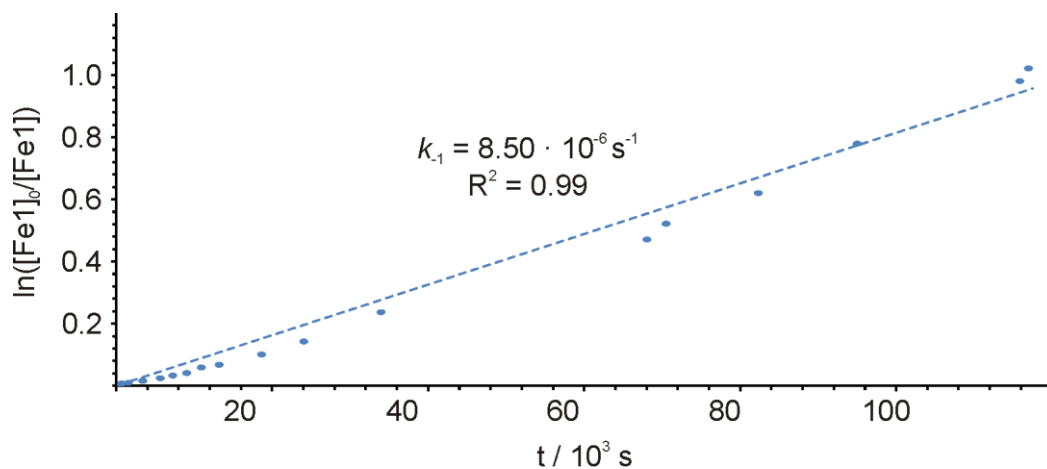


Abbildung 59: Bestimmung der Dissoziationskonstante von *bis*-Terpyridinkomplexen in DCM:MeCN (4:1).

Die Fehler für die Intensitäten und somit auch für die Konzentrationsänderungen können aufgrund von inkonstantem Ionenspray nicht bestimmt werden. Somit kann auch die Bestimmung des Fehlers der Dissoziationskonstante nur annähernd angegeben werden. Das Bilden einer Ausgleichsgeraden mit maximaler Steigung liefert als Annäherung einen Fehler von 0.64 s^{-1} . Die Dissoziationskonstante kann mit $k_{-1} = (8.50 \pm 0.64) \text{ s}^{-1}$ angegeben werden.

Da der Einfluss des Lösungsmittels eine große Rolle auf die Dissoziationskonstante hat wurde eine Messreihe ebenfalls für die Reaktion in reinem Acetonitril durchgeführt. Hierbei war ein Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit zu verzeichnen. Abbildung 60 zeigt exemplarisch die graphische Auswertung der Konzentrationsänderung von **Fe1** gegen die Zeit, was eine Dissoziationskonstante von $k_{-1} = (1.30 \pm 0.05) \text{ s}^{-1}$ liefert.

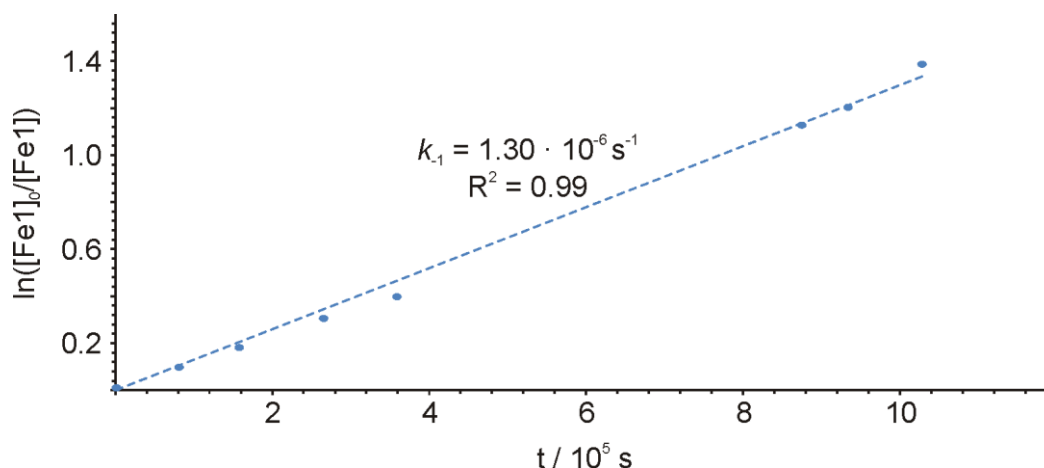


Abbildung 60: Bestimmung der Dissoziationskonstante von *bis*-Terpyridinkomplexen in MeCN.

In der Studie von HENDERSON *et al.* wurde die Abhängigkeit der Dissoziationskonstanten vom Lösungsmittel mit der Löslichkeit der Dissoziationsprodukte begründet, wobei diese bei einer höheren Löslichkeit auch eine höhere Dissoziationskonstante aufwiesen.^[167] Die Dissoziationsprodukte der *bis*-Terpyridin-Komplexe **Fe1**, **Fe2** und **Fe17**, nämlich die Liganden **L1** und **L2**, weisen eine geringere Löslichkeit in Acetonitril auf als in DCM oder DCM:MeCN (4:1) Gemisch. Dies könnte das Herabsinken der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_{-1} bei einem Wechsel zum polareren Lösungsmittel erklären. Die Löslichkeit der Dissoziationsprodukte **L1*** und **L2*** sollten aufgrund der höheren Polarität eine geringere Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln aufweisen, was wiederum eine Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante k_{-1} nach dem Erhöhen der Polarität zur Folge haben müsste. Um einen Zusammenhang zwischen den Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten und der Löslichkeit der an der Reaktion beteiligten Spezies herstellen zu können sind jedoch weitere Untersuchungen notwendig. Für die Bestimmung der Aktivierungsenergie sind weiterhin Untersuchungen bei unterschiedlichen Temperaturen erforderlich.

Eine kinetische Messung der *bis*-Terpyridin-Co(II)-, *bis*-Terpyridin-Ni(II)- und *bis*-Terpyridin-Ru(II)-Komplexe war aufgrund der sehr hohen bzw. sehr niedrigen Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten nicht möglich. Während die Komplexe **Co1** und **Co2** sowie **Ni1** und **Ni2** bereits nach wenigen Minuten das Einstellen des Gleichgewichts zeigten, konnte aufgrund der sehr langsamen Dissoziation der Komplexe **Ru1** und **Ru2** selbst nach Wochen kein heterodivalenter Komplex **Ru17** beobachtet werden. Hierbei sind wiederum weitere Untersuchungen mit unterschiedlichen Lösungsmittelgemischen sowie bei unterschiedlichen Temperaturen notwendig um eine Bestimmung der Dissoziationskonstanten und die Aktivierungsenergien zu erhalten.

5. Zusammenfassung

Im Zuge dieser Arbeit konnte aus simplen Bauteilen ein großer Baukasten an Kronenether-substituierten Liganden für den Aufbau di- bis hexavalenter Wirtsysteme dargestellt werden. Hierbei wurden Bipyridin- und Terpyridinderivate als Ligandeneinheiten verwendet, welche mittels SONOGASHIRA-Kupplungsreaktion mit Ethinyl-substituierten Kronenethern funktionalisiert wurden. Dabei stand die Position des Kronenethers in der Endarchitektur im Vordergrund. Unter Ausnutzung des "*directional-bonding*" Ansatzes konnten Liganden für den Aufbau di- bis hexavalenter Wirtmoleküle entworfen werden, die aufgrund ihrer Struktur nach der Koordination eine vorprogrammierte Geometrie der Komplexe mit sich bringen (Abbildung 61).

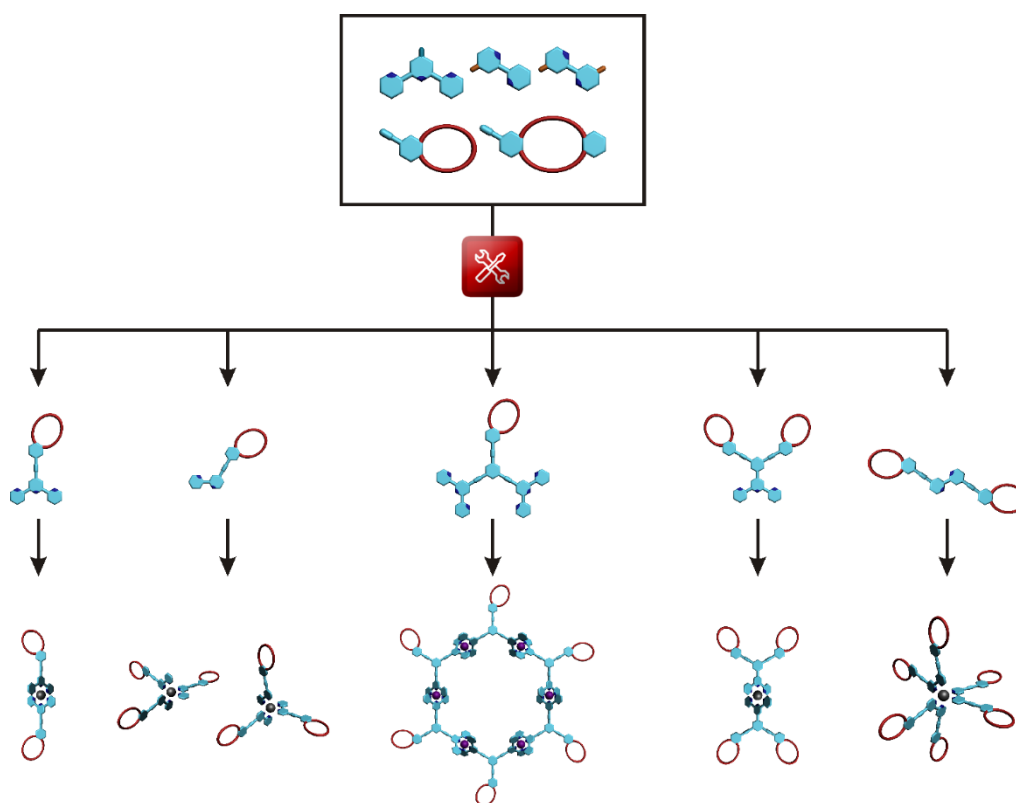


Abbildung 61: Strategie zur Synthese di- bis hexavalenter Wirtmoleküle mit vorprogrammierter Struktur.

Die Umsetzung dieser Liganden mit unterschiedlichen Metallionen lieferte die gewünschten Wirtmoleküle, wobei je nach Metallzentrum unterschiedliche Stabilitäten der Komplexe erreicht werden konnten. Der Einsatz von Ru(II)-Ionen führte beispielsweise zu sehr stabilen

diamagnetischen Komplexen, was sich jedoch in den geringeren Ausbeuten widerspiegelte. Mit dem Einsatz von 3d-Übergangsmetallionen konnte eine sehr effiziente Methode mit quantitativen Ausbeuten zur Synthese der multivalenten Wirte gezeigt werden. Diese weisen jedoch im Gegensatz zu den kinetisch inerten Ru(II)-Komplexen einen merkbaren Ligandenaustausch auf, was eine geringere Stabilität mit sich führt. Während der Einsatz von Co(II)- und Ni(II)-Ionen aufgrund des Paramagnetismus der Komplexe eine Untersuchung der Wirt-Gast-Chemie mittels NMR-Spektroskopie ausschließt, bieten die Fe(II)-Ionen dank der diamagnetischen Metall-Ligand-Komplexe neben der effizienten Synthese auch eine Möglichkeit zur NMR-spektroskopischen Untersuchung der Komplexe.

Es wurden im Zuge dieser Arbeit Gastmoleküle dargestellt, die eine Untersuchung der Wirt-Gast-Chemie ermöglichen. In einer vorläufigen Untersuchung wurde die Pseudorotaxanbildung des über Koordinationschemie aufgebauten divalenten Kronenethers **Fe2** mit dem monovalenten Gast **G2** nachgewiesen (Abbildung 62).

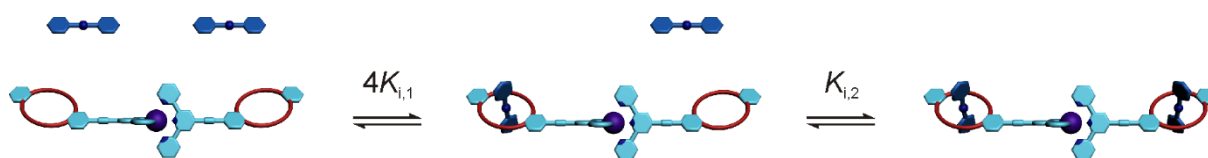


Abbildung 62: Pseudorotaxanbildung von **Fe2** und **G2**.

Des Weiteren war es möglich die Anwendbarkeit isothermaler Titrationskalorimetrie für zukünftige Studien der multivalenten Bindung sicherzustellen. Es wurden Titrationsmessungen durchgeführt, die zunächst mit literaturbekannten Beispielen vergleichbare Ergebnisse für die Bildung eines [3]Pseudorotaxans lieferten. Bei näherer Betrachtung der thermodynamischen Daten konnte im Gegensatz zu den bekannten Systemen eine starke allosterische Kooperativität für dieses System belegt werden.

Da die Pseudorotaxanbildung erfolgreich gezeigt werden konnte, wurden Strategien für Rotaxansynthesen entwickelt, um einen Grundstein für die zukünftige Synthese funktionaler Moleküle zu legen. Dabei wurden drei Syntheserouten mit zwei unterschiedlichen *trapping*-Ansätzen getestet (Abbildung 63). Es konnte gezeigt werden, dass die Syntheseroute II die besten Ergebnisse zur Darstellung von multivalenten Rotaxanen auf Fe(II)-Ion-Basis liefert, während zum Aufbau von Rotaxanen auf Ru(II)-Ion-Basis die Syntheseroute III zu bevorzugen ist. Nach einer Optimierung der Reaktionsbedingungen konnten mittels 1,3-dipolarer

Cycloaddition die besten Ergebnisse für die Rotaxansynthesen erzielt werden, was sowohl für Benzo[21]krone-7 als auch Dibenzo[24]krone-8 gezeigt werden konnte.

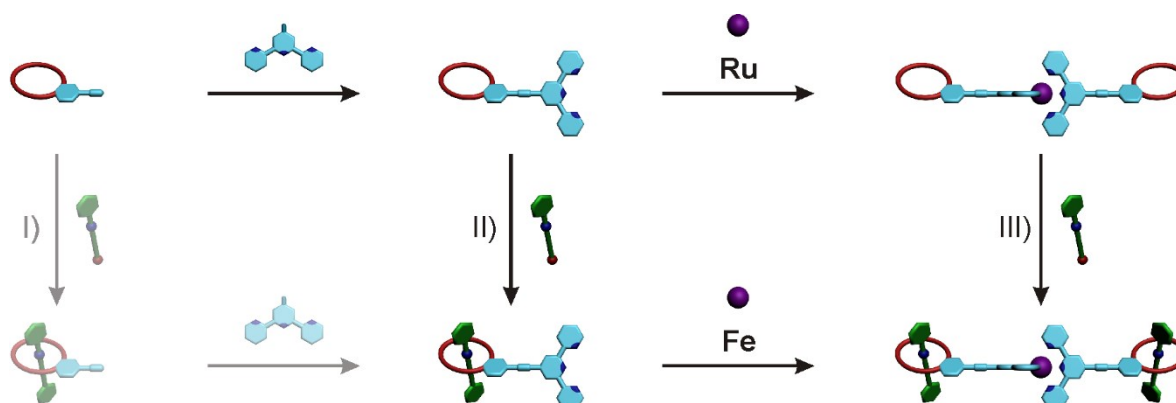


Abbildung 63: Optimierte Syntheserouten zur Darstellung von [3]Rotaxanen.

Es konnte eine Studie zur Untersuchung des Ligandenaustauschs in den dargestellten divalenten Terpyridin-Metall-Komplexen am Beispiel von **Fe1/Fe2**, **Co1/Co2**, **Ni1/Ni2** und **Ru1/Ru2** mittels Massenspektrometrie durchgeführt werden. Hierbei wurden große Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten festgestellt. Während die kinetisch inerten Ru(II)-Komplexe keinen Ligandenaustausch zeigten, erreichten die Ni(II)- und Co(II)-Komplexe bereits nach wenigen Minuten das Gleichgewicht. Für das Komplexpaar **Fe1/Fe2** konnte die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziationsreaktion bestimmt werden, wobei eine Lösungsmittelabhängigkeit der Dissoziationskonstante festgestellt wurde. Die Erhöhung der Polarität des Lösungsmittels führte zu einer Verlangsamung der Dissoziation (Abbildung 64).

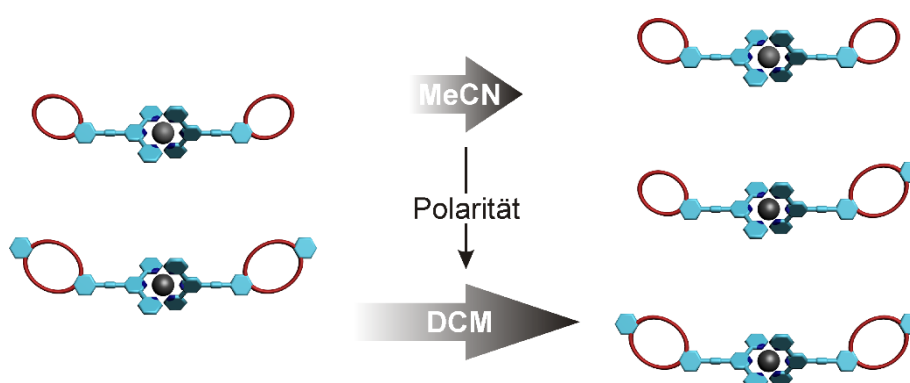


Abbildung 64: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante des Ligandenaustauschs von der Polarität.

6. Ausblick

Durch den schnellen und sehr effizienten Aufbau der multivalenten Wirtssysteme über Koordinationschemie wird ein Weg für die Untersuchung des Multivalenzeffekts geebnet. Unter Ausnutzung der Komplexchemie können die gewünschten zu untersuchenden Wirte einfach und schnell aus dem vorliegenden Baukasten an Liganden aufgebaut werden. Mit Hilfe der bereits vorhandenen mono- und in früheren Arbeiten dargestellten divalenten Gastmoleküle kann bereits die allosterische sowie die Chelatkooperativität divalenter Wirte untersucht werden. Der in Abbildung 65 dargestellte *double mutant cycle* dient zur Bestimmung der Chelatkooperativität in einem divalenten System. Da alle für eine solche Untersuchung benötigten Bausteine vorhanden sind, kann diese Untersuchung in kürzester Zeit erfolgen.

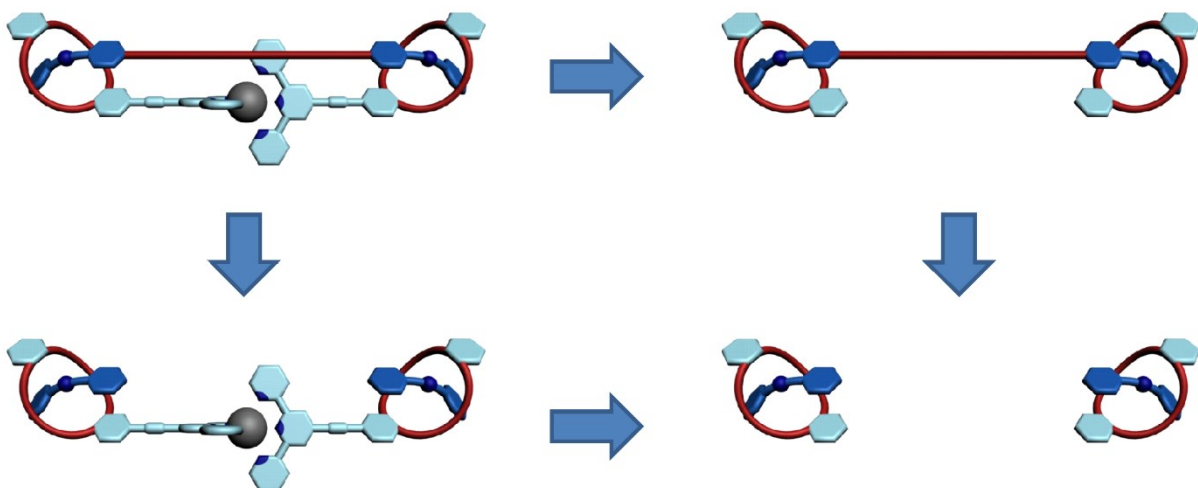


Abbildung 65: *Double mutant cycle* zur Bestimmung der Chelatkooperativität eines divalenten Systems.

Studien zur allosterischen Kooperativität in den aufgebauten di- bis hexavalenten Systemen können ebenfalls mit den bereits dargestellten Gastmolekülen erfolgen. Für eine systematische Untersuchung der höhervalenten Systeme mit den entsprechenden Beiträgen der Chelat- und interannularen Kooperativität müssen jedoch zu den dargestellten Wirten komplementäre Gastmoleküle synthetisiert werden. Ein möglicher Ansatz hierfür wäre der Aufbau der Gastmoleküle über Koordinationschemie, was jedoch aufgrund des dynamischen Ligandenaustauschs nur bedingt praktikabel ist, da dadurch der Austausch der Wirt- bzw.

Gasteinheiten in den Komplexen möglich wäre. Beim Einsatz von Ru(II)-Komplexen wäre der Austausch der Liganden aufgrund der hohen Energiebarriere für die Dissoziation verhindert und würde eine solche Strategie zum Aufbau von multivalenten Gastmolekülen ermöglichen.

Mit der durchgeführten Untersuchung der Rotaxansynthese ist der Weg für die Synthese möglicher funktionaler Moleküle geebnet worden, wobei je nach gewünschtem Metallion in der Endarchitektur die Strategie angepasst wurde. Da sich die 1,3-dipolare Cycloaddition als die effizienteste Methode für das Anbringen eines Stoppers erwiesen hatte, sollten die zu entwerfenden Gast-Moleküle eine Propargyl- bzw. eine Ethynyleinheit für das Anbringen eines Stoppers mitführen. Nach der Umsetzung der Gastmoleküle mit den multivalenten Wirten sollte es möglich sein mehrfach durchgefädelt multivalente Rotaxane darstellen zu können. Eine Möglichkeit für die Synthese eines funktionalen trivalenten Rotaxans, welches eine kapselähnliche Kavität aufweist und je nach Stimulus geschlossen oder geöffnet werden kann, kann durch die Rotaxanbildung des trivalenten Wirts *fac-Ru4* und dem folgenden dazu komplementären Gast **G10** geboten werden (Abbildung 66). MM3-Kraftfeldrechnungen belegten eine mögliche Pseudorotaxanbildung. Nach dem Anbringen des Stoppers kann das mechanisch verriegelte Molekül durch Ausüben von Stimuli die Konformationsänderung vollführen. Durch Deprotonierung und erneute Protonierung kann eine Expansion und die erneute Kontraktion des Moleküls erreicht werden, was eine Freilassung und das erneute Einfangen von Molekülen in die Kavität zur Folge haben kann.

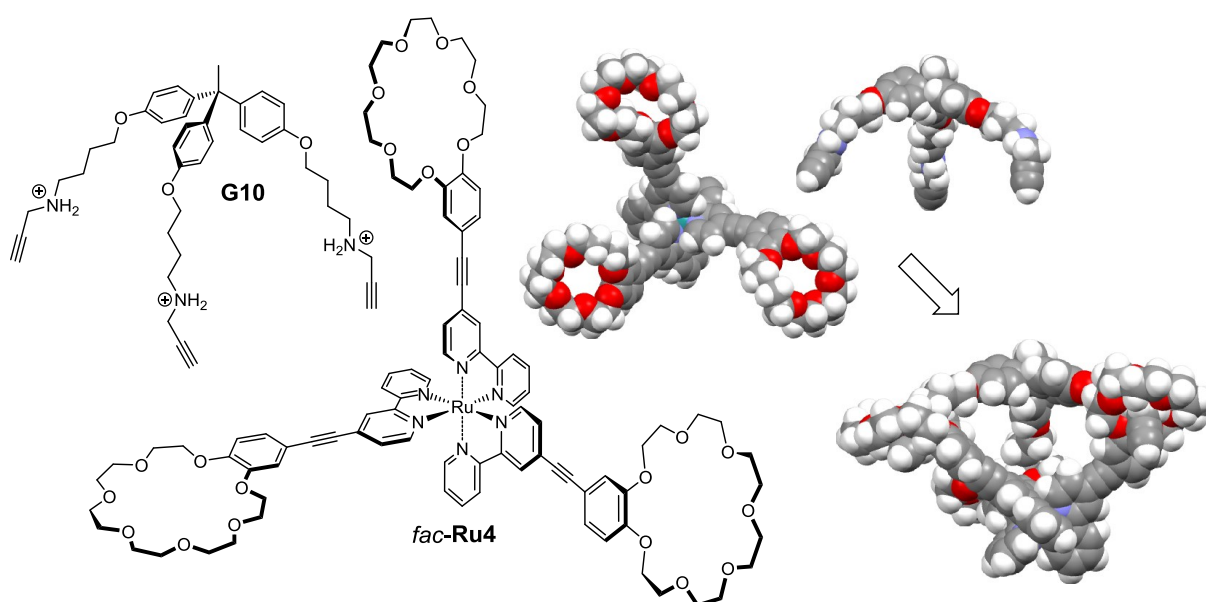


Abbildung 66: Trivalenter Wirt *fac-Ru4* und komplementärer trivalenter Gast **G10** für eine mögliche Rotaxansynthese.

Des Weiteren kann mit Hilfe des trivalenten Gasts **G10** als Templatmolekül aufgrund des dynamischen Ligandenaustauschs die Anordnung von Bipyridinliganden im **Fe4** Komplex beeinflusst werden. Da dieser Komplex als eine statistische Verteilung der geometrischen Isomere vorliegt (*mer:fac* 2:1), kann über Ausbildung der Wirt-Gast-Bindung das Gleichgewicht zwischen den Isomeren in Richtung des am besten der Geometrie des Gasts passenden Isomers verschoben werden. Durch Einsatz des C_3 -symmetrischen Gasts **G10** wäre die bevorzugte Bildung des aufgrund der Statistik weniger ausgeprägt vorkommenden Isomers *fac-Fe4* denkbar.

Ein wichtiger weiterer Schritt wäre eine systematische kinetische Untersuchung des Ligandenaustauschs in den dargestellten *tris*-Bipyridin- und *bis*-Terpyridin-Komplexe. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Dissoziationskonstanten der Komplexe kann durch Variation des Lösungsmittels sehr gut untersucht werden, da für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten hierbei keine absoluten Intensitäten verwendet werden, was bei einem Lösungsmittelwechsel sehr starke Unterschiede mit sich führen kann. Aufgrund der sehr ähnlichen bis gleichen Ionisierbarkeiten der zu untersuchenden Komplexe kann aus einem Komplexgemisch dennoch sehr genau deren relative Verteilung und die zeitliche Änderung dieser massenspektrometrisch bestimmt werden. Somit kann möglicherweise ein tieferer Einblick in die Abhängigkeit der Dissoziationskonstanten von der Löslichkeit der Komplexe und deren Dissoziationsprodukte erhalten werden. Des Weiteren wäre eine Untersuchung der Kinetik bzw. der Aktivierungsenergie der Dissoziation von Ru(II)-Komplexen denkbar, was aufgrund der kinetisch inerten Bindung nur sehr schwer durchführbar ist. Bei einer Erhöhung der Temperatur kann jedoch versucht werden den Ligandenaustausch voranzutreiben und die Reaktionsgeschwindigkeit in eine messbare Zeitskala zu bewegen.

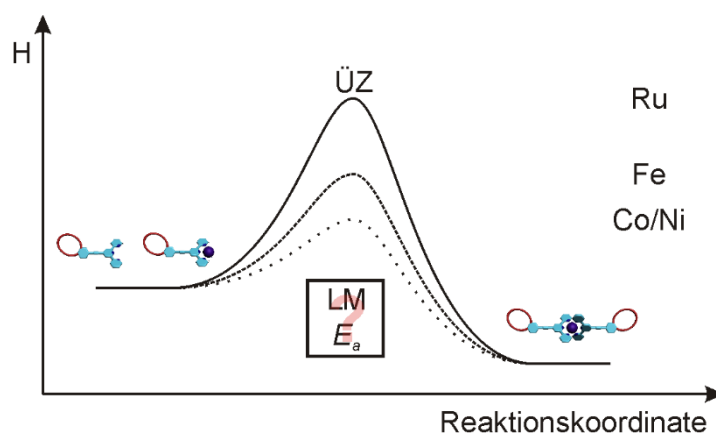


Abbildung 67: Bestimmung der Aktivierungsenergien sowie der Lösungsmittelabhängigkeit der Dissoziationsreaktionen von *bis*-Terpyridin-Komplexen.

Aufgrund der komplementären Bindungsstellen sowohl in den Ligand- als auch Wirteinheiten sind mit den im Zuge dieser Arbeit dargestellten Liganden und Gastmolekülen ebenso *self-sorting*-Experimente denkbar. Hierbei sind neben einfachen Modellsystemen zur Sicherstellung der Möglichkeit des *self-sorting* auch hochkomplexe vorprogrammierte Systeme möglich (Abbildung 68). Da aufgrund von hoher Ladungsabstoßung in der Gasphase eine massenspektrometrische Untersuchung sich als schwierig erweisen könnte, ist man auf eine Komplexbildung mit Fe(II)-Ionen beschränkt. Diese bieten neben dem für *self-sorting*-Experimente notwendigen dynamischen Ligandenaustausch die Möglichkeit der NMR-spektroskopischen Untersuchung, was von keinem der anderen dargestellten Metall-Ligand-Komplexe ermöglicht werden kann.

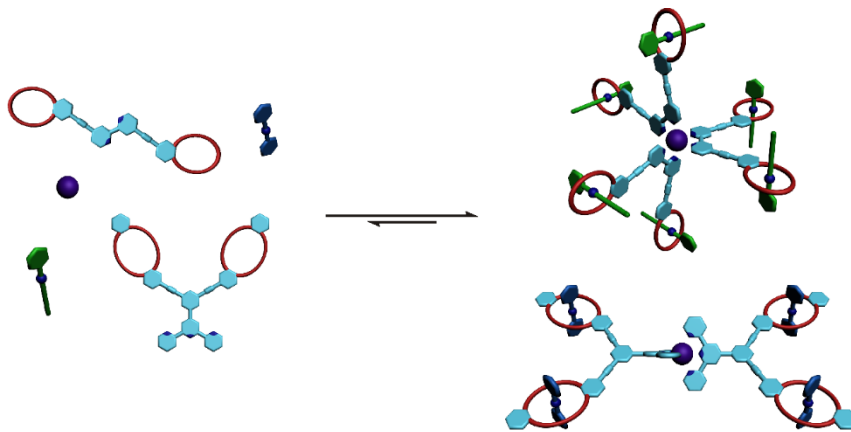


Abbildung 68: Schematische Darstellung eines möglichen *self-sorting* Experiments.

7. Experimenteller Teil

7.1. Allgemeine Angaben

Analytische Methoden und chromatographische Verfahren:

^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und ^{19}F -NMR-Spektren:

^1H -NMR-, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektren wurden an den Geräten Bruker AC 250, Bruker AC 500, Bruker AV 700 sowie Joel ECP 500, und ECX 400 aufgenommen. Die chemische Verschiebung wird in δ (in ppm) angegeben mit CDCl_3 ($\delta = 7.26$), CD_2Cl_2 ($\delta = 5.30$), CD_3OD ($\delta = 3.31$), CD_3CN ($\delta = 1.94$), $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ($\delta = 2.05$), $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ($\delta = 2.50$), CD_3NO_2 ($\delta = 4.33$) als internem Standard. ^{13}C -NMR-Spektren sind gegen CDCl_3 ($\delta = 77.16$), CD_2Cl_2 ($\delta = 53.84$), CD_3OD ($\delta = 49.00$), CD_3CN ($\delta = 118.26$), $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ($\delta = 29.84$), $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ($\delta = 39.52$), CD_3NO_2 ($\delta = 62.18$) kalibriert und wurden unter ^1H -Breitbandentkopplung gemessen. Zur genaueren Strukturaufklärungen wurden korrelierte $^1\text{H}/^1\text{H}$ und $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ 2D NMR-Spektren (COSY, HMQC und HMBC) aufgenommen.

Massenspektrometrie:

Massenspektren wurden an den Geräten Ionspec QFT-7 (ESI-FTICR-MS) der Firma Varian, Agilent 620 (ESI-TOF, $4\mu\text{L}/\text{min}$, 1.0 bar, 4 kV) und Synapt G2-S HDMS (ESI-IMS-MS/MS) der Firma Waters gemessen.

Kristallographie

Die Registrierung der Intensitäten erfolgte auf einem Agilent SuperNova Diffraktometer mit einem Atlas CCD Detektor. Die Messung wurde mit monochromatischer $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) Strahlung durchgeführt. Die Daten wurden mit dem Programm *CrysAlisPro*^[193] gesammelt und zu Intensitäten reduziert. Es wurde eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt (Gaußsche Integrationsmethode). Zur Strukturlösung wurde SHELXS verwendet, für die anschließende Verfeinerung wurde OLEX2 (SHELXL-2013-Modul) benutzt.^[194] Die Lage der Wasserstoffatome wurde für idealisierte Positionen berechnet.

Dünnschichtchromatographie:

Dünnschichtchromatographien wurden auf beschichteten Dünnschichtchromatographieplatten (DC) der Firma Merck (Kieselgel 60, Fluoreszenzindikator F₂₅₄, 0.25 mm Schichtdicke) durchgeführt.

Säulenchromatographie:

Säulenchromatographische Trennungen wurden mit Kieselgel 60 der Firma Merk-Schuchardt sowie Aluminiumoxid der Firma Acros durchgeführt.

Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel:

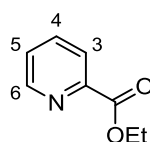
Die Ausgangschemikalien und Reagenzien stammen von den Firmen FLUKA, MERCK, TCI, ACROS ORGANICS, LANCASTER und ALDRICH und werden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch nach Standardmethoden getrocknet und absolutiert.

7.2. Synthese der Grundbausteine

2-Pyridincarbonsäureethylester

Picolinsäure (14.7 g, 119 mmol, 1 eq) wird in abs. Ethanol (200 ml) suspendiert, mit konz. Schwefelsäure (7.60 ml 143 mmol, 1.2 eq) versetzt und über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Die gelbe Lösung wird mit 25%-iger wässriger Ammoniaklösung alkalisch eingestellt und das ausfallende Ammoniumsulfat abfiltriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingeeengt und mit Diethylether (3 x 50 ml) extrahiert. Die vereinten org. Phasen werden mit Na₂SO₄ getrocknet und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Es werden 12.0 g (67%) eines gelben Öls erhalten.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 1.43 (t, 3J = 7.1 Hz, 3 H, CH₃), 4.47 (q, 3J = 7.1 Hz, 2 H, CH₂), 7.46 (ddd, 3J = 7.8, 4.8 Hz, 4J = 1.2 Hz, 1 H, 5-H), 7.83 (td, J = 7.8, 4J = 1.2 Hz, 1 H, 4-H), 8.13 (dt, J = 7.8, 4J = 1.2 Hz, 1 H, 3-H), 8.75 (d_{br}, J = 4.8 Hz, 1 H, 6-H) ppm.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[195]

1,5-Bis(2'-pyridinyl)pentan-1,3,5-trion

Natriumhydrid (60%) (6.30 g, 157 mmol, 5 eq) wird unter Argonatmosphäre in abs. THF (50 ml) suspendiert. Bei RT wird langsam eine Lösung des Picolinsäureesters (11.9 g, 79.0 mmol, 2.5 eq) und abs. Aceton (2.31 ml, 31.5 mmol, 1 eq) in THF (50 ml) hinzugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird die Reaktionsmischung 5.5 h unter Rückfluss erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile der orangenen Lösung werden im Vakuum entfernt und der pastöse Rückstand vorsichtig mit dest. Wasser versetzt. Die wässrige Suspension wird filtriert und das Filtrat mit verd. Salzsäure auf einen neutralen pH-Wert gebracht. Der ausgefallene gelbe Feststoff wird abfiltriert. Der Feststoff wird in heißem Diethylether gelöst, die Lösung mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert. Es werden 3.43 g eines gelblich braunen Pulvers erhalten. Das verunreinigte Rohprodukt wird direkt weiter umgesetzt, die Ausbeute wird nach dem nächsten Schritt bestimmt.

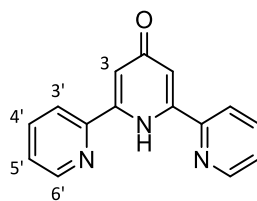
2,6-Bis(2'-pyridinyl)pyridin-4(1H)-on

a)

Das ungereinigte Triketon 2 (3.43 g, theoretische 12.8 mmol, 1 eq) wird in Ethanol (250 ml) suspendiert und mit Ammoniumacetat (14.8 g, 192 mmol, 15 eq) versetzt. Die Reaktionsmischung wird zunächst $\bar{u}N$ unter Rückfluss erhitzt. Da laut DC noch Edukt vorhanden war, wurden über mehrere Stunden verteilt weiteres Ammoniumacetat (45 g, 584 mmol, 46 eq) und 25%ige wässrige Ammoniaklösung (40 ml) hinzugegeben und eine weitere Nacht unter Rückfluss erhitzt. Daraufhin wird die nun dunkle Lösung im Vakuum auf ein Drittel eingengt, in einem Eisbad gekühlt und mit Diethylether überschichtet, wodurch ein farbloser Feststoff ausfällt. Dieser wird abfiltriert und das Filtrat bis zur Trockne eingengt. Die Rückstände werden in dest. Wasser suspendiert und der unlösliche Bestandteil abfiltriert. Es werden 1.36 g (18% über 2 Schritte) eines farblosen Pulvers erhalten.

b)

Das ungereinigte Triketon (3.61 g, theoretische 13.5 mmol, 1 eq) wird in Ethanol (70 ml) suspendiert, mit Ammoniumacetat (15.6 g, 202 mmol, 15 eq) und 25%-iger wässriger Ammoniaklösung (20 ml) versetzt. Die Reaktionsmischung wird $\bar{u}N$ im Druckrohr bei 60 °C gerührt. Die dunkle Lösung wird im Vakuum auf ein Drittel eingengt, in einem Eisbad gekühlt und mit Diethylether überschichtet, wodurch ein farbloser Feststoff ausfällt. Dieser wird abfiltriert und das Filtrat bis zur Trockne eingengt. Die Rückstände werden in dest. Wasser suspendiert und der unlösliche Bestandteil abfiltriert. Es werden 2.53 g (35% über 2 Schritte) eines farblosen Pulvers erhalten.

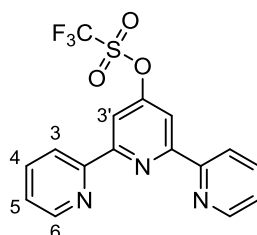


1H -NMR (400 MHz, DMSO- D_6) δ = 7.44 (dd, J = 7.7, J = 4.8, Hz, 2 H, 5'-H), 7.82 (s, 2 H, 3-H), 7.95 (td, J = 7.7, 4J = 1.8 Hz, 2 H, 4-H), 8.54 (d, J = 7.7 Hz, 2 H, 3'-H), 8.67 (br d, J = 4.8 Hz, 2 H, 6'-H), 10.89 (s, 1 H, NH) ppm.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein, es wurde kein NH Signal angegeben.^[131]

[2,2':6',2''-terpyridin]-4'-trifluorsulfonat

Das Pyridinon (2.63 g, 10.6 mmol, 1 eq) wird unter Argonatmosphäre in 120 ml abs. Pyridin vorgelegt und bei 0 °C mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid (2.66 ml, 15.8 mmol, 1.5 eq) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird nach 6 d Rühren bei RT mit Eis versetzt, nach weiteren 30 min filtriert und mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen. Der Feststoff wird in heißem Hexan gelöst und durch Heißfiltration gereinigt. Nach Erkalten der Lösung kristallisiert ein farbloser Feststoff aus. Die überstehende Lösung wird abpipettiert und der Feststoff im HV getrocknet. Es werden 2.65 g (66%) des Triflats als farblose Kristalle erhalten.



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 7.29 (ddd, ³J = 7.7, 4.7 Hz, ⁴J = 0.8 Hz, 2 H, 5-H, 5''-H), 7.78 (td, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 2 H, 3-H, 3''-H), 8.35 (s, 2 H, 3'-H, 5'-H), 8.49 (dbr, ³J = 7.7 Hz, 2 H, 4-H, 4''-H), 8.63 (dt, ³J = 4.7 Hz, ⁴J = 0.8 Hz, 2 H, 6-H, 6''-H) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃) δ = 113.0 (d, C-3'), 118.8 (q, J = 320.7, CF₃), 121.3 (d, C-3), 124.7 (d, C-5), 137.0 (d, C-4), 149.4 (d, C-6), 154.1, 158.5, 158.8 (3 s, C-Ar) ppm.

¹⁹F-NMR (471 MHz, CDCl₃) δ = -72.9 (s, CF₃) ppm.

HRMS (ESI-TOF) [M+H]⁺ ber.: 382.0467, gef.: 382.0480.

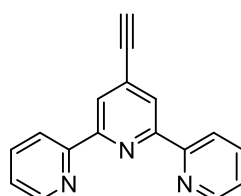
MS (ESI-TOF) 382 (100) [M+H]⁺, 404 (4) [M+Na]⁺.

Das ¹H-NMR stimmt mit der Literatur überein, Literatur weist nur IR und EA Daten auf.^[196]

4'-Ethinyl-2,2':6',2''-terpyridin (TP3)

In einem ausgeheizten Kolben wird **TP1** (1.00 g, 2.62 mmol, 1 Äq.), TMS-Acetylen (0.56 ml, 3.93 mmol, 1.5 Äq.) und Pd(PPh₃)₂Cl₂ (303 mg, 262 μ mol, 0.1 Äq.) unter Argonatmosphäre in 20 ml *i*-Pr₂NH vorgelegt und bei 60 °C üN gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch

mit DCM (15 ml) verdünnt und mit Wasser gewaschen (3 x 10 ml). Die wässrige Phase wird mit DCM (3 x 15 ml) extrahiert, die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Alox, DCM:MeOH:NEt₃ 100:1:1) gereinigt. Es werden 674 mg erhalten und direkt weiter umgesetzt. Dazu wird das Terpyridin in THF vorgelegt und üN bei RT mit KF (5 Äq.) gerührt. Anschließende Chromatographie (Alox, DCM:MeOH 100:1) liefert 520 mg (77% über 2 Schritte) eines bräunlichen Feststoffs.

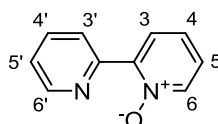


¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 3.31 (s, 1 H, CCH), 7.35 (ddd, ³J = 7.8 Hz, 4.8 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2 H, H-5, H-5''), 7.86 (td, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 2 H, H-4, H-4''), 8.53 (s, 2 H, H-3', H-5'), 8.60 (dt, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 2 H, H-3, H-3''), 8.70 (ddd, ³J = 4.8 Hz, ⁴J = 1.8, 1.0 Hz, 2 H, H-6, H-6'') ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[197]

2,2'-Bipyridin-*N*-oxid

2,2'-Bipyridin (10.0 g, 64.0 mmol, 1 eq) wird in DCM (110 ml) gelöst, mit *m*-CPBA (70% in H₂O, 15.8 g, 64.0 mmol, 1 eq) versetzt und 18 h bei 40 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit 5%-iger Na₂CO₃-Lsg. gewaschen (3x70 ml) und die wässrige Phase mit DCM extrahiert (4x50 ml). Die vereinigten organischen Phasen werden mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird mit Hexan gewaschen. Es werden 5.87 g (53%) eines rötlichen Öls erhalten, welches ohne weitere Aufreinigung umgesetzt wird.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.26 – 7.40 (m, 3 H, 3-H, 5'-H, 6'-H), 7.82 (td, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 1 H, 4'-H), 8.17 (dd, *J* = 8.0, 2.2 Hz, 1 H, 5-H), 8.30 (dd, *J* = 8.0,

1.0 Hz, 1 H, 6-H), 8.71 (ddd, $J = 4.8, 1.8, 0.9$ Hz, 1 H, 3'-H), 8.89 (dt, $J = 1.0, 8.0$ Hz, 1 H, 4-H) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[198]

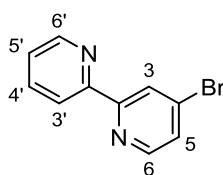
4-Nitro-[2,2'-bipyridin]-*N*-oxid

2,2'-Bipyridin-*N*-oxid (5.87 g, 34.1 mmol, 1 eq) wird in konz. Schwefelsäure (45 ml) gelöst und mit Kaliumnitrat (20.7 g, 205 mmol, 6 eq) versetzt. Die Lösung wird für 18 h auf 110 °C erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird auf 110 g Eis gegossen und mit Natriumhydroxid auf pH = 9 eingestellt. Der ausfallende gelbe Feststoff wird mit kaltem Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wird in DCM (100 ml) aufgenommen und mit Wasser (25 ml) gewaschen. Die wässrige Phase wird mit DCM (3x25 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Es werden 4.35 g eines gelben Feststoffs erhalten (59%).

Das Produkt wurde direkt weiter umgesetzt, es wurde kein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen.

4-Brom-2,2'-bipyridin

4-Nitro-2,2'-bipyridin-*N*-oxid (4.35 g, 20.0 mmol, 1 eq) wird unter Argonatmosphäre in Eisessig (90 ml) gelöst, mit Acetylbromid (25.2 ml, 340 mmol, 17 eq) versetzt und 8 h bei 80 °C gerührt. Daraufhin wird Phosphortribromid (22.8 ml, 240 mmol, 12 eq) hinzugefügt und für eine weitere Stunde bei 80 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird von dem entstandenen gelben Feststoff abdekantiert, der Feststoff mit NaOH-Lsg. basisch gestellt und gelöst. Die wässrige Phase wird mit DCM (3x70 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Alox, Hex:EtOAc = 6:1) gereinigt. Es werden 3.24 g (69%) eines farblosen Feststoffs erhalten.



¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.34$ (ddd, $^3J = 7.5, 4.8$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 1 H, 5'-H), 7.48 (dd, $^3J = 5.2, ^4J = 1.9$ Hz, 1 H, 5-H), 7.83 (ddd, $^3J = 8.0, 7.5$ Hz, $^4J =$

1.8, 1 H, 4'-H), 8.39 (td, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J, ^5J = 1.0$, 1 H, 3'-H), 8.48 (dd, $^3J = 5.2$ Hz, $^5J = 0.6$ Hz, 1 H, 6-H), 8.62 (dd, $^4J = 1.9$ Hz, $^5J = 0.6$ Hz, 1 H, 3-H), 8.68 (ddd, $^3J = 4.8$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, $^5J = 1.0$ Hz, 1 H, 6'-H) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[199]

2,2'-Bipyridin-*N,N'*-dioxid

2,2'-Bipyridin (12.0 g, 77.0 mmol, 1 eq) wird in Eisessig (80 ml) gelöst, mit Wasserstoffperoxid (30% in H₂O, 30 ml, 979 mmol, 12.7 eq) versetzt und 8 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird die Lösung mit Aceton (500 ml) versetzt. Der ausfallende weiße Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Es werden 12.5 g (86%) eines weißen Feststoffs erhalten. Das Produkt wurde direkt weiter umgesetzt, es wurde kein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen.

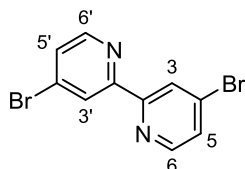
4,4'-Dinitro-[2,2'-bipyridin]-*N,N'*-dioxid

2,2'-Bipyridin-*N,N'*-dioxid (12.5 g, 66.4 mmol, 1 eq) wird in konz. H₂SO₄ (135 ml) gelöst und mit Kaliumnitrat (60.4 g, 598 mmol, 9 eq) versetzt. Die Lösung wird 18 h bei 110 °C gerührt. Die abgekühlte Lösung wird auf 110 g Eis gegossen und mit NaOH auf pH = 9 eingestellt. Der ausfallende gelbe Feststoff wird abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wird in DCM (100 ml) aufgenommen und mit Wasser (25 ml) gewaschen. Nachdem die wässrige Phase mit DCM (3x25 ml) extrahiert wurde, werden die vereinigten organischen Phasen mit Na₂SO₄ getrocknet und das LM bei vermindertem Druck entfernt. Es werden 11,9 g (65%) eines gelben Feststoffs erhalten. Das Produkt wurde direkt weiter umgesetzt, es wurde kein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen.

4,4'-Dibrom-2,2'-bipyridin

4,4'-Dinitro-[2,2'-bipyridin]-1-*N,N'*-dioxid (11.9 g, 42.9 mmol, 1 eq) wird unter Argonatmosphäre in Eisessig (180 ml) gelöst, mit Acetylbromid (54.0 ml, 730 mmol, 17 eq) versetzt und 8 h unter Rückfluss erhitzt. Daraufhin wird Phosphortribromid (41.0 ml, 429 mmol, 10 eq) hinzugefügt und für eine weitere Stunde unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird von dem

entstandenen gelben Feststoff abdekantiert, der Feststoff mit 2N Natriumhydroxid-Lösung basisch gestellt und gelöst. Die wässrige Phase wird mit DCM (3x70 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet und das LM bei vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Alox, Hexan:EtOAc 6:1) aufgetrennt. Man erhält 4.84 g (36%) des Produkts als weißen Feststoff.

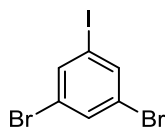


$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.50 (dd, 3J = 5.2 Hz, 4J = 1.9 Hz, 2 H, 5-H, 5'-H), 8.48 (dd, 3J = 5.2 Hz, 5J = 0.5 Hz, 2 H, 6-H, 6'-H), 8.60 (dd, 4J = 1.9 Hz, 5J = 0.5 Hz, 2 H, 3-H, 3'-H) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[198]

1,3-Dibrom-5-iodbenzol

1,3,5-Tribrombenzol (5.00 g, 15.9 mmol, 1 Äq.) wird in Et_2O (150 ml) vorgelegt und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 1.6M $n\text{BuLi}$ (10.1 ml, 16.2 mmol, 1.02 Äq.) über 30 min versetzt. Nach weiteren 30 min wird die Lösung mit einer Lösung aus Iod (4.23 g, 16.7 mmol, 1.05 Äq.) in THF (40 ml) versetzt und auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Nach dem Waschen mit einer 5%igen Na_2CO_3 -Lsg. und ges. NaCl -Lsg. wird die Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingengt. Nach der Umkristallisation aus Hexan erhält man 5.21 g (91%) einer bräunlich kristallinen Substanz.

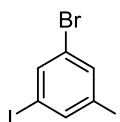


$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.64 (t, 4J = 1.7 Hz, 1 H, H-2), 7.80 (d, 4J = 1.7 Hz, 2 H, H-4, H-6) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[150]

1-Brom-3,5-diiodbenzol

1,3,5-Tribrombenzol (5.40 g, 17.2 mmol, 1 Äq.) wird in abs. Et₂O (150 ml) vorgelegt und bei -78 °C mit 1.6 M *t*BuLi (50.0 ml, 80.0 mmol, 4.66 Äq.) über 30 min versetzt. Nach weiteren 30 min wird die Lösung mit Iod (10.0 g, 39.5 mmol, 2.3 Äq.) versetzt und 60 min bei -40 °C gerührt. Nach Zugabe von MeOH wird das Reaktionsgemisch mit Et₂O verdünnt, mit Wasser, ges. NH₄Cl-Lsg. und 10%iger Na₂S₂O₃-Lsg. gewaschen. Die wässrigen Phasen werden mit Et₂O extrahiert und die organische Phase mit Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Nach der Umkristallisation aus Hexan erhält man 4.51 g (64%) einer orange-bräunlichen kristallinen Substanz.

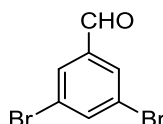


¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.82 (d, ⁴J = 1.4 Hz, 2 H, H-2, H-6), 7.98 (t, ⁴J = 1.4 Hz, 1 H, H-4) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[151]

3,5-Dibrombenzaldehyd

1,3,5-Tribrombenzol (5.01 g, 15.9 mmol, 1 Äq.) wird in Et₂O (150 ml) vorgelegt und bei -78 °C mit 2.5 M *n*BuLi (6.49 ml, 16.2 mmol, 1.02 Äq.) über 30 min versetzt. Nach weiteren 30 min wird DMF (1.23 ml, 15.9 mmol, 1 Äq.) versetzt und langsam auf 20 °C erwärmt. Nach dem Waschen mit einer 10%igen HCl-Lsg. und ges. NaCl-Lsg. wird die wässrige Phase mit DCM extrahiert, die organische Phase mit Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO₂, Hexan:DCM 9:1) aufgetrennt. Man erhält 3.51 g (83%) des Produkts als weißen Feststoff.

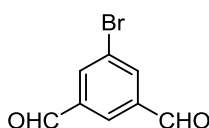


¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.92 (t, ⁴J = 1.7 Hz, 1 H, H-4), 7.94 (d, ⁴J = 1.7 Hz, 2 H, H-2, H-6), 9.90 (s, 1 H, CHO) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[148]

5-Bromisophthalaldehyd

1,3,5-Tribrombenzol (6.00 g, 19.1 mmol, 1 Äq.) wird in abs. Et₂O (150 ml) vorgelegt und mit 1.7 M *t*BuLi (50.0 ml, 85.0 mmol, 4.5 Äq.) bei -78 °C über 30 min versetzt. Nach weiteren 60 min wird die Lösung mit DMF (4.40 ml, 56.8 mmol, 3 Äq.) versetzt und auf 10 °C erwärmt. Nach dem Waschen mit einer ges. NH₄Cl-Lsg. wird die Lösung mit Et₂O extrahiert. Die organische Phase wird mit ges. NaCl-Lsg. Gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO₂, Hexan:DCM 1:1) aufgetrennt. Man erhält 2.99 g (74%) des Produkts als weißen Feststoff.



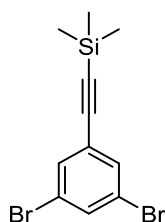
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 8.27 (d, ⁴J = 1.4 Hz, 2 H, H-4, H-6) 8.30 (t, ⁴J = 1.4 Hz, 1 H, H-2), 10.06 (s, 1 H, CHO) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[147]

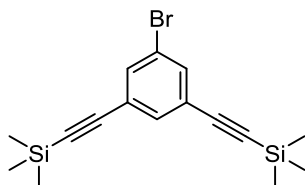
1,3-Dibrom-5-trimethylsilylethynylbenzol

1-Brom-3,5-bis(trimethylsilylethynyl)benzol

1,3-Dibrom-5-iodbenzol (2.00 g, 5.53 mmol, 1 Äq.) wird mit Pd(PPh₃)₂Cl₂ (388 mg, 0.553 mmol, 0.1 Äq.), CuI (105 mg, 0.553 mmol, 0.1 Äq.) und TMS-Acetylen (1.02 ml, 7.19 mmol, 1.3 Äq.) in NEt₃ (50 ml) vorgelegt und bei 60 °C üN gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum eingengt, in DCM aufgenommen und über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum eingengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO₂, Hexan) aufgetrennt. Man erhält 955 mg (52%) des monosubstituierten und 502 mg (26%) des disubstituierten Produkts.



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.24 (s, 9 H, TMS), 7.53 (d, ⁴J = 1.8 Hz, 2 H), 7.61 (t, ⁴J = 1.8 Hz, 1 H) ppm.

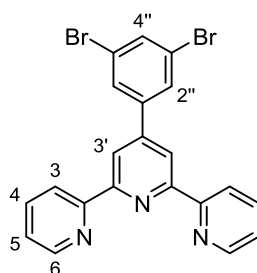


¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.23 (s, 18 H, TMS), 7.49 (t, ⁴J = 1.4 Hz, 1 H), 7.53 (d, ⁴J = 1.4 Hz, 2 H) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[200-201]

4'-(3,5-Dibromophenyl)-2,2':6',2''-terpyridin

Ammoniak (25% in H₂O, 58.0 ml) und KOH (85%, 2.00 g, 30.3 mmol) werden zum 3,5-Dibrombenzaldehyd (4.06 g, 15.4 mmol) und 2-Acetylpyridin (3.78 g, 31.2 mmol) in Ethanol (80 ml) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 1.5 d bei 40 °C gerührt und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Nach einer Umkristallisation aus DCM erhält man 1.55 g (22%) des Terpyridins.



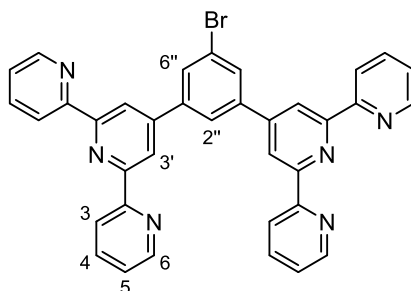
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.38 (ddd, ³J = 7.4 Hz, ³J = 4.8 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 2 H, H-5), 7.75 (t, ⁴J = 1.7 Hz, 1 H, H-4''), 7.90 (td, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 2 H, H-4), 7.96 (d, ⁴J = 1.7 Hz, 2 H, H-2''), 8.65 (s, 2 H, H-3'), 8.67 (d_{br}, ³J = 7.9 Hz, 2 H, H-3), 8.74 (ddd, ³J = 4.8 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, ⁵J = 0.9 Hz, 2 H, H-6) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[149]

5-Brom-1,3-bis[(2,2':6',2''-terpyridin)-4'-yl]benzol

Ammoniak (25% in H₂O, 48.0 ml) und KOH (85%, 1.69 g, 25.6 mmol) werden zum 5-Bromisophthalaldehyd (1.36 g, 6.37 mmol) und 2-Acetylpyridin (3.13 g, 25.8 mmol) in Ethanol

(34 ml) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 1.5 d bei 40 °C gerührt, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit Ethanol gewaschen. Nach einer Umkristallisation aus DCM erhält man 803 mg (20%) des Terpyridins.

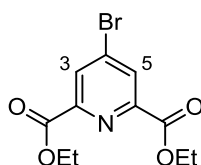


¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.37 (ddd, ³J = 7.5 Hz, ³J = 4.8 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 4 H, H-5), 7.90 (td, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 4 H, H-4), 8.10 (d, ⁴J = 1.6 Hz, 2 H, H-6''), 8.24 (t, ⁴J = 1.6 Hz, 1 H, H-2''), 8.70 (dt, ³J = 8.0 Hz, ^{4/5}J = 1.0 Hz, 4 H, H-3), 8.74 (ddd, ³J = 4.8 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, ⁵J = 0.9 Hz, 4 H, H-6), 8.76 (s, 4 H, H-3') ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[102]

Diethyl-4-brompyridin-2,6-dicarboxylat

Chelidamsäure (2.50 g, 13.7 mmol) wird mit PBr₅ in Chloroform in einem Druckrohr bei 100 °C 2 h gerührt. Das LM wird langsam abgedampft und das Reaktionsgemisch nach 3.5 h Rühren bei 60 °C mit abs. Ethanol (5 ml) versetzt. Nach 1 h wird der Rückstand mit Ethanol suspendiert, filtriert und mit wenig kaltem Ethanol gewaschen. Man erhält 1.60 g (39%) des Diesters als farblose Kristalle.



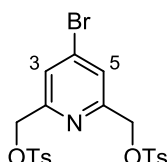
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.46 (t, J = 7.1 Hz, 6 H, CH₃), 4.49 (q, J = 7.1 Hz, 4 H, CH₂), 8.43 (s, 2 H, H-3, H-5) ppm.

4-Brom-2,6-bis(hydroxymethyl)pyridin

Diethyl-4-brompyridin-2,6-dicarboxylat (1.60 g, 5.31 mmol) und Lithiumbromid (2.34 g, 26.9 mmol) werden in Ethanol (60 ml) in einem Druckrohr vorgelegt. NaBH₄ (1.00 g, 26.4 mmol) wird hinzugegeben, das Reaktionsgemisch wird 2 h bei RT und anschließend üN bei 70 °C gerührt. Nach Entfernen des LMs wird der Rückstand mit ges. NaHCO₃-Lsg. (8.5 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf 100 °C erhitzt, nach Zugabe von Wasser (12 ml) wird das Reaktionsgemisch auf RT abgekühlt und filtriert. Der Rückstand wird 5 d mit Aceton extrahiert. Nach Entfernen des LMs erhält man das Produkt als farblosen Feststoff, der ohne weitere Aufreinigung weiter zum Ditosylat umgesetzt wird.

4-Brompyridin-2,6-dimethoxy(toluol-4-sulfonat)

4-Brom-2,6-bis(hydroxymethyl)pyridin (850 mg, 3.90 mmol) wird unter Argon mit KOH (85%, 1.70 g, 25.8 mmol) in THF (15 ml) vorgelegt. Toluol-4-sulfonsäurechlorid (2.97 g, 15.6 mmol) wird bei 0 °C hinzugegeben und 1.5 h bei 0 °C gerührt. Nach Erwärmen auf RT wird Wasser (15 ml) hinzugegeben und die wässrige Phase mit DCM (3×20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO₂, Hexan:DCM 1:60) aufgetrennt. Man erhält 1.64 g (59%) des Produkts als farblosen Feststoff.

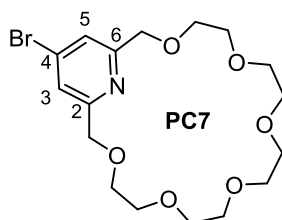


¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.45 (s, 6 H, CH₃), 5.01 (s, 4 H, CH₂), 7.34 (d, J = 8.2 Hz, 4 H, Ar-H), 7.43 (s, 2 H, H-3, H-5), 7.79 (d, J = 8.2 Hz, 4 H, Ar-H) ppm.

4-Brompyrido[2,1]krone-7

tert-BuOK (90.0 mg, 802 μmol) wird unter Argon mit KBF₄ (74.0 mg, 588 μmol) in THF (20 ml) vorgelegt. Das Ditosylat (199 mg, 378 μmol) wird mit Pentaethylenglycol (92.0 mg, 386 μmol) in THF (10 ml) langsam zugetropft, das Reaktionsgemisch 2 h bei 80 °C und anschließend 2 d bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird die Lsg. filtriert und im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wird in DCM (10 ml) aufgenommen und mit Wasser (5 ml) gewaschen. Die wässrige Phase wird mit DCM (3x20ml) extrahiert und die organischen Phasen mit Na₂SO₄

getrocknet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Alox, DCM:Et₃N 200:1) aufgetrennt. Da die erste Trennung kein analysenreines Produkt lieferte, wurde die Aufreinigung wiederholt (Alox, EtOAc; Alox, EtOAc:Hexan, 80:1). Man erhält 4 mg (3%) **PC7** als farbloses Öl.



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 3.56 – 3.59 (m, 12 H, OCH₂), 3.65 – 3.68 (m, 4 H, OCH₂), 3.75 – 3.78 (m, 4 H, OCH₂), 4.70 (s, 4 H, Py-CH₂), 7.51 (s, 2 H, H-3, H-5) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 70.2, 70.7, 70.9, 71.0, 71.1 (10 C, OCH₂), 73.5 (2 C, Py-CH₂), 100.00 (1 C, C-4), 124.05 (2 C, C-3, C-5), 159.58 (2 C, C-2, C-6) ppm.

Pyrido[21]Krone-7

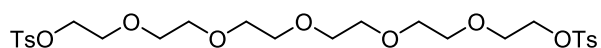
Eine Lösung von 2,6-bis(Bromomethyl)pyridin (200 mg, 755 μmol) und Pentaethylenglycol (180 mg, 755 μmol) in abs. THF (10 ml) wurde langsam zu einer Lösung von *tert*-BuOK (178 mg, 1.59 mmol) in abs. THF (10 ml) unter Argon bei 0 °C zugegeben. Nach 30 min wurde KBF₄ (ca. 100 mg) zugegeben und das Reaktionsgemisch langsam auf RT erwärmt. Das LM wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Nach dem Waschen mit 1 M HCl-Lösung (3 x 50 ml) wurde die wässrige Phase basisch gestellt (pH 10) und mit Chloroform extrahiert (3 x 50 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingedampft. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Alox, DCM:MeOH:Et₃N 10:0:0.1 → 100:1:1) aufgetrennt. Das Produkt wird als farbloses Öl (50 mg) erhalten

Bis-(*para*-Toluolsulfonsäure)hexaethylenglycoldiester

Hexaethylenglykol (5.13 g, 18.2 mmol, 1 Äq.) und KOH (4.08 g, 72.7 mmol, 4.0 Äq.) werden in DCM (36 ml) vorgelegt und bei 0 °C mit Toluol-4-sulfonsäurechlorid (6.93 g, 36.3 mmol, 2

Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird nach 2 h Rühren mit Wasser (50 ml) versetzt. Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase wird mit DCM (3x40 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen. Die organische Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO₂, DCM:MeOH 50:1) gereinigt.

Es werden 10.7 g (quant.) des Ditosylats als farbloses Öl erhalten.



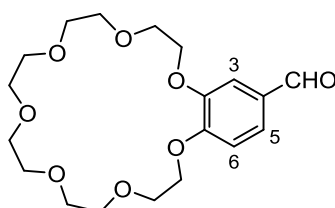
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.44 (s, 6 H, Me), 3.57 (s_{br}, 8 H, OCH₂), 3.59 – 3.62 (m, 8 H, OCH₂), 3.65 – 3.70 (m, 4 H, OCH₂), 4.11 – 4.17 (m, 4 H, OCH₂), 7.31 – 7.35 (m, 4 H, Ar), 7.76 – 7.81 (m, 4 H, Ar) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[132]

4-Formylbenzo[21]Krone-7

K₂CO₃ (3.00 g, 21.7 mmol, 3 Äq.) und KBF₄ (1.36 g, 10.8 mmol, 1.5 Äq.) werden unter Argonatmosphäre in Acetonitril (150 ml) vorgelegt. In Acetonitril (150 ml) gelöstes Ditosylat (4.27 g, 7.23 mmol, 1 Äq.) und 3,4-Dihydroxybenzaldehyd (1.00 g, 7.24 mmol, 1 Äq.) werden unter Rühren zum Reaktionsgemisch bei 80 °C langsam zugetropft. Nach 4 d wird das Reaktionsgemisch filtriert und der Rückstand mit DCM (3x25 ml) gewaschen. Das Filtrat wird eingengt, in DCM (150 ml) aufgenommen und mit Wasser (150 ml) gewaschen. Die wässrige Phase wird mit DCM (3x75 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, EtOAc:MeOH 50:1) gereinigt.

Es werden 1.90 g (68%) der Krone als gelbes Öl erhalten.



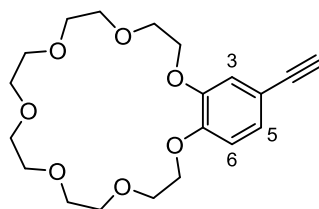
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.64 – 3.69 (m, 8 H, OCH₂), 3.71 – 3.76 (m, 4 H, OCH₂), 3.77 – 3.83 (m, 4 H, OCH₂), 3.91 – 3.98 (m, 4 H, OCH₂), 4.18 – 4.26

(m, 4 H, OCH₂), 6.96 (d, ³J = 8.2 Hz, 1 H, 6-H), 7.39 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H, 3-H), 7.44 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H, 5-H), 9.83 (s, 1 H, CHO) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[202]

4-Ethynylbenzo[21]Krone-7

Formyl-substituierte Krone (1.90 g, 4.94 mmol, 1 Äq.) und K₂CO₃ (1.50 g, 10.9 mmol, 2.2 Äq.) werden bei RT in Methanol (100 ml) vorgelegt und mit dem Bestmann-Ohira-Reagenz (1.14 g, 5.93 mmol, 1.2 Äq.) versetzt. Nach 2 h Rühren wird das Reaktionsgemisch im Vakuum eingengt, in EtOAc:MeOH (2:1) aufgenommen, über Celite filtriert und mit EtOAc:MeOH (2:1) gewaschen. Das Filtrat wird im Vakuum eingengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO₂, EtOAc:MeOH 30:1) gereinigt. Man erhält 1.30 g (69%) **C7** als gelbliches Wachs.



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.94 (s, 1 H, C≡CH), 3.52 – 3.56 (m, 8 H, OCH₂), 3.59 – 3.61 (m, 4 H, OCH₂), 3.64 – 3.68 (m, 4 H, OCH₂), 3.76 – 3.80 (m, 4 H, OCH₂), 4.00 – 4.04 (m, 4 H, OCH₂), 6.67 (d, ³J = 8.3 Hz, 1 H, 6-H), 6.87 (d, ⁴J = 1.8 Hz, 1 H, 3-H), 6.94 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1 H, 5-H) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 69.2, 69.3, 69.58, 69.61, 70.5*, 70.96*, 71.03*, 71.1, 71.2 (9 t, OCH₂), 76.1 (s, C-1'), 83.7 (s, C-2'), 113.6 (d, C-6), 114.7 (s, C-4), 117.5 (s, C-3), 125.9 (s, C-5), 148.4, 149.8 (2 s, C-1, C-2) ppm.

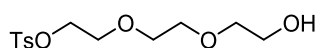
* = 2 C-Signale überlagert

HRMS (ESI, pos.): [M+K]⁺ ber.: 573.2003, gef.: 573.1993

MS (ESI, pos.): [M+H]⁺ 535 (22), [M+Na]⁺ 557 (37), [M+K]⁺ 573 (100).

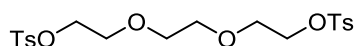
Toluol-4-sulfonsäure-2-[2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy]ethylester

Toluol-4-sulfonsäurechlorid (13.0 g, 68.0 mmol, 1 eq) wird unter Argonatmosphäre bei 0 °C portionsweise (1 g Portionen) zu der Lösung von Triethylenglycol (36.5 ml, 272 mmol, 4 eq) und Triethylamin (19.1 ml, 136 mmol, 2 eq) in CH₂Cl₂ (100 ml) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wird die Lösung mit einer ges. NaHCO₃-Lsg. (100 ml) versetzt, die Phasen getrennt und die organische Phase mit Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO₂, CH₂Cl₂:MeOH 50:1) gereinigt. Es werden 14.8 g (72%) des gewünschten monotosylierten Produkts und 1.51 g (5%) des ditosylierten Produkts erhalten.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.16 (s_{br}, 1 H, OH), 2.44 (s, 3 H, Me), 3.59 – 3.55 (m, 2 H, HOCH₂), 3.60 (s, 4 H, OCH₂), 3.73 – 3.68 (m, 4 H, OCH₂), 4.19 – 4.14 (m, 2 H, TsOCH₂), 7.34 (d_{br}, J = 8.2, 2 H, Ar-H), 7.79 (d_{br}, J = 8.2, 2 H, Ar-H) ppm.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[136]

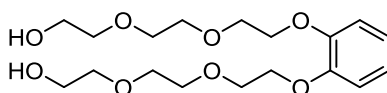


¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.44 (s, 6 H, Me), 3.53 (s, 4 H, OCH₂), 3.63 – 3.67 (m, 4 H, OCH₂), 4.12 – 4.15 (m, 4 H, OCH₂), 7.34 (d, J = 8.4 Hz, 4 H, Ar-H), 7.79 (d, J = 8.4 Hz, 4 H, Ar-H) ppm.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[203]

1,2-Bis[2-[2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy]ethoxy]benzol

Triethylenglycol-monotosylat (14.0 g, 46.0 mmol, 2 eq), Catechol (2.53 g, 23.0 mmol, 1 eq) und K₂CO₃ (15.9 g, 115 mmol, 5 eq) werden in MeCN vorgelegt und 60 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird das Reaktionsgemisch filtriert und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO₂, CH₂Cl₂:MeOH 40:1 → 15:1) gereinigt. Es werden 7.57 g (88%) gelbliches Öl erhalten.

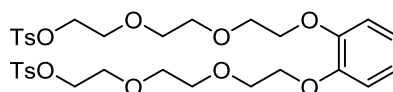


¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.01 (s_{br}, 2 H, OH), 3.58 – 3.62, 3.65 – 3.78, 3.85 – 3.90, 4.14 – 4.20 (4 m, 12 H, OCH₂), 6.91 (m_c, 4 H, Ar-H) ppm.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[204]

1,2-Bis[2-[2-[2-[(4-tolyl)sulfonyl]oxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]benzol

Diol **14** (7.50 g, 20.3 mmol, 1 Äq.) wird mit Triethylamin (11.3 ml, 80.0 mmol, 4 Äq.) bei 0 °C in DCM (100 ml) vorgelegt und mit *para*-Toluolsulfonsäurechlorid (8.02 g, 42.1 mmol, 2.1 Äq.) versetzt. Nach Rühren üN bei RT wird das Reaktionsgemisch mit ges. NaHCO₃-Lsg. (100 ml) versetzt, die Phasen getrennt und die organische Phase mit Na₂SO₄ getrocknet. Das LM wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO₂, DCM:MeOH 50:1) gereinigt. Man erhält 11.7 g (86%) des Ditosylats als bräunliches Harz.



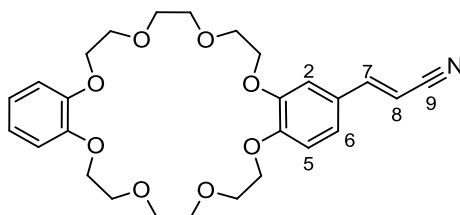
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 2.42 (s, 6 H, Me), 3.58 – 3.62 (m, 4 H, OCH₂), 3.64 – 3.70 (m, 8 H, OCH₂), 3.80 – 3.83 (m, 4 H, OCH₂), 4.09 – 4.17 (m, 8 H, OCH₂), 6.90 (m_c, 4 H, Ar), 7.30 – 7.34 (m, 4 H, Ar), 7.81 – 7.76 (m, 4 H, Ar) ppm.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[205]

4-Acrylnitril-dibenzo[24]krone-8

Ditosylat (11.1 g, 16.3 mmol, 1 Äq) wird mit Cs₂CO₃ (7.82 g, 24.0 mmol, 6 Äq) in MeCN unter Argonatmosphäre vorgelegt und bei 60 °C mit in MeCN gelöstem 3,4-Dihydroxybenzaldehyd (2.25 g, 16.3 mmol, 1 Äq) tropfenweise versetzt. Nach Zugabe wird das Reaktionsgemisch 5 d unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen wird die Lösung filtriert und im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wird in DCM aufgenommen, mit Wasser versetzt und die Phasen werden getrennt. Die organische Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet, im Vakuum eingeeengt und das

Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO_2 , CH_2Cl_2 :MeOH 50:1) gereinigt. Man erhält 6.70 g (86%) des Acrylnitril-substituierten Kronenethers als weißen Feststoff.



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 3.80 (s, 8 H, OCH_2), 3.87 – 3.93 (m, 8 H, OCH_2), 4.09 – 4.16 (m, 8 H, OCH_2), 5.66 (d, 3J = 16.5 Hz, 1 H, H-8), 6.80 (d, 3J = 8.3 Hz, 1 H, H-6), 6.83 – 6.88 (m, 4 H, H-Ar), 6.91 (d, 4J = 2.0 Hz, 1 H, H-3), 6.96 (dd, 3J = 8.4 Hz, 4J = 1.9 Hz, 1 H, H-5), 7.24 (d, 3J = 16.6 Hz, 1 H, H-7) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ = 69.25, 69.28, 69.4, 69.6, 69.7, 69.9 (12 C, OCH_2), 93.6 (1 C, C-8), 111.6 (1 C, C-3), 112.9 (1 C, C-6), 113.89 (2 C, C-Ar), 118.7 (1 C, C-9), 121.4 (2 C, C-Ar), 122.4 (1 C, C-5), 126.7 (1 C, C-4), 148.80 (2 C, C-Ar), 149.0 (1 C, C-2), 150.2 (1 C, C-7), 151.7 (1 C, C-1) ppm.

HRMS (pos. ESI): ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{KNO}_8$ [$\text{M} + \text{K}$] $^+$ 538.1838; gef. 538.1869.

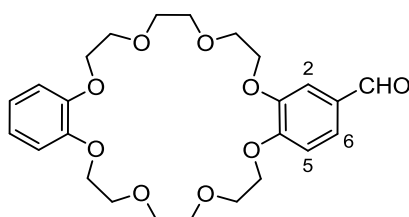
4-Formyl-dibenzo[24]krone-8

a)

Ditosylat (2.73 g, 4.00 mmol, 1 Äq) wird mit Cs_2CO_3 (7.82 g, 24.0 mmol, 6 Äq) in MeCN unter Argonatmosphäre vorgelegt und bei 60 °C mit in MeCN gelöstem 3,4-Dihydroxybenzaldehyd (0.552 g, 4.00 mmol, 1 Äq) tropfenweise versetzt. Nach Zugabe wird das Reaktionsgemisch 2 d unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen wird die Lösung filtriert und im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wurde in DCM aufgenommen, mit Wasser versetzt und die Phasen werden getrennt. Die organische Phase wird mit Na_2SO_4 getrocknet, im Vakuum eingeeengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO_2 , CH_2Cl_2 :MeOH 50:1) gereinigt. Man erhält 1.16 g (61%) des Formyl-substituierten Kronenethers als weißen Feststoff.

b)

16a (2.00 g, 4.00 mmol, 1 Äq.) wird in DCM bei -78 °C vorgelegt. Ozon wird 15 min durch die Lösung geleitet und anschließend wird die Lösung mit O₂ gespült. Nach der Zugabe von Me₂S (1.66 ml, 22.4 mmol, 5.6 Äq.) wird das Reaktionsgemisch 12 h bei RT gerührt. Das LM wird im Vakuum eingengt und der Rückstand säulenchromatographisch (SiO₂, CH₂Cl₂:MeOH 50:1) gereinigt. Man erhält 1.62 g (85%) des Formyl-substituierten Kronenethers als weißen Feststoff.

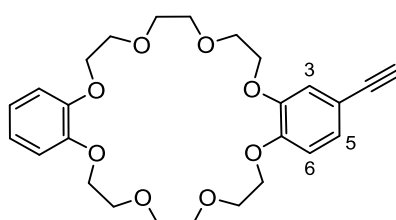


¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.80 (s, 4 H, OCH₂), 3.81 (s, 4 H, OCH₂), 3.86 – 3.93 (m, 8 H, OCH₂), 4.09 – 4.12 (m, 4 H, OCH₂), 4.14 – 4.19 (m, 4 H, OCH₂), 6.80 – 6.87 (m, 4 H, Ar), 6.89 (d, ³J = 8.2 Hz, 1 H, 5-H), 7.33 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H, 2-H), 7.38 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H, 6-H), 9.77 (s, 1 H, CHO) ppm.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[206]

4-Ethinyldibenzo[24]Krone-8 (11)

Formyl-substituierte Krone (1.16 g, 2.43 mmol, 1 Äq.) und K₂CO₃ (673 mg, 4.87 mmol, 2 Äq.) werden bei RT in Methanol (100 ml) vorgelegt und mit dem Bestmann-Ohira-Reagenz (561 mg, 2.92 mmol, 1.2 Äq.) versetzt. Nach 2 h Rühren wird das Reaktionsgemisch im Vakuum eingengt, in EtOAc:MeOH (2:1) aufgenommen, über Celite filtriert und mit EtOAc:MeOH (2:1) gewaschen. Das Filtrat wird im Vakuum eingengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO₂, EtOAc:MeOH 30:1) gereinigt. Man erhält 828 mg (72%) **C7** als gelbliches Wachs.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.98 (s, 1 H, 2'-H), 3.81 – 3.85 (m, 8 H, OCH₂), 3.90 – 3.93 (m, 8 H, OCH₂), 4.12 – 4.17 (m, 8 H, OCH₂), 6.77 (d, ³J = 8.3 Hz, 1 H, 6-H), 6.86 – 6.90 (m, 4 H, Ar), 6.97 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H, 3-H), 7.06 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H, 5-H) ppm.

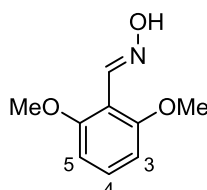
Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[207]

Tetrakis(dimethylsulfoxid)ruthenium(II)chlorid

10 ml DMSO werden ca. 10 Minuten mit Argon sauerstofffrei gespült. Dann werden 1 g RuCl₃ hinzugegeben und die tiefrote Suspension wird unter Argonspülung auf 170 °C erhitzt. Die Temperatur wird etwa 15 min bei dieser Temperatur gehalten, bis sich die Suspension an der Glaswandung gelb-orange verfärbt hat. Danach lässt man den Ansatz auf Raumtemperatur abkühlen und gibt 16 ml Aceton hinzu. Dabei fällt das Produkt als gelbes Pulver aus, dass dann über einer Glasfritte (G4) abgesaugt und mit wenig kaltem Aceton gewaschen wird. Man erhält 1.85 g (83%) als gelbes Pulver.

(E)-2,6-Dimethoxybenzaldehydoxim

2,6-Dimethoxybenzaldehyd (300 mg, 1.81 mmol) wird in EtOH (6 ml) vorgelegt und bei 0 °C mit wässriger NaOH-Lösung (6 ml, 109 mg, 2.73 mmol) und Hydroxylaminhydrochlorid (138 mg, 1.99 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 1 d bei 60 °C gerührt. Der entstehende Niederschlag wird filtriert und im Vakuum getrocknet. Es werden 158 mg (48%) des Oxims als weißen Feststoff erhalten.

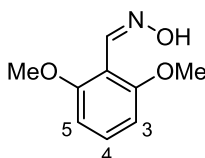


¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃:CD₃CN, 6:2): δ = 3.70 (s, 6 H, OCH₃), 6.46 (d, J = 8.5 Hz, 2 H, H-3, H-5), 7.14 (t, J = 8.5 Hz, 1 H, H-4), 8.30 (s, 1 H, N=CH) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[208]

(Z)-2,6-Dimethoxybenzaldehydoxim

2,6-Dimethoxybenzaldehyd (300 mg, 1.81 mmol) wird in H₂O (1 ml) vorgelegt und mit einer Lösung von Natriumacetat (193 mg, 2.35 mmol) in H₂O (0.6 ml) und einer Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid (133 mg, 1.92 mmol) in H₂O (0.6 ml) versetzt. Nach 24 h Rühren wird EtOH (1 ml) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird weitere 2 d gerührt und anschließend mit DCM (3×20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaHCO₃-Lösung (2×30 ml), mit Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Es werden 107 mg (33%) des Oxims als weißen Feststoff erhalten.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃:CD₃CN, 6:2): δ = 3.60 (s, 6 H, OCH₃), 6.40 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H, H-3, H-5), 7.06 (t, *J* = 8.4 Hz, 1 H, H-4), 8.13 (s, 1 H, N=CH) ppm.

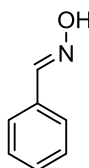
Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[209]

(E)-3,5-Bis(trifluormethyl)benzaldehydoxim

3,5-Bis(trifluormethyl)benzaldehyd (440 mg, 1.82 mmol) wird in EtOH (6 ml) vorgelegt und bei 0 °C mit wässriger NaOH-Lösung (6 ml, 109 mg, 2.73 mmol) und Hydroxylaminhydrochlorid (139 mg, 2.00 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 3 d bei 60 °C gerührt und mit Chloroform (3×20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit H₂O (20 ml) und ges. NaCl-Lösung (2×20 ml) gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird durch Umkristallisation aus einem Chloroform/Hexan-Gemisch gereinigt. Die Lösung wird filtriert und die Kristalle mit Hexan gewaschen. Es wurde teilweise hydrolysiertes, nicht analysen-reines Produkt erhalten.

(E)-Benzaldehydoxim

Benzaldehyd **29** (1.00 g, 9.42 mmol) wurde in EtOH (6 ml) vorgelegt und bei 0 °C mit wässriger NaOH-Lösung (6 ml, 563 mg, 14.1 mmol) und Hydroxylaminhydrochlorid (720 mg, 10.4 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 4 d bei 60 °C gerührt und mit Chloroform (3×20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung (2×20 ml) gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Es wurde **31** als nicht analysenreine gelbe Flüssigkeit erhalten. Das Produkt wurde aufgrund unzureichender Reinheit verworfen.

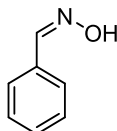


¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.36 – 7.42 (m, 3 H, Ph), 7.55 – 7.62 (m, 2 H, Ph), 8.16 (s, 1 H, N=CH) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[158]

(Z)-Benzaldehydoxim

Benzaldehyd **29** (1.00 g, 9.42 mmol) wird in H₂O (5 ml) vorgelegt und mit einer Lösung von Natriumacetat (1.00 g, 12.2 mmol) in H₂O (3 ml) und einer Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid (694 mg, 9.99 mmol) in H₂O (3 ml) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 1 d gerührt und anschließend mit DCM (1×75 ml, 2×20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaHCO₃-Lsg. (3×30 ml) und H₂O (30 ml) gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Es werden 963 mg (82%) des Oxims als farblose Flüssigkeit erhalten.

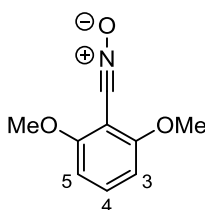


¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.35 – 7.43 (m, 3 H, Ph), 7.54 – 7.63 (m, 2 H, Ph), 8.17 (s, 1 H, N=CH) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[158]

2,6-Dimethoxybenzonitriloxid

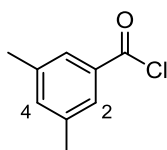
Das (*E*)-2,6-Dimethoxybenzaldehydoxim (84.0 mg, 460 μ mol) wird in Triethylamin (190 μ l, 1.39 mmol) und Chloroform (12 ml) gelöst und bei 0 °C mit NCS (186 mg, 1.39 mmol) versetzt. Nach 20 min Rühren bei 0 °C wird das Reaktionsgemisch mit H₂O (12 ml) versetzt und mit DCM (2×20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit H₂O (20 ml) gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO₂, DCM) gereinigt, es werden 54 mg (65%) eines weißen Feststoffs erhalten.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.86 (s, 6 H, OCH₃), 6.52 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H, H-3, H-5), 7.33 (t, *J* = 8.5 Hz, 1 H, H-4) ppm.

3,5-Dimethylbenzoesäurechlorid

3,5-Dimethylbenzoesäure (5.00 g, 33.3 mmol, 1 Äq.) wird mit Thionylchlorid (19.3 ml, 266 mmol, 8 Äq.) 22 h bei 80 °C gerührt. Das überschüssige Thionylchlorid wird mit Toluol azeotrop abdestilliert. Eine Vakuumdestillation liefert 3.43 g (61 %) des Säurechlorids als farbloses Öl.



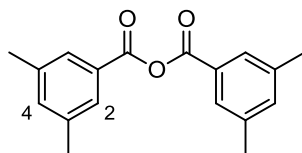
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.39 (s, 6H, CH₃), 7.31 (s, 1H, H-4), 7.73 (s, 2H, H-2) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[156]

3,5-Dimethylbenzoesäureanhydrid

Zu einer Lösung von NaHCO₃ (1.71 g, 20.3 mmol, 1 Äq.) in dest. Wasser (2.8 ml) und Pyridin (0.25 ml) wird 3,5-Dimethylbenzoesäurechlorid (3.43 g, 20.3 mmol, 1 Äq.) in Chloroform (5 ml)

tropfenweise hinzugegeben und 1.5 Std. bei RT ruhen gelassen. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit Wasser und ges. NaCl-Lsg. gewaschen, die organische Phase über NaSO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Eine Umkristallisation des Rückstands aus Chloroform/Hexan (1:1) liefert 2.68 g (47 %) des Anhydrids als farblose Kristalle.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.39 (s, 12 H, CH₃), 7.29 (s, 2 H, H-4), 7.75 (s, 4 H, H-2) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[156]

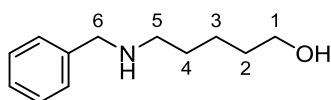
Benzonitriloxid

Das (Z)-Benzaldehydoxim (200 mg, 1.65 mmol) wird in Triethylamin (690 µl, 4.95 mmol) und Chloroform (43 mL) gelöst und bei 0 °C mit NCS (661 mg, 4.95 mmol) versetzt. Nach 20 min Rühren bei 0 °C wird das Reaktionsgemisch mit H₂O (5 ml) versetzt und mit DCM (2×10 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit H₂O (30 ml) gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO₂, DCM) gereinigt, es konnte aber kein analysenreines Produkt erhalten werden.

7.3. Synthese der Gast-Moleküle

N-Benzyl-5-aminopentan-1-ol

Benzaldehyd (6.37 g, 60.0 mmol, 1.2 Äq.) wird mit 5-Aminopentan-1-ol (5.16 g, 50.0 mmol, 1 Äq.) in trockenem Ethanol (90 ml) und Chloroform (60 ml) vorgelegt und 24 h bei 80 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird bei RT mit NaBH₄ (18.9 g, 500 mmol, 10 Äq.) versetzt und ü.N. gerührt. Das LM wird im Vakuum entfernt, der Feststoff mit Wasser versetzt und die wässrige Phase dreimal mit DCM extrahiert. Die organische Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet, das LM im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Alox, DCM:MeOH 100:1 → 20:1) gereinigt. Es werden 5.41 g (56%) eines gelben Öls erhalten.

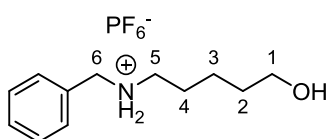


¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.32 – 1.44 (m, 2 H, H-3), 1.46 – 1.60 (m, 4 H, H-2, H-4), 2.06 (s_{br}, 2 H NH, OH), 2.62 (t, *J* = 7.1 Hz, 2 H, H-5), 3.59 (t, *J* = 6.5 Hz, 2 H, H-1), 3.76 (s, 2 H, H-6), 7.21 – 7.36 (m, 5 H, Ph) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[210]

N-Benzyl-N-((pentan-1-ol)-5-yl)-ammoniumhexafluorophosphat

Das N-Benzyl-5-aminopentan-1-ol (607 mg, 3.14 mmol) wird in MeOH vorgelegt und mit HCl versetzt, bis der pH-Wert bei 2 liegt. Das LM wird im Vakuum entfernt und der Feststoff in Aceton gelöst. Das Gemisch wird mit einer ges. NH₄PF₆-Lsg. versetzt, bis kein Niederschlag mehr sichtbar ist. Das LM wird im Vakuum entfernt, der Feststoff mit Wasser suspendiert und ü.N. bei RT gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Aufgrund der guten Löslichkeit in Aceton und Wasser konnte das gewünschte Produkt nicht analysenrein erhalten werden. Es wurde verunreinigt mit Ammoniumhexafluorophosphat erhalten.

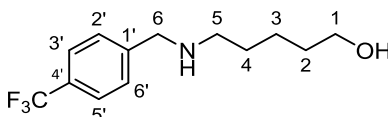


¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): δ = 1.34 – 1.42 (m, 2 H, H-3), 1.43 – 1.52 (m, 2 H, H-2), 1.60 – 1.73 (m, 2 H, H-4), 2.93 – 3.01 (m, 2 H, H-5), 3.48 (t, J = 6.2 Hz, 2 H, H-1), 4.09 – 4.13 (m, 2 H, H-6), 7.41 – 7.44 (m, 5 H, Ph) ppm.

Das Spektrum wurde in CD₃CN aufgenommen und kann nicht direkt mit Literaturspektren (CDCl₃:CD₃CN, Aceton-d₆) verglichen werden.

***N*-((1-Trifluormethylphen-4-yl)-methyl)-5-aminopentan-1-ol**

4-(Trifluormethyl)benzaldehyd (1.00 g, 5.74 mmol, 1 Äq.) wird mit 5-Aminopentan-1-ol (770 mg, 6.89 mmol, 1.2 Äq.) in trockenem Ethanol (90 ml) und Chloroform (60 ml) vorgelegt und 24 h bei 80 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird bei RT mit NaBH₄ (2.17 g, 57.4 mmol, 10 Äq.) versetzt und ü.N. gerührt. Das LM wird im Vakuum entfernt, der Feststoff mit Wasser versetzt und die wässrige Phase dreimal mit DCM extrahiert. Die organische Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet, das LM im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Alox, DCM:MeOH 100:1 → 20:1) gereinigt. Es werden 1.24 g (83%) eines gelblichen Feststoffs erhalten.



¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.38 – 1.45 (m, 2 H, H-3), 1.52 – 1.60 (m, 4 H, H-2, H-4), 2.01 (s_{br}, 2 H, NH, OH), 2.64 (t, J = 7.0 Hz, 2 H, H-5), 3.62 (t, J = 6.5 Hz, 2 H, H-1), 3.84 (s, 2 H, H-6), 7.44 (d, J = 8.0 Hz, 2 H, H-2', H-6'), 7.57 (d, J = 8.0 Hz, 2 H, H-3', H-5') ppm.

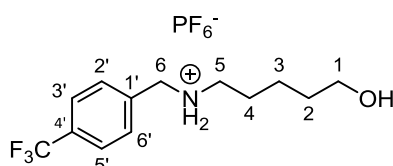
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 23.5 (t, C-3), 29.6, 32.6 (2 t, C-2, C-4), 49.3 (t, C-5), 53.5 (t, C-6), 62.7 (t, C-1), 123.3*, 125.5 (dq, $^3J_{CF}$ = 3.8 Hz, C-3', C-5'), 128.5 (d, C-2', C-6'), 129.5 (q, $^2J_{CF}$ = 32.5 Hz, C-4'), 144.2 (s, C1') ppm.

* vermutlich Signal der CF₃-Gruppe, konnte aufgrund der Überlappung nicht eindeutig zugeordnet werden.

HRMS (pos. ESI): ber. für C₁₃H₁₈F₃NO [M + H]⁺ 262.1413; gef. 262.1422.

***N*-((1-Trifluormethylphen-4-yl)-methyl)-*N*-((pentan-1-ol)-5-yl)-ammoniumhexafluorophosphat**

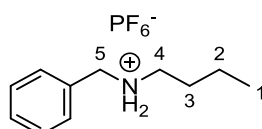
Das *N*-((1-Trifluormethylphen-4-yl)-methyl)-5-aminopentan-1-ol (306 mg, 1.17 mmol) wird in MeOH vorgelegt und mit HCl versetzt bis der pH-Wert bei 2 liegt. Das LM wird im Vakuum entfernt und der Feststoff in Aceton suspendiert. Das Gemisch wird mit einer ges. NH_4PF_6 -Lsg. versetzt, bis kein Niederschlag mehr sichtbar ist. Das LM wird im Vakuum entfernt, der Feststoff mit Wasser suspendiert und ü.N. bei RT gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Produkt wird als weißliches Pulver (320 mg, 67%) erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): $\delta = 1.35 - 1.45$ (m, 2 H, H-3), $1.46 - 1.56$ (m, 2 H, H-2), $1.64 - 1.74$ (m, 2 H, H-4), $3.01 - 3.10$ (m, 2 H, H-5), $3.48 - 3.56$ (m, 2 H, H-1), 4.23 (t, $J = 6.3$ Hz, 2 H, H-6), 7.66 (d, $J = 8.0$ Hz, 2 H, H-2', H-6'), 7.78 (d, $J = 8.0$ Hz, 2 H, H-3', H-5') ppm.

***N*-Benzyl-*N*-butyl-ammoniumhexafluorophosphat**

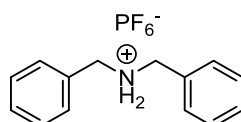
Das *N*-Benzyl-*N*-butylamin (1.00 g, 6.13 mmol) wird in MeOH vorgelegt und mit HCl versetzt, bis der pH-Wert bei 2 liegt. Das LM wird im Vakuum entfernt und der Feststoff in Aceton suspendiert. Das Gemisch wird mit einer ges. NH_4PF_6 -Lsg. versetzt, bis kein Niederschlag mehr sichtbar ist. Das LM wird im Vakuum entfernt, der Feststoff mit Wasser suspendiert und ü.N. bei RT gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Produkt wird als weißliches Pulver (1.53 g, 81%) erhalten.



$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): $\delta = 0.93$ (t, $J = 7.4$ Hz, 3 H, H-1), $1.29 - 1.43$ (m, 2 H, H-2), $1.57 - 1.68$ (m, 2 H, H-3), $2.30 - 3.09$ (m, 2 H, H-4), $4.10 - 4.20$ (m, 2 H, H-5), 7.47 (s, 5 H, Ph) ppm.

***N,N*-Dibenzylammoniumhexafluorophosphat**

Das *N,N*-Dibenzylamin (1.00 g, 5.07 mmol) wird in MeOH vorgelegt und mit HCl versetzt, bis der pH-Wert bei 2 liegt. Das LM wird im Vakuum entfernt und der Feststoff in Aceton suspendiert. Das Gemisch wird mit einer ges. NH_4PF_6 -Lsg. versetzt, bis kein Niederschlag mehr sichtbar ist. Das LM wird im Vakuum entfernt, der Feststoff mit Wasser suspendiert und ü.N. bei RT gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Produkt wird als weißliches Pulver (1.65 g, 95%) erhalten.

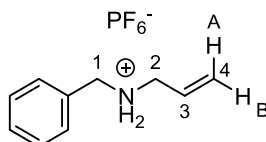


$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): $\delta = 4.22$ (s, 4 H, CH_2), 7.37 – 7.57 (m, 10 H, Ph) ppm.

Das Spektrum wurde in CD_3CN aufgenommen und kann nicht direkt mit Literaturspektren ($\text{CDCl}_3:\text{CD}_3\text{CN}$, Aceton- d_6) verglichen werden.

***N*-Methyl-*N*-[prop-2-en-1-yl]phenylammoniumhexafluorophosphat**

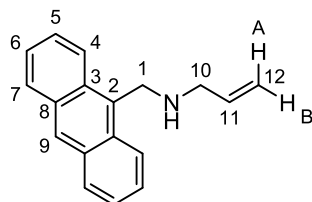
N-Allylbenzylamin 23 (1.00 g, 6.79 mmol) wird in MeOH (10 mL) gelöst. Die Lösung wird mit verd. HCl auf einen pH-Wert von 1-2 eingestellt und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird in Aceton suspendiert und mit ges. NH_4PF_6 -Lösung solange versetzt bis eine klare Lösung entstanden ist. Das Aceton wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der wässrige Rückstand filtriert. Der leicht orange Feststoff wird mehrmals mit DCM gewaschen. Es werden 173 mg (9%) des protonierten Gasts als weißen Feststoff erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3:\text{CD}_3\text{CN}$, 6:1): $\delta = 3.52$ (m, 2 H, H-2), 4.03 (m_c , 2 H, H-1), 5.36 – 5.45 (m, 2 H, H-A, H-B), 5.77 (ddt, $^3J = 17.0$ Hz, $^3J = 10.1$ Hz, $^3J = 6.9$ Hz, 1 H, H-3), 7.27 – 7.36 (m, 5 H, Ph) ppm.

***N*-[Prop-2-en-1-yl]anthracen-9-ylmethylamin**

In einem ausgeheizten Kolben werden Anthracen-9-carbaldehyd (1.00 g, 4.85 mmol) und *N*-Allylamin (440 μ L, 5.82 mmol) unter Argonatmosphäre in einem Gemisch aus EtOH (8.7 mL) und CHCl_3 (5.8 mL) gelöst. Die Lösung wird 2 h bei 80 °C und anschließend \bar{u} N bei 60 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird bei 0 °C mit NaBH_4 (200 mg, 5.34 mmol) und nach weiteren 60 min Rühren bei dieser Temperatur mit H_2O (10 mL) versetzt. Nach 24 h Rühren wird die organische Phase im Vakuum abdestilliert und der wässrige Rückstand mit DCM (3x10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Alox, DCM:MeOH, 40:1 \rightarrow 20:1) gereinigt. Man erhält das Amin als gelben Feststoff (547 mg, 46%).



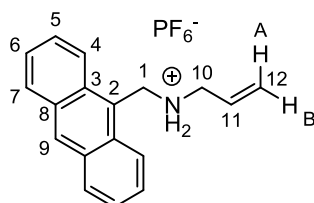
$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CDCl_3): δ = 3.51 (dt, 3J = 6.1 Hz, 4J = 1.5 Hz, 2 H, H-10), 4.73 (s, 2 H, H-1), 5.21 (ddt, 3J = 10.2 Hz, 2J = 1.6 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1 H, H-B), 5.31 (ddt, 3J = 17.2 Hz, 2J = 1.6 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1 H, H-A), 6.05 (ddt, 3J = 17.2 Hz, 3J = 10.2 Hz, 3J = 6.1 Hz, 1 H, H-11), 7.47 (ddd, 3J = 8.3 Hz, 3J = 6.5 Hz, 4J = 0.9 Hz, 2 H, H-6), 7.54 (ddd, 3J = 8.9 Hz, 3J = 6.5 Hz, 4J = 1.3 Hz, 2 H, H-5), 7.97 – 8.05 (mc, 2 H, H-7), 8.35 (dd, 3J = 8.9 Hz, 4J = 0.9 Hz, 2 H, H-4), 8.41 (s, 1 H, H-9) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (176 MHz, CDCl_3): δ = 45.1 (C-1), 53.1 (C-10), 116.7 (C-12), 124.3 (C-4), 125.1 (C-6), 126.3 (C-5), 127.4 (C-9), 129.3 (C-7), 130.5 (C-3), 131.7 (C-8), 131.8 (C-2), 137.1 (C-11) ppm.

***N*-[Prop-2-en-1-yl]anthracen-9-ylmethylammoniumhexafluorophosphat**

Das Amin **47** (419 mg, 1.69 mmol) wird in MeOH (5.6 mL) gelöst. Die Lösung wird mit verd. HCl auf einen pH-Wert von 1-2 eingestellt und im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wird in Aceton suspendiert und solange mit ges. NH_4PF_6 -Lösung versetzt bis eine klare Lösung entstanden ist. Das Aceton wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der wässrige Rückstand filtriert. Der so erhaltene Feststoff wird mit DCM und Hexan gewaschen und im

Vakuum getrocknet. Der protonierte Gast wird als gelb-grünlcher Feststoff erhalten (333 mg, 50%).



¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃:CD₃CN, 5:2): δ = 3.59 – 3.65 (m, 2 H, H-10), 5.03 (t, ³J = 6.0 Hz, 2 H, H-1), 5.37 – 5.46 (m, 2 H, H-A, H-B), 5.82 (ddt, ³J = 17.1 Hz, ³J = 10.3 Hz, ³J = 6.9 Hz, 1 H, H-11), 7.34 (s_{br}, 2 H, NH), 7.39 – 7.43 (m, 2 H, H-6), 7.52 (ddd, ³J = 8.9 Hz, ³J = 6.5 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2 H, H-5), 7.94 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H, H-7), 8.06 (d, ³J = 8.9 Hz, 2 H, H-4), 8.48 (s, 1 H, H-9) ppm.

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃:CD₃CN, 5:2): δ = 42.4 (C-1), 50.0 (C-10), 119.8 (C-3), 122.4 (C-4), 124.7 (C-12), 125.1 (C-6), 126.5 (C-11), 127.3 (C-5), 129.1 (C-7), 130.4 (C-2), 130.5 (C-9), 130.7 (C-8) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃:CD₃CN, 5:2): δ = -72.69 (d, ²J_{PF} = 709.7 Hz, PF₆⁻) ppm.

7.4. Allgemeine Arbeitsvorschriften

AAV1: SONOGASHIRA-Kupplungsreaktionen

In einem ausgeheizten Kolben wird das Arylhalogenid bzw. Halogenalkylsulfonat (1 Äq.) mit dem Alkin (1-2 Äq.) unter Argonatmosphäre in LM vorgelegt, mit Pd(PPh₃)₂Cl₂ (5 mol%) und CuI (5 mol%) versetzt und bei 80 °C üN bzw. 2 h in der Mikrowelle (350 W, 60 °C) gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt.

AAV2: Synthese von Ru(II)-Komplexen

Der Bipyridin- (3 Äq.) oder Terpyridinligand (2 Äq.) wird mit Ru(DMSO)₄Cl₂ (1 Äq.) in EtOH unter Argonatmosphäre vorgelegt und bei 80 °C üN gerührt. Das LM wird im Vakuum eingengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt. Der erhaltene Ru(II)-Komplex wird in Aceton gelöst und nach Zugabe einer ges. wässrigen NH₄PF₆-Lsg. als Hexafluorophosphatsalz ausgefällt. Der erhaltene Feststoff wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

AAV3: Synthese von 3d-Übergangsmetallkomplexen

In Acetonitril gelöstes [M(H₂O)₆](BF₄)₂ (1 Äq., M = Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺) wird zu einer DCM-Lsg. eines Bipyridin- (3 Äq.) oder Terpyridinliganden (2 Äq.) zugegeben und 15 min bei 40 °C im Ultraschall behandelt. Nach Zugabe von Et₂O wird der Komplex ausgefällt, abfiltriert, mit Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet.

AAV4: Synthese zyklischer Fe(II)-Komplexe (M₆L₆)

In MeOH gelöstes FeCl₂·4H₂O (0.5 Äq./Terpyridineinheit) wird zu einer THF:MeOH (1:2) Lsg. eines Diterpyridinliganden zugegeben und bei 60 °C üN gerührt. Nach der Zugabe methanolischer NH₄PF₆-Lsg. wird der Komplex als Hexafluorophosphatsalz ausgefällt und säulenchromatographisch gereinigt.

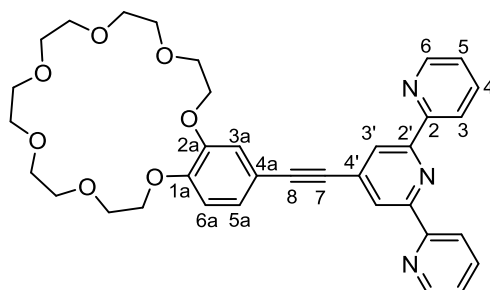
7.5. Synthese der Liganden

4'-((Benzo[21]Krone-7)-4-yl)ethinyl)- 2,2':6',2''-terpyridin (L1)

Der Ligand **L1** wurde gemäß AAV1 dargestellt.

TP1	(500 mg, 1.31 mmol)
C7	(549 mg, 1.44 mmol)
Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	(92.0 mg, 0.131 mmol)
CuI	(25.0 mg, 0.131 mmol)
NEt ₃	(6.0 ml)
THF	(6.0 ml)

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Alox, DCM:MeOH:NEt₃ 100:1:1) gereinigt. Der Ligand **L1** wurde als weißliches Pulver (650 mg, 81%) erhalten. Langsames Verdampfen von DCM liefert farblose Kristalle.



¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃): δ = 3.63 – 3.69 (m_c, 8 H, OCH₂), 3.71 – 3.75 (m_c, 4 H, OCH₂), 3.78 – 3.82 (m_c, 4 H, OCH₂), 3.90 – 3.95 (m_c, 4 H, OCH₂), 4.16 – 4.20 (m_c, 4 H, OCH₂), 6.84 (d, ³J = 8.2 Hz, 1 H, H-6a), 7.06 (d, ⁴J = 1.8 Hz, 1 H, H-3a), 7.13 (d_{br}, ³J = 8.2 Hz, 1 H, H-5a), 7.32 – 7.37 (m, 2 H, H-5), 7.86 (t, ³J = 7.3 Hz, 2 H, H-4), 8.53 (s, 2 H, H-3'), 8.61 (d, ³J = 7.8 Hz, 2 H, H-3), 8.70 (d, ³J = 4.1 Hz, 2 H, H-6) ppm.

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃): δ = 69.45, 69.49, 69.79, 69.83, 70.76, 70.77, 71.17, 71.19, 71.3*, 71.40, 71.41 (12 C, OCH₂), 86.6 (s, C-7), 94.3 (s, C-8), 113.9 (d, C-6a), 115.2 (s, C-4a), 117.4 (d, C-3a), 121.4 (d, C-3), 122.9 (d, C-3'), 124.1 (d, C-5), 126.0 (d, C-5a), 133.9 (s, C-4'), 137.1 (d,

C-4), 148.8 (s, C-2a), 149.3 (d, C-6), 150.3 (s, C-1a), 155.6 (s, C-2'), 155.9 (s, C-2) ppm.

* = 2 C-Signale überlagert

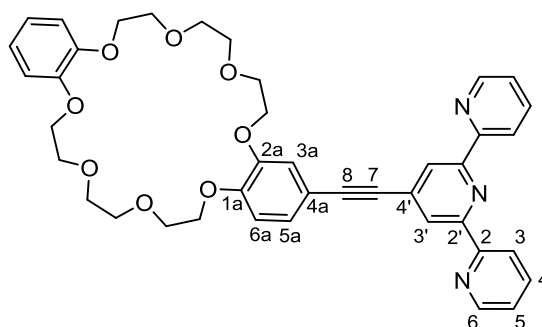
HRMS (ESI, pos.): ber. $[M+H]^+$ ($C_{35}H_{38}N_3O_7$) m/z 612.2704, gef.: 612.2707.

4'-((Dibenzo[24]Krone-8)-4-yl)ethynyl)- 2,2':6',2''-terpyridin (L2)

Der Ligand **L2** wurde gemäß AAV1 dargestellt.

TP1	(100 mg, 0.262 mmol)
C8	(124 mg, 0.262 mmol)
Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	(9.20 mg, 0.013 mmol)
CuI	(2.50 mg, 0.013 mmol)
NEt ₃	(1.0 ml)
THF	(1.0 ml)

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Alox, DCM:MeOH:NEt₃ 100:1:1) gereinigt. Der Ligand **L2** wurde als weißliches Pulver (122 mg, 66%) erhalten.



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 3.83, 3.84 (2 s_{br}, 8 H, OCH₂), 3.89 – 3.95 (m_c, 8 H, OCH₂), 4.12 – 4.19 (m_c, 8 H, OCH₂), 6.82 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H, H-6a), 6.84 – 6.89 (m, 4 H, H-Ar), 7.04 (d, ⁴J = 1.8 Hz, 1 H, H-3a), 7.13 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1 H, H-5a), 7.34 (ddd, J = 7.7, 4.8 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 2 H, H-5), 7.86 (td, ³J = 7.7, ⁴J = 1.7 Hz, 2 H, H-4), 8.53 (s, 2 H, H-3'), 8.61 (d_{br}, ³J = 7.7 Hz, 2 H, H-3), 8.69 – 8.72 (m_c, 2 H, H-6) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 69.4*, 69.48, 69.51, 69.8, 69.9, 70.02, 70.03, 71.4*, 71.45, 71.48 (12 C, OCH₂), 86.5 (1 C, C-7), 94.3 (1 C, C-8), 113.3 (1 C, C-6a), 114.1 (2 C, C-Ar), 115.0 (1 C, C-4a), 116.9 (1 C, C-3a), 121.4 (2 C, C-3), 121.48, 121.50 (2 C, C-Ar), 122.8 (2 C, C-3'), 124.1 (2 C, C-5), 125.9 (1 C, C-5a), 133.8 (1 C, C-4'), 137.1 (2 C, C-4), 148.6 (1 C, C-2a), 149.0 (2 C, C-Ar), 149.1 (2 C, C-6), 150.1 (1 C, C-1a), 155.4 (2 C, C-2'), 155.6 (2 C, C-2) ppm.

* = 2 C-Signale überlagert

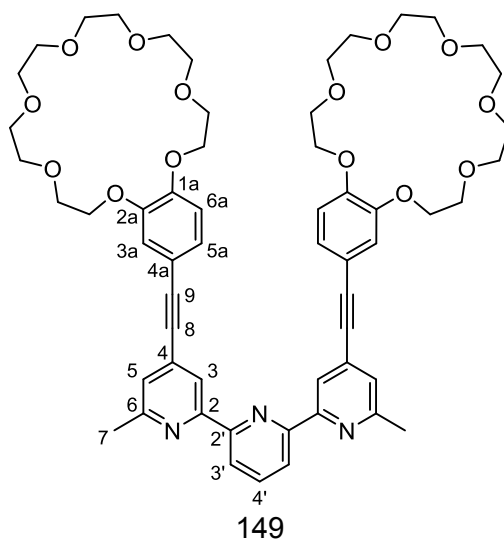
HRMS (ESI, pos.): ber. [M+H]⁺ (C₄₁H₄₂N₃O₈) *m/z* 704.2966, gef. 704.2969.

4,4''-Bis((benzo[21]Krone-7)-4-yl)ethinyl)-6,6''-dimethyl-2,2':6',2''-terpyridin (L3)

Der Ligand **L3** wurde gemäß AAV1 dargestellt.

TP1	(150 mg, 0.175 mmol)
C7	(160 mg, 0.420 mmol)
Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	(12.3 mg, 17.5 μmol)
CuI	(3.33 mg, 17.5 μmol)
NEt ₃	(2.0 ml)
THF	(2.0 ml)

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Alox, DCM:MeOH:NEt₃ 100:1:1) gereinigt. Der Ligand **L3** wurde als weißliches Pulver (57.0 mg, 32%) erhalten.



¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃): δ = 2.64 (s, 6 H, Me), 3.67 (s_{br}, 16 H, OCH₂), 3.71 – 3.74 (m_c, 8 H, OCH₂), 3.76 – 3.81 (m_c, 8 H), 3.88 (m_c, 4 H, OCH₂), 3.93 (m_c, 4 H, OCH₂), 4.15 (m_c, 4 H OCH₂), 4.18 (m_c, 4 H, OCH₂), 6.84 (d, ³J = 8.3 Hz, 2 H, H-6a), 7.09 (d, ⁴J = 1.5 Hz, 2 H, H-3a), 7.18 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 2 H, H-5a), 7.29 (s, 2 H, H-5), 7.93 (t, ³J = 7.8 Hz, 1 H, H-4'), 8.44 (d, ³J = 7.8 Hz, 2 H, H-3), 8.46 (s, 2 H, H-3) ppm.

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃): δ = 24.5 (2 C, C-7), 69.2, 69.3, 69.61, 69.64, 70.6*, 71.01, 71.04, 71.1*, 71.2, 71.3 (24 C, OCH₂), 86.4 (2 C, C-8), 93.5 (2 C, C-9), 113.6 (2 C, C-6a), 114.9 (2 C, C-4a), 117.1 (2 C, C-3a), 120.1 (2 C, C-3), 121.4 (2 C, C-3'), 124.9 (2 C, C-5), 125.9 (2 C, C-5a), 132.6 (2 C, C-4), 137.7 (1 C, C-4'), 148.6 (2 C, C-2a), 150.1 (2 C, C-1a), 155.4 (2 C, C-2), 156.0 (2 C, C-2'), 157.9 (2 C, C-6) ppm.

* = 2 C- Signale überlagert

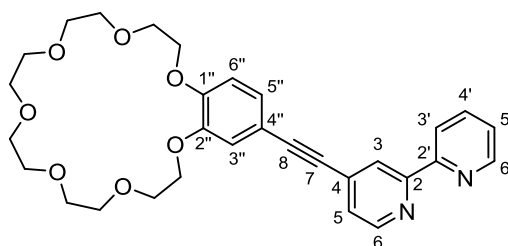
HRMS (ESI, pos.): ber. [M+H]⁺ (C₅₇H₆₈N₃O₁₄) *m/z* 1018.4695, gef. 1018.4708.

4-((Benzo[21]Krone-7)-4-yl)ethinyl)-2,2'-bipyridin (L4)

Der Ligand **L4** wurde gemäß AAV1 dargestellt.

BP1	(118 mg, 0.500 mmol)
C7	(209 mg, 0.550 mmol)
Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	(17.6 mg, 25.0 μmol)
CuI	(4.76 mg, 25.0 μmol)
NEt ₃	(1.0 ml)
THF	(1.0 ml)

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, DCM:MeOH:NEt₃ 100:1:1) gereinigt. Der Ligand **L4** wurde als gelbliches Öl (115 mg, 43%) erhalten.



¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃): δ = 3.64 – 3.68 (m_c, 8 H, OCH₂), 3.71 – 3.74 (m_c, 4 H, OCH₂), 3.77 – 3.80 (m_c, 4 H, OCH₂), 3.92 (dd, *J* = 8.9, 4.3 Hz, 4 H, OCH₂), 4.16 – 4.19 (m_c, 4 H, OCH₂), 6.84 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 1 H, 6''-H), 7.06 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1 H, 3''-H), 7.14 (dd, ³*J* = 8.2 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1 H, 5''-H), 7.29 – 7.32 (m_c, 1 H, 5'-H), 7.34 (dd, ³*J* = 5.0 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H, 5-H), 7.80 (td, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H, 4'-H), 8.39 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 1 H, 3'-H), 8.49 (s, 1 H, 3-H), 8.62 (d, ³*J* = 5.0 Hz, 1 H, 6-H), 8.68 (d, ³*J* = 4.7 Hz, 1 H, 6'-H) ppm.

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃): δ = 69.3, 69.4, 69.7, 69.8, 70.68, 70.69, 71.11*, 71.21*, 71.3, 71.4 (10 t, OCH₂), 86.1 (s, C-7), 94.4 (s, C-8), 113.7 (d, C-6''), 114.9 (s, C-4''), 117.3 (d, C-3''), 121.2 (d, C-3'), 123.2 (d, C-3), 124.0 (d, C-5'), 125.1 (d, C-5), 126.0 (d, C-5''), 132.8 (s, C-4), 137.1 (d, C-4'), 148.7 (s, C-2''), 149.2 (d, C-6), 149.3 (d, C-6'), 150.3 (s, C-1''), 155.7 (s, C-2), 156.3 (s, C-2') ppm.

* = 2 C-Signale überlagert

HRMS (ESI, pos.): [M+K]⁺ ber.: 573.2003, gef.: 573.1993.

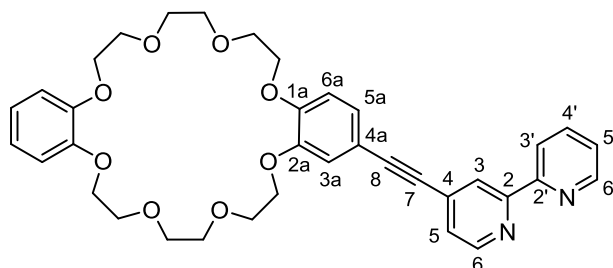
MS (ESI, pos.): [M+H]⁺ 535 (22), [M+Na]⁺ 557 (37), [M+K]⁺ 573 (100).

4-((Dibenzo[24]Krone-8)-4-yl)ethynyl)-2,2'-bipyridin (L5)

Der Ligand **L5** wurde gemäß AAV1 dargestellt.

BP1	(50.0 mg, 0.213 mmol)
C8	(121 mg, 0.255 mmol)
Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	(7.46 mg, 10.6 μmol)
CuI	(2.03 mg, 10.6 μmol)
NEt ₃	(1.0 ml)
THF	(1.0 ml)

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, DCM:MeOH:NEt₃ 100:1:1) gereinigt. Der Ligand **L5** wurde als weißer Feststoff (87.0 mg, 65%) erhalten.



m.p. 110-113 °C

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 3.84 (s, 8 H, OCH₂), 3.89 – 3.96 (m, 8 H, OCH₂), 4.10 – 4.20 (m, 8 H, OCH₂), 6.83 (d, ³J = 8.3 Hz, 1 H, H-6a), 6.85 – 6.91 (m, 4 H, Ar), 7.04 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H, H-3a), 7.14 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H, H-5a), 7.32 (ddd, ³J = 7.4 Hz, ³J = 4.8 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1 H, H-5'), 7.36 (dd, ³J = 5.0 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1 H, H-5), 7.82 (td, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1 H, H-4'), 8.40 (d_{br}, ³J = 8.0 Hz, 1 H, H-3'), 8.50 (s_{br}, 1 H, H-3), 8.64 (d_{br}, ³J = 5.0 Hz, 1 H, H-6), 8.69 (d_{br}, J = 4.4 Hz, 1 H, H-6') ppm.

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 69.47, 69.51, 69.6, 69.8, 69.9, 70.1, 71.4, 71.50, 71.54 (12 C, OCH₂), 86.1 (1 C, C-7), 94.4 (1 C, C-8), 113.3 (1 C, C-6a), 114.1 (2 C, C-Ar), 114.8 (1 C, C-4a), 116.9 (1 C, C-3a), 121.3 (1 C, C-3'), 121.5 (2 C, C-Ar), 123.2 (1 C, C-3), 124.1 (1 C, C-5'), 125.2 (1 C, C-5), 126.0 (1 C, C-5''), 132.8 (1 C, C-4), 137.1 (1 C, C-4'), 148.6 (1 C, C-2a), 149.0 (2 C, C-Ar), 149.27 (1 C, C-6), 149.34 (1 C, C-6'), 150.2 (1 C, C-1a), 155.7 (1 C, C-2'), 156.2 (1 C, C-2) ppm.

HRMS (ESI, pos.): ber. [M+H]⁺ (C₃₆H₃₉N₂O₈) *m/z* 627.2701, gef. 627.2692.

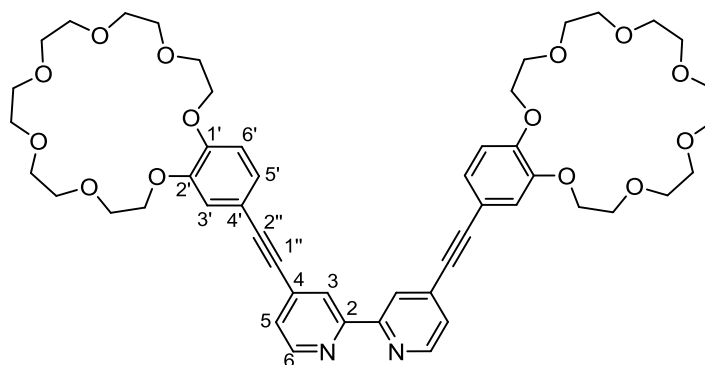
IR (ATR): 3061 (vw, ν, =C–H), 2917, 2893, 2871 (vw, ν, CH₂), 2204 (w, ν, C≡C), 1592, 1582, 1512 (m, ν, C=C, C=N), 1450 (m, δ, CH₂), 1251, 1222 (s, ν, =C–O–CH₂), 1124, 1105 (s, ν, H₂C–O–CH₂), 850, 792 (m, γ, =C–H), 724 (s, ρ, CH₂) cm⁻¹.

4,4'-Bis((benzo[21]Krone-7)-4-yl)ethynyl)-2,2'-bipyridin (L6)

Der Ligand **L6** wurde gemäß AAV1 dargestellt.

BP2	(157 mg, 0.500 mmol)
C7	(418 mg, 1.10 mmol)
Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	(17.6 mg, 25.0 μmol)
CuI	(4.76 mg, 25.0 μmol)
NEt ₃	(1.0 ml)
THF	(1.0 ml)

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, DCM:MeOH:NEt₃ 100:1:1) gereinigt. Der Ligand **L6** wurde als weißer Feststoff (373 mg, 82%) erhalten. Langsames Verdampfen von DCM liefert farblose Kristalle.



¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃): δ = 3.61 – 3.67 (m, 16 H, OCH₂), 3.69 – 3.72 (m, 8 H, OCH₂), 3.75 – 3.79 (m, 8 H, OCH₂), 3.88 – 3.93 (m, 8 H, OCH₂), 4.14 – 4.20 (m, 8 H, OCH₂), 6.84 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H, H-6'), 7.07 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 2 H, H-3'), 7.15 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 2 H, H-5'), 7.62 (dd, ³J = 5.9 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 2 H, H-5), 8.13 (d, ³J = 5.9 Hz, 2 H, H-6), 8.31 (d, ⁴J = 1.7 Hz, 2 H, H-3) ppm.

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃): δ = 69.3, 69.4, 69.57, 69.63, 70.61, 70.62, 71.04, 71.05, 71.14, 71.17, 71.26, 71.34 (12 C, OCH₂), 84.9 (2 C, C-7), 100.2 (2 C, C-8), 113.5 (2 C, C-6'), 113.6 (2 C, C-4'), 117.3 (2 C, C-3'), 124.8 (2 C, C-3), 126.5 (2 C, C-5'), 130.0 (2 C, C-5), 133.7 (2 C, C-4), 148.7 (2 C, C-2'), 151.0 (2 C, C-1'), 152.8 (2 C, C-6), 155.7 (2 C, C-2) ppm.

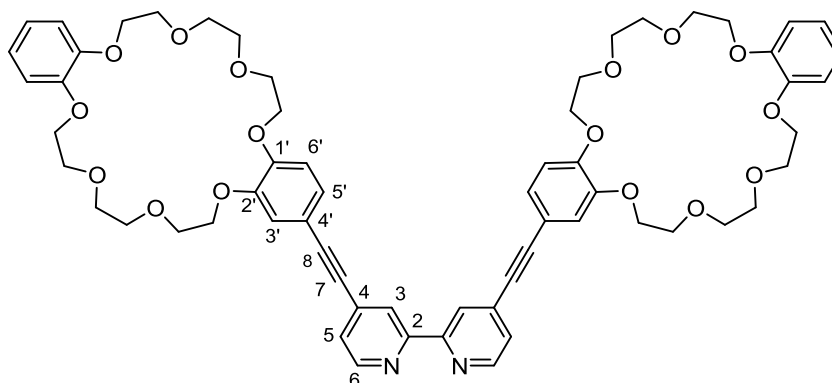
HRMS (ESI, pos.): ber. $[M+Na]^+$ ($C_{50}H_{60}N_2O_{14}Na$) m/z 935.3937, gef. 935,3955.

4,4'-Bis((dibenzo[24]Krone-8-yl)ethynyl)-2,2'-bipyridin (L7)

Der Ligand **L7** wurde gemäß AAV1 dargestellt.

BP2	(84.5 mg, 0.269 mmol)
C8	(280 mg, 0.593 mmol)
$Pd(PPh_3)_2Cl_2$	(18.8 mg, 26.9 μ mol)
CuI	(5.20 mg, 27.3 μ mol)
NEt_3	(1.0 ml)
THF	(1.0 ml)

Das Rohprodukt wurde aus DCM umkristallisiert. Der Ligand **L7** wurde als weißer Feststoff (79.0 mg, 29%) erhalten.



m.p. 198-201 °C

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.85 (s, 16 H, OCH_2), 3.88 – 4.00 (m, 16 H, OCH_2), 4.10 – 4.23 (m, 16 H, OCH_2), 6.84 (d, 3J = 8.3 Hz, 2 H, H-6'), 6.84 – 6.93 (m, 8 H, Ar), 7.05 (d, 4J = 1.9 Hz, 2 H, H-3'), 7.14 (dd, 3J = 8.3 Hz, 4J = 1.9 Hz, 2 H, H-5'), 7.38 (d, 3J = 4.6 Hz, 2 H, H-5), 8.50 (s, 2 H, H-3), 8.65 (d, 3J = 4.6 Hz, 2 H, H-6) ppm.

^{13}C -NMR (176 MHz, $CDCl_3$): δ = 69.5, 69.56, 69.64, 69.87, 69.93, 70.1, 71.4, 71.5, 71.6 (24 C, OCH_2), 86.1 (2 C, C-8'), 94.6 (2 C, C-7'), 113.4 (2 C, C-6'), 114.2 (4 C, Ar), 114.8 (2 C, C-4'), 117.0 (2 C, C-3'), 121.57, 121.59 (4 C, Ar), 123.3 (2 C, C-3), 125.4 (2 C, C-5), 126.0 (2 C,

C-5'), 132.9 (2 C, C-4), 148.7 (2 C, C-2'), 149.1 (4 C, C-1'', C-2''), 149.3 (2 C, C-6), 150.3 (2 C, C-1'), 155.8 (2 C, C-2) ppm.

HRMS (ESI, pos.): ber. $[M+Na]^+$ ($C_{62}H_{68}N_2O_{16}Na$) m/z 1119.4461, gef. 1119,4455.

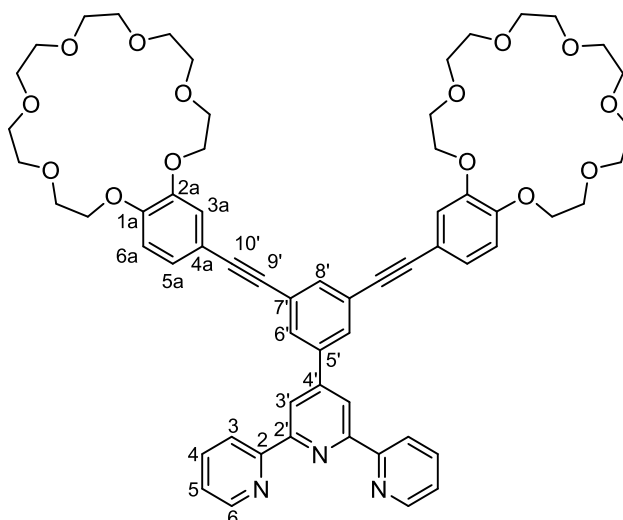
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2950, 2925, 2892, 2872 (vw, ν , CH_2), 2211 (vw, ν , $C\equiv C$), 1585, 1509 (m, ν , $C=C$, $C=N$), 1452 (m, δ , CH_2), 1253, 1223 (s, ν , $=C-O-CH_2$), 1125, 1103 (s, ν , $H_2C-O-CH_2$), 1061 (m, ν , $C-O$), 840 (m, ν , $=C-H$), 737 (s, ρ , CH_2) cm^{-1} .

1-((2,2':6',2''-Terpyridin)-4'-yl)-3,5-bis((benzo[21]Krone-7)-4-yl)ethynyl)-benzol (L8)

Der Ligand **L8** wurde gemäß AAV1 dargestellt.

22	(37.0 mg, 79.2 μ mol)
C7	(66.3 mg, 0.174 mmol)
$Pd(PPh_3)_2Cl_2$	(5.59 mg, 7.92 μ mol)
CuI	(1.46 mg, 7.92 μ mol)
Toluol	(0.5 ml)
NEt_3	(0.5 ml)
THF	(0.5 ml)

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Alox, Hex:DCM:MeOH 80:40:1) gereinigt. Der Ligand **L8** wurde als weißer Feststoff (29.0 mg, 34%) erhalten.



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 3.67 (s_{br}, 16 H, OCH₂), 3.73 – 3.76 (m, 8 H, OCH₂), 3.79 – 3.83 (m, 8 H, OCH₂), 3.92 – 3.96 (m_c, 8 H, OCH₂), 4.17 – 4.23 (m_c, 8 H, OCH₂), 6.86 (d, ³J = 8.3 Hz, 2 H, H-6a), 7.09 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 2 H, H-3a), 7.15 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 2 H, H-5a), 7.36 (ddd, ³J = 7.5 Hz, 4.8 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2 H, H-5), 7.73 (t, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H, H-8'), 7.89 (td, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 2 H, H-4), 7.99 (d, ⁴J = 1.5 Hz, 2 H, H-6'), 8.68 (dt, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 2 H, H-3), 8.73 – 8.76 (m, 4 H, H-6, H-3') ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 69.28, 69.30, 69.74*, 70.7*, 71.10, 71.13, 71.22, 71.23, 71.4* (24 C, OCH₂), 87.2 (2 C, C-9'), 90.8 (2 C, C-10'), 113.6 (2 C, C-6a), 115.5 (2 C, C-4a), 116.9 (2 C, C-3a), 118.8 (2 C, C-3'), 121.5 (2 C, C-3), 124.1 (2 C, C-5), 124.7 (2 C, C-7'), 125.5 (2 C, C-5a), 129.8 (2 C, C-6'), 134.5 (1 C, C-8'), 137.1 (2 C, C-4), 139.1 (1 C, C-5'), 148.6 (2 C, C-2a), 149.0 (1 C, C-4'), 149.3 (2 C, C-6), 149.6 (2 C, C-1a), 156.1 (2 C, C-2), 156.2 (2 C, C-2') ppm.

* = 2 C-Signale überlagert

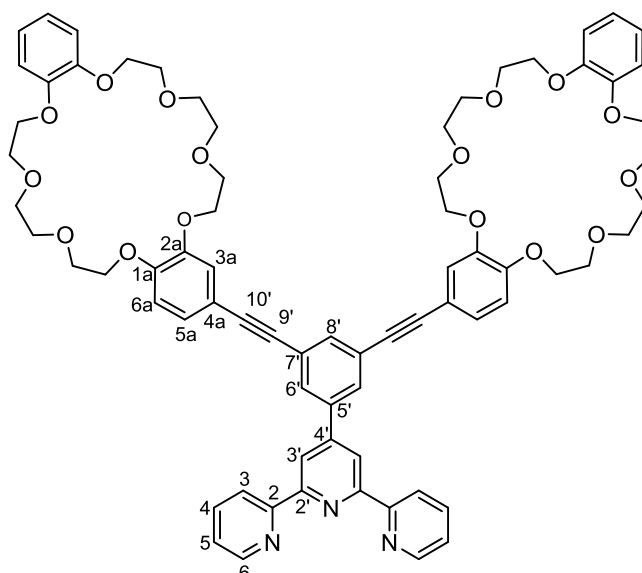
HRMS (ESI, pos.): ber. [M+K]⁺ (C₆₁H₆₇N₃O₁₄K) *m/z* 1104.4255, gef. 1104.4239.

1-((2,2':6',2''-Terpyridin)-4'-yl)-3,5-bis((dibenzo[24]Krone-8)-4-yl)ethynyl)-benzol (L9)

Der Ligand **L9** wurde gemäß AAV1 dargestellt.

22	(122 mg, 0.261 mmol)
C8	(271 mg, 0.575 mmol)
Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	(18.4 mg, 26.0 μmol)
CuI	(4.80 mg, 26.0 μmol)
Toluol	(2.0 ml)
NEt ₃	(2.0 ml)
THF	(2.0 ml)

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Alox, Hex:DCM:MeOH 80:40:1) gereinigt. Der Ligand **L9** wurde als weißer Feststoff (76.0 mg, 26%) erhalten.



¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃): δ = 3.84 (s_{br}, 16 H, OCH₂), 3.90 – 3.96 (m, 16 H, OCH₂), 4.13 – 4.16 (m_c, 8 H, OCH₂), 4.16 – 4.19 (m_c, 4 H, OCH₂), 4.19 – 4.22 (m_c, 4 H, OCH₂), 6.84 (d, ³J = 8.3 Hz, 2 H, H-6a), 6.85 – 6.90 (m, 8 H, H-Ar), 7.08 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 2 H, H-3a), 7.14 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 2 H, H-5a), 7.37 (ddd, ³J = 7.6 Hz, ³J = 4.7 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2 H, H-5), 7.72 (s_{br}, 1 H, H-8'), 7.90 (t_{br}, ³J = 7.6, 2H), 7.99 (d, ⁴J = 1.5 Hz, 2 H, H-6'), 8.69 (d_{br}, ³J = 7.6 Hz, 2 H, H-3), 8.75 (s_{br}, 4 H, H-6, H-3') ppm.

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃): δ = 69.51*, 69.54, 69.6, 69.89, 69.92, 70.07, 70.08, 71.41*, 71.49, 71.51 (24 C, OCH₂), 87.2 (2 C, C-9'), 90.8 (2 C, C-10'),

113.5 (2 C, C-6a), 114.19, 114.21 (4 C, C-Ar), 115.6 (2 C, C-4a), 116.8 (2 C, C-3a), 118.9 (2 C, C-3'), 121.53, 121.54 (4 C, C-Ar), 121.6 (2 C, C-3), 124.2 (2 C, C-5), 124.8 (2 C, C-7'), 125.5 (2 C, C-5a), 129.8 (2 C, C-6'), 134.5 (1 C, C-8'), 137.2 (2 C, C-4), 139.1 (1 C, C-5'), 148.6 (2 C, C-2a), 149.1 (5 C, C-4', C-Ar), 149.2 (2 C, C-6), 149.7 (2 C, C-1a), 156.0, 156.1 (4 C, C-2, C-2') ppm.

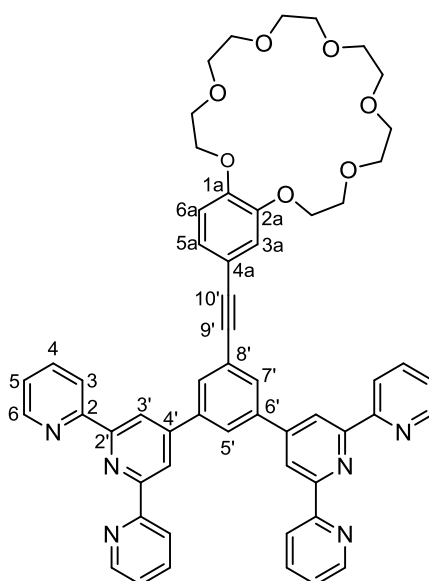
HRMS (ESI, pos.): ber. $[M+Na]^+$ ($C_{73}H_{75}N_3O_{16}Na$) m/z 1272.5040, gef. 1272.5023.

1,3-Bis((2,2':6',2''-terpyridin)-4'-yl)-5-((dibenzo[21]Krone-7)-4-yl)ethynyl)-benzol (L10)

Der Ligand **L10** wurde gemäß AAV1 dargestellt.

23	(52.0 mg, 84.0 μ mol)
C7	(35.1 mg, 92.0 μ mol)
Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	(2.95 mg, 4.20 μ mol)
CuI	(0.800 mg, 4.20 μ mol)
Toluol	(2.0 ml)
NEt ₃	(2.0 ml)
THF	(2.0 ml)

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Alox, Hex:DCM:Et₃N, 20:10:1) gereinigt. Der Ligand **L10** wurde als weißer Feststoff (11.0 mg, 14%) erhalten.



¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃): δ = 3.66 – 3.71 (m, 8 H, OCH₂), 3.74 – 3.77 (m, 4 H, OCH₂), 3.81 – 3.84 (m, 4 H, OCH₂), 3.94 – 3.97 (m_c, 4 H, OCH₂), 4.19 – 4.23 (m_c, 2 H, OCH₂), 4.24 – 4.27 (m_c, 2 H, OCH₂), 6.88 (d, ³J = 8.3 Hz, 1 H), 7.16 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H, H-3a), 7.20 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H, H-5a), 7.36 (ddd, ³J = 7.6 Hz, ³J = 4.7 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 4 H, H-5), 7.90 (td, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 4 H, C-4), 8.12 (d, ⁴J = 1.7 Hz, 2 H, H-7'), 8.26 (t, ⁴J = 1.7 Hz, 1 H, H-5'), 8.70 (d_{br}, ³J = 7.6 Hz, 4 H, H-3), 8.75 (ddd, ³J = 4.7 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, ⁵J = 0.9 Hz, 4 H, H-6), 8.81 (s, 4 H, H-3') ppm.

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃): δ = 69.39, 69.41, 69.81, 69.82, 70.7*, 71.1, 71.2, 71.30, 71.31, 71.42, 71.43 (12 C, OCH₂), 87.6 (1 C, C-9'), 91.0 (1 C, C-10'), 113.8 (1 C, C-6a), 115.7 (1 C, C-4a), 117.0 (1 C, C-3a), 119.3 (4 C, C-3'), 121.6 (4 C, C-3), 124.1 (4 C, C-5), 125.3 (1 C, C-8'), 125.5 (1 C, C-5a), 125.9 (1 C, C-5'), 131.0 (2 C, C-7'), 137.1 (4 C, C-4), 140.0 (2 C, C-6'), 148.7 (1 C, C-2a), 149.3 (4 C, C-6), 149.6 (2 C, C-4'), 149.7 (1 C, C-1a), 156.21, 156.23 (8 C, C-2, C-2') ppm.

* = 2 C-Signale überlagert

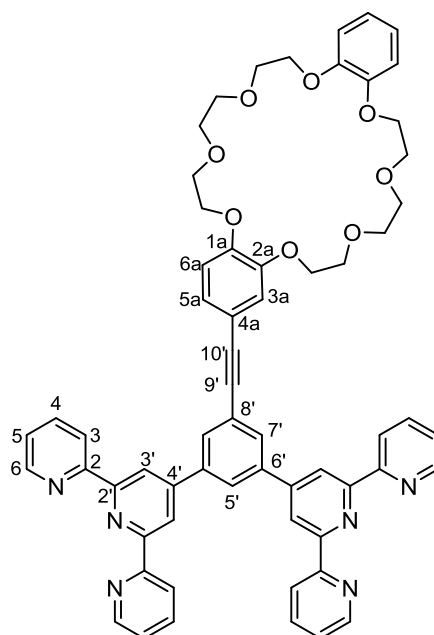
HRMS (ESI, pos.): ber. [M+K]⁺ (C₅₆H₅₀N₆O₇K) *m/z* 957.3373, gef. 957.3351.

1,3-Bis((2,2':6',2''-terpyridin)-4'-yl)-5-((dibenzo[24]Krone-8)-4-yl)ethinyl)-benzol (L11)

Der Ligand **L11** wurde gemäß AAV1 dargestellt.

23	(175 mg, 0.282 mmol)
C7	(148 mg, 0.313 mmol)
Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	(9.90 mg, 14.0 μmol)
CuI	(2.70 mg, 14.0 μmol)
Toluol	(2.0 ml)
NEt ₃	(2.0 ml)
THF	(2.0 ml)

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Alox, Hex:DCM:Et₃N, 200:100:1) gereinigt. Der Ligand **L11** wurde als weißer Feststoff (133 mg, 47%) erhalten.



¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃): δ = 3.85 (s_{br}, 8 H, OCH₂), 3.90 – 3.97 (m, 8 H, OCH₂), 4.13 – 4.16 (m_c, 4 H, OCH₂), 4.16 – 4.19 (m_c, 2 H, OCH₂), 4.21 – 4.24 (m_c, 2 H, OCH₂), 6.85 (d, ³J = 8.4 Hz, 1 H, H-6a), 6.86 – 6.89 (m_c, 4 H, H-Ar), 7.14 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H, H-3a), 7.18 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H, H-5a), 7.32 – 7.36 (m_c, 4 H, H-5), 7.85 – 7.89 (m_c, 4 H, H-4), 8.10 (s, 2 H, H-7'), 8.25 (s, 1 H, H-5'), 8.68 (d, ³J = 8.1 Hz, 4 H, H-3), 8.73 (d, ³J = 3.6 Hz, 4 H, H-6), 8.80 (s, 4 H, H-3')

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃): δ = 69.5*, 69.6*, 69.88, 69.89, 70.0, 70.1, 71.4*, 71.5* (12 C, OCH₂), 87.6 (1 C, C-9'), 90.9 (1 C, C-10'), 113.4 (1 C, C-6a), 114.20, 114.21 (2 C, C-Ar), 115.6 (1 C, C-4a), 116.8 (1 C, C-3a), 119.2 (4 C, C-3'), 121.5 (6 C, C-3, C-Ar), 124.0 (4 C, C-5), 125.2 (1 C, C-8'), 125.5 (1 C, C-5a), 125.8 (1 C, C-5'), 130.9 (2 C, C-7'), 137.01 (4 C, C-4), 139.9 (2 C, C-6'), 148.6 (1 C, C-2a), 149.1 (2 C, C-Ar), 149.2 (4 C, C-6), 149.5 (2 C, C-4'), 149.6 (1 C, C-1a), 156.1, 156.2 (4 C, C-2, C-2') ppm.

* = 2 C-Signale überlagert

HRMS (ESI, pos.): ber. [M+Na]⁺ (C₆₂H₅₄N₆O₈Na) *m/z* 1033.3895, gef 1033.3885.

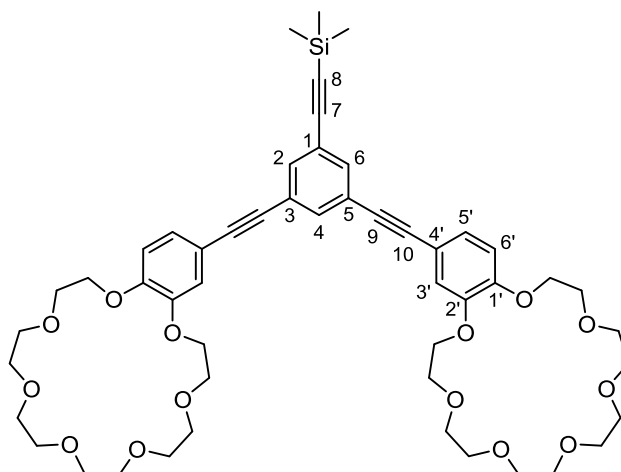
1,3-Bis(((benzo[21]krone-7)-4-yl)ethynyl)-5-trimethylsilylethynylbenzol (**33**)

Die Vorstufe **33** wurde gemäß AAV1 dargestellt.

31	(199 mg, 0.598 mmol)
C7	(455 mg, 1.20 mmol)
Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	(25.2 mg, 36.0 μmol)
CuI	(6.83 mg, 36.0 μmol)
NEt ₃	(3.0 ml)
THF	(3.0 ml)

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, DCM:MeOH 20:1 → 10:1) gereinigt.

Die Vorstufe **33** wurde als gelbes Öl (153 mg, 28%) erhalten.



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.22 (s, 9 H, TMS), 3.63 – 3.66 (m_c, 16 H, OCH₂), 3.69 – 3.72 (m_c, 8 H, OCH₂), 3.75 – 3.79 (m_c, 8 H, OCH₂), 3.88 – 3.91 (m_c, 8 H, OCH₂), 4.10 – 4.18 (m_c, 8 H, OCH₂), 6.80 (d, ³J = 8.3 Hz, 2 H, H-6'), 6.99 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 2 H, H-3'), 7.06 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 2 H, H-5'), 7.51 (d, ⁴J = 1.5 Hz, 2 H, H-2, H-6), 7.55 (t, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H, H-4) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = -0.1 (3 C, TMS), 69.2, 69.3, 69.6, 69.7, 70.6*, 71.0*, 71.1*, 71.2, 71.3 (24 C, OCH₂), 86.5 (2 C, C-9), 90.6 (2 C, C-10), 95.6 (1 C, C-8), 103.4 (2 C, C-7), 113.6 (2 C, C-6'), 115.3 (2 C, C-4'), 116.9 (2 C, C-3'), 123.8, 124.1 (3 C, C-1, C-3, C-5), 125.5 (2 C,

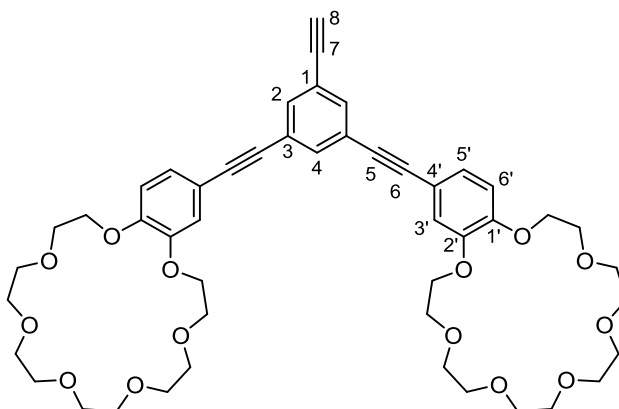
C-5'), 133.9 (1 C, C-4), 134.0 (2 C, C-2, C-6), 148.5, 149.7 (4 C, C-1', C-2') ppm.

* = 2 C-Signale überlagert

HRMS (ESI, pos.): ber. $[M+Na]^+$ ($C_{51}H_{66}O_{14}SiNa$) m/z 953.4114, gef 953.4110.

1,3-Bis(((benzo[21]krone-7)-4-yl)ethynyl)-5-ethynylbenzol (**34**)

Die Vorstufe **33** (151 mg, 0.162 mmol, 1 Äq.) wird in 10 ml THF:EtOH (1:1) vorgelegt, mit KF (11.3 mg, 0.195 mmol, 1.2 Äq.) versetzt und üN bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Celite filtriert und das LM im Vakuum eingengt. Die Vorstufe **34** wurde als gelbes Öl (134 mg, 96%) erhalten.



1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.66 (s, 18 H, OCH_2), 3.69 – 3.74 (m, 8 H, OCH_2), 3.76 – 3.81 (m, 8 H, OCH_2), 3.89 – 3.95 (m, 8 H, OCH_2), 4.14 – 4.19 (m, 8 H, OCH_2), 6.83 (d, 3J = 8.3 Hz, 2 H, H-6'), 7.02 (d, 4J = 1.9 Hz, 2 H, H-3'), 7.09 (dd, 3J = 8.3 Hz, 3J = 1.9 Hz, 2 H, H-5'), 7.57 (d, 4J = 1.5 Hz, 2 H, H-2), 7.62 (t, 4J = 1.5 Hz, 1 H, H-4) ppm.

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 69.2, 69.3, 69.6, 69.7, 70.6*, 71.0*, 71.1*, 71.2, 71.3 (24 C, OCH_2), 85.6 (1 C, C-8), 86.5 (2 C, C-5), 90.6 (2 C, C-6), 91.4 (1 C, C-7), 113.6 (2 C, C-6'), 115.1 (2 C, C-4'), 117.0 (2 C, C-3'), 121.9 (1 C, C-1), 125.5 (2 C, C-3), 125.6 (2 C, C-5'), 132.8 (1 C, C-4), 133.5 (2 C, C-2), 148.5 (2 C, C-2'), 149.8 (2 C, C-1') ppm.

* = 2 C-Signale überlagert

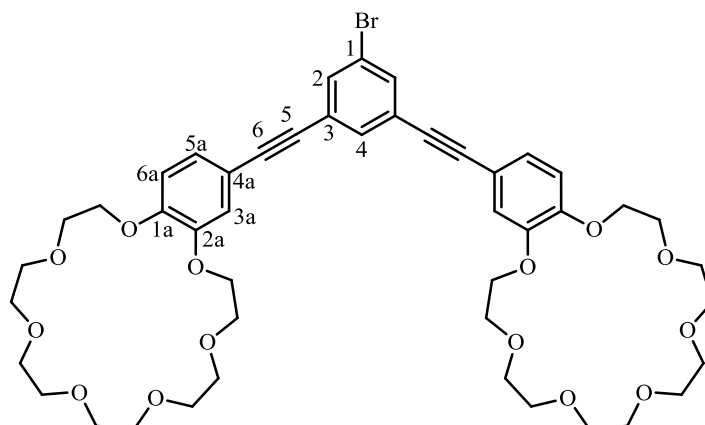
HRMS (ESI, pos.): ber. $[M+K]^+$ ($C_{48}H_{58}O_{14}K$) m/z 897.3458, gef 897.3448.

1-Brom-3,5-Bis(((benzo[21]krone-7)-4-yl)ethinyl)benzol (35)

Vorstufe **35** wurde gemäß AAV1 dargestellt.

1-Brom-3,5-diiodobenzol	(177 mg, 0.433 mmol)
C7	(412 mg, 1.08 mmol)
$Pd(PPh_3)_2Cl_2$	(30.4 mg, 43.0 μ mol)
CuI	(8.25 mg, 43.0 μ mol)
NEt_3	(1.5 ml)
THF	(3.5 ml)

Vorstufe **35** wurde als bräunliches Wachs (287 mg, 73%) erhalten.



1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.64 (s_{br}, 16 H, OCH_2), 3.69 – 3.72 (m, 8 H, OCH_2), 3.76 – 3.79 (m, 8 H, OCH_2), 3.88 – 3.92 (m, 8 H, OCH_2), 4.13 – 4.17 (m, 8 H, OCH_2), 6.81 (d, 3J = 8.3 Hz, 2 H, H-6a), 6.99 (d, 4J = 1.9, 2 H, H-3a), 7.07 (dd, 3J = 8.3 Hz, 4J = 1.9 Hz, 2 H, H-5a), 7.53 – 7.56 (m, 3 H, H-2, H-4) ppm.

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 69.2, 69.3, 69.6, 69.7, 70.6*, 71.0*, 71.1*, 71.2, 71.3 (24 C, OCH_2), 86.0 (2 C, C-5), 91.4 (2 C, C-6), 113.6 (2 C, C-6a), 115.1 (2 C, C-4a), 117.0 (2 C, C-3a), 121.9 (1 C, C-1), 125.5 (2 C, C-

3), 125.6 (2 C, C-5a), 132.8 (1 C, C-4), 133.5 (2 C, C-2), 148.5 (2 C, C-2a), 149.8 (2 C, C-1a) ppm.

* = 2 C-Signale überlagert

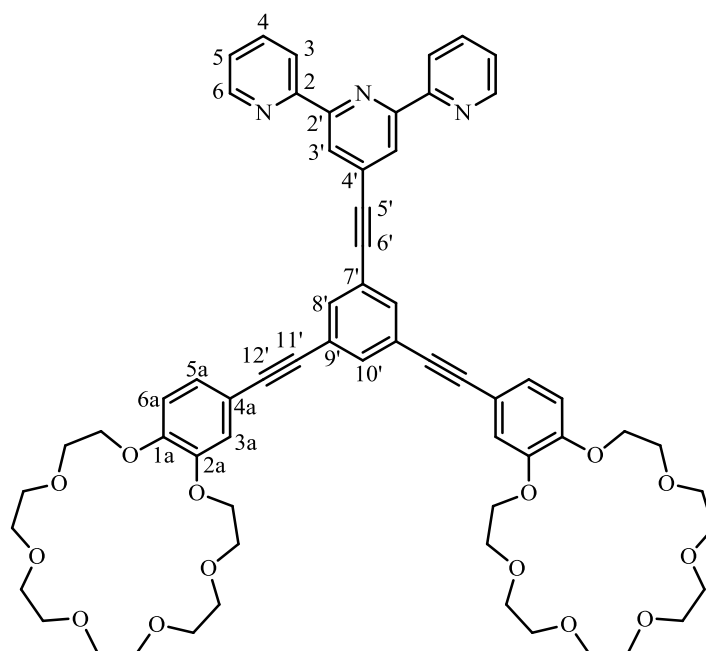
HRMS (ESI, pos.): ber. $[M+K]^+$ ($C_{46}H_{57}BrO_{14}K$) m/z 951.2563, gef. 951.2548.

1-(((2,2':6',2''-Terpyridin)-4'-yl)ethynyl)-3,5-bis((benzo[21]Krone-7)-4-yl)ethynyl)-benzol (L12)

Der Ligand **L12** wurde gemäß AAV1 dargestellt.

35	(148 mg, 0.162 mmol)
TP3	(45.8 mg, 0.178 mmol)
$Pd(PPh_3)_2Cl_2$	(11.4 mg, 16.0 μ mol)
CuI	(3.08 mg, 16.0 μ mol)
NEt ₃	(1 ml)
Toluol	(1 ml)
DMF	(1 ml)

Der Ligand **L12** wurde als bräunliches Wachs (134 mg, 76%) erhalten.



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 3.65 – 3.70 (m_c, 16 H, OCH₂), 3.73 – 3.76 (m, 8 H, OCH₂), 3.79 – 3.83 (m, 8 H, OCH₂), 3.92 – 3.96 (m_c, 8 H, OCH₂), 4.17 –

4.22 (m_c, 8 H, OCH₂), 6.85 (d, ³J = 8.3 Hz, 2 H, H-6a), 7.06 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 2 H, H-3a), 7.13 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 2 H, H-5a), 7.36 (ddd, ³J = 7.7 Hz, 4.8 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2 H, H-5), 7.63 (d, ⁴J = 1.5 Hz, 2 H, H-8'), 7.64 – 7.66 (t, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H, H-10'), 7.87 (td, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 2 H, H-4), 8.57 (s, 1 H, H-3'), 8.62 (dt_{br}, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2 H, H-3), 8.72 (ddd, ³J = 4.8 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 0.9 Hz, 2 H, H-6) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 69.3, 69.4, 69.7, 69.8, 70.7*, 71.1, 71.2, 71.3*, 71.38, 71.40 (24 C, OCH₂), 86.6 (2 C, C-11'), 88.5 (1 C, C-5'), 91.0 (2 C, C-12'), 92.3 (1 C, C-6'), 113.8 (2 C, C-6a), 115.5 (2 C, C-4a), 117.1 (2 C, C-3a), 121.4 (2 C, C-3), 123.0 (2 C, C-3'), 123.3 (1 C, C-7'), 124.2 (2 C, C-5), 124.5 (2 C, C-9'), 125.7 (2 C, C-5a), 133.1 (1 C, C-4'), 134.0 (2 C, C-8'), 134.6 (1 C, C-10'), 137.0 (2 C, C-4), 148.7 (2 C, C-2a), 149.4 (2 C, C-6), 149.9 (2 C, C-1a), 155.7 (2 C, C-2), 155.8 (2 C, C-2') ppm.

* = 2 C-Signale überlagert.

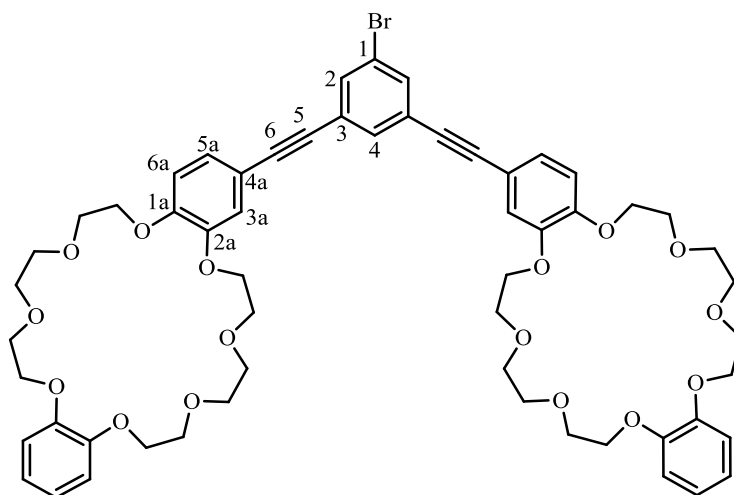
HRMS (ESI, pos.): ber. [M+K]⁺ (C₆₃H₆₇N₃O₁₄K) 1128.4255, gef. 1128.4242.

1-Brom-3,5-Bis(((dibenzo[24]krone-8)-4-yl)ethinyl)benzol (36)

Vorstufe **36** wurde gemäß AAV1 dargestellt.

1-Brom-3,5-diiodobenzol	(82.4 mg, 0.202 mmol)
C8	(238 mg, 0.504 mmol)
Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	(14.2 mg, 20.0 μmol)
CuI	(3.84 mg, 20.0 μmol)
NEt ₃	(1 ml)
THF	(3 ml)

Vorstufe **36** wurde als brauner Feststoff (144 mg, 65%) erhalten.



¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃): δ = 3.86 (s_{br}, 16 H, OCH₂), 3.91 – 3.97 (m_c, 16 H, OCH₂), 4.15 – 4.21 (m_c, 16 H, OCH₂), 6.84 (d, ³J = 8.3 Hz, 2 H, H-6a), 6.88 – 6.93 (m_c, 8 H, H-Ar), 7.02 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 2 H, H-3a), 7.11 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 2 H, H-5a), 7.58 (t, ⁴J = 1.4 Hz, 1 H, H-4), 7.60 (d, ⁴J = 1.4 Hz, 2 H, H-2) ppm.

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃): δ = 69.38, 69.40, 69.43, 69.5, 69.7, 69.8, 70.0*, 71.3*, 71.37, 71.41 (24 C, OCH₂), 86.0 (2 C, C-5), 91.4 (2 C, C-6), 113.3 (2 C, C-6a), 114.1 (4 C, C-Ar), 115.1 (2 C, C-4a), 116.7 (2 C, C-3a), 121.44, 121.46 (4 C, C-Ar), 121.9 (1 C, C-1), 125.5 (2 C, C-3), 125.6 (2 C, C-5a), 132.8 (1 C, C-4), 133.5 (2 C, C-2), 148.5 (2 C, C-2a), 148.95, 148.96 (4 C, C-Ar), 149.8 (2 C, C-1a) ppm.

* = 2 C-Signale überlagert

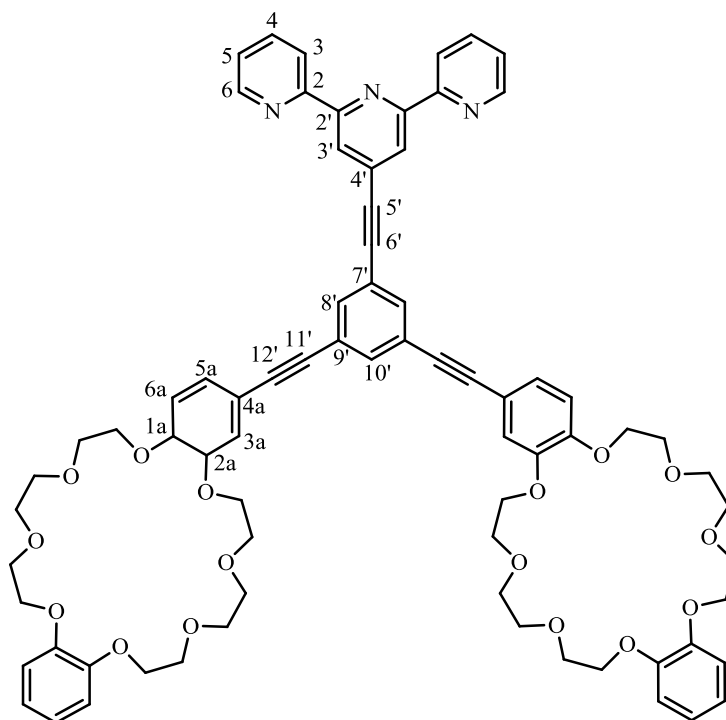
HRMS (ESI, pos.): ber. [M+Na]⁺ (C₅₈H₆₅BrO₁₆Na) *m/z* 1119.3348, gef. 1119.3337.

1-(((2,2':6',2''-Terpyridin)-4'-yl)ethynyl)-3,5-bis((dibenzo[24]Krone-8)-4-yl)ethynyl)-benzol (L13)

Der Ligand **L13** wurde gemäß AAV1 dargestellt.

36	(88.0 mg, 80.0 μmol)
TP3	(22.8 mg, 88.0 μmol)
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$	(5.63 mg, 5.01 μmol)
CuI	(1.53 mg, 5.01 μmol)
NEt_3	(1 ml)
DMF	(1 ml)

Der Ligand **L13** wurde als bräunliches Wachs (24 mg, 24%) erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CDCl_3): δ = 3.83 (s_{br} , 16 H, OCH_2), 3.89 – 3.96 (m_{c} , 16 H, OCH_2), 4.12 – 4.21 (m , 16 H, OCH_2), 6.82 (d , $^3J = 8.3$ Hz, 2 H, H-6a), 6.85 – 6.91 (m_{c} , 8 H, H-Ar), 7.03 (d , $^4J = 1.9$ Hz, 2 H, H-3a), 7.11 (dd , $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 2 H, H-5a), 7.33 – 7.37 (m_{c} , 2 H, H-5), 7.63 (d , $^4J = 1.5$ Hz, 2 H, H-8'), 7.64 (t , $^4J = 1.5$ Hz, 1 H, H-10'), 7.86 (td , $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 2 H, H-4), 8.57 (s , 2 H, H-3'), 8.61 (d_{br} , $^3J = 7.7$ Hz, 2 H, H-3), 8.72 (dd , $^3J = 4.4$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 2 H, H-6) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CDCl_3): δ = 69.4*, 69.5, 69.6, 69.8, 69.9, 70.1, 71.4*, 71.46, 71.49 (24 C, OCH_2), 86.6 (2 C, C-11'), 88.5 (1 C, C-5'), 91.0 (2 C, C-12'), 92.2 (1 C, C-6'), 113.4 (2 C, C-6a), 114.2 (4 C, C-Ar), 115.4 (2 C, C-4a), 116.8 (2 C, C-3a), 121.3 (2 C, C-3), 121.52, 121.53 (4 C, C-Ar), 123.0 (2 C, C-3'), 123.2 (1 C, C-7'), 124.2 (2 C, C-5), 124.5 (2 C, C-9'), 125.6 (2 C, C-5a), 133.0 (1 C, C-4'), 134.0 (2 C, C-8'), 134.6 (1 C, C-10'), 137.1 (2 C, C-4), 148.6 (2 C, C-2a), 149.0, 149.1 (4 C, C-Ar), 149.3 (2 C, C-6), 149.8 (2 C, C-1a), 155.6, 155.7 (4 C, C-2, C-2') ppm.

* = 2 C-Signale überlagert.

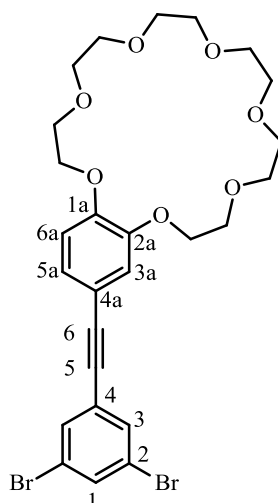
HRMS (ESI, pos.): ber. $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ($\text{C}_{75}\text{H}_{75}\text{N}_3\text{O}_{16}\text{Na}$) m/z 1296.5040, gef. 1272.5045.

1,3-Dibrom-5-(((benzo[21]krone-7)-4-yl)ethinyl)benzol (**37**)

Vorstufe **37** wurde gemäß AAV1 dargestellt.

1,3-Dibrom-5-iodbenzol	(331 mg, 0.914 mmol)
C7	(400 mg, 1.05 mmol)
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$	(32.1 mg, 46.0 μmol)
CuI	(8.71 mg, 46.0 μmol)
NEt_3	(3 ml)
THF	(3 ml)

Vorstufe **37** wurde als gelblicher Feststoff (350 mg, 62%) erhalten.



¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃): δ = 3.65 – 3.70 (m, 9H), 3.72 – 3.76 (m, 4H), 3.79 – 3.82 (m, 4H), 3.91 – 3.95 (m, 4H), 4.16 – 4.20 (m, 4H), 6.84 (d, $J=8.3$, 1H), 7.01 (d, $J=1.9$, 1H), 7.09 (dd, $J=8.3, 1.9$, 1H), 7.58 (d, $J=1.7$, 1H), 7.60 (t, $J=1.8$, 1H).ppm.

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃): δ = 69.4, 69.5, 69.7, 69.8, 70.7*, 71.2*, 71.3*, 71.39, 71.42 (12 C, OCH₂), 85.3 (1 C, C-5), 92.3 (1 C, C-6), 113.7 (1 C, C-6a), 114.9 (1 C, C-4a), 117.1 (1 C, C-3a), 122.7 (2 C, C-2), 125.8 (1 C, C-5a), 127.1 (1 C, C-4), 133.0 (2 C, C-3), 133.7 (1 C, C-1), 148.7 (1 C, C-2a), 150.2 (1 C, C-1a) ppm.

* = 2 C-Signale überlagert

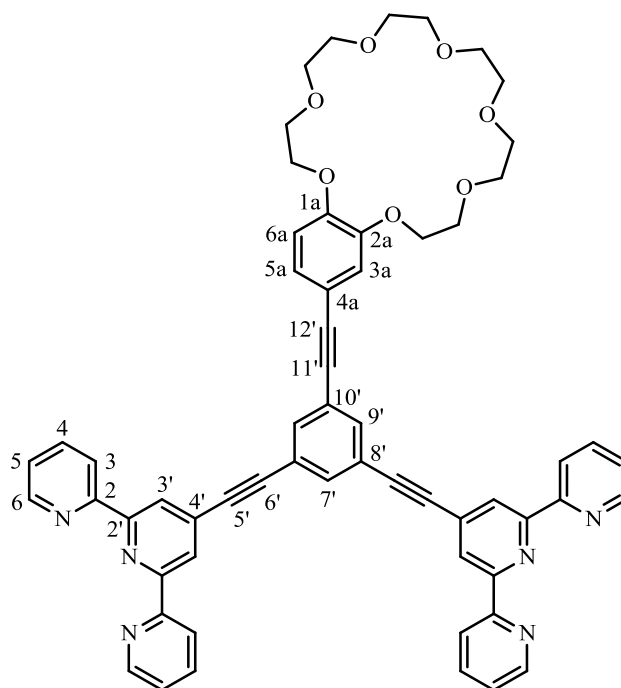
HRMS (ESI, pos.): ber. [M+K]⁺ (C₂₆H₃₀Br₂O₇K) m/z 650.9990, gef. 650.9977.

1,3-Bis(((2,2':6',2''-Terpyridin)-4'-yl)ethynyl)-5-((benzo[21]Krone-7)-4-yl)ethynyl)-benzol (L14)

Der Ligand **L14** wurde gemäß AAV1 dargestellt.

37	(140 mg, 0.228 mmol)
TP3	(176 mg, 0.684 mmol)
Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	(16.0 mg, 23.0 μmol)
CuI	(4.34 mg, 23.0 μmol)
NEt ₃	(3 ml)
DMF	(3 ml)

Der Ligand **L14** wurde als brauner Feststoff (88.0 mg, 40%) erhalten.



¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃): δ = 3.66 – 3.70 (m_c, 8 H, OCH₂), 3.73 – 3.76 (m_c, 4 H, OCH₂), 3.80 – 3.83 (m_c, 4H), 3.92 – 3.95 (m, 4 H, OCH₂), 4.18 – 4.22 (2 m, 4 H, OCH₂), 6.86 (d, ³J = 8.2 Hz, 1 H, H-6a), 7.08 (d, ⁴J = 1.8 Hz, 1 H, H-3a), 7.15 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1 H, H-5a), 7.35 (ddd, ³J = 7.6 Hz, ³J = 4.7 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 4 H, H-5), 7.67 (t, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H H-7'), 7.69 (d, ⁴J = 1.5 Hz, 2 H, H-9'), 7.87 (td, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 4 H, H-4), 8.59 (s, 4 H, H-3'), 8.62 (d_{br}, ³J = 7.6, 4 H, H-3), 8.73 (ddd, ³J = 4.7 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, ⁵J = 0.8 Hz, 4 H) ppm.

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃): δ = 69.3, 69.4, 69.78, 69.79, 70.7*, 71.1, 71.2, 71.3*, 71.38 , 71.39 (12 C, OCH₂), 86.4 (1 C, C-11'), 88.8 (2 C, C-5'), 91.4 (1 C, C-12'), 92.0 (2 C, C-6'), 113.7 (1 C, C-6a), 115.4 (1 C, C-4a), 117.1 (1 C, C-3a), 121.4 (4 C, C-3), 123.1 (4 C, C-3'), 123.5 (2 C, C-8'), 124.2 (4 C, C-5), 124.8 (1 C, C-10'), 125.7 (1 C, C-5a), 133.0 (2 C, C-4'), 134.2 (1 C, C-7'), 135.1 (2 C, C-9'), 137.1 (4 C, C-4), 148.7 (1 C, C-2a), 149.3 (4 C, C-6), 149.9 (1 C, C-1a), 155.6, 155.7 (8 C, C-2, C-2') ppm.

* = 2 C-Signale überlagert.

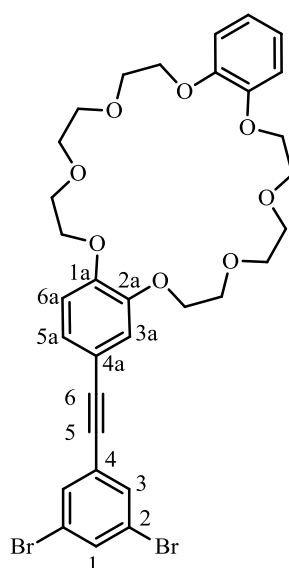
HRMS (ESI, pos.): ber. [M+H]⁺ (C₆₀H₅₁N₆O₇) *m/z* 967.3814; gef. 967.3832.

1,3-Dibrom-5-(((dibenzo[24]krone-8)-4-yl)ethinyl)benzol (38)

Vorstufe **38** wurde gemäß AAV1 dargestellt.

1,3-Dibrom-5-iodbenzol	(71 mg, 0.196 mmol)
C8	(102 mg, 0.216 mmol)
Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	(13.8 mg, 19.6 μmol)
CuI	(3.74 mg, 19.6 μmol)
NEt ₃	(2 ml)
THF	(3 ml)

Vorstufe **38** wurde als brauner Feststoff (135 mg, 97%) erhalten.



¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃): δ = 3.83 (s_{br}, 8 H, OCH₂), 3.88 – 3.95 (m_c, 8 H, OCH₂), 4.11 – 4.19 (m_c, 8 H, OCH₂), 6.81 (d, ³J = 8.3 Hz, 1 H, H-6a), 6.85 – 6.91 (m_c, 4 H, H-Ar), 6.99 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, H-3a), 7.08 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H, H-5a), 7.57 (d, ⁴J = 1.7 Hz, 2 H, H-3), 7.60 (t, ⁴J = 1.8 Hz, 1 H, H-1) ppm.

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃): δ = 69.48, 69.50, 69.53, 69.6, 69.8, 69.9, 70.1* , 71.4*, 71.48, 71.51 (12 C, OCH₂), 85.3 (1 C, C-5), 92.3 (1 C, C-6), 113.4 (1 C, C-6a), 114.2 (2 C, C-Ar), 114.8 (1 C, C-4a), 116.8 (1 C, C-3a), 121.55, 121.56 (2 C, C-Ar), 122.7 (2 C, C-2), 125.8 (1 C, C-5a), 127.4 (1 C, C-4), 132.9 (2 C, C-3), 133.7 (1 C, C-1), 148.6 (1 C, C-2a), 149.04, 149.05 (2 C, C-Ar), 150.1 (1 C, C-1a) ppm.

* = 2 C-Signale überlagert

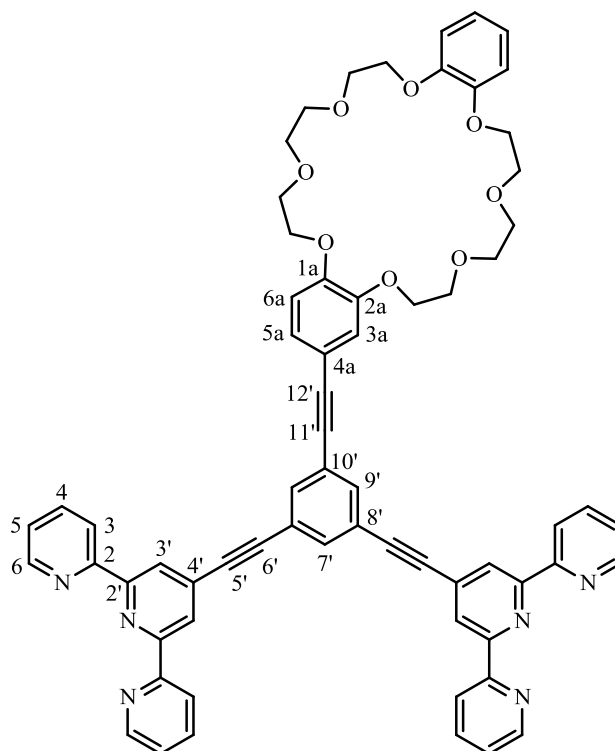
HRMS (ESI, pos.): ber. [M+K]⁺ (C₃₂H₃₄Br₂O₈K) *m/z* 743.0252, gef. 743.0267.

1,3-Bis(((2,2':6',2''-Terpyridin)-4'-yl)ethinyl)-5-((benzo[21]Krone-7)-4-yl)ethinyl)-benzol (L15)

Der Ligand **L15** wurde gemäß AAV1 dargestellt.

38	(135 mg, 0.191 mmol)
TP3	(148 mg, 0.573 mmol)
Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	(13.4 mg, 19.1 μmol)
CuI	(3.64 mg, 19.1 μmol)
NEt ₃	(3 ml)
DMF	(3 ml)

Der Ligand **L15** wurde als brauner Feststoff (97.0 mg, 48%) erhalten.



¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃): δ = 3.85 (s_{br}, 8 H, OCH₂), 3.90 – 3.96 (m, 8 H, OCH₂), 4.14 – 4.17 (m_c, 4 H, OCH₂), 4.17 – 4.19 (m_c, 2 H, OCH₂), 4.19 – 4.21 (m_c, 2 H, OCH₂), 6.84 (d, ³J = 8.3 Hz, 1 H, H-6a), 6.86 – 6.90 (m_c, 4 H, H-Ar), 7.06 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H, H-3a), 7.15 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H, H-5a), 7.35 (ddd, ³J = 7.4 Hz, ³J = 4.7 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 4 H, H-5), 7.68 (t, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H, H-7'), 7.70 (d, ⁴J = 1.5 Hz, 2 H, H-9'), 7.87 (td, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 4 H, H-4), 8.60 (s, 4 H, H-3'), 8.62 (d_{br}, ³J = 7.9 Hz, 4 H, H-3), 8.73 (ddd, ³J = 4.7, ⁴J = 1.8 Hz, ⁵J = 0.9 Hz, 4 H, H-6) ppm.

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃): δ = 69.53, 69.57, 69.61, 69.90, 69.93, 70.08, 70.09, 71.43, 71.51, 71.53 (12 C, OCH₂), 86.4 (1 C, C-11'), 88.8 (2 C, C-5'), 91.4 (1 C, C-12'), 92.0 (2 C, C-6'), 113.4 (1 C, C-6a), 114.21, 114.23 (2 C, C-Ar), 115.3 (1 C, C-4a), 116.9 (1 C, C-3a), 121.4 (4 C, C-3), 121.55, 121.56 (2 C, C-Ar), 123.1 (4 C, C-3'), 123.5 (2 C, C-8'), 124.2 (4 C, C-5), 124.8 (1 C, C-10'), 125.71 (1 C, C-5a), 133.0 (2 C, C-4'), 134.2 (1 C, C-7'), 135.1 (2 C, C-9'), 137.0 (4 C, C-4), 148.6 (1 C, C-2a), 149.08, 149.09 (2 C, C-Ar), 149.3 (4 C, C-6), 149.9 (1 C, C-1a), 155.7, 155.8 (4 C, C-2, C-2') ppm.

HRMS (ESI, pos.): ber. [M⁺]⁺ (C₆₆H₅₄N₆O₈) *m/z* 1081.3895, gef.. 1081.3895.

7.6. Synthese der Metall-Ligand-Komplexe

7.6.1. Synthese der Ru(II)-Komplexe

Komplex Ru1

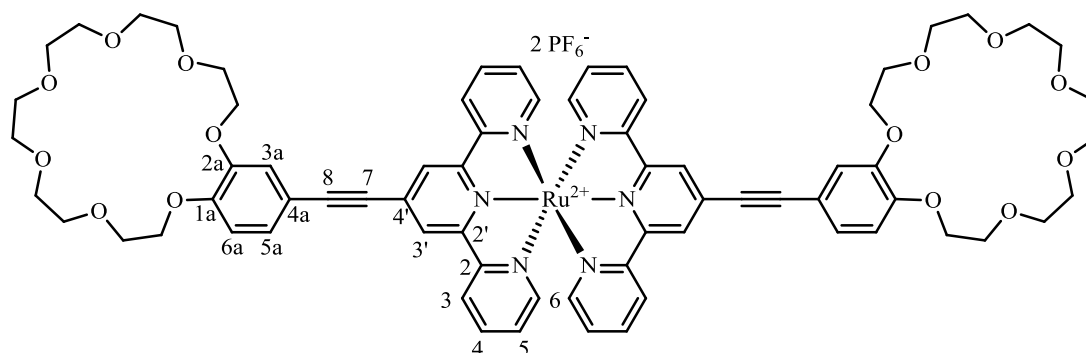
Der Komplex **Ru1** wurde gemäß AAV2 dargestellt.

L1 (50.0 mg, 82.0 μmol)

$\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ (19.8 mg, 41.0 μmol)

EtOH (5 ml)

Der Komplex **Ru1** wurde als roter Feststoff (29.0 mg, 44%) erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, $\text{CDCl}_3:\text{CD}_3\text{CN}$, 2:6): δ = 3.30 – 3.33 (m_c , 16 H, OCH_2), 3.33 – 3.37 (m_c , 8 H, OCH_2), 3.39 – 3.43 (m_c , 8 H, OCH_2), 3.59 – 3.64 (m_c , 8 H, OCH_2), 4.94 – 4.99 (m_c , 8 H, OCH_2), 6.80 (d, 3J = 8.1 Hz, 2 H, H-6a), 6.90 (ddd, 3J = 7.2 Hz, 3J = 5.7 Hz, 4J = 1.2 Hz, 4 H, H-5), 7.02 (d, 4J = 1.9 Hz, 2 H, H-3a), 7.08 – 7.10 (m, 6 H, H-5a, H-6), 7.66 (ddd, 3J = 8.0 Hz, 3J = 7.2 Hz, 4J = 1.5 Hz, 4 H, H-4), 8.20 (d_{br} , 3J = 8.0 Hz, 4 H, H-3), 8.52 (s, 4 H, H-3', H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, $\text{CDCl}_3:\text{CD}_3\text{CN}$, 2:6): δ = 67.3, 67.4, 68.4, 68.5, 69.1, 69.20, 69.21, 69.40, 69.41, 69.44 (24 C, OCH_2), 84.5 (2 C, C-7), 97.1 (2 C, C-8), 112.1 (2 C, C-6a), 112.8 (2 C, C-4a), 115.1
174

(2 C, C-3a), 123.8 (4 C, C-3), 124.2 (4 C, C-3'), 125.6 (2 C, C-5a), 127.0 (4 C, C-5), 130.2 (2 C, C-4), 137.6 (4 C, C-4), 147.4 (2 C, C-1a), 149.6 (2 C, C-2a), 151.7 (4 C, C-6), 154.3 (4 C, C-2'), 156.7 (4 C, C-2) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, $\text{CDCl}_3:\text{CD}_3\text{CN}$, 2:6): $\delta = -72.47$ (d, $^2J_{\text{PF}} = 686.8$ Hz, PF_6) ppm.

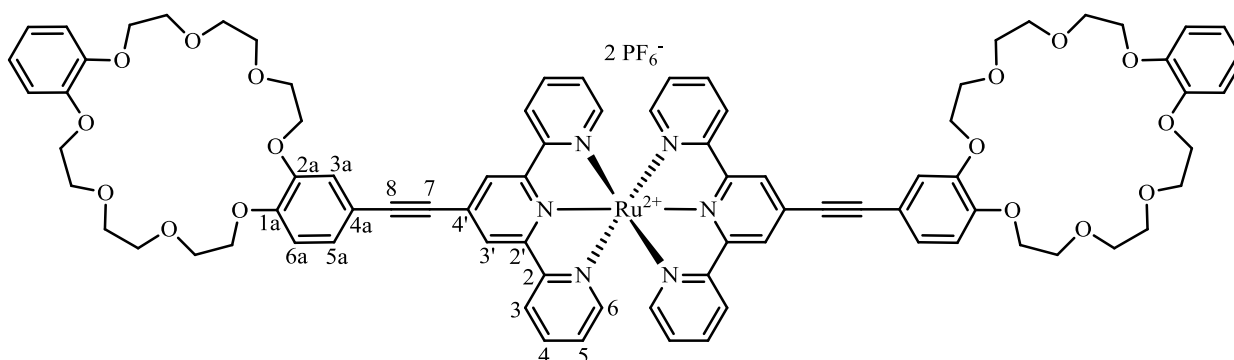
HRMS (ESI, pos.): ber. $[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$ ($\text{C}_{70}\text{H}_{74}\text{N}_6\text{O}_{14}\text{Ru}$) m/z 662.2148, gef. 662.2147.

Komplex Ru2

Der Komplex **Ru2** wurde gemäß AAV2 dargestellt.

L2 (45.0 mg, 63.9 μmol)
 Ru(DMSO) $_4$ Cl $_2$ (15.5 mg, 32.0 μmol)
 EtOH (2 ml)

Der Komplex **Ru2** wurde als roter Feststoff (30.0 mg, 52%) erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CD_3CN): $\delta = 3.68 - 3.76$ (m, 16 H, OCH $_2$), 3.81 - 3.87 (m, 8 H, OCH $_2$), 3.88 - 3.91 (m, 8 H, OCH $_2$), 4.14 - 4.18 (m, 8 H, OCH $_2$), 4.23 - 4.26 (m, 8 H, OCH $_2$), 6.97 - 7.03 (m, 8 H, H-Ar), 7.11 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4 H, H-6a), 7.22 - 7.17 (m, 4 H, H-5), 7.33 (d, $^4J = 1.9$ Hz, 2 H, H-3a), 7.41-7.43 (m, 6 H, H-6, H-5a), 7.95 (td, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 4 H, H-4), 8.51 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 4 H, H-3), 8.83 (s, 4 H, H-3') ppm.

¹³C-NMR (176 MHz, CD₃CN): δ = 68.9, 69.0, 69.2, 69.5, 69.6, 69.7, 69.8, 70.0, 70.1, 70.13, 70.16 (24 C, OCH₂), 86.4 (2 C, C-7), 98.1 (2 C, C-8), 115.1 (2 C, C-6a), 115.2 (2 C, C-4a), 115.6, 115.8 (4 C, C-Ar), 118.7 (2 C, C-3a), 123.1, 123.2 (4 C, C-Ar), 125.5 (4 C, C-3), 126.0 (4 C, C-3'), 127.9 (2 C, C-5a), 128.7 (4 C, C-5), 131.6 (2 C, C-4'), 139.2 (4 C, C-4), 149.1, 149.2, 149.3 (6 C, C-1a, C-Ar), 151.4 (2 C, C-2a), 153.6 (4 C, C-6), 156.2, 158.5 (8 C, C-2, C-2') ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CD₃CN): δ = -72.7 (d, J_{FP} = 706.4 Hz, PF₆) ppm.

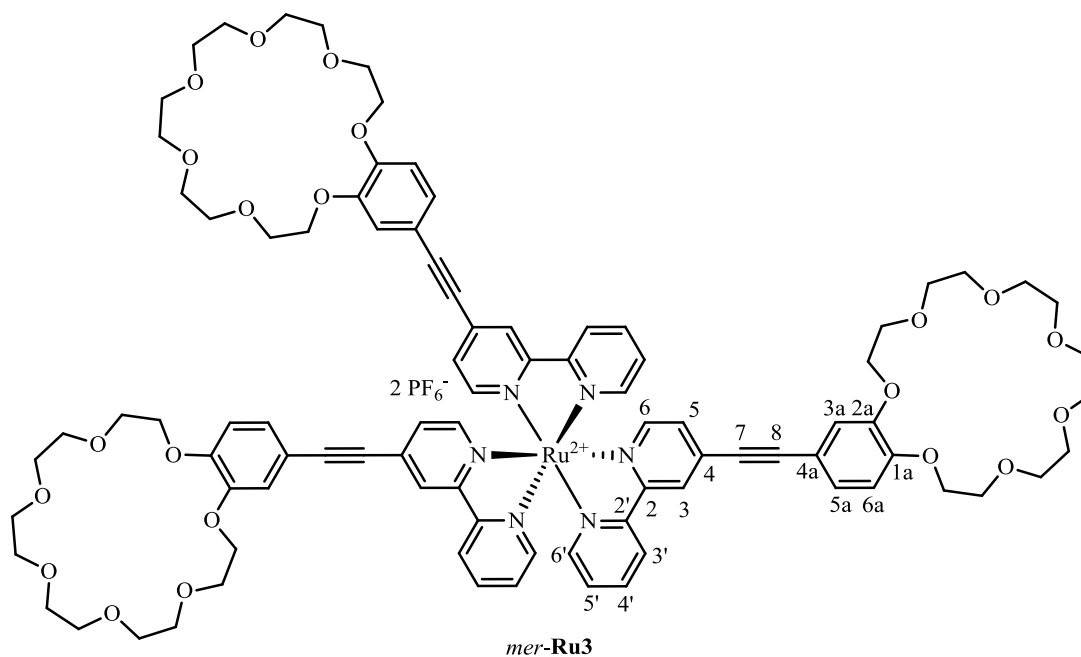
HRMS (ESI, pos.): ber. [M-2PF₆]²⁺ (C₈₂H₈₂N₆O₁₆Ru) m/z 754.2421, gef. 754.2415.

Komplex Ru4

Der Komplex **Ru4** wurde gemäß AAV2 dargestellt.

L4	(50.0 mg, 93.5 μ mol)
Ru(DMSO) ₄ Cl ₂	(19.8 mg, 41.0 μ mol)
EtOH	(5 ml)

Der Komplex *mer*-**Ru4** (22.0 mg, 31%) und *fac*-**Ru3** (10.0 mg, 14%) wurde als roter Feststoff erhalten.

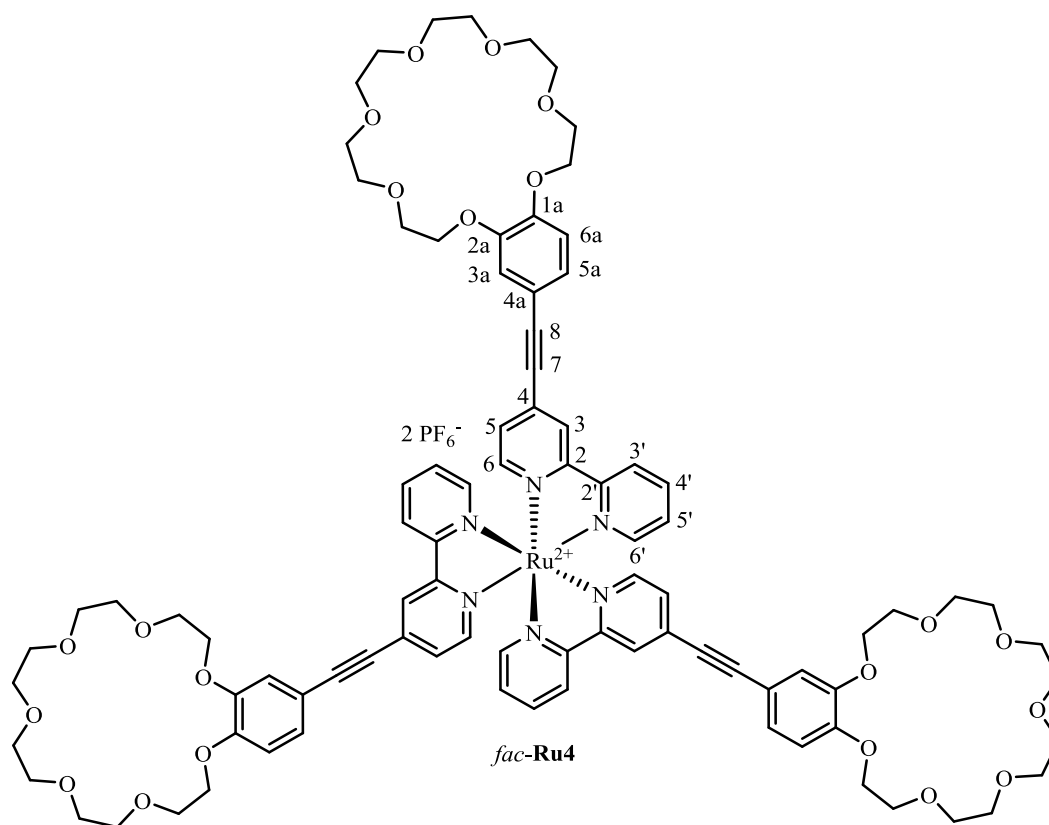


¹H-NMR (700 MHz, CD₃CN): δ = 3.55 – 3.58 (m, 24 H, OCH₂), 3.59 – 3.62 (m, 12 H, OCH₂), 3.64 – 3.67 (m, 12 H, OCH₂), 3.83 – 3.86 (m, 12 H, OCH₂), 4.16 – 4.21 (m, 12 H, OCH₂), 7.02 (d, ³J = 8.5 Hz, 3 H, H-6a), 7.18 – 7.19 (m, 3 H, H-3a), 7.24 – 7.26 (m, 3 H, H-5a), 7.41 – 7.42 (m, 3 H, H-5), 7.43 – 7.46 (m, 3 H, H-5'), 7.68 (2 dd, ³J = 6.0 Hz, ⁴J = 0.6 Hz, 2 H, H-6), 7.74 (ddd, ³J = 5.7 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, ⁵J = 0.7 Hz, 1 H, H-6'), 7.75 (dd, ³J = 6.0 Hz, ⁴J = 0.6 Hz, 1 H, H-6), 7.81 (2 ddd, ³J = 5.7 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, ⁵J = 0.7 Hz, 2 H, H-6'), 8.08 – 8.12 (m, 3 H, H-4'), 8.52 – 8.55 (m, 3 H, H-3'), 8.57 (d_{br}, ⁴J = 1.7 Hz, 1 H, H-3), 8.58 – 8.59 (m, 2 H, H-3) ppm.

¹³C-NMR (176 MHz, CD₃CN): δ = 69.07, 69.08, 70.11, 70.21, 70.98, 71.03, 71.04, 71.24, 71.26 (36 C, OCH₂), 85.52, 85.54 (3 C, C-7), 99.58, 99.59 (3 C, C-8), 113.7 (3 C, C-6a), 114.2 (3 C, C-4a), 116.7 (3 C, C-3a), 125.5 (3 C, C-3'), 126.7 (3 C, C-3), 127.2 (3 C, C-5a), 128.93 (2 C, C-5'), 128.96 (1 C, C-5'), 129.35 (1 C, C-5), 129.38 (2 C, C-5), 133.9 (3 C, C-4), 139.1 (3 C, C-4'), 149.1 (3 C, C-2a), 151.3 (3C, C-1a), 152.55, 152.56, 152.64 (3 C, C-6), 152.77, 152.84 (3 C, C-6'), 157.47, 157.54 (3 C, C-2'), 158.06, 158.12 (3 C, C-2) ppm.

¹⁹F NMR (376 MHz, CD₃CN): δ = -72.67 (d, J_{PF} = 706.7 Hz, PF₆⁻) ppm.

HRMS (ESI, pos.): ber. [M-2PF₆]²⁺ (C₉₀H₁₀₂N₆O₂₁Ru) *m/z* 852.3065, gef. 852.3047.



¹H-NMR (700 MHz, CD₃CN): δ = 3.48 (s_{br}, 24 H, OCH₂), 3.50 – 3.54 (m, 12 H, OCH₂), 3.55 – 3.60 (m, 12 H, OCH₂), 3.72 – 3.77 (m, 12 H, OCH₂), 4.02 – 4.08 (m, 12 H, OCH₂), 6.78 (d, ³J = 8.3 Hz, 3 H, H-6a), 7.01 (s_{br}, 3 H, H-3a), 7.08 (d, ³J = 8.4 Hz, 3 H, H-5a), 7.25 – 7.29 (m, 3 H, H-5), 7.33 (t_{br}, ³J = 6.7 Hz, 3 H, H-5'), 7.54 (2 d, ³J = 5.7 Hz, 6 H, H-6, H-6'), 7.96 (t_{br}, ³J = 7.9 Hz, 3 H, H-4'), 8.31 – 8.41 (m, 6 H, H-3, H-3') ppm.

¹³C-NMR (176 MHz, CD₃CN): δ = 68.5, 68.7, 69.3, 69.4, 70.2, 70.3, 70.4, 70.5, 70.6, 70.7 (36 C, OCH₂), 84.7 (3 C, C-7), 99.9 (3 C, C-8), 113.0 (3 C, C-6a), 113.33 (3 C, C-4a), 116.81 (3 C, C-3a), 124.5 (3 C, C-3'), 125.9 (3 C, C-3), 126.5 (3 C, C-5a), 128.3 (3 C, C-5'), 128.7 (3 C, C-5), 133.7 (3 C, C-4), 138.4 (3 C, C-4'), 148.3 (3 C, C-2a), 150.7 (3 C, C-1a), 151.2 (3 C, C-6), 151.4 (3 C, C-6'), 156.3 (3 C, C-2'), 156.7 (3 C, C-2) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CD₃CN): δ = -72.87 (d, J_{PF} = 710.3 Hz, PF₆⁻) ppm.

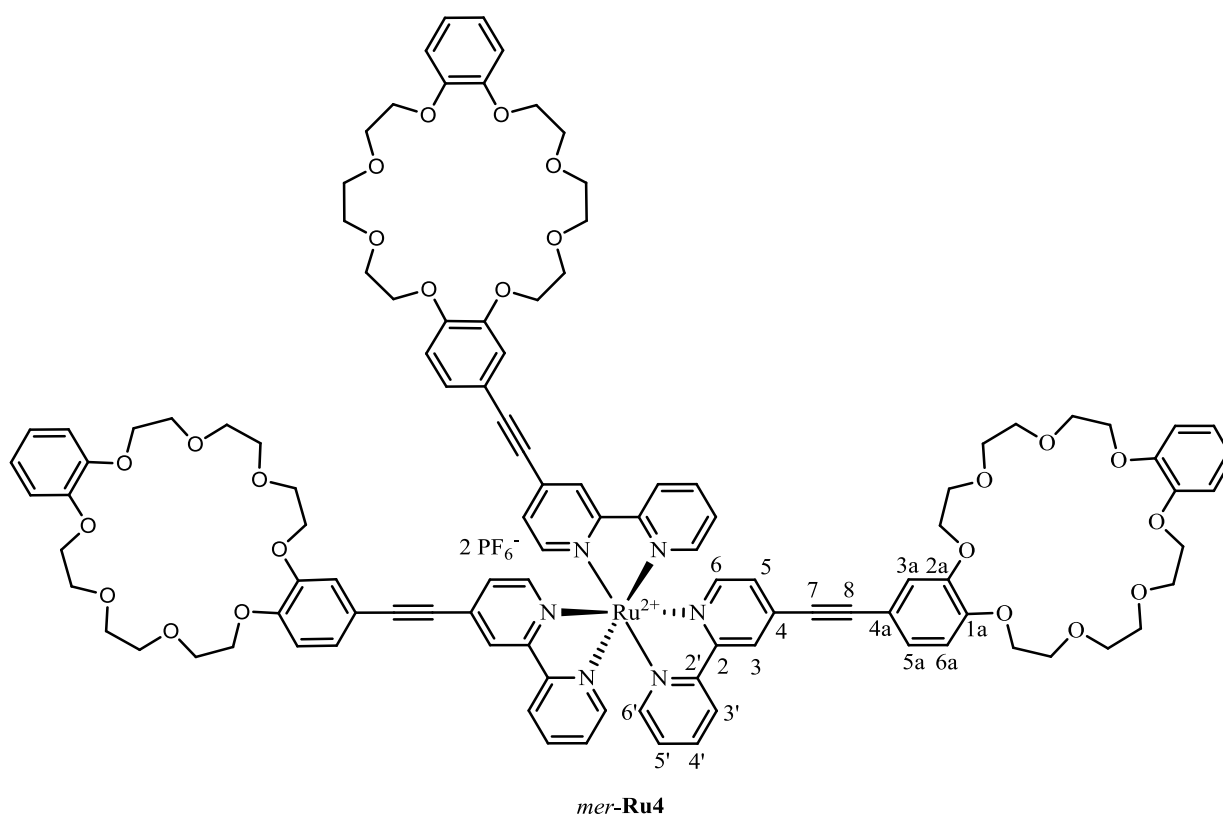
HRMS (ESI, pos.): ber. $[M-2PF_6]^{2+}$ ($C_{90}H_{102}N_6O_{21}Ru$) m/z 852.3065, gef. 852.3089.

Komplex Ru5

Der Komplex **Ru5** wurde gemäß AAV2 dargestellt.

L5 (21.0 mg, 33.5 μ mol)
 Ru(DMSO)₄Cl₂ (5.24 mg, 10.8 μ mol)
 EtOH (5 ml)

Der Komplex *mer*-**Ru5** (10.0 mg, 41%) und *fac*-**Ru5** (2.20 mg, 9%) wurde als roter Feststoff erhalten.



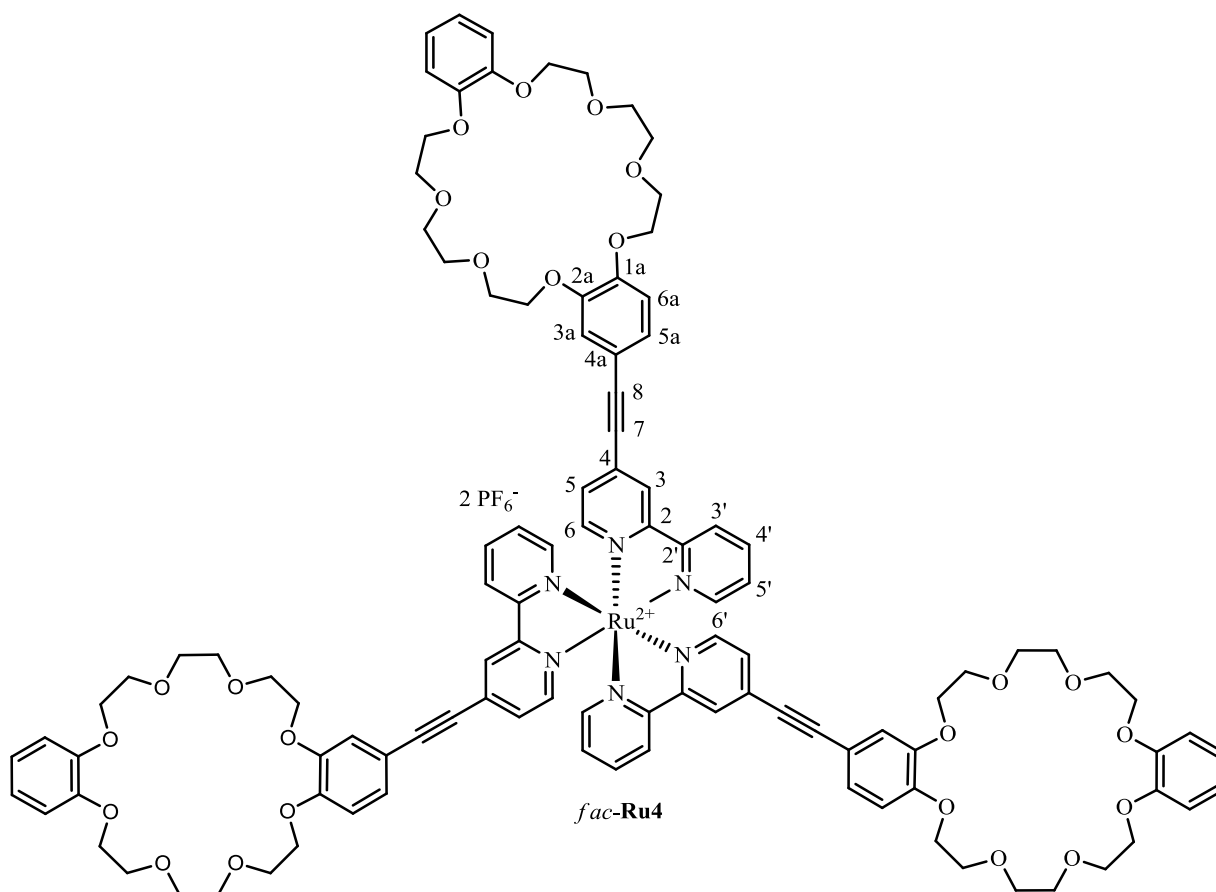
¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃:CD₃CN, 9:1): δ = 3.70 (s, 24 H, OCH₂), 3.77 – 3.84 (m, 24 H, OCH₂), 4.04 – 4.08 (m, 12 H, OCH₂), 4.08 – 4.13 (m, 12 H, OCH₂), 6.76 – 6.85 (m, 15 H, H-6a, H-Ar), 7.07 (s, 3 H, H-3a), 7.12 (d_{br}, ³J = 8.3 Hz, 3 H, H-5a), 7.32 – 7.36 (m, 3 H, H-5), 7.41 (t_{br}, ³J = 6.8 Hz, 3 H, H-5'), 7.56 (2 d, ³J = 6.0 Hz, 2 H, H-6), 7.60

(d_{br}, $^3J = 5.7$ Hz, 1 H, H-6'), 7.64 (d, $^3J = 6.0$ Hz, 1 H, H-6), 7.68 (d_{br}, $^3J = 5.7$ Hz, 2 H, H-6'), 8.00 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 3 H, H-4'), 8.40 (s_{br}, 3 H, H-3), 8.42 (d_{br}, $^3J = 8.0$ Hz, 1 H, H-3') ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, $\text{CDCl}_3:\text{CD}_3\text{CN}$, 9:1): $\delta = 68.81, 68.84, 68.89, 69.00, 69.24, 69.32, 69.47, 70.46, 70.60$ (36 C, OCH_2), 84.59, 84.62 (3 C, C-7), 99.8, 99.9 (3 C, C-8), 113.4 (3 C, C-6a), 113.5 (3 C, C-4a), 114.2, 114.3 (6 C, C-Ar), 117.2 (3 C, C-3a), 121.6 (4 C, C-Ar), 124.3 (3 C, C-3'), 125.5, 125.6 (3 C, C-3), 126.5 (3 C, C-5a), 128.12, 128.16, 128.19 (3 C, C-5'), 128.63, 128.67, 128.71 (3 C, C-5), 133.6 (C-4), 138.2 (C-4'), 148.3 (3 C, C-2a), 148.48, 148.51 (6 C, C-Ar), 150.58 (3 C, C-1a), 150.86, 150.89, 150.94 (3 C, C-6), 151.17, 151.21, 151.23 (3 C, C-6'), 156.03, 156.06 (3 C, C-2'), 156.35, 156.37 (3 C, C-2) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, $\text{CDCl}_3:\text{CD}_3\text{CN}$, 9:1): $\delta = -72.60$ (d, $J_{\text{PF}} = 712.4$ Hz, PF_6^-) ppm.

HRMS (ESI, pos.): ber. $[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$ ($\text{C}_{82}\text{H}_{82}\text{N}_6\text{O}_{16}\text{Ru}$) m/z 990.3459, gef. 990.3468.



¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃:CD₃CN, 8:1): δ = 3.64 (s_{br}, 24 H, OCH₂), 3.72 – 3.74 (m, 12 H, OCH₂), 3.75 – 3.77 (m, 12 H, OCH₂), 3.98 – 4.00 (m, 12 H, OCH₂), 4.02 – 4.05 (m, 12 H, OCH₂), 6.75 (s_{br}, 12 H, H-Ar), 6.76 (d, ³J = 8.4 Hz, 3 H, H-6a), 6.98 (s_{br}, 3 H, H-3a), 7.06 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 3 H, H-5a), 7.25 – 7.28 (m, 3 H, H-5), 7.35 (t_{br}, ³J = 6.7 Hz, 3 H, H-5'), 7.55 (d_{br}, ³J = 5.9 Hz, 6 H, H-6, H-6'), 7.94 – 7.99 (m, 3 H, H-4'), 8.35 (s_{br}, 3 H, H-3), 8.36 (d_{br}, ³J = 8.3 Hz, 3 H, H-3') ppm.

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃:CD₃CN, 8:1): δ = 68.7, 69.0, 69.1, 69.2, 69.4, 70.5, 70.6, 70.7 (36 C, OCH₂), 84.2 (3 C, C-7), 99.7 (3 C, C-8), 112.9, 113.0 (3 C, C-6a), 113.8 (6 C, C-Ar), 116.8 (3 C, C-3a), 121.1 (6 C, C-Ar), 124.1 (3 C, C-3'), 125.3 (3 C, C-3), 126.2 (3 C, C-5a), 127.9 (3 C, C-5'), 128.3 (3 C, C-5), 133.3 (3 C, C-4), 138.0 (3 C, C-4'), 148.2 (3 C, C-2a), 148.4 (6 C, C-Ar), 150.7 (6 C, C-6, C-

1a), 151.0 (3 C, C-6'), 155.9, 156.3 (6 C, C-2, C-2') ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, $\text{CDCl}_3:\text{CD}_3\text{CN}$, 8:1): $\delta = -72.79$ (d, $J = 710.6$ Hz, PF_6^-) ppm.

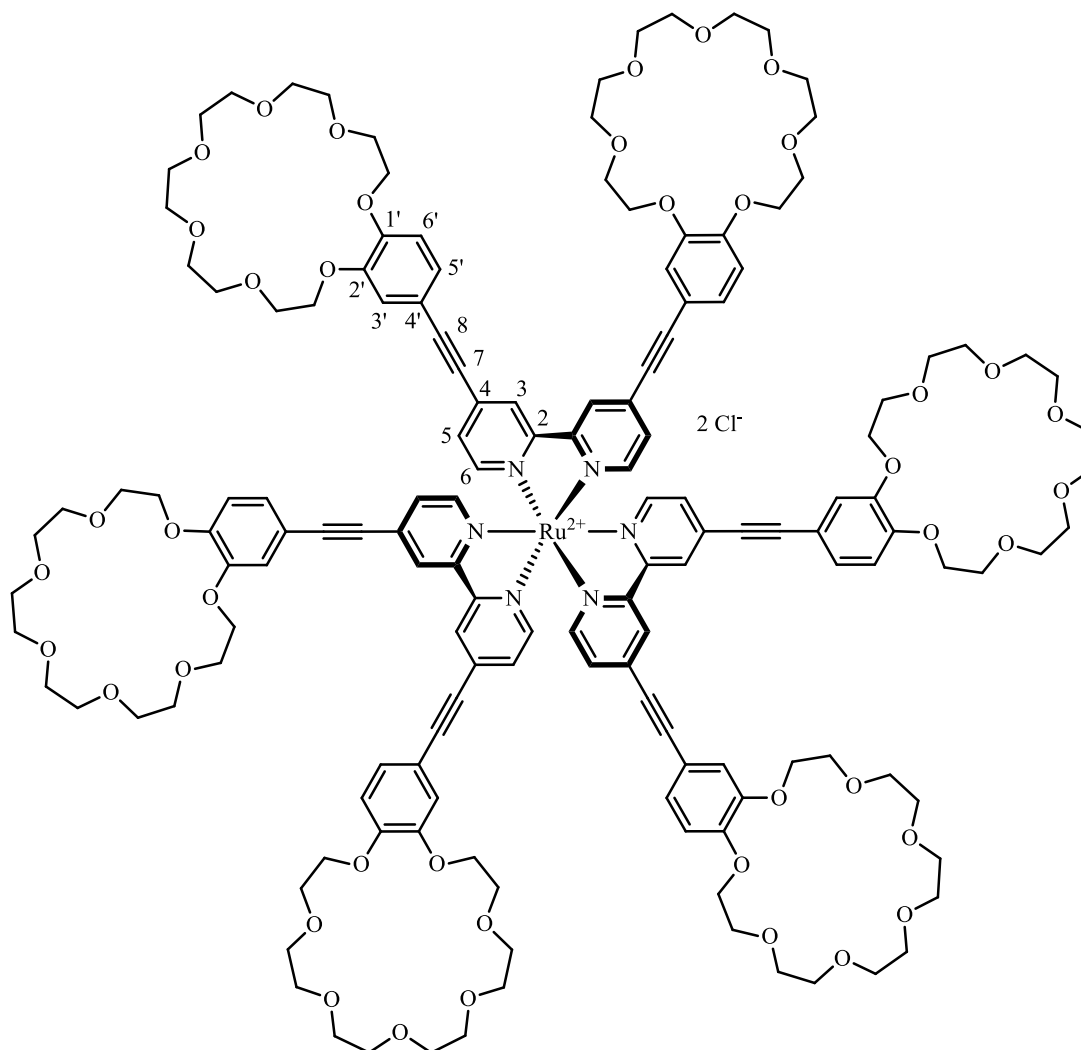
HRMS (ESI, pos.): ber. $[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$ ($\text{C}_{82}\text{H}_{82}\text{N}_6\text{O}_{16}\text{Ru}$) m/z 990.3459, gef. 990.3471.

Komplex Ru6

Der Komplex **Ru6** wurde gemäß AAV2 dargestellt.

L6	(22.0 mg, 24.0 μmol)
$\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$	(3.65 mg, 7.53 μmol)
EtOH	(6 ml)

Der Komplex **Ru6** (16.0 mg, 68%) wurde als roter Feststoff erhalten.



¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃): δ = 3.65 – 3.69 (m_c, 48 H, OCH₂), 3.71 – 3.75 (m_c, 24 H, OCH₂), 3.77 – 3.82 (m_c, 24 H, OCH₂), 3.91 – 3.96 (m_c, 24 H, OCH₂), 4.17 – 4.22 (m_c, 24 H, OCH₂), 6.87 (d, ³J = 8.4 Hz, 6 H, H-6'), 7.10 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 6 H, H-3'), 7.18 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 6 H, H-5'), 7.65 (dd, ³J = 5.9 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 6 H, H-5), 8.15 (d, ³J = 5.9 Hz, 6 H, H-6), 8.32 (d, ⁴J = 1.7 Hz, 6 H, H-3) ppm.

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃): δ = 69.2, 69.3, 69.5, 69.6, 70.59, 70.60, 71.01, 71.02, 71.10, 71.12, 71.2, 71.3 (72 C, OCH₂), 84.9 (6 C, C-7), 100.1 (6 C, C-8), 113.4 (6 C, C-6'), 113.6 (6 C, C-4'), 117.2 (6 C, C-3'), 124.7 (6 C, C-3), 126.5 (6 C, C-5'), 130.0 (6 C, C-5), 133.6 (6 C, C-4), 148.6 (6 C, C-1'), 150.9 (6 C, C-2'), 152.9 (6 C, C-6), 155.7 (6 C, C-2) ppm.

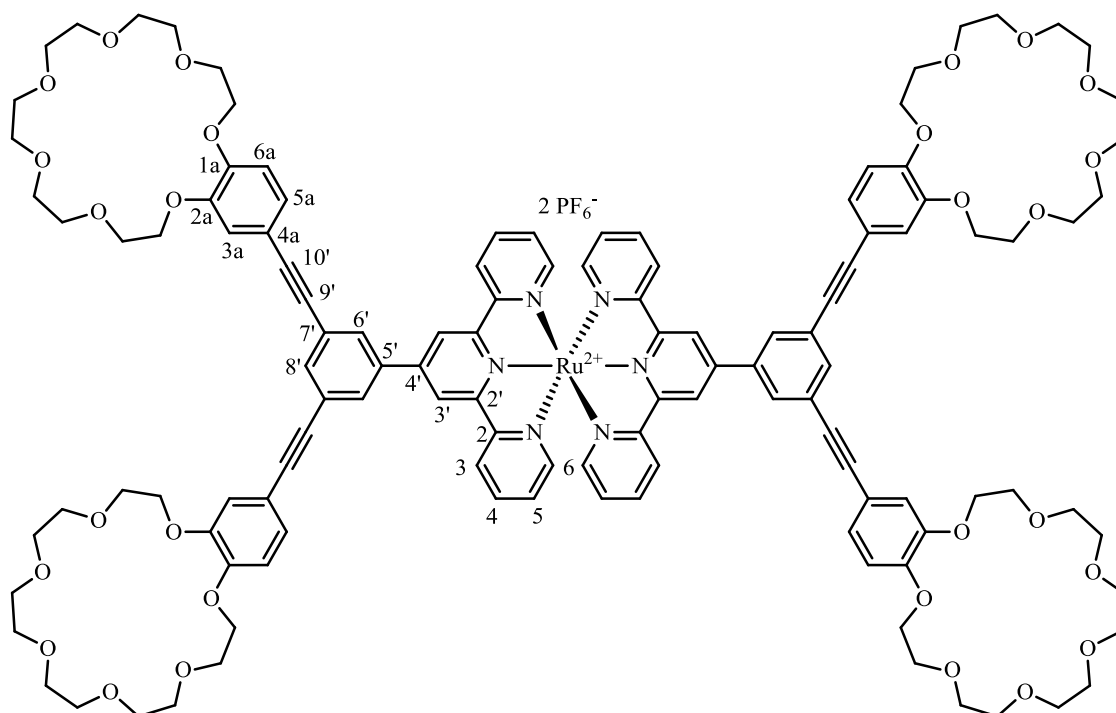
HRMS (ESI, pos.): ber. [M-2PF₆]²⁺ (C₁₅₀H₁₈₀N₆O₄₂Ru₂) *m/z* 1419.0613, gef. 1419.0643.

Komplex Ru8

Der Komplex **Ru8** wurde gemäß AAV2 dargestellt.

L6	(30.0 mg, 28.1 μmol)
Ru(DMSO) ₄ Cl ₂	(6.50 mg, 13.4 μmol)
EtOH	(4 ml)

Der Komplex **Ru8** (21.0 mg, 62%) wurde als roter Feststoff erhalten.



¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃): δ = 3.47 – 3.50 (m_c, 32 H, OCH₂), 3.52 – 3.55 (m_c, 16 H, OCH₂), 3.57 – 3.60 (m_c, 16 H, OCH₂), 3.71 – 3.76 (m_c, 16 H, OCH₂), 4.03 – 4.08 (m_c, 16 H, OCH₂), 6.77 (d, ³J = 8.3 Hz, 4 H, H-6a), 6.99 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 4 H, H-3a), 7.05 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 4 H, H-5a), 7.10 – 7.12 (m, 4 H, H-5), 7.24 – 7.26 (m, 4 H, H-6), 7.73 – 7.75 (m_c, 2 H, H-8'), 7.81 – 7.84 (m, 4 H, H-4), 8.11 (d, ⁴J = 1.5 Hz, 4 H, H-6'), 8.52 (d_{br}, ³J = 8.1 Hz, 4 H, H-3), 8.84 (s, 4 H, H-3') ppm.

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃): δ = 68.4, 68.6, 69.0, 69.1, 70.07, 70.08, 70.4, 70.5, 70.6, 70.7 (48 C, OCH₂), 86.1 (4 C, C-9'), 91.2 (4 C, C-10'), 112.8 (4 C, C-6a), 114.3 (4 C, C-4a), 116.1 (4 C, C-3a), 121.3 (4 C, C-3'), 124.5 (4 C, C-3), 125.0 (8 C, C-7', C-5a), 127.6 (4 C, C-5), 129.5 (4 C, C-6'), 134.8 (2 C, C-8'), 136.9 (4 C, C-5'), 138.0 (4 C, C-4), 146.9 (2 C, C-4'), 148.1 (4 C, C-2a), 149.5 (4 C, C-1a), 151.8 (4 C, C-6), 155.0 (4 C, C-2'), 157.3 (4 C, C-2) ppm.

HRMS (ESI, pos.): ber. [M-2PF₆]²⁺ (C₁₂₂H₁₃₄O₂₈N₆Ru) *m/z* 1116.4157, gef. 1116.4192.

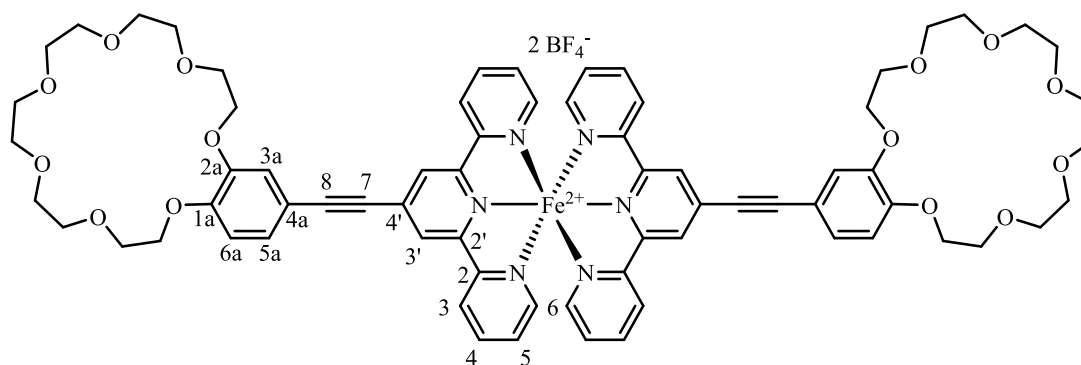
7.6.2. Synthese der 3d-Übergangsmetallkomplexe

Komplex Fe1

Der Komplex **Fe1** wurde gemäß AAV3 dargestellt.

L1	(10.0 mg, 16.4 μmol)
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$	(2.76 mg, 8.17 μmol)
DCM	(0.9 ml)
MeCN	(0.1 ml)

Der Komplex **Fe1** (11.9 mg, quant.) wurde als lilafarbener Feststoff erhalten.



$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{CDCl}_3:\text{CD}_3\text{CN}$, 9:1): $\delta = 3.36$ (s, 16 H, OCH_2), 3.38 – 3.42 (m, 8 H, OCH_2), 3.43 – 3.48 (m, 8 H, OCH_2), 3.59 – 3.68 (m, 8 H, OCH_2), 3.97 – 4.06 (m, 8 H, OCH_2), 6.82 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2 H, H-6a), 6.85 – 6.90 (m, 8 H, H-5, H-6), 7.08 (d, $^4J = 1.8$ Hz, 2 H, H-3a), 7.16 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^3J = 1.8$ Hz, 2 H, H-5a), 7.67 (ddd, $^3J = 8.5$, 5.7 Hz, $^4J = 2.9$ Hz, 4 H, H-4), 8.22 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 4 H, H-3), 8.70 (s, 4 H, H-3') ppm.

HRMS (ESI, pos.): ber. $[\text{M}-2\text{BF}_4]^{2+}$ ($\text{C}_{70}\text{H}_{74}\text{N}_6\text{O}_{14}\text{Fe}$) m/z 639.2301, gef. 639.2320.

Komplex Ni1

Der Komplex **Ni1** wurde gemäß AAV3 dargestellt.

L1	(5.00 mg, 8.17 μmol)
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$	(1.39 mg, 4.09 μmol)
DCM	(0.9 ml)
MeCN	(0.1 ml)

Der Komplex **Ni1** (5.93 mg, quant.) wurde als gelber Feststoff erhalten.

HRMS (ESI, pos.): ber. $[\text{M}-2\text{BF}_4]^{2+}$ ($\text{C}_{70}\text{H}_{74}\text{N}_6\text{O}_{14}\text{Ni}$) m/z 640.2303, gef. 640.2329.

Komplex Co1

Der Komplex **Co1** wurde gemäß AAV3 dargestellt.

L1	(5.10 mg, 8.34 μmol)
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$	(1.42 mg, 4.17 μmol)
DCM	(0.9 ml)
MeCN	(0.1 ml)

Der Komplex **Co1** (6.04 mg, quant.) wurde als orangefarbener Feststoff erhalten.

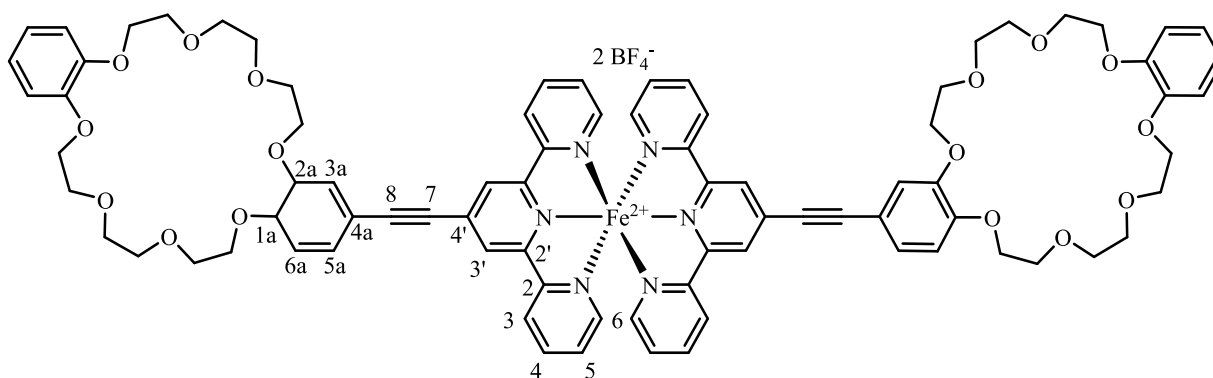
HRMS (ESI, pos.): ber. $[\text{M}-2\text{BF}_4]^{2+}$ ($\text{C}_{70}\text{H}_{74}\text{N}_6\text{O}_{14}\text{Co}$) m/z 640.7292, gef. 640.7286.

Komplex Fe2

Der Komplex **Fe2** wurde gemäß AAV3 dargestellt.

L2	(0.950 mg, 1.35 μmol)
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$	(0.228 mg, 0.675 μmol)
DCM	(0.9 ml)
MeCN	(0.1 ml)

Der Komplex **Fe2** (1.10 mg, quant.) wurde als lilafarbener Feststoff erhalten.



¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): δ = 3.71 – 3.78 (m, 16 H, OCH₂), 3.81 – 3.85 (m, 8 H, OCH₂), 3.86 – 3.92 (m, 8 H, OCH₂), 4.08 – 4.15 (m, 8 H, OCH₂), 4.17 – 4.28 (m, 8 H, OCH₂), 6.87 (s_{br}, 10 H, Ar), 6.99 (d, ³J = 8.2 Hz, 2 H, H-6a), 7.02 – 7.11 (m, 8 H, H-5, H-6), 7.29 (s, 2 H, H-3a), 7.36 (d, ³J = 8.2 Hz, 2 H, H-5a), 7.86 (t, ³J = 7.5 Hz, 4 H, H-4), 8.41 (d, ³J = 7.9 Hz, 4 H, H-3), 8.87 (s_{br}, 4 H, H-3') ppm.

HRMS (ESI, pos.): ber. [M-2BF₄]²⁺ (C₈₂H₈₂N₆O₁₆Fe) *m/z* 731.2563, gef. 731.2525.

Komplex Ni2

Der Komplex **Ni2** wurde gemäß AAV3 dargestellt.

L2	(1.20 mg, 1.71 μ mol)
[Ni(H ₂ O) ₆](BF ₄) ₂	(0.290 mg, 0.853 μ mol)
DCM	(0.9 ml)
MeCN	(0.1 ml)

HRMS (ESI, pos.): ber. [M-2BF₄]²⁺ (C₈₂H₈₂N₆O₁₆Ni) *m/z* 732.2565, gef. 732.2513.

Komplex Co2

Der Komplex **Co2** wurde gemäß AAV3 dargestellt.

L2	(1.20 mg, 1.71 μ mol)
[Ni(H ₂ O) ₆](BF ₄) ₂	(0.290 mg, 0.853 μ mol)
DCM	(0.9 ml)
MeCN	(0.1 ml)

Der Komplex **Co1** (1.40 mg, quant.) wurde als orangefarbener Feststoff erhalten.

HRMS (ESI, pos.): ber. [M-2BF₄]²⁺ (C₈₂H₈₂N₆O₁₆Co) *m/z* 732.7554, gef. 732.7454.

Komplex Fe4

Der Komplex **Fe4** wurde gemäß AAV3 dargestellt.

L4	(5.16 mg, 9.65 μ mol)
[Fe(H ₂ O) ₆](BF ₄) ₂	(1.09 mg, 3.22 μ mol)
DCM	(0.9 ml)
MeCN	(0.1 ml)

Der Komplex **Fe4** (5.87 mg, quant.) wurde als lilafarbener Feststoff erhalten.

HRMS (ESI, pos.): ber. [M-2BF₄]²⁺ (C₉₀H₁₀₂N₆O₂₁Fe) *m/z* 829.3218, gef. 829.3289.

Komplex Fe5

Der Komplex **Fe5** wurde gemäß AAV3 dargestellt.

L5	(0.300 mg, 0.479 μ mol)
[Fe(H ₂ O) ₆](BF ₄) ₂	(54.0 μ g, 0.160 μ mol)
DCM	(0.9 ml)
MeCN	(0.1 ml)

Der Komplex **Fe5** (0.310 mg, quant.) wurde als lilafarbener Feststoff erhalten.

HRMS (ESI, pos.): ber. [M-2BF₄]²⁺ (C₁₀₈H₁₁₄N₆O₂₄Fe) *m/z* 967.3612, gef. 967.3642.

Komplex Fe6

Der Komplex **Fe6** wurde gemäß AAV3 dargestellt.

L6	(2.00 mg, 2.19 μmol)
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$	(246 μg , 0.730 μmol)
DCM	(0.9 ml)
MeCN	(0.1 ml)

Der Komplex **Fe6** (2.16 mg, quant.) wurde als lilafarbener Feststoff erhalten.

HRMS (ESI, pos.): ber. $[\text{M}-2\text{BF}_4]^{2+}$ ($\text{C}_{150}\text{H}_{180}\text{N}_6\text{O}_{42}\text{Fe}$) m/z 1396.5736, gef. 1396.5765.

Komplex Fe8

Der Komplex **Fe8** wurde gemäß AAV3 dargestellt.

L8	(210 μg , 0.197 μmol)
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$	(33.0 μg , 98.0 nmol)
DCM	(0.4 ml)
MeCN	(0.05 ml)

Der Komplex **Fe8** (0.230 mg, quant.) wurde als lilafarbener Feststoff erhalten

HRMS (ESI, pos.): ber. $[\text{M}-2\text{BF}_4]^{2+}$ ($\text{C}_{122}\text{H}_{134}\text{N}_6\text{O}_{28}\text{Fe}$) m/z 1093.4292, gef. 1093.4300.

Komplex Fe9

Der Komplex **Fe9** wurde gemäß AAV3 dargestellt.

L9	(280 μg , 0.224 μmol)
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$	(38.0 μg , 0.112 μmol)
DCM	(0.4 ml)
MeCN	(0.05 ml)

Der Komplex **Fe9** (0.310 mg, quant.) wurde als lilafarbener Feststoff erhalten.

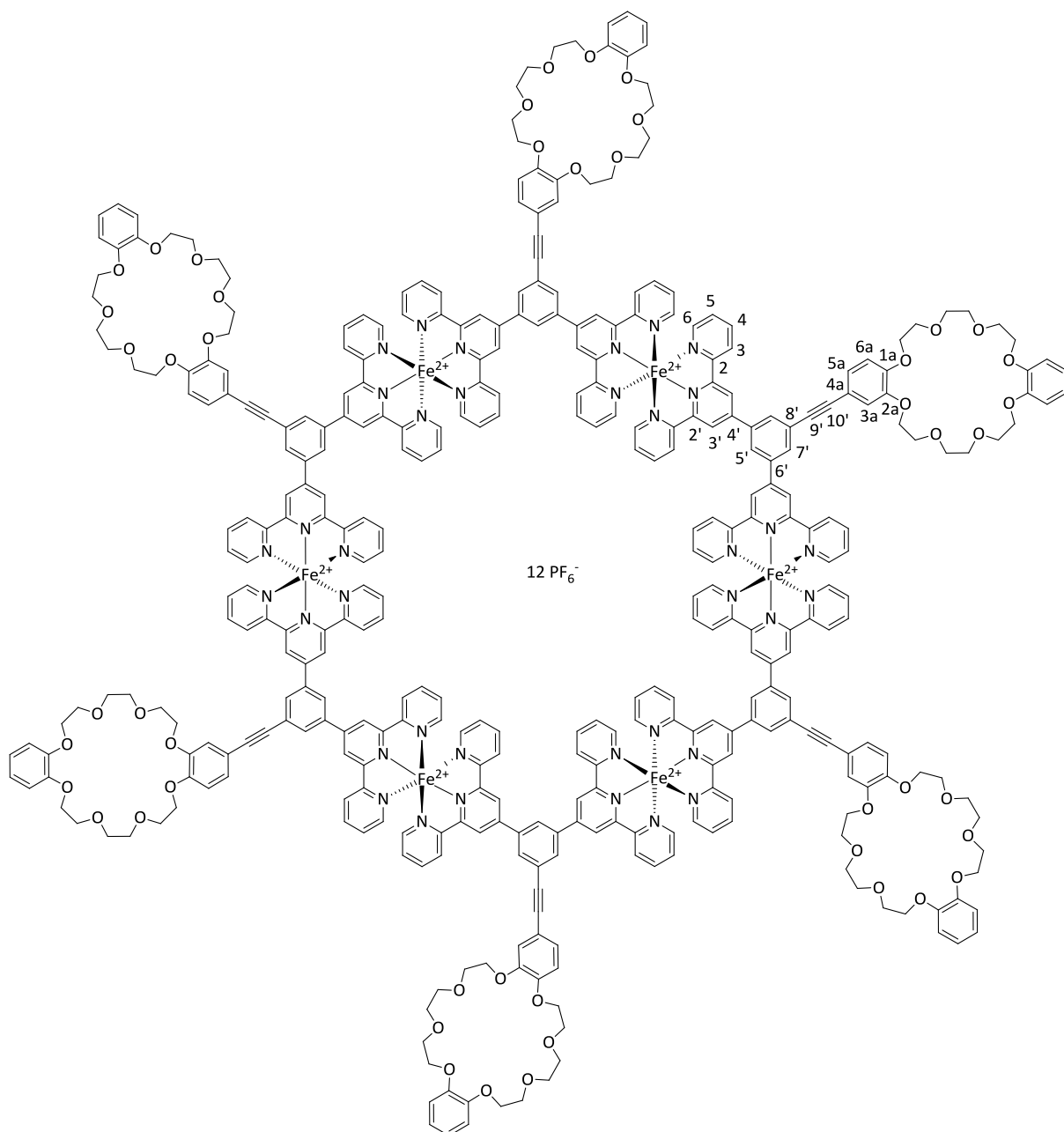
HRMS (ESI, pos.): ber. $[\text{M}-2\text{BF}_4]^{2+}$ ($\text{C}_{146}\text{H}_{150}\text{N}_6\text{O}_{32}\text{Fe}$) m/z 1277.9833, gef. 1277.9720.

Komplex Fe11

Der Komplex **Fe11** wurde gemäß AAV4 dargestellt.

L11	(32.4 mg, 32.0 μmol)
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	(6.37 mg, 32.0 μmol)
MeOH	(8.0 ml)
THF	(2.0 ml)

Der Komplex **Fe11** (29.0 mg, 67%) wurde als lilafarbener Feststoff erhalten.



¹H-NMR (700 MHz, CD₃CN): δ = 3.70 – 3.77 (m, 48 H, OCH₂), 3.81 – 3.85 (m, 24 H, OCH₂), 3.86 – 3.92 (m, 24 H, OCH₂), 4.09 – 4.15 (m, 24 H, OCH₂), 4.19 – 4.29 (m, 24 H, OCH₂), 6.89 – 6.93, 6.93 – 6.97 (2 m, 24 H, H-Ar), 7.08 (d, ³J = 8.1 Hz, 6 H, H-6a), 7.16 – 7.25 (m, 24 H, H-5), 7.27 – 7.39 (m, 36 H, H-6, H-3a, H-5a), 7.93 – 8.06 (m, 24 H, H-4), 8.73 – 8.87 (m, 24 H, H-3), 9.46 – 9.58 (m, 24 H, H-3') ppm.

¹³C NMR (176 MHz, CD₃CN): δ = 69.8, 69.9, 70.1, 70.3, 70.5, 70.6, 71.67, 71.68, 71.8 (72 C, OCH₂), 87.6 (6 H, C-9'), 92.8 (6 H, H-10'), 114.5 (6 H, C-6a), 114.91, 114.94 (12 C, C-Ar), 115.4 (6 C, C-4a), 117.5 (6 C, C-3a), 122.2, 122.3 (12 C, C-Ar), 123.0 (24 C, C-3'), 125.1 (24 C, C-3), 126.6 (6 C, C-5a), 127.2 (12 C, C-4'), 128.0 (6 C, C-5'), 128.6 (24 C, C-5), 133.3 (12 C, C-7'), 139.9 (24 C, C-4), 149.7 (6 C, C-2a), 149.8 (12 C, C-Ar), 151.2 (6 C, C-1a), 154.1 (24 C, C-6), 159.0, 161.6 (48 C, C-2, C-2') ppm.

HRMS (ESI, pos.): ber. [M-6PF₆]⁶⁺ (C₃₇₂H₃₂₄O₄₈N₃₆Fe₆P₆F₃₆) *m/z* 1211.9677, gef. 1211.9680.

Komplex Fe12

Der Komplex **Fe12** wurde gemäß AAV3 dargestellt.

L12	(1.12 mg, 1.03 μmol)
[Fe(H ₂ O) ₆](BF ₄) ₂	(173 μg, 0.514 μmol)
DCM	(0.9 ml)
MeCN	(0.1 ml)

Der Komplex **Fe12** (1.23 mg, quant.) wurde als lilafarbener Feststoff erhalten.

HRMS (ESI, pos.): ber. [M-2BF₄]²⁺ (C₁₂₆H₁₃₄N₆O₂₈Fe) *m/z* 1117.4292, gef. 1117.4380.

Komplex Fe13

Der Komplex **Fe13** wurde gemäß AAV3 dargestellt.

L13	(0.980 mg, 0.769 μmol)
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$	(0.130 mg, 0.384 μmol)
DCM	(0.9 ml)
MeCN	(0.1 ml)

Der Komplex **Fe13** (1.06 mg, quant.) wurde als lilafarbener Feststoff erhalten.

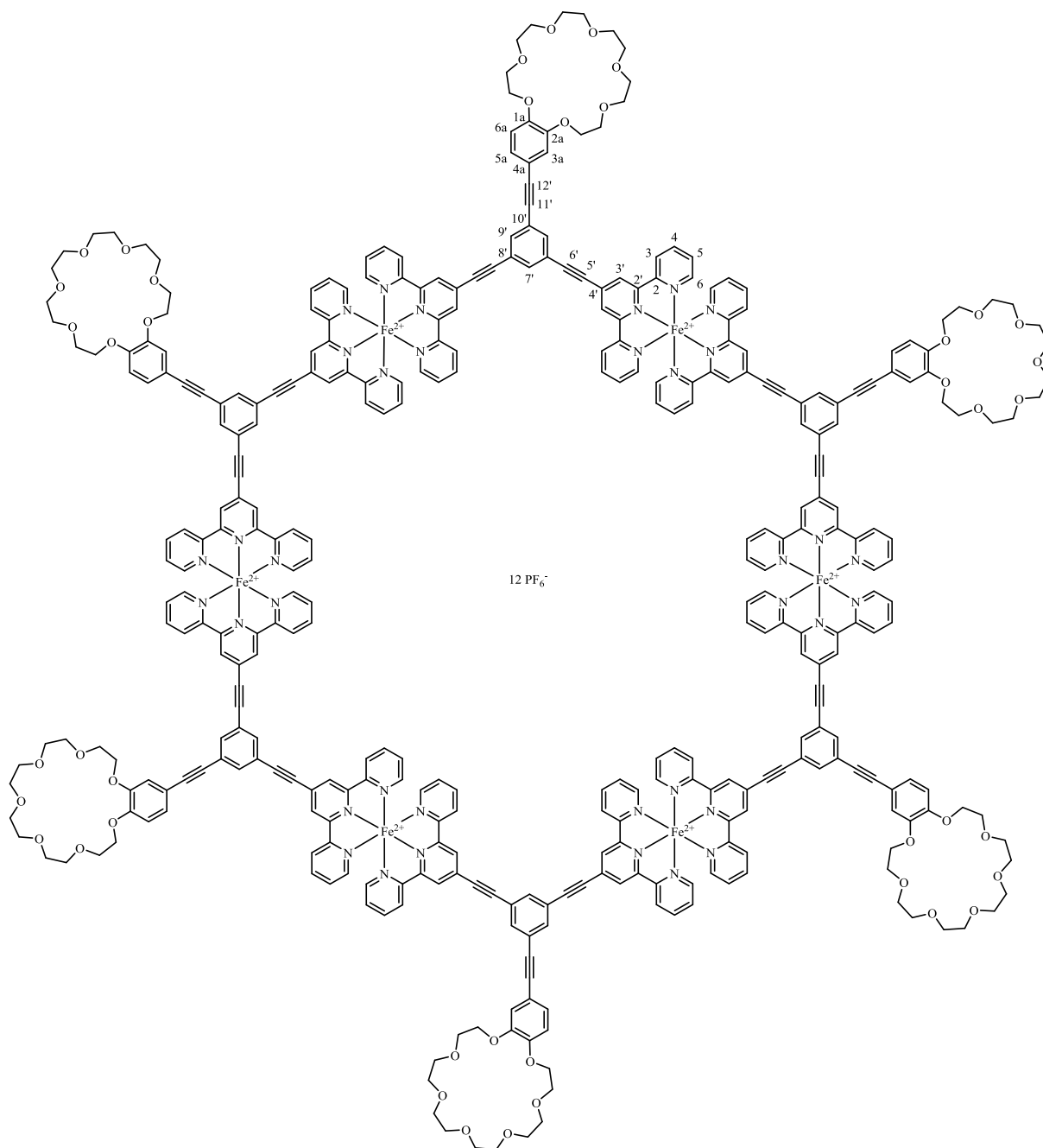
HRMS (ESI, pos.): ber. $[\text{M}-2\text{BF}_4]^{2+}$ ($\text{C}_{150}\text{H}_{150}\text{N}_6\text{O}_{32}\text{Fe}$) m/z 1301.4817, gef. 1301.4860.

Komplex Fe14

Der Komplex **Fe14** wurde gemäß AAV4 dargestellt.

L14	(30.0 mg, 31.0 μmol)
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	(6.17 mg, 31.0 μmol)
MeOH	(8.0 ml)
THF	(2.0 ml)

Der Komplex **Fe14** (37.0 mg, 91%) wurde als lilafarbener Feststoff erhalten.



¹H-NMR (700 MHz, CD₃NO₂): δ = 3.52 – 3.76 (m, 96 H, OCH₂), 3.85 – 4.00 (m, 24 H, OCH₂), 7.08 (d, ³J = 8.5 Hz, 6 H, H-6a), 7.13 – 7.42 (m, 60 H, H-3a, H-5a, H-5, H-6), 7.90 – 8.04 (m, 24 H, H-4), 8.11 – 8.21 (m, 12 H, H-7'), 8.31 (s, 6 H, H-5'), 8.57 – 8.70 (m, 24 H, H-3), 9.11 – 9.28 (m, 24 H, H-3') ppm.

¹³C-NMR (176 MHz, CD₃NO₂): δ = 69.7, 69.8, 70.7, 70.8, 71.8, 71.9, 72.0, 72.1, 72.2 (72 C, OCH₂), 89.1 (6 H, C-5'), 96.9 (6 H, C-12'), 113.9 (6 H, C-6a), 115.5 (6 H, C-4a), 116.8 (6 H, C-3a), 124.5, 125.4, 126.4,

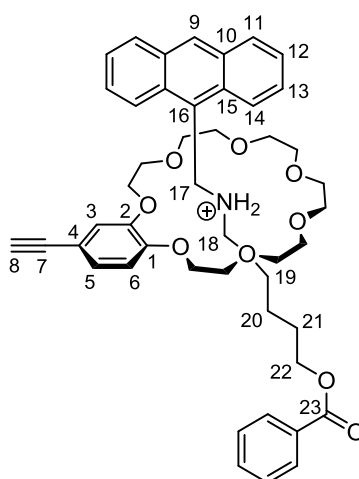
126.7, 126.9, 129.0, 133.6, 140.4 (102 C, C-3, C-4, C-5, C-5a, C-3'), 149.81, 151.32, 154.41, 158.88, 161.93 (84 C, C-2, C-6, C-2', C-1a, C-2a) ppm.*

*Aufgrund sehr niedriger Intensität konnten manche Signale nicht detektiert werden.

7.7. Rotaxansynthesen

Rotaxan R1

4-Ethynylbenzo[21]krone-7 (20.0 mg, 52.6 μmol) wird mit dem Gast **G5** (23.1 mg, 52.6 μmol) unter Argon in 2 ml eines 4:1-Gemisch aus abs. DCM/MeCN vorgelegt. Nach einem Tag wird der Lösung Benzoesäureanhydrid **57** (23.9 mg, 105 μmol) und $n\text{Bu}_3\text{P}$ (14.0 μl , 52.6 μmol) hinzugegeben und für einen weiteren Tag ruhen gelassen. Anschließend wird das Rohprodukt im Vakuum eingeeengt und mittels Säulenchromatographie und präparativer Dünnschichtchromatografie (SiO_2 , DCM/MeOH = 80:1 \rightarrow 40:1) gereinigt. Das Rotaxan **R1** (26.0 mg, 63 %) wird als gelblicher Feststoff erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CDCl_3): δ = 1.57 – 1.64 (m, 2 H, H-20), 1.71 – 1.79 (m, 2 H, H-19), 1.88 – 1.93 (m, 2 H, H-21), 2.52 (t, J = 9.8 Hz, 1 H, OCH_2), 2.58 (t, J = 9.8 Hz, 1 H, OCH_2), 2.84 – 2.91 (m, 2 H, OCH_2), 2.96 (s, 1 H, H-8), 2.98 – 3.06 (m, 2 H, OCH_2), 3.26 (td, J = 10.4, 1.4 Hz, 2 H, OCH_2), 3.38 – 3.45 (m, 2 H, OCH_2), 3.63 – 3.67 (m, 2 H, OCH_2),

3.73 – 3.88 (m, 4 H, OCH₂), 3.88 – 3.95 (m, 2 H, OCH₂), 4.00 – 4.05 (m, 2 H, OCH₂), 4.11 (dd, $J = 10.9, 3.2$ Hz, 1 H, OCH₂), 4.16 (dd, $J = 10.9, 3.2$ Hz, 1 H, OCH₂), 4.33 (t, $J = 10.1$ Hz, 1 H, OCH), 4.35 – 4.38 (m, 1 H, OCH), 4.38 (t, $J = 6.2$ Hz, 2 H, H-22), 5.16 – 5.21 (m, 1 H, H-17), 6.76 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H, H-6), 6.88 (d, $J = 1.8$ Hz, 1 H, H-3), 7.01 (dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, 1 H, H-5), 7.43 (t, $J = 8.0$ Hz, 1 H, H-Ph), 7.48 – 7.58 (m, 5 H, H-12, H-Ph, NH₂), 7.60 – 7.66 (m, 2 H, H-13), 7.99 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H, H-11), 8.03 (dd, $J = 8.0, 1.1$ Hz, 2 H, H-Ph), 8.41 (d, $J = 8.8$ Hz, 2 H, H-14), 8.46 (s, 1 H, H-9) ppm.

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃): $\delta = 24.0$ (1 C, C-20), 25.6 (1 C, C-19), 28.5 (1 C, C-21), 43.2 (1 C, C-17), 48.2 (1 C, C-18), 64.0 (1 C, C-22), 68.5, 68.8, 69.65, 69.72, 70.04, 70.05, 70.49, 70.51, 71.09, 71.11, 71.39, 71.41 (12 C, OCH₂), 76.6 (1 C, C-8), 83.2 (1 C, C-7), 112.0 (1 C, C-6), 115.3 (1 C, C-4), 115.4 (1 C, C-3), 123.2 (1 C, C-16), 124.1 (1 C, C-14), 125.5 (1 C, C-12), 126.3 (1 C, C-5), 127.4 (1 C, C-13), 128.6 (1 C, C-Ph), 129.6 (1 C, C-11), 130.33, 130.34 (1 C, C-9), 130.7 (1 C, C-15), 131.2 (1 C, C-10), 133.3 (1 C, C-Ph), 146.5 (1 C, C-2), 147.7 (1 C, C-1), 166.6 (1 C, C-Ph) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): $\delta = -73.11$ (d, $J_{FP} = 712.7$ Hz, PF₆⁻) ppm.

HRMS (ESI, pos.): ber. [M-PF₆]⁺ (C₄₇H₅₆NO₉) m/z 778.3950; gef. 778.3951.

Rotaxan R2

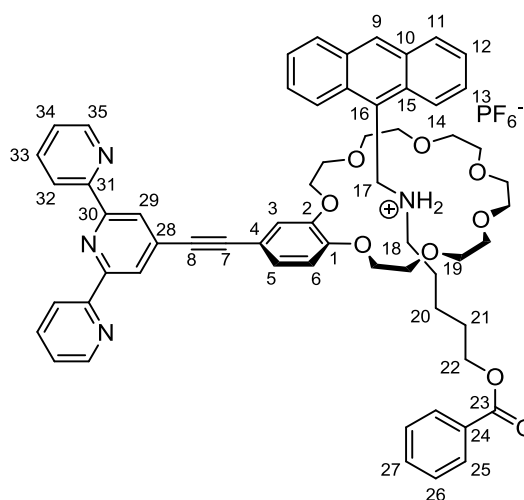
a) Ligand **L1** (20.0 mg, 32.7 μ mol) und **G5** (12.5 mg, 32.7 μ mol) werden unter Argon in 2 ml eines 4:1-Gemisch aus abs. DCM:MeCN vorgelegt. Nach einem Tag wird der Lösung Benzoessäureanhydrid **57** (23.9 mg, 105 μ mol) und *n*Bu₃P (7.58 μ l, 36.0 μ mol) hinzugegeben und für einen weiteren Tag ruhen gelassen. Anschließend wird das Rohprodukt im Vakuum eingengt und säulenchromatographisch (Alox, DCM:MeOH = 80:1 → 40:1) gereinigt. Das Rotaxan **R2** (15.0 mg, 40 %) wird als gelblicher Feststoff erhalten.

b) Das Rotaxan **R2** wurde gemäß AAV1 dargestellt.

R1 (26.0 mg, 28.2 μ mol)

TP1	(10.7 mg, 28.2 μmol)
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$	(1.98 mg, 2.81 μmol)
CuI	(0.53 mg, 2.81 μmol)
NEt_3	(0.4 ml)
DMF	(0.2 ml)
THF	(0.2 ml)

Das Rotaxan **R2** wurde als gelber Feststoff (12.0 mg, 37%) erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 700 MHz): $\delta = 1.58 - 1.64$ (m, 2H, H-21), $1.71 - 1.79$ (m, 2H, H-19), $1.87 - 1.95$ (m, 2H, H-20), $3.40 - 3.47$ (m, 4H, OCH_2), $3.61 - 3.69$ (m, 4H, OCH_2), $3.74 - 3.87$ (m, 8H, OCH_2), $3.89 - 3.96$ (m, 2H, H-18), $4.00 - 4.07$ (m, 2H, OCH_2), $4.13 - 4.19$ (m, 2H, OCH_2), $4.32 - 4.38$ (m, 2H, OCH_2), 4.39 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H, H-22), 5.21 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, H-17), 6.80 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, H-6), 6.95 (d, $J = 1.7$ Hz, 1H, H-3), 7.08 (dd, $J = 8.5, 1.7$ Hz, 1H, H-5), 7.34 (ddd, $J = 7.8, 4.4, 1.0$ Hz, 2H, H-34), 7.42 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, H-26), $7.52 - 7.48$ (m, 4H, NH_2 , H-12), 7.55 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, H-27), $7.60 - 7.64$ (m, 2H, H-13), 7.86 (td, $J = 7.8, 1.7$ Hz, 2H, H-33), 7.99 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, H-11), 8.03 (dd, $J = 8.2, 1.2$ Hz, 2H, H-25), 8.41 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, H-14), 8.46 (s, 1H, H-9), 8.51 (s, 2H, H-29), 8.59 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, H-32), 8.69 (d, $J = 4.4$ Hz, 2H, H-35) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 176 MHz): $\delta = 24.0$ (1C, C-21), 25.6 (1C, C-19), 28.5 (1C, C-20), 43.3 (1C, C-17), 48.2 (1C, C-18), 64.3 (1C, C-22), $68.6, 68.8, 69.7, 69.8,$ 196

70.0, 70.1, 70.50, 70.53, 71.1, 71.4, 71.5 (12C, OCH₂), 87.1 (1C, C-8), 93.4 (1C, C-7), 112.2 (1C, C-6), 115.2 (1C, C-3), 115.7 (1C, C-4), 121.4 (1C, C-32), 122.7 (1C, C-29), 123.2 (1C, C-16), 124.1 (1C, C-14), 124.2 (1C, C-34), 125.5 (1C, C-12), 126.2 (1C, C-5), 127.4 (1C, C-13), 128.6 (1C, C-26), 129.61 (1C, C-11), 129.62 (1C, C-25), 130.7 (1C, C-15), 131.3 (1C, C-10), 133.3 (1C, C-27), 133.4 (1C, C-24), 137.1 (1C, C-33), 146.6 (1C, C-2), 147.9 (1C, C-1), 149.3 (1C, C-35), 155.7 (1C, C-30), 155.7 (1C, C-31), 166.70 (1C, C-23) ppm.

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 376 MHz): δ = -73.03 (d, *J*_{FP} = 712.5 Hz, PF₆⁻) ppm.

HRMS (ESI, pos.): ber. [M-PF₆]⁺ (C₆₂H₆₅N₄O₉) *m/z* 1009.4746; gef. 1009.4744.

Rotaxan R3

Das Rotaxan **R3** wurde gemäß AAV3 dargestellt.

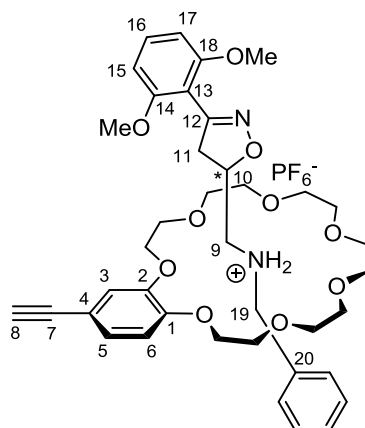
R2	(1.20 mg, 1.04 μmol)
[Fe(H ₂ O) ₆](BF ₄) ₂	(0.10 mg, 0.519 μmol)
DCM	(0.9 ml)
MeCN	(0.1 ml)

Der Komplex **R3** (1.30 mg, quant.) wurde als lilafarbener Feststoff erhalten.

HRMS (ESI, pos.): ber. [M-2BF₄-2PF₆]⁴⁺ (C₁₂₄H₁₃₀N₈O₁₈) *m/z* 518.7208; gef. 518.7235.

Rotaxan R4

4-Ethynylbenzo[21]krone-7 (16.5 mg, 43.4 μmol) und der Gast **G6** (12.75 mg, 43.5 μmol) werden in einem CH₂Cl₂:CH₃CN (9:1) Gemisch aus (0.6 ml) gelöst und 24 Stunden bei RT ruhen gelassen. Anschließend wird das Nitriloxid **50** (7.75 mg, 43.3 μmol) zugegeben und das Gemisch weitere 2 Tage unter Lichtausschluss ruhen gelassen. Das LM wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO₂, CH₂Cl₂:CH₃CN, 60:1 → 20:1) aufgereinigt. Das Rotaxan **R4** wird als leicht gelblicher Feststoff (10 mg, 27%, 1:1 Diastereomergemisch) erhalten.



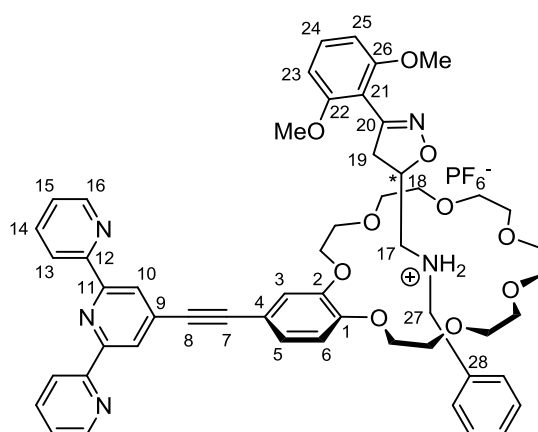
¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃): δ = 2.97 – 3.02 (m, 4 H, H-8, H-11), 3.32 – 3.52 (m, 10 H), 3.55 – 3.84 (m, 40 H, OCH₂, OCH₃, H-11, H-9), 3.84 – 3.91 (m, 2 H, OCH₂), 3.94 – 4.00 (m, 2 H, OCH₂), 4.00 – 4.07 (m, 2 H, OCH₂), 4.10 – 4.14 (m, 2 H, OCH₂), 4.15 – 4.33 (m, 10 H, OCH₂), 4.35 – 4.45 (m, 4 H, H-19), 4.90 – 4.97 (m_c, 2 H, H-10), 6.58 (d, ³J = 8.5 Hz, 4 H, H-15, H-17), 6.81, 6.84 (2 d, ³J = 8.4 Hz, 2 H, H-6), 6.96 (d, ⁴J = 1.7 Hz, 2 H, H-3), 7.08, 7.10 (2 dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 2 H, H-5), 7.28 – 7.35 (m, 12 H, Ph, H-16), 7.78 (s_{br}, 2 H, NH), 8.25 (s_{br}, 2 H, NH) ppm.

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃): δ = 42.6 (2 C, C-11), 51.09, 51.11 (2 C, C-9), 51.5 (2 c, C-19), 56.11, 56.13 (4 C, OCH₃), 68.62, 68.68, 68.83, 68.90, 69.67, 69.70, 69.72, 69.76, 70.64, 70.84, 70.86, 70.95, 70.98, 71.01, 71.17, 71.18, 71.37, 71.41, 71.65, 71.67, 71.74, 71.77 (24 C, OCH₂), 75.76, 75.77 (2 C, C-10), 76.5, 76.6 (2 C, C-8), 83.30, 83.33 (2 C, C-7), 104.2 (4 C, C-15, C-17), 106.5 (2 C, C-13), 111.9, 112.1 (2 C, C-6), 115.1, 115.2 (2 C, C-4), 115.3, 115.34 (2 C, C-3), 126.2, 126.3 (2 C, C-5), 128.75, 128.76, 129.52, 129.54, 130.65, 130.68 (10 C, Ph), 131.6 (2 C, C-16), 132.1, 132.2 (2 C, C-20), 146.64, 146.67 (2 C, C-2), 147.8, 147.9 (2 C, C-1), 153.4 (2 C, C-12), 158.7 (4 C, C-14, C-18) ppm.

HRMS (ESI, pos.): ber. [M-PF₆]⁺ (C₃₉H₅₁N₂O₁₀) *m/z* 707.3538; gef. 707.3539.

Rotaxan R5

Der Ligand **L1** (19.9 mg, 32.5 μmol) und der Gast **G6** (14.4 mg, 49.1 μmol) werden in einem $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ (9:1) Gemisch aus (0.6 ml) gelöst und 24 Stunden bei RT ruhen gelassen. Anschließend wird das Nitriloxid **50** (3.50 mg, 19.5 μmol) zugegeben und das Gemisch weitere 4 Tage unter Lichtausschluss ruhen gelassen. Nach erneuter Zugabe des Stoppers **50** (3.50 mg, 19.5 μmol) wird das Reaktionsgemisch weitere 2 Tage ruhen gelassen. Das LM wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Alox, $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$, 100:0 \rightarrow 100:1) aufgereinigt. Das Rotaxan **R5** wird als leicht gelblicher Feststoff (28.5 mg, 81%, 1:1 Diastereomergemisch) erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 2.99 – 3.03, 3.04 – 3.07 (2 m, 2 H, H-19), 3.30 – 4.49 (m, 70 H, OCH_3 , OCH_2 , H-17, H-19, H-27), 4.85 – 4.97 (m, 2 H, H-18), 6.58 (d, 3J = 8.5 Hz, 4 H, H-23, H-25), 6.89 (t, 3J = 8.8 Hz, 2 H, H-6), 7.04 (d, 4J = 1.8 Hz, 2 H, H-3), 7.14 – 7.20 (m, 2 H, H-5), 7.28 – 7.38 (m, 16 H, H-15, H-24, Ph), 7.71 (s_{br}, 2 H, NH), 7.87 (td, 3J = 7.8 Hz, 4J = 1.8 Hz, 4 H, H-14), 8.32 (s_{br}, 2 H, NH), 8.53 (s, 4 H, H-10), 8.61 (d, 3J = 7.8 Hz, 4 H, H-13), 8.69 (d_{br}, 3J = 4.8 Hz, 4 H, H-16) ppm.

HRMS (ESI, pos.): ber. $[\text{M-PF}_6]^+$ ($\text{C}_{54}\text{H}_{60}\text{N}_5\text{O}_{10}$) m/z 938.4335 ; gef. 938.4331.

Rotaxan R6

Das Rotaxan **R6** wurde gemäß AAV3 dargestellt.

R5 (1.50 mg, 1.38 μmol)

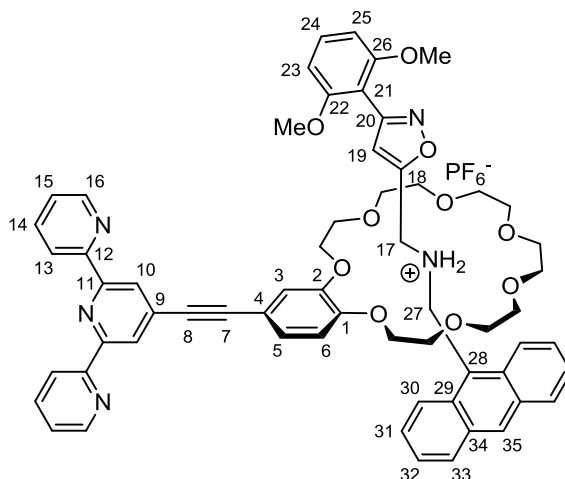
[Fe(H ₂ O) ₆](BF ₄) ₂	(0.14 mg, 0.692 μmol)
DCM	(0.9 ml)
MeCN	(0.1 ml)

Der Komplex **R6** (1.60 mg, quant.) wurde als lilafarbener Feststoff erhalten.

HRMS (ESI, pos.): ber. [M-2BF₄⁻-2PF₆⁻]⁴⁺ (C₁₀₈H₁₂₀FeN₁₀O₂₀) *m/z* 483.2002 ; gef. 483.4544.

Rotaxan R8

Der Ligand **L1** (10.0 mg, 16.5 μmol) und der Gast **G9** (7.80 mg, 19.9 μmol) werden in einem CH₂Cl₂:CH₃CN (9:1) Gemisch aus (1.0 ml) gelöst und 24 Stunden bei RT ruhen gelassen. Anschließend wird das Nitriloxid **50** (3.50 mg, 19.5 μmol) zugegeben und das Gemisch weitere 24 Stunden unter Lichtausschluss ruhen gelassen. Nach erneuter Zugabe des Stoppers **50** (3.50 mg, 19.5 μmol) wird das Reaktionsgemisch weitere 24 Stunden ruhen gelassen. Das LM wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Alox, CH₂Cl₂:CH₃CN, 100:0 → 100:1) aufgereinigt. Das Rotaxan **R8** wird als leicht gelblicher Feststoff (15.2 mg, 78%) erhalten.



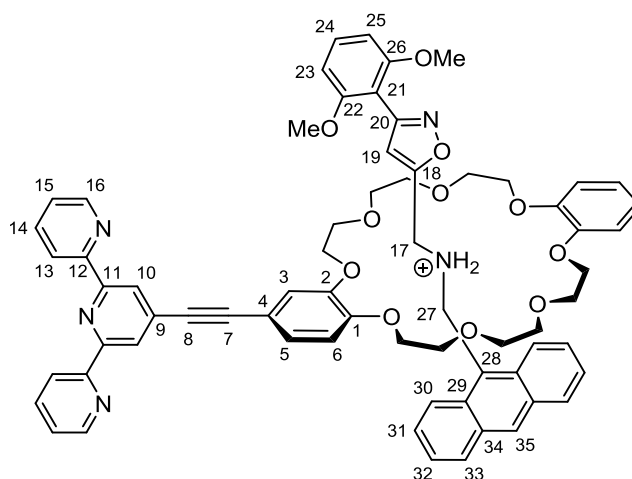
¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃): δ = 2.98 – 3.07 (m, 2 H, OCH₂), 3.12 – 3.18 (m, 2 H, OCH₂), 3.24 – 3.31 (m, 2 H, OCH₂), 3.43 – 3.49 (m, 2 H, OCH₂), 3.51 – 3.57 (m, 2 H, OCH₂), 3.65 – 3.72 (m, 3 H, OCH₂), 3.75 (s, 6 H, OMe), 3.77 – 3.82 (m, 3 H, OCH₂), 3.85 – 3.92 (m, 4 H, OCH₂), 4.05 –

4.09 (m, 2 H, OCH₂), 4.11 – 4.17 (m, 2 H, OCH₂), 5.43 – 5.49 (m, 2 H, H-27), 5.52 – 5.59 (m, 2 H, H-17), 6.62 (2 d, ³J = 8.5 Hz, 3 H, H-6, H-23, H-25), 6.70 (s, 1 H, H-19), 6.76 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H, H-3), 7.05 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1 H, H-5), 7.35 (t, ³J = 8.4 Hz, 1 H, H-24), 7.32 – 7.40 (m, 2 H, H-15), 7.53 (dd, ³J = 8.4 Hz, 6.6 Hz, 2 H, H-32), 7.65 – 7.69 (m, 2 H, H-31), 7.88 (td, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 2 H, H-14), 7.99 (d, ³J = 8.2 Hz, 2 H, H-33), 8.36 (s_{br}, 2 H, NH₂), 8.43 (s, 1 H, H-35), 8.44 (d, ³J = 7.9 Hz, 2 H, H-30), 8.55 (s, 2 H, H-10), 8.62 (d, ³J = 7.9 Hz, 2 H, H-13), 8.72 (dd, ³J = 4.5 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 2 H, H-16) ppm.

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃): δ = 42.4 (1 C, C-17), 44.1 (1 C, C-27), 56.2 (2 C, OMe), 68.7, 68.9, 69.7, 69.8, 70.1, 70.2, 70.58, 70.6, 71.0*, 71.27, 71.3 (12 C, OCH₂), 87.1 (1 C, C-8), 93.4 (1 C, C-7), 104.3 (2 C, C-23, C-25), 106.3 (1 C, C-21), 108.6 (1 C, C-19), 112.1 (1 C, C-6), 115.2 (1 C, C-3), 115.7 (1 C, C-4), 121.4 (2 C, C-13), 121.9 (1 C, C-28), 122.8 (2 C, C-10), 123.9 (2 C, C-30), 124.3 (2 C, C-15), 125.6 (2 C, C-32), 126.3 (1 C, C-5), 127.6 (2 C, C-31), 129.7 (2 C, C-33), 130.80 (2 C, C-29), 130.9 (1 C, C-35), 131.2 (2 C, C-34), 131.8 (1 C, C-24), 133.5 (1 C, C-9), 137.2 (2 C, C-14), 146.2 (1 C, C-2), 147.5 (1 C, C-1), 149.3 (2 C, C-16), 155.67, 155.7 (4 C, C-11, C-12), 157.7 (1 C, C-20), 158.7 (2 C, C-22, C-26), 162.93 (1 C, C-18) ppm.

Rotaxan R9

Der Ligand **L2** (20.0 mg, 28.4 μmol) und der Gast **G9** (7.80 mg, 19.9 μmol) werden in DCM (0.5 ml) gelöst und 24 Stunden bei RT ruhen gelassen. Anschließend wird das Nitriloxid **50** (3.50 mg, 19.5 μmol) zugegeben und das Gemisch weitere 24 Stunden unter Lichtausschluss ruhen gelassen. Nach erneuter Zugabe des Stoppers **50** (3.50 mg, 19.5 μmol) wird das Reaktionsgemisch weitere 24 Stunden ruhen gelassen. Das LM wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Alox, CH₂Cl₂:CH₃CN, 100:0 → 100:1) aufgereinigt. Das Rotaxan **R9** wird als leicht gelblicher Feststoff (30.9 mg, 85%) erhalten.



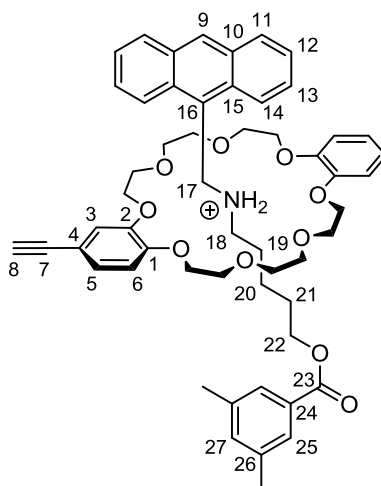
¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃): δ = 3.64 – 3.80 (m, 8 H, OCH₂), 3.73 (s, 6 H, OMe), 3.80 – 3.90 (m, 6 H, OCH₂), 3.90 – 3.98 (m, 8 H, OCH₂), 3.98 – 4.06 (m, 2 H, OCH₂), 5.45 – 5.54 (m_c, 4 H, H-17, H-27), 6.08 (d, ³J = 8.3 Hz, 1 H, H-6), 6.20 (d, ⁴J = 1.7 Hz, 1 H, H-3), 6.34 – 6.37 (m, 2 H, H-Ar), 6.60 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H, H-23, H-25), 6.59 – 6.63 (m, 3 H, H-Ar, H-19), 6.81 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1 H, H-5), 7.33 (t, ³J = 8.4 Hz, 1 H, H-24), 7.36 (ddd, ³J = 7.2 Hz, 4.7 Hz, ⁴J = 0.8 Hz, 2 H, H-15), 7.47 (dd, ³J = 8.1 Hz, 6.8 Hz, 2 H, H-32), 7.66 (ddd, ³J = 8.4 Hz, 6.5 Hz, ⁴J = 0.8 Hz, 2 H, H-31), 7.80 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H, H-33), 7.88 (td, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 2 H, H-14), 7.92 (s, 2 H, NH₂), 8.05 (s, 1 H, H-35), 8.34 (d, ³J = 8.9 Hz, 2 H, H-30), 8.54 (s, 2 H, H-10), 8.62 (d, ³J = 7.9 Hz, 2 H, H-13), 8.72 (d, ³J = 4.8 Hz, 2 H, H-16) ppm.

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃): δ = 44.9 (1 C, C-27), 45.7 (1 C, C-17), 56.1 (2 C, OMe), 67.9, 68.0, 68.07, 68.10, 70.3, 70.4, 70.65, 70.68, 71.27, 71.35, 71.40 (12 C, OCH₂), 86.7 (1 C, C-8), 93.5 (1 C, C-7), 104.1 (2 C, C-23, C-25), 106.1 (1 C, C-21), 106.7 (1 C, C-19), 111.7 (1 C, C-6), 112.20, 112.23 (2 C, C-Ar), 115.0 (1 C, C-3), 115.1 (1 C, C-4), 120.0 (1 C, C-28), 121.3 (2 C, C-13), 121.48, 121.50 (2 C, C-Ar), 122.6 (2 C, C-10), 123.2 (2 C, C-30), 124.1 (2 C, C-15), 125.3 (2 C, C-32), 125.9 (1 C, C-5), 127.6 (2 C, C-31), 129.6 (2 C, C-33), 130.6, 130.7 (2 C, C-29, C34), 131.1 (1 C, C-35), 131.7 (1 C, C-24), 133.4 (1 C, C-9), 137.1 (2 C, C-14), 145.9 (1 C, C-2), 146.7 (2 C, C-Ar), 147.3 (1 C, C-1), 149.2 (2 C, C-16), 155.57, 155.61

(4 C, C-11, C-12), 157.5 (1 C, C-20), 158.6 (2 C, C-22, C-26), 162.7 (1 C, C-18) ppm.

Rotaxan R10

4-Ethinyldibenzo[24]krone-8 (20.1 mg, 42.4 μmol) wird mit Gast **G5** (18.6 mg, 42.4 μmol) unter Argon in 2 ml DCM:MeCN (4:1) bei RT vorgelegt. Nach 1 d wird das Anhydrid **46** (23.9 mg, 84.6 μmol) und $n\text{Bu}_3\text{P}$ (11.3 μL 64.6 μmol) hinzugegeben und 1 d ruhen gelassen. Das Rohprodukt wird im Vakuum eingengt und säulenchromatographisch (SiO_2 , DCM/MeOH = 80:1 \rightarrow 40:1) gereinigt. Anschließende präparative DC (SiO_2 , DCM/MeOH = 80:1 \rightarrow 40:1) liefert 10 mg (23%) des Rotaxans **R10** als gelblichen Feststoff.



$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CDCl_3): δ = 1.24 – 1.29 (m, 2H, H-20), 1.62 – 1.69 (m, 4H, H-19, H-21), 2.35 (s, 6H, CH_3), 2.96 (s, 1H, H-8), 3.55 – 3.62 (m, 4H, OCH_2), 3.64 – 3.92 (m, 18H, H-18, OCH_2), 3.93 – 3.97 (m, 2H, OCH_2), 3.97 – 4.04 (m, 2H, OCH_2), 4.21 (t, J = 6.4 Hz, 2H, H-22), 5.43 (t, J = 7.1 Hz, 2H, H-17), 6.28 (d, J = 8.4 Hz, 1H, H-6), 6.39 (d, J = 1.8 Hz, 1H, H-3), 6.45 – 6.49 (m, 2H, H-Ar), 6.66 – 6.69 (m, 2H, H-Ar), 6.83 (dd, J = 8.4, 1.8 Hz, 1H, H-5), 7.11 (s, 2H, NH_2), 7.18 (s, 1H, H-27), 7.48 (dd, J = 8.2, 6.6 Hz, 2H, H-12), 7.60 (ddd, J = 8.7, 6.6, 1.2 Hz, 2H, H-13), 7.63 (s, 2H, H-25), 7.88 (d, J = 8.2 Hz, 2H, H-11), 8.20 (s, 1H, H-9), 8.49 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H-14) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CDCl_3): δ = 21.3 (2 C, CH_3), 23.3 (1 C, C-20), 26.4 (1 C, C-19), 28.3 (1 C, C-21), 45.2 (1 C, C-17), 49.7 (1 C, C-18), 64.3 (1 C, C-22), 68.1, 68.2, 68.3, 68.4, 70.46, 70.49, 70.66, 70.70, 71.3, 71.4, 71.49, 71.50 (12 C, OCH_2), 76.4 (1 C, C-8), 83.1 (1 C, C-7), 111.9

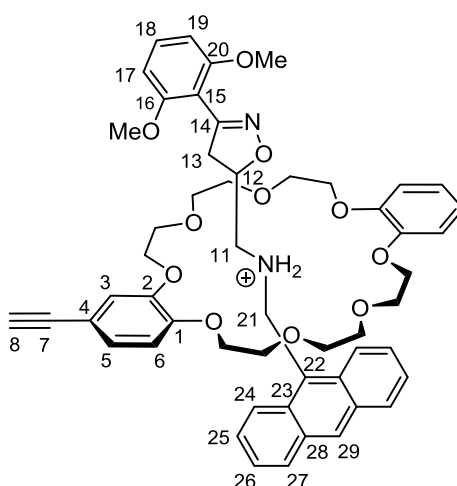
(1 C, C-6), 112.3 (2 C, C-Ar), 115.1 (1 C, C-4), 115.6 (1 C, C-3), 121.67, 121.70 (2 C, C-Ar), 121.9 (1 C, C-16), 123.8 (1 C, C-11), 125.3 (1 C, C-12), 126.1 (1 C, C-5), 127.4 (2 C, C-13, C-25), 129.7 (1 C, C-14), 130.3 (1 C, C-24), 130.6 (1 C, C-9), 130.8 (1 C, C-10), 131.1 (1 C, C-15), 134.8 (1 C, C-27), 138.2 (1 C, C-26), 146.3 (1 C, C-2), 147.0 (1 C, C-Ar), 147.5 (1 C, C-6) 167.0 (1 C, C-23) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -73.43 (d, J_{FP} = 712.8 Hz, PF₆⁻) ppm.

HRMS (ESI, pos.): ber. für C₅₅H₆₄NO₁₀⁺ [M-PF₆⁻] 898.4525; gef. 898.4883.

Rotaxan R11

4-Ethinyldibenzo[24]krone-8 (26.4 mg, 55.9 μmol) und **G7** (22.0 mg, 55.9 μmol) werden in CH₂Cl₂:CH₃CN (1.2 ml, 9:1) vorgelegt. Nach 3 d bei RT unter Lichtausschluss wird das Nitriloxid **50** (10.0 mg, 55.9 μmol, 1 Äq.) zugegeben und die Lösung weitere 2 d stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum eingengt und säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, EtOAc:MeOH, 100:1). Anschließend präparative DC (SiO₂, CH₂Cl₂:CH₃CN, 20:1 → 15:1) liefert das Rotaxan **R11** (4 mg, 7%, zwei Diastereomere) als gelblichen Feststoff. Es konnte zusätzlich das Nebenprodukt **R11a** (3 mg, 3%, zwei Diastereomere) erhalten werden.



¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃): δ = 2.96, 2.97 (2 s, 2 H, H-8), 3.16, 3.17 (2 t, J = 17.6 Hz, 2 H, H-13), 3.45 – 3.54 (m, 2 H, H-13), 3.56 – 3.60 (m, 1 H, OCH₂), 3.61 – 3.65 (m, 1 H, OCH₂), 3.65 – 3.70 (m, 1 H, OCH₂), 3.70 – 4.16

(m, 57 H, OCH₂, OMe), 4.16 – 4.30 (m, 4 H, H-11), 5.13 – 5.21 (m, 2 H, H-12), 5.27 – 5.35, 5.52 – 5.59 (2 m, 4 H, H-21), 6.12, 6.13 (2 d, ³J = 8.4 Hz, 2 H, H-6), 6.19, 6.25 (2 d, ⁴J = 1.8 Hz, 2 H, H-3), 6.35 – 6.40, 6.41 – 6.47 (2 m, 4 H, Ar), 6.606, 6.609 (2 d, ³J = 8.5 Hz, 4 H, H-17, H-19), 6.62 – 6.65, 6.65 – 6.68 (2 m, 4 H, Ar), 6.76, 6.77 (2 dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 2 H, H-5), 7.10 (s_{br}, 2 H, NH), 7.339, 7.340 (2 t, ³J = 8.5 Hz, 2 H, H-18), 7.44 – 7.48 (m, 4 H, H-26), 7.57 – 7.61 (m, 4 H, H-25), 7.80 – 7.86 (m, 4 H, H-27), 7.95 (s_{br}, 2 H, NH), 8.10, 8.12 (2 s, 2 H, H-29), 8.41, 8.42 (2 d, ³J = 9.1 Hz, 4 H, H-24) ppm.

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃): δ = 42.7, 42.77 (2 C, C-13), 45.83 (2 C, C-21), 53.40, 53.41 (2 C, C-11), 56.2 (4 C, OCH₃), 68.3, 68.35, 68.37, 68.50, 68.54, 68.59, 68.60, 68.7, 70.38, 70.41, 70.7, 70.79, 70.81, 70.9, 71.0, 71.47, 71.49, 71.55, 71.59, 71.8, 71.88, 71.89, 71.92 (24 C, OCH₂), 76.0 (2 C, C-12), 76.2 (2 C, C-8), 83.28, 83.34 (2 C, C-7), 104.22, 104.23 (4 C, C-17, C-19), 106.5 (2 C, C-15), 111.7, 112.0 (2 C, C-6), 112.31, 112.38, 112.51, 112.55 (4 C, Ar), 114.8, 114.9 (2 C, C-4), 115.52, 115.95 (2 C, C-3), 121.3, 121.4 (2 C, C-22), 121.51, 121.52, 121.57, 121.62 (4 C, Ar), 123.985, 123.994 (4 C, C-24), 125.16, 125.19 (4 C, C-26), 125.9, 126.0 (2 C, C-5), 127.26, 127.29 (4 C, C-25), 129.55, 129.57 (4 C, C-27), 130.86 (2 C, C-29), 130.93, 130.95 (8 C, C-23, C-28), 131.60, 131.61 (2 C, C-18), 146.2, 146.3 (2 C, C-2), 147.0, 147.1, 147.20 (4 C, C-9, C-10), 147.5, 147.6 (2 C, C-1), 153.40, 153.42 (2 C, C-14), 158.7 (4 C, C-16, C-20) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -73.36 (d, ²J_{PF} = 712.4 Hz, PF₆⁻) ppm.

HRMS (ESI, pos.): ber. für C₅₃H₅₉N₂O₁₁⁺ [M-PF₆⁻]⁺ 899.4113 ; gef. 899.4114.

7.8. Kristallographische Daten

Komplex	L1	L6
CCDC deposition number	1059857	1059858
Summenformel	C ₃₅ H ₃₇ N ₃ O ₇	C ₅₀ H ₆₀ N ₂ O ₁₄
M (g mol ⁻¹)	611.67	913.00
Temperatur (K)	123.0	123.0
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>Pn</i>	<i>P2₁/c</i>
Elementarzellenmaße: a (Å)	17.3554(8)	23.070(4)
Elementarzellenmaße: b (Å)	4.7850(2)	4.7745(5)
Elementarzellenmaße: c (Å)	19.3581(9)	20.5571(18)
Elementarzellenmaße: α (°)	90	90
Elementarzellenmaße: β (°)	110.430(5)	96.740(11)
Elementarzellenmaße: γ (°)	90	90
Volumen (Å ³)	1506.48(13)	2248.7(5)
Z	2	2
Dichte (ber.) (mg/m ³)	1.348	1.348
Linearer Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.772	0.813
F(000)	648	972
Kristallgröße (mm ³)	0.22 x 0.06 x 0.04	0.20 x 0.13 x 0.03
Theta-Bereich (°)	2.30 to 66.68	3.85 to 66.73
Zahl der gemessenen Reflexe [R(int)]	25246 [0.0837]	3940 [0.1336]
Zahl der unabhängigen Reflexe [I>2σ(I)]	4482	2528
Datenvollständigkeit (%)	99.90	98.84
Daten/Einschränkungen/verfeinerte Parameter	5082/0/406	3940/0/299
Goodness-of-fit	1.088	1.080
R ₁ indices [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0538, wR ₂ = 0.1382	R ₁ = 0.1351, wR ₂ = 0.3240
R ₁ indices [alle Reflexe]	R ₁ = 0.0611, wR ₂ = 0.1466	R ₁ = 0.1802, wR ₂ = 0.3432
Restelektronendichte (e.Å ⁻³)	0.176 / -0.258	0.432 / -0.504

8. Danksagungen

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Christoph A. Schalley für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die Überlassung des interessanten Themas bedanken. Mein Dank betrifft vor allem die anregenden und sehr hilfreichen Diskussionen sowie die Möglichkeit, eigenverantwortlich und selbständig an diesem Thema arbeiten zu dürfen.

Herrn Prof. Dr. Rainer Haag möchte ich für die Übernahme des Zweitgutachtens danken.

Ein weiterer großer Dank gilt allen Arbeitsgruppenmitgliedern, die die tolle Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima ermöglicht haben:

Herrn Dr. Henrik Winkler, Herrn Dr. Qi Wang, Herrn Dr. Ralf Troff, Herrn Dr. Dominik Weimann, Herrn Dominik Sattler, Herrn Dr. Johannes Poppenberg, Herrn Dr. Sebastian Richter, Frau Dr. Lena Kaufmann, Herrn Dr. Karol Nowosinski, Herrn Dr. Zhenhui Qi, Herrn Dr. Christoph Traulsen, Herrn Dr. Andreas Springer, Herrn Dr. Shengyi Dong, Herrn Dr. Bo Zheng, Herrn Thomas Heinrich, Herrn Felix Schwarz, Herrn Luca Cera, Frau Larissa von Krbek, Frau Nora Traulsen, Herrn Peter Deutinger, Herrn Stefan Schoder, Herrn Hendrik Schröder, Frau Ulrike Warzok, Herrn Sebastian Müller, Frau Andrea Schulz.

Ganz herzlich möchte ich auch den Studenten danken, die mich bei den Synthesen tatkräftig unterstützt haben:

Herrn Patrick Kuhrt, Herrn Xavier Caumes, Herrn Stefan Leisering, Herrn Doğuş Işık, Frau Nadine Rades, Herrn Tobias Biberger, Frau Anna Herrmann, Herrn Sascha Kirchner. Besonderer Dank gilt an dieser Stelle Herrn Stefan Leisering, der durch seinen unermüdlichen Einsatz und die fachliche Kompetenz mir oft zur Seite stand.

Des Weiteren möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Hans-Ulrich Reißig, Herrn Dr. Paul Hommes und Herrn Dr. Daniel Trawny für die Bereitstellung des Liganden **TP2** und einiger weiterer Vorstufen bedanken.

Herrn Dr. Andreas Schäfer und den Mitarbeitern der NMR-Service-Abteilung danke ich für die Messungen zahlreicher NMR-Spektren. Herrn Dr. Andreas Springer, Herrn Fabian Klautzsch und den Mitarbeitern der Massenspektrometrie-Service-Abteilung danke ich für die Messungen meiner Proben. Des Weiteren möchte ich mich bei Frau Andrea Schulz für die Aufnahme von AFM-Bildern und die Bearbeitung der Bestellungen bedanken.

Ein weiterer Dank gilt Prof. Dr. Kari Rissanen und Dr. Rakesh Puttreddy für die Aufnahme der Kristallstrukturen sowie auch den restlichen Arbeitsgruppenmitgliedern für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis während meines Aufenthalts in Finnland.

Für die anregenden und sehr hilfreichen Diskussionen möchte ich vor allem Herrn Dr. Johannes Poppenberg, Herrn Dr. Sebastian Richter, Herrn Dr. Daniel Trawny, Herrn Dr. Reinhold Zimmer und Herrn Stefan Leisering danken.

Ebenfalls danke ich Herrn Felix Schwarz, Herrn Hendrik Schröder, Herrn Thomas Heinrich, Herrn Dr. Andreas Springer, Frau Larissa von Krbek und Herrn Stefan Leisering für die Korrekturlesung meiner Doktorarbeit.

9. Literatur

- [1] S. G. Gregory, K. F. Barlow, K. E. McLay, R. Kaul, D. Swarbreck, A. Dunham, C. E. Scott, K. L. Howe, K. Woodfine, C. C. A. Spencer, M. C. Jones, C. Gillson, S. Searle, Y. Zhou, F. Kokocinski, L. McDonald, R. Evans, K. Phillips, A. Atkinson, R. Cooper, C. Jones, R. E. Hall, T. D. Andrews, C. Lloyd, R. Ainscough, J. P. Almeida, K. D. Ambrose, F. Anderson, R. W. Andrew, R. I. S. Ashwell, K. Aubin, A. K. Babbage, C. L. Bagguley, J. Bailey, H. Beasley, G. Bethel, C. P. Bird, S. Bray-Allen, J. Y. Brown, A. J. Brown, D. Buckley, J. Burton, J. Bye, C. Carder, J. C. Chapman, S. Y. Clark, G. Clarke, C. Clee, V. Cobley, R. E. Collier, N. Corby, G. J. Coville, J. Davies, R. Deadman, M. Dunn, M. Earthrowl, A. G. Ellington, H. Errington, A. Frankish, J. Frankland, L. French, P. Garner, J. Garnett, L. Gay, M. R. J. Ghorri, R. Gibson, L. M. Gilby, W. Gillett, R. J. Glithero, D. V. Grafham, C. Griffiths, S. Griffiths-Jones, R. Grocock, S. Hammond, E. S. I. Harrison, E. Hart, E. Haugen, P. D. Heath, S. Holmes, K. Holt, P. J. Howden, A. R. Hunt, S. E. Hunt, G. Hunter, J. Isherwood, R. James, C. Johnson, D. Johnson, A. Joy, M. Kay, J. K. Kershaw, M. Kibukawa, A. M. Kimberley, A. King, A. J. Knights, H. Lad, G. Laird, S. Lawlor, D. A. Leongamornlert, D. M. Lloyd, et al., *Nature* **2006**, *441*, 315-321.
- [2] D. G. Gibson, J. I. Glass, C. Lartigue, V. N. Noskov, R.-Y. Chuang, M. A. Algire, G. A. Benders, M. G. Montague, L. Ma, M. M. Moodie, C. Merryman, S. Vashee, R. Krishnakumar, N. Assad-Garcia, C. Andrews-Pfannkoch, E. A. Denisova, L. Young, Z.-Q. Qi, T. H. Segall-Shapiro, C. H. Calvey, P. P. Parmar, C. A. Hutchison, H. O. Smith, J. C. Venter, *Science* **2010**, *329*, 52-56.
- [3] B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 2885-2888.
- [4] B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 2889-2892.
- [5] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017-7036.
- [6] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2495-2496.
- [7] R. C. Helgeson, J. M. Timko, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3023-3025.
- [8] E. B. Kyba, K. Koga, L. R. Sousa, M. G. Siegel, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2692-2693.
- [9] J. M. Timko, R. C. Helgeson, M. Newcomb, G. W. Gokel, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7097-7099.
- [10] B. Olenyuk, M. D. Levin, J. A. Whiteford, J. E. Shield, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10434-10435.
- [11] J. H. van Esch, *Nature* **2010**, *466*, 193-194.
- [12] M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5645-5647.
- [13] M. Fujita, F. Ibukuro, H. Hagihara, K. Ogura, *Nature* **1994**, *367*, 720-723.
- [14] P. R. Ashton, D. Philip, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1677-1679.
- [15] A. Wu, L. Isaacs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4831-4835.
- [16] C. Rest, M. Mayoral, G. Fernández, *Int. J. Mol. Sci.* **2013**, *14*, 1541-1565.
- [17] Z. He, W. Jiang, C. A. Schalley, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 779-789.
- [18] A. Harada, R. Kobayashi, Y. Takashima, A. Hashidzume, H. Yamaguchi, *Nat Chem* **2011**, *3*, 34-37.
- [19] T. L. Lentz, *J. Gen. Virol.* **1990**, *71*, 751-766.
- [20] W. J. Lees, A. Spaltenstein, J. E. Kingery-Wood, G. M. Whitesides, *J. Med. Chem.* **1994**, *37*, 3419-3433.
- [21] M. Mammen, G. Dahmann, G. M. Whitesides, *J. Med. Chem.* **1995**, *38*, 4179-4190.
- [22] J. L. Jimenez Blanco, C. Ortiz Mellet, J. M. Garcia Fernandez, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4518-4531.
- [23] M. A. Mintzer, E. L. Dane, G. A. O'Toole, M. W. Grinstaff, *Mol. Pharm.* **2011**, *9*, 342-354.
- [24] N. Brabez, K. Saunders, K. L. Nguyen, T. Jayasundera, C. Weber, R. M. Lynch, G. Chassaing, S. Lavielle, V. J. Hruby, *ACS Med. Chem. Lett.* **2012**, *4*, 98-102.
- [25] V. Wittmann, R. J. Pieters, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4492-4503.

- [26] L. L. Kiessling, T. Young, T. D. Gruber, K. H. Mortell, in *Glycoscience* (Eds.: B. Fraser-Reid, K. Tatsuta, J. Thiem), Springer Berlin Heidelberg, **2008**, pp. 2483-2523.
- [27] J. Josan, J. Vagner, H. Handl, R. Sankaranarayanan, R. Gillies, V. Hruby, *Int. J. Pept. Res. Ther.* **2008**, *14*, 293-300.
- [28] J. M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50*, 871-892.
- [29] D. J. Cram, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1009-1020.
- [30] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 89-112.
- [31] C. J. Pedersen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1021-1027.
- [32] X.-L. Ni, X. Xiao, H. Cong, L.-L. Liang, K. Cheng, X.-J. Cheng, N.-N. Ji, Q.-J. Zhu, S.-F. Xue, Z. Tao, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9480-9508.
- [33] S. Dong, B. Zheng, F. Wang, F. Huang, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1982-1994.
- [34] J. Hu, S. Liu, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2084-2095.
- [35] P. Wei, X. Yan, F. Huang, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 815-832.
- [36] D.-H. Qu, Q.-C. Wang, Q.-W. Zhang, X. Ma, H. Tian, *Chem. Rev.* **2015**.
- [37] G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Academic Press, New York, **1971**.
- [38] F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1643-1664.
- [39] V. Balzani, A. Credi, *Chem. Rec.* **2001**, *1*, 422-435.
- [40] X.-Z. Zhu, C.-F. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13158-13159.
- [41] J.-P. Sauvage, C. Dietrich-Buchecker, *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots: A Journey Through the World of Molecular Topology*, Wiley, Weinheim, **2007**.
- [42] Z. Niu, H. W. Gibson, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6024-6046.
- [43] Y. Jiang, X.-Z. Zhu, C.-F. Chen, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 14285-14289.
- [44] C. J. Bruns, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2186-2199.
- [45] W. Jiang, H. D. F. Winkler, C. A. Schalley, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13852-13853.
- [46] W. Jiang, C. A. Schalley, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 10425-10429.
- [47] C.-J. Chuang, W.-S. Li, C.-C. Lai, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, I. Chao, S.-H. Chiu, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 385-388.
- [48] J. D. Badjić, V. Balzani, A. Credi, S. Silvi, J. F. Stoddart, *Science* **2004**, *303*, 1845-1849.
- [49] J. D. Badjic, C. M. Ronconi, J. F. Stoddart, V. Balzani, S. Silvi, A. Credi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1489-1499.
- [50] G. Du, E. Moulin, N. Jouault, E. Buhler, N. Giuseppone, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12504-12508.
- [51] J. Rotzler, M. Mayor, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 44-62.
- [52] C. J. Bruns, J. F. Stoddart, *Nat Nano* **2013**, *8*, 9-10.
- [53] M. Galanski, B. K. Keppler, *Pharm. unserer Zeit* **2006**, *35*, 118-123.
- [54] R. Kikkeri, F. Kamena, T. Gupta, L. H. Hossain, S. Boonyarattanakalin, G. Gorodyska, E. Beurer, G. r. Coullerez, M. Textor, P. H. Seeberger, *Langmuir* **2009**, *26*, 1520-1523.
- [55] I. Eryazici, C. N. Moorefield, G. R. Newkome, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1834-1895.
- [56] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. D. Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund, W. R. Salaneck, *Nature* **1999**, *397*, 121-128.
- [57] M. J. Currie, J. K. Mapel, T. D. Heidel, S. Goffri, M. A. Baldo, *Science* **2008**, *321*, 226-228.
- [58] A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diao, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science* **2011**, *334*, 629-634.
- [59] L.-L. Li, E. W.-G. Diao, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 291-304.
- [60] M. Urbani, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, T. Torres, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12330-12396.
- [61] C. Klein, M. K. Nazeeruddin, D. Di Censo, P. Liska, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4216-4226.
- [62] A. Werner, *Z. Anorg. Chem.* **1893**, *3*, 267-330.
- [63] C. Kaes, A. Katz, M. W. Hosseini, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3553-3590.
- [64] U. S. Schubert, H. Hofmeier, G. R. Newkome, in *Modern Terpyridine Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2006**, pp. 7-35.
- [65] G. Chelucci, R. P. Thummel, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3129-3170.

- [66] H. Hofmeier, P. R. Andres, R. Hoogenboom, E. Herdtweck, U. S. Schubert, *Aust. J. Chem.* **2004**, *57*, 419-426.
- [67] T. Tanaka, A. Osuka, *Chem. Soc. Rev.* **2015**.
- [68] N. N. Adarsh, P. Dastidar, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3039-3060.
- [69] W.-S. Li, T. Aida, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6047-6076.
- [70] B. Linton, A. D. Hamilton, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1669-1680.
- [71] G. R. Newkome, E. He, C. N. Moorefield, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1689-1746.
- [72] S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853-908.
- [73] U. S. Schubert, C. Eschbaumer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2892-2926.
- [74] W.-Y. Sun, M. Yoshizawa, T. Kusakawa, M. Fujita, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2002**, *6*, 757-764.
- [75] J. A. Faiz, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 422-442.
- [76] T. R. Cook, Y.-R. Zheng, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2012**, *113*, 734-777.
- [77] M. C. Heffern, L. M. Matosziuk, T. J. Meade, *Chem. Rev.* **2013**, *114*, 4496-4539.
- [78] L. Sun, Y. A. Diaz-Fernandez, T. A. Gschneidner, F. Westerlund, S. Lara-Avila, K. Moth-Poulsen, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7378-7411.
- [79] A. Bianchi, E. Delgado-Pinar, E. García-España, C. Giorgi, F. Pina, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *260*, 156-215.
- [80] E. C. Harvey, B. L. Feringa, J. G. Vos, W. R. Browne, M. T. Pryce, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *282-283*, 77-86.
- [81] A. K. S. Ahmed, R. G. Wilkins, *J. Chem. Soc.* **1960**, 2901-2906.
- [82] G. A. Melson, R. G. Wilkins, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4208-4213.
- [83] H. Irving, D. H. Mellor, *J. Chem. Soc.* **1962**, 5222-5237.
- [84] G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46*, 2397-2410.
- [85] G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46*, 2813-2822.
- [86] R. H. Holyer, C. D. Hubbard, S. F. A. Kettle, R. G. Wilkins, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 929-935.
- [87] R. H. Holyer, C. D. Hubbard, S. F. A. Kettle, R. G. Wilkins, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 622-625.
- [88] U. Schubert, C. Eschbaumer, Q. An, T. Salditt, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **1999**, *35*, 35-43.
- [89] Q. H. Gibson, *Discuss. Faraday Soc.* **1954**, *17*, 137-139.
- [90] H. Hofmeier, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 373-399.
- [91] M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 417-425.
- [92] B. J. Holliday, C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2022-2043.
- [93] S. R. Seidel, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 972-983.
- [94] M. Fujita, M. Tominaga, A. Hori, B. Therrien, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 369-378.
- [95] P. J. Stang, *J. Org. Chem.* **2008**, *74*, 2-20.
- [96] R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6810-6918.
- [97] M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature* **1995**, *378*, 469-471.
- [98] S.-Y. Yu, T. Kusakawa, K. Biradha, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2665-2666.
- [99] N. Fujita, K. Biradha, M. Fujita, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1718-1721.
- [100] A. K. Bar, R. Chakrabarty, G. Mostafa, P. S. Mukherjee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8455-8459.
- [101] G. R. Newkome, T. J. Cho, C. N. Moorefield, G. R. Baker, R. Cush, P. S. Russo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3717-3721.
- [102] G. R. Newkome, T. J. Cho, C. N. Moorefield, R. Cush, P. S. Russo, L. A. Godínez, M. J. Saunders, P. Mohapatra, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2946-2954.
- [103] G. R. Newkome, T. J. Cho, C. N. Moorefield, P. P. Mohapatra, L. A. Godínez, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1493-1500.
- [104] M. Wang, C. Wang, X.-Q. Hao, J. Liu, X. Li, C. Xu, A. Lopez, L. Sun, M.-P. Song, H.-B. Yang, X. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6664-6671.

- [105] P. D. Beer, O. Kocian, R. J. Mortimer, C. Ridgway, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1460-1463.
- [106] H.-B. Yang, N. Das, F. Huang, A. M. Hawkrigde, D. C. Muddiman, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10014-10015.
- [107] H.-B. Yang, K. Ghosh, B. H. Northrop, Y.-R. Zheng, M. M. Lyndon, D. C. Muddiman, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14187-14189.
- [108] H.-B. Yang, A. M. Hawkrigde, S. D. Huang, N. Das, S. D. Bunge, D. C. Muddiman, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2120-2129.
- [109] K. Ghosh, Y. Zhao, H.-B. Yang, B. H. Northrop, H. S. White, P. J. Stang, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 8553-8557.
- [110] K. Ghosh, H.-B. Yang, B. H. Northrop, M. M. Lyndon, Y.-R. Zheng, D. C. Muddiman, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5320-5334.
- [111] H.-B. Yang, K. Ghosh, Y. Zhao, B. H. Northrop, M. M. Lyndon, D. C. Muddiman, H. S. White, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 839-841.
- [112] L. Zhao, K. Ghosh, Y.-R. Zheng, P. J. Stang, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 8516-8521.
- [113] X. Yan, T. R. Cook, J. B. Pollock, P. Wei, Y. Zhang, Y. Yu, F. Huang, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4460-4463.
- [114] M. Mammen, S.-K. Choi, G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2754-2794.
- [115] T. Kodadek, M. M. Reddy, H. J. Olivos, K. Bachhawat-Sikder, P. G. Alluri, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 711-718.
- [116] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103-1170.
- [117] R. Villalonga, R. Cao, A. Frago, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3088-3116.
- [118] B. M. Rosen, C. J. Wilson, D. A. Wilson, M. Peterca, M. R. Imam, V. Percec, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6275-6540.
- [119] S. Otto, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 2200-2210.
- [120] A. Harada, Y. Takashima, M. Nakahata, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2128-2140.
- [121] S. Cecioni, A. Imberty, S. Vidal, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 525-561.
- [122] G. Ercolani, L. Schiaffino, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1762-1768.
- [123] C. A. Hunter, H. L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7488-7499.
- [124] A. Mulder, J. Huskens, D. N. Reinhoudt, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 3409-3424.
- [125] P. I. Kitov, D. R. Bundle, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16271-16284.
- [126] J. D. Badjić, A. Nelson, S. J. Cantrill, W. B. Turnbull, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 723-732.
- [127] A. Barnard, D. K. Smith, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6572-6581.
- [128] M. J. W. Ludden, D. N. Reinhoudt, J. Huskens, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 1122-1134.
- [129] W. Jiang, K. Nowosinski, N. L. Löw, E. V. Dzyuba, F. Klautzsch, A. Schäfer, J. Huuskonen, K. Rissanen, C. A. Schalley, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *134*, 1860-1868.
- [130] H. J. Hogben, J. K. Sprafke, M. Hoffmann, M. Pawlicki, H. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20962-20969.
- [131] E. C. Constable, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1405-1409.
- [132] H. Sekiguchi, K. Muranaka, A. Osada, S. Ichikawa, A. Matsuda, *Bioorg. Med. Chem.* **2010**, *18*, 5732-5737.
- [133] J. Pietruszka, A. Witt, *Synthesis* **2006**, *2006*, 4266-4268.
- [134] J. S. Baum, D. A. Shook, H. M. L. Davies, H. D. Smith, *Synth. Commun.* **1987**, *17*, 1709-1716.
- [135] T. H. Jepsen, J. L. Kristensen, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 9423-9426.
- [136] I. Stoll, J. Eberhard, R. Brodbeck, W. Eisfeld, J. Mattay, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1155-1163.
- [137] V. X. Chen, F.-D. Boyer, C. Rameau, J.-P. Pillot, J.-P. Vors, J.-M. Beau, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4849-4857.
- [138] M. G. B. Drew, M. J. Hudson, P. B. Iveson, M. L. Russell, J.-O. Liljenzin, M. Sklberg, L. Spjuth, C. Madic, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2973-2980.
- [139] J. E. Beves, E. C. Constable, C. E. Housecroft, C. J. Kepert, M. Neuburger, D. J. Price, S. Schaffner, J. A. Zampese, *Dalton Trans.* **2008**, 6742-6751.

- [140] J. E. Beves, E. C. Constable, C. E. Housecroft, M. Neuburger, S. Schaffner, J. A. Zampese, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2008, 3569-3581.
- [141] S. Muratsugu, H. Nishihara, *New J. Chem.* **2014**, 38, 6114-6124.
- [142] U. Siemeling, U. Vorfeld, B. Neumann, H.-G. Stammler, M. Fontani, P. Zanello, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637-639, 733-737.
- [143] A. I. Vedernikov, N. A. Lobova, L. G. Kuz'mina, N. A. Aleksandrova, S. K. Sazonov, J. A. K. Howard, S. P. Gromov, *Russ. Chem. Bull.* **2012**, 61, 148-157.
- [144] A. C. Benniston, W. Clegg, R. W. Harrington, P. Li, *Acta Cryst. E* **2004**, 60, 2452-2454.
- [145] S. C. Rasmussen, S. E. Ronco, D. A. Mlsna, M. A. Billadeau, W. T. Pennington, J. W. Kolis, J. D. Petersen, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 821-829.
- [146] Y.-F. Chen, J. Qin, L.-P. Cao, M. Gao, *Acta Cryst. E* **2006**, 62, 5881-5882.
- [147] K. Matsuda, N. Nakamura, K. Takahashi, K. Inoue, N. Koga, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5550-5560.
- [148] J. R. Sommer, A. H. Shelton, A. Parthasarathy, I. Ghiviriga, J. R. Reynolds, K. S. Schanze, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 5296-5304.
- [149] S. H. Wadman, Y. M. van Leeuwen, R. W. A. Havenith, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Organometallics* **2010**, 29, 5635-5645.
- [150] P. Lustenberger, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **2000**, 83, 2865-2883.
- [151] H. Kai, S. Nara, K. Kinbara, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6725-6727.
- [152] R. Ziessel, V. Grosshenny, M. Hissler, C. Stroh, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 4262-4271.
- [153] U. Mansfeld, C. Pietsch, R. Hoogenboom, C. R. Becer, U. S. Schubert, *Polym. Chem.* **2010**, 1, 1560-1598.
- [154] R. Siebert, F. Schlütter, A. Winter, M. Presselt, H. Görls, U. Schubert, B. Dietzek, J. Popp, *Cent. Eur. J. Chem.* **2011**, 9, 990-999.
- [155] P. Hommes, C. Fischer, C. Lindner, H. Zipse, H.-U. Reissig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 7647-7651.
- [156] Y. Tachibana, H. Kawasaki, N. Kihara, T. Takata, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 5093-5104.
- [157] T. Matsumura, F. Ishiwari, Y. Koyama, T. Takata, *Org. Lett.* **2010**, 12, 3828-3831.
- [158] D. R. Kelly, S. C. Baker, D. S. King, D. S. de Silva, G. Lord, J. P. Taylor, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 787-796.
- [159] L. Kaufmann, E. V. Dzyuba, F. Malberg, N. L. Low, M. Groschke, B. Brusilowskij, J. Huuskonen, K. Rissanen, B. Kirchner, C. A. Schalley, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, 10, 5954-5964.
- [160] L. Kaufmann, N. L. Traulsen, A. Springer, H. V. Schroder, T. Makela, K. Rissanen, C. A. Schalley, *Organic Chemistry Frontiers* **2014**, 1, 521-531.
- [161] M. Lohse, K. Nowosinski, N. L. Traulsen, A. J. Achazi, L. K. S. von Krbek, B. Paulus, C. A. Schalley, S. Hecht, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 9777-9780.
- [162] R. Hogg, R. G. Wilkins, *J. Chem. Soc.* **1962**, 341-350.
- [163] M. Aihara, H. Kishita, S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, 48, 680-683.
- [164] E. C. Constable, G. Baum, E. Bill, R. Dyson, R. van Eldik, D. Fenske, S. Kaderli, D. Morris, A. Neubrand, M. Neuburger, D. R. Smith, K. Wieghardt, M. Zehnder, A. D. Zuberbühler, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 498-508.
- [165] F. J. Femia, X. Chen, J. W. Babich, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 300-302, 517-524.
- [166] C. Mugemana, P. Guillet, S. Hoepfener, U. S. Schubert, C.-A. Fustin, J.-F. Gohy, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1296-1298.
- [167] I. M. Henderson, R. C. Hayward, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 21366-21369.
- [168] S. H. Ahn, J. W. Kang, J. H. Moon, K. P. Kim, S. H. Lee, M. S. Kim, *J. Mass Spectrom.* **2015**, 50, 596-602.
- [169] D. Chelius, P. V. Bondarenko, *J. Proteome Res.* **2002**, 1, 317-323.
- [170] N. P. Croft, D. A. de Verteuil, S. A. Smith, Y. C. Wong, R. B. Schittenhelm, D. C. Tschärke, A. W. Purcell, *Mol. Cell. Proteomics* **2015**, 14, 1361-1372.
- [171] T. Hyötyläinen, M. Orešič, *Anal. Bioanal. Chem.* **2015**, 407, 4973-4993.
- [172] C. Müller, P. Schäfer, M. Störtzel, S. Vogt, W. Weinmann, *J. Chromatogr. B* **2002**, 773, 47-52.

- [173] R. W. Purves, W. Gabryelski, L. Li, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1998**, *12*, 695-700.
- [174] R. D. Voyksner, H. Lee, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1999**, *13*, 1427-1437.
- [175] B. Gregorius, T. Jakoby, D. Schaumlöffel, A. Tholey, *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 5184-5190.
- [176] S.-H. Chen, W. K. Russell, D. H. Russell, *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 3229-3237.
- [177] C. Wittmann, E. Heinzle, *Biotechnol. Bioeng.* **2001**, *72*, 642-647.
- [178] D. C. Muddiman, A. I. Gusev, A. Proctor, D. M. Hercules, R. Venkataraman, W. Diven, *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 2362-2368.
- [179] Y.-C. Ling, L. Lin, Y.-T. Chen, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1998**, *12*, 317-327.
- [180] D. Bungert, E. Heinzle, A. Tholey, *Anal. Biochem.* **2004**, *326*, 167-175.
- [181] A. J. Norris, J. P. Whitelegge, K. F. Faull, T. Toyokuni, *Biochemistry* **2001**, *40*, 3774-3779.
- [182] L. Anderson, C. L. Hunter, *Mol. Cell. Proteomics* **2006**, *5*, 573-588.
- [183] T. A. Addona, S. E. Abbatiello, B. Schilling, S. J. Skates, D. R. Mani, D. M. Bunk, C. H. Spiegelman, L. J. Zimmerman, A.-J. L. Ham, H. Keshishian, S. C. Hall, S. Allen, R. K. Blackman, C. H. Borchers, C. Buck, H. L. Cardasis, M. P. Cusack, N. G. Dodder, B. W. Gibson, J. M. Held, T. Hiltke, A. Jackson, E. B. Johansen, C. R. Kinsinger, J. Li, M. Mesri, T. A. Neubert, R. K. Nilas, T. C. Pulsipher, D. Ransohoff, H. Rodriguez, P. A. Rudnick, D. Smith, D. L. Tabb, T. J. Tegeler, A. M. Variyath, L. J. Vega-Montoto, A. Wahlander, S. Waldemarson, M. Wang, J. R. Whiteaker, L. Zhao, N. L. Anderson, S. J. Fisher, D. C. Liebler, A. G. Paulovich, F. E. Regnier, P. Tempst, S. A. Carr, *Nat Biotech* **2009**, *27*, 633-641.
- [184] A. Wolf-Yadlin, S. Hautaniemi, D. A. Lauffenburger, F. M. White, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 5860-5865.
- [185] W. Wang, H. Zhou, H. Lin, S. Roy, T. A. Shaler, L. R. Hill, S. Norton, P. Kumar, M. Anderle, C. H. Becker, *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 4818-4826.
- [186] Y. Liu, Z. Hu, S. Gao, D. Günther, J. Xu, C. Gao, H. Chen, *Chem. Geol.* **2008**, *257*, 34-43.
- [187] A. M. Leach, G. M. Hieftje, *J. Anal. At. Spectrom.* **2000**, *15*, 1121-1124.
- [188] R. W. Nelson, J. R. Krone, A. L. Bieber, P. Williams, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 1153-1158.
- [189] M. Bucknall, K. C. Fung, M. Duncan, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2002**, *13*, 1015-1027.
- [190] M. Hamberg, *Anal. Biochem.* **1973**, *55*, 368-378.
- [191] Y. Oda, K. Huang, F. R. Cross, D. Cowburn, B. T. Chait, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, *96*, 6591-6596.
- [192] Y.-R. Zheng, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3487-3489.
- [193] CrysAlisPro 2013, Agilent Technologies. Version 1.171.36.35.
- [194] G. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112-122.
- [195] E. Anders, H. G. Boldt, T. Clark, R. Fuchs, T. Gaßner, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 279-296.
- [196] K. T. Potts, D. Konwar, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4815-4816.
- [197] V. Grosshenny, F. M. Romero, R. Ziessel, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1491-1500.
- [198] D. Wenkert, R. B. Woodward, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 283-289.
- [199] Y. He, Z. Bian, C. Kang, L. Gao, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5695-5697.
- [200] K. Cantin, S. Rondeau-Gagne, J. R. Neabo, M. Daigle, J.-F. Morin, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 4440-4443.
- [201] A. M. McDonagh, C. E. Powell, J. P. Morrall, M. P. Cifuentes, M. G. Humphrey, *Organometallics* **2003**, *22*, 1402-1413.
- [202] W. Jiang, C. A. Schalley, *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 14.
- [203] F. Kazemi, A. R. Massah, M. Javaherian, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 5083-5087.
- [204] T. Bogaschenko, S. Basok, C. Kulygina, A. Lyapunov, N. Lukyanenko, *Synthesis* **2002**, *2002*, 2266-2270.
- [205] M. Suresh, A. K. Mandal, M. K. Kesharwani, N. N. Adarsh, B. Ganguly, R. K. Kanaparthi, A. Samanta, A. Das, *J. Org. Chem.* **2010**, *76*, 138-144.
- [206] F. Coutrot, C. Romuald, E. Busseron, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3741-3744.
- [207] Y.-G. Lee, Y. Koyama, M. Yonekawa, T. Takata, *Macromolecules* **2010**, *43*, 4070-4080.

- [208] A. Soni, A. Rehman, K. Naik, S. Dastidar, M. S. Alam, A. Ray, T. Chaira, V. Shah, V. P. Palle, I. A. Cliffe, V. J. Sattigeri, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2013**, 23, 1482-1485.
- [209] Y.-G. Lee, M. Yonekawa, Y. Koyama, T. Takata, *Chem. Lett.* **2010**, 39, 420-421.
- [210] C. Zhang, S. Li, J. Zhang, K. Zhu, N. Li, F. Huang, *Org. Lett.* **2007**, 9, 5553-5556.