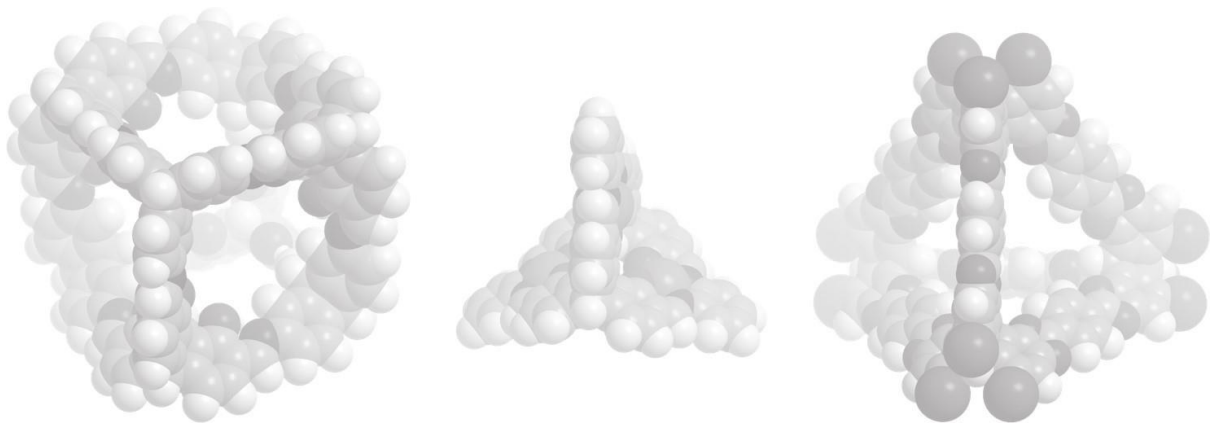


1,8,13-Trisubstituierte Triptycene
als molekulare Bausteine für poröse Materialien



Sven Michael Elbert

Dissertation

Heidelberg

2018

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der
Naturwissenschaftlichen-Mathematischen Gesamtfakultät
der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von

Sven Michael Elbert, M.Sc.

aus Heidenheim a. d. Brenz

März 2018

Tag der mündlichen Prüfung: 18.05.2018

1,8,13-Trisubstituierte Triptycene

als molekulare Bausteine für poröse Materialien

Gutachter: Prof. Dr. Michael Mastalerz

Prof. Dr. Uwe H. F. Bunz

Die vorliegende Arbeit wurde von November 2013 bis März 2018 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Michael Mastalerz an der Ruprecht-Karls-Universität zu Heidelberg angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Sven M. Elbert, Frank Rominger, Michael Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16707-16720: „*Synthesis of a Rigid C_{3v}-Symmetric Trissalicylaldehyde as Precursor for a Highly Porous Molecular Cube*”.

Sven M. Elbert, Philippe Wagner, Thines Kanagasundaram, Frank Rominger, Michael Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 935-945: “*Boroquinol Complexes with Fused Extended Aromatic Backbones – Synthesis and Optical Properties*”.

Sven M. Elbert, Martin Reinschmidt, Kevin Baumgärtner, Frank Rominger, Michael Mastalerz, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 532-536: „*Benzopyrano-fused N-heterocyclic Polyaromatics*”.

Veröffentlichungen, an denen während der Dissertation mitgewirkt wurde:

Sven M. Elbert, Frank Rominger, Michael Mastalerz, *eingereichter Artikel*: „*A Nickel-Salphen type Complex with a Heteropicene Backbone*”.

Andrea C. Uptmoor, Ruben Ilyas, Sven M. Elbert, Irene Wacker, Rasmus R. Schröder, Michael Mastalerz, Jan Freudenberg, Uwe H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1674-1680: „*Optical Properties and Sequence Information of Tin-Centered Conjugated Microporous Polymers*”.

Vorträge:

Sven M. Elbert, Michael Mastalerz, *Conjugated Oligomers and Polymers (KOPO)*, **2015**, Würzburg: „*Boranil-like Complexes with Extended Aromatic Backbones*”.

Sven M. Elbert, Michael Mastalerz, *Chemische Gesellschaft zu Heidelberg*, **2016**, Heidelberg: „*Porous Organic Cage Compounds -From Selective Adsorbents Towards Porous Sensors-*”.

Poster:

Sven M. Elbert, Frank Rominger, Michael Mastalerz, *Münster Symposium on Cooperative Effects in Chemistry*, **2015**, Münster: „*A Highly Porous Molecular Cube based on a Rigid C_{3v}-Symmetric Trissalicylaldehyde*”.

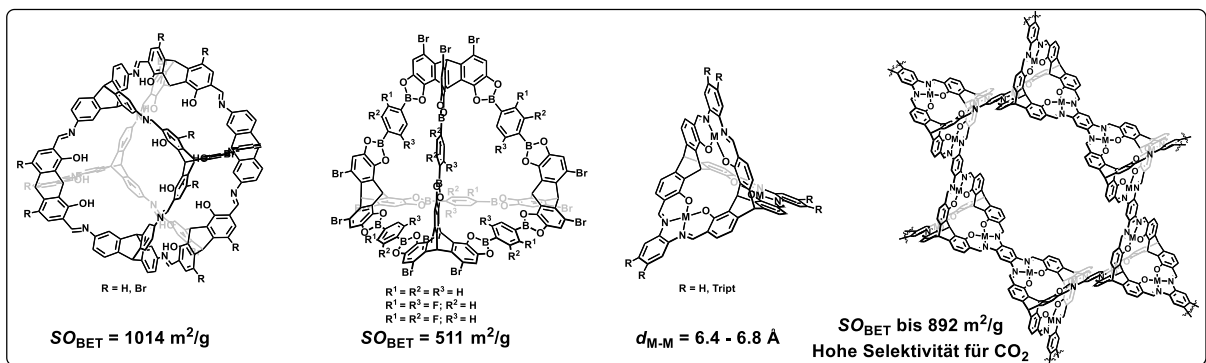
Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Darstellung und Untersuchung poröser Materialien basierend auf unterschiedlich 1,8,13-substituierten Triptycenen. Triptycenen erwies sich aufgrund seiner rigiden Struktur und der Möglichkeit zur selektiven Substitution bereits vielfach als geeignetes Strukturelement zur Herstellung von diskreten organischen Käfigverbindungen oder porösen Netzwerkmaterialien.

Durch die Optimierung und Aufskalierung der Synthese eines zentralen Triptycenen-Trisalicylaldehyds konnte die zehnstufige Synthese im Multigramm-Maßstab durchgeführt werden. Auf Grundlage dessen waren kubische [4+4]-Käfigverbindungen mit spezifischen Oberflächen von bis zu $SO_{\text{BET}} = 1014 \text{ m}^2/\text{g}$ zugänglich, welche zu den höchsten bislang berichteten Werten für poröse Materialien aus diskreten organischen Molekülen in der amorphen Phase zählt.

Mittels Kondensation des Triptycenen-Trisalicylaldehyds mit *ortho*-Phenylene- oder Triptycendiaminen in Gegenwart eines Metallsalzes wurde eine Serie von isostrukturellen trinuklearen Metallkomplexen mit Zn^{2+} -, Ni^{2+} -, Cu^{2+} -, Pd^{2+} - und Co^{3+} -Zentren hergestellt, deren Festkörperstrukturen Metall-Metall-Abstände um 6.5 \AA aufweisen, sodass synergistische Wechselwirkungen mit kleinen Molekülen wie Kohlenstoffdioxid resultieren können.

Zur Integration der trinuklearen Anordnungen in porösen Materialien wurden Metall-assistierte Salphen-organische Netzwerke (kurz MaSOFs) hergestellt. Diese zeigten spezifische Oberflächen von bis zu $SO_{\text{BET}} = 892 \text{ m}^2/\text{g}$ und hohe IAST-Selektivitäten von bis zu $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 13$ für Kohlenstoffdioxid über Methan, bzw. $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 70$ von Kohlenstoffdioxid über Stickstoff, welche die Materialien für Anwendungen in der Separation von Gasgemischen qualifizieren.



Des Weiteren konnten erste Schritte zur Stabilisierung von Imin-Käfigverbindungen unternommen werden. Studien entsprechender Modellverbindungen führten zu einer Serie von fluoreszierenden BF_2 -Komplexen (Φ bis 37%) mit großen Stokes-Verschiebungen und mechanochromem Verhalten. Zudem lieferte die Derivatisierung eines 1,8,13-Trimethoxytriptycens einen molekularem Baustein für eine Serie tetraedrischer Boronsäureester-Käfigverbindungen mit spezifischen Oberflächen von bis zu $SO_{\text{BET}} = 511 \text{ m}^2/\text{g}$ und unterschiedlichen Substitutionsmustern.

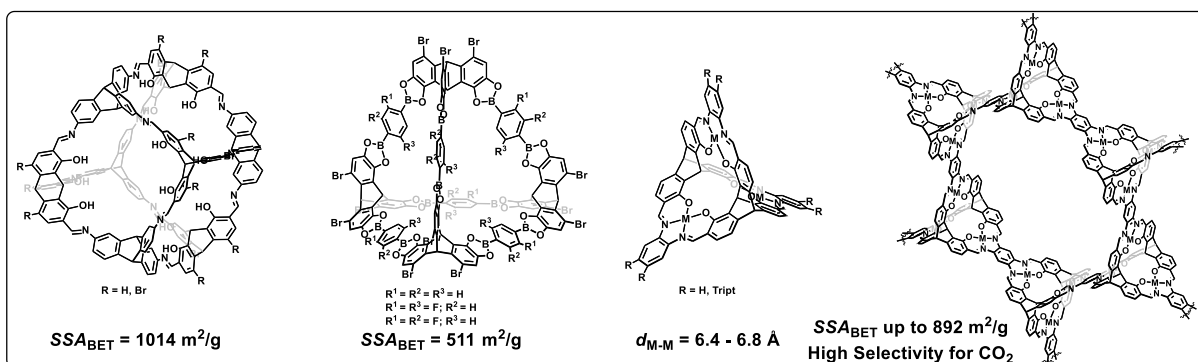
Abstract

This thesis deals with the synthesis and investigation of porous organic materials based on different 1,8,13-substituted triptycenes with several substitution patterns. Triptycenes themselves have proven their potential as molecular precursors for numerous porous materials such as shape-persistent organic cage compounds or porous network materials due to their rigid structure and the possibility of selective substitution.

The upscaling and optimization of the 10-step synthesis of a central triptycene trissalicylaldehyde gave access to its multi-gram scale production without tedious purification procedures. On this basis, cubic [4+4]-cage compounds with specific surface areas up to $SSA_{\text{BET}} = 1014 \text{ m}^2/\text{g}$ have been accessible, which is one of the highest values reported so far, for a porous material derived from discrete organic molecules in the amorphous state.

The condensation of triptycene trissalicylaldehyde with *ortho*-phenylene or triptycene diamine in the presence of metal salts led to a series of isostructural trinuclear metal complexes with Zn^{2+} -, Ni^{2+} -, Cu^{2+} -, Pd^{2+} - and Co^{3+} -centers. Detailed studies on the solid-state structures of these trinuclear complexes revealed metal-to-metal distances in the range of about 6.5 Å. Such distances should be ideal for cooperative interactions with small molecules such as carbon dioxide.

To incorporate the trinuclear metal arrangements into porous materials, metal-assisted salphene organic frameworks (short: MaSOFs) were synthesized. The resulting materials showed specific surface areas up to $SSA_{\text{BET}} = 890 \text{ m}^2/\text{g}$ and high Henry-selectivities up to $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 13$ for carbon dioxide over methane and $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 70$ of carbon dioxide over nitrogen, which shows the potential applicability of the MaSOFs for the separation of gas mixtures.



Furthermore, first steps towards the stabilization of imine cage compounds have been made. Studies on corresponding model compounds led to a series of fluorescent BF_2 -complexes (Φ up to 37%) with large Stokes-shifts and mechanochromic behavior in the solid state. Moreover, by derivatization of a 1,8,13-trimethoxytriptycene, a molecular building block for a series of tetrahedral boronic ester cage compounds was synthesized. The resulting cages showed specific surface areas up to $SSA_{\text{BET}} = 890 \text{ m}^2/\text{g}$ and different substitution patterns.

Inhaltsverzeichnis

I	<i>Theoretischer Teil</i>	I
1.	Einleitung	1
1.1	Porosität.....	1
1.2	Poröse Gerüstverbindungen.....	1
1.2.1	Zeolithe.....	1
1.2.2	Koordinationspolymere und Metall-organische Netzwerkverbindungen.....	3
1.2.3	Kovalent-organische Netzwerkverbindungen	8
1.2.4	Poröse amorphe Polymere	12
1.3	Auf diskreten Molekülen basierende poröse Materialien.....	15
1.3.1	Extrinsische vs. intrinsische Porosität	16
1.3.2	Extrinsisch poröse Materialien	17
1.3.3	Intrinsisch poröse Materialien	18
1.3.3.1	Organische Moleküle mit intrinsischer Mikroporosität.....	19
1.3.3.2	Metall-organische Polyeder	20
1.3.3.3	Organische Käfigverbindungen	21
2.	Zielsetzung	27
3.	Ergebnisse und Diskussion	29
3.1	Ein Triptycentrissalicylaldehyd als zentraler Baustein für poröse Materialien.....	29
3.1.1	Triptycylen und dessen Derivatisierung	29
3.1.2	Die Synthese des 1,8,13-Trihydroxytriptycens im großen Maßstab	30
3.2	Kubusartige [4+4]-Käfigverbindungen	33
3.2.1	Synthese einer peripher unsubstituierten [4+4]-Käfigverbindung	33
3.2.2	Synthese einer zwölfmal bromierten [4+4]-Käfigverbindung.....	39
3.2.3	Exkurs: Physikalisch-chemische Grundlagen der Analyse poröser Materialien.....	42
3.2.3.1	Adsorption und Isothermen	42
3.2.3.2	Die Theorien nach Langmuir sowie Brunauer, Emmett und Teller	44
3.2.3.3	Bestimmung von Mikroporenvolumen und -oberfläche mittels <i>t</i> -Plot-Methode	49

3.2.3.4	DFT-Methoden zur Bestimmung von Porengrößenverteilungen	50
3.2.3.5	Selektivitäten von Gaspaaren aus Einzelgasisothermen.....	51
3.2.3.6	Bestimmung von Adsorptionswärmen	53
3.2.4	Gassorptionseigenschaften der [4+4]-Käfigverbindungen.....	53
3.2.5	Zusammenfassung	58
3.3	Auf dem Weg zur Stabilisierung organischer Käfigverbindungen	59
3.3.1	Die Pictet-Spengler-Reaktion.....	59
3.3.1.1	Optimierung der Reaktionsbedingungen und mechanistische Betrachtungen	60
3.3.1.2	Exkurs: Fluoreszierende BF ₂ -Komplexe	64
3.3.1.3	Herstellung π -expandierter Liganden und deren Borochinol-Komplexe	66
3.3.1.4	Struktur der π -expandierten Liganden und deren Borochinol-Komplexe in Lösung und im Festkörper.....	67
3.3.1.5	Zweifache Ligandensysteme auf Basis von Bisaldehyden.....	73
3.3.1.6	Ein zweifacher BF ₂ -Komplex mit Dithienodiazaanthracenrückgrat	77
3.3.1.7	Optische Eigenschaften der π -expandierten Liganden und deren Borochinol-Komplexe in Lösung und im Festkörper	80
3.3.1.8	DFT-Berechnungen zu den untersuchten Borochinolkomplexen.....	88
3.3.1.9	Untersuchungen der thermischen Cyclisierung von Liganden mit 7,9-Dimethoxyphenanthridin-Substrukturen.....	89
3.3.1.10	Die Pictet-Spengler-Reaktion an organischen Käfigverbindungen.....	94
3.3.2	Die direkte Oxidation von Iminen zu Amiden mittels Pinnick-Oxidation.....	101
3.3.3	Zusammenfassung	106
3.4	Fluorierte tetraedrische [4+6]-Boronsäureesterkäfige.....	107
3.4.1	Synthese eines 1,2,7,8,13,14-Hexahydroxytriptycens.....	107
3.4.2	Herstellung von 1,4-Phenyldiboronsäuren mit variierender Fluorsubstitution	110
3.4.3	Synthese und Charakterisierung der tetraedrischen [4+6]-Boronesterkäfigen.....	111
3.4.4	Festkörperstrukturen zweier tetraedrischer Käfigverbindungen	115
3.4.5	Gassorptionseigenschaften der [4+6]-Boronsäureester-Tetraeder	117
3.4.6	Zusammenfassung	121

3.5	Triptycen-basierte Salphen-Materialien	122
3.5.1	Trinukleare [2+3]-Salphenkomplexe.....	124
3.5.1.1	Synthese trinuklearer [2+3]-Salphenkomplexe	124
3.5.1.2	Triptycenylen-funktionalisierte [2+3]-Salphenkomplexe	130
3.5.1.3	Festkörperstrukturen der [2+3]-Komplexe	135
3.5.1.4	Optische Eigenschaften der [2+3]-Komplexe	147
3.5.2	Metall-assistierte Salphen-organische Netzwerkverbindungen.....	150
3.5.2.1	Systematische Untersuchungen der Netzwerkbildung	152
3.5.2.2	Herstellung isostruktureller Netzwerkverbindungen	161
3.5.3	Gassorptionseigenschaften der Salphen-Materialien im Vergleich.....	171
3.5.4	Zusammenfassung	185
4.	Zusammenfassung.....	186
II	<i>Experimenteller Teil / Experimental Section</i>.....	189
1.	General Remarks	189
1.1	Solvents	193
1.2	Chemicals and Reagents.....	194
1.3	Gases for Gas Sorption Measurements.....	196
1.4	Activation Procedures prior to Gas Sorption Measurements	197
1.5	General Procedures.....	197
1.6	Screenings.....	200
2.	Syntheses	202
2.1	Compounds of Chapter 3.1	202
2.2	Compounds of Chapter 3.2.....	207
2.3	Compounds of Chapter 3.3.....	211
2.4	Compounds of Chapter 3.4.....	250
2.5	Compounds of Chapter 3.5.....	258
III	<i>Literaturverzeichnis</i>	273
IV	<i>Anhang</i>	303

1.	NMR-Spektren	303
2.	IR-Spektren	333
3.	Kristallstrukturdaten	335
4.	Gassorptionsdaten	355
5.	Röntgen-Pulverdiffraktogramme	361
6.	Thermogravimetrische Analysen	362
7.	Abkürzungsverzeichnis	363
	<i>Danksagung</i>	<i>369</i>

I Theoretischer Teil

1. Einleitung

1.1 Porosität

Poröse Strukturen finden sich in den verschiedensten Bereichen des alltäglichen Lebens. Menschliche Knochen sind porös und die Vergrößerung der Knochenporosität (Osteoporose) ist die häufigste Knochenerkrankung im höheren Alter.^[1] Gebäude werden häufig mit porösen Bauschäumen isoliert^[2] und die Porosität von Gesteinen ist eine der wichtigsten Kenngrößen in der Geologie.^[3] Die internationale Vereinigung für reine und angewandte Chemie (engl.: *International Union of Pure and Applied Chemistry*; kurz: IUPAC) definiert *Porosität* als „*Verhältnis des gesamten Porenvolumens zum scheinbaren äußeren Gesamtvolumen eines Körpers*“.^[4] Poröse Materialien finden sich in der Natur (siehe Kapitel 1.2) oder lassen sich synthetisch herstellen. Präparativ besteht die Möglichkeit, die Größe von Poren im Nanometer-Bereich zu kontrollieren.^[5] Aufgrund des daraus entstehenden Anwendungspotentials gilt die Erforschung und Herstellung künstlicher poröser Materialien als attraktives Forschungsfeld. Zur Einteilung solcher Materialien definierte die IUPAC im Jahre 1985 folgende Klassen:^[6]

- *Makroporöse Materialien* besitzen Poren größer 50 nm im Durchmesser
- *Mesoporöse Materialien* weisen Poren zwischen 2 und 50 nm im Durchmesser auf
- *Mikroporöse Materialien* zeigen Porendurchmesser kleiner als 2 nm

Mikroporöse Materialien können aufgrund der Größenordnung ihrer Poren besonders gut mit einer Vielzahl verschiedenster Moleküle wechselwirken und finden deswegen Anwendung in Feldern wie der heterogenen Katalyse,^[7] der Gastrennung oder -speicherung^[7b,8] oder der organischen Elektronik.^[9]

Im Folgenden sollen die verschiedenen Klassen mikroporöser Materialien detaillierter diskutiert werden. Materialien wie Aktivkohlen^[10] oder Polysilicate (z.B.: *Santa Barbara Amorphous*; kurz: SBA; *Mobil Crystalline Materials*; kurz: MCM)^[11] werden nicht im Detail diskutiert, da deren Porengrößen je nach Herstellung hauptsächlich im Bereich mesoporöser Materialien (2-50 nm) zu finden sind.^[12]

1.2 Poröse Gerüstverbindungen

1.2.1 Zeolithe

Der schwedische Mineraloge Axel F. Cronstedt beobachtete 1756 eine Dampfentwicklung beim Erhitzen von Stilbit (auch Blätterzeolith genannt) und fand somit indirekt den Beweis, dass dieses porös ist.^[13] Aufgrund dieser Beobachtung prägte er den Namen „Zeolithe“ (frei übersetzt aus dem

Griechischen: „siedender Stein“) und legte den Grundstein für die Erforschung solcher Materialien. Bis zum 18. Januar 2018 wurden 235 dieser Alumosilikat-Netzwerke von der internationalen Zeolith-Vereinigung (engl.: *International Zeolite Association*; kurz: IZA) anerkannt; wovon etwa drei viertel künstlich hergestellt wurden.^[14]

Die allgemeine Zusammensetzung von Zeolithen ist durch $M^{n+}_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot z H_2O$ beschrieben.^[15] Bei den Metallkationen M^{n+} handelt es sich in der Regel um Alkali- oder Erdalkalimetallionen; n kann somit entweder 1 oder 2 einnehmen. Diese Kationen sind nicht an den kristallinen Gitterstrukturen der Zeolith-Netzwerke beteiligt, sondern befinden sich in deren Hohlräumen als Gegenionen zum Ausgleich der negativ geladenen AlO_4^- -Tetraedereinheiten. Die rein elektrostatische Wechselwirkung zwischen den M^{n+} -Kationen und dem kristallinen Gitter führt zu einer hohen Ionenbeweglichkeit und deren einfache Austauschbarkeit ist die Grundlage für die Verwendung von Zeolithen als Ionentauscher.^[16] Der Faktor z beschreibt die Anzahl der im kristallinen Gitter adsorbierten Wassermoleküle, welche meist durch Erhitzen ohne Zusammenbruch der Gitterstruktur desorbiert werden können (vgl. Beobachtung von Cronstedt). y beschreibt den Gehalt an „SiO₂“ in der Elementarzelle.

Löwenstein postulierte 1954, dass Al-O-Al-Bindungen aufgrund der dritten Regel nach Pauling durch elektrostatische Abstoßungen instabil sind.^[17] Um solche Bindungsmotive zu verhindern, muss das molare Verhältnis von SiO₂ zu AlO₂ y/x größer 1 sein.

Aufgrund der oft inhomogenen Zusammensetzung von natürlichen Zeolithen durch Co-Kristallisation mit anderen Mineralien sind besonders künstlich hergestellte Strukturen von industriellem Interesse. Zu erwähnen ist hier beispielsweise das Zeolith Y ($Na_{56}[(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}] \cdot 250 H_2O$), dessen Struktur der des natürlich vorkommenden Faujasits entspricht (Abbildung 1a).^[18] Zeolith Y findet großtechnisch als Katalysator im „*Fluid Catalytic*

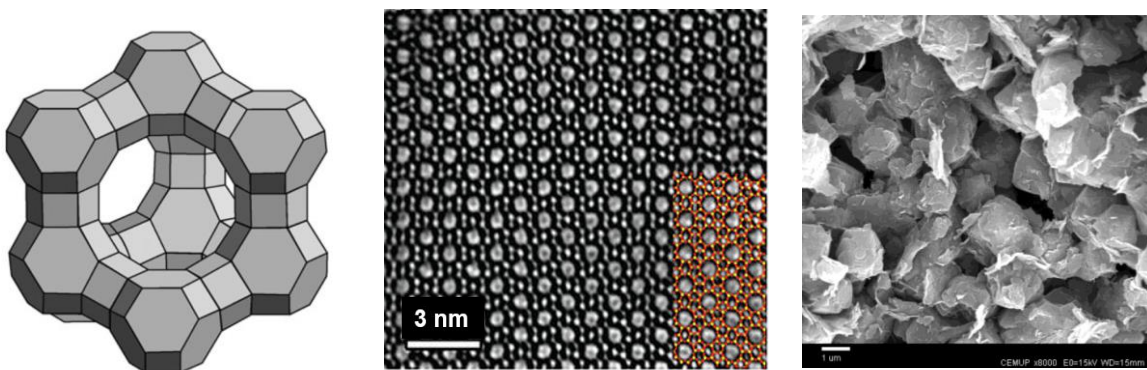


Abbildung 1: a) Schematische Darstellung von Zeolith Y (Faujasit). Abbildung entnommen aus Ref. [19]; mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry. b) Hochauflöstes TEM-Bild einer ZSM-5 (oder MFI)-Nanoschicht modifiziert aus Ref. [20] publiziert über die Macmillan Publishers Limited unter einer Creative Commons 4.0 Lizenz. c) SEM-Aufnahme von Zeolith 13X. Abbildung entnommen aus Ref. [21] mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society.

Cracking“-Verfahren (kurz: FCC-Verfahren)^[22] und dem Hydrosplatt-Verfahren (engl: *Hydrocracking*)^[23] in der Petrochemie Anwendung. Das Zeolith ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-5; $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ mit $0 < n < 27$; auch MFI von ZSM-Five benannt; Abbildung 1b) der Firma Mobil Oil^[24] wird zur Isomerisierung von *ortho*- oder *meta*- zu *para*-Xylol verwendet.^[25] Hier werden die Acidität der Netzwerkverbindung und die unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten der Xylolisomere durch die poröse Struktur ausgenutzt.

Zeolith 13X (Porengröße 1 nm) gilt als Maßstab für Materialien zur selektiven Kohlenstoffdioxid-Sorption (Abbildung 1c).^[21,26] Es besitzt aufgrund großer isosterischer Adsorptionswärmen für Kohlenstoffdioxid ($Q_{\text{st CO}_2} = 44\text{-}54 \text{ kJ/mol}$) eine Selektivität von $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 103$ für Kohlenstoffdioxid über Methan und $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 420$ für Kohlenstoffdioxid über Stickstoff und sorbiert 7.37 mmol/g (32.3 Gew.-%) CO_2 bei 298 K und 32 bar.^[21,27]

1.2.2 Koordinationspolymere und Metall-organische Netzwerkverbindungen

Neben den „rein anorganischen“ Zeolithen existieren Verbindungsklassen die sowohl anorganische als auch organische Komponenten beinhalten. Hierzu zählen die sogenannten Koordinationspolymere. Diese sind Polymere, deren (formale) Monomere aus Koordinationskomplexen bestehen.^[28] Zum Aufbau solcher Strukturen müssen die verwendeten organischen Liganden (wie z. B. Cyano-, Phosphat-, Pyridyl- und Carboxylatliganden) dazu befähigt sein, mehr als ein Metallzentrum koordinativ zu binden. Bilden die entstehenden Netzwerkverbindungen ein kristallines und poröses Material aus, so spricht man von Metall-organischen Netzwerkverbindungen oder kurz MOFs (engl.: *metal organic framework*).^[28a]

Bereits 1959 kristallisierten Saito und Mitarbeiter Kupfer(I)-Zentren mit verschiedenen Dicyanoalkanen und erhielten je nach Kettenlänge eindimensionale Ketten, zweidimensionale Schichtstrukturen oder dreidimensionale Netzwerke durch die Ausbildung von koordinativen Bindungen.^[29] Hoskins und Robson nutzten das gleiche Bindungsmotiv zur Ausbildung eines Koordinationsnetzwerks und präsentierten 1989 ein auf 4,4',4'',4'''-Tetracyanotetraphenylmethan basierendes Netzwerk mit Kupfer(I)-Zentren.^[30] Sie erhielten eine nicht-interpenetrierende dreidimensionale Struktur und die Austauschbarkeit der als Gegenionen eingesetzten BF_4 -Anionen gegen bspw. PF_6^- kann als erstes Indiz für eine poröse Struktur gedeutet werden. Diese herausragende Eigenschaft ermutigte die Forscher der damaligen Zeit zur Untersuchung einer Vielzahl verschiedenster Netzwerkverbindungen^[31] und erste katalytische Prozesse mit einem Koordinationspolymer als heterogenem Katalysator wurden entwickelt.^[32] Yaghi *et al.* prägten 1995 den Begriff „MOF“^[33] und berichteten 1998 mit MOF-2 (Abbildung 2a) die erste Netzwerkverbindung, deren permanent poröser Charakter mittels Gassorptionsanalytik bewiesen werden konnte.^[34] MOF-2 enthält Zink-Zentren, die über Terephthalate (**1**) verbrückt sind. Das

durch langsame Kristallisation hergestellte Material zeigte spezifische Oberflächen von $SO_{\text{Langmuir}} = 270\text{-}310 \text{ m}^2/\text{g}$ (nach dem Langmuir-Modell berechnet) und läutete eine neue Ära auf dem Gebiet poröser Materialien ein. Als weiterer Meilenstein unter den porösen Materialien wird MOF-5 angesehen (Abbildung 2b).^[35] Dessen Zinkoxid-Cluster sind analog zu MOF-2 über Terephthalate verknüpft. Aufgrund der optimierten Koordinationsgeometrie an den Verknüpfungsstellen ergibt sich jedoch in diesem Fall ein dreidimensionales kubisches System (Abbildung 2b), welches eine spezifische Oberfläche von $SO_{\text{Langmuir}} = 2700 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist. Motiviert durch diese Pionierleistungen entwickelten Forscher hochporöse Netzwerk-Verbindungen mit spezifischen Oberflächen größer als $5000 \text{ m}^2/\text{g}$,^[36] was in NU-110 (*North-Western-University*) und dessen spezifischen Oberfläche von $SO_{\text{BET}} = 7140 \text{ m}^2/\text{g}$ (berechnet nach dem BET-Modell) gipfelte (Abbildung 2c).^[37] Es ist zu erwähnen, dass die Modelle zur Berechnung von spezifischen Oberflächen bei Materialien mit solch hohen Oberflächen und mesoporösen Anteilen an die Grenze ihrer Gültigkeit stoßen und die erzielten Werte kritisch diskutiert werden müssen.^[38]

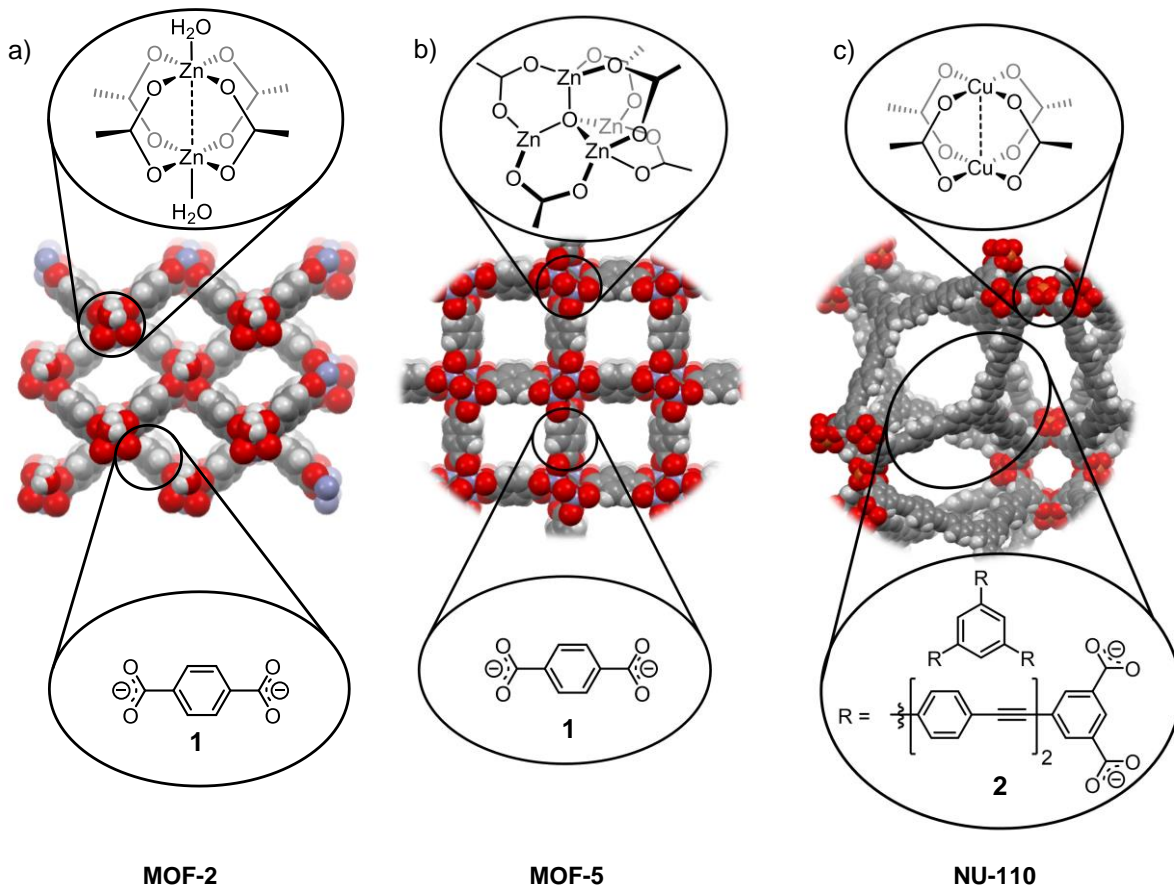


Abbildung 2: Kalottenmodelle^[39] von Ausschnitten der kristallinen Packungen von: a) MOF-2 mit Blick entlang der kristallographischen c-Achse. b) MOF-5 mit Blick entlang der kristallographischen a-Achse. c) NU-110. Die verwendeten organischen Linkermoleküle, sowie der verknüpfenden Metallzentren sind als Strukturformeln hervorgehoben. Farben: Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot; Zink: violett; Wasserstoff: weiß.

Die stetige Entwicklung neuer Metall-organischen Netzwerkverbindungen ist vor allem durch die Variationsbreite der organischen Linkermoleküle (siehe z. B.: Hexacarboxylat **2** als Baustein für NU-110 in Abbildung 2c) zu erklären. So zeigten Arbeiten am MOF-74, dass sich eine Serie von MOFs mit gleicher struktureller Topologie (IR-MOF-74-M genannt; IR: *isorecticular*;¹ M als Index für das jeweilige Metallzentrum) durch systematische Modifikation der organischen Linkermoleküle herstellen lässt und so z. B. die Porendurchmesser oder, durch Funktionalisierung mit polaren Seitengruppen, die Affinität gegenüber Biomolekülen steuern lässt.^[40]

Neben interessanten Eigenschaften bezüglich der Stickstoffsorption eignen sich MOFs auch als potentielle Kandidaten zur Speicherung anderer (klimarelevanter) Gase. Die als Alternative zu fossilen Energieträgern angesehene Brennstoffzellentechnik verlangt nach Speichermedien für große Mengen Wasserstoff.^[41] Kryogene Bedingungen (77 K) sind hierbei zwar nicht von praktischer Bedeutung, dennoch können die so experimentell bestimmten Werte als Richtwerte für die Entwicklung neuartiger Wasserstoffspeicher angesehen werden. Unter Atmosphärendruck (1 bar) gilt das PCN-12 (PCN: *porous coordination network*), mit einer Gesamtaufnahme von 3.05 Gew.-% bei 77 K, als Richtwertmaterial.^[42] Die größte je gemessene Menge an gespeichertem Wasserstoff zeigte MOF-210 mit 15.0 Gew.-% (176 mg/g, bei 77 K und 80 bar).^[36b] MOF-210 und NU-100 sorbieren zudem 232-248 Gew.-% Kohlenstoffdioxid bei 298 K und 40 bzw. 50 bar^[36b,c] und erweisen sich somit als geeignete CO₂-Speichermedien.

In Zeiten des Klimawandels ist nicht nur die simple Speicherung von Kohlenstoffdioxid, sondern vielmehr dessen selektive Entfernung aus Gasgemischen von globalem Interesse.^[43] Der Anstieg der Kohlenstoffdioxidkonzentration in der Luft von 280 ppm vor der Industrialisierung auf etwa 500 ppm im Jahre 2015 wird gemeinhin als ein Grund des für die globale Erwärmung verantwortlichen Treibhauseffekts angesehen.^[42b,43-44]

Prozesse, die auf der Verbrennung fossiler Brennstoffe basieren, bieten prinzipiell drei Möglichkeiten die CO₂-Emission zu verringern. Die gängigste Methode ist die Reinigung der Rauchgase nach dem Verbrennungsvorgang (engl.: *post-combustion*). Alternativ kann Kohlenstoffdioxid auch vor der Verbrennung aus dem Rauchgas entfernt werden (engl.: *pre-combustion*) und das mit Wasserstoff gesättigte, gereinigte Gasgemisch wird unter Energiegewinnung verbrannt. Außerdem besteht die Möglichkeit, vollständige Verbrennungen durch Zugabe reinen Sauerstoffs zu gewährleisten (engl.: *oxy-fuel combustion*).^[43]

CO₂ besitzt aufgrund seiner Molekülgeometrie kein Dipolmoment, ist jedoch durch ein hohes intrinsisches Quadrupolmoment (Tabelle 1) polarisierbar. Dies lässt sich ausnutzen, indem poröse Materialien mit Funktionalitäten ausgestattet werden, die in der Lage sind, Polarisierungen hervorzurufen. Solche Materialien eignen sich somit für die selektive Sorption von CO₂.^[42b]

¹ Bedeutung: Von gleicher Struktur und Topologie.

Tabelle 1: Physikalische Parameter ausgewählter Gase.^[43,45]

Molekül	Kinetischer Durchmesser (Å)	Polarisierbarkeit ($10^{-25} \cdot \text{cm}^3$)	Dipolmoment ($10^{-19} \cdot \text{esE}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Quadrupolmoment ($10^{-27} \cdot \text{esE}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
H ₂	2.89	8.04	0	6.62
N ₂	3.64	17.4	0	15.2
O ₂	3.46	15.8	0	3.9
CO	3.76	19.5	1.10	25.0
NO	3.49	17.0	1.59	-
H ₂ O	2.65	14.5	18.5	-
H ₂ S	3.60	37.8	9.78	-
CO ₂	3.30	29.1	0	43.0
CH ₄	3.76	25.9	0	0
C ₂ H ₂	3.30	33.3-39.3	0	-
C ₂ H ₄	4.16	52.5	0	1.5
C ₂ H ₆	4.40	44.3-44.7	0	0.65
SF ₆	5.13	65.4	0	0
NO ₂ /N ₂ O ₄	-	30.2	0	-

Außer diverser porenmodifizierter Netzwerke,^[46] zeigten besonders MOFs mit offenen Koordinationsstellen^[47] hohe Selektivitäten von Kohlenstoffdioxid gegenüber Gasen wie Methan oder Stickstoff.^[48] Als Prototypen dieser Klasse von Netzwerkverbindungen gelten das HKUST-1^[49] (*Hong Kong University of Science and Technology*),² sowie das MOF-74.³ HKUST-1 wurde unter solvothermalen Bedingungen aus Kupfernitrat und Trimesinsäure hergestellt. Das Festkörpermaterial zeigt ein dreidimensionales System verbundener Poren und besitzt an den Kupferzentren, analog zu NU110, axiale Wasserliganden, die unter thermischer Aktivierung je eine Koordinationsstelle im porösen Netzwerk freigeben (Abbildung 3a). Die dadurch mögliche Wechselwirkung von Kohlenstoffdioxid mit dem vakanten d-Orbital an den Kupferzentren spiegelt sich in Adsorptionswärmern von bis zu 35 kJ/mol^[50] und einer Selektivität⁴ von Kohlenstoffdioxid über Stickstoff von $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 101$ wider.^[51] Diese Ergebnisse führten zur Herstellung von HKUST-1-Analoga, unter anderem mit Ru^{2+/3+}, Mo²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Fe^{2+/3+} und Cr²⁺ Zentren.^[52] In Abhängigkeit des Metallzentrums werden spezifische Oberflächen⁵ von $SO_{\text{BET}} = 0\text{-}2031 \text{ m}^2/\text{g}$ und Adsorptionseenthalpien von 25.6-36.8 kJ/mol für die Sorption von Kohlenstoffdioxid erreicht (für die Adsorptionseenthalpien gilt: Ni²⁺ > Ru^{2+/3+} < Cu²⁺ < Mo²⁺ ≈ Cr²⁺).^[52-53]

² Auch bekannt als Cu₃(BTC)₂. BTC: Benzoltricarboxylat.

³ Auch bekannt als: IR-MOF74 (siehe oben); M-MOF-74; CPO-27-M: *Coordination Polymer of Oslo* oder M₂dobdc: dobdc: 2,5-Dioxido-1,4-Benzoldicarboxylat (siehe Abbildung 3); M als Index für das jeweilige Metallzentrum.

⁴ Berechnet aus Einzelgasisothermen durch Division der adsorbierten Masse CO₂ bei 0.15 bar durch die adsorbierte Masse N₂ bei 0.75 bar.

⁵ Die spezifische Oberfläche von 0 m²/g bezieht sich auf übereinstimmende Berichte, wonach mittels Stickstoffsorption keine Porosität für die zink- und eisenhaltigen Netzwerke detektiert werden konnte.^[52-53]

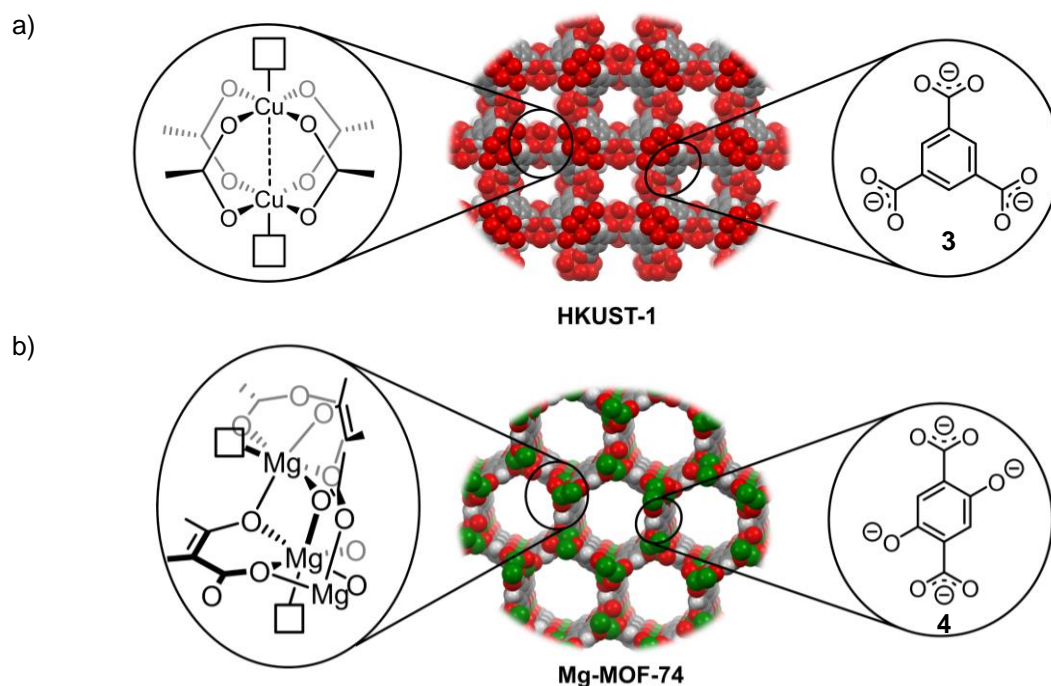


Abbildung 3: Kalottenmodelle von Ausschnitten der kristallinen Packung von: a) HKUST-1 mit Blick entlang der kristallographischen a-Achse, Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. b) Mg-MOF-74 mit Blick entlang der kristallographischen c-Achse. Koordinierte CO_2 -Moleküle sind nicht dargestellt um die (im aktivierten Material) freien Ligationsstellen (Quadrate) zu verdeutlichen. Die verwendeten organischen Linkermoleküle sowie die verknüpfenden Metallzentren sind als Strukturformeln hervorgehoben. Farben: Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot; Kupfer: braun; Magnesium: grün; Wasserstoff: weiß.

Eine starke Abhängigkeit der Gassorptionseigenschaften von MOFs mit offenen Koordinationsstellen von der Natur des Metallzentrums fand sich auch in der M-MOF-74-Serie ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$), die über die in Abbildung 3b gezeigten Dioxidobenzoldicarboxylate **4** verbrückt ist.^[54] Detaillierte Studien der Bindungsgeometrien der CO_2 -Moleküle mittels Neutronen-, Pulver- und Einkristallröntgendiffraktometrie belegen, dass sich diese nur minimal voneinander unterscheiden. Die Unterschiede bezüglich der Adsorptionseenthalpien und Selektivitäten sind somit primär auf die elektronischen Eigenschaften der Metallzentren zurückzuführen. Innerhalb dieser Reihe erwies sich das Mg-MOF-74 (Abbildung 3b) mit einer Kapazität von 37.8 Gew.-%^[55] (bei 1 bar und 298 K) und einer Adsorptionseenthalpie^[48a,56] von 39-47 kJ/mol⁶ als am besten zur Kohlenstoffdioxidsorption geeignet und besitzt folgerichtig die höchste Selektivität⁷ von Kohlenstoffdioxid über Stickstoff ($S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 148$, bei 333 K).^[57]

Studien an weiteren MOFs mit offenen Koordinationsstellen wie dem MIL-100^[58] oder MIL-101^[58] (MIL: *Matériaux de l'Institut Lavoisier*) bestätigten Adsorptionseenthalpien in der

⁶ Die starke Abweichung der Werte wird über die empfindliche Aktivierung und Behandlung von MOFs mit nicht gesättigten Koordinationsstellen erklärt.^[43]

⁷ Über die IAST-Methode berechnet.

Größenordnung einiger Amin-funktionalisierter MOFs^[59] mit Werten bis zu 96 kJ/mol, welche im Bereich starker Chemiesorption liegen.^[46f,60]

Eine weitere Klasse von MOFs stellen die sogenannten zeolithischen Imidazolat-Netzwerke (engl.: *zeolitic imidazolate frameworks*; kurz: ZIFs) dar.^[46n,61] ZIFs sind isomorph zu Zeolithen. Dies wird über tetraedrisch koordinierte Übergangsmetallionen hervorgerufen, deren Bindungssituation den Silicium- und Aluminiumtetraedern in Zeolithen ähnelt. ZIFs sind besonders aufgrund ihrer hohen thermischen (bis zu 550 °C) und chemischen Stabilität zu erwähnen und zeigten sich selbst in Wasser oder diversen organischen Lösungsmitteln bei Siedehitze als strukturstabil.^[61a,62]

Neben der Speicherung von Gasen oder der Trennung von Gasgemischen gelang es das mikrokristalline MOF-801^[63] zur Gewinnung von Wasser aus Luft mit geringer Luftfeuchtigkeit (<20%) einzusetzen.^[64] Eine Vorrichtung, welche das aus Fumarsäure und Zirkoniumoxid-Clustern aufgebaute Netzwerk zum Sammeln des in der Luft befindlichen Wassers nutzte, kann so, ohne externe Energiezufuhr, 2.8 L Wasser pro Kilogramm Netzwerkmaterial und Tag anhäufen und als zusätzliche Wasserquelle in feuchtigkeitsarmen Regionen dienen.

1.2.3 Kovalent-organische Netzwerkverbindungen

Auf der Suche nach neuartigen porösen Materialien präsentierte die Gruppe um Yaghi im Jahr 2005 das Konzept der kovalent-organischen Netzwerkverbindungen (engl.: *covalent organic frameworks*; kurz COFs).^[65] Entgegen den MOFs, welche über koordinative Bindungen zu Übergangsmetallzentren aufgebaut sind, bestehen COFs einzig aus kovalenten Bindungen leichter Elemente (z.B.: B, C, N, O). Allgemein stellen Kristallinität und die damit verbundene große dreidimensionale Ordnung eine Herausforderung in der Entwicklung poröser Materialien dar. Um hochkristalline kovalent verbundene Strukturen zu generieren sind zwei Kriterien zu erfüllen:

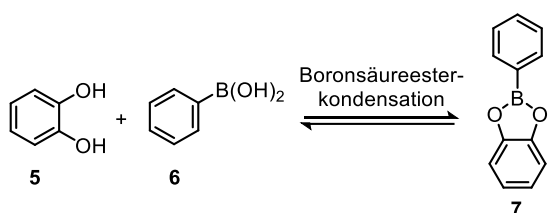
1. Eine intrinsische Rigidität der jeweiligen molekularen Bausteine wird benötigt, um definierte Molekülgeometrien zu erschaffen, die die rationale Entwicklung mehrdimensionaler Netzwerkverbindungen ermöglichen.

2. Die eingesetzten Reaktionstypen müssen über reversible Bindungsknüpfungen zu den thermodynamisch stabilsten Produkten (in diesem Fall den gewünschten Netzwerken) führen. Dies ermöglicht einen Selbstheilungsprozess von fehlgeknüpften Bindungsstellen während der Polymerisierung und sorgt über die Korrektur von Fehlstellen zu mehrdimensionalen Strukturen.

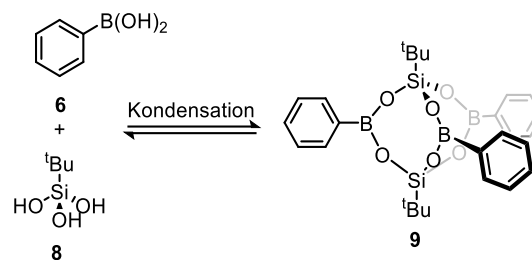
Dieses Konzept entspricht der von Jean-Marie Lehn eingeführten dynamisch kovalenten Chemie (allgemeiner als dynamisch kombinatorische Chemie bezeichnet; engl.: *dynamic covalent chemistry* oder *dynamic combinatorial chemistry*; kurz: DCC).^[66] Die Arbeiten von Yaghi und Mitarbeitern befassten sich mit der reversiblen Boronsäureesterkondensation sowie der

Selbstkondensation von Boronsäuren zu Boroxinen (siehe Abbildung 4) und führten zur Ausbildung von COF-1 und COF-5.^[65a] Schon diese frühen Studien ergaben Materialien mit permanenter Porosität ($SO_{\text{BET}} = 711 \text{ m}^2/\text{g}$ (COF-1) und $SO_{\text{BET}} = 1590 \text{ m}^2/\text{g}$ (COF-5)) und pulverdiffraktometrische Untersuchungen (kurz: PXRD)⁸ bewiesen den kristallinen Charakter der gestaffelt (COF-1) bzw. ekliptisch (COF-5) angeordneten Schichtmaterialien.

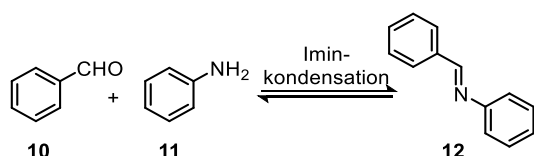
Zusätzlich zu den B-O-bindungsbildenden Reaktionen (hier ist zusätzlich die Reaktion zu Spiroboraten und mit Einschränkungen⁹ die Darstellung eines Borsilicat-COFs^[67] zu nennen)

B-O-Bindungsbildung:

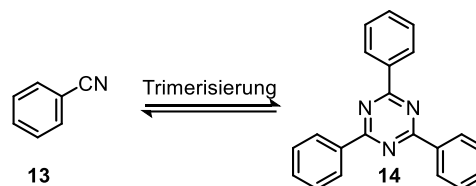
Boronsäureester,^[65a] Boroxin,^[65a] Spiroborat^[68]

B-O/Si-O-Bindungsbildung:

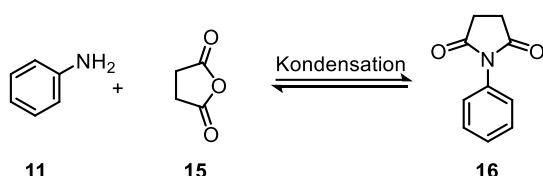
Borsilicat^[67]

C=N-Bindungsbildung:

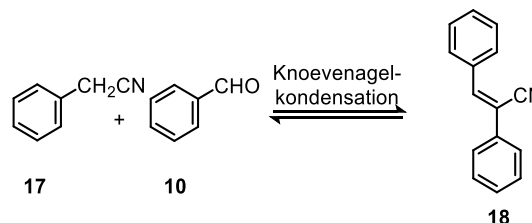
Imin,^[69] Hydraxon,^[70] Squarain^[71]

C=N_{Ar}-Bindungsbildung:

Triazin,^[72] Phenazin^[73]

C-N-Bindungsbildung:

Imid,^[74]β-Ketoenamin^[75]

C=C-Bindungsbildung:

Alken^[76]

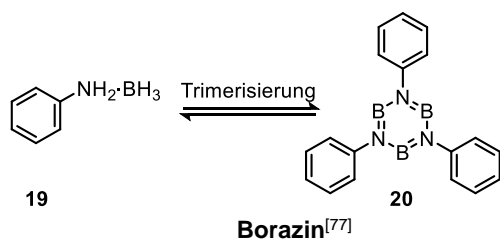
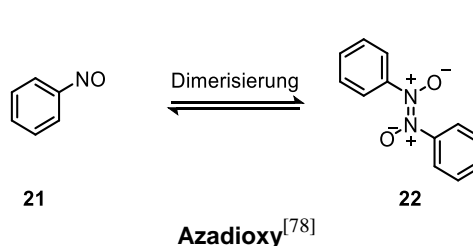
B=N-Bindungsbildung:**N=N-Bindungsbildung:**

Abbildung 4: Überblick über die in COF-Synthesen eingesetzten Reaktionstypen.^[65e]

⁸ Vom Englischen: *powder X-ray diffraction*.

⁹ Im vorliegenden Fall kam es zur Kondensation von Boronsäuren und einem Silantriol; es ist anzunehmen, dass sowohl B-O- als auch Si-O-bindungsbildende Reaktionen in der Synthese von COF-202 involviert waren.

wurden diverse andere reversible Reaktionen zur Bildung von kristallinen kovalent-organischen Netzwerkverbindungen verwendet. Eine Übersicht ist in Abbildung 4 gegeben. So wurden Kondensationsreaktionen zur Bildung verschiedener C-N-Bindungen eingesetzt.^[69,71,73-75] Des Weiteren wurden über Trimerisierungen verschiedener funktioneller Gruppen C-N-^[72] und B-N-Heteroaromaten^[77] gebildet und zur Herstellung von COFs verwendet. Zudem führten die Knoevenagel-Kondensation^[76] sowie die Dimerisierung von Nitrosоеinheiten zu kristallinen Netzwerkverbindungen.^[78]

Neben der Entwicklung neuer Synthesemethoden führte die rationale Synthese rigider Bausteinmoleküle zu Materialien mit herausragenden Eigenschaften. El-Kaderi und Mitarbeiter untersuchten die tetraedrischen Tetraphenylmethan- und Silan-basierten Boronsäuren **23** und **24**.^[65a,79] Durch deren Selbstkondensation konnten die Boroxinnetzwerke COF-102 und COF-103 hergestellt werden. Die Co-Kondensation von Silan **23** mit Triphenylentetraol **25** führte zu COF-105 und bei Umsetzung mit Boronsäure **24** zu COF-108 (Abbildung 5). Im Gegensatz zu den vorwiegend einkristallinen MOFs (vgl. Kapitel 1.2.2) werden von COFs mikrokristalline Feststoffe erhalten. Untersuchungen mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse sind aus diesem Grund nicht möglich.

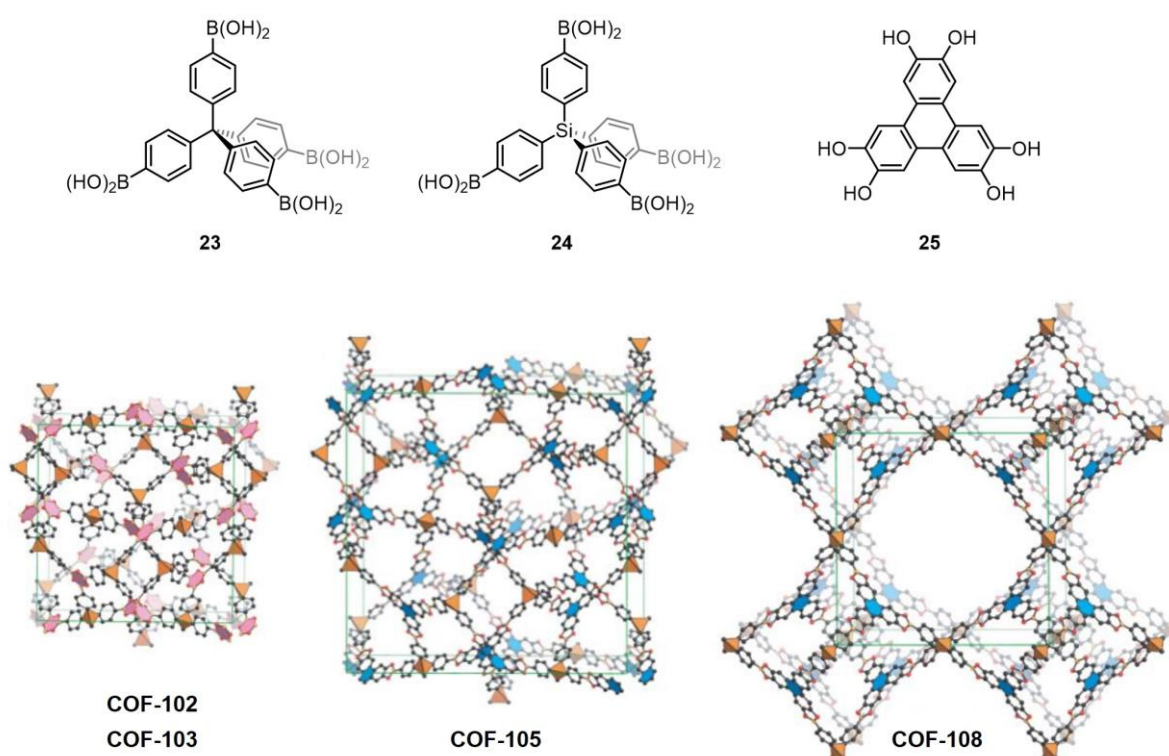


Abbildung 5: Oben: Struktur der zur Synthese von COF-102, 103, 105 und 108 eingesetzten Tektone **23-25**. Unten: Auf pulverdiffraktometrischen Untersuchungen und Modellrechnungen basierende Strukturmodelle von COF-102, 103, 105 und 108 (COF-102 ist dargestellt, COF-103 weist eine isomorphe Struktur mit zentralen Siliciumzentren auf). Dargestellt aus Ref. [79] mit Genehmigung der American Association for the Advancement of Science.

Vorschläge zu möglichen zwei- oder dreidimensionalen Strukturen werden durch den Vergleich von Pulverdiffraktogrammen mit berechneten Diffraktogrammen theoretisch modellierter Strukturen erstellt. Abbildung 5 zeigt die Strukturvorschläge der vier Netzwerkmaterialien. COF-102 und COF-103 weisen nahezu identische Pulverdiffraktogramme auf und lassen auf isostrukturelle Netzwerke schließen. Trotz der vergleichbaren Geometrie der eingesetzten Boronsäuren **23** und **24** zeigten die durch Co-Kondensation mit Tetraol **25** erhaltenen COFs strukturelle Unterschiede. Unter Annahme der erhaltenen dreidimensionalen Strukturen wurde für COF-108 eine Dichte von 0.17 g/cm^3 berechnet. Dies ist die bislang geringste Dichte eines kristallinen Materials (vgl. Dichte von Diamant: 3.50 g/cm^3)^[79] und deutlich niedriger als die von MOFs wie MOF-5 (0.59 g/cm^3)^[35] oder MOF-177 (0.42 g/cm^3)^[80]. Poröse Materialien mit geringen Dichten sind für großtechnische Anwendungen erstrebenswert, da so eine große Gasmenge in geringeren Massen gespeichert werden kann, was Transportkosten und -aufwand verringert. COF-103 erreichte die höchste bislang erzielte spezifische Oberfläche (erhalten durch Argonsorption bei 87 K) für ein kovalent-organisches Netzwerk mit $SO_{\text{BET}} = 4210 \text{ m}^2/\text{g}$ und zeigt somit vergleichbare Werte wie das MIL-101c ($SO_{\text{BET}} = 4230 \text{ m}^2/\text{g}$)^[58,81] Bio-MOF-100 ($SO_{\text{BET}} = 4300 \text{ m}^2/\text{g}$)^[82] oder UMCM-1 ($SO_{\text{BET}} = 4160 \text{ m}^2/\text{g}$; UMCM: *University of Michigan Crystalline Material*)^[83]

Ähnlich wie MOF-Materialien sind COFs in der Lage, Gase wie CO_2 selektiv zu binden.^[84] Das COF JLU2 (JLU: Jilin Universität) sorbiert 21.7 Gew.-% (273 K, 1 bar) mit einer Selektivität¹⁰ von $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 77$ gegenüber Stickstoff und besitzt dabei eine Adsorptionenthalpie von 31 kJ/mol .^[85] FCTF-1-600 (FCTF: *fluorinated covalent triazine framework*; zu deutsch: fluoriertes kovalentes Triazin Netzwerk) übertrifft die Kapazität von COF-JLU-2 und speichert 24.3 Gew.-% CO_2 bei 273 K und 1 bar, zudem konnten durch Durchbruchexperimente eine Selektivität von $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 152$ von CO_2 über Stickstoff erhalten werden.^[86] Im Gegensatz zu Selektivitätswerten aus Einzelgasanalysen (Henry-Selektivität, IAST-Methode usw.) liefert dieses Verfahren durch die Trennung eines Zweikomponentensystems anwendungsbezogenere Ergebnisse. In beiden Fällen konnten durch die Varianz der funktionellen Gruppen der Vorläufermoleküle Auswirkungen auf die Gassorptionseigenschaften des resultierenden Materials festgestellt werden.

COFs wurden außerdem als heterogene^[87] Photo-^[88] oder Elektrokatalysatoren^[89] sowie Protonen-^[90] oder Lochleiter verwendet.^[91] Die Yaghi-Gruppe präsentierte zudem mit COF-505 ein sogenanntes verwobenes Netzwerk.^[92] Sie kombinierten eine Templatsynthese^[93] mit den Prinzipien der COF-Herstellung und erhielten eine Netzwerkverbindung, die zusätzlich zu den kovalenten Bindungen noch mechanische Bindungen^[94] aufweist. Durch die reversible Fixierung und Lockerung dieser Bindungen ließ sich die Elastizität der Netzwerkverbindung steuern.

¹⁰ Bestimmt über die Analyse der Isothermensteigung bei niedrigen Drücken.

Eine synthetische Herausforderung auf dem Gebiet der kovalent-organischen Netzwerkverbindungen stellt weiterhin die Herstellung einkristalliner Materialien dar. Während die Strukturaufklärung bislang weitestgehend auf der Modellierung von möglichen Topologien und dem Abgleich mit gemessenen Pulverdiffraktogrammen basiert, sind nur wenige Einkristallröntgenstrukturanalysen von COFs bekannt. In zwei der drei beschriebenen Fälle konnten Festkörperstrukturen der Netzwerke durch Einkristall-zu-Einkristall-Transformationen von diskreten Molekülen durch Photodimerisierung von Anthracenen erhalten werden.^[95] Einzig Beaudoin *et al.* beschrieben direkte Synthesen dreidimensionaler Netzwerkverbindungen (NPN-1-3)¹¹ von welchen Kristalle mit geeigneter Größe für die Aufklärung mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten wurden (Abbildung 6).^[78a] Gassorptionsanalysen der so hergestellten Materialien konnten jedoch aufgrund der erfolglosen Aktivierung nicht unternommen werden.

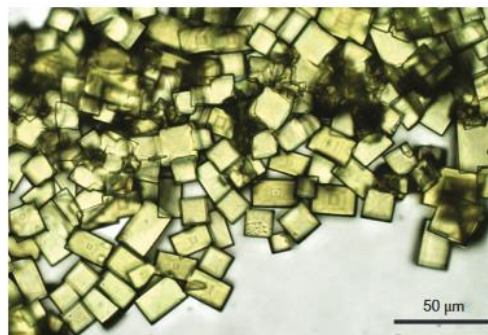


Abbildung 6: Lichtbildaufnahme der von Beaudoin *et al.* hergestellten Netzwerkverbindung NPN-1 mit freundlicher Genehmigung aus Ref. [64a].

Die Kombination aus Einkristallinität und optimierten Gassorptionseigenschaften stellt somit nach wie vor eine Herausforderung auf diesem Gebiet dar.

1.2.4 Poröse amorphe Polymere

Zeolithe, MOFs und COFs eint ihr kristalliner Charakter. Diverse Ansätze führten zusätzlich zu einer Klasse poröser Materialien, die als poröse amorphe Polymere zusammengefasst werden kann. Dazu zählen die porösen aromatischen Netzwerke (engl.: *porous aromatic frameworks*; kurz: PAFs), konjugierte mikroporöse Netzwerke (engl.: *conjugated microporous frameworks*; kurz: CMPs) oder Polymere mit intrinsischer Mikroporosität (engl.: *polymers of intrinsic microporosity*; kurz: PIMs).

PAFs (oft auch als PPNs; *porous polymer networks*; zu Deutsch: poröse Polymernetzwerke bezeichnet) sind organische Polymere, in denen aromatische Einheiten über irreversible Reaktionen miteinander verknüpft werden.^[96] Tetraphenylmethane der Form **26** (Abbildung 7) erwiesen sich als besonders geeignet zur Synthese solcher Netzwerke. Ein idealisiertes Netzwerk (frei von Fehlstellen) des Tetraphenylmethan-basierenden Netzwerks PPN-1^[97] ist in Abbildung 7 dargestellt. Beispielsweise konnte PAF-1 durch eine Yamamoto-artige^[98] Ullmann-Kreuzkupplung aus dem leicht zugänglichen Tetrakis-4-brom-phenylmethan^[99] hergestellt werden.^[100] PAF-1 besitzt eine spezifische Oberfläche von $SO_{\text{BET}} = 5600 \text{ m}^2/\text{g}$, was eine der höchsten gemessen

¹¹ NPN: *nitroso polymer networks*; zu deutsch: Nitroso Polymernetzwerk

Oberflächen zum damaligen Zeitpunkt (2009) darstellte. Ferner kann PAF-1 zur selektiven Sorption kleiner organischer Moleküle^[101] oder verschiedener Gase eingesetzt werden.^[102] Ben *et al.* modifizierten hierfür das PAF-1 durch Verkohlen bei 450 °C und erhielten ein poröses Material mit einer Selektivität¹² von Kohlenstoffdioxid über Stickstoff von $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 209$.^[103]

Zwar lassen sich die Gassorptionseigenschaften durch Variation der zentralen Kerneinheiten^[97,104] sowie der aromatischen Systeme^[105] verändern, jedoch verhindert der amorphe Charakter genauere strukturelle Aufklärungen.

Poröse amorphe Polymere, welche über konjugierte aromatische Systeme verfügen, lassen sich als CMPs zusammenfassen.^[106] Hierbei handelt es sich definitionsgemäß um Netzwerkmaterialien mit Rückgraten aus sp^2 - oder sp -hybridisierten Kohlenstoff- und Heteroatomen, für deren Herstellung sich beispielsweise Kreuzkupplungsreaktionen eignen. Cooper und Mitarbeiter nutzten Di- und Trialkine oder mehrfache Halogenide in Palladium-katalysierten Sonogashira-Hagihara-Kreuzkupplungsreaktionen^[107] und erhielten photolumineszente mikroporöse Materialien mit spezifischen Oberflächen von $SO_{\text{BET}} = 522\text{-}834 \text{ m}^2/\text{g}$.^[108] Die Funktionalisierung der Netzwerkbausteine führte zu einer Steuerung der spezifischen Oberfläche ($SO_{\text{BET}} = 522\text{-}1043 \text{ m}^2/\text{g}$) und der Affinität bezüglich CO_2 ($Q_{\text{st}} = 32.6 \text{ kJ/mol}$).^[109]

Die Gruppe um Jiang bediente sich C-N-Bindungs-bildenden Reaktionen wie der Kondensation von *ortho*-Phenylendiaminen und *ortho*-Chinonen.^[110] Das in Abbildung 7 skizzierte Aza-CMP erwies sich mit $SO_{\text{BET}} = 1227 \text{ m}^2/\text{g}$ als porös. Außerdem besitzt das Festkörpermaterial eine hohe elektrische Kapazität sowie hohe Energie- und Leistungsdichten, welche dessen Verwendung als Superkondensatoren ermöglichen.

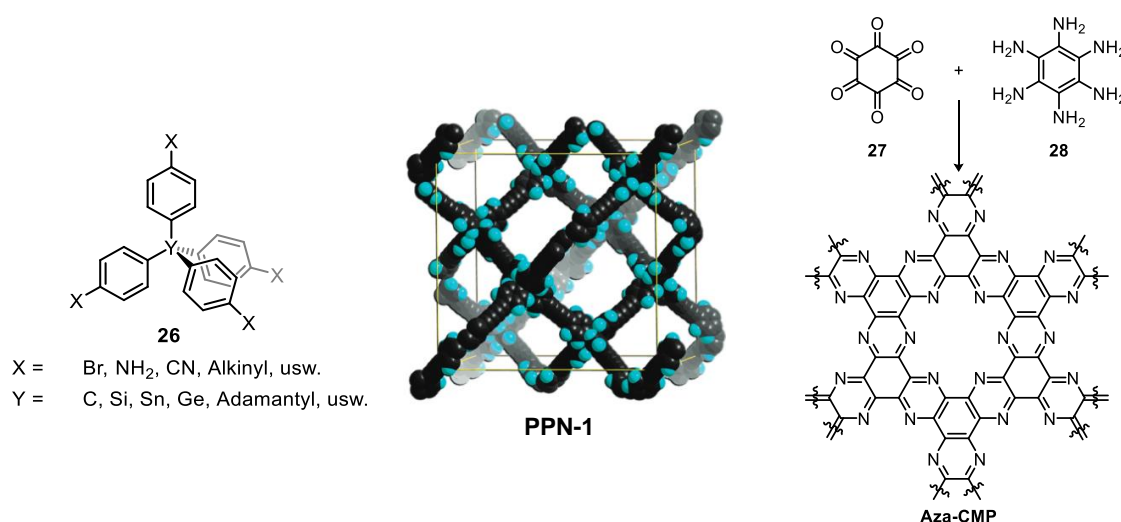


Abbildung 7: Links: Schematische Darstellung von tetraedrischen Molekülen zur PAF-Synthese. Mitte: Idealisiertes Strukturmodell von PPN-1. Abbildung entnommen aus Ref. [97] mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society. Rechts: Schematische Darstellung der Synthese von Aza-CMP.

¹² Bestimmt über die IAST-Methode.

Jiang und Mitarbeiter stellten Netzwerkverbindungen (Abbildung 8) durch Yamamoto-Kupplung des Tetrabromids **29** her.^[111] Interessanterweise variierten die spezifischen Oberflächen stark mit der Reaktionszeit von $SO_{\text{BET}} = 753 \text{ m}^2/\text{g}$ (nach 2 h) bis $SO_{\text{BET}} = 1665 \text{ m}^2/\text{g}$ (nach 72 h). In Lösung fluoreszierten die Netzwerke mit Quantenausbeuten von bis zu $\Phi = 40\%$ (in THF) mit gelber Farbe (siehe Abbildung 8). Solche Materialien besitzen aufgrund ihrer porösen Struktur eine große Phasengrenze in Mischphasenmaterialien.^[112] Auf diesem Prinzip basierend wurde das aus den molekularen Bausteinen **30** und **31** hergestellte PP-CMP als Lichtsammelkomplex verwendet. So PP-CMP zeigte eine Abhängigkeit der emittierten Wellenlängen zur Konzentration an, in der porösen Struktur befindlichem, Cumarin 6 (**32**) (Abbildung 8). CMPs finden zudem diverse weitere Anwendungen^[113] wie beispielsweise als Chemosensoren^[114] oder optoelektronische Materialien.^[111-112,114c,115]

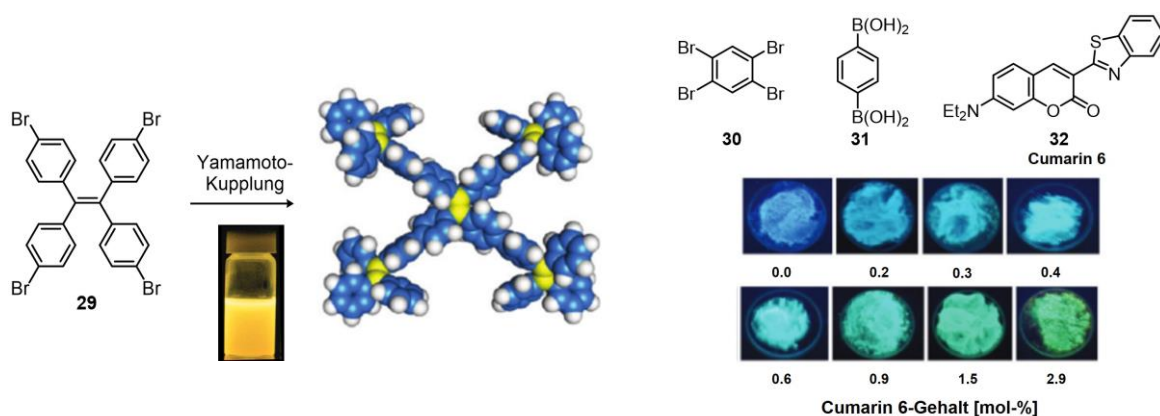


Abbildung 8: Links: Strukturformel des molekularen Bausteins **29** und ein Ausschnitt einer idealisierten modellierten dreidimensionalen Struktur einer korrespondierenden Netzwerkverbindung mit freundlicher Genehmigung aus Ref. [111]. Rechts: Strukturformel der molekularen Bausteine **30** und **31** sowie des Fluoreszenz-Farbstoffes Cumarin 6 (**32**). Rechts unten: Lichtbildaufnahmen des PP-CMP mit unterschiedlichem Cumarin 6-Gehalt unter UV-Licht-Bestrahlung. Modifiziert dargestellt aus Ref. [116] mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society.

Alle bislang diskutierten Materialien teilen eine gemeinsame Eigenschaft: Ihre porösen Strukturen werden durch zwei- oder dreidimensionale Netzwerke und den daraus resultierenden Poren aufgebaut. Im Gegensatz dazu stehen die sogenannten PIMs.^[117]

Hierbei handelt es sich um Polymere, deren Porosität nicht auf Netzwerkstrukturen sondern auf ineffizienter Packung von einzelnen Polymersträngen beruht. Grundvoraussetzungen dafür sind eine Verdrillung der Polymerketten und eine Rigidität am Polymerrückgrat um nicht kollabierende Hohlräume zu erschaffen (Abbildung 9). Gewinkelte Moleküle wie Spirobisindan **34**, Spirobisfluorene,^[117c] Bisnaphthaline,^[118] 9,10-Ethanoanthracene,^[119] Triptycene^[120] oder die Träger'sche Base^[121] erwiesen sich als besonders geeignet, da die Verdrillung der Polymerketten durch die inhärent gewinkelte Struktur der Vorläufermoleküle hervorgerufen wird. So hergestellte Strukturen erreichen spezifische Oberflächen von $SO_{\text{BET}} = 500\text{-}1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[117b] und wurden hinsichtlich ihrer Eigenschaften bezüglich der Gasseparation^[122] und -speicherung^[120,123]

untersucht. Zusätzlich sind diese Polymere löslich und können zu Filmen prozessiert werden. Diese eignen sich beispielsweise zum Entfernen von Phenolen aus wässriger Lösung und könnten zur Wasseraufbereitung eingesetzt werden.^[118-119,124]

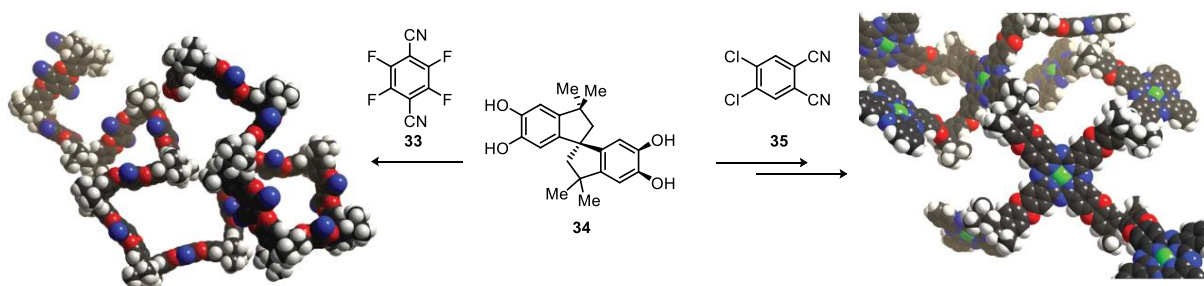


Abbildung 9: Strukturen von Spirobisindan **34** und der zur Herstellung von PIMs verwendeten Moleküle **33** und **35**, sowie idealisierte Modelle der daraus resultierenden PIMs. Modelle aus Ref. [118] mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

Den meisten amorphen porösen organischen Polymeren (mit Ausnahme der PIMs) gemein ist der Mangel an eindeutigen Beweisen für die molekularen und dreidimensionalen Strukturvorschläge. Uptmoor *et al.* schlossen zu diesem Zweck poröse Tetraphenyl-Zinn basierte Netzwerke auf und untersuchten die zurückbleibenden organischen Linker auf strukturelle Defekte.^[125] Auf diese Weise können eventuelle Fehlknüpfungen während der Reaktion nachgewiesen werden. Dies stellt bis heute die einzige Methode dieser Art dar und ist auf Zinn-basierte Netzwerke limitiert.

1.3 Auf diskreten Molekülen basierende poröse Materialien

Poröse polymere Materialien weisen analoge Nachteile wie herkömmliche Polymere auf. Charakterisierung, Prozessierbarkeit und Reproduzierbarkeit sind durch den, bis auf wenige Ausnahmen, unlöslichen Charakter und die Polydispersität erschwert. So wurde beispielsweise nur in wenigen Fällen eine Molekularmassenbestimmung durchgeführt.^[115] Es ist auch vorstellbar, dass endständige, nicht abgesättigte Funktionalitäten die porösen und katalytischen Eigenschaften des jeweiligen Materials beeinflussen. Diskrete organische Moleküle hingegen sind monodispers und ihre Funktionalitäten definiert. Zudem lassen sich Eigenschaften wie Löslichkeit oder Elektronik definiert steuern und während der Charakterisierung kann auf Standardmethoden aus der Molekülchemie (NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie usw.) zurückgegriffen werden. Aus diskreten Molekülen aufgebaute poröse Materialien wurden aufgrund dessen ausführlich studiert.

1.3.1 Extrinsische vs. intrinsische Porosität

Aus diskreten Molekülen aufgebaute poröse Materialien lassen sich prinzipiell in zwei Klassen unterteilen.^[126]

1. Materialien, deren molekulare Vorläufermoleküle weder Hohlräume, noch interne molekulare freie Volumina (kurz: IMFV) aufweisen, werden als extrinsisch porös bezeichnet.
2. Poröse Materialien aus Molekülen mit Kavitäten, Hohlräumen oder IMFVs werden als intrinsisch porös bezeichnet.

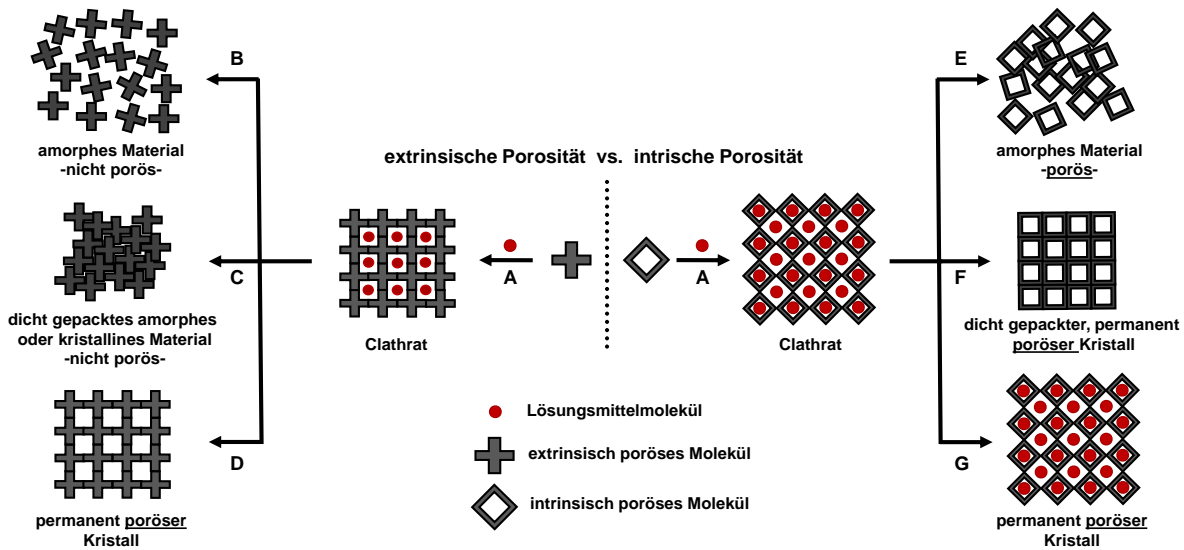


Abbildung 10: Schematische Darstellung zur Bildung extrinsisch (links) und intrinsisch (rechts) poröser Materialien durch Kristallisation (A) und Aktivierung zu: (B): einem amorphen, nicht porösen Material; (C): einem dicht gepackten amorphen oder kristallinen nicht porösen Material; (D) und (G): einem permanent porösen Kristall; (E): einem amorphen porösen Material; (F): einem dicht gepackten permanent porösen Kristall. Abbildung reproduziert aus Ref. ^[126] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Moleküle ohne Hohlräume oder IMFVs können nach Kristallisation (Abbildung 10, Pfad **A**) ein Clathrat,^[127] also eine Einschlussverbindung von Lösungsmittelmolekülen (Gastmoleküle) in einem Gitter von Wirtmolekülen bilden.^[128] Wird das Clathrat durch thermische Aktivierung oder Anlegen eines Vakuums (oder beidem) desolvatisiert, bestehen drei Möglichkeiten:

1. Das kristalline Gitter kollabiert und es entsteht ein amorphes, nicht poröses Material (Pfad **B**).
2. Das kristalline Gitter kollabiert und die Moleküle ordnen sich dicht gepackt (amorph oder kristallin) zu einem nicht porösen Material (Pfad **C**).
3. Das kristalline Gitter bleibt trotz Entfernung der eingeschlossenen Lösungsmittelmoleküle bestehen und man erhält ein permanent poröses, kristallines Material.^[129]

Letzteres setzt voraus, dass die intermolekularen Wechselwirkungen, die das kristalline Gitter aufbauen, ausreichend stark sind (Details siehe Kapitel 1.3.2). Im Gegensatz dazu stehen Moleküle, die strukturell bedingte Hohlräume oder IMFVs aufweisen. Hier sind vor allem Calixarene,

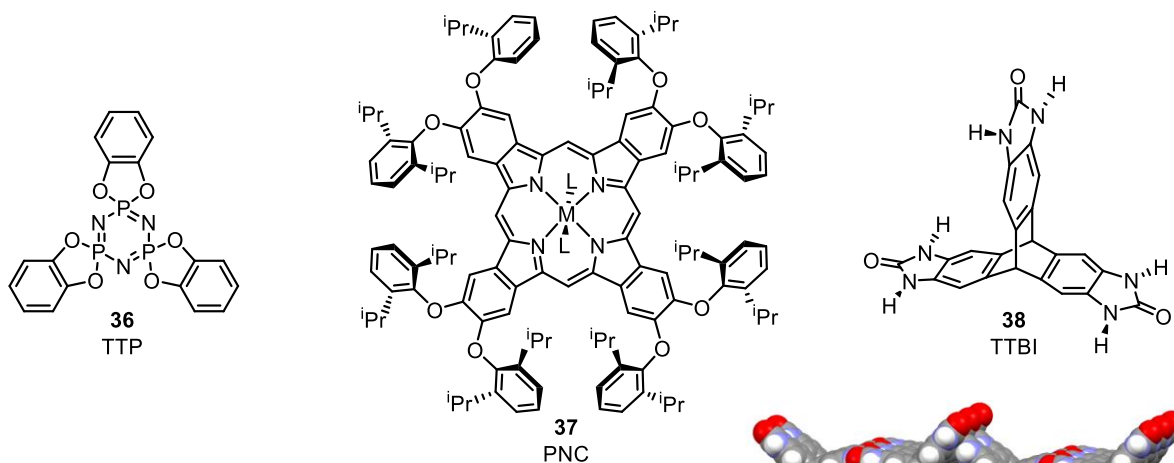
Cucurbiturile, organische Käfigverbindungen oder organische Moleküle mit intrinsischer Mikroporosität (kurz: OMIMs) zu nennen. Bilden solche Moleküle ein Clathrat nach Kristallisation (Abbildung 10, **A**) kann, selbst durch den Verlust der Kristallinität nach Entfernung der Gastmoleküle, ein amorphes poröses Material entstehen (Pfad **E**). Ordnen sich die Moleküle während der Aktivierung neu an und bilden eine neue kristalline Phase, kann auch diese porös sein (Pfad **F**). Im Idealfall bleibt die kristalline Gitterstruktur bestehen und es wird ein hochporöses Material erhalten (Pfad **G**).

Im Vergleich zu Molekülen, die erst durch geeignete kristalline Packungen poröse Strukturen bilden, führen Moleküle mit Hohlräumen oder IMFVs somit in höherer Wahrscheinlichkeit zu porösen Materialien. Nur in seltenen Fällen kommt es zur Blockierung von Porenzugängen und damit zu niederporösen Materialien,^[130] weshalb die meisten solcher Materialien basierend auf diskreten Molekülen von intrinsisch poröser Natur sind.

1.3.2 Extrinsisch poröse Materialien

Im Jahre 2000 änderten Sozzani *et al.* das Grundverständnis über poröse Materialien.^[131] Trotz einiger früherer Berichte über diskrete Moleküle^[132] und Clathrate^[133] mit zugänglichen Kavitäten, lieferten sie den ersten experimentellen Beweis¹³ für Hohlräume in extrinsisch porösen Materialien am Beispiel des Tris-(*o*-phenylendioxy)cyclophosphazenen **36** (kurz TPP).^[134] Gassorptionsanalysen von Hulliger und Mitarbeitern bestätigten wenig später Sozzanis Beobachtung und konnten eine spezifische Oberfläche von $SO_{\text{Langmuir}} = 240 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmen.^[135] McKeown und Mitarbeiter berichteten über sogenannten PNCs (**37**, Abbildung 11; engl: *phtalocyanine nanoporous crystals*; zu Deutsch: nanoporöse Phtalocyanin-Kristalle) mit spezifischen Oberflächen von bis zu $1000 \text{ m}^2/\text{g}$.^[136] Nach diesen Entdeckungen wurde die Cambridge-Struktur-Datenbank (kurz: CSD) für Einkristall-Röntgenstrukturen nach Einschlussverbindungen durchsucht und potentielle Kandidaten für poröse Materialien gefunden.^[133c,137] Recherchen der CSD führten auch zur Entwicklung des bislang höchstporösen extrinsischen Materials.^[138] Mastalerz *et al.* stießen auf der Suche nach geeigneten Bindungsmotiven für poröse Kristalle auf das in Abbildung 11 gezeigte Wasserstoffbrückenbindungs-Motiv 4,5-disubstituierter Benzimidazolone.^[139] Durch rationale Konstruktion und Funktionalisierung des Triptycens mit diesem Strukturmotiv konnte das Triptycentrisbenzimidazolone (kurz TTBI) **38** in wenigen Stufen synthetisiert werden.^[140] Festkörperstrukturen des TTBI zeigten die erwarteten Wasserstoffbrückenbindungen, welche durch die dreidimensionale Struktur der Triptycenrückgrate zur in Abbildung 11 gezeigten kristallinen Anordnung führten. Nach Aktivierung besitzt **38** eine spezifische Oberfläche von

¹³ Der Nachweis wurde per Laser-polarisierter ¹²⁹Xe-NMR-Spektroskopie erbracht.



Wasserstoffbindungsmotiv von Benzimidazolonen:

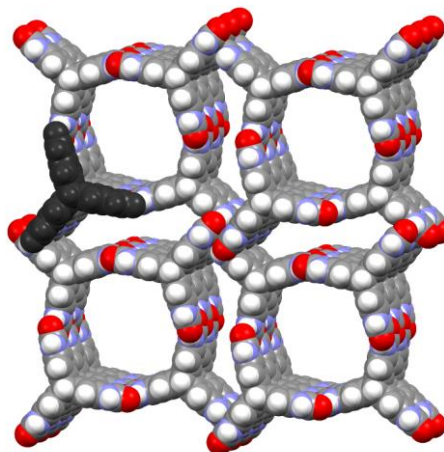
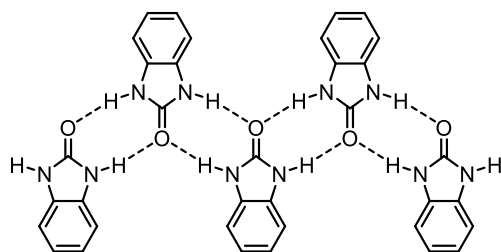


Abbildung 11: Oben: Strukturen der Vorläufermoleküle für extrinsisch poröse Materialien: TTP (**36**), allgemeine Struktur der für PNCs eingesetzten Phthalocyanine, sowie TTBI (**38**). Unten links: Schematische Darstellung eines Wasserstoffbindungsmotivs von Benzimidazolonen. Unten rechts: 2x2x2 Elementarzelle der TTBI (**38**) mit Blick entlang der kristallographischen c-Achse. Farben: Kohlenstoff: grau; Stickstoff: blau; Sauerstoff: rot, Wasserstoff: weiß. Ein TTBI-Molekül ist schwarz eingefärbt um die räumliche Orientierung zu verdeutlichen.

$SO_{\text{BET}} = 2796 \text{ m}^2/\text{g}$. Dieser Wert blieb lange Zeit unerreicht für poröse Materialien auf Basis diskreter organischer Moleküle. Zudem sorbiert TTBI **38** 15.9 Gew.-% CO_2 gegenüber nur 1.5 Gew.-% Methan und eine vergleichsweise große Menge an Wasserstoff (2.2 Gew.-%).^[14] 2017 wurde eine Modifikation von **38** gefunden, welche über hexagonale Poren und eine Oberfläche von $SO_{\text{BET}} = 3425 \text{ m}^2/\text{g}$ verfügt.^[141] Dies ist bis heute die höchste je gemessene Oberfläche für ein poröses Material extrinsischer Porosität.^[142]

1.3.3 Intrinsisch poröse Materialien

Diskrete Moleküle die strukturell bedingte Hohlräume, Kavitäten oder IMFVs aufweisen und porös sind, werden als intrinsisch poröse Materialien zusammengefasst. Moleküle mit Kavitäten, die nicht zugänglich sind (z.B.: Fullerene^[143] o. Ä.), werden hier nicht berücksichtigt.

¹⁴ Besagte Gassorptionsdaten wurden bei 273 K und 1 bar ermittelt.

1.3.3.1 Organische Moleküle mit intrinsischer Mikroporosität

Eine Klasse intrinsisch poröser Materialien sind die sogenannten organischen Moleküle mit intrinsischer Mikroporosität (kurz OMIMs).^[117d] OMIMs verfügen nicht über molekulare Hohlräume, sondern spannen aufgrund ihrer dreidimensionalen Ausdehnung und Form ein IMFV^[144] auf. Grundvoraussetzung hierfür sind rigide dreidimensionale Grundelemente (wie z.B. Triptycene, Spirobisfluorene, substituierte Biphenyle oder Propellane), sowie sterisch anspruchsvolle Endgruppen.^[145] Diese Attribute sollen sowohl im geordneten (kristallinen) oder ungeordneten (amorphen) Zustand eine dichte Packung verhindern und somit über frustrierte Packungen Hohlräume im Festkörper erzeugen. Obwohl McKeown und Mitarbeiter eine Vielzahl möglicher OMIM-Strukturen vorhersagten, wurden erst wenige solcher Systeme per Gassorption untersucht.^[117d] Die Vorhersagbarkeit der porösen Eigenschaften von OMIM-Materialien kann anhand von Molekül **39** (Abbildung 12) belegt werden. Die spezifische Oberfläche des Biphenyl-basierten Moleküls mit Triptycenylen-Endgruppen wurde bereits 2010 auf $SO_{\text{theo}} = 600 \text{ m}^2/\text{g}$ berechnet.^[117d] Der experimentelle Nachweis erfolgte einige Jahre später und zeigte mit $SO_{\text{BET}} = 485 \text{ m}^2/\text{g}$ eine gute Übereinstimmung mit der vorhergesagten Oberfläche.^[146]

Die ersten untersuchten OMIM-Systeme stellen die Triptycenen-basierten Nickel-Salphenkomplexe **40** und **41** dar (Abbildung 12).^[147] Stickstoffsorptionsmessungen ergaben spezifische Oberflächen von $SO_{\text{BET}} = 499 \text{ m}^2/\text{g}$ für den trinuklearen Komplex **40**. Interessanterweise zeigte Komplex **41** trotz eines größeren IMFVs (aufgrund der sterisch anspruchsvollen Triptycenylen-Endgruppen) eine kleinere spezifische Oberfläche ($SO_{\text{BET}} = 403 \text{ m}^2/\text{g}$) im Vergleich zu **40**. Nichts desto trotz sorbiert **41** mit 1.1 Gew.-% mehr Wasserstoff bei 77 K als **40** (0.8 Gew.-%). Dies ist durch mögliche Interpenetrationen der Endgruppen eines Moleküls in das IMFV benachbarter Moleküle und einer so hervorgerufenen Veränderung der Porenstruktur zu erklären. Zudem **41** scheint Poren in sich zu bergen, die für Wasserstoff zugänglich sind, jedoch von Stickstoffmolekülen nicht erreicht werden können (vgl. kinetische Durchmesser der Gase in Tabelle 1).

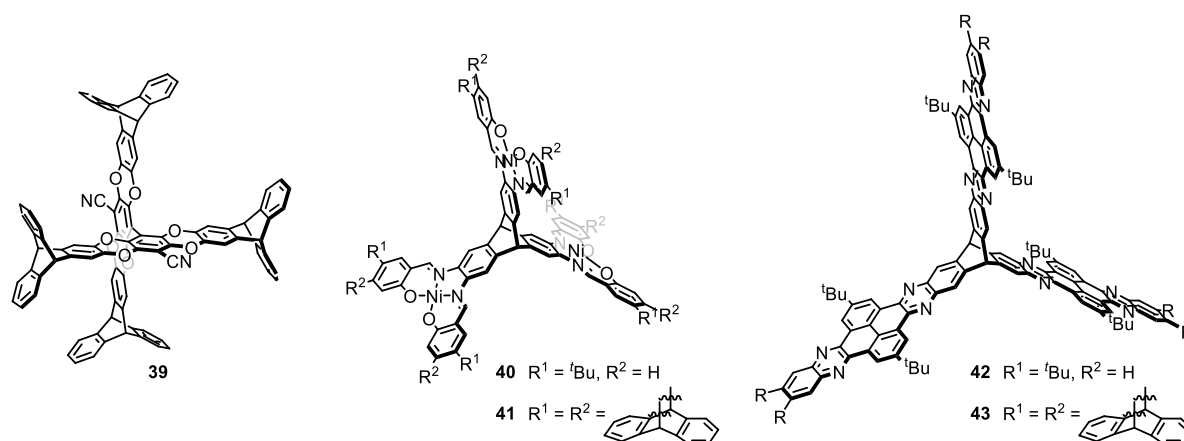


Abbildung 12: Strukturen der porösen OMIMs **39** (links), **40** und **41** (mitte), sowie **42** und **43** (rechts).

Ähnliche Beobachtungen wurden bei der Untersuchung von π -expandierten Chinoxalinophenanthrophenazinen mit zentralen Triptyceneinheiten gemacht.^[148] Hier besitzt das Derivat mit endständigen Wasserstoffatomen (**42**, Abbildung 12) mit $SO_{\text{BET}} = 754 \text{ m}^2/\text{g}$ eine mehr als doppelt so große spezifische Oberfläche als **43** mit Triptycenylen-Endgruppen, obwohl Untersuchungen verschiedener kristalliner Modifikationen von **43** die erfolgreiche Unterdrückung von dicht gepackten Anordnungen durch die sterisch anspruchsvollen Endgruppen bewies.^[148b]

Die fehlenden Hohlräume sowie analoge Voraussetzungen an die molekularen Bausteine lassen OMIMs als diskrete Analoga zu PIMs definieren.

1.3.3.2 Metall-organische Polyeder

Eine vergleichbare Beziehung wie die von PIMs zu OMIMs findet sich für Metall-organischen Netzwerkverbindungen zu Metall-organischen Polyedern (kurz MOPs).^[149] Ähnlich wie MOFs werden MOPs über Übergangmetallzentren-verknüpfte organische Linkermoleküle aufgebaut. Diese käfigartigen Verbindungen lassen sich in den unterschiedlichen Topologien durch geeignete Liganden, unter Berücksichtigung der Koordinationsgeometrien der jeweiligen Metallzentren, synthetisieren.^[150]

Auf diese Weise konnte der verkürzte Oktaeder **44** aus Kupfernitrat und einer Terthiophendicarbonsäure hergestellt werden. Die spezifische Oberfläche von **44** (auch MOP-28 genannt) beträgt $SO_{\text{BET}} = 914 \text{ m}^2/\text{g}$ bei einem Außendurchmesser von $d = 2.7 \text{ nm}$.

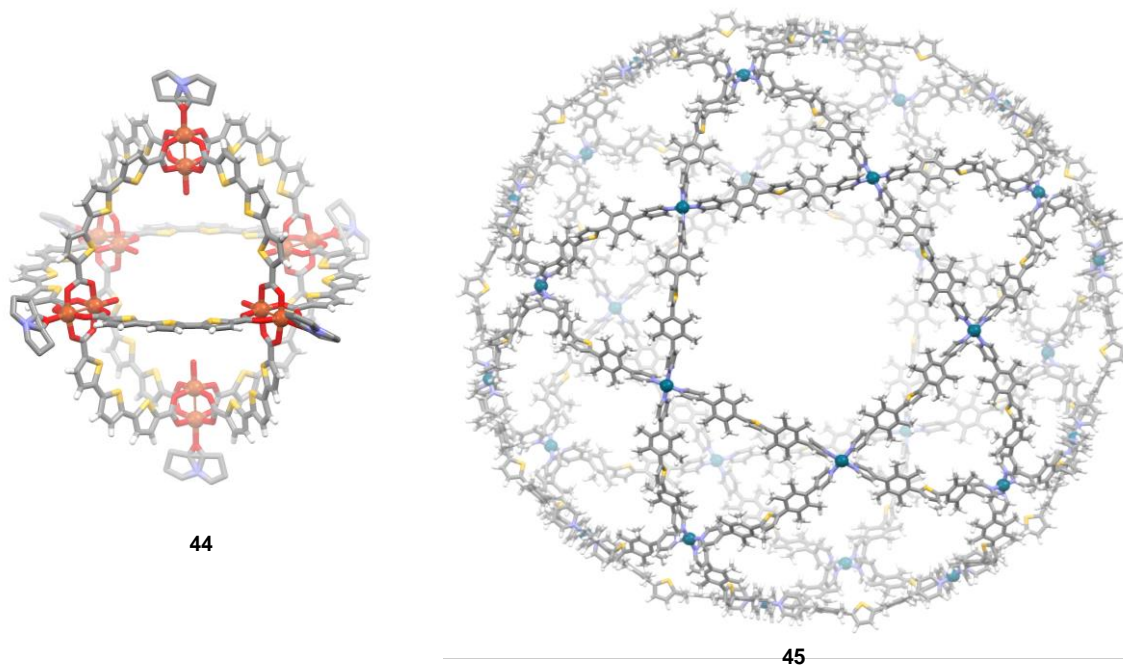


Abbildung 13: Festkörperstrukturen der Metall-organischen Polyeder **44** (links) und **45** (rechts) als Stabmodelle. Metallzentren sind als Kugel mit einem Radius von 50% der van-der-Waals-Radien gezeigt. Farben: Kohlenstoff: grau; Stickstoff: blau; Schwefel: gelb; Palladium: aquamarin; Wasserstoff: weiß. Gegenionen, Gastmoleküle, Methoxygruppen und Lösungsmittelmoleküle sind aus Übersichtsgründen nicht dargestellt.

Durch Optimierung der Ligandengeometrien und Variation der Komplexzentren konnte die Größe der Metall-organischen Polyeder sukzessive gesteigert werden. Ein herausragendes Beispiel ist die von Fujita und Mitarbeitern hergestellte ikosidodekaedrische Käfigverbindung **45**, deren Festkörperstruktur in Abbildung 13 dargestellt ist.^[150d] **45** ist über 30 Metallzentren (Pd²⁺) verknüpft und hat einen Außendurchmesser von 8.2 nm.

Obwohl diese dreidimensionalen Strukturen molekulare Hohlräume aufweisen und permanent größere Moleküle hergestellt werden, wurden die wenigsten hinsichtlich ihrer Porosität untersucht.^[150f,151] Trotz deren Größe besitzen nur wenige dieser Käfigverbindungen spezifische Oberflächen größer 1000 m²/g.^[150f,152] Es ist davon auszugehen, dass Strukturen dieser Größenordnung durch Entfernen eingeschlossener Lösungsmittelmoleküle in sich zusammenfallen und aufgrund dessen nicht als poröse Materialien geeignet sind.

Metall-organische Polyeder wurden stattdessen als „molekulare Reaktionskolben“,^[153] zur selektiven Bindung von anorganischen,^[154] organischen^[155] oder biologischen^[156] Gastmolekülen in Lösung oder der Stabilisierung hochreaktiver Substanzen wie z. B. weißem Phosphor untersucht.^[157] Des Weiteren konnte in einem MOP eine kristallographische Untersuchung von Substraten im Nanogramm Maßstab verwirklicht werden.^[158]

1.3.3.3 Organische Käfigverbindungen

Käfigverbindungen sind laut IUPAC als „*polycyclische Verbindungen mit der Form eines Käfigs*“ definiert.^[159] Diese sehr vage Definition bezieht streng genommen selbst platonische Kohlenwasserstoffe¹⁵ mit ein.^[160-163] Davon zu unterscheiden sind die formtreuen organischen Käfigverbindungen,^[164] welche analog zu formtreuen Makrozyklen^[165] über Hohlräume, groß genug zur Einlagerung molekularer Gäste, verfügen. Die ersten Käfigstrukturen sind die von Cram und Lehn hergestellten Cryptanden,^[166] Carceranden^[167] und Hemicarceranden^[168] (aus dem Lateinischen: *crypta*; zu Deutsch: Gewölbe und *carcer*; zu Deutsch: Gefängnis), welche als dreidimensionale Umsetzung des von Pedersen vorgestellten Prinzips der Kronenether verstanden werden kann.^[169] Davon inspiriert folgten einige Versuche, organische Käfigverbindungen durch irreversible Reaktionen herzustellen. Pioniere auf diesem Feld waren Vögtle,^[170] Wennerström,^[171] Moore^[172] oder Sessler.^[173] Die von ihnen hergestellten Käfigverbindungen konnten aufgrund des irreversiblen Charakters der verwendeten Reaktionen bis auf wenige Ausnahmen^[172-174] nur in schlechten bis mäßigen Ausbeuten isoliert werden und führten in den meisten Fällen zu einer statistischen Verteilung verschiedener oligo- und polymerer Reaktionsprodukte.^[93c] Templatsynthesen oder eine Vororientierung funktioneller Gruppen an den molekularen Bausteinen konnten die Ausbeuten bezüglich der diskreten Käfigverbindungen verbessern.^[93c,175]

¹⁵ Bislang konnten das Cuban,^[160] Tetrahedran^[161] und Dodekahedran^[162] erfolgreich synthetisiert werden.

Bereits 1991 nutzten Cram und Quan reversible Reaktionen für die Synthese organischer Käfigmoleküle.^[168] Sie verwendeten die Iminkondensation zu Schiff'schen Basen^[176] zur Herstellung eines Hemicarceranden. Analog zu den COFs lässt sich hier ebenfalls von dynamisch-kovalenter Chemie (DCC) sprechen und die durch die reversiblen Bedingungen ermöglichten Selbstheilungsprozesse begünstigen die Bildung der kleinsten stabilen Struktur (in diesem Fall der Käfigverbindung). Von diesem Prinzip begünstigt, konnte eine Vielzahl verschiedener Käfiggeometrien^[177] und -größen^[178] ermöglicht werden und die hergestellten Käfigverbindungen zur Stabilisierung reaktiver Verbindungen^[179] oder der selektiven Erkennung von Gastmolekülen genutzt werden.^[180] 2009 zeigten Studien von Atwood und Mitarbeitern an der Käfigverbindung Noria (**46**)^[181] und von der Gruppe um Cooper an kleinen [4+6]-Käfigen^[182] (wie z. B. Käfig **47**, auch CC-3 genannt) das Potential von organischen Käfigverbindungen als supramolekulare Vorläufer permanent poröser Materialien (Abbildung 14). **46** adsorbiert 11 Gew.-% CO₂ bei 30 bar und 298 K und besitzt eine Oberfläche von $SO_{\text{BET}} = 350 \text{ m}^2/\text{g}$.¹⁶ Iminkäfig **47** erreichte mit $SO_{\text{BET}} = 624 \text{ m}^2/\text{g}$ eine fast doppelt so hohe Oberfläche und die kristallinen Porenstrukturen der Serie erwiesen sich als abhängig von der Art des eingesetzten Diamins.

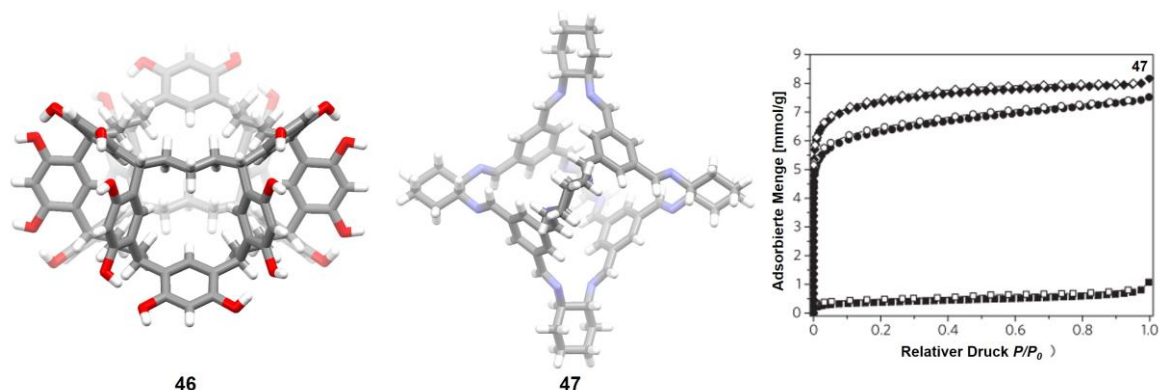
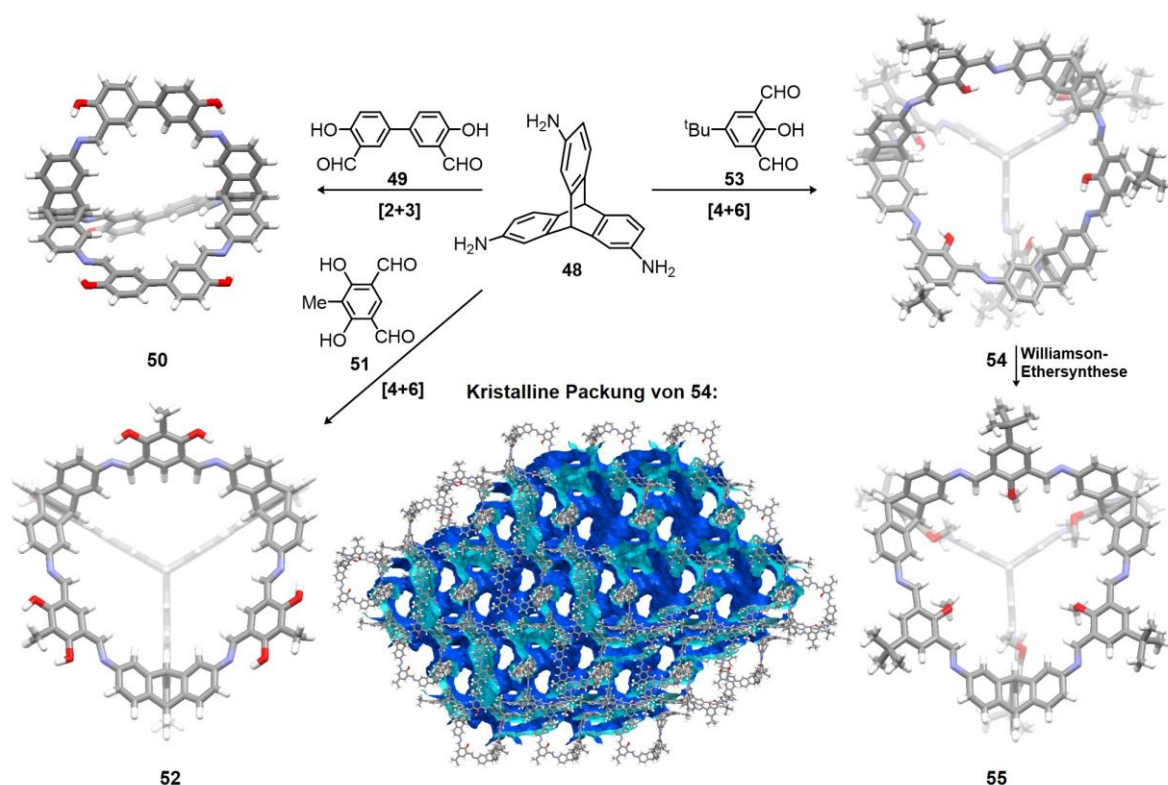


Abbildung 14: Festkörperstrukturen des Noria (**46**, links) und einer [4+6]-Käfigverbindung aus Coopers Serie (**47**, Mitte) als Stabmodelle. Farben: Kohlenstoff: grau; Stickstoff: blau; Sauerstoff: rot; Wasserstoff: weiß. Rechts: Stickstoffsorptionsisothermen (77 K) der Käfigverbindungen von Cooper. Volle Symbole: Adsorption. Leere Symbole: Desorption. Modifiziert dargestellt aus Ref. [182] mit freundlicher Genehmigung des Springer Nature Verlags.

Mastalerz und Mitarbeiter nutzten Triaminotriptycen **48**^[183] zur modularen Synthese diverser organischer Käfigverbindungen (Schema 1).^[184] Die Kondensation mit dem Biphenylsalicylaldehyd **49**^[185] ergab die [2+3]-Käfigverbindung **50**.^[186] Eine kristalline Phase von **50** besaß permanente Poren mit einer spezifischen Oberfläche von $SO_{\text{BET}} = 744 \text{ m}^2/\text{g}$. Ein Vergleich mit einer strukturell verwandten Käfigverbindung, deren molekularer Baustein über eine flexible Ethyl-Brücke verfügt, zeigte den Einfluss von Rigidität bzw. Flexibilität auf die Eigenschaften der resultierenden Käfigverbindungen. Die flexiblere der beiden Käfigverbindungen besitzt nicht nur

¹⁶ Bestimmt mittels CO₂-Sorption bei 273 K.



Schema 1: Schematische Darstellung der Herstellung verschiedener Käfigverbindungen ausgehend von Triaminotriptycenen **48**. Gezeigt sind die Festkörperstrukturen von [2+3]-Käfigverbindung **50**, [4+6]-Käfigverbindung **54**, sowie die der durch Postfunktionalisierung hergestellten [4+6]-Käfigverbindung **55** und ein MM2-optimiertes dreidimensionales Modell der [4+6]-Käfigverbindung **52** als Stabmodelle. Farben: Kohlenstoff: grau; Stickstoff: blau; Sauerstoff: rot; Wasserstoff: weiß. In der Mitte unten ist die $2 \times 2 \times 2$ -Elementarzelle der kristallinen Packung von Käfigverbindung **54** mit der Kontaktfläche einer Kugel von 1.8 Å Radius gezeigt.

eine erheblich niedrigere spezifische Oberfläche ($SO_{\text{BET}} = 30 \text{ m}^2/\text{g}$), sondern es entstanden während ihrer Synthese auch deutlich mehr Nebenprodukte, die sich negativ auf die Ausbeute auswirkten und die Aufreinigung erschwerten.^[186]

Die Kondensation des Triptycentriamins **48** mit dem Resorcindialdehyd **51** lieferte die *exo*-funktionalisierte, unlösliche und nicht-kristalline [4+6]-Käfigverbindung **52**.^[187] Bemerkenswerterweise besitzt **52** mit $SO_{\text{BET}} = 919 \text{ m}^2/\text{g}$ die zum damaligen Zeitpunkt höchste je gemessene spezifische Oberfläche eines amorphen Materials bestehend aus diskreten organischen Molekülen. Ebenfalls durch eine [4+6]-Kondensation konnte **48** mit dem kommerziell erhältlichen Bisaldehyd **53** zur Käfigverbindung **54** umgesetzt werden.^[188] Detaillierte Studien zeigten den hochporösen Charakter von **54** in der kristallinen Phase ($SO_{\text{BET}} = 2071 \text{ m}^2/\text{g}$)^[130] und eine hohe Selektivität von CO_2 gegenüber Methan ($S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 10$).¹⁷ Durch gezielte Reduktion der zwölf Iminbindungen von **54** wurden Derivate hergestellt, die sich als selektive Adsorbentien für das in KO-Tropfen verwendete γ -Butyrolacton (kurz GBL)^[189] und anderer organischer Moleküle^[190] eigneten. In

¹⁷ Hier wurden die adsorbierten Gasmengen bei 273 K und 1 bar in Relation gestellt.

diesem Fall diene die Käfigverbindung als Sensoroberfläche für Schwingquarze, die in Quarzmikrowaagen verbaut wurden. Es zeigte sich der Vorteil organischer Käfigverbindungen gegenüber Netzwerkverbindungen wie MOFs oder COFs: Durch die Löslichkeit der untersuchten Käfige konnten diese per Sprühbeschichtung auf besagte Oberflächen aufgebracht werden.

Variationen an den molekularen Bissalicylaldehyd-Vorläufermolekülen führten zu einer Serie von (zu **54**) strukturverwandten Käfigverbindungen mit peripheren Gruppen unterschiedlichen sterischen Anspruches.^[130,191] Untersuchungen der Morphologie und der Gassorptionseigenschaften belegten, dass sterisch anspruchsvolle Substituenten die spezifischen Oberflächen in der kristallinen Phase negativ beeinflussen können ($SO_{\text{BET}} = 22 \text{ m}^2/\text{g}$ für eine Käfigverbindung mit sterisch anspruchsvollen Triphenylmethyl-Substituenten), während die Eigenschaften im Amorphen wenig verändert erschienen.

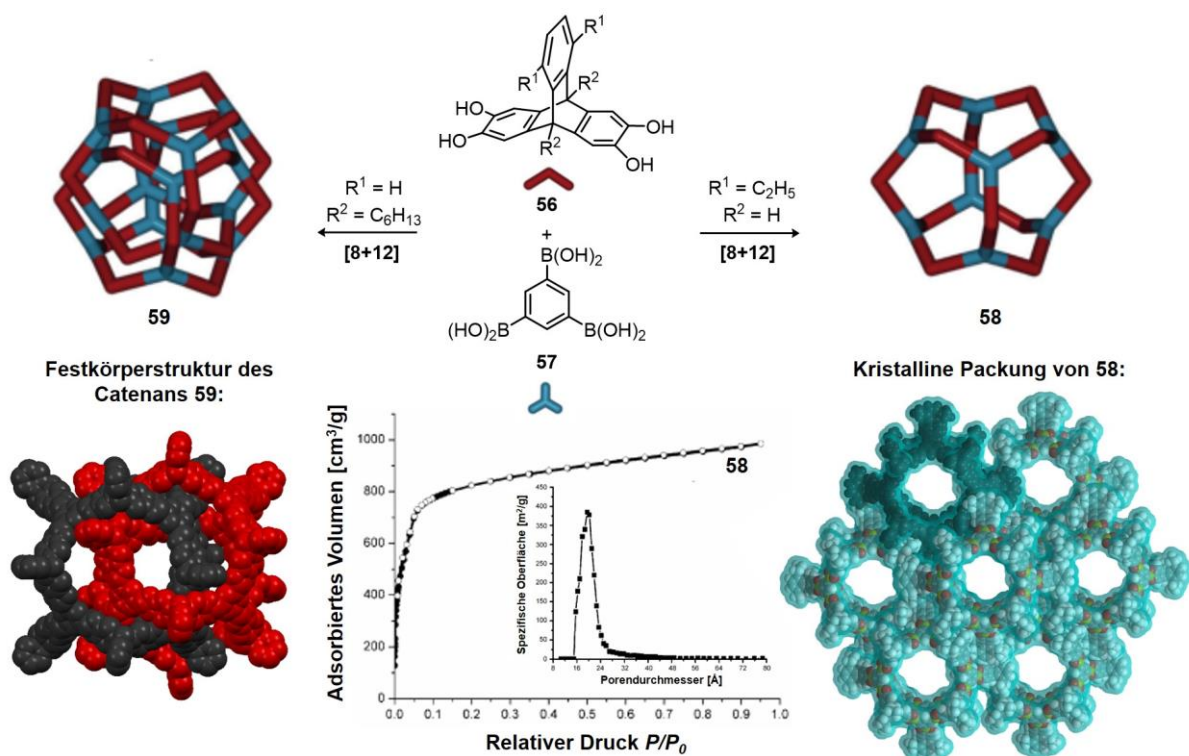
Derivatisierungen der Käfigverbindung **54** ließen sich abgesehen von Modifikationen der Vorläufermoleküle, auch durch Postmodifikation^[192] verwirklichen.^[193] Zwölfmalige Williamson-Ethersynthesen ergaben *O*-substituierte Käfigverbindungen (wie z.B. die Methoxy-substituierte Verbindung **55**) in guten Ausbeuten (bis zu 81%). Dieser Ansatz ließ eine definierte Modifikation des Käfiginneren, also der intrinsischen Pore zu, was durch Gassorptionsanalysen belegt werden konnte. Die Löslichkeit der Käfigverbindungen wurde hier ausgenutzt um „herkömmliche“ organische Reaktionen in Lösung durchzuführen. Solche Umwandlungen funktioneller Gruppen wurden an unlöslichen porösen Polymeren selten in vergleichbaren Ausbeuten verwirklicht.^[194]

Den Einfluss marginaler struktureller Veränderungen an den organischen Käfigverbindungen auf die Gassorptionseigenschaften zeigten Cooper und Mitarbeiter an den sogenannten CC-3-Käfigen (CC: *covalent cage*).^[195] Sie mischten die enantiomerenreinen Käfige CC3-*R* und CC3-*S* äquimolar und verglichen das so hergestellte CC-3-*R,S* mit den chiralen Käfigverbindungen. Während CC3-*R* (**47** in Abbildung 14) eine spezifische Oberfläche von $SO_{\text{BET}} = 624 \text{ m}^2/\text{g}$ besitzt,^[182] schwankt die Oberfläche des gemischten CC3-*R,S*, je nach Kristallisationsmethode, von 507 bis $873 \text{ m}^2/\text{g}$.^[195] Ähnliche Auswirkungen der Molekülstruktur auf das Gassorptionsverhalten beobachteten Beaudoin *et al.*. Ihre Serie aus homo- und heterochiralen Käfigverbindungen basierend auf Triaminotribenzotriquinacenen^[196] zeigte stark unterschiedliche spezifische Oberflächen von $SO_{\text{BET}} = 211 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $SO_{\text{BET}} = 918 \text{ m}^2/\text{g}$, obwohl die untersuchten Käfigverbindungen bis auf ihre Stereochemie strukturanalog sind.^[197] Außerdem wurde gezeigt, dass das Verhältnis von narzisstisch gebildeten homochiralen zu heterochiralen Käfigverbindungen von entropischen Faktoren und der Löslichkeit der Käfige abhängt.

Zusätzlich zur Sorption von Gasen in der festen Phase, erwiesen sich Imin-basierte diskrete organische Käfigverbindungen dazu in der Lage, poröse Flüssigkeiten auszubilden. Hierzu nutzte die Gruppe um Cooper Käfige mit geeigneten Seitenketten und speicherte Gase wie Stickstoff,

Methan, Kohlenstoffdioxid und Xenon in Käfig-Lösungen.^[198] Des Weiteren wurden Käfigverbindungen zur Beschichtung von chromatographischen Säulen zur Trennung von Gas-, Molekül- oder Enantiomeregemischen eingesetzt.^[199] Diese Anwendungen basieren auf der löslichen Natur dieser diskreten Moleküle und verdeutlichen einen essentiellen Vorteil löslicher poröser Einheiten gegenüber netzwerkartigen porösen Materialien.

Reversibel gebildete Käfigverbindungen können außer über Iminkondensationen noch mittels anderer Reaktionen, wie der Bildung von Disulfiden^[200] sowie Boroxinen,^[201] der Alkinmetathese^[202] oder der Kondensation von Boronsäuren und Diolen zu Boronsäureestern, hergestellt werden.^[140,203] Besonders letztere Methode führte zu Verbindungen mit herausragenden Materialeigenschaften. Triptycentetraol **56** liefert nach einer Boronsäureesterkondensation die kuboktaedrische Käfigverbindung **58**, welche die höchste je gemessene spezifische Oberfläche eines porösen Materials aus diskreten Molekülen besitzt ($SO_{\text{BET}} = 3758 \text{ m}^2/\text{g}$; Schema 2).^[140] Werden anstelle der Ethylgruppen am aromatischen Ring des Triptycens Hexylketten an den Brückenkopffpositionen des Triptycenvorläufermoleküls **56** eingeführt, wird nach der

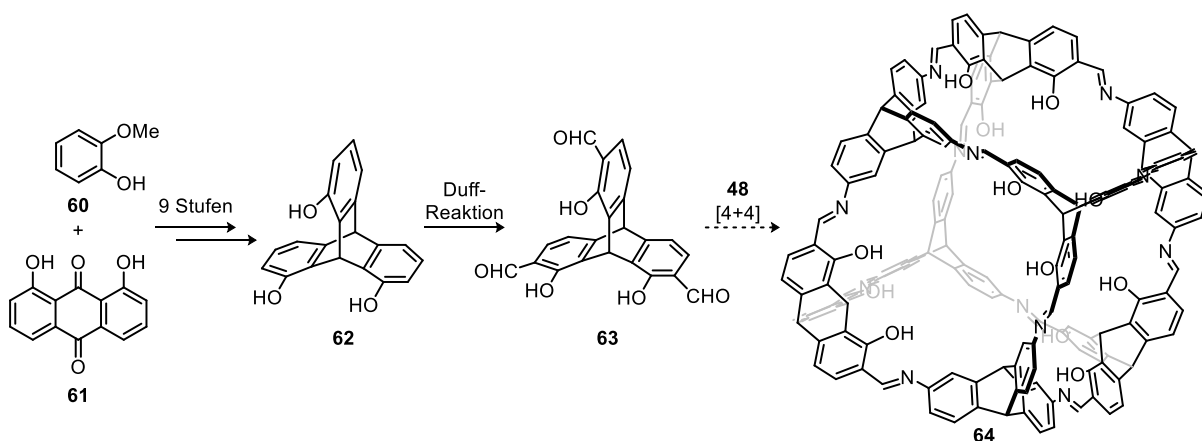


Schema 2: Oben: Synthese der Käfigverbindung **58** und des Käfigcatenans **59** aus Triptycentetraolen (**56**) und Triboronsäure **57**. Die Illustrationen sind modifiziert dargestellt aus Ref. [203c] und mit freundlicher Genehmigung des Wiley VCH Verlags. Unten links: Festkörperstruktur des Catenans **59** als Kalottenmodell. Einzelne Käfigverbindungen sind zur besseren Unterscheidung in rot und schwarz dargestellt. Hexylgruppen sind aus Übersichtsgründen nicht dargestellt. Unten Mitte: Gassorptionsisotherme (N_2 , 77 K) und NLDFT-Porengrößenverteilung von **58** modifiziert dargestellt aus Ref. [140] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags. Unten rechts: Ausschnitt aus der kristallinen Packung der Käfigverbindung **58**, dargestellt als Kalottenmodell. Farben: Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot; Bor: gelb; Wasserstoff: weiß.

Kondensation mit Triboronsäure **57**, statt einer diskreten Käfigverbindung, das vierfach ineinandergreifende Catenan **59** in der festen Phase erhalten.^[203c] Die dreidimensionale Struktur konnte durch Einkristallröntgenstrukturanalysen aufgeklärt werden (Schema 2). Catenan **59** besitzt ebenfalls eine hohe spezifische Oberfläche ($SO_{\text{BET}} = 1540 \text{ m}^2/\text{g}$) und zeigt eine enge Porengrößenverteilung mit zwei definierten Poren.

Beuerle und Mitarbeiter berichteten über die gezielte Herstellung von trigonal-bipyramidalen, tetraedrischen sowie kubischen Boronsäureester-Käfigverbindungen, je nach Geometrie der jeweiligen Vorläufermoleküle.^[203a,b] Während der Untersuchungen dieser über Boronsäureesterkondensationen hergestellten Käfigverbindungen beobachteten sie zudem soziale sowie narzisstische Selbstanordnungen in ternären Reaktionsgemischen. Durch soziale Selbstanordnung gelang es ihnen eine Käfigverbindung der Topologie eines Johnson-Festkörpers J_{26} ¹⁸ herzustellen.^[204]

Die Steuerung der Käfigtopologien über die Geometrie des jeweiligen Bausteinmoleküls führte zur Entwicklung des Trissalicylaldehyds **63** (Schema 3). Während meiner Masterarbeit konnte **63** in zehn Stufen ausgehend von den kommerziell erhältlichen Verbindungen **60** und **61** hergestellt werden.^[205] Ein Schlüsselschritt war die isomerenreine Isolierung des 1,8,13-Trihydroxytriptycens **62**, welches jedoch nie in Mengen $>1 \text{ g}$ isoliert werden konnte. Trotz der erfolgreichen Synthese des dreifachen Aldehyds **63** blieb diese bislang auf geringe Ansatzgrößen limitiert ($< 180 \text{ mg}$). In ersten Versuchen war es zudem möglich die aus **63** und Triaminotriptycen **48** synthetisierbare [4+4]-Käfigverbindung **64** sowie einen trinuklearen Zinkkomplex (siehe Kapitel 3.5.1.1) massenspektrometrisch nachzuweisen.



Schema 3: Synthese des Trissalicylaldehyds **63** über zehn Stufen aus **60** und **61** sowie dessen Umsetzung mit Triptycentriamin **48** zur kubischen [4+4]-Käfigverbindung **64**.^[205]

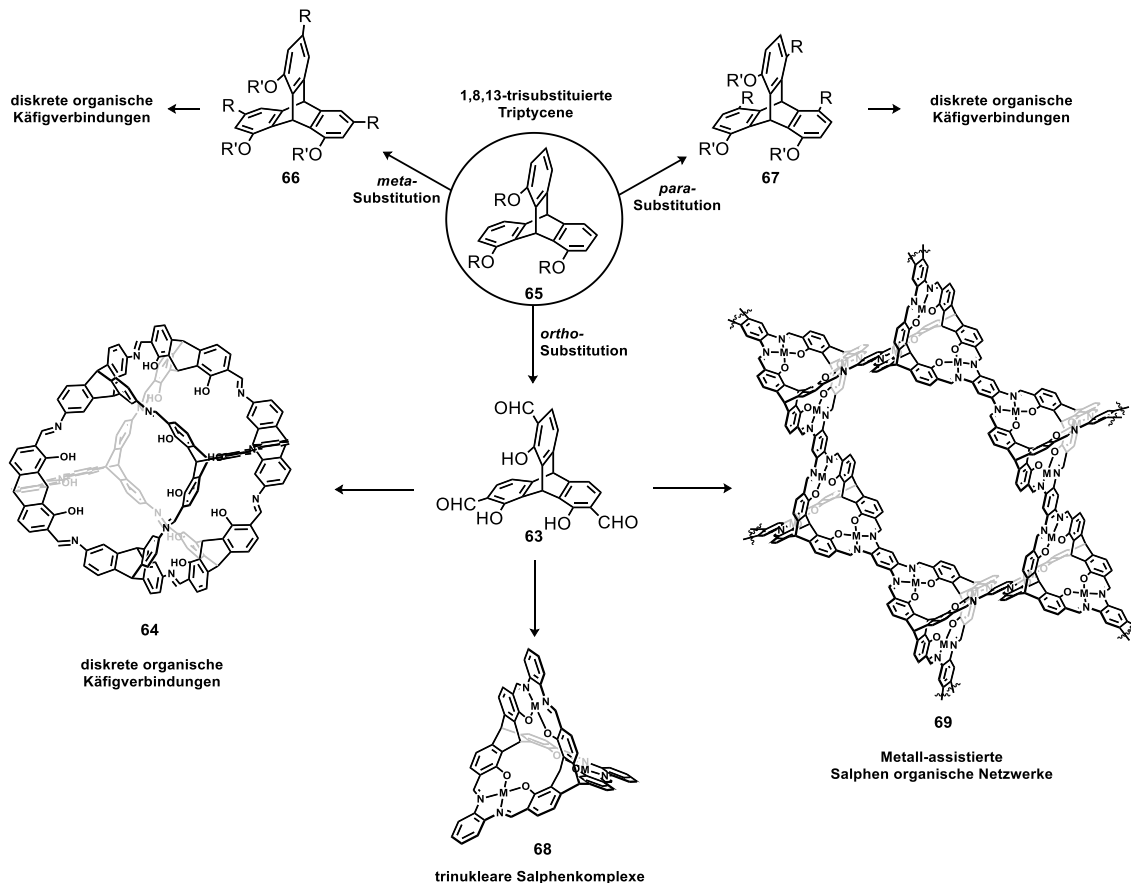
Die beschriebenen Ergebnisse bestätigen **63** als potentiellen molekularen Baustein für die Synthese organischer Käfigverbindungen und dienen als Grundlage der vorliegenden Arbeit.

¹⁸ Ein verdrehter Doppelkeils (auch Gyrobifastigium benannt).

2. Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung von molekularen Bausteinen für poröse Materialien durch Zweit- und Drittsubstitutionen 1,8,13-trisubstituierter Triptycene. Vorab durchgeführte Untersuchungen im Rahmen einer Masterarbeit^[205] zeigten, dass das isomerenreine 1,8,13-Trihydroxytriptycenen **62** präparativ zugänglich ist. Die Optimierung dieser Syntheseroute zur Herstellung größerer Mengen an **62** wurde als primäres Ziel ausgegeben. Durch gezielte *ortho*-, *meta*-, oder *para*-Substitution der aromatischen Ringe von **62** sowie dessen Vorläufern (allgemeine Struktur **65** in Schema 4), sollten molekulare Bausteine für organische Käfigverbindungen oder poröse Netzwerke gemacht werden, deren Orientierung und Eigenschaften wie die Löslichkeit oder Polarität steuerbar sind (siehe z. B. **66** und **62** in Schema 4).

Die bisher im kleinen Maßstab erfolgreich durchgeführte Synthese des Salicylaldehyds **63** sollte eine Vielzahl potentiell poröser Materialien zugänglich machen. So werden Untersuchungen zur Synthese von [4+4]-Käfigverbindungen (**64**) mit *endo*-ständigen Monosalicylimineinheiten unternommen und diese als mögliche Ligationsstellen für Komplexzentren untersucht. Durch Kondensation mit einfach zugänglichen *ortho*-Diaminen ist die Synthese von trinuklearen Salphenkomplexen (**68**) möglich. Diese stellen Ausschnitte aus den, durch Kondensation mit Benzoltetraminen synthetisierbaren, Netzwerkverbindungen **69** dar (Schema 4). Die Netzwerk-



Schema 4: Syntheseziele ausgehend von 1,8,13-trisubstituierten Triptycenen.

materialien sollten aufgrund des kovalenten Grundgerüsts isostrukturell sein und ermöglichen so Studien zum Einfluss der eingebauten Metallzentren auf die Gassorption. Besagte trinukleare Komplexe **68** dienen in diesem Fall als Modellverbindungen zur besseren Charakterisierung der Netzwerke und zu Studien der dreidimensionalen Anordnung der Metallzentren auf molekularer Ebene. MM2-optimierte Modelle sagen Metall-Metall-Abstände von etwa 6.5 Å voraus, sodass synergistische Effekte zweier Metallzentren bezüglich der Wechselwirkung mit Kohlenstoffdioxid ermöglicht werden könnten.

Eine weitere synthetische Herausforderung stellt die Stabilisierung formstabiler organischer Käfigverbindungen dar. Hierzu sollen Versuche unternommen werden, Käfigverbindungen postsynthetisch mittels verschiedener Strategien zu stabilisieren um die Anwendungsbreite solcher Materialien zu erhöhen.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Ein Triptycentrissalicylaldehyd als zentraler Baustein für poröse Materialien

3.1.1 Triptycen und dessen Derivatisierung

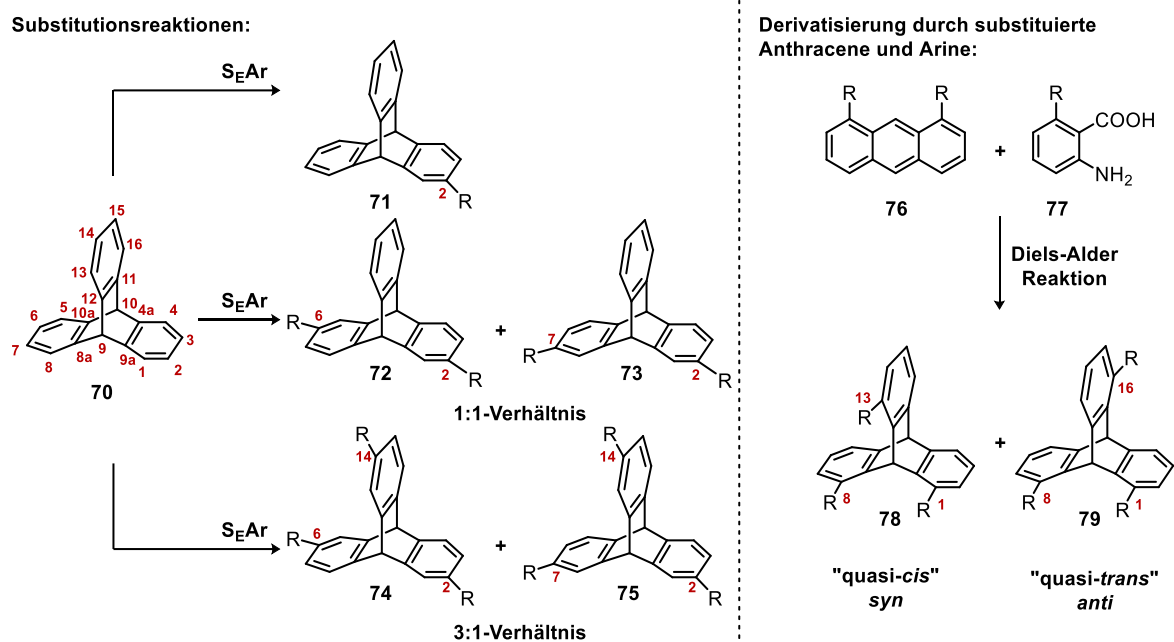
Die Herstellung poröser organischer Materialien aus diskreten organischen Käfigverbindungen ist an diverse Anforderungen bezüglich des verwendeten Reaktionstyps gebunden.^[206] Reaktionen mit einer hohen Reversibilität wie die Boronsäureester-Kondensation^[207] oder die Imin-Kondensation^[176] erwiesen sich hierfür als besonders geeignet, da unter thermodynamischer Reaktionsführung eine „Selbstheilung“ unerwünschter oligo- oder polymerer Nebenprodukte hin zur diskreten Käfigverbindung stattfinden kann. Dreidimensionale Moleküle mit hoher Rigidität eignen sich hierbei als molekulare Bausteine zur Herstellung poröser Käfigverbindungen. Durch die molekulare Rigidität erhält die resultierende Käfigverbindung eine Formtreue, die auch nach der Desolvatisierung erhalten bleibt und so die molekularen Poren im Festkörper zugänglich macht. Eine hohe Flexibilität der Bausteinmoleküle führt in vielen Fällen zu einem Kollaps der dreidimensionalen Struktur der jeweiligen Käfigverbindung.^[208] Derivate des Tribenzotriquinacens^[209] sowie des Triptycens^[210] erfüllen die besagten Kriterien und fanden häufig Anwendung während der Synthese organischer Käfigverbindungen.^[164,184,197,203a,b,211]

Zur Funktionalisierung der Grundkörper lassen sich bei beiden Bausteinen zwei Synthesestrategien unterscheiden:

- Die Substitution am unsubstituierten Grundkörper.
- Das Einführen von Funktionalitäten an den Reaktanden vor der Synthese des Grundkörpers.

Im Falle des Triptycens (**70**) führt die Substitution des Grundkörpers über elektrophile aromatische Substitution (kurz: S_{EAr}) zur Substitution in 2- (**71**), 2,6- (**72**), 2,7- (**73**) oder 2,6,14- (**74**) bzw. 2,7,14- Position (**75**) (Schema 5). Diese lässt sich über die Stöchiometrie des jeweiligen Reagenzes steuern und wurde für eine Vielzahl verschiedener Umsetzungen gezeigt.^[183,212] Eine Substitution an den Positionen 1,8 und 13 ist nicht über diese Art der Reaktionsführung zugänglich. Solche Substitutionsmuster können einzig durch Einführen von Funktionalitäten an den Reaktanden der Triptycen-bildenden Reaktion bewerkstelligt werden (siehe **76** und **77** in Schema 5).^[213]

Das 1971 vorgestellte 1,8,13-Trichlortriptycen stellt den ersten Vertreter solcher Triptycenderivate dar.^[213b] Es wurde durch Reaktion von 1,8-Dichloranthracen mit 6-Chloranthranilsäure in 16% Ausbeute erhalten und als „quasi-*cis*“-Isomer bezeichnet. Ferner wurde das isomere 1,8,16-Trichlortriptycen („quasi-*trans*“) in 9%-iger Ausbeute erhalten. Durch ¹H-NMR-Spektroskopie konnte das Verhältnis von quasi-*cis* (**78**) zu quasi-*trans* (**79**) Isomer in der Roh-Substanz auf 1:1.9



Schema 5: Links: Nummerierung des Triptycens nach der Nomenklatur als 9,10-Dihydro-9,10-*o*-Benzoanthracen, sowie Substitutionsmuster durch elektrophile aromatische Substitution (S_EAr), mit den erwarteten statistischen Verhältnissen. Rechts: Synthese 1,8,13- und 1,8,16-trisubstituierter Triptycene.

bestimmt werden. Die Abweichung zu einem statistischem 1:1 Verhältnis wurde auf elektronische und weniger auf sterische Effekte zurückgeführt.

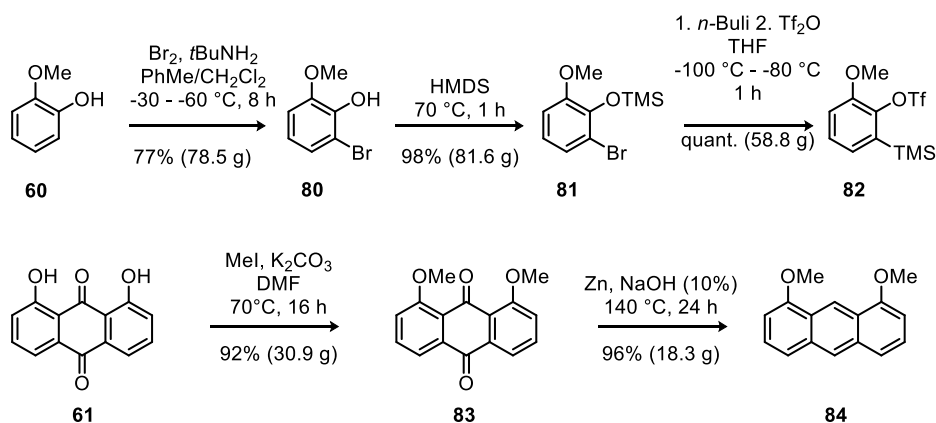
Die Arbeiten von Rogers und Averill aus dem Jahre 1986 unterstützen die Vermutung, dass elektronische Effekte einen Haupteinfluss auf die Regioselektivität haben.^[213a] Sie untersuchten die Diels-Alder-Reaktion verschiedener 1,8-disubstituierter Anthracene und *ortho*-substituierter Anthranilsäuren. Bei der Verwendung von Acetat-, Chlor-, Cyano- und Methyl-Resten konnten Verhältnisse von 1,8,13-(hier als „*syn*“ Isomer bezeichnet) zum 1,8,16-(hier „*anti*“) Isomer von 75:25 bis 1:99 je nach Substituenten beobachtet werden. Es fällt auf, dass die Verwendung eines leicht elektronenschiebenden Methylsubstituenten an der Anthranilsäure zur bevorzugten Bildung des *syn*-Isomers führt.

Versuche der Gruppe um Mitzel, die Regioselektivität von Mori's Trichlortriptycen-Isomeren mit sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylsubstituenten am Triptycenbrückenkopf-Atom (Position 10) zu beeinflussen, zeigten wider aller Erwartungen keinerlei Selektivität hin zum gewünschten *syn*-Isomer und gar eine Regiospezifität (0:100, *syn/anti*),^[213c] ein klares Indiz, dass elektronische Effekte den sterischen überwiegen.

3.1.2 Die Synthese des 1,8,13-Trihydroxytriptycens im großen Maßstab

Grundlage der vorliegenden Arbeit ist das 1,8,13-Trihydroxytriptycen **62** (Schema 3), weshalb zu Beginn die Entwicklung einer effizienten Syntheseroute im Multigramm-Maßstab stand.^[205]

Zunächst wurde Trimethylsilylphenyltriflat **82** hergestellt (Schema 6).^[214] Während der dazu nötigen Bromierung des Guajacols **60** ist die Verwendung eines KPG-Rührers notwendig, um für eine ausreichende Durchmischung und Wärmeabfuhr zu sorgen. Entgegen der Literaturvorschrift wurde **80** durch Kristallisieren aus *n*-Heptan in 77% (Lit.: 87%) isoliert und so auf die zeitintensive Feststoffdestillation verzichtet.^[214b]



Schema 6: Synthese der Vorläufermoleküle zur Diels-Alder-Reaktion.

Trimethylsilylether **81** konnte ohne weiteres in annähernd quantitativer Ausbeute in Maßstäben > 80 g hergestellt werden. Zudem war es möglich, Trimethylsilylphenyltriflat **82** durch Aufskalieren in quantitativer Ausbeute in 58.8 g zu erhalten (Lit.: < 1 g),^[214a] sofern mittels geeigneter Reaktionsführung die Reaktionstemperatur unter -80 °C gehalten wurde. Dabei entstand das Produkt in einer so hohen Reinheit, dass auf säulenchromatographische Aufreinigung verzichtet werden konnte. Auch die Synthese des Anthracens **84** konnte in Maßstäben > 15 g umgesetzt werden (Schema 6).^[215]

Inspiziert von einem Patent der Arbeitsgruppe um Shoji und Fukushima^[216] wurde die Diels-Alder-Reaktion zu den nicht trennbaren Trimethoxytrityptenen **86** und **87** im großen Maßstab durchgeführt und das eingesetzte Cäsiumfluorid konnte äquimolar verwendet werden (> 2.5 Äq. zuvor, Schema 7).

Analog zu anderen 1,8,13-trisubstituierten Triptyptenen ergibt sich ein nicht-statistisches 2:1-Verhältnis bezüglich der Produkte (*syn/anti*-Isomer) in der [4+2]-Diels-Alder-Reaktion zu den Triptyptenen **86** und **87**. Dies kann wie folgt erklärt werden (Abbildung 15): Die Methoxygruppen (+M-Effekt) induzieren eine positive Partialladung an 9- und eine negative Partialladung an 10-Position des Anthracens **84** über die π -Orbitale. Beim dienophilen, *in-situ* generierten Arin **85** (Abbildung 15) befinden sich die an der pericyclischen Reaktion beteiligten Elektronen formal in sp^2 -Hybridorbitalen.^[217] In diesem Fall ist also der induktiv elektronenziehende Effekt (-I-Effekt) der Methoxygruppe über das σ -Gerüst zu betrachten,

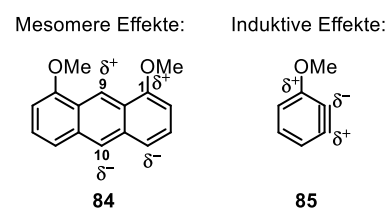
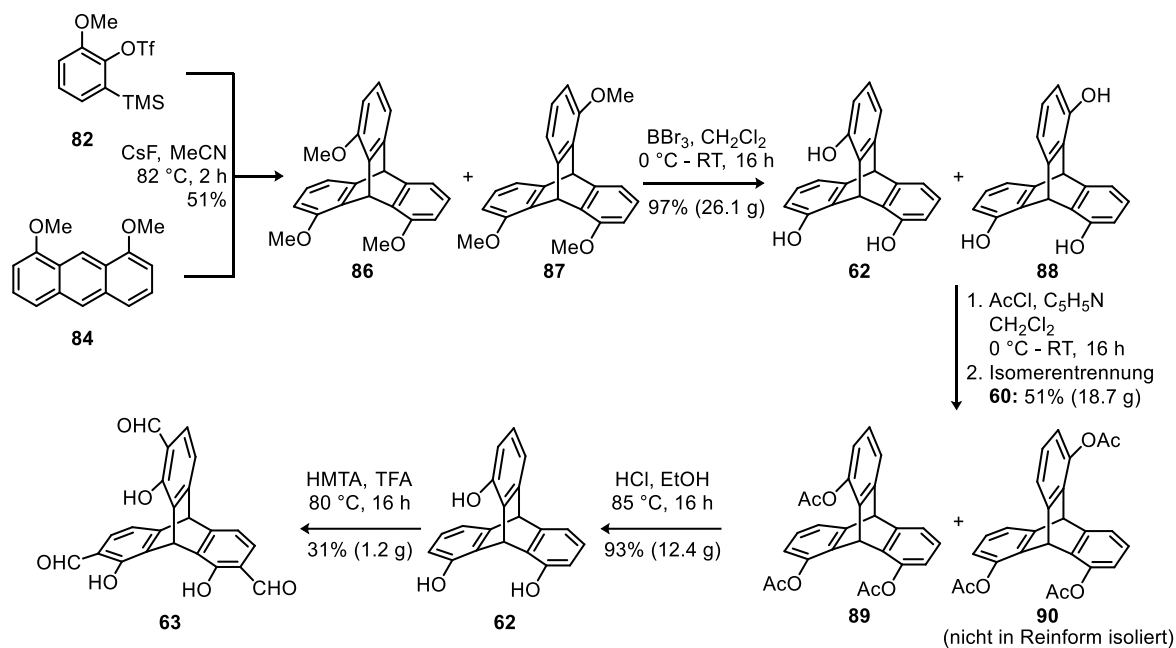


Abbildung 15: Partialladungen erzeugt durch die elektronischen Effekte der Methoxygruppen am Anthracen **84** und dem intermediär gebildeten Arin **85**.



Schema 7: Synthese des isomerenreinen 1,8,13-Trihydroxytryptycens **62** und die Umsetzung zum Trisaldehyd **63**.

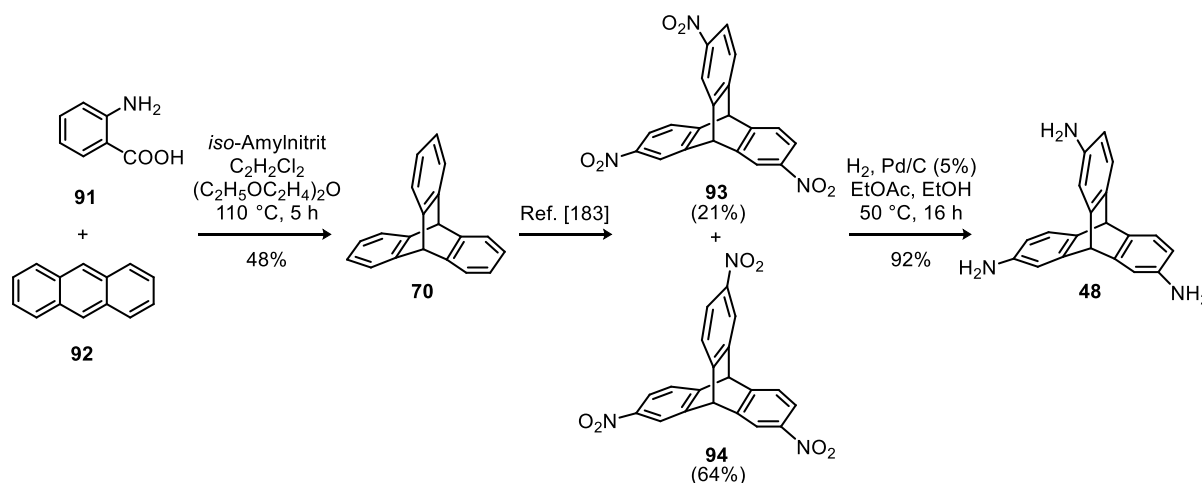
sodass an Position 2 eine negative und an Position 3 eine positive Partialladung resultiert. Unter der Annahme attraktiver (Orbital-)Wechselwirkungen bei der Annäherung von Dien und Dienophil während der Diels-Alder Reaktion, kann so die gefundene Regioselektivität erklärt werden. Eine Isomerentrennung war an dieser Stelle wegen der schlechten Löslichkeit der Trimethoxytryptycene nicht möglich. Deshalb wurden **86** und **87** mit Bortribromid entschützt^[218] und die erhaltenen Triole zu **89** und **90** verestert (Schema 7). Durch Lösen des Gemisches der Ester **89** und **90** in Dichlormethan und Versetzen mit *n*-Pentan kristallisiert **89** in 51% Ausbeute isomerenrein. Der isolierte Ester **89** wurde daraufhin sauer gespalten und das in 93% Ausbeute erhaltene Trihydroxytryptycens **62** mittels Duff-Formylierung^[219] zum Trissalicylaldehyd **63** umgesetzt, welches nach säulenchromatographischer Aufreinigung und Umkristallisieren in 32%-iger Ausbeute (1.2 g) erhalten wurde.

Die Herstellung von Trihydroxytryptycens **62** und Aldehyd **63** im Multigramm- bzw. Grammaßstab stellen aufgrund ihrer zentralen Rolle in den folgenden Untersuchungen die Grundlage dieser Arbeit dar.

3.2 Kubusartige [4+4]-Käfigverbindungen

3.2.1 Synthese einer peripher unsubstituierten [4+4]-Käfigverbindung

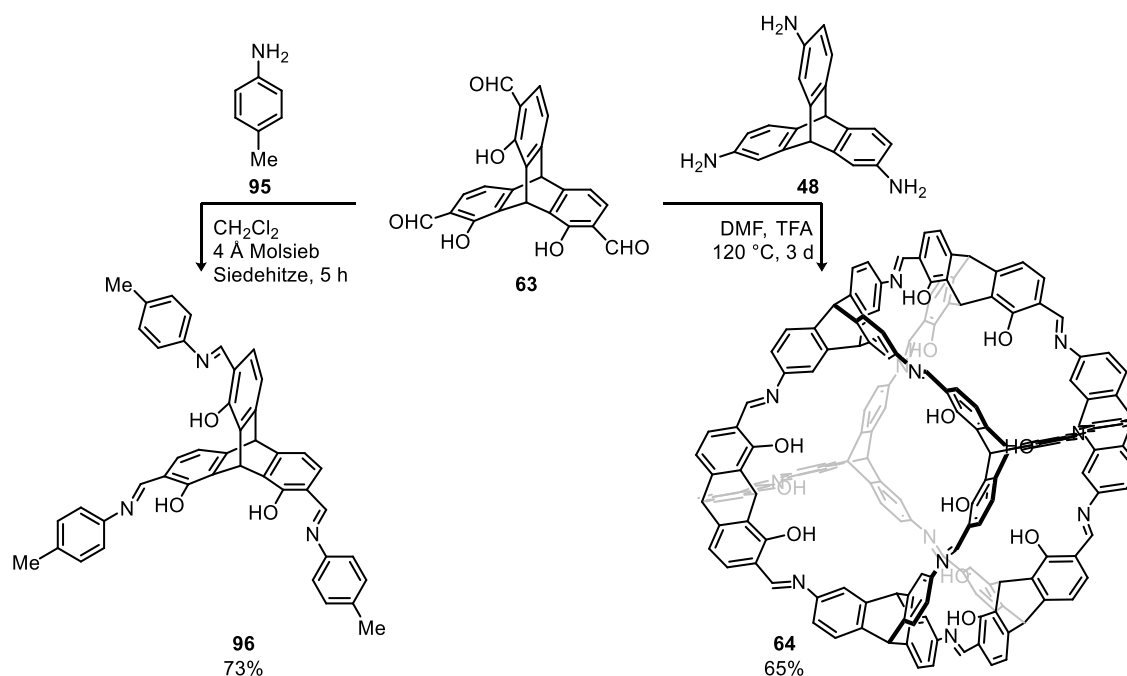
Aus Triaminotriptycen **48**^[183] ließen sich diverse Käfigverbindungen mit ins Käfiginnere (*endo*-),^[188b,211a] oder zum Käfigäußeren (*exo*-)^[186-187] zeigenden Funktionalitäten herstellen (siehe Kapitel 1.3.3.3, Schema 1). Die Orientierung der funktionellen Gruppen lässt sich durch die eingesetzten Aldehyde steuern. Im Falle der Käfigverbindung **54** konnte dessen molekularer Hohlraum durch Postmodifikation der *endo*-ständigen Hydroxylgruppen verändert werden, was sich auf die Gassorptionseigenschaften auswirkte.^[193] Salicylaldehyd **63** sollte zur Herstellung einer diskreten organischen Käfigverbindung mit *endo*-ständigen Monosalicyleinheiten verwendet und diese auf ihre Eigenschaften bezüglich der Sorption verschiedener Gase untersucht werden. Diese Käfigverbindung ist durch zwölffache Iminkondensation von **63** mit Triptycentriamin **48** zugänglich. Unsubstituiertes Triptycen (**70**) wurde aus Anthranilsäure (**91**) und Anthracen (**92**) in einer [4+2]-Diels-Alder-Reaktion hergestellt.^[210b] Durch Reaktion der Anthranilsäure mit *iso*-Amylnitrit wird intermediär ein Arin^[217] gebildet, das als Dienophil mit Anthracen zu Triptycen (**70**) in 48% Ausbeute reagiert. Das C_{3v} -symmetrische Trinitrotriptycen **93** konnte anschließend über verschiedene Methoden als Isomergemisch mit dem C_s -symmetrischen Isomer **94** synthetisiert und mittels Säulenchromatographie isoliert werden.^[183] Hier konnte auf den Laborbestand des in meiner Masterarbeit hergestellten Materials zurückgegriffen werden. Entgegen der herkömmlichen Methode mit Wasserstoff und Raney-Nickel^[183] wurde Triaminotriptycen **48** durch Reduktion der Trinitroverbindung **93** mit Palladium auf Aktivkohle unter Wasserstoffatmosphäre in 92% Ausbeute hergestellt.



Schema 8: Die Herstellung des 2,7,14-Triaminotriptycens (**48**).

Als größter Vorteil diskreter organischer Käfigverbindungen gegenüber porösen Netzwerkmaterialien gilt ihre hohe Löslichkeit. Käfigverbindungen ohne löslichkeitsvermittelnde Gruppen in der Peripherie erwiesen sich jedoch in manchen Fällen als unlöslich in organischen

Lösungsmitteln.^[187] In diesen Fällen konnte deren Charakterisierung durch den Vergleich analytischer Daten des unlöslichen Käfigs mit denen geeigneter Modellverbindungen erleichtert werden. In Schema 9 ist die Herstellung einer solchen Modellverbindung zur Käfigverbindung **96** dargestellt. Durch Kondensation des Trissalicylaldehyds **63** und drei Äquivalenten *para*-Toluidin (**95**) wurde Trissalicylimin **96** in 73% Ausbeute erhalten. Die erfolgreiche Umsetzung zu **96** konnte per ¹H-NMR-Spektroskopie bewiesen werden. So findet sich eine charakteristische Resonanz für die Protonen der Iminfunktion bei $\delta = 8.93$ ppm, wobei das Signal der Aldehydprotonen von Trissaldehyd **63** ($\delta = 9.96$ ppm) nicht zu detektieren ist. Des Weiteren zeigt die ¹³C-NMR-Spektroskopie die vollständige Umsetzung anhand eines Signals bei $\delta = 162.7$ ppm, welches den Kohlenstoffatomen der Iminfunktion zuzuordnen ist. Im Bereich der Resonanzen von Carbonylkohlenstoffatomen (vgl. Aldehyd **63**: $\delta = 196.2$ ppm) finden sich keine Signale.



Schema 9: Synthese der Modellverbindung **96** und [4+4]-Käfigverbindung **64** ausgehend von Trissalicylaldehyd **63**.

Die Konstitution wird zudem mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt. Geeignete Kristalle konnten durch Gasphasendiffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **96** in Dichlormethan erhalten werden. **96** kristallisierte in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit $Z = 8$ (Abbildung 16) und weist intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den phenolischen Protonen und den freien Elektronenpaaren der Iminfunktionalitäten mit Abständen von $d_{\text{N}\cdots\text{O}} = 2.57\text{-}2.62$ Å auf.¹⁹ Die

¹⁹ Aufgrund der hohen Standardabweichungen bei der Konstruktion von Wasserstoffatomen aus den Beugungsbildern wird der Abstand zwischen dem Protonendonator (hier Sauerstoff) und dem Protonenakzeptor (hier Stickstoff) und nicht der Abstand des konstruierten Protons zum Protonenakzeptor angegeben.

aromatischen Systeme der Toluidinuntereinheiten sind hierbei um $\varphi = 21.3\text{-}45.7^\circ$ zu den Triptyceneebenen rotiert.

Käfigverbindung **64** wurde in einer zwölffachen Iminkondensationsreaktion aus Trisaldehyd **63** und Triaminotriptycen **48** in 65% Ausbeute hergestellt. Die Isolierung dieser Käfigverbindung gestaltete sich anfangs als herausfordernd. Wurde die Reaktionssuspension filtriert und im Luftstrom getrocknet, änderte sich die Farbe des Filterkuchens von hellgelb nach braun mit zunehmender Trocknung.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Käfigverbindung in gängigen organischen Solventien konnte **64** nicht in Lösung charakterisiert werden. MALDI-TOF-massenspektrometrische (MALDI: Matrix-assistierte Laser-Desorptions-Ionisierung; TOF: Engl.: *time of flight*; zu Deutsch: Flugzeit) Analysen der anfänglich hellgelben filtrierten Substanz zeigten, dass der Feststoff im Bereich von $m/z = 600$ bis 6000 nur ein Signal mit $m/z = 2525.742$ aufweist (Abbildung 17), welches dem protonierten Molekülion $[M+H]^+$ (berechnet für $C_{172}H_{101}N_{12}O_{12}^+$: $m/z = 2525.766$) zuzuordnen ist.

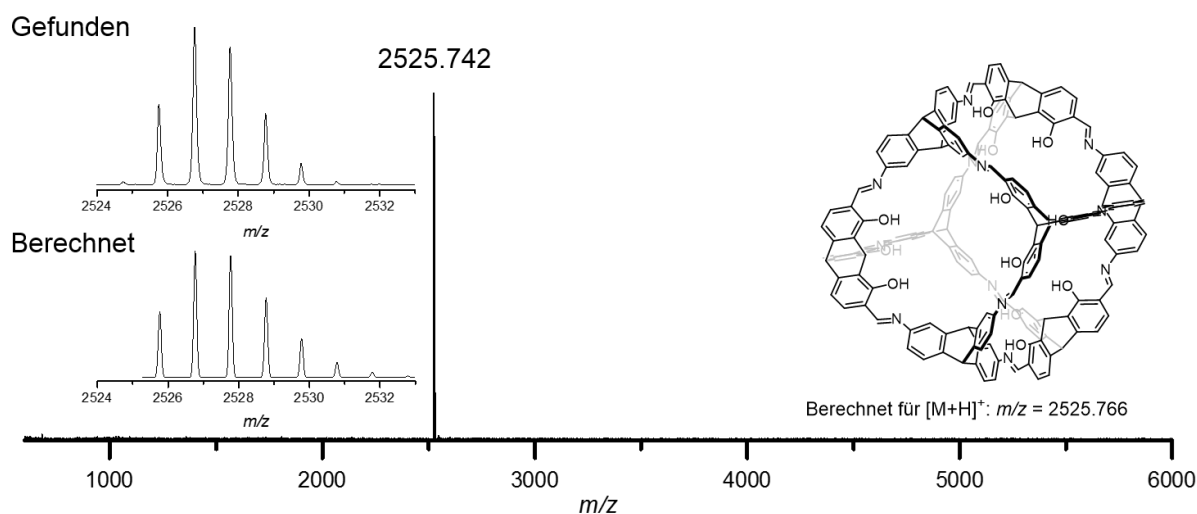


Abbildung 17: MALDI-TOF-Massenspektrum der Käfigverbindung **63**. Klein: Vergrößerung des Bereichs um das gefundene Signal (oben). Unten: Berechnetes Isotopenmuster für das protonierte Molekülion $[M+H]^+$ der Verbindung.

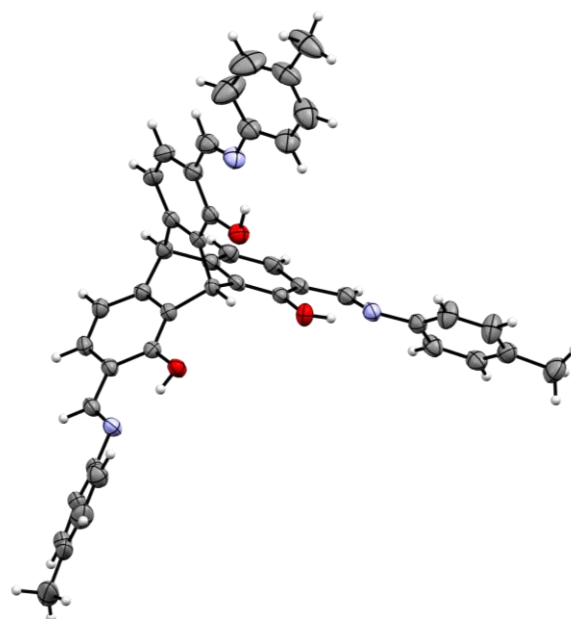


Abbildung 16: ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur von Triimin **96** als thermische Ellipsoide 50%-iger Wahrscheinlichkeit. Lösungsmittelmoleküle sind der aus Übersichtsgründen nicht dargestellt. Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot; Stickstoff: blau; Wasserstoffatome sind als Sphären arbiträrer Größe dargestellt (weiß).

Nach vollständiger Trocknung wird eine braune Substanz erhalten, die keine massenspektrometrisch detektierbaren Signale zeigt. Wurde das Lösungsmittel der Reaktion mehrfach mit Diethylether ausgetauscht, filtriert und getrocknet, war keine Farbänderung zu erkennen und **64** bleibt massenspektrometrisch nachweisbar.

Um oligo- oder polymere Nebenprodukte ausschließen zu können wurde der Reaktionsverlauf per MALDI-Massenspektrometrie untersucht. In Abbildung 18 sind die erhaltenen Massenspektren zum jeweiligen Zeitpunkt abgebildet. Alle nicht markierten Signale weisen keine Isotopenaufspaltung auf und wurden durch Blindmessungen als Artefakte der Messmethode identifiziert. Schon beim Erstellen der Reaktionslösung ($t = 0$ min) sind Kondensationsprodukte vom [1S+1A]- bis zum [3S+3A]-Kondensat detektierbar.²⁰ Mit zunehmender Temperatur und Zeit zeigen sich größere Kondensate und die Signalintensität der kleineren Kondensationsprodukte nimmt relativ ab (mögliche Unterschiede in den Ionisierungspotentialen sind hierbei nicht berücksichtigt). Nach 30 Minuten und dem Erreichen der gewünschten Reaktionstemperatur ($T = 120$ °C) wurden erste Partikel im Reaktionsgemisch sichtbar und es konnte ein Signal für Käfigverbindung **64** ($m/z = 2525$) im Massenspektrum gefunden werden. Mit fortschreitender Zeit wird eine zunehmende Trübung der Reaktionsmischung beobachtet und die dazugehörigen MALDI-Massenspektren zeigen hauptsächlich m/z -Verhältnisse größerer Kondensate. Die Bildung von oligo- oder polymeren Verunreinigungen ist nahezu auszuschließen, da Kondensationsprodukte der Form [4A+5S] oder [5A+4S] von Nöten wären um größere Strukturen auszubilden. Auch hier wird die Annahme von vergleichbaren Ionisierungspotentialen getroffen. Das Fehlen von Kondensationsprodukten größer als dem gewünschten [4A+4S]-Käfig kann über eine mögliche Präorientierung während der Reaktion erklärt werden. So zeigen sich beispielsweise in Abbildung 18b mehrere Kondensate, denen noch ein oder mehrere Moleküle Wasser entzogen werden könnten. Die entsprechenden dehydratisierten Kondensate sind in Abbildung 18c erkennbar. Abbildung 18d zeigt keinerlei derartige Produkte. Die Ausbildung aller möglichen Iminbindungen eines Kondensationsprodukts scheint der Reaktion mit weiteren molekularen Bausteinen vorauszugehen. Um die Reaktion zu vervollständigen wurde das Reaktionsgemisch drei Tage gerührt und wie oben beschrieben isoliert. Der isolierte Feststoff zeigte ein zu Abbildung 17 identisches Massenspektrum.

Als weiterer indirekter Strukturbeweis kann ein Vergleich der analytischen Daten der Käfigverbindung **64** mit Modellverbindung **96** herangezogen werden. In Abbildung 19 ist der Vergleich des ¹³C-CP-MAS-NMR Spektrums der Käfigverbindung **64** mit dem ¹³C-NMR-Spektrum der Modellverbindung **96** in DMSO-*d*₆ dargestellt. Das charakteristische Signal der

²⁰ Die Bezeichnung [xS+yA]-Kondensat bezieht sich hierbei auf x TriSalicylaldehyd- und y TriAminotriptycenmoleküle.

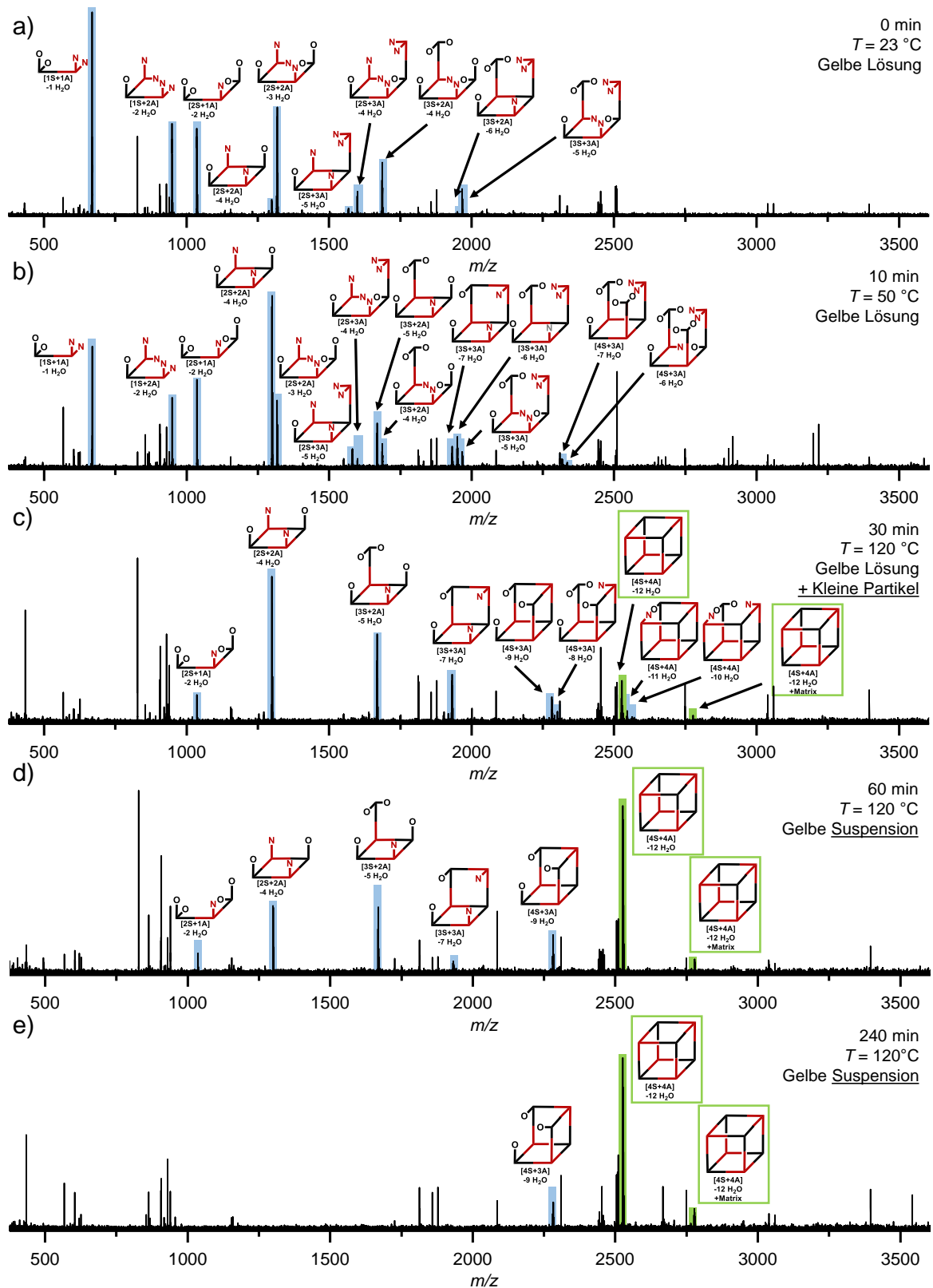


Abbildung 18: MALDI-Massenspektren der Reaktionsmischung der in Schema 9 dargestellten Reaktion zu Käfigverbindung **64** zu verschiedenen Zeiten. Die Zuordnung der $[xS+yA]$ -Kondensate bezieht sich auf x TriSalicylaldehyd- und y TriAminotriptycenmoleküle. Die Moleküldarstellungen zeigen Triaminotriptycens **48** in rot mit vereinfachten N-Termini, sowie Trissalicylaldehyd **63** in schwarz mit vereinfachten O-Termini. Die hellblauen Markierungen zeigen alle Signale mit Isotopenaufspaltung. Die nicht markierten „Signale“ sind als Artefakte der Messmethodik zu interpretieren. Grün markiert ist Zielverbindung **64**.

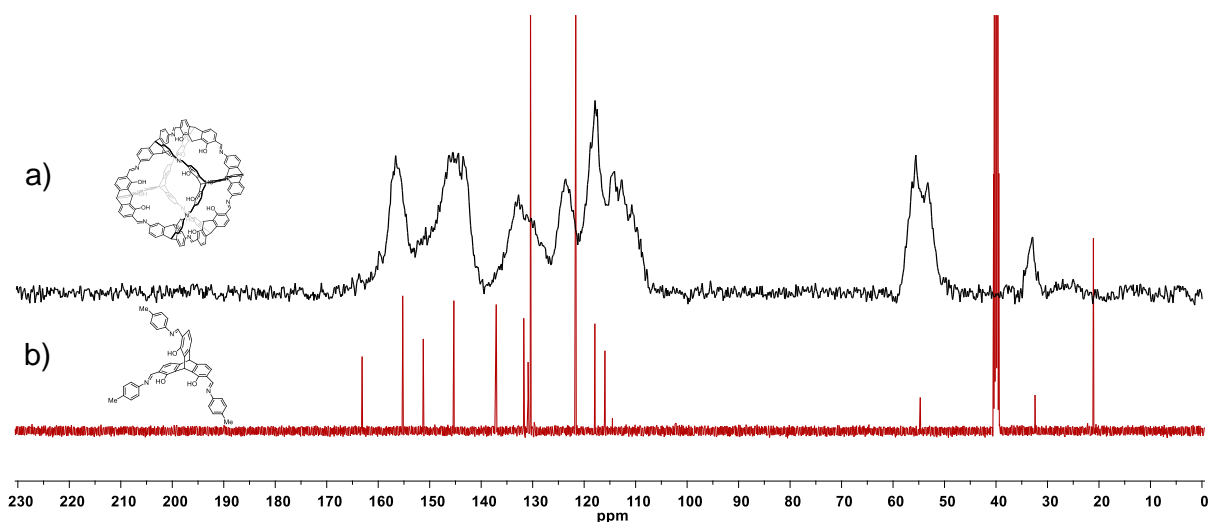


Abbildung 19: a) ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum der Käfigverbindung **64**. b) ^{13}C -NMR-Spektrum der Modellverbindung **96** in $\text{DMSO-}d_6$ (125 MHz).

Iminfunktion von **96** erscheint als das am weitesten tieffeldverschobene Signal mit $\delta = 163.1$ ppm. In diesem Bereich lässt sich für Käfigverbindung **64** eine Schulter erkennen und das ihrerseits tieffeldverschobenste Signal findet sich bei $\delta = 156.6$ ppm. Im typischen Bereich der Resonanzen von Carbonylfunktionen ($\delta = 180\text{--}220$ ppm) werden keine Signale detektiert, was für eine vollständige Umsetzung in beiden Fällen spricht. Käfigverbindung **64** zeigt analog zur Modellverbindung **96** Resonanzen im Bereich aromatischer Kohlenstoffkerne mit $\delta = 110\text{--}160$ ppm. Des Weiteren finden sich für **64** zwei Signale bei $\delta = 50\text{--}60$ und $\delta = 30\text{--}35$ ppm, welche aufgrund der im Vergleich zu Modellverbindung **96** ähnlichen chemischen Verschiebung bei $\delta = 55.6$ und 32.3 ppm den ^{13}C -Kernen der Triptycylbrückenkopfatome zugeordnet werden können.

Der Vergleich der IR-Spektren des Aldehyds **63**, der Modellverbindung **96** und der Käfigverbindung **64** gibt einen weiteren indirekten Beweis für die Struktur von **64** (Abbildung 20). Das entsprechende IR-Spektrum zeigt signifikante Banden bei $\tilde{\nu} = 1614$ und 1596 cm^{-1} , welche sich vergleichbar im Spektrum der Modellverbindung **96** wiederfinden ($\tilde{\nu} = 1617$ und 1597 cm^{-1}) und der C=N-Streckschwingung sowie den aromatischen Streck- bzw. Valenzschwingungen zuzuordnen sind.^[220] **64** zeigt eine erkennbare Schulter mit $\tilde{\nu} = 1652\text{ cm}^{-1}$, die annähernd mit dem Signal der C=O-Streckschwingung der Carbonylfunktion von Aldehyd **63** übereinstimmt ($\tilde{\nu} = 1650\text{ cm}^{-1}$), jedoch kaum von der signifikanten Bande bei $\tilde{\nu} = 1654\text{ cm}^{-1}$ des als Lösungsmittel verwendeten DMFs (siehe Anhang) zu unterscheiden ist. Der Grund hierfür könnten verbliebene nicht kondensierte Aldehydfunktionen sein, die mit einer partiellen Zersetzung von **64** aufgrund der bereits diskutierten Instabilität einhergehen könnten. Auch Spuren von nicht vollständig entferntem DMF sind denkbar.

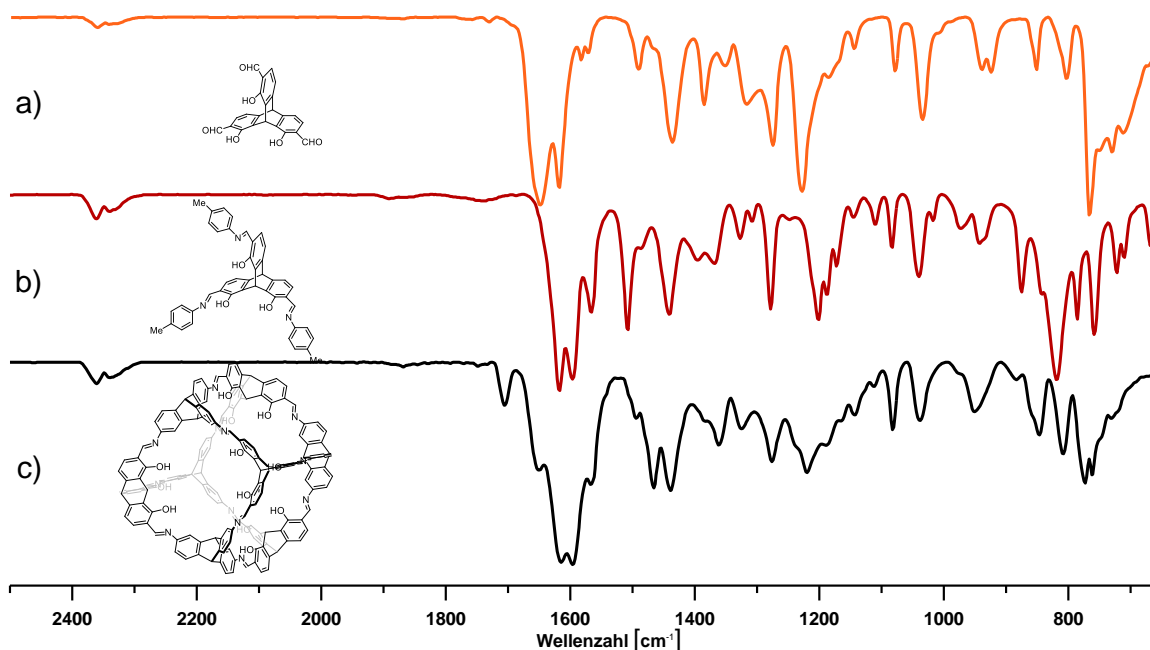
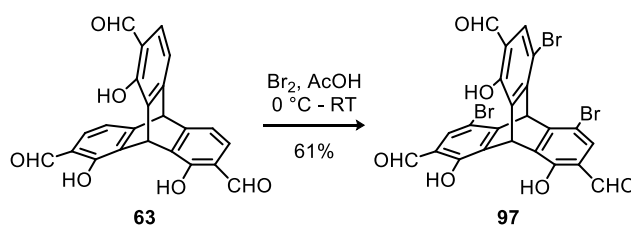


Abbildung 20: Vergleich von Ausschnitten der IR-Spektren (ATR, Ge-Kristall) von a) Trialdehyd **63** (orange). b) Modellverbindung **96** (rot). c) Käfigverbindung **64** (schwarz).

3.2.2 Synthese einer zwölffach bromierten [4+4]-Käfigverbindung

Um die Löslichkeit, die elektronischen Eigenschaften oder die supramolekularen Wechselwirkungen von Käfigverbindungen zu beeinflussen, können die molekularen Bausteine mit entsprechenden funktionellen Gruppen versehen werden. Aus diesem Grund wurde die Bromierung von Trissalicylaldehyd **63** unternommen (Schema 10).



Schema 10: Selektive dreifache Bromierung des Trissalicylaldehyds **63**.

97 konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung in 61% Ausbeute erhalten werden. MALDI-TOF-massenspektrometrische Daten lieferten ein Signal mit $m/z = 618.803$, welches dem Molekülion $[M]^+$ (berechnet: $m/z = 618.803$) zugeordnet werden kann und belegen die dreifache Bromierung. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **97** zeigte im Bereich aromatischer Protonen ein Singulett mit $\delta = 7.81$ ppm, welches für die mono-Bromierung jedes der drei „Arme“ des Triptycens spricht.

Die Regioselektivität bezüglich der Bromierung in den Positionen 4,5 und 16 konnte schließlich durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse bewiesen werden (Abbildung 21).

Salicylaldehyd **97** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit $Z = 8$ (Abbildung 21). Zwei Moleküle von **97** formen durch die Ausbildung intermolekularer π - π -Wechselwirkungen zweier um 180° gegensätzlich angeordneter aromatischer Ebenen ein Dimer mit einer Distanz von $d_{\pi-\pi} = 3.38 \text{ \AA}$. Zusätzlich wird eine T-förmigen Wechselwirkung zwischen dem Proton der Aldehydfunktion und einer aromatischen Ebene mit $d_{C-H \cdots \pi} = 2.65 \text{ \AA}$ deutlich (Abbildung 21b). Neben den beschriebenen Wechselwirkungen finden sich intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen mit $d_{O-H \cdots O} = 2.39\text{-}2.54 \text{ \AA}$ zwischen zwei Aldehyd-, zwei Hydroxy- oder einer Aldehyd- und einer Hydroxyfunktion der jeweils benachbarten Moleküle.²¹ Die so aufgespannten Doppelschichten interagieren untereinander über Brom-Brom-Distanzen von $d_{Br-Br} = 3.52 \text{ \AA}$ Länge. Durch die beschriebenen Wechselwirkungen kommt es zur Ausbildung von eindimensionalen Poren, die von Lösungsmittelmolekülen besetzt werden. Unter Vernachlässigung dieser kann mittels der *Crystal-Voids-Methode*^[221] (zu Deutsch: Kristallhohlraum-Methode) eine theoretische spezifische Oberfläche von $SO_{\text{theo}} = 1163 \text{ m}^2/\text{g}$ (Isowert: $0.002 \text{ e} \cdot \text{au}^{-3}$) bzw. $SO_{\text{theo}} = 2072 \text{ m}^2/\text{g}$ (Isowert: $0.0003 \text{ e} \cdot \text{au}^{-3}$) ermittelt werden.

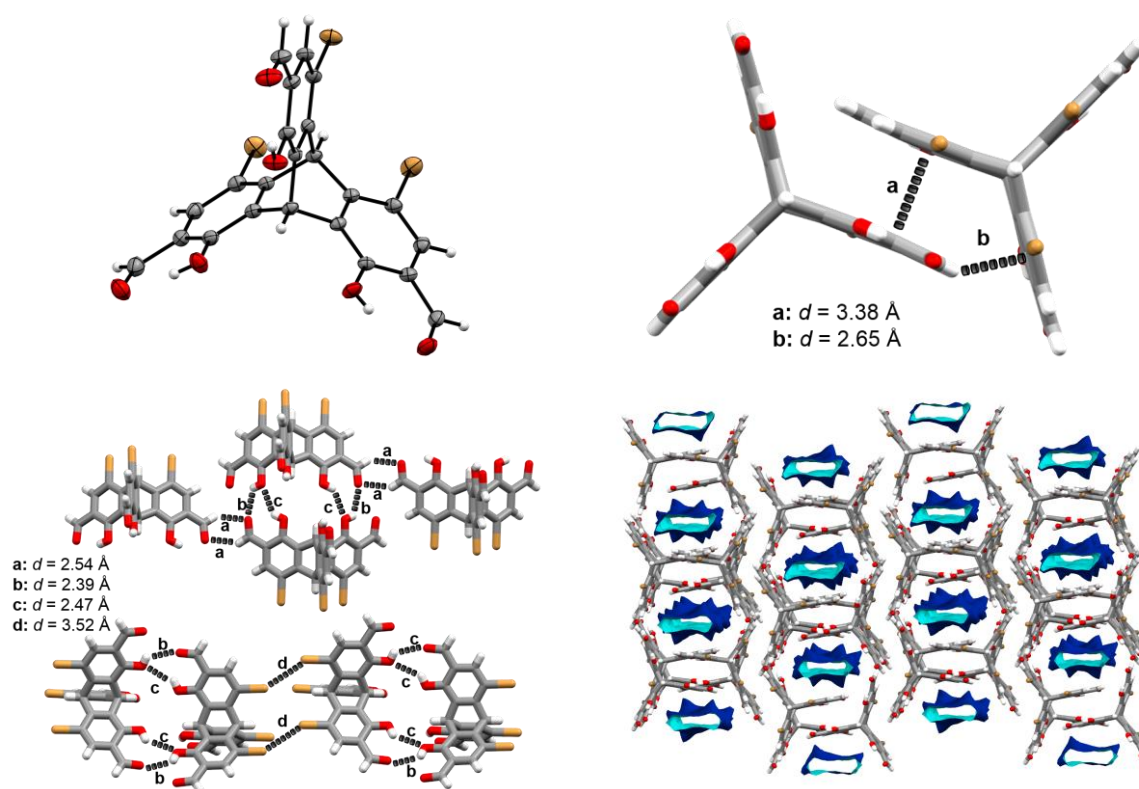


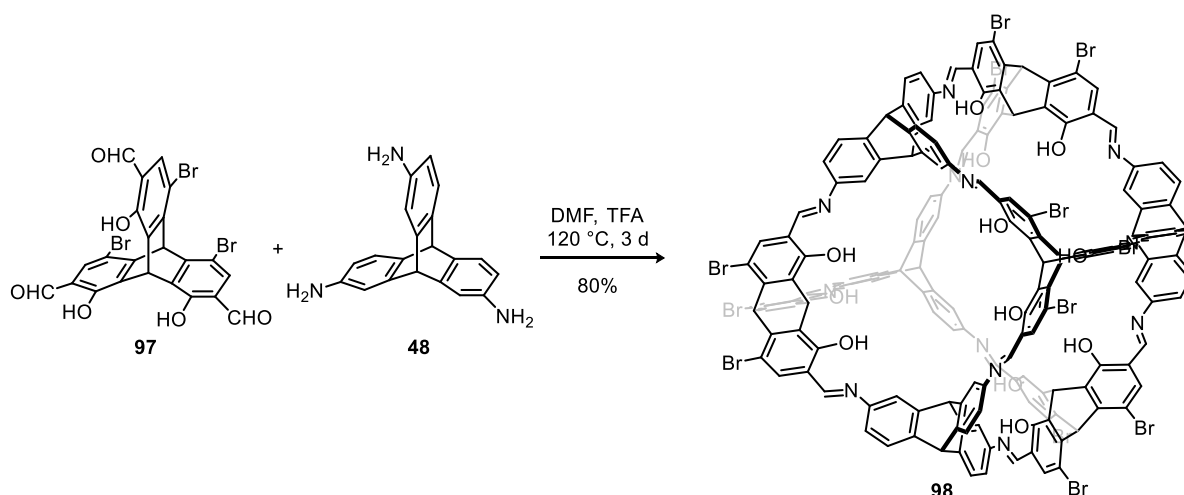
Abbildung 21: a) ORTEP-Darstellung der Verbindung **97** als thermische Ellipsoide 50%-iger Wahrscheinlichkeit. b) und c) Packungsmotive von **97**, dargestellt als Stabmodelle. d) Kristalline Packung von **97** als Kugel-Stab-Modell und Lösungsmittel-zugängliche Oberfläche einer hypothetischen Kugel mit 1.45 \AA Radius.²² Lösungsmittelmoleküle sind aus Übersichtsgründen nicht dargestellt. Farben: Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot; Brom: hellbraun; Wasserstoff: weiß.

²¹ Die Abständen zwischen den Donor- und den Akzeptorsauerstoffen betragen $d_{O \cdots O} = 2.78\text{-}3.09 \text{ \AA}$ und zwischen dem Carbonylkohlenstoffatom zum benachbarten Carbonylsauerstoff $d_{C \cdots O} = 3.26 \text{ \AA}$.

²² 1.45 \AA entspricht dem kinetischen Radius von Wasserstoff, siehe Tabelle 1.

Es ist jedoch anzumerken, dass diese Methode nicht zwischen zugänglichen und nicht zugänglichen Hohlräumen der kristallinen Struktur unterscheiden kann. Abbildung 21d zeigt die für Lösungsmittel zugängliche Oberfläche einer Kugel mit einem hypothetischem Radius von $r = 1.45 \text{ \AA}$ (entspricht dem kinetischen Radius von H_2 , siehe Tabelle 1) und die Ausbildung eindimensionaler Kanäle mit etwa 1.1 nm Höhe und 0.7 nm Breite. Die für Lösungsmittel zugängliche Oberfläche einer Kugel mit Radius $r = 1.8 \text{ \AA}$ (entspricht dem kin. Radius von Stickstoff) besitzt sehr geringe Porendurchmesser, sodass die poröse Struktur eher zur Sorption von Wasserstoff als zur Stickstoffsorption qualifiziert ist.

Nach der erfolgreichen Herstellung des bromierten Salicylaldehyds **97**, konnte dieser analog zum nicht bromierten Salicylaldehyd **63** mit äquimolaren Mengen Triaminotriptycen **48** zu einer würfelförmigen Käfigverbindung (**98**) in 80% Ausbeute umgesetzt werden (Schema 11). [4+4]-Käfig **98** zeigte bei unzureichendem Lösungsmittelaustausch ebenfalls eine Farbänderung nach Filtration (vgl. Beobachtungen aus Kapitel 3.2.1).



Schema 11: Schematische Darstellung der [4+4]-Kondensationsreaktion zu Käfigverbindung **98**.

MALDI-TOF-massenspektrometrische Untersuchungen der noch nicht vollständig getrockneten Rohsubstanz belegten die zwölfwache Kondensation anhand eines Signals bei $m/z = 3476.121$ ²³ (siehe Abbildung 22). Durch mangelnde interne Standards für den untersuchten Massen-zu-Ladungsbereich wird eine Abweichung der Signalpositionen vom zu erwartenden Wert beobachtet. So findet sich das intensivitätsstärkste Signal einer berechneten Isotopenverteilung des protonierten Moleküls $[\text{M}+\text{H}]^+$ bei $m/z = 3474.686$ und ist zum experimentell bestimmten Wert um $m/z \approx 1.5$ verschoben. Die beobachtete Isotopenverteilung deutet jedoch trotz mangelhafter Signal-zu-Rauschverhältnisse auf eine multiple Bromsubstitution hin und gibt einen weiteren Hinweis auf die Bildung von **98**. Nach vollständiger Trocknung konnten diverse kleinere und größere Kondensate in sehr geringer relativer Intensität festgestellt werden. Bei IR- spektroskopischen

²³ Intensitätsstärkstes Signal.

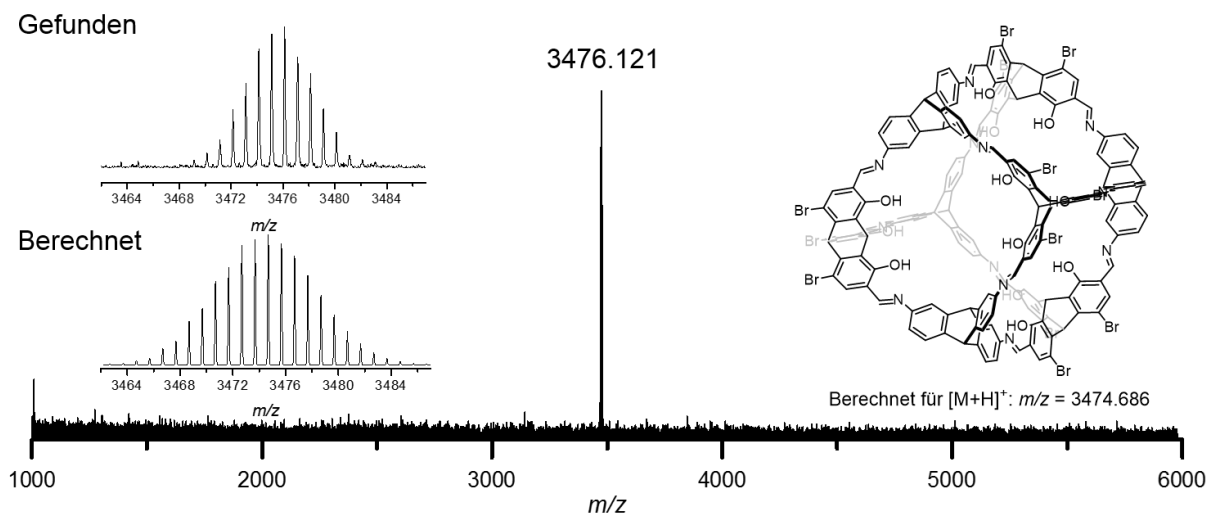


Abbildung 22: MALDI-TOF-Massenspektrum der Käfigverbindung **98**. Die Ausschnitte illustrieren die Isotopenverteilung des gefundenen Signals (oben) und ein berechnetes Isotopenmuster für das protonierte Molekülion $[M+H]^+$ von Verbindung **98** (unten). Die angegebenen Zahlenwerte beziehen sich auf das intensivitätsstärkste Signal der Isotopenverteilung.

Analysen finden sich analog zu Käfigverbindung **64** zwei definierte intensitätsstarke Banden mit $\tilde{\nu} = 1616$ und 1594 cm^{-1} die der $C=N$ -Streckschwingung, sowie den aromatischen Streck- bzw. Valenzschwingungen zuzuordnen sind.^[220] Es ist zu erwähnen, dass eine deutliche Bande mit $\tilde{\nu} = 1656 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen ist. Erneut ist dies entweder auf offene Aldehydfunktionen oder verbliebenes DMF zurückzuführen.

3.2.3 Exkurs: Physikalisch-chemische Grundlagen der Analyse poröser Materialien

3.2.3.1 Adsorption und Isothermen

Zunächst sind Grundbegriffe der Wechselwirkung von Gasmolekülen und porösem Material zu klären.^[222] Die *Adsorption* ist als das Anhaften von Teilchen an einer Grenzfläche definiert. Im Folgenden sollen nur Grenzflächen zwischen Gas- und Festphase betrachtet werden. Zu adsorbierende Gasteilchen werden als *Adsorptive* bezeichnet. Sie adsorbieren an das sogenannte *Adsorbens* (oder *Substrat*) und bilden das *Adsorbat*, den Komplex aus adsorbierten Gasteilchen und porösem Material. Die Umkehrung des Adsorptionsprozesses, wird als *Desorption* bezeichnet.

Anhand der Stärke der Bindung von Adsorptiv und Adsorbens können Sorptionsprozesse in chemische (*Chemisorption*) und physikalische (*Physisorption*) Sorption unterteilt werden. Als Abgrenzung der beiden Phänomene gelten Wechselwirkungen in der Größenordnung von 40 kJ/mol .^[223] Ab 40 kJ/mol wird von Chemisorption gesprochen, das heißt Adsorptionsvorgänge bei denen es zur Ausbildung einer chemischen Bindung (kovalent oder koordinativ) kommt. Diese können Adsorptionenthalpien von 200 kJ/mol erreichen.^[222b] Eine Migration der adsorbierten Teilchen auf der Oberfläche ist stark gehindert, zudem kann nur eine Besetzung bis zur

vollständigen Monolagenbedeckung erreicht werden. In den meisten Fällen sind Chemisorptionsprozesse exothermer Natur. Zu begründen ist dies über die freie Enthalpie (Gleichung 1):^[222b]

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

Damit Prozesse freiwillig ablaufen, muss die freie Enthalpie ΔG negativ sein. Die Translation des Adsorbats verringert sich während der Adsorption. Somit ist die Entropie ΔS negativ und der Term $T\Delta S$ wird positiv. ΔH muss folgerichtig negativ sein, soll der Prozess freiwillig ablaufen. Die Sorption ist dementsprechend exotherm. Ausnahmen stellen beispielsweise Adsorptionen dar, die mit einem Bindungsbruch des Adsorptivs einhergehen (z.B. H_2 auf Platin). In diesem Fall kommt es zu einer Erhöhung der Entropie (aus einem Teilchen H_2 entstehen zwei adsorbierte Wasserstoffatome) und die Sorption kann endotherm ablaufen.

Im Gegensatz zur Chemisorption finden sich bei der Physisorption nur schwache Wechselwirkungen, welche meist auf schwache Dispersionswechselwirkungen zurückzuführen sind.^[224] Die genaue Beziehung zwischen Abstand von Adsorptiv zu Adsorbens und die Energie der Wechselwirkung lässt sich näherungsweise über ein Lennard-Jones-Potential beschreiben.^[225] Anders als bei der Chemisorption kann durch Physisorptionsprozesse das gesamte Porenvolumen durch die Ausbildung von Multilagen gefüllt werden, zudem ist der Vorgang reversibel. Dies hat zur Folge, dass durch Physisorption sowohl die spezifische Oberfläche, das Porenvolumen, die Porengröße (und deren Verteilung), sowie die Desorption studiert werden kann. Als Routine-Verfahren zur Untersuchung poröser Materialien empfiehlt die IUPAC, Stickstoff oder Argon als Adsorbitive zu verwenden.^[6a,226] Im Falle der Stickstoffsorption besitzen die spezifischen Oberflächen nach dem BET-Modell (siehe unten) Messunsicherheiten von bis zu 20%, je nach Oberfläche.^[227] Grund hierfür ist das Quadrupolmoment des Stickstoffs (siehe Tabelle 1) und die dadurch hervorgerufenen Unterschiede in der Adsorptionsgeometrie je nach Polarität der zu vermessenden Oberfläche. Diese Probleme ergeben sich nicht bei Argonsorption bei 87 K,^[226] jedoch ist die Stickstoffsorption aus praktischen Gründen (Verfügbarkeit von flüssigem Argon) noch immer die gängigste Bestimmungsmethode.

Die IUPAC klassifizierte sechs Typen von Isothermen, die bei Gassorptionsexperimenten zu beobachten sind (Abbildung 23).^[6a] Hierbei wird bei konstanter Temperatur die Menge an adsorbiertem Gas in Relation zur Menge an Adsorbens bei variierendem relativem Druck p/p_0 (alternativ aus dem Angelsächsischen P/P_0) bestimmt. Über die Form der Isothermen können dann bereits erste Rückschlüsse über die Eigenschaften des untersuchten Adsorbens getroffen werden. Typ-I-Isothermen (Abbildung 23a) sind charakteristisch für mikroporöse Materialien. Man erkennt einen steilen Anstieg der Kurve aufgrund des Füllens der Mikroporen bei geringen relativen Drücken, welcher in einer Sättigung bei höheren Drücken endet. Typ-II-Isothermen

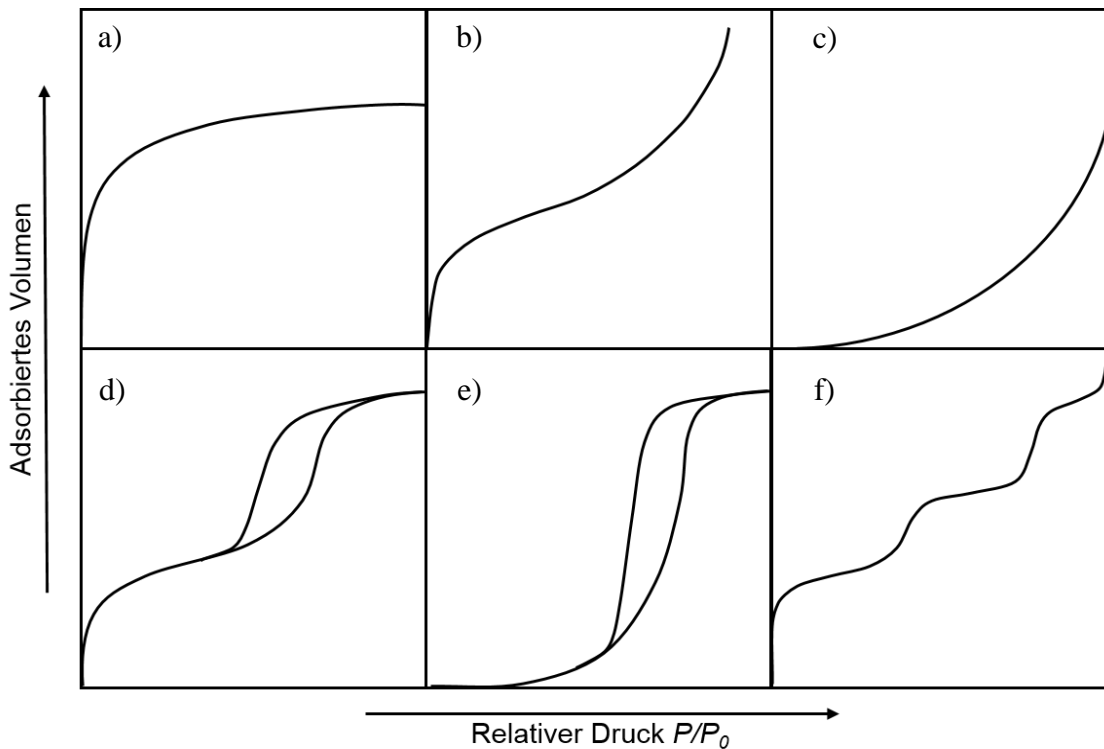


Abbildung 23: Illustration von idealisierten Gassorptionsisothermen nach der Klassifikation der IUPAC:^[6a] a) Typ-I; b) Typ-II; c) Typ-III; d) Typ-IV; e) Typ-V; f) Typ-VI.

(Abbildung 23b) werden für nicht-poröse oder ausschließlich makroporöse Materialien erhalten. Der Wendepunkt dieser Isotherme ist mit der vollständigen Monolagenbedeckung einhergehend, ab diesem Punkt beginnt die Multilagensorption. Typ-III-Isothermen (Abbildung 23c) sind selten anzutreffen. Sie zeigen keinen Wendepunkt, eine klare Monolagenbedeckung wird also nicht beobachtet. Dies spricht für sehr geringe Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens. Die Typen I-III sind vollständig reversibel dargestellt, die Adsorption und Desorption sind somit identisch. Ist dies nicht der Fall spricht man von der sogenannten *Hysterese*. Hysteresen werden in nicht seltenen Fällen für Typ-I-Isothermen beobachten und werden oft mit strukturellen Veränderungen des Adsorbens während der Untersuchung oder durch Kapillarkondensationen erklärt. Letztere sind ursächlich für die Hysterese der Typ-IV-Isothermen (Abbildung 23d), welche für mesoporöse Materialien typisch sind. Typ-V-Isothermen (Abbildung 23e) zeigen ebenfalls deutliche Hysteresen. Der Verlauf dieser ähnelt hier jedoch den Typ-III-Isothermen und ist ein Indiz für schwache Wechselwirkungen. Typ-VI-Isothermen (Abbildung 23f) werden sehr selten beobachtet. Die stufenartige Adsorption ist auf aufeinander folgende Prozesse an nicht porösen Oberflächen zurückzuführen.

3.2.3.2 Die Theorien nach Langmuir sowie Brunauer, Emmett und Teller

Zur Korrelation der gemessenen Gassorptionsisothermen zu physikalisch relevanten Größen wie der spezifischen Oberfläche wurden theoretische Modelle entwickelt, um die erhaltenen Isothermen

zu beschreiben. Die einfachste Beschreibung dieser Art stammt von Irving Langmuir aus dem Jahre 1918.^[228] Sie geht von folgenden Annahmen aus:^[222,229]

- Der Adsorptionsprozess führt höchstens zu einer Monolage adsorbierter Moleküle.
- Alle Adsorptionsplätze sind gleichwertig.
- Es gibt keinerlei Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Molekülen untereinander; die Adsorptionsplätze sind also unabhängig voneinander.

Betrachtet man die Adsorption eines Adsorptivs A an ein Adsorbens (hier die Oberfläche O), bildet sich das Adsorbat AO . Die Geschwindigkeitskonstante k_{Ad} beschreibt diesen Prozess und die gegenläufige Desorption besitzt die Geschwindigkeitskonstante k_{De} :



Die Geschwindigkeit der Adsorption r_{Ad} ist neben der Geschwindigkeitskonstante k_{Ad} abhängig von den freien Adsorptionsstellen $(1 - \theta)$ (mit dem Belegungsgrad θ), sowie der Konzentration des Adsorptivs in der Gasphase, welche über den Druck p zu beschreiben ist. r_{Ad} kann dadurch definiert werden als:

$$r_{Ad} = k_{Ad} p (1 - \theta) \quad (3)$$

Entsprechend ist die Geschwindigkeit des Desorptionsvorganges r_{De} einzig vom Belegungsgrad θ abhängig und wird beschreiben als:

$$r_{De} = k_{De} \theta \quad (4)$$

Befinden sich Adsorption und Desorption in einer Gleichgewichtslage (siehe Gleichung (2)) gilt:

$$k_{Ad} \cdot p (1 - \theta) = k_{De} \cdot \theta \quad (5)$$

Definiert man nun die Gleichgewichtskonstante dieses Vorgangs als $K = k_{Ad}/k_{De}$ und löst Gleichung (5) nach dem Belegungsgrad auf ergibt sich:

$$\theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \quad (6)$$

Der Belegungsgrad θ beschreibt einen Quotienten der adsorbierten Moleküle N zu der Anzahl adsorbierter Moleküle einer dichtest gepackten Monolage N_m , was in Kombination mit Gleichung (6) zur Langmuir-Gleichung (7) führt:

$$N = \frac{N_m \cdot K \cdot p}{1 + K \cdot p} \quad (7)$$

Durch Umstellen von Gleichung (7) erhält man:

$$\frac{p}{N} = \frac{1}{KN_m} + \frac{p}{N_m} \quad (8)$$

Eine Auftragung von p/N gegen p ergibt so die Steigung $1/N_m$, sowie den y-Achsenabschnitt $1/KN_m$ und ermöglicht die Bestimmung von N_m . Über die Querschnittsfläche A_x der Adsorbatmoleküle

lässt sich somit die Oberfläche S des Material bestimmen über:

$$S = N_m \cdot A_x \quad (9)$$

Die spezifische Oberfläche nach Langmuir SO_{Langmuir} kann durch Division durch das Probengewicht m erhalten werden:

$$SO_{\text{Langmuir}} = S/m \quad (10)$$

So erhaltene spezifische Oberflächen ermöglichen nun einen Vergleich poröser Materialien.

Eine zentrale Annahme im Modell nach Langmuir ist die ausschließliche Ausbildung von Monolagen. Dies ist jedoch strenggenommen nur bei Chemisorptionsprozessen der Fall. Während der Physisorption können bereits sorbierte Schichten als Adsorptionsplätze weiterer Schichten dienen und es kommt zur Ausbildung von Multilagen.

Um solche Prozesse genauer zu beschreiben, ist die Theorie von Brunauer, Emmett und Teller (kurz: BET-Theorie) besser geeignet.^[229,230] Die Annahmen über die Gleichwertigkeit der Adsorptionsplätze und das Fehlen von Wechselwirkungen unter den adsorbierten Molekülen bleiben bestehen. Einzig die Annahme von Monolagen wird verworfen und die Ausbildung von nicht wechselwirkenden Multilagen kann als Säulen übereinander gestapelter adsorbierter Moleküle verstanden werden.

Die Zahl aller der Adsorptionsplätze an der Oberfläche N_m ist somit gleich der Summe der freien Adsorptionsplätze N_i der jeweiligen Schicht i , während die Schicht mit $i = 0$ die Oberfläche selbst widerspiegelt:

$$N_m = N_0 + N_1 + N_2 + N_3 + \dots = \sum_{i=0}^{\infty} N_i \quad (11)$$

Eine Veranschaulichung dieser Beziehung ist in Abbildung 24 dargestellt.

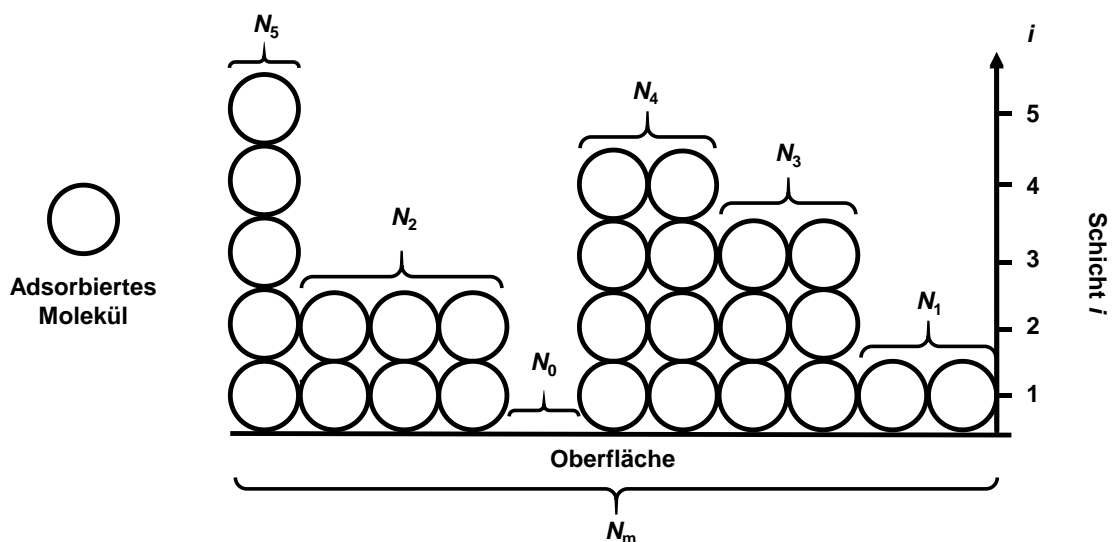


Abbildung 24: Veranschaulichung einer schichtweisen Adsorption von Molekülen an einer Oberfläche.^[229]

Die mögliche Mehrschichtadsorption hat zudem zur Folge, dass im Gegensatz zum Modell nach Langmuir die Gleichgewichtslage von Adsorption und Desorption für jede Schicht definiert werden muss. So gilt für die erste Schicht ($i = 1$):

$$k_{Ad,1} p N_0 = k_{De,1} \cdot N_1 \quad (12)$$

Die für die erste Schicht geltenden Geschwindigkeitskonstanten $k_{Ad,1}$ (Adsorption) und $k_{De,1}$ (Desorption) bei einem Druck p lassen sich für die jede weitere Schicht mit $i > 1$ verallgemeinern womit gilt:

$$k_{Ad,i} p N_{i-1} = k_{De,i} \cdot N_i \quad (13)$$

Der Quotient der Geschwindigkeitskonstanten von Ad- und Desorption einer Schicht i beschreibt die jeweilige Gleichgewichtskonstante K_i für das Gleichgewicht der Moleküle in der Gasphase zu den adsorbierten Molekülen als:

$$K_i = k_{Ad,i} / k_{De,i} \quad (14)$$

Da die Moleküle der ersten Schicht in direkter Wechselwirkung mit dem Adsorbens stehen ist K_1 durch die Adsorptionenthalpie ΔH_{ads} und den präexponentiellen Faktor α bestimmt:

$$K_1 = \alpha e^{-\Delta H_{ads}/RT} \quad (15)$$

Laut den Annahmen des BET-Modells sind die Adsorptionswärmen ab der zweiten Schicht konstant, daraus folgt, dass die Gleichgewichtskonstanten K_i , sowie die präexponentiellen Faktoren β als konstant angesehen werden können. Diese Schichten sind als äquivalent zum flüssigen Zustand zu betrachten, wonach für $i > 1$ eine Abhängigkeit von K_i zur Kondensationenthalpie ΔH_{kond} besteht mit:

$$K_i = \beta e^{-\Delta H_{kond}/RT} \quad (16)$$

Dies hat zur Folge, dass sich das Verhältnis N_i/N_{i-1} für $i > 1$ ebenfalls konstant verhält und zur Konstanten x zusammengefasst werden kann:

$$x = \frac{N_i}{N_{i-1}} \quad (17)$$

Nach den Formeln (13) und (17) ergibt sich somit:

$$x = K_i p \quad (18)$$

Unter der oben erläuterten Betrachtung einer reinen kondensierten Phase entspricht der Druck der Gasphase dem Sättigungsdampfdruck p_0 und die Gleichgewichtsbedingung für alle Schichten mit $i > 1$ kann beschrieben werden als:

$$k_{Ad,i} p_0 N_i = k_{De,i} \cdot N_i \quad (19)$$

Es folgt, dass sich die Gleichgewichtskonstante K_i als $K_i = 1/p_0$ ausdrücken lässt und somit die für die Konstante x definiert als:

$$x = p/p_0 \quad (20)$$

Wie bereits erwähnt, gelten die Gleichungen (17) und (20) nicht für die Adsorption an der unbedeckten Oberfläche ($i = 0$).

Diese Abweichungen von x können jedoch als Konstante c zusammengefasst werden:

$$N_1/N_0 = Kp = cx \quad (21)$$

Nach den Gleichungen (17) und (21) drückt die Konstante c somit das Verhältnis der Gleichgewichtskonstanten K und K_1 aus:

$$c = K/K_1 \quad (22)$$

Die erörterten Beziehungen lassen die Anzahl der Adsorptionsplätze N_i einer Schicht i in Abhängigkeit der Adsorptionsplätze an der Oberfläche N_0 ausdrücken als:

$$N_1 = N_0cx \quad (23)$$

$$N_2 = N_1x = N_0cx^2 \quad (24)$$

$$N_3 = N_2x = N_0cx^3 \quad (25)$$

...

Somit lässt sich die Summe aus Gleichung (11) ebenfalls abhängig von N_0 definieren als:

$$N_m = \sum_{i=0}^{\infty} N_i = N_0(1 + cx + cx^2 + cx^3 + \dots) = N_0 + N_0cx(1 + x + x^2 + x^3 + \dots) \quad (26)$$

Gleichung (20) zeigt, dass $0 \leq x \leq 1$, wonach die geometrische Reihe in der Klammer von Gleichung (26) konvergiert und somit folgt:

$$N_m = N_0 \left(1 + \frac{cx}{1-x}\right) \quad (27)$$

Eine erneute Betrachtung von Abbildung 24 zeigt zudem, dass die Gesamtzahl aller adsorbierten Moleküle N als die Summe aller „Molekülsäulen“ der Höhe i multipliziert mit der jeweiligen Anzahl N_i (entspricht den Adsorptionsplätzen) zu definieren ist:

$$N = \sum_{i=0}^{\infty} iN_i = N_0cx(1 + 2x + 3x^2 + 4x^3 + \dots) \quad (28)$$

Die geometrische Reihe in Gleichung (28) konvergiert ebenfalls für $0 \leq x \leq 1$ und N kann ausgedrückt werden als:

$$N = N_0 \frac{N_0cx}{(1-x)^2} \quad (29)$$

Der Bedeckungsgrad θ ist nach dem BET-Modell gleich dem Verhältnis aller adsorbierter Moleküle N zur Anzahl an Molekülen einer vollständig bedeckten Monolage N_m und ergibt nach den Gleichungen (27) und (29):

$$\theta = \frac{N}{N_m} = \frac{cx}{(1-x)[1 + (c-1)x]} \quad (30)$$

Gemäß Gleichung (20) kann x durch p/p_0 ersetzt werden man erhält die BET-Gleichung mit:

$$\theta = \frac{cp}{(p_0 - p) \left[1 + (c-1) \frac{p}{p_0}\right]} \quad (31)$$

Zur Anpassung gemessener Isothermen wird eine linearisierte Form der BET-Gleichung genutzt:

$$\frac{p}{(p_0 - p)N} = \frac{1}{cN_m} + \frac{c-1}{cN_m} \cdot \frac{p_0}{p} \quad (32)$$

Aus Gleichung (32) geht hervor, dass die Auftragung von $\frac{p}{(p_0 - p)N}$ gegen p/p_0 ähnlich der Vorgehensweise bei der Langmuir-Theorie zur Bestimmung von N_m und somit zur Berechnung der spezifischen Oberfläche SO_{BET} führt. Es ist zu beachten, dass Gleichung (32) nur für niedrige Drücke einen linearen Zusammenhang aufweist und somit in größeren Druckbereichen nicht anwendbar ist. Eine Überprüfung dessen bietet die Auftragung von $V(1 - p/p_0)$ gegen den relativen Druck p/p_0 nach Rouquerol.^[231] Hier beschreibt V das adsorbierte Volumen. Die BET-Gleichung hat nur dort ihre Gültigkeit, wo $V(1 - p/p_0)$ mit steigendem relativem Druck eine Steigung größer null aufweist. Dies ist in der Regel in relativen Druckbereichen von $p/p_0 = 0.01-0.1$ bar gegeben.

3.2.3.3 Bestimmung von Mikroporenvolumen und -oberfläche mittels t -Plot-Methode

Die beschriebenen Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Oberflächen liefern keine Aussage um welche Sorte Poren (Mikro-, Meso-, oder Makroporen) es sich handelt. Die Methode nach Halsey liefert durch Auftragungen des adsorbierten Volumens V gegen die statistische Dicke t (in Å) hier zusätzliche Informationen.^[232] Eine gebräuchliche Methode zur Bestimmung der dafür benötigten statistischen Dicke wurde hierbei von de Boer beschrieben (auch als Harkins-Jura Methode bekannt)^[233] welche t wie folgt beschreibt:

$$t = \left(\frac{13.99}{\log(p_0/p) + 0.034} \right)^{1/2} \quad (33)$$

Zeigt die Auftragung des adsorbierten Volumens V gegen t eine Ursprungsgerade, so liegen keine Mikroporen vor. Über folgende Gleichung kann dann die Steigung multipliziert mit 15.47 (einem Umwandlungsfaktor zur Berechnung des Volumens einer adsorbierten Flüssigkeit aus dem Gasvolumen) die Oberfläche wiedergeben:

$$S_t = \frac{V \cdot 15.47}{t} \quad (34)$$

Sind keine Mikroporen vorhanden gilt:

$$S_t = SO_{\text{BET}} \quad (35)$$

Die erhaltene Oberfläche nach der t -Plot Methode S_t ist somit gleich der spezifischen Oberfläche SO_{BET} . Zeigt eine V - t -Auftragung eine Gerade mit positivem y-Achsenabschnitt, ist dieser nach Umwandlung in ein Volumen einer Flüssigkeit gleich dem Mikroporenvolumen. Erhält man durch eine V - t -Auftragung einen Graphen, der sich durch zwei Geraden beschreiben lässt, sind nicht ausschließlich Mikroporen vorhanden. Bei einer der beiden Geraden handelt es sich um eine Ursprungsgerade, deren Steigung über Gleichung 34 zur Gesamtoberfläche des Materials führt, für die Gleichung 35 gilt. Die Steigung der Nicht-Ursprungsgerade liefert auf gleichem Wege die

Oberfläche, die nicht auf Mikroporen zurückzuführen ist. Die Mikroporenoberfläche S_{Mikro} kann berechnet werden über:

$$S_{\text{Mikro}} = S_{O_{\text{BET}}} - S_t \quad (36)$$

Im Gegensatz zu dem Bereich, in dem die BET-Gleichung ihre Gültigkeit hat (kleiner 0.1 bar), findet die t -Plot-Methode bei größeren relativen Drücken ($p = 0.15-0.5$ bar) Anwendung.

3.2.3.4 DFT-Methoden zur Bestimmung von Porengrößenverteilungen

Neben der spezifischen Oberfläche sind die Porengrößen bzw. deren Verteilung von Bedeutung für die Eigenschaften eines porösen Materials. Makroskopische Methoden, wie der Ansatz nach Dubinin und Astakhov (basierend auf der Dubinin-Radushkevich-Gleichung)^[234] oder Barrett, Joyner und Halenda (BJH)^[235] sowie semi-empirische Behandlungen nach Horvath und Kawazoe^[236] oder Saito und Foley,^[237] führen zu einer Unterschätzung von tatsächlichen Porengrößen, da sie kein realistisches Bild des Füllens von Mikroporen oder engen Mesoporen geben. Stattdessen liefern Methoden basierend auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT),^[238] Monte Carlo Simulation (MC)^[239] und Moleküldynamiken (MD)^[239] ein genaueres Bild der Porengrößenverteilungen. Die nicht lokale Dichtefunktionaltheorie (NLDFT) wurde entwickelt, um die lokalen Fluidstrukturen an festen Oberflächen über die intermolekularen Potentiale von Fluid-Fluid- und Fluid-Festkörper-Wechselwirkungen zu bestimmen.^[240] Diese Methode erwies sich für hochstrukturierte glatte Oberflächen als besonders geeignet. Amorphe, poröse Materialien weichen von diesem Modell ab und es gilt die Rauigkeit deren Oberflächen zu berücksichtigen. Mit Hilfe der QSDFT-Methode (vom Englischen: *quenched solid density functional theory*) konnte eine, als Erweiterung der NLDFT-Methode anzusehende, Lösung für besagtes Problem entwickelt werden.^[241] Anders als bei der NLDFT-Methode, welche die Oberfläche als externes Potential interpretiert, bedient sich die QSDFT-Methode einer Zweikomponentendichtefunktion, die die Oberfläche des Adsorbens als Kugeln mit festem Kern darstellt und Wechselwirkungen zum Fluid als paarweise attraktive Potentiale ansieht.^[242] Dies ermöglicht eine, im Vergleich zur NLDFT, genauere Beschreibung von Proben mit inhomogenen Oberflächen und dadurch komplexen Porengrößenverteilungen.

Zur Bestimmung solcher Porengrößenverteilungen aus experimentell erhaltenen Daten wird ein Satz theoretischer Adsorptionsisothermen ($N_{\text{QSDFT}}(p/p_0, D)$) über einen Bereich von Porengrößen D berechnet. Diesen Satz nennt man Kernel. Hierbei werden die Porengeometrie, sowie die herrschenden Fluid-Fluid- und Fluid-Festkörper-Wechselwirkungen berücksichtigt. Auf diesem Weg kann eine generalisierte Adsorptionsisothermengleichung (kurz: GAI) definiert werden als:

$$N_{\text{exp}}\left(\frac{p}{p_0}\right) = \int_{D_{\text{min}}}^{D_{\text{max}}} N_{\text{QSDFT}}\left(\frac{p}{p_0}, D\right) f(D) dD \quad (37)$$

Das Integral über das Kernel ($N_{\text{QSDFT}}(p/p_0, D)$) von D_{min} bis D_{max} (der kleinsten bzw. größten Porengröße) mit einer Porengrößenverteilungsfunktion $f(D)$, ist gleichbedeutend mit einer theoretischen Isotherme aus „Einzelporenisothermen“ multipliziert mit ihrer relativen Verteilung. Der Abgleich mit der ermittelten experimentellen erhaltenen Isotherme $N_{\text{exp}}(p/p_0)$ liefert somit die tatsächliche Porengrößenverteilung in guter Näherung.

3.2.3.5 Selektivitäten von Gaspaaren aus Einzelgasisothermen

Die bisher besprochenen Methoden werden zumeist für Daten aus Stickstoffsorptionsmessungen bei 77 K angewendet. Neben diesen Kenngrößen kann die Untersuchung von Gasen wie Kohlenstoffdioxid, Methan oder Wasserstoff weitere Aufschlüsse über mögliche Anwendungen der betrachteten porösen Materialien liefern. Adsorptionsmessung beliebiger Gase bei ausgewählten Temperaturen lassen sich hierbei problemlos instrumentell umsetzen. Da besonders für die Gastrennung das Gassorptionsverhalten eines binären Gasgemisches von Interesse ist, wurden Methoden entwickelt, solche Informationen aus Einzelgasisothermen zu berechnen. Von großer Bedeutung ist die selektive Sorption eines Adsorptivs aus besagten binären Gemischen. Die einfachste Selektivitätsberechnung ist der Quotient der adsorbierten Mengen zweier Gase bei $p = 1$ bar. Diese als ideale Selektivität bezeichnete Größe vernachlässigt jedoch Affinitätsunterschiede von Adsorbens zu Adsorptiv.

Diese Affinitätsunterschiede werden hingegen für die Berechnung der Henry-Selektivität berücksichtigt.^[243] Dazu müssen die Henry-Konstanten K_{H} der einzelnen Gase bei gleicher Temperatur bestimmt werden. Man bedient sich hierfür der nicht-linearen Tóth-Isothermengleichung:^[244]

$$q = \frac{q_s \cdot b^{1/n} \cdot p}{(1 + (bp)^n)^{1/n}} \quad (38)$$

Durch iterative Näherung der Gleichung (38) an die experimentell bestimmten Isothermen können die für Adsorptiv-Adsorbens-Paare spezifischen Parameter n und b , sowie die adsorbierte Menge beim Sättigungsdampfdruck q_s (in mmol/g) bei einem Druck p (in bar) in Abhängigkeit zur experimentell bestimmten adsorbierten Menge q (in mmol/g) erhalten werden.

Die Henry-Konstante ist definiert als:

$$K_{\text{H}} = \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{dq}{dp} \right) = b^{1/n} q_s \quad (39)$$

Die Henryselektivität $S_{\text{A/B}}$ eines Gases A gegenüber eines Gases B ist der Quotient der Henry-Konstanten des jeweiligen Gases:

$$S_{\text{A/B}} = \frac{K_{\text{H, A}}}{K_{\text{H, B}}} \quad (40)$$

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung von Gasadsorptionsselektivitäten bietet die IAST-Methode (engl.: *ideal adsorbed solution theory*).^[245] Im Gegensatz zur Henry-Selektivität werden hier nicht die Koeffizienten zweier isolierter Gase in Relation gesetzt, sondern ein binäres System aus Einzelgasisothermen berechnet. Hierzu definierten Myers und Prausnitz folgende Gleichungen:^[245]

$$\pi_1(P_1) = \frac{RT}{a} \int_0^{P_1} \frac{q_1(p)}{p} dp ; \pi_2(P_2) = \frac{RT}{a} \int_0^{P_2} \frac{q_2(p)}{p} dp \quad (41)$$

$$\pi_1(P_1) = \pi_2(P_2) \quad (42)$$

$$P \cdot y_1 = P_1 \cdot x_1 ; P \cdot y_2 = P_2 \cdot x_2 \quad (43)$$

$$P = P_1 \cdot x_1 + P_2 \cdot x_2 \quad (44)$$

$$x_1 \cdot x_2 = 1 ; y_1 \cdot y_2 = 1 \quad (45)$$

$$S_{2/1} = \frac{P_2}{P_1} = \frac{x_1/y_1}{x_2/y_2} \quad (46)$$

Hierbei steht q_1 bzw. q_2 für die experimentell bestimmte Menge an sorbiertem Gas 1 bzw. 2 als Funktion des Drucks p . Der Parameter a symbolisiert die zugängliche Oberfläche unter der Annahme, dass diese für beide Gase gleich groß ist. π_i ist der Ausdehnungsdruck und P_i der Gleichgewichtsdruck einer Komponente i . P beschreibt den Gesamtdruck der Gasphase und die Variablen x_i und y_i definieren den Stoffmengenanteil der adsorbierten bzw. Gasphase der Komponente i . Die Gleichungen (41) beschreiben somit den Ausdehnungsdruck einer einzelnen Gaskomponente, während Gleichungen (43) das adsorbierte Gas einer Komponente i mit der Zusammensetzung der Gasphase bei einem Gesamtdruck P für ein simuliertes Mehrkomponentensystem definiert. Die Selektivität S berechnet sich nach Gleichung (46) als Quotient der Gleichgewichtsdrücke P_1 und P_2 und zeigt eine Abhängigkeit von den Stoffmengenanteilen x_1, x_2, y_1 und y_2 . Die Berechnung dieser Werte erfolgt über die Anpassung der nicht linearen Tóth-Gleichung (Gleichung (38)) oder anderen geeigneten Isothermen, wie der zwei-Lagen Langmuir-Freundlich-Gleichung (47)^[246] und den erhaltenen experimentellen Werten.

$$q = \frac{q_1 \cdot b_1 \cdot p^{1/n_1}}{1 + b_1 \cdot p^{1/n_1}} + \frac{q_2 \cdot b_2 \cdot p^{1/n_2}}{1 + b_2 \cdot p^{1/n_2}} \quad (47)$$

Aus der experimentell bestimmten adsorbierten Menge q lassen sich so die empirischen Parameter q_1, q_2, b_1, b_2, n_1 und n_2 bestimmen und über das Lösen eines nicht-linearen Gleichungssystems der gesuchten Variablen und den bestimmten Parametern die Selektivität S bei einer festgelegten Zusammensetzung zweier Gase und einem variablen Druck ermitteln.

Neben den vorgestellten Methoden liefern Gasdurchbruchexperimente genauere Informationen über die Selektivität eines porösen Materials für ein bestimmtes Gas, dieses Verfahren soll hier jedoch nicht näher diskutiert werden.

3.2.3.6 Bestimmung von Adsorptionswärmern

Um die Stärke der Wechselwirkungen von einem Substrat zu daran adsorbierten Molekülen näherungsweise zu bestimmen, können die isosterischen²⁴ Adsorptionswärmern Q_{st} ermittelt werden. Hierfür werden Isothermen eines Gases bei zwei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen (im Rahmen dieser Arbeit 263 K und 273 K) und für einen so generierten Satz von Isothermen folgende Virial-Gleichung iterativ angepasst:^[247]

$$\ln p = \ln q + \left(\frac{1}{T}\right) \sum_{i=0}^m a_i q^i + \sum_{j=0}^n b_j q^j \quad (48)$$

Hierbei beschreibt p den Druck in Torr, q die adsorbierte Menge und T die Temperatur für die jeweilige Isotherme. Die Parameter a_i und b_j sind die gesuchten Virial-Koeffizienten die für einen Satz Isothermen gleich sein müssen. Die Anzahl der Koeffizienten m und n wird sukzessive erhöht bis zusätzliche Koeffizienten a_m bzw. b_n keinen signifikanten Einfluss mehr auf die gesamte Anpassung zeigen. Die so erhaltenen Koeffizienten a_0 bis a_m können dann über folgende Gleichung zur Berechnung der Adsorptionswärmern verwendet werden:

$$Q_{st} = -R \sum_{i=0}^m a_i q^i \quad (49)$$

Man erhält somit die Adsorptionswärme in Abhängigkeit von der Beladung q (R ist in Gleichung (49) definiert als die Gaskonstante). Als Kenngröße wird hierbei oft die Adsorptionswärme bei hypothetischer Nullbeladung (ermittelt durch Extrapolation) angegeben, da diese die Wechselwirkung von Adsorptiv und unbeladenem Adsorbens am besten wiedergibt.

3.2.4 Gassorptionseigenschaften der [4+4]-Käfigverbindungen

Aufgrund der rigiden Triptycenausteine sollten die Käfigverbindungen **64** und **98** eine hohe Formtreue aufweisen und permanent porös sein. Die Morphologie und Kristallinität von porösen Materialien übt einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften bezüglich der Sorption verschiedener Gase aus. Käfigverbindungen weisen auf molekularer Ebene intrinsische Poren auf, deren Zugänglichkeit jedoch maßgeblich von der Anordnung der einzelnen Käfigmoleküle zueinander bestimmt wird. Zudem kann es durch kristalline Packungen zu einer Ausbildung von extrinsischen Poren kommen, welche wiederum Einfluss auf die porösen Eigenschaften haben können.^[130]

²⁴ Isosterie kann hier als gleiche molekulare Beladung verstanden werden.

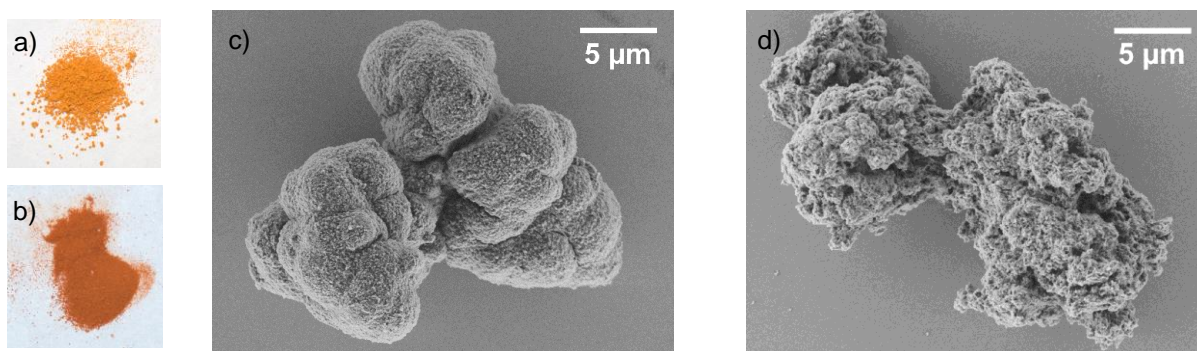


Abbildung 25: Lichtbildaufnahmen der Käfigverbindungen **64** (a) und **98** (b). Rasterelektronen-Mikroskopie-aufnahmen der Käfigverbindungen **64** (c) und **98** (d) unter 10.000-facher Vergrößerung.

Beide Verbindungen sind Pulver von gelber bis gelb-oranger Farbe (Abbildung 25a und b). Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (REM) zeigen für Käfigverbindung **64** größere Konglomerate von etwa 5 µm Größe mit rauer Oberflächenstruktur (Abbildung 25c), während Derivat **98** Partikel mit einer definierteren Feinstruktur bildet (Abbildung 25d). In beiden Fällen finden sich Partikel mit einer durchschnittlichen Länge von 30 µm.

Wie in Abbildung 26 dargestellt, werden keine signifikanten Signale im Pulverdiffraktogramm der Käfigverbindung **64** detektiert. Kristallinität und größere Fernordnungen sind somit ausgeschlossen. Derivat **98** zeigt hingegen ein deutliches Signal bei $2\theta = 5.1^\circ$, sowie schwach ausgeprägte oder breite Signale bei $2\theta = 9.9$, 23.1 und 44.6° . Ein Vergleich der Diffraktogramme lässt auf eine höhere Fernordnung des bromierten Derivats **98** schließen. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die Ausbildung supramolekularer Wechselwirkungen ausgehend von den peripheren Bromatomen.^[248]

Zur Sorption von Gasen müssen poröse Materialien von zurückgebliebenen Lösungsmittel- und/oder Wassermolekülen befreit werden. Neben gängigen Techniken wie dem Gefriertrocknen oder der Aktivierung mit überkritischem Kohlendioxid eignet sich hierfür aufgrund seiner Einfachheit besonders die thermische Aktivierung im dynamischen Vakuum.^[208]

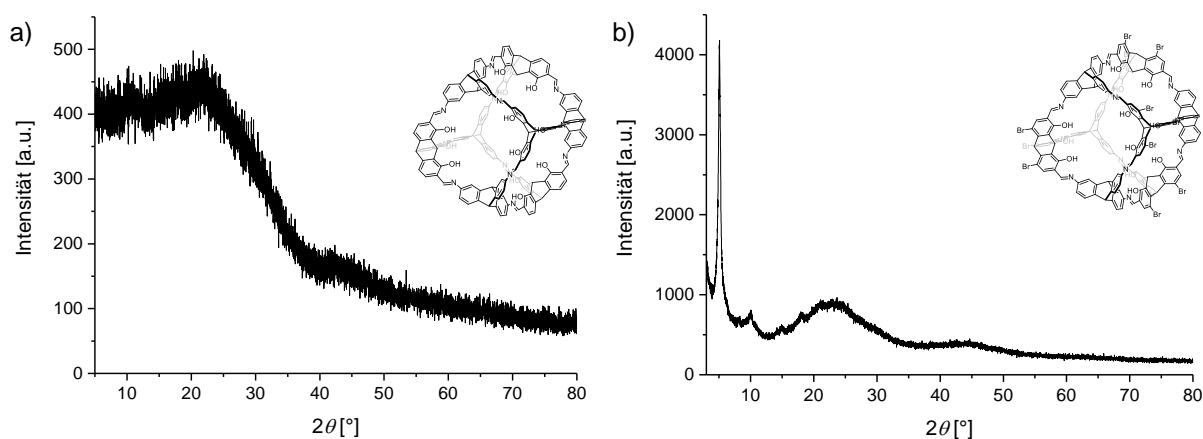


Abbildung 26: Pulverdiffraktogramme der Käfigverbindungen **64** (a) und **98** (b).

Amorphe Proben wie die Käfigverbindungen **64** und **98** sind mit dieser Methode problemlos zu aktivieren, wohingegen hochkristalline Proben durch die thermische Behandlung ihre Kristallinität verlieren können. Thermogravimetrische Analysen (TGA) vor der Aktivierung geben Aufschluss über geeignete Aktivierungstemperaturen. In Abbildung 27 ist die thermogravimetrische Analyse von Käfigverbindung **96** exemplarisch dargestellt. Es kann ein Gewichtsverlust von 11% bis zu einer Temperatur von

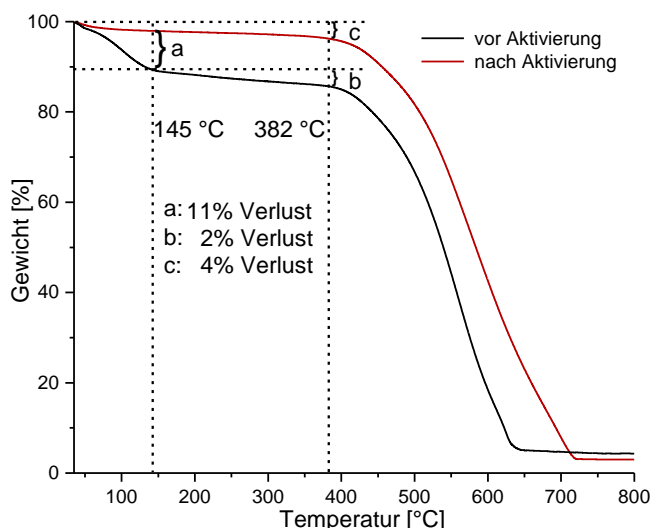


Abbildung 27: Thermogravimetrische Analyse (10 K/min; 20 mL/min N₂) der Käfigverbindung **64** vor (schwarze Linie) und nach der Aktivierung (rote Linie).

$T = 145 \text{ °C}$ festgestellt werden (Markierung a in Abbildung 26). Käfigverbindung **64** zersetzt sich bei etwa 380 °C und verliert bis zu dieser Temperatur 4% Gewicht (Markierung b). Das zwölffach Brom-substituierte Derivat **98** weist ab etwa 330 °C eine thermische Zersetzung mit Gewichtsverlust auf (siehe Anhang Kapitel IV6; S. 362). Somit wurde eine Temperatur von 200 °C zur Aktivierung der Käfigverbindungen gewählt. Untersuchungen des aktivierten Materials (rot in Abbildung 26b) zeigen einzig einen Gewichtsverlust von 2% bis zur thermischen Zersetzung welcher auf Spuren an Wasser zurückzuführen sein könnte (Markierung c in Abbildung 26).

Mittels Stickstoffsorption bei 77 K konnten für **64** und **98** Isothermen des Typs I mit leichter Hysterese erhalten werden, die für beide Derivate nahezu identisch sind (Abbildung 28a und b). Nach der Methode gemäß Brunauer, Emmett und Teller wurden reproduzierbare spezifische Oberflächen von $SO_{\text{BET}} = 1014 \text{ m}^2/\text{g}$ (**64**) bzw. $920 \text{ m}^2/\text{g}$ (**98**) ermittelt. Diese Oberflächen finden sich im Bereich des bislang höchsten berichteten Werts von $SO_{\text{BET}} = 919 \text{ m}^2/\text{g}$ (Käfigverbindung **52**, Schema 1) für ein amorphes poröses Material bestehend aus diskreten Molekülen. QSDFT-Berechnungen der beiden Käfigverbindungen zeigen nahezu identische Porengrößenverteilungen mit je einer prägnanten Pore eines Durchmessers von $d = 1.22 \text{ nm}$ (Abbildung 28e). Dieser liegt in der Größenordnung der inneren Raumdiagonale ($d = 1.38 \text{ nm}$),²⁵ die anhand von AM1-optimierten Modellen ermittelt wurde (Abbildung 29). Durch besagte Modelle ließ sich zudem die Größe der „Fenster“, also der tatsächlichen Zugänge zum inneren Hohlraum, ermitteln. Über die Distanz der inneren Brückenkopfprotonen zweier verknüpfter Triptycene wird eine Kantenlänge von $d = 0.80 \text{ nm}$ erhalten. Werden diese Atome als Eckpunkte eines Würfels definiert, der das Volumen des Hohlraumes von **64** darstellt, ergibt sich ein Hohlraumvolumen von $V = 0.51 \text{ nm}^3$.

²⁵ Distanz der inneren Brückenkopfprotonen zweier gegenüberliegender Triptycene.

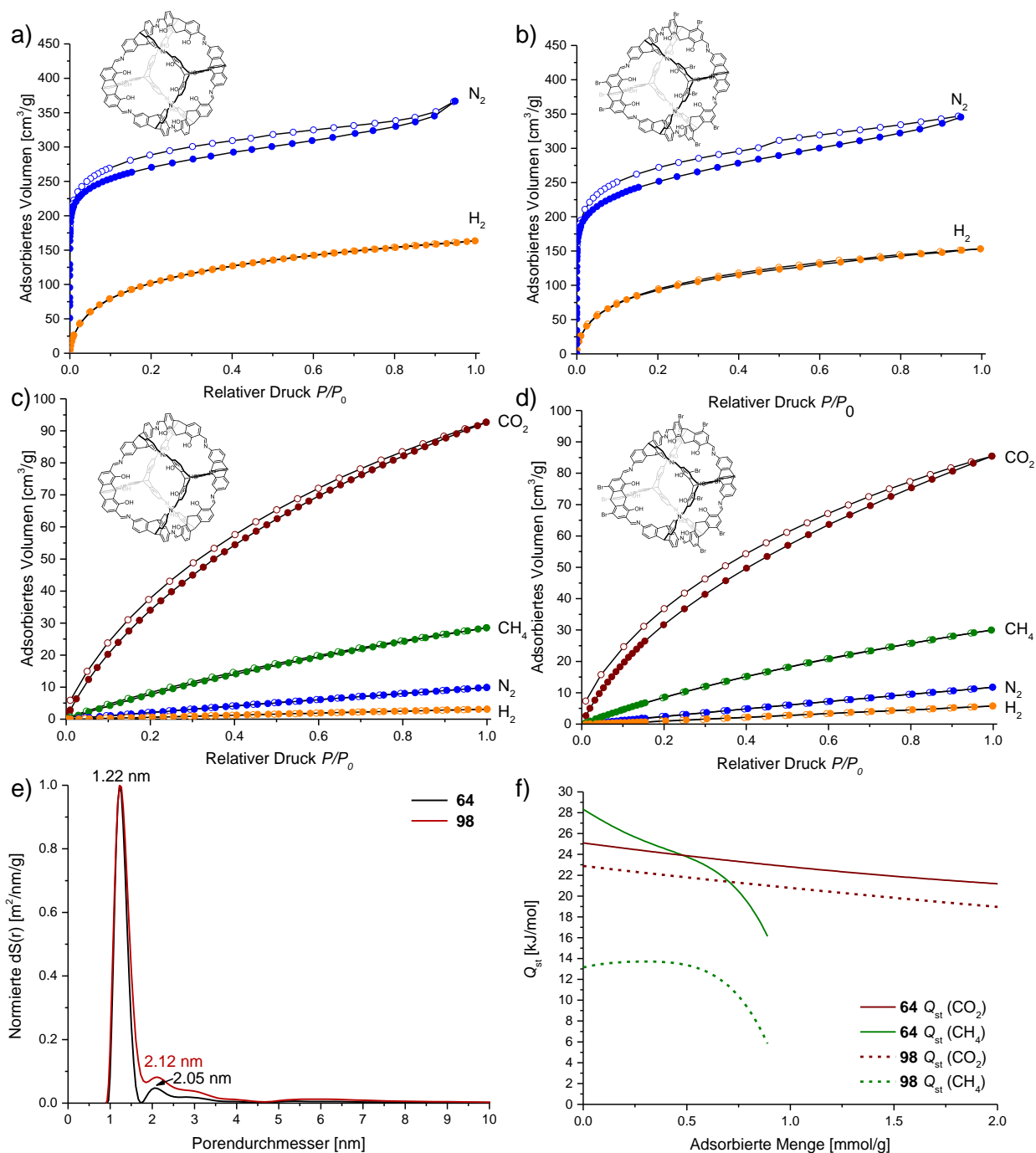


Abbildung 28: a) und b): Gassorptionisothermen der Käfigverbindungen **64** (a) und **98** (b) gemessen bei 77 K. Blau: Stickstoff. Orange: Wasserstoff. c) und d): Gassorptionisothermen der Käfigverbindungen **64** (d) und **98** (d) gemessen bei 273 K. e): QSDFT-Porengrößenverteilung (Kernel, N₂ auf Kohlenstoff, zylindr. und sphärische Pore). f): Isotherische Adsorptionswärmen der Käfigverbindungen **64** (durchgezogene Linie) und **98** (gestrichelte Linie) von Methan und Kohlenstoffdioxid.

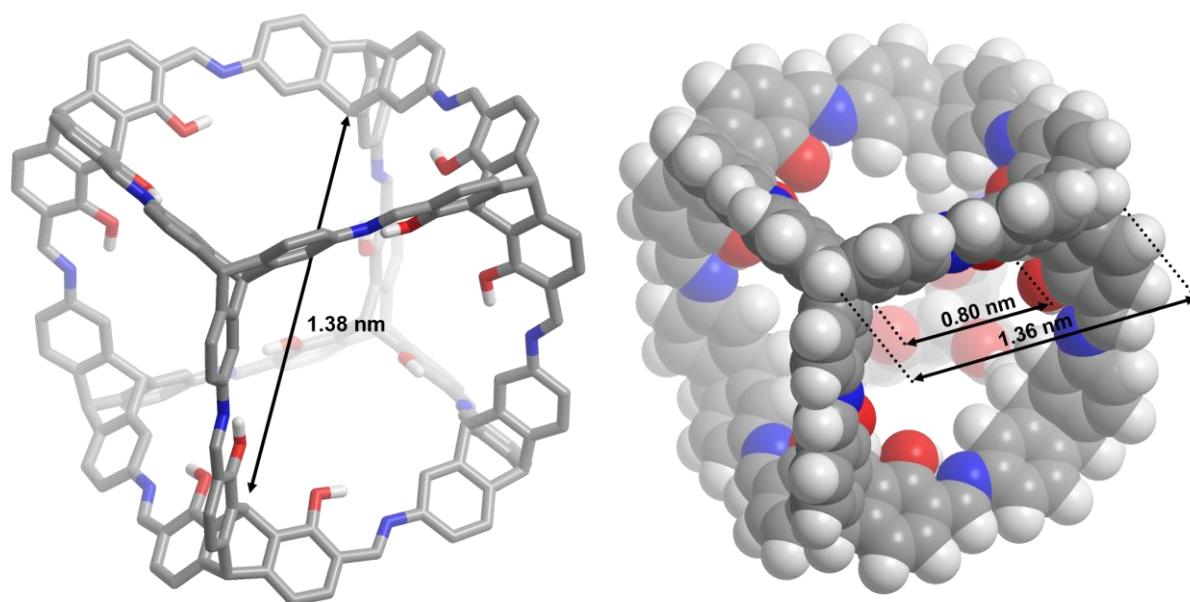


Abbildung 29: AM1-optimierte Struktur der Käfigverbindung **64**. Links: Stabmodell mit der Raumdiagonalen zwischen zwei gegenüberliegenden Brückenkopfatom. Rechts: Kalottenmodell mit berechneter Distanz zweier innerer und zweier äußerer Brückenkopfprotonen.

Beide Käfigverbindungen sorbieren vergleichbare Mengen Wasserstoff (7.29 mmol/g (**64**), bzw. 6.83 mmol/g (**98**)) bei 77 K und 1 bar (Abbildung 28a und b). Dies entspricht 1.47 bzw. 1.38 Gewichts-% und liegt damit in der Größenordnung der co-kristallisierten Käfige CC1-S und CC3-R (7.6 mmol/g, 1.52 Gew.-%, Tabelle 2). **64** und **98** sorbieren dadurch mehr Wasserstoff unter diesen Bedingungen als das hochporöse Material des [4+6]-Käfigs **54** (5.6 mmol/g,

Tabelle 2: Vergleich von Gassorptionsdaten der Käfigverbindungen **96** und **98** mit ausgewählten literaturbekannten Käfigverbindungen mit Imin-Substrukturen.

Verbindung	Phase	SO_{BET} [m ² /g]	Aufnahme in mmol/g (Gew.-%) bei 1 bar			Selektivität ^[a]		Ref.
			H ₂ (77 K)	CO ₂ (273 K)	CH ₄ (273 K)	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	
64	amorph	1014	7.3 (1.43)	4.1 (18.2)	1.3 (2.04)	7.7	34	[249]
98	amorph	920	6.8 (1.38)	3.8 (16.8)	1.3 (2.14)	8.4	36	-
50	kristallin	744	n.b. ^[b]	2.7 (11.9)	0.7 (1.12)	4.0 ^[c]	n.b.	[186]
50 ^{*[d]}	kristallin	30	n.b.	3.3 (14.5)	0.3 (0.48)	9.7 ^[c]	n.b.	[186]
52	amorph	919	4.7 (0.94)	3.4 (15.0)	0.7 (1.12)	n.b.	n.b.	[186]
54	kristallin	2071	5.6 (1.13)	2.7 (11.9)	0.7 (1.12)	10 ^[e]	n.b.	[130,211a]
[2+3]-M,M	kristallin	918	7.0 (1.41)	3.5 (15.4)	1.3 (2.02)	3.8	18	[197]
[2+3]-M,P	amorph	550	5.7 (1.15)	2.8 (12.5)	1.1 (1.80)	4.9	21	[197]
[2+3]-rac	kristallin	211	4.7 (0.95)	2.5 (10.9)	1.0 (1.62)	4.6	25	[197]
CC1-S/3-R	kristallin	437	7.6 (1.52)	3.3 (14.5)	1.7 (2.73)	n.b.	n.b.	[195a]
CC5-R	kristallin	1333	8.5 (1.71)	3.1 (13.6)	n.b.	n.b.	n.b.	[195a]
Noria	kristallin	350	n.b.	2.5 (11.0)	n.b.	n.b.	n.b.	[181b]

[a] Henry-Selektivitäten bei 273 K, falls nicht anders angegeben. [b] n.b.: Nicht bestimmt. [c] Berechnet als ideale Selektivität bei 298 K. [d] Verbindung **54**^{*} bezeichnet ein um eine flexible Ethylbrücke verlängertes Derivat von Käfigverbindung **54**. [e] Bestimmt als Quotient der adsorbierten Mengen in Gew.-%.

1.13 Gew.-%), jedoch weniger als Coopers CC5-R (8.5 mmol/g, 1.71 Gew.-%) oder das TTBI **38** (10.8 mmol/g, 2.2 Gew.-%). Die Wasserstoffsorption von **64** und **98** bei 273 K ist vernachlässigbar gering (> 0.05 Gew. %). **64** sorbiert 4.14 mmol/g (18.2 Gew.-%) und das bromierte Derivat **98** adsorbiert etwas weniger (3.81 mmol/g, 16.8 Gew.-%) Kohlenstoffdioxid bei 273 K und 1 bar. In beiden Fällen war die Sorption von Methan mit 1.27 mmol/g (2.04 Gew.-%, **64**) bzw. 1.34 mmol/g (2.14 Gew.-%, **98**) deutlich geringer. Der Grund hierfür kann die Wechselwirkung der polaren Funktionalitäten im Inneren der Käfigverbindungen mit dem leichter zu polarisierenden Kohlenstoffdioxid sein. Innerhalb der formtreuen organischen Käfigverbindungen wurde diese Methansorption bislang nur vom co-kristallisierten Material von CC1-S/CC3-R übertroffen (1.7 mmol, 2.73 Gew.-%, Tabelle 2).

Die Henry-Selektivitäten der Käfigverbindungen **64** und **98** belaufen sich auf $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 7.7$ bzw. 8.4 für Kohlenstoffdioxid über Methan und auf $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 34$ (**64**) bzw. $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 36$ (**98**) für Kohlenstoffdioxid über Stickstoff bei 273 K und sind damit höher als die von Netzwerkmaterialien wie des ZIF-300 ($S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 17$), ZIF-302 ($S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 22$) oder NOTT-202 ($S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 27$). Zudem besitzt Käfigverbindung **64** für Kohlenstoffdioxid und Methan vergleichbare isosterische Adsorptionswärmen (Q_{st}) bei hypothetischer Nullbeladung ($Q_{\text{st CO}_2} = 25.1$ kJ/mol; $Q_{\text{st CH}_4} = 28.3$ kJ/mol), wohingegen Käfigverbindung **98**, trotz der zu **64** vergleichbaren Henry-Selektivität (CO_2/CH_4), einen relativ betrachtet größeren Unterschied der isosterischen Adsorptionswärmen ($Q_{\text{st CO}_2} = 22.9$ kJ/mol; $Q_{\text{st CH}_4} = 13.1$ kJ/mol) aufweist. Diese Beobachtung ließ sich bislang noch nicht rational erklären und bedarf zusätzlicher Verifizierung durch Wiederholungsmessungen.

3.2.5 Zusammenfassung

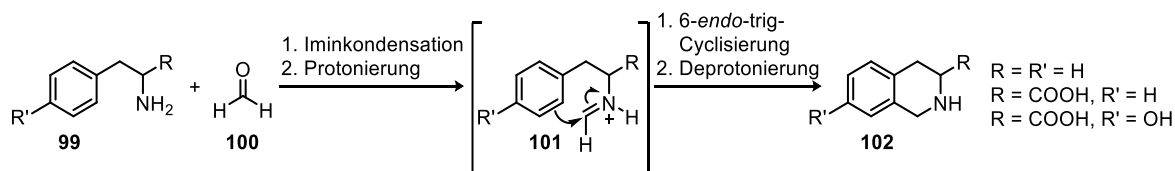
Durch eine zwölfache Iminkondensation von Trissalicylaldehyd **63** und Triaminotriptycen **48** lassen sich formtreue [4+4]-Käfigverbindungen herstellen. Die Substitution von **63** mit drei Bromatomen lieferte nach anschließender Kondensation die zwölfmal bromierte Käfigverbindung **98**. Der Verlauf der Käfigbildung des Derivats **64** konnte über die Zeit massenspektrometrisch beobachtet und die Bildung von oligo- oder polymeren Verunreinigungen nahezu ausgeschlossen werden. Sowohl Verbindung **64** als auch das bromierte Derivat **98** erwiesen sich als permanent porös und besitzen mit $SO_{\text{BET}} = 1014$ m²/g (**64**) bzw. 920 m²/g (**98**) hohe spezifische Oberflächen. Anhand der Analyse der Porengrößenverteilungen sowie des Sorptionsverhaltens von Gasen wie CO₂, Methan oder Wasserstoff, und Untersuchungen mittels PXRD konnte gezeigt werden, dass die Bromatome keinen signifikanten Einfluss auf die Gassorptionseigenschaften, wohl aber auf die Fernordnung der jeweiligen Materialien haben.

3.3 Auf dem Weg zur Stabilisierung organischer Käfigverbindungen

Die Reversibilität von Reaktionen unter DCC-Bedingungen (thermodynamische Reaktionsführung) führt zur Bildung der jeweiligen Käfigverbindung in meist hohen Ausbeuten. Solche Käfigverbindungen sind jedoch aufgrund ebendieser Reversibilität oft instabil gegenüber sauer- und basisch-wässrigen Milieus. Einige wenige Imin-basierte Käfigverbindungen erwiesen sich als stabil unter derartigen Bedingungen.^[250] Eine Pyrogallol-basierte Käfigverbindung tautomerisierte beispielsweise zur entsprechenden Enamin-Form, einhergehend einer pH-Stabilität von pH = 1 bis 14.^[250b] Bisherige Ansätze, diskrete organische Käfigverbindungen postsynthetisch zu stabilisieren, nutzten meist die Reduktion der Iminfunktionalitäten zu den jeweiligen Aminen. Die damit verbundene Erhöhung der Flexibilität wirkte sich in der Regel negativ auf die Porosität aus.^[211a,251] 2014 bediente sich die Gruppe um Cooper einer Kombination aus Iminreduktion und anschließender Reaktion mit Formaldehyd oder Aceton, um pH-stabile Verbindungen mit zusätzlichen Carbonylfunktionen zu erhalten.^[251b] Der gewählte Syntheseansatz führt zu formtreuen pH-resistenten porösen Materialien, ist jedoch auf Verbindungen mit vicinalen Aminen limitiert. Eine weitere Strategie ist die Umsetzung von Salicyliminen zu Carbamaten, wodurch ein pH-stabiles (bis pH = -1) Derivat der Käfigverbindung **50** (Schema 1) erhalten wurden. Diese Methode ist allerdings auf Käfigverbindungen mit Salicylimin-Substrukturen beschränkt.^[252] Alternative Reaktionen zur Umwandlung von Iminen in pH-stabilere Spezies sind dementsprechend Inhalt aktueller Forschungen.

3.3.1 Die Pictet-Spengler-Reaktion

1911 berichteten Pictet und Spengler über die Reaktion von β -Phenylethylaminen (**99**) und Formaldehyd (**100**) mit starken Mineralsäuren (Schema 12).^[253] Die erhaltenen Produkte identifizierten sie als Tetrahydroisochinoline (**102**). Sie zeigten, dass diese Reaktion auch mit den α -Aminosäuren Phenylalanin und Tyrosin möglich ist und beschreiben die Wichtigkeit dieser Reaktion „in Bezug auf die Entstehungsweise der Isochinolinalkaloide in der Pflanze“.



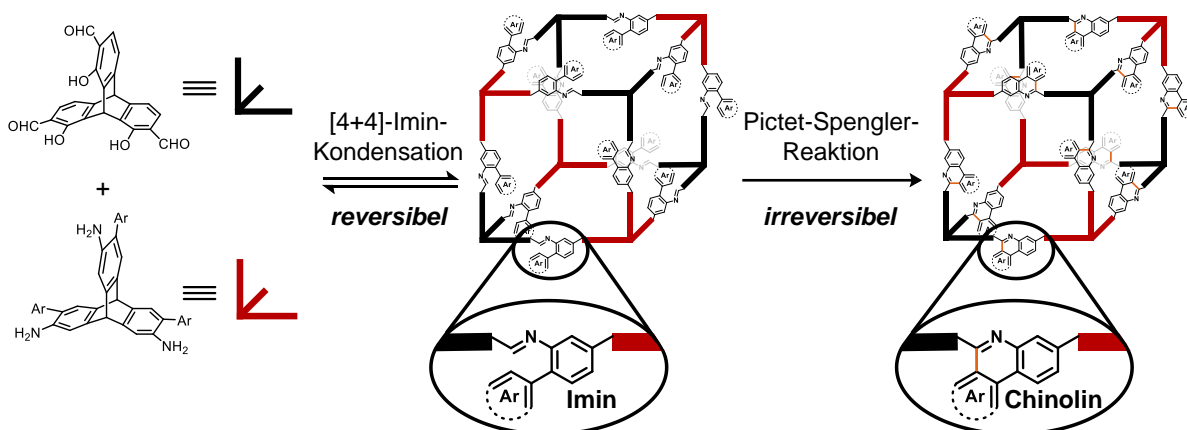
Schema 12: Die von Pictet und Spengler 1911 beschriebene Cyclisierung eines aus β -Phenylaminen und Formaldehyd intermediär gebildeten Imins unter Säurekatalyse.

Die nach ihnen benannte Pictet-Spengler-Reaktion fand inzwischen in der Totalsynthese diverser Alkaloide^[254] wie Reserpin^[255] oder Strychnin^[256] und der Herstellung verschiedener ausgedehnter π -Systeme^[257] wie dem 1,5,9-Triazacoronin^[258] Anwendung. Mechanistisch betrachtet liefert eine

isolierte oder intermediär gebildete Imin-Funktionalität nach Protonierung, 6-*endo*-trig-Cyclisierung^[259] und Deprotonierung die entsprechenden Aromaten.

Mittels der Pictet-Spengler-Reaktion können Diarylimine, welche in einer Vielzahl von Käfigen als Substruktur vorkommen, bei geeigneter Substitution in 2-Position, säurekatalysiert unter vergleichsweise harschen Bedingungen (TFA, 120-140 °C, 1.5-7 Tage) in 20-91% Ausbeute zu den korrespondierenden Phenanthridinen umgesetzt werden.^[257a,260] Vor wenigen Jahren wurden auf diese Art und Weise 2-substituierte Phenole mit Thieno-, Pyrrolo-, Furo-, und Oxazolochinolin-Rückgraten hergestellt und als *N,O*-chelatisierende Liganden bezüglich der selektiven Fluorid-Bindung sowie der Verwendung als Antituberkulotikum untersucht.^[261] Diese Reaktionen sind als Kaskade einer Pictet-Spengler-Reaktion und anschließender Oxidation der entstandenen Dihydro-Spezies zu verstehen. Die reversibel *in-situ* gebildete Iminfunktion wird also irreversibel fixiert, was Potentiell zur Stabilisierung organischer Käfigverbindungen genutzt werden könnte.

Dieses Konzept wird in Schema 13 am Beispiel eines [4+4]-Würfels (analog zu **64** und **98**) veranschaulicht. Unter DCC-Bedingungen wird eine Käfigverbindung mit geeigneten Funktionalitäten (hier als „Ar“ vereinfacht dargestellt) über die Ausbildung von Iminfunktionen erzeugt. Mittels der anschließenden Pictet-Spengler-Reaktion werden diese in einem irreversiblen Schritt in Chinolinsubstrukturen umgewandelt, was eine Stabilisierung der Käfigverbindung bezüglich wässrigen Milieus unterschiedlicher pH-Werte zur Folge haben sollte.

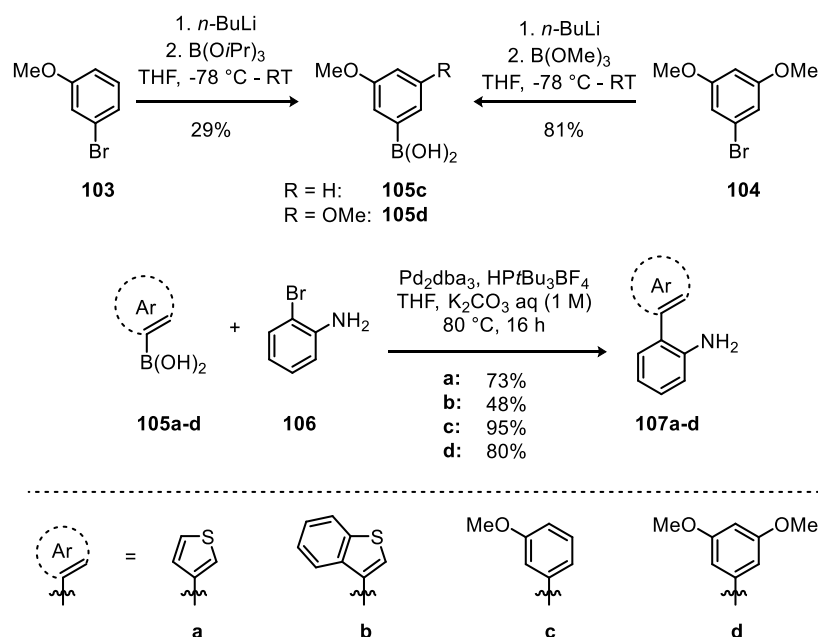


Schema 13: Konzept zur Stabilisierung reversibel gebildeter Iminkäfige mittels der Pictet-Spengler-Reaktion.

3.3.1.1 Optimierung der Reaktionsbedingungen und mechanistische Betrachtungen

Bevor die beschriebene Methodik zur Stabilisierung organischer Käfigverbindungen verwendet werden sollte, wurde eine Reihe von Modellverbindungen synthetisiert und untersucht.^[262]

Hierfür konnte eine Serie an 2-Aminobiarylen (**107a-d**) durch Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktionen^[263] von Bromanilin **106** und verschiedenen Boronsäuren (**105a-d**) synthetisiert werden (Schema 14).



Schema 14: Oben: Herstellung der Boronsäuren **105c** und **105d**. Unten: Synthese der 2-Aminobiaryle **107a-d**.

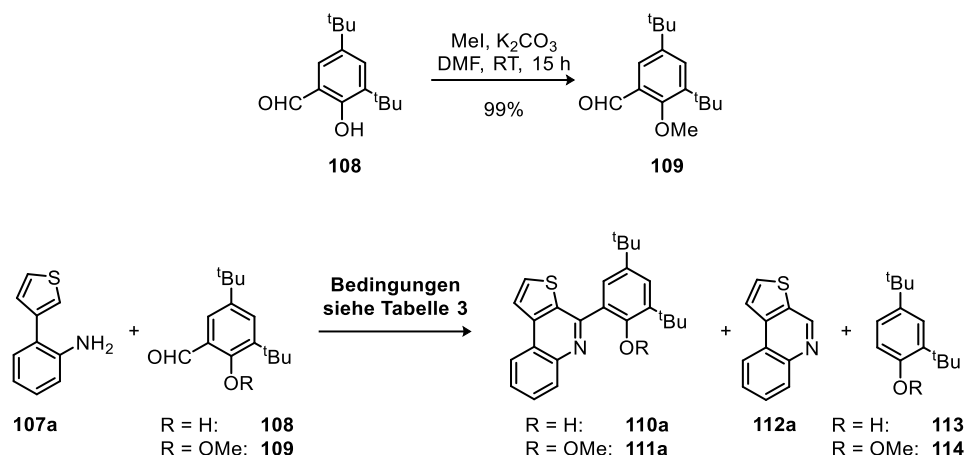
Die zur Synthese von **107c** und **107d** notwendigen Boronsäuren wurden durch Lithiierung der entsprechenden Bromide **103** bzw. **104** mit *n*-Butyllithium, Umsetzung mit einem Trialkoxyboran und anschließender Hydrolyse in 29% respektive 81% Ausbeute hergestellt. Die anschließenden Kreuzkupplungsreaktionen ergaben die 2-Aminobiaryle **107a-d** in 48-95% Ausbeute.^[264]

Zur Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde die Reaktion von 2-Aminobiaryl **107a** mit Salicylaldehyd **108** und dessen methylgeschützten Derivats **109** detaillierter studiert. **109** wurde aus **108** durch Methylierung mit Methyljodid in 99% Ausbeute synthetisiert (Schema 15).^[265]

Zunächst wurden Bedingungen analog der Arbeiten der Gruppe um Gryko^[257b] untersucht (Tabelle 3, Eintrag 1) und die entsprechenden Rohprodukte per ¹H-NMR-Spektroskopie analysiert. Neben dem gewünschten Pictet-Spengler-Produkt **110a** in 59% Umsetzung konnten zusätzlich das unsubstituierte Thienochinolin **112a**^[266] (29%) sowie Phenol **113** (8%) identifiziert werden. Die Bestimmung der Reaktionsumsätze erfolgte über die Integration charakteristischer Signale im ¹H-NMR-Spektrum relativ zu Mesitylen als internen Standard.

Eine vergleichbare Dearylierung, wie die zu **112a** und **113**, wurde bislang nur in wenigen Fällen beschrieben. So fand sich eine phänomenologisch vergleichbare Decarboxylierung bei der Reaktion von 2-Aminobiarylen mit Aldehyden mit peripheren Esterfunktionen.^[267] Zudem wurde bei der Erweiterung von Corrolen zu Pyrrolopyrazino-anellierten Systemen eine analoge Dearylierung beobachtet.^[268] In beiden Fällen wurden keine Vorschläge zu möglichen Reaktionsmechanismen gegeben.

Reaktionen unter Verwendung unterschiedlicher Säurekonzentrationen sollten deren Einfluss auf das Verhältnis an cyclisierter und dearylierter Spezies erschließen. Es zeigte sich, dass



Schema 15: Oben: Herstellung des Aldehyds **109**. Unten: Schematische Darstellung der Pictet-Spengler-Reaktion von 2-Aminobiaryl **107a** mit den Aldehyden **108** und **109**.

Reaktionen mit 5-20 Vol.-% Säure zu vergleichbaren Umsätzen von 55-66% an Ligand **110a** führen (Tabelle 3, Eintrag 1-3).

Unter diesen Bedingungen wurden 9-29% dearylierte Spezies **112a** gefunden. Die Verwendung von 1 Vol.-% verringerte den Umsatz bezüglich **110a** auf 25% (Tabelle 3, Eintrag 4).

Tabelle 3: Optimierung der Reaktionsbedingungen der Pictet-Spengler-Reaktion mit Biaryl **107a**.

Eintrag	RCHO (Äqui.)	Atmosphäre	PhMe/TFA Vol./Vol.	Ausbeute [%] ^[a]		
				110a od. 111a	112a	113 od. 114 ^[b]
1	2 (1.0)	Luft	80:20	59 (110a)	29	8 (113)
2	2 (1.0)	Luft	90:10	66 (110a)	13	10 (113)
3	2 (1.0)	Luft	95:05	55 (110a)	9	7 (113)
4	2 (1.0)	Luft	99:01	25 (110a)	-	- (113)
5	2 (1.0)	Argon	50:50	18 (110a)	67	- (113)
6	2 (1.0)	Argon	80:20	18 (110a)	68	22 (113)
7	2 (1.0)	Argon	90:10	31 (110a)	26	25 (113)
8	2 (1.0)	Argon	95:05	46 (110a)	12	11 (113)
9	2 (1.0)	Argon	99:01	21 (110a)	5	5 (113)
10	2 (2.0)	Luft	90:10	75 (110a)	17	12 (113)
11	2 (1.0)	Sauerstoff	90:10	91 (110a)	8	1 (113)
12	3 (1.0)	Luft	90:10	66 (111a)	-	- (114)
13	3 (2.0)	Luft	90:10	86 (111a)	-	- (114)
14	3 (1.0)	Sauerstoff	90:10	84 (111a)	n.d.	n.d. (114)

[a] Bestimmt durch die Integration charakteristischer ¹H-NMR-Signale in Spektren relativ zum internen Standard (Mesitylen). [b] **113** und **114** sind volatil und könnten im Zuge der Aufarbeitung partiell verloren gegangen sein. Für die genaue Versuchsdurchführung siehe Vorschrift SR1 in Kapitel III.6. Die Reaktion mit der höchsten Ausbeute bezüglich Molekül **110a** ist kursiv dargestellt.

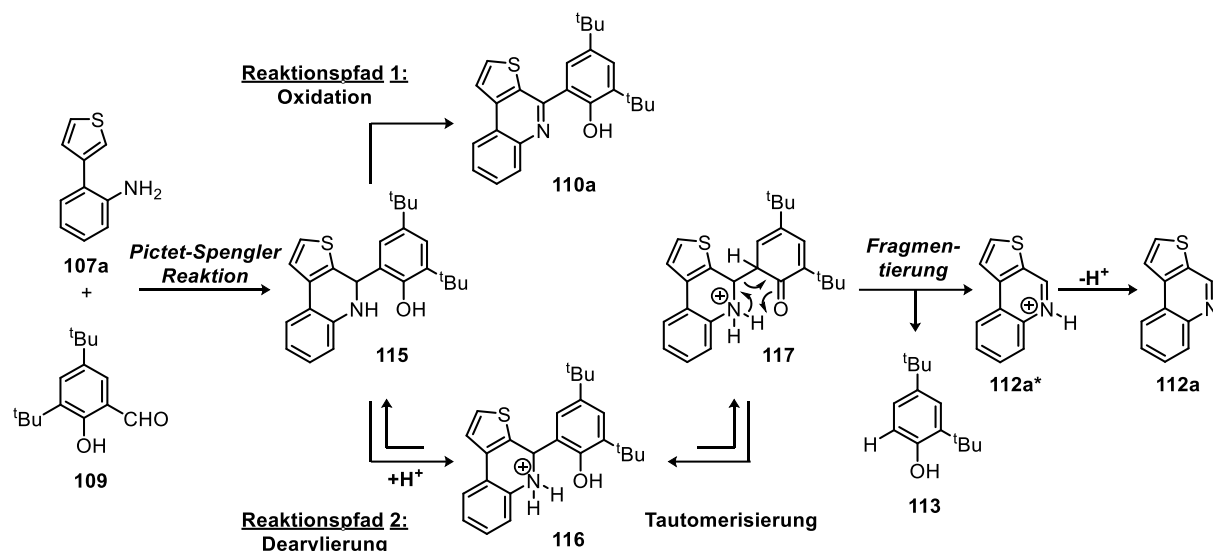
Das isolierte Thienochinolin **110a** wurde unter den anfänglich getesteten Reaktionsbedingungen (PhMe/TFA, 80:20, 100 °C, 16 h) behandelt, um zu eruieren, ob die beobachtete Dearylierung von der intermediär gebildeten Dihydrothienochinolin-Spezies ausgeht oder am oxidierten Thienochinolin stattfindet. ¹H-NMR-Spektroskopie des Rohprodukts lieferte keine Indizien für eine auftretende Dearylierung. Diese Beobachtung legt den Schluss nahe, dass sich die Dearylierung von der noch nicht oxidierten Dihydrothienochinolin Spezies ereignet und somit die Geschwindigkeit der Oxidation für die Bildung der Nebenprodukte maßgeblich ist.

Bei Säurekonzentrationen von 5-20 Vol.-% führten Reaktionen unter Argon- im Vergleich zu Luftatmosphären zu einer verminderten Bildung des gewünschten Aromaten **110a** (18-46%, Tabelle 3, Einträge 6-8). Eine Erhöhung der Säurekonzentrationen auf 50 Vol.-% ergab vergleichbare Ergebnisse zur Reaktion mit 20 Vol.-% TFA (Tabelle 3, Eintrag 5). In diesen beiden Fällen wurde das dearylierte Thienochinolin **112a** als Hauptprodukt (67-68%) identifiziert. Die Verwendung von 1 Vol.-% TFA ergab unter Argon-Atmosphäre vergleichbar schlechte Umsätze wie an Luft (Ar: 21%; Luft: 25%, Tabelle 3, Einträge 9 und 4).

Youn und Mitarbeiter setzten in ihren Studien zwei Äquivalente des jeweiligen Aldehyds ein.^[260] Die Vermutung liegt nahe, dass ein Äquivalent als Oxidationsmittel agiert. Bestätigt wird diese Hypothese durch die Tatsache, dass während der hier untersuchten Reaktion die Verwendung von zwei Äquivalenten Aldehyd zu einer Steigerung des Umsatzes auf 75% (vgl. 66% unter analogen Bedingungen unter Verwendung eines Äquivalents) führt (Tabelle 3, Eintrag 10).

Die angestellten Experimente ergaben eine optimale Säurekonzentration von 10 Vol.-% TFA und die Vergleiche analoger Reaktionen unter Luft- und Argon-Atmosphäre legen die Vermutung nahe, dass der in der Luft befindliche Sauerstoff als Oxidationsmittel dient. Aufgrund dessen wurde die Reaktion unter Sauerstoffatmosphäre durchgeführt, was zu hohen Umsätzen von 91% bezüglich des gewünschten Produkts **110a** führt (Tabelle 3, Eintrag 11). Die Nebenprodukte **112a** und **113** waren unter diesen Bedingungen nur noch in Spuren zu detektieren.

Die Frage nach mechanistischen Details sollte zusätzlich durch Experimente mit dem methylgeschützten Salicylaldehyd **109** bei einer Säurekonzentration von 10 Vol.-% geklärt werden. Die Reaktion mit einem Äquivalent **109** ergab eine Ausbeute von 66% des oxidierten Pictet-Spengler-Produkts **111a** und somit analoge Ergebnisse zum ungeschützten Aldehyd **108** (Tabelle 3, Einträge 2 und 12). Interessanterweise waren die Nebenprodukte **112a** und **114**, die auf eine Dearylierung hinweisen würden, nicht detektierbar. Wie zu erwarten war, zeigte die Verwendung von zwei Äquivalenten Aldehyd eine höhere Umsetzung (86%) und erneut keine Anzeichen einer Dearylierung (Tabelle 3, Eintrag 13). Selbiges wird beim Einsatz von einem Äquivalent Aldehyd und Sauerstoff als Oxidationsmittel beobachtet (Tabelle 3, Eintrag 14).



Schema 16: Zwei mögliche Reaktionspfade ausgehend von Intermediat **115**. Pfad 1: Oxidation zum Thienochinolin **110a**. Pfad 2: Säurekatalysierte Dearylierung zu Thienochinolin **112a** und Phenol **113**.

Mechanistisch betrachtet konkurrieren zwei Reaktionspfade ausgehend vom intermediär gebildeten Pictet-Spengler-Produkt **115** miteinander (Schema 16): Reaktionspfad 1, die irreversible Oxidation zu Produkt **110a**, sowie Reaktionspfad 2, die Dearylierung zu **112a** und **113**.

Wie beobachtet, favorisiert der Einsatz eines Überschusses an Aldehyd, sowie die Reaktion unter Sauerstoffatmosphäre die Oxidation. Höhere Säurekonzentrationen führen bevorzugt zur protonierten Spezies **116**, die über eine Tautomerisierung zu **117** und einer folgenden Fragmentierung, welche einer Retro-Mannich-^[269] bzw. einer Retro-Hetero-En-Reaktion ähnelt, die Nebenprodukte **112a** und **113** liefert. Die Hypothese, dass die Fragmentierung mit einer vorgeschalteten Tautomerisierung einhergeht, wird durch die Abwesenheit der Nebenprodukte bei Verwendung des methylgeschützten Aldehyds **109** bestärkt.

3.3.1.2 Exkurs: Fluoreszierende BF₂-Komplexe

Verbindung **110a** kann als Chelatligand mit einer *N,O*-koordinierenden Substruktur angesehen werden. Solche Liganden können zur Synthese fluoreszierender BF₂-Komplexe eingesetzt werden (Abbildung 30).^[270]

Als prominenteste Vertreter der BF₂-Komplexe sind die BODIPYs (Kurzform vom Englischen *boron-dipyrromethene*, IUPAC: *4,4-Difluor-4-bora-3a,4a-s-indacen*) zu nennen.^[271] Trotz ihrer ersten Erwähnung im Jahr 1969^[272] erfuhren BF₂-Komplexe mit *N,N*-koordinierenden Liganden erst Ende der 1980er Jahre besonderes Interesse,^[273] als deren Potential für biologische Fluoreszenzmarkierungs-Experimente erkannt wurde.^[274] Seitdem steigt die Zahl der entwickelten und zum Teil kommerzialisierten BODIPYs stetig.

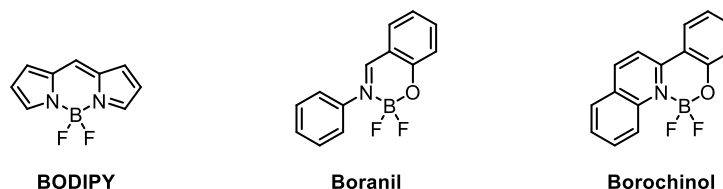


Abbildung 30: Grundstrukturen von links: BODIPY-; Mitte: Boranil-; rechts: Borochinolkomplexe.

Die Gründe hierfür sind die Möglichkeiten zur Modifikation der chemischen Struktur der Komplexe und die dadurch „einstellbaren“ optischen Eigenschaften.^[270a,275] Des Weiteren überzeugt diese Farbstoffklasse mit guten thermischen und photochemischen Stabilitäten, hohen Quantenausbeuten auch in polaren Medien wie Wasser, hoher Löslichkeit und chemischer Beständigkeit. Auf der Suche nach weiteren Vertretern dieser Stoffklasse wurde eine Vielzahl von Komplexen mit *N,N*-,^[276] *O,O*-,^[277] und *N,O*-koordinierenden^[278] Chelatliganden entwickelt, darunter die Boranil-Komplexe (Abbildung 30). Die erste Beschreibung dieser Komplexe erfolgte ebenfalls im Jahr 1969.^[279] 1973 beschrieben Hohaus und Mitarbeiter die blaue Fluoreszenz dieser Verbindungen.^[280] Dennoch dauerte es bis 2011, bis die Gruppe um Ziessel diese Substanzklasse erneut in den Fokus rückte, indem sie eine Serie von hochfluoreszenten Komplexen mit Quantenausbeuten von bis zu Φ bis 90% aus einfachen Vorläufermolekülen herstellten.^[281]

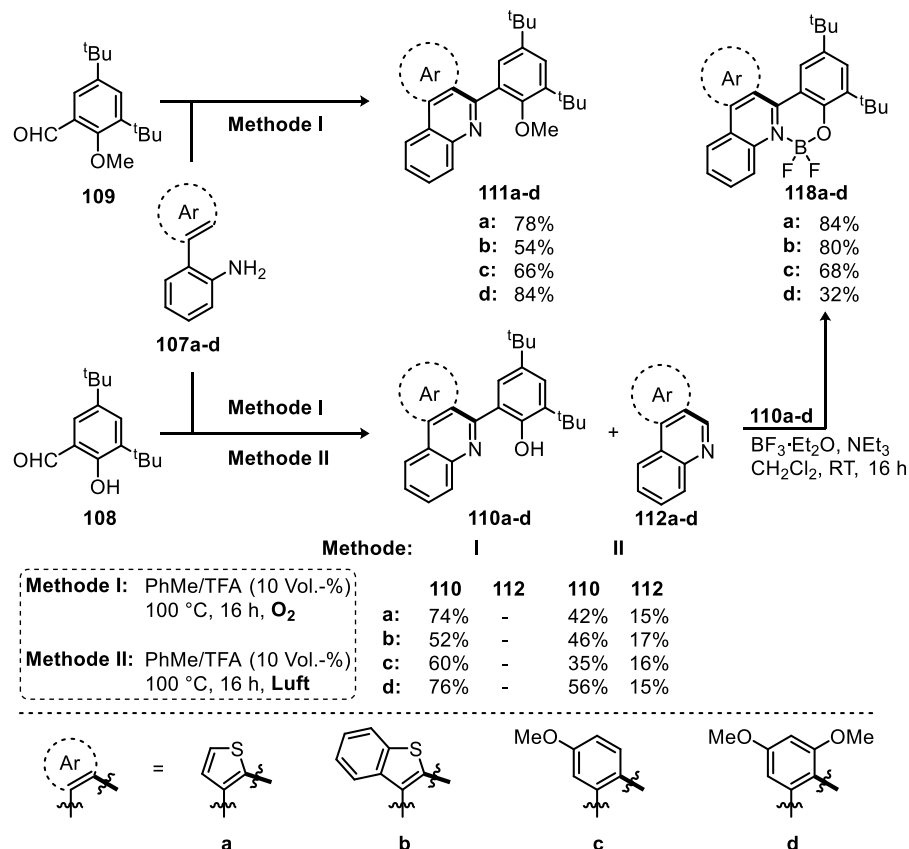
Die Veränderung der elektronischen Eigenschaften von BODIPY-Gerüsten kann nicht nur durch die Anbringung von Substituenten,^[270a] sondern auch durch die Anellierung zusätzlicher aromatischer Ringe hervorgerufen werden.^[282] Einfach gebundene Substituenten verfügen meist über zusätzliche Freiheitsgrade, die in der Regel zu einer Verringerung der Quantenausbeute führen. Durch die Anellierung aromatischer Systeme hingegen wird die Rigidität des jeweiligen Systems beibehalten und so die Quantenausbeuten optimiert.

Analog dazu führte die Anellierung der Rückgrate von Boranilkomplexen zu vergrößerten π -Systemen zur Entwicklung der Borochinol-Komplexe (Abbildung 30).^[278b,283] Solche Komplexe zeigen Stokes-Verschiebungen von $> 5000 \text{ cm}^{-1}$, was aufgrund verringerter Reabsorption emittierter Strahlung vorteilhaft für die Anwendung fluoreszierender Farbstoffe ist. BODIPY-Komplexe besitzen in vielen Fällen geringe Stokes-Verschiebungen von $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ und ihre Fluoreszenz im Festkörper prädestiniert sie für potentielle Anwendungen als elektrolumineszente Materialien.^[284] Trotz der erwähnten Vorteile gibt es bislang nur wenige Studien über Borochinole.^[278b,283,285] Beispielsweise besitzen Borochinolkomplexe mit Donor- und Akzeptor-einheiten Emissionswellenlängen von $\lambda > 600 \text{ nm}$ und theoretische Berechnungen belegen deren mögliche Anwendungen als *n*-Halbleiter.^[286] Eine 2012 veröffentlichte Serie besitzt zudem hohe Quantenausbeuten von bis zu 86% sowie solvatochrome Eigenschaften.^[283]

Verbindung **110a** stellt einen potentiellen Liganden für solche Borochinolkomplexe dar und wurde diesbezüglich im Folgenden näher untersucht.

3.3.1.3 Herstellung π -expandierter Liganden und deren Borochinolin-Komplexe

Nach der Optimierung der Reaktionsbedingungen der Umsetzung zu den Thienochinolinen **111a** und **112a** (Kapitel 3.3.1.1) wurde ausgehend der oben beschriebenen 2-Aminobiarylen eine Reihe 2-substituierter Anisole und Phenole auf analogem Weg hergestellt.



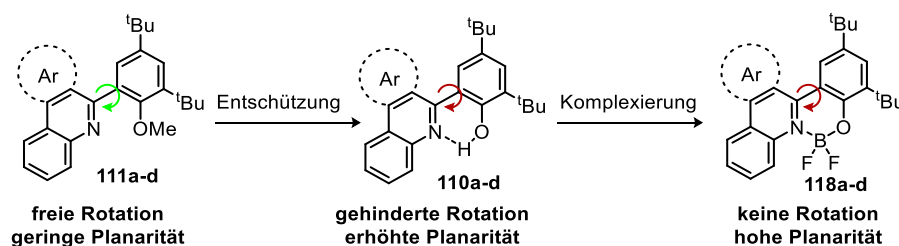
Schema 17: Synthese der Borochinolin-Komplexe **118a-d**, deren Liganden **110a-d** sowie methylgeschützten Liganden **111a-d**. Der Kasten links zeigt die verwendeten Synthesebedingungen nach Methode I und II.

Unter optimierten Bedingungen (PhMe, TFA (10 Vol.-%), O₂) werden die freien Phenole **110a-d** in 52-76% Ausbeute erhalten. Entsprechendes gilt für die methylgeschützten Verbindungen **111a-d** (54-84%). Analoge Reaktionen unter Luft-Atmosphäre (Methode II) lieferten die beschriebenen Phenole in niedrigeren Ausbeuten von 35% bis 56%. Zusätzlich wurden die jeweiligen Dearylierungsprodukte **112a-d** (siehe Kapitel 3.3.1.1) unter diesen Reaktionsbedingungen in 15-17% Ausbeute isoliert und durch den Abgleich mit literaturbekannten analytischen Daten zweifelsfrei identifiziert.^[266,287]

Durch die Umsetzung der Liganden **110a-d** mit BF₃·Et₂O wurden die korrespondierenden Komplexe **118a-d** in 32-84% Ausbeute nach säulenchromatographischer Aufreinigung erhalten. Die erfolgreiche Synthese konnte per ¹H-NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, sowie durch Festkörperstrukturen bewiesen werden (siehe unten). Mit bloßem Auge ließ sich für die BF₂-Komplexe **118a-d** eine blau-grüne Emission unter Bestrahlung ($\lambda_{\text{Ex}} = 366 \text{ nm}$) erkennen, während die entsprechenden Liganden **110a-d** keine Fluoreszenz zeigten (siehe Kapitel 3.3.1.7).

3.3.1.4 Struktur der π -expandierten Liganden und deren Borochinol-Komplexe in Lösung und im Festkörper

Optische Eigenschaften aromatischer, über C-C-Einfachbindungen verknüpfter, Systeme sind stark an den Torsionswinkel der verschiedenen π -Systeme gekoppelt. Dieser entscheidet über die effektive Konjugation.^[288] Wie in Schema 18 gezeigt, können intramolekulare Wechselwirkungen die Torsionswinkel beeinflussen, indem sie bestimmte Konformationen stabilisieren. Während die methylgeschützten Liganden **111a-d** um die Biarylachse frei rotierbar sind, wird diese Rotation durch die intramolekulare Wasserstoffbrücke der Liganden **110a-d** gehindert. Die Komplexierung von BF₂-Einheiten verhindert die potentielle Rotation vollständig.



Schema 18: Schematische Darstellung des Einflusses der chemischen Modifikation auf die Planarität der Systeme.

Ein Vergleich der ¹H-NMR-Spektren innerhalb einer Serie des methylgeschützten Liganden, des freien Liganden und des korrespondierenden Borochinol-Komplexes gibt Hinweise auf die räumliche Struktur der Moleküle. So zeigt beispielsweise ein Vergleich der Thienochinoline **110a**, **111a** und **118a**, dass die chemischen Verschiebungen der meisten Resonanzen im ¹H-NMR-Spektrum unabhängig von Methoxy- oder Hydroxyfunktion erscheinen (Abbildung 31a und b, Signale a-g). Auffällig ist die vergleichsweise große Tieffeldverschiebung ($\Delta\delta = 0.81$ ppm) der Resonanz des Protons H^h des freien Phenols **110a** im Vergleich zum methoxygeschützten **111a** (**110a**: $\delta = 8.26$ ppm; **111a**: $\delta = 7.45$ ppm; rote Markierung). Das freie Phenol **110a** erlangt durch eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung eine größere Koplanarität als **111a**, was in der Ausbildung einer C-H \cdots S-Wechselwirkung^[289] des Protons H^h und dem Schwefelatom der Thienochinolin-Substruktur resultiert und durch eine starke Entschirmung die veränderte chemische Verschiebung bewirkt. Dementsprechend zeigt die Komplexierung einer BF₂-Einheit nur geringe Auswirkungen auf die Signale der Protonen H^h (**110a**: $\delta = 8.26$ ppm, **118a**: $\delta = 8.17$ ppm, Abbildung 31b und c). Die Koplanarität des BF₂-Komplexes **118a** ist statt über eine intramolekulare Wasserstoffbrücke durch die Bildung der koordinativen Bindung fixiert. Zusätzlich kommt es zu einer C-H \cdots F-Wechselwirkung^[290] eines Fluoratoms der BF₂-Einheit zu Proton H^f, was eine Verschiebung um $\Delta\delta = 0.71$ ppm zu tieferem Feld bewirkt ($\delta = 8.91$ ppm, im Vergleich zu **110a**: $\delta = 8.20$ ppm, Abbildung 31b und c, rote Markierung). Die Wechselwirkung desymmetriert zudem die BF₂-Einheit, was zu zwei Signalen im ¹⁹F-NMR-Spektrum

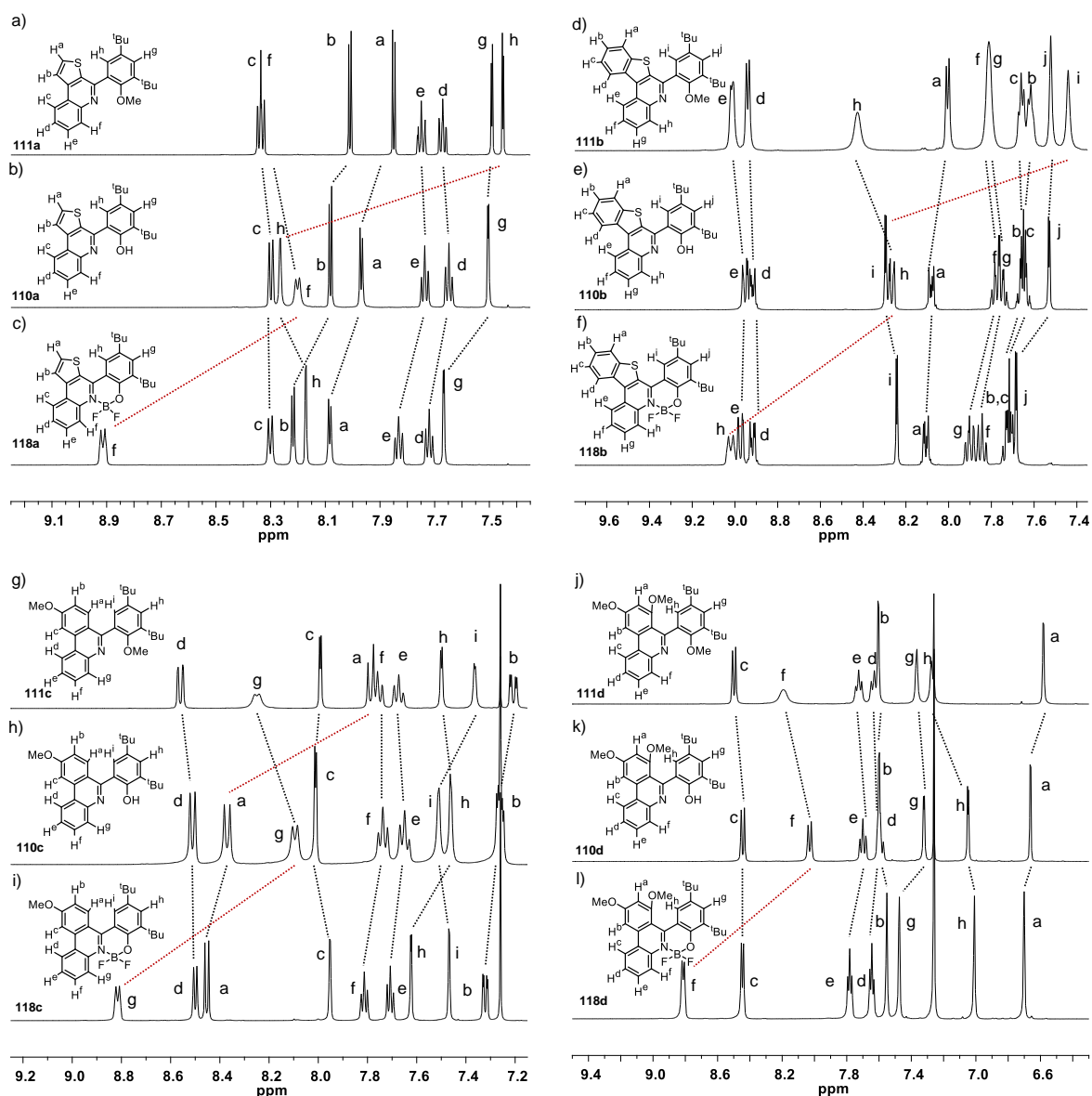


Abbildung 31: ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **110a-d** (b, e, h, k), **111a-d** (a, d, g, j) und **118a-d** (c, f, i, l) in CDCl_3 bei 400 (e-h, j, k) bzw. 600 (a-d, i, l) MHz mit Zuordnung der Resonanzen zu den jeweiligen Protonen. Die schwarzen Markierungen verbinden die Signale vergleichbarer Protonen der unterschiedlichen Moleküle. Die roten Markierungen verbinden Signale, deren chemische Verschiebungen stark von intramolekularen Wechselwirkungen beeinflusst sind. Abbildung a modifiziert dargestellt aus Ref. [262] mit Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

($\delta = -140.6$ und -140.5 ppm) führt. Zusätzlich zeigt das an Proton H^f gebundene Kohlenstoffatom eine C-H \cdots F-Kopplung „durch den Raum“^[291] und erscheint als Triplett im ^{13}C -NMR-Spektrum ($\delta = 125.4$ ppm, $J = 8.1$ Hz).

Die nur in der Peripherie Phenyl-anellierte Benzothienochinolin-Serie **110b**, **111b** und **118b** weist wie zu erwarten analoge Phänomene auf (Abbildung 31d-f). **111b** zeigt keine Anzeichen einer Koplanarität. Für **110b** erfährt der Signale des Proton H^i eine Tieffeldverschiebung (**110b**: $\delta = 8.29$ ppm, **111b**: $\delta = 7.44$ ppm, Abbildung 31d und e, rote Markierung) aufgrund der beschriebenen intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung und der dadurch resultierenden

kurzen C-H...S-Distanz. Zudem entsprechen die Hinweise auf die C-H...F-Wechselwirkung des Protons H^h des Komplexes **118b** denen des Komplex **118a** (für Details siehe Tabelle 4 und Abbildung 31d-f). Für die 9-Methoxyphenanthridin-Serie **110c**, **111c** und **118c** lassen sich entsprechende Beobachtungen machen (Details in Tabelle 4). Der einzige nennenswerte Unterschied liegt hier in der Tieffeldverschiebung des Signals des Protons H^a von **110c** ($\delta = 8.36$ ppm) bezüglich des korrespondierenden Protons in **111c** ($\delta = 7.74-7.81$ ppm), der in diesem Fall durch eine erzwungene räumliche Nähe zwischen den Protonen H^a und Hⁱ hervorgerufen wird (Abbildung 31g und h, rote Markierung). Komplex **118c** zeigt erneut analoge Indizien für eine C-H...F-Wechselwirkung zu den bisher besprochenen (Tabelle 4). Die Einführung eines weiteren Methoxysubstituenten in 7-Position am Phenanthridin-Rückgrat führt durch sterische Hinderung zu keiner zusätzlichen beobachtbaren Wechselwirkung beim Vergleich von **110d** und **111d**. Die Unterschiede der chemischen Verschiebungen sind als marginal zu betrachten (Abbildung 31g und h).

Tabelle 4: NMR-spektroskopische und kristallographische Daten.

Vbg ^[a]	$\delta_{\text{H}^*}^{\text{[b]}}$ [ppm]	$\delta_{\text{C}^*}^{\text{[c]}}$ [ppm]	$\angle_{\text{Ar, Ar}'}^{\text{[d]}}$ [°]	$d_{\text{C-H}\cdots\text{S}}$ [Å]	$\angle_{\text{C-H}\cdots\text{S}}$ [°]	$d_{\text{O-H}\cdots\text{N}}$ [Å]	\angle_{NHO} [°]	$d_{\text{B-N}}$ [Å]	\angle_{NBO} [°]	$d_{\text{C-H}\cdots\text{F}}$ [Å]	\angle_{CHF} [°]
110a	8.20	128.2 (s)	31.7	2.506	120.0	1.726	154.0	-	-	-	-
110b	8.26 ^[e]	129.2 (s)	38.4	2.543	115.4	1.612	147.2	-	-	-	-
110c	8.09	126.9 (s)	32.9	-	-	1.687	150.9	-	-	-	-
110d ^[e]	8.03	129.0 (s)	89.1	-	-	-	-	-	-	-	-
111a	8.34 ^[e]	130.2 (s)	56.3	-	-	-	-	-	-	-	-
111b	8.43	131.2 (s)	70.1	-	-	-	-	-	-	-	-
111c	8.25	130.5 (s)	56.1	-	-	-	-	-	-	-	-
111d	8.19	128.8 (s)	83.5	-	-	-	-	-	-	-	-
118a	8.91	125.4 (t)	35.8	2.501	116.1	-	-	1.639	106.4	2.166	119.0
118b	9.02	125.8 (t)	37.1	2.443	-	-	-	1.619	108.7	2.282	112.6
118c ^[f]	8.82	125.4 (t)	37.2	-	-	-	-	1.618	109.8	2.355	115.7
			37.4	-	-	-	-	1.624	108.9	2.383	111.5
			47.8	-	-	-	-	1.613	109.5	2.332	112.4
118d ^[f]	8.81	125.0 (m)	44.0	-	-	-	-	1.589	110.3	2.365	109.7
			40.0	-	-	-	-	1.627	108.4	2.214	115.6
			44.7	-	-	-	-	1.618	109.1	2.320	111.0

[a] Vbg: kurz für Verbindung. [b] Die Position von Proton H^{*} ist in Abbildung 32 illustriert. [c] Die Position von Kohlenstoff C^{*} ist in Abbildung 32 illustriert. [d] Gemessen als Winkel der gemittelten Ebenen der aromatischen Systeme Ar und Ar', wie in Abbildung 32 gezeigt. [e] Aufgrund der schlechten Auflösung der kristallographischen Daten kann die Festkörperstruktur von **110d** nur als Konstitutionsbeweis angesehen werden. [f] Drei Symmetrie-unabhängige Moleküle wurden in der Kristallstruktur gefunden.

Für alle Verbindungen konnten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abbildung 32). Die beiden aromatischen Ebenen Ar und Ar' des methoxygeschützten Thienochinolins **111a** besitzen einen Torsionswinkel von $\varphi_{\text{Ar-Ar}'} = 56.3^\circ$. Eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung der Länge $d_{\text{O-H}\cdots\text{N}} = 1.73 \text{ \AA}$ führt zur größeren Planarisierung im freien Phenol **110a** ($\varphi_{\text{Ar-Ar}'} = 31.7^\circ$) und daraus resultierend zu einer intramolekularen C-H \cdots S-Wechselwirkung von 2.51 \AA Länge. Die Komplexierung einer BF₂-Einheit (**118a**) ändert die

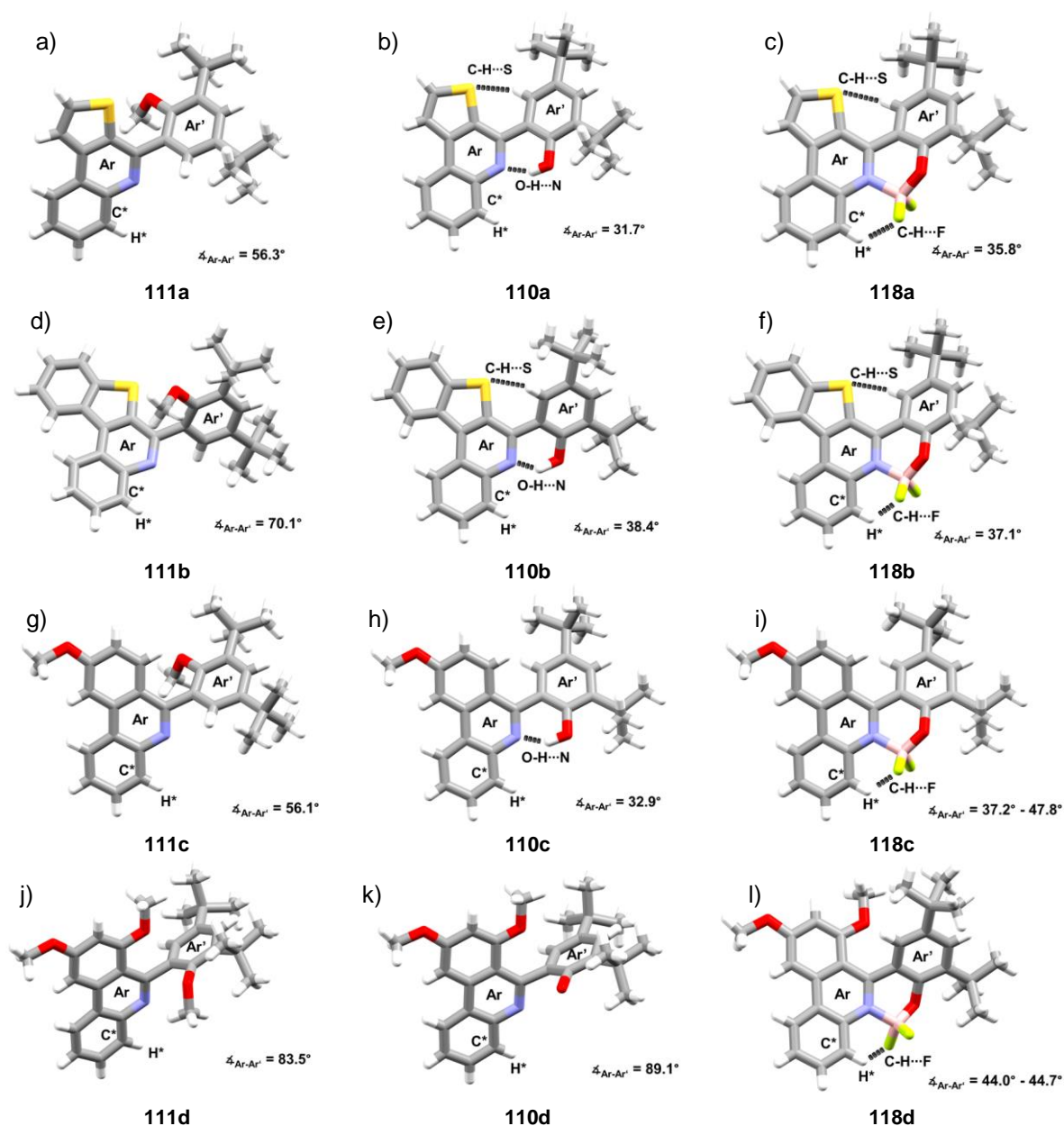


Abbildung 32: Festkörperstrukturen der Moleküle **110a-d** (b, e, h, k), **111a-d** (a, d, g, j) und **118a-d** (d, f, i, l) dargestellt als Stabmodelle. Farben: Kohlenstoff: grau; Stickstoff: blau; Sauerstoff: rot; Schwefel: gelb; Bor: rosa; Fluor: zitronengelb; Wasserstoff: weiß. Die aromatischen Systeme sind mit Ar und Ar' gekennzeichnet und der entsprechende Torsionswinkel angegeben. Die Positionen des Kohlenstoffs C* und des Wasserstoffs H*, deren Resonanzen in Tabelle 4 gelistet sind, sind gekennzeichnet und intramolekulare Wechselwirkungen als gestrichelte Linien dargestellt. Abbildung reproduziert aus Ref. [262] mit Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Torsion der aromatischen Systeme Ar und Ar' im Vergleich zu **110a** nur geringfügig ($\varphi_{\text{Ar-Ar}'} = 35.8^\circ$), wodurch **118a** einen zu **110a** vergleichbaren C-H...S-Kontakt ($d_{\text{C-H}\cdots\text{S}} = 2.50 \text{ \AA}$) aufweist. Die Serien mit Benzothienochinolin- und 9-Methoxyphenanthridinrückgraten zeigen dementsprechendes Verhalten und die Effekte im Festkörper decken sich mit den durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie erhaltenen Informationen in Lösung (die chemischen Verschiebungen der jeweiligen Kerne können Tabelle 4 entnommen werden. Die Position von C* und H* ist in Abbildung 32 dargestellt). Zu erwähnen ist hierbei einzig Benzothienochinolinderivat **110b**, welches einen vergleichsweise großen Torsionswinkel von $\varphi_{\text{Ar-Ar}'} = 70.1^\circ$ besitzt. Dieser ist hierbei über Packungseffekte zu erklären.

Für die Serie an 7,9-Dimethoxyphenanthridinen finden sich aufgrund der erhöhten sterischen Repulsion durch den Methoxysubstituenten in 7-Position größere Torsionswinkel von $\varphi_{\text{Ar-Ar}'} = 83.5^\circ$ (**111d**), $\varphi_{\text{Ar-Ar}'} = 89.1^\circ$ (**110d**) und $\varphi_{\text{Ar-Ar}'} = 44.0^\circ$ - 44.7° (**118d**). Interessanterweise verhindern diese sterischen Effekte im Phenol **110d** die für die Derivate **110a-c** gefundene intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung. Zwei Moleküle **110d** bilden stattdessen Dimere über intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ($d_{\text{N-O}} = 2.72$ - 2.73 \AA) und π - π -Stapelungen mit $d_{\pi-\pi} = 3.37 \text{ \AA}$ Abstand (Abbildung 33). Weitere π - π -Stapelungen ($d_{\pi-\pi} = 3.32 \text{ \AA}$) solcher Dimere untereinander bilden versetzte Säulen entlang der kristallographischen b-Achse (Abbildung 33b-d). Entlang der a- und c-Achse wird die Packung hauptsächlich von Dispersions- oder C-H... π -Wechselwirkungen der *tert*-Butylgruppen bestimmt (Abbildung 33e).

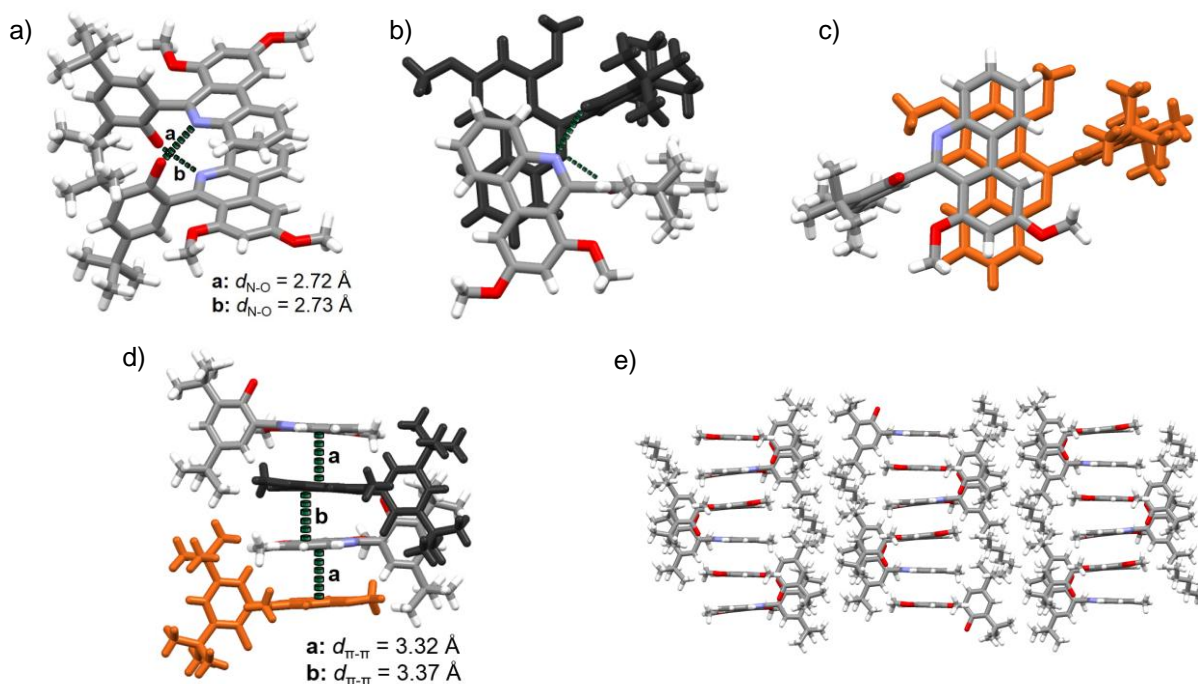


Abbildung 33: Festkörperstruktur des Ligands **110d**, dargestellt als Stabmodelle. a) Wasserstoffbrückenbindungen einer dimeren Struktur (phenolische Protonen konnten nicht modelliert werden). b) und c) Versatz der aromatischen Systeme. d) Stapelung der aromatischen Systeme über π - π -Wechselwirkungen. e) Kristalline Packung. Farben: Kohlenstoff: grau; Stickstoff: blau; Sauerstoff: rot; Wasserstoff: weiß.

Die kristallinen Packungen der Komplexe **118a-d** werden von π - π -Stapelungen bestimmt (Abbildung 34). Komplex **118a** bildet Dimere mit π - π -Abständen von $d_{\pi-\pi} = 3.28 \text{ \AA}$ (Abbildung 34a). Dadurch ergeben sich säulenartige Formationen entlang der kristallographischen b-Achse (Abbildung 34b). Diese interagieren entlang der kristallographischen c-Achse über C-H \cdots F-Kontakte mit $d_{\text{C-H}\cdots\text{F}} = 2.64 \text{ \AA}$ und entlang der a-Achse über Dispersionswechselwirkungen der *tert*-Butylgruppen miteinander (Abbildung 34c).

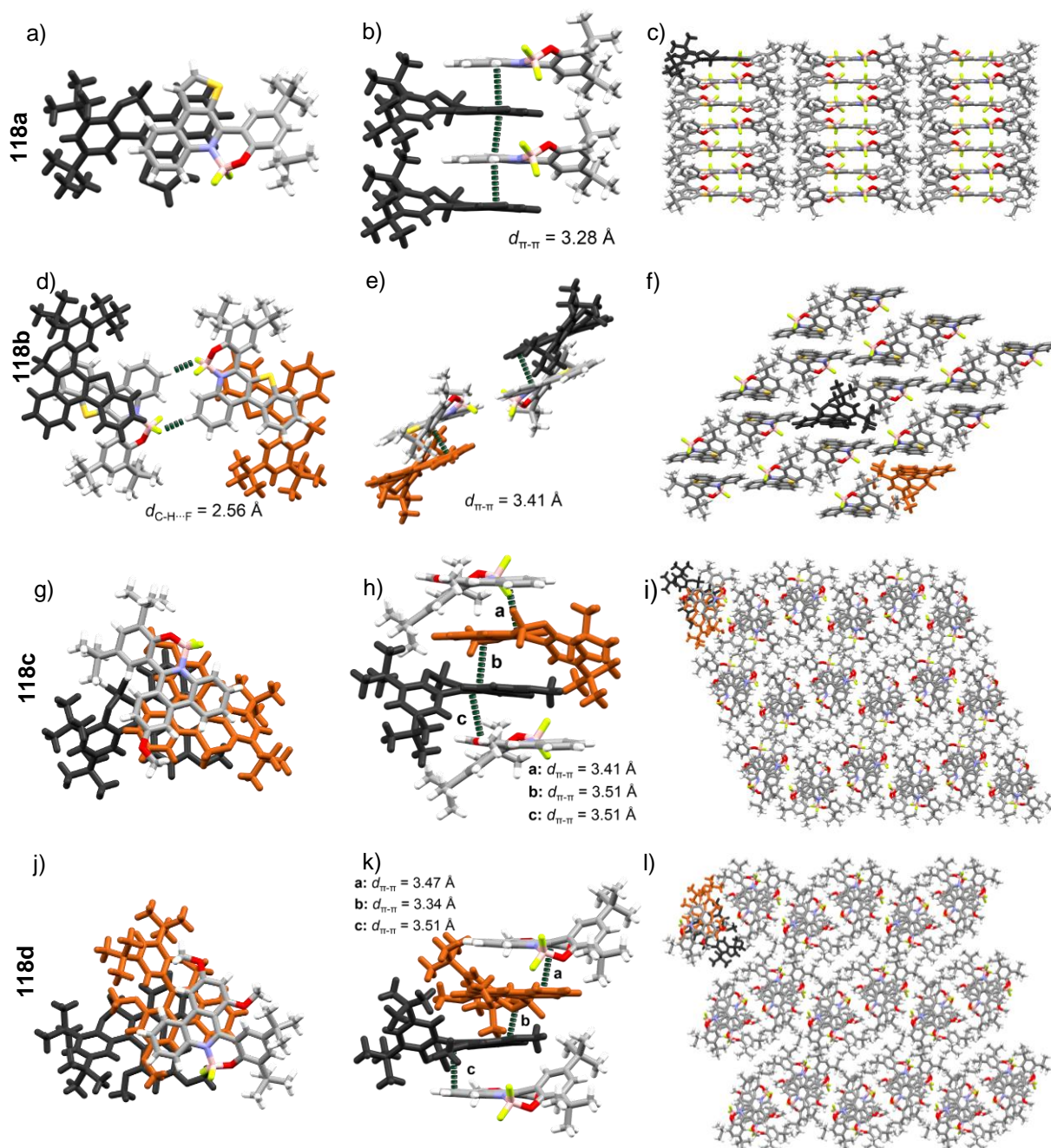


Abbildung 34: Festkörperstrukturen der Komplexe **118a** (a-c), **118b** (d-f), **118c** (g-i) und **118d** (j-l) als Stabmodelle. a, d, g und i zeigen orthogonale Ansichten und b, e, h und k Seitenansichten der π - π -Aggregate. In c, f, i und l sind die jeweiligen kristallinen Packungen illustriert. Farben: Kohlenstoff: grau; Stickstoff: blau; Sauerstoff: rot; Schwefel: gelb; Bor: rosa; Fluor: zitronengelb; Wasserstoff: weiß. Lösungsmittelmoleküle sind aus Übersichtsgründen nicht dargestellt. Teile der Abbildung reproduziert aus Ref. [262] mit Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

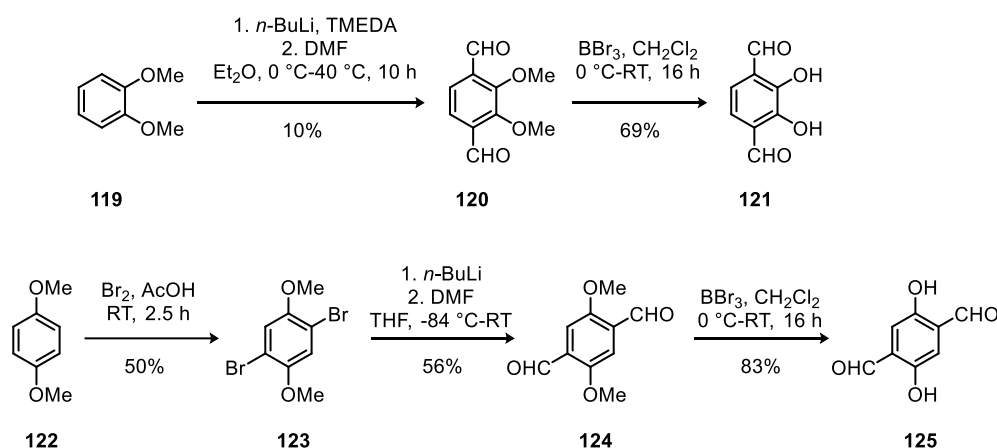
Komplex **118b** zeigt ebenfalls Dimere über π - π -Stapelungen, wobei hier mit $d_{\pi-\pi} = 3.41 \text{ \AA}$ größere Abstände im Vergleich zu **118a** ersichtlich werden (Abbildung 34d und e). Es findet sich keine Raumachse, die zu **118a** vergleichbare säulenartige Anordnungen **118b** aufweist. Stattdessen interagieren die π - π -Dimere über C-H \cdots F-Kontakte der Länge $d_{\text{C-H}\cdots\text{F}} = 2.56 \text{ \AA}$ miteinander, was zur Ausbildung von schichtartigen Strukturen führt (Abbildung 34d). Diese wechselwirken über Lösungsmittelmoleküle (Dichlormethan) miteinander.

In den Festkörperstrukturen der Komplexe **118c** und **118d** finden sich jeweils drei symmetrieunabhängige Moleküle, die in helikalen π - π -Trimeren mit Abständen von $d_{\pi-\pi} = 3.34$ - 3.51 \AA vorliegen (Abbildung 34g, h, j und k). Diese bilden Säulen mit durchgehenden π - π -Stapelungen entlang der jeweiligen kristallographischen b-Achsen, welche über C-H \cdots F- und C-H \cdots π -Interaktionen miteinander verbunden sind (Abbildung 34i und l).

Alle betrachteten Systeme weisen entlang der jeweiligen Biarylachse axiale Chiralität auf. Besonders für die Komplexe **118a-d** kann diese Konformation als fixiert definiert werden. Da während der Synthesen keine chirale Induktion gewirkt hat, handelt es sich durchweg um racemische Gemische. Alle Kristallstrukturen zeigen sich in racemischer Form, auf eine genauere Diskussion dieser Chiralität wird aus diesem Grund verzichtet.

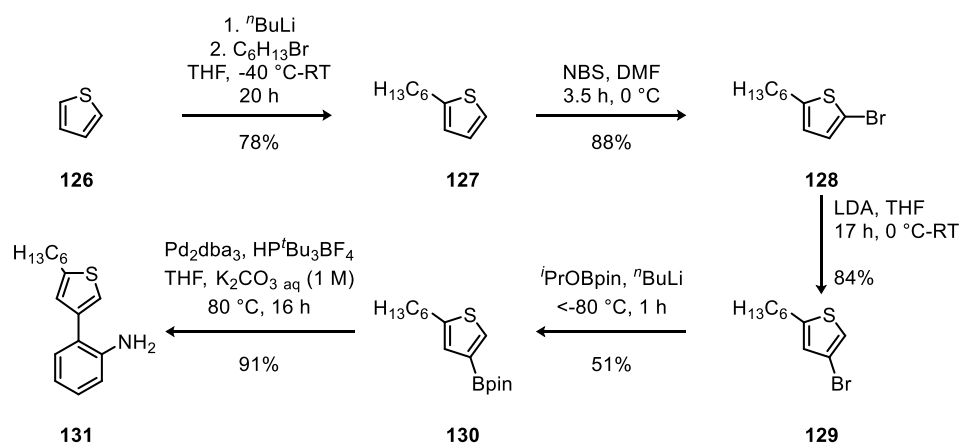
3.3.1.5 Zweifache Ligandensysteme auf Basis von Bisaldehyden

Schema 19 zeigt die Herstellung zweier literaturbekannter Aldehyde ausgehend von 1,2- und 1,4-Dimethoxybenzolen.^[292] Aldehyd **121** konnte durch zweifache *ortho*-Formylierung von Veratrol **119** und anschließender Demethylierung in zwei Stufen erhalten werden. Der dazu isomere Aldehyd **126** wurde ausgehend von 1,4-Dimethoxybenzol durch selektive Bromierung, Formylierung und anschließender Demethylierung in drei Stufen hergestellt.



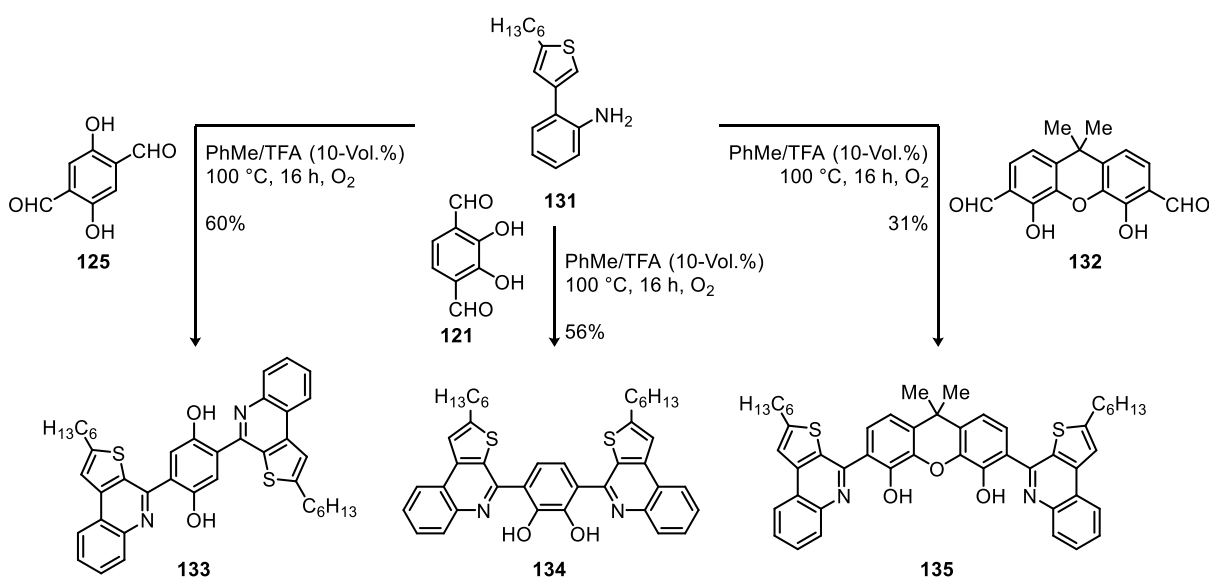
Schema 19: Herstellung der Aldehyde **121** und **125** aus den Dimethoxybenzolen **119** und **122**.

Die Aldehyde **119** und **122** sollten in Pictet-Spengler-Reaktionen eingesetzt werden. Um gute Löslichkeiten der resultierenden Verbindungen zu gewährleisten, wurde 2-Aminobiaryl **131**



Schema 20: Herstellung des hexylsubstituierten 2-Aminobiphenyls **131** ausgehend von unsubstituiertem Thiophen (**126**).

entwickelt (Schema 20) und eine Hexylkette in 5-Position der Thiophenuntereinheit eingeführt. Ausgehend von unsubstituiertem Thiophen (**126**) konnte 3-Brom-5-hexylthiophen (**129**) in drei Stufen über Alkylierung, Bromierung und Basen-induzierter Halogentanzreaktion hergestellt werden.^[293] Die Umsetzung zum Boronsäureester **130** gestaltete sich zunächst als schwierig und es wurde ein nicht trennbares Isomerengemisch aus **130** und einem in 2-Position substituierten Boronsäureester erhalten. Die akkurate Kontrolle der Reaktionstemperatur ($<-80\text{ }^\circ\text{C}$) mittels Innenthermometer und Anpassung der Zutropfgeschwindigkeit der verwendeten *n*-Butyllithium-Lösung führten schließlich zum isomerenreinen **130**, welches in 51% Ausbeute nach Destillation im Feinvakuum erhalten wurde. Die anschließende Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung zu 2-Aminobiphenyl **131** erfolgte in 91%-iger Ausbeute. Durch Pictet-Spengler-Reaktionen von **131** mit den Dialdehyden **121** und **125** sowie dem Xanthendialdehyd **132**,^[294] konnten die Liganden **133**, **134** und **135** in Ausbeuten von 56-61% hergestellt werden (Schema 21).



Schema 21: Herstellung der zweifachen Ligandensysteme **133-135** über Pictet-Spengler-Reaktionen von 2-Aminobiphenyl **131** mit verschiedenen doppelten Salicylaldehyden.

Kristalle der Verbindungen **133** und **134** ließen sich mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersuchen. Die so erhaltenen Festkörperstrukturen sind in Abbildung 35 dargestellt. Beide Systeme besitzen intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen von $d_{\text{O-H}\cdots\text{N}} = 1.76 \text{ \AA}$ (**133**) bzw. $d_{\text{O-H}\cdots\text{N}} = 1.65 \text{ \AA}$ Länge. Die Koplanarisierung der äußeren zum zentralen Ring variiert von $\varphi = 16.5^\circ$ (**133**) bis $\varphi = 4.9\text{-}25.8^\circ$ (**134**). **133** kristallisiert zentrosymmetrisch, wohingegen Konstitutionsisomer **134** aufgrund von Packungseffekten unsymmetrisch vorliegt. Diese Desymmetrierung durch die unterschiedlichen Torsionen entlang der jeweiligen Biarylachsen wird auch bei der Betrachtung der intramolekularen C-H \cdots S-Kontakte deutlich (**133**: je $d_{\text{C-H}\cdots\text{S}} = 2.34 \text{ \AA}$; **134**: $d_{\text{C-H}\cdots\text{F}} = 2.39\text{-}2.47 \text{ \AA}$). Die kristalline Packung wird in beiden Fällen von ähnlichen Wechselwirkungen bestimmt. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Protonen der Thienochinolinunterheiten zu den phenolischen Sauerstoffen führen zur Ausbildung von Schichten (Abbildung 35a). Diese zeigen senkrecht dazu C-H \cdots π -Wechselwirkungen zwischen

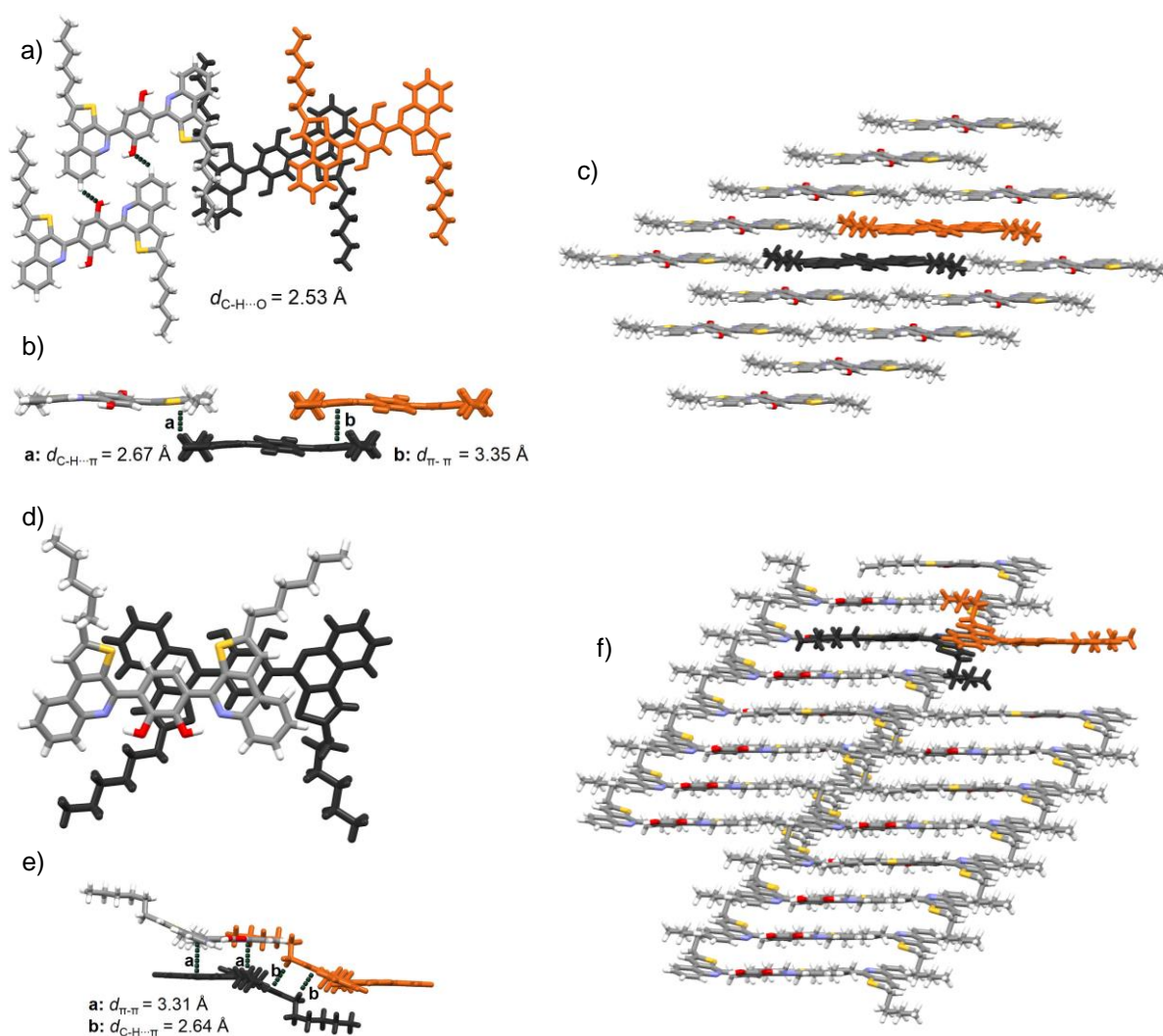


Abbildung 35: Festkörperstrukturen der Liganden **133** (a-c) und **134** (d-f) als Stabmodelle. Gezeigt sind die orthogonalen Ansichten (a und d), sowie Seitenansichten (b und e) der prägnantesten Wechselwirkungen und die kristallinen Packungen in Seitenansicht (c und f). Zur besseren Unterscheidung sind einzelne Moleküle farblich hervorgehoben. Farben: Kohlenstoff: grau; Stickstoff: blau; Sauerstoff: rot; Schwefel: gelb; Wasserstoff: weiß.

Methyleinheiten der Hexylketten und den aromatischen Systemen des jeweiligen Isomers (**133**: $d_{C-H\cdots\pi} = 2.67 \text{ \AA}$, **134**: $d_{C-H\cdots\pi} = 2.64 \text{ \AA}$), sowie π - π -Stapelungen mit $d_{\pi-\pi} = 3.34 \text{ \AA}$ (**133**) bzw. $d_{\pi-\pi} = 3.31 \text{ \AA}$ (**134**) (Abbildung 35b und e). Diese Anordnungen werden im Falle von **133** aufgrund eines größeren Versatzes der π -Ebenen, zwischen zwei Thienochinolinsubstrukturen und im Falle von **134** zwischen dem zentralen aromatischen Ring und einem Thienochinolin aufgebaut (Abbildung 35a und d). Auf diese Weise entstehen die Ziegelmauermotive in Abbildung 35c und f.

Die Umsetzung der beschriebenen zweifachen Liganden **133** und **134** zu den korrespondierenden BF_2 -Komplexen konnte bislang nicht verwirklicht werden. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Rohsubstanzen der jeweiligen Reaktionen zeigten sich zwar Signalsätze, die sich von denen der Edukte unterschieden und durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht ($\lambda = 366 \text{ nm}$) konnte eine deutliche Fluoreszenz wahrgenommen werden, jedoch zersetzen sich die entstandenen fluoreszierenden Verbindungen während der Säulenchromatographie. Aufreinigungsversuche per Kristallisation blieben ebenfalls erfolglos.

In den jeweiligen UV-Vis-Spektren werden deutliche Unterschiede der beiden konstitutionsisomeren Liganden deutlich (Abbildung 36). Während das rot-verschobenste Absorptionsmaximum des zentrosymmetrischen **133** mit $\lambda_{\text{Max}} = 424 \text{ nm}$ als breites Signal mit Beginn bei etwa $\lambda = 525 \text{ nm}$ sichtbar ist, besitzt das spiegelsymmetrische Isomer **134** das bathochrom-verschobenste Maximum bei $\lambda_{\text{Max}} = 375 \text{ nm}$. Dieses ist deutlich schmaler als die vergleichbare Bande von **133**. Der Xanthenbasierte Ligand **135** besitzt sein niederenergetischstes Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{Max}} = 353 \text{ nm}$. Diese hypsochrome Verschiebung im Vergleich zu den Bis-Liganden **133** und **134** kann über die Unterbrechung der Konjugation durch das sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatom im Xanthenrückgrat erklärt werden. Da das Maximum bei etwa 460 nm beginnt (vergleichbar mit **134**), zeigen sich Lösungen von **135** dennoch von gelber Farbe. Korrespondierende fluoreszierende Komplexe zu **135**

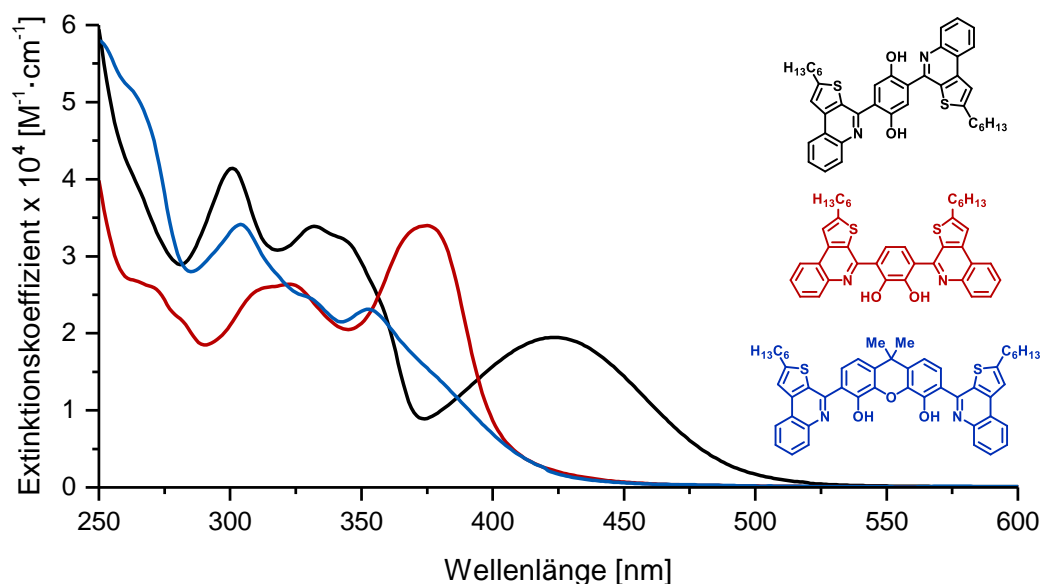
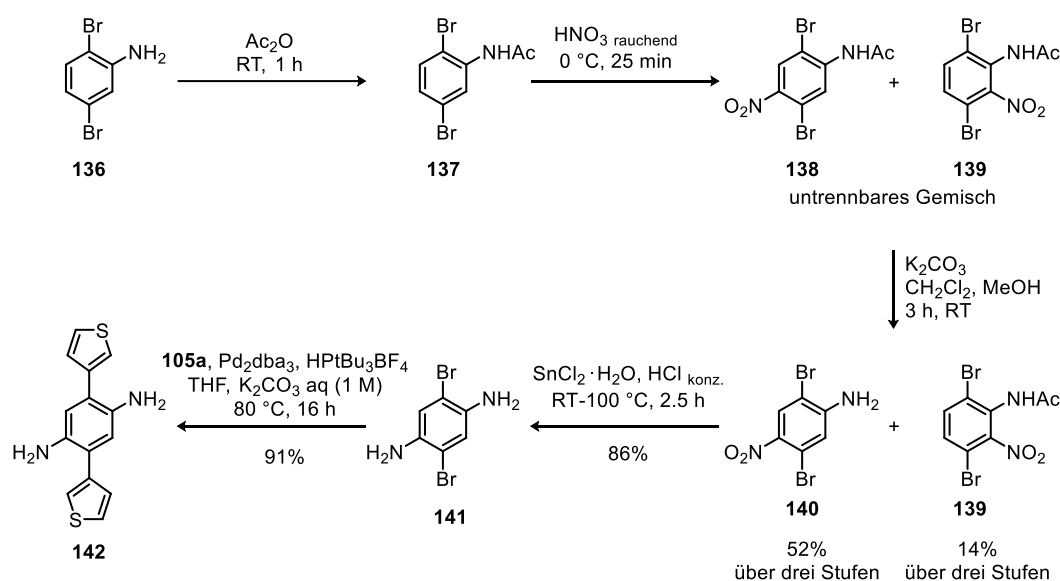


Abbildung 36: UV/Vis-Spektren der Liganden **133**, **134** und **135** in Chloroform.

könnten besonders bezüglich der *O,O,O*-Bindungstasche am Xanthengerüst von Interesse sein. Durch die Ähnlichkeit zu Kronenethern (die Bindungstasche ähnelt einem halbierten Kronenether) könnte hier Sensorik bezüglich Alkalimetallen und anderen Gastmolekülen betrieben werden.^[295]

3.3.1.6 Ein zweifacher BF₂-Komplex mit Dithienodiazanthracenrückgrat

Zum Aufbau ausgedehnter aromatischer Systeme im Rückgrat von BF₂-Komplexen können neben Dialdehyden Diamine verwendet werden. Hierfür wurde das 2,5-Dibrom-1,4-diaminobenzol **142** ausgehend von Dibromanilin **137** hergestellt (Schema 22).^[296]

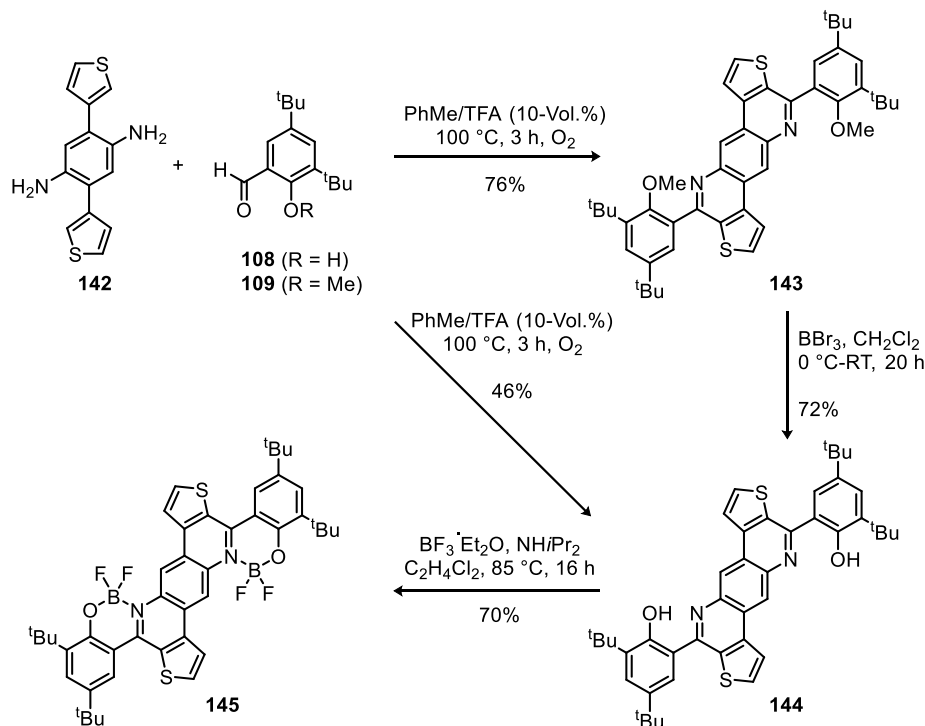


Schema 22: Herstellung des Thiophenyl-substituierten *para*-Diamins **142** aus Dibromanilin **136**.

Die Umsetzung des Dibromanilins **136** zum Acetamid **137** erfolgte laut Analyse der ¹H-NMR-Spektren der Rohsubstanz quantitativ und **137** wurde ohne weitere Aufreinigung nitriert.²⁶ Die anschließende Nitrierung ergab neben dem gewünschten **138**, das bislang nicht beschriebene regioisomere Benzolderivat **139** als untrennbares Gemisch. Beim Versuch, durch Entschützung der Amidfunktionen zu den jeweiligen Aminen eine bessere Trennung zu ermöglichen, wurde festgestellt, dass sich **138** zu **140** entschützen ließ, **139** jedoch immer noch als geschütztes Acetamid vorlag. Die Trennung dieses Stoffgemisches erwies sich nunmehr als trivial und es konnten **140** in 52% und **139** in 14% Ausbeute (jeweils berechnet über drei Stufen, ausgehend von Dibromanilin **136**) erhalten werden. Dieses Verhalten ist auf unterschiedliche Reaktionskinetiken der beiden Acetamide in der Amidverseifung zurückzuführen. Das isolierte Aminonitrobenzol **140** konnte anschließend in 86% Ausbeute zum gewünschten Diaminobenzolderivat **141** umgesetzt werden.

²⁶ Die Rohsubstanz ergab eine Masse, die > 100% Ausbeute entsprechen würde; dies ist auf eine unvollständige Trocknung zurückzuführen.

Mittels Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion mit der Thiophen-3-boronsäure **105a**, wurde schließlich das zweifach Thiophenyl-substituierte Diamin **142** in 91% Ausbeute isoliert. Diamin **142** wurde daraufhin mit Salicylaldehyd **108** und dessen methylgeschütztem Derivat **109** in Pictet-Spengler-Reaktionen umgesetzt (Schema 23). Im Vergleich zu den einfachen Systemen wurden die Reaktionen nach drei Stunden beendet und Methoxy-substituierte Dithienodiazaanthracen **143** in 76% und das zweifache Phenol **144** in 46% Ausbeute erhalten.



Schema 23: Pictet-Spengler-Reaktionen zu den expandierten aromatischen Systemen **143** und **144** sowie Herstellung des Komplexes **145**. Schema reproduziert aus Ref. ^[262] mit Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Neben der direkten Synthese ist **144** auch durch Demethylierung von **143** mit Bortribromid zugänglich (72% Ausbeute, Schema 23). Die anschließende Umsetzung zum zweifachen Komplex **145** konnte in 70% Ausbeute verwirklicht werden.

Ein Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Serie **143**, **144** und **145** zeigt dieselben Effekte wie die der bereits diskutierten, einfachen Thieno- und Benzothienochinolin-Serien und werden nicht im Detail diskutiert (siehe Tabelle 5 und experimenteller Teil).

Auch von dieser Serie an Molekülen konnten Einkristalle geeigneter Qualität für Röntgenstrukturanalysen erhalten werden (Abbildung 37). Es zeigen sich vergleichbare Effekte zu den korrespondierenden Monosystemen. Methoxyderivat **143** weist keine Koplanarität der äußeren aromatischen Systeme zum zentralen expandierten π -System auf ($\varphi_{\text{Ar-Ar}'} = 63.3^\circ$, Abbildung 37a). Intramolekulare Wasserstoffbrücken von $d_{\text{O-H}\cdots\text{N}} = 1.62 \text{ \AA}$ Länge sorgen für eine Planarisierung des Phenols **144** und einem geringen Torsionswinkel von $\varphi_{\text{Ar-Ar}'} = 14.7^\circ$ sowie der

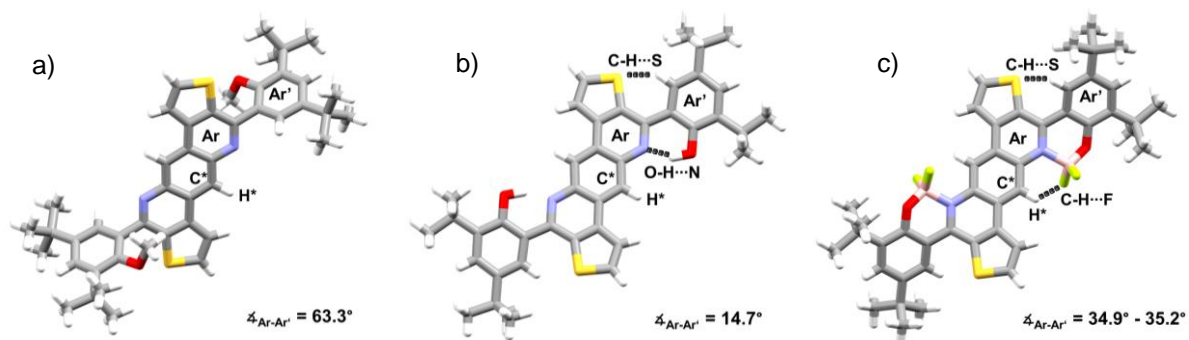


Abbildung 37: Festkörperstrukturen der Moleküle **143** (a), **144** (b) und **145** (c) dargestellt als Stabmodelle. Farben: Kohlenstoff: grau; Stickstoff: blau; Sauerstoff: rot; Schwefel: gelb; Bor: rosa; Fluor: zitronengelb; Wasserstoff: weiß. Die aromatischen Systeme sind mit Ar und Ar' gekennzeichnet. Die Positionen des Kohlenstoffs C* und des Wasserstoffs H*, deren Resonanzen in Tabelle 5 gelistet sind, sind gekennzeichnet und intramolekulare Wechselwirkungen als gestrichelte Linien dargestellt. Abbildung reproduziert aus Ref. [262] mit Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Ausbildung von C-H...S-Kontakten mit $d_{\text{C-H}\cdots\text{S}} = 2.35 \text{ \AA}$ (Abbildung 37b). Die Komplexierung der BF₂-Einheiten (**145**) führt analog zu den Monosystemen zu Torsionswinkel um 35° ($\angle_{\text{Ar-Ar}'} = 34.9\text{-}35.2^\circ$, Abbildung 37c). Tabelle 5 fasst die besprochenen intramolekularen Wechselwirkungen sowie ausgewählte NMR-spektroskopische Daten zusammen.

Tabelle 5: NMR-spektroskopische und kristallographische Daten der Moleküle **143**, **144** und **145**.

Vbg ^[a]	δ_{H^*} ^[b] [ppm]	δ_{C^*} ^[c] [ppm]	$\angle_{\text{Ar-Ar}'}$ ^[d] [°]	$d_{\text{C-H}\cdots\text{S}}$ [Å]	$\angle_{\text{C-H}\cdots\text{S}}$ [°]	$d_{\text{O-H}\cdots\text{N}}$ [Å]	\angle_{NHO} [°]	$d_{\text{B-N}}$ [Å]	\angle_{NBO} [°]	$d_{\text{C-H}\cdots\text{F}}$ [Å]	\angle_{CHF} [°]
143	9.32	123.9 (s)	63.3	-	-	-	-	-	-	-	-
144	9.07	122.9 (s)	14.7	2.35	135.9	1.62	151.2	-	-	-	-
145 ^[e]	9.89	120.2 (t)	34.9	2.54	120.6	-	-	1.62	109.7	2.33	109.5
			35.2	2.51	117.3	-	-	1.64	108.6	2.33	111.1

[a] Vbg: kurz für Verbindung. [b] Die Position von Proton H* ist in Abbildung 37 illustriert. [c] Die Position von Kohlenstoff C* ist in Abbildung 37 illustriert. [d] Gemessen als Winkel der gemittelten Ebenen der aromatischen Systeme Ar und Ar', wie in Abbildung 37 gezeigt. [e] Zwei Symmetrie-unabhängige Moleküle wurden in der Kristallstruktur gefunden.

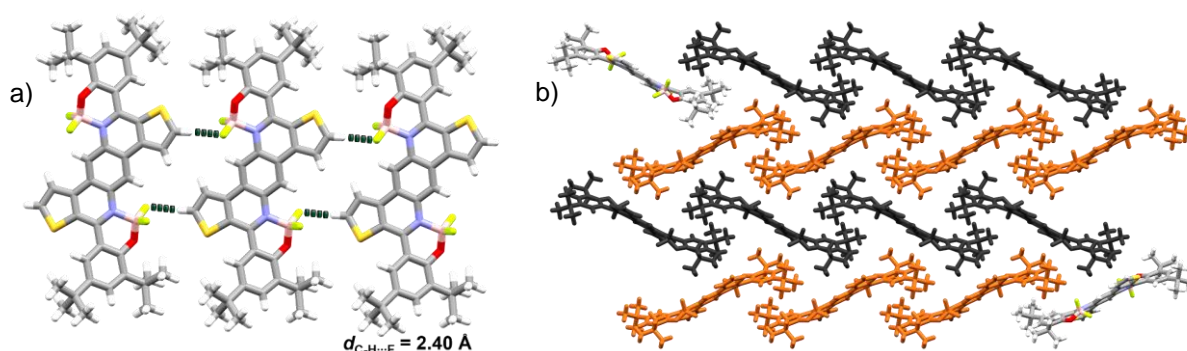


Abbildung 38: Kristalline Packung des Komplexes **145**, dargestellt als Stabmodelle. Farben: Kohlenstoff: grau; Stickstoff: blau; Sauerstoff: rot; Schwefel: gelb; Bor: rosa; Fluor: zitronengelb; Wasserstoff: weiß. a) Schichtstrukturen über C-H...F-Wechselwirkungen. b) Fischgräten-artige Packung mit farblicher Unterscheidung unterschiedlich orientierter Moleküle. Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt. Abbildung reproduziert aus Ref. [262] mit Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Die kristalline Packung des Komplexes **145** zeigt schichtartige Strukturen, die über C-H...F-Wechselwirkungen mit $d_{\text{C-H}\cdots\text{F}} = 2.40 \text{ \AA}$ zwischen einem Fluoratom der BF₂-Einheit und dem Proton in α -Position der Thiophensubstruktur ausgebildet werden (Abbildung 38a). Diese ordnen sich über Cl-S-, C-H...F- und C-H...Cl-Wechselwirkungen zu enklathrierten Dichlormethanmolekülen zum in Abbildung 38b gezeigten Fischgrätenmotiv^[297] an.

3.3.1.7 Optische Eigenschaften der π -expandierten Liganden und deren Borochinolin-Komplexe in Lösung und im Festkörper

Die Absorptionsspektren der Moleküle mit demselben aromatischen Rückgrat weisen erhebliche Unterschiede je nach Substituent in 2'-Position auf. Messungen in Chloroform liefern beim Vergleich der Serie mit Thienochinolinrückgraten (**110a**, **111a** und **118a**, Abbildung 39a und Tabelle 6) das rotverschobenste Maximum des Methoxyderivats **111a** bei $\lambda_{\text{Abs}} = 339 \text{ nm}$. Das Phenol-Analogon **110a** erfährt eine bathochrome Verschiebung des niederenergetischsten Maximums um $\Delta\lambda = +25 \text{ nm}$ zu $\lambda_{\text{Abs}} = 364 \text{ nm}$. Dies lässt sich über die größere Planarisierung und dadurch höhere Konjugation der beiden aromatischen Systeme erklären. Die Komplexierung der BF₂-Einheit (**118a**) führt zu einer weiteren bathochromen Verschiebung dieses Maximums um $\Delta\lambda = +31 \text{ nm}$ zu $\lambda_{\text{Abs}} = 395 \text{ nm}$. In diesem Fall ist dieser Effekt weniger über eine Änderung der Planarität (vgl. Diskussion der Festkörperstrukturen) als über elektronische Effekte des Borzentrums zu erklären.

Wie in Abbildung 39 dargestellt, lässt sich dieses Verhalten für jede der untersuchten Serien erkennen. Die Serien mit Benzothienochinolin- und 9-Methoxyphenanthridin-Rückgraten (Abbildung 39b und c) zeigen bathochrome Verschiebungen von $\Delta\lambda = +18 \text{ nm}$ bzw. $\Delta\lambda = +13 \text{ nm}$ von jeweiligen Methoxy- zum Hydroxyderivat und $\Delta\lambda = +33 \text{ nm}$ bzw. $\Delta\lambda = +26 \text{ nm}$ vom freien Liganden zum Komplex. Die 7,9-Dimethoxyphenanthridin-Serie weist mit $\Delta\lambda = +8 \text{ nm}$ eine kleinere bathochrome Verschiebung von Methoxy- zu Hydroxyderivat auf; ein weiteres Indiz dafür, dass im Hydroxyderivat **111d** keine intramolekulare Wasserstoffbrücke und somit eine geringere Koplanarität herrscht (Abbildung 39d). Dies äußert sich auch an der vergleichsweise großen bathochromen Verschiebung zum Komplex **118d** ($\Delta\lambda = +40 \text{ nm}$) aufgrund der erzwungenen Planarität. Die beobachteten Eigenschaften stehen im Einklang mit den Ergebnissen aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen sowie der Analyse der Festkörperstrukturen. Die Systeme mit expandierten Dithienodiazaanthracen-Rückgraten **143**, **144** und **145** besitzen rotverschobenste Maxima bei $\lambda_{\text{Abs}} = 392$ (**143**), 433 (**144**) und 464 nm (**145**) und zeigen somit analoge Tendenzen wie die bereits diskutierten Mono-Serien (Abbildung 39e).

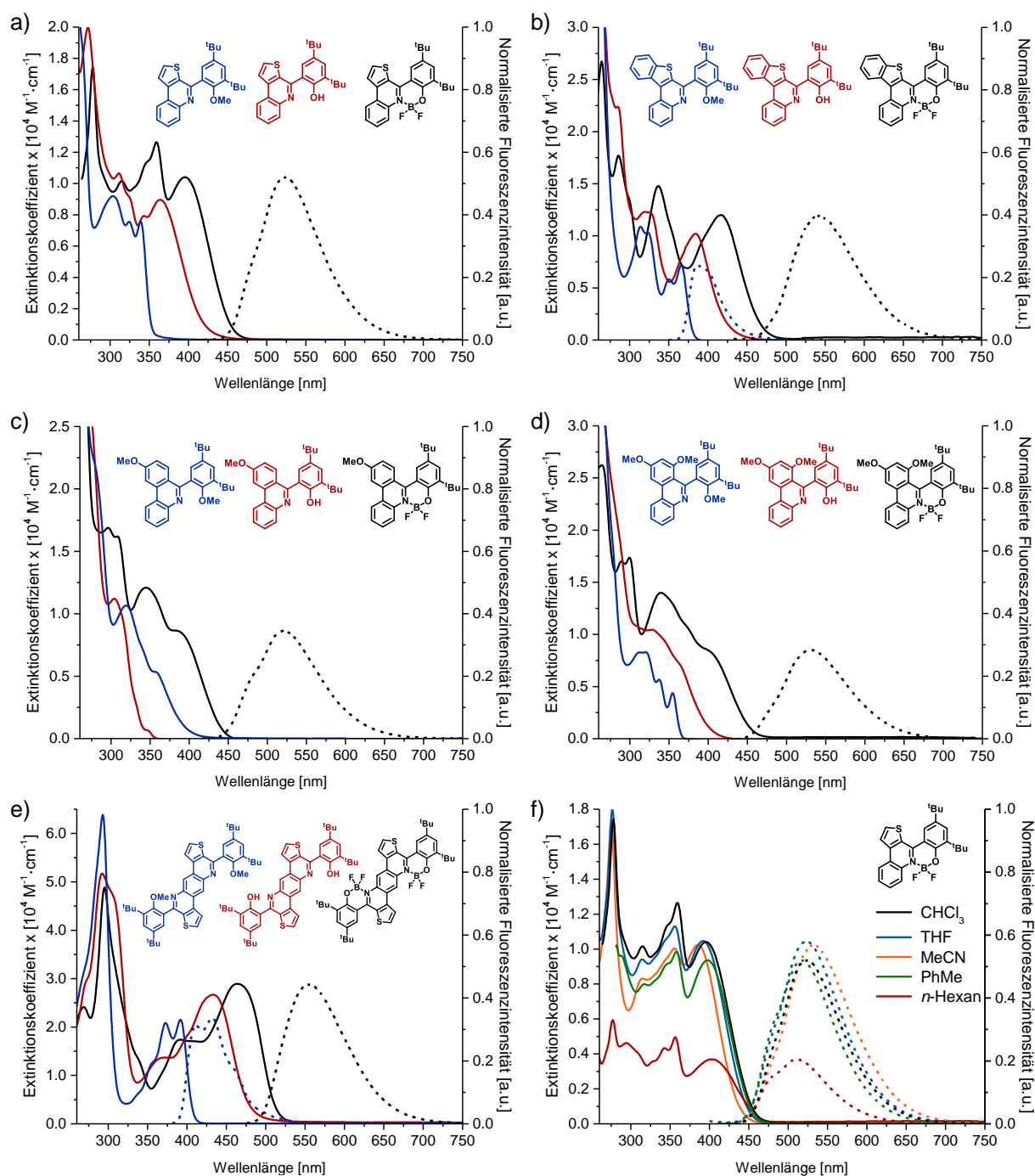


Abbildung 39: UV/Vis- und Emissionsspektren der Serien mit: a) Thienochinolin-, b) Benzothienochinolin-, c) 9-Methoxyphenanthridin- und d) 7,9-Dimethoxyphenanthridin-Rückgraten, sowie e) der expandierten π -Systeme **143-145** in Chloroform. f) UV/Vis- und Emissionsspektren des Komplexes **118a** in verschiedenen Lösungsmitteln. Absorptionsspektren sind je als durchgezogene, Emissionsspektren als gestrichelte Linien dargestellt.

Außer den Komplexen **118a-d** und **145** weisen nur die Methoxy-substituierten Derivate der Benzothienochinolin-Serie (**111b**) ($\lambda_{Em} = 388$ nm) und der Dithienodiazaanthracen-Serie (**143**) ($\lambda_{Em} = 411$ nm) detektierbare Emissionen auf. Die jeweiligen Quantenausbeuten belaufen sich auf $\Phi = 7\%$ (**111b**) und $\Phi = 12\%$ (**143**). Keine der Vorstufen mit drei anellierten Ringen sowie kein freies Phenol sind messbar fluoreszent.

Tabelle 6: Spektroskopische Daten der Borochinolkomplexe und deren Vorläufer.

Vbg.	LM	$\lambda_{\text{Abs}} (\lg \varepsilon)^{[a]}$ [nm]	$\lambda_{\text{Em}} (\lambda_{\text{Ex}})^{[a]}$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}^{[b]}$ [cm ⁻¹]	$\Phi^{[c]}$	τ [ns]	$k_f^{[d]}$ (10 ⁸ s ⁻¹)	$k_{nr}^{[e]}$ (10 ⁸ s ⁻¹)
110a	CHCl ₃	364 (3.95)	- ^[f]	-	-	-	-	-
110b	CHCl ₃	384 (4.02)	- ^[f]	-	-	-	-	-
110c	CHCl ₃	359 (3.76)	- ^[f]	-	-	-	-	-
110d	CHCl ₃	363 (3.87)	- ^[f]	-	-	-	-	-
111a	CHCl ₃	339 (3.86)	- ^[f]	-	-	-	-	-
111b	CHCl ₃	366 (3.86)	388 (324)	1549	0.07	0.70	1.00	13.3
111c	CHCl ₃	346 (2.84)	- ^[f]	-	-	-	-	-
111d	CHCl ₃	355 (3.64)	- ^[f]	-	-	-	-	-
118a	CHCl ₃	395 (4.02)	523 (396)	6196	0.32	5.90	0.54	1.15
118a	C ₆ H ₁₄	403 (3.73)	512 (356)	5283	0.29	5.43	0.53	1.31
118a	PhMe	398 (3.97)	517 (398)	5783	0.37	5.71	0.65	1.10
118a	THF	392 (4.00)	523 (392)	6390	0.24	5.36	0.45	1.42
118a	MeCN	385 (4.02)	533 (385)	7212	0.13	3.56	0.36	2.44
118a	MeOH	- ^[g]	-	-	-	-	-	-
118b	CHCl ₃	417 (4.06)	543 (417)	5565	0.28	2.03	1.38	3.55
118b	PhMe	417 (4.10)	534 (417)	5254	0.11	1.89	0.58	4.71
118c	CHCl ₃	385 (3.97)	521 (387)	6780	0.24	4.99	0.48	1.52
118c	PhMe	387 (3.98)	515 (392)	6422	0.28	4.59	0.61	1.57
118d	CHCl ₃	399 (3.92)	530 (399)	6195	0.18	4.57	0.39	1.79
118d	PhMe	395 (3.97)	522 (395)	6159	0.26	4.80	0.54	1.54
143	CHCl ₃	392 (4.34)	411, 432 (373)	1179	0.12	0.53	2.26	16.6
144	CHCl ₃	433 (4.44)	- ^[f]	-	-	-	-	-
145	CHCl ₃	464 (4.45)	555 (464)	3534	0.15	2.03	0.74	4.19
145	PhMe	462 (4.50)	537 (422)	3023	0.20	1.81	1.10	4.42

[a] Bei Raumtemperatur gemessen. [b] Stokes-Verschiebung. [c] Per Absolutmethode bestimmt. [d] Rate der strahlenden Übergänge berechnet über $k_f = \Phi/\tau$. [e] Rate der nicht-strahlenden Übergänge berechnet über $k_{nr} = (1-\Phi)/\tau$. [f] Nicht fluoreszierend. [g] Nicht stabil in Methanol.

Die Thienochinolin-Substruktur des Komplexes **118a** stellt das am häufigsten verwendete Strukturmotiv in den Untersuchungen dieser Arbeit dar. Aufgrund dessen wurden die optischen Eigenschaften von dieser Verbindung in organischen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität studiert. Sowohl die rotverschobenen Absorptions- ($\lambda_{\text{Abs}} = 385\text{-}403$ nm) als auch die Emissionsmaxima ($\lambda_{\text{Abs}} = 512\text{-}533$ nm) erwiesen sich als abhängig vom Solvenz (Abbildung 39f und Tabelle 6). Eine Erklärung solcher Effekte liefert die auf der Onsager-Reaktionsfeld-Theorie^[298] basierende Lippert-Mataga-Beziehung.^[299] Eine Auftragung der Stokes-Verschiebungen gegen einen, die Lösungsmittelpolarität ausdrückenden Wert Δf , liefert einen

linearen Zusammenhang mit einem für solche Auftragungen zufriedenstellenden Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0.91$ ^[300] (Abbildung 40). Δf ist hierbei definiert als:

$$\Delta f = [(\varepsilon+1)/(2\varepsilon+1)] - [(n^2-1)/(2n^2+1)] \quad (50)$$

Wobei ε die Dielektrizitätskonstante und n den Brechungsindex beschreibt. Der lineare Zusammenhang belegt, dass der geringe, aber detektierbare solvatochrome Effekt des Komplexes **118a** direkt mit der Interaktion der Lösungsmittelmoleküle und dem polarisierten angeregten Zustand von **118a** zusammenhängt. In dieser theoretischen Näherung werden nur Wechselwirkungen in Betracht gezogen, die auf die Polarität des angeregten Fluorophors und des jeweiligen Lösungsmittels zurückzuführen sind. Thermische, mechanische oder chemische Effekte sowie intramolekulare Ladungstransfers werden dabei außer Acht gelassen. Der lineare Zusammenhang in Abbildung 40 zeigt somit, dass die Lösungsmittelrelaxation für die Stokes-Verschiebungen verantwortlich ist und andere Effekte als sekundär zu betrachten sind, gleichzeitig jedoch die Abweichungen von der Linearität erklären.

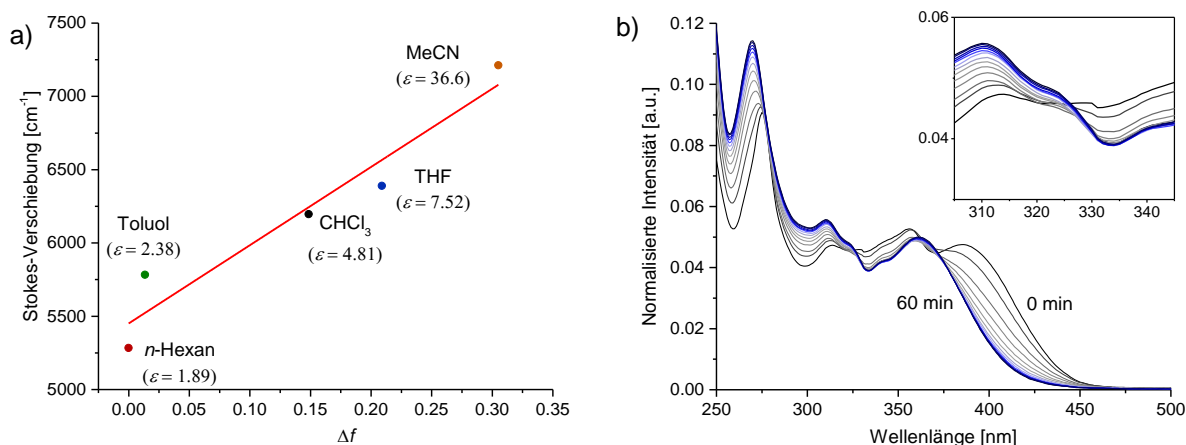


Abbildung 40: a) Lippert-Mataga-Auftragung für Komplex **118a** in verschiedenen Lösungsmitteln (die rote Linie markiert eine lineare Regressionsgerade mit $R^2 = 0.9058$). b) Absorptionsspektren von Komplex **118a** in Methanol nach unterschiedlichen Zeiten mit Vergrößerung des Bereichs um $\lambda = 325$ nm.

Die Quantenausbeuten von Komplex **118a** variieren in den verschiedenen Lösungsmitteln von $\Phi = 13\%$ (Acetonitril) bis $\Phi = 37\%$ (Toluol). Eine Betrachtung der Geschwindigkeitskonstanten der strahlenden ($k_f = \Phi/\tau$) und nicht-strahlenden ($k_{nr} = (1-\Phi)/\tau$) Übergänge (Tabelle 6) gibt hier Aufschluss über die ablaufenden Prozesse. Für Komplex **118a** findet sich eine Abnahme von k_f bei steigender Lösungsmittelpolarität. Dies ist auf eine verringerte Übergangswahrscheinlichkeit nach der Lösungsmittelrelaxation zurückzuführen. Der Anstieg von k_{nr} mit zunehmender Lösungsmittelpolarität ist ein erneutes Indiz für starke Wechselwirkungen mit dem jeweiligen Lösungsmittel. Die Abweichungen der Messungen in *n*-Hexan von den beschriebenen Trends sind hierbei auf schlechte Löslichkeit zurückzuführen.²⁷

²⁷ Dadurch resultieren Messungenauigkeiten oder Aggregationseffekte.

Bei den Messungen von Absorptionsspektren des Komplexes **118a** in Methanol konnte eine Zersetzung mit der Zeit festgestellt werden (Abbildung 40b). Dies ging mit dem sichtbaren Verlust der wahrnehmbaren Fluoreszenz ($\lambda_{\text{Ex}} = 366 \text{ nm}$) einher. Die auf den ersten Blick isosbestisch erscheinenden Schnittpunkte der Absorptionsspektren nach verschiedenen Zeiten erweisen sich bei genauerer Betrachtung nicht als solche (Abbildung 40b, klein). Aus dieser Beobachtung kann somit keine detailliertere Interpretation des Zersetzungsvorganges erfolgen. Ähnliche Zersetzungseffekte wurden bereits für andere Borochinolkomplexen beobachtet.^[278b]

Ein Vergleich der optischen Eigenschaften der Komplexe **118a-d** und **145** in Chloroform (Abbildung 41 und Tabelle 6) zeigt die rotverschobenen Absorptionsmaxima zwischen $\lambda_{\text{Abs}} = 385 \text{ nm}$ (**118c**) und $\lambda_{\text{Abs}} = 464 \text{ nm}$ (**145**). Die beiden Systeme mit vier bzw. fünf anellierten Ringen besitzen die bathochrom verschobenen Maxima. Die Einführung einer zweiten Methoxy-Gruppe an den substituierten Phenanthridinen **118c** und **118d** führt zu einer Rotverschiebung des Absorptionsmaximums um $\Delta\lambda = +14 \text{ nm}$ von $\lambda_{\text{Abs}} = 385 \text{ nm}$ (**118c**) zu $\lambda_{\text{Abs}} = 399 \text{ nm}$ (**118d**). Aufgrund von Stokes-Verschiebungen von $\Delta\tilde{\nu} = 5565 \text{ cm}^{-1}$ (**118b**) bis $\Delta\tilde{\nu} = 6780 \text{ cm}^{-1}$ (**118c**) finden sich die Emissionsmaxima der einfachen BF_2 -Komplexe bei $\lambda_{\text{Em}} = 521 \text{ nm}$ (**118c**) bis $\lambda_{\text{Em}} = 543 \text{ nm}$ (**118b**), was visuell als Fluoreszenz gelb-grüner bis gelber Farbe wahrgenommen wird. Komplex **145** weist eine deutlich kleinere Stokes-Verschiebung von $\Delta\tilde{\nu} = 3534 \text{ cm}^{-1}$ mit einem Emissionsmaximum von $\lambda_{\text{Em}} = 555 \text{ nm}$ auf. Im Vergleich mussten Boranile oder Borochinole mit kleineren aromatischen π -Systemen mit elektronenschiebenden oder -ziehenden Gruppen versehen werden, um in diesem Wellenlängenbereich zu emittieren (Boranile: $\lambda_{\text{Em}} = 445\text{-}539 \text{ nm}$),^[281,301] unsubstituierte Borochinole emittieren mit $\lambda_{\text{Em}} = 476 \text{ nm}$.^[278b]

Die Quantenausbeuten der Komplexe **118a-d** belaufen sich auf $\Phi = 18\%$ (**118d**) bis $\Phi = 32\%$, (**118a**) mit Fluoreszenzlebenszeiten von $\tau = 2.03 \text{ ns}$ (**118b**) bis $\tau = 5.90 \text{ ns}$ (**118a**) (Tabelle 6). Der zweifache Borochinol-Komplex **145** emittiert mit $\Phi = 15\%$ und $\tau = 2.03 \text{ ns}$. Für die Fluoreszenzlebenszeiten konnten für die Systeme mit drei anellierten Ringen **118a**, **118c** und **118d** vergleichbare Eigenschaften beobachtet werden, während **118b** und **145** davon abweichen.

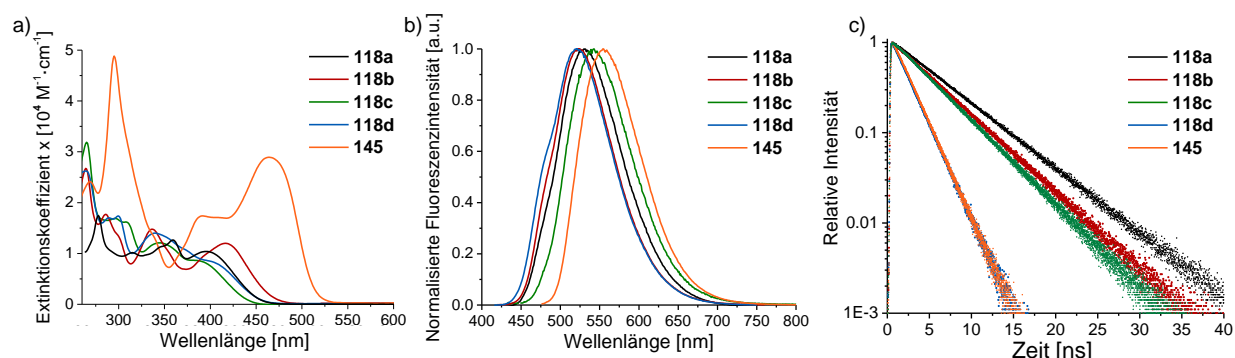


Abbildung 41: a) UV/Vis-Spektren, b) Emissionsspektren und c) Fluoreszenzabklingkurven der Komplexe **118a-d** und **145** in CHCl_3 bei RT. Teile der Abbildung reproduziert aus Ref. [262] mit Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Wie Tabelle 6 zu entnehmen ist, emittieren die Komplexe **118a**, **118c**, **118d** und **145** mit 4-8% höherer Quantenausbeute in Toluol verglichen mit Chloroform (Tabelle 6). Einzig Komplex **118b** zeigt hier gegenteilige Effekte und besitzt eine um 17% geringere Quantenausbeute in Toluol ($\Phi_{\text{CHCl}_3} = 28\%$, $\Phi_{\text{PhMe}} = 11\%$).

Während Komplex **145** keine detektierbare Emission im Festkörper aufweist, emittieren die Komplexe **118a-d** mit hellblauer bis gelber Farbe unter Bestrahlung ($\lambda_{\text{Ex}} = 366 \text{ nm}$) im festen Zustand. Ein Vergleich der Emissionsspektren in Lösung (Chloroform) mit den Spektren der nach der Synthese erhaltenen Feststoffe zeigt hypsochrome Verschiebungen um $\Delta\lambda = -11 \text{ nm}$ (**118c**) bis $\Delta\lambda = -59 \text{ nm}$ (**118a**) der festen Proben. Interessanterweise zeigen die Verbindungen **118a** und **118d** zudem deutlich mechanochromes Verhalten,^[302] welches mit bloßem Auge erkennbar ist (Abbildung 42).

Tabelle 7: Daten der emissionsspektroskopischen Untersuchungen der Komplexe **118a-d** sowie deren π - π -Abstände aus Festkörperstrukturen.

Vbg.	$\lambda_{\text{Em}}(\text{CHCl}_3)$ [nm]	$\lambda_{\text{Em}}(\text{Feststoff})$ [nm] ^[a]	$\lambda_{\text{Em}}(\text{Feststoff})$ [nm] ^[b]	$\Delta\lambda_{\text{Em MC}}$ ^[c]	$d_{\pi-\pi}$ [Å] ^[d]
118a	523	464	514	50	3.23
118b	543	519	524	5	3.41
118c	521	510	511	1	3.41
118d	530	495	524	29	3.34

[a] Feststoff unverändert nach Aufreinigung. [b] Gemörsertes Feststoff. [c] Mechanochrome Verschiebung $\Delta\lambda_{\text{Em MC}} = \lambda_{\text{Em}}(\text{Feststoff, gemörsert}) - \lambda_{\text{Em}}(\text{Feststoff, nach Aufreinigung})$. [d] Kürzeste Distanz zweier π -Systeme in den entsprechenden Festkörperstrukturen (siehe Abbildung 34).

Mechanochromie beschreibt die Änderung der optischen Eigenschaften eines Materials (Absorption, Emission, Fluoreszenzlebenszeiten, Quantenausbeuten, usw.) durch mechanische Stimuli wie Reibung, Scherkräfte oder Mörsern. Intermolekulare Wechselwirkungen, wie beispielsweise π - σ -Interaktionen in π - π -Stapelungen^[303] oder Wasserstoffbrückenbindungen, bestimmen die Morphologie der Festphasenmaterialien. Wird diese durch mechanischen Stress verändert, kommt es zu einer Reorganisation auf molekularer Ebene und dadurch zu Änderungen der davon beeinflussten optischen Eigenschaften. Mechanochrome Effekte treten somit besonders in hochgeordneten Materialien wie Flüssigkristallen oder kristallinen Festkörpern auf.^[302b,304]

Das mechanochrome Verhalten der mononuklearen BF_2 -Komplexe wurde vor und nach der Einwirkung mechanischen Stresses (Mörsern) spektroskopisch untersucht. Die Komplexe **118b** ($\Delta\lambda_{\text{Em MC}} = 5 \text{ nm}$) und **118c** ($\Delta\lambda_{\text{Em MC}} = 1 \text{ nm}$) weisen hier vernachlässigbar kleine bathochrome Verschiebungen nach mechanischer Stimuli auf (Abbildung 42b und c). Auffällig ist hierbei, dass es sich bei diesen Komplexen um die mit den im Vergleich längsten π - π -Abständen ($d_{\pi-\pi} = 3.41 \text{ Å}$) in Festkörperstrukturen der Serie handelt (vgl. Kapitel 3.3.1.4 und Tabelle 7).

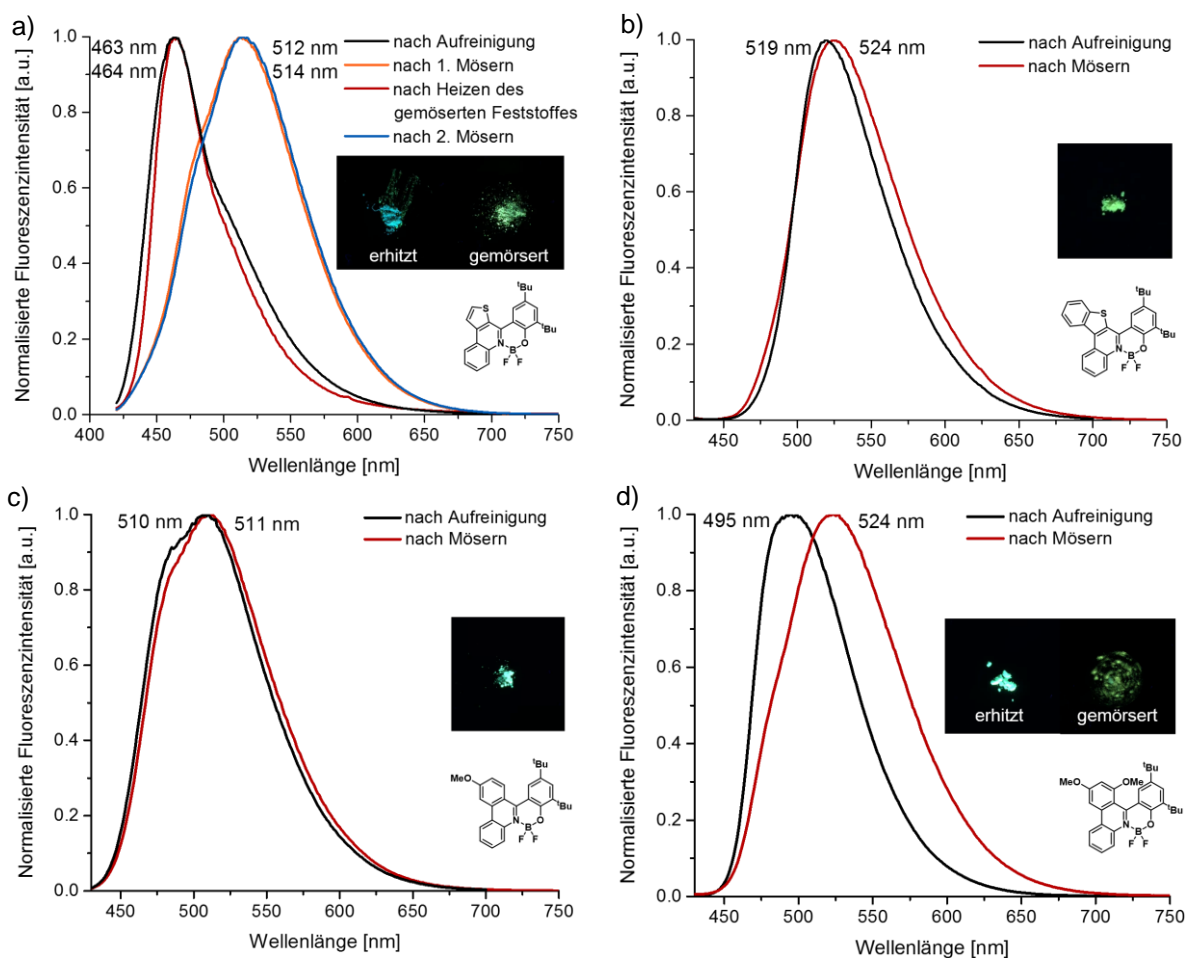


Abbildung 42: a-d) Emissionsspektren der Komplexe **118a-d** in der festen Phase vor und nach dem Mörsern (siehe Beschriftung) sowie photographische Abbildungen der jeweiligen Feststoffe unter UV-Bestrahlung ($\lambda_{\text{Ex}} = 366 \text{ nm}$).

Die Komplexe **118a** ($\Delta\lambda_{\text{Em MC}} = 50 \text{ nm}$) und **118d** ($\Delta\lambda_{\text{Em MC}} = 29 \text{ nm}$) besitzen deutlichere bathochrome Verschiebungen der isolierten Feststoffe nach dem Mörsern, welche sich in einer Fluoreszenz-Farbänderung der Feststoffe von hell-blau nach blau-grün äußert (siehe Lichtbilder in Abbildung 42a und d). Beim Versuch, die thermische Reversibilität der mechanochromen Effekte von **118a** und **118d** zu untersuchen, äußerte sich erneut die geringe Stabilität des Komplexes **118d**, welcher sich bei Temperaturen von $T > 50\text{-}60 \text{ }^\circ\text{C}$ irreversibel zersetzt. **118a** erwies sich auch nach Erwärmung auf $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ über mehrere Stunden als stabil und die beschriebene Farbänderung ist vollständig reversibel (Abbildung 42a). Dies konnte durch einen zweiten Zyklus an mechanischem Stimulus und thermischer Behandlung bewiesen werden. **118a** und **118d** besitzen in Festkörperstrukturen zudem die geringsten Abstände der aromatischen Systeme (Abbildung 34 und Tabelle 7).

Der qualitative Zusammenhang zwischen den $\pi\text{-}\pi$ -Abständen im Festkörper und Größe der mechanochromen Verschiebung $\Delta\lambda_{\text{Em MC}}$ lässt den Schluss zu, dass die isolierten Pulver mikrokristalline Anteile hoher molekularer Ordnung besitzen. Um diese Hypothese zu unterstützen wurde Komplex **118a** per Pulverdiffraktometrie untersucht (Abbildung 43).

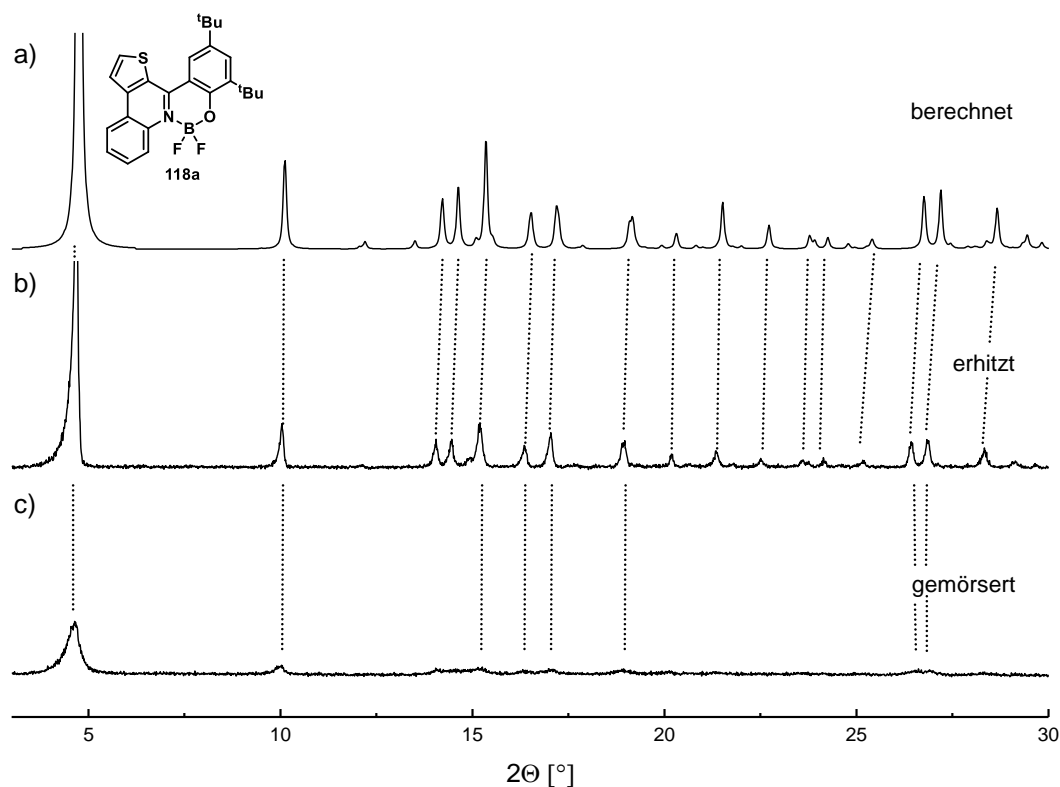


Abbildung 43: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Komplex **118a**. a) Berechnet aus Einkristallröntgenstrukturanalysen. b) Diffraktogramm des erhitzten Materials. c) Diffraktogramm des gemörserten Materials.

Hierzu wurde aus den Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse ein Diffraktogramm berechnet ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, Abbildung 43a) und mit Diffraktogrammen des gemörserte sowie des erhitzten Materials²⁸ des Komplexes **118a** verglichen. Für gemörserte Material finden sich kaum definierte Reflexe (Abbildung 43c), ein Indiz für geringe Kristallinität. Wird die gemörserte Probe erhitzt ($T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$), ist eine deutliche Zunahme der Kristallinität anhand einer Vielzahl definierter Reflexe zu detektieren. Der Vergleich zum berechneten Diffraktogramm zeigt eine gute Übereinstimmung der berechneten mit den erhaltenen Reflexen der erhitzten Substanz. Die unternommenen Untersuchungen indizieren somit, dass Komplex **118a** nach Erhitzen als mikrokristalliner Feststoff vorliegt. Die Übereinstimmung des gemessenen mit dem berechneten Diffraktogramm legt nahe, dass sowohl im einkristallinen, als auch im erhitzten Material eine vergleichbare molekulare Ordnung und somit ähnliche intermolekulare Wechselwirkungen herrschen. Diese, hauptsächlich durch kurze π - π -Stapelungen bestimmten, Anordnungen (vgl. Diskussion der Festkörperstrukturen) werden durch mechanischen Stimulus auf molekularer Ebene gestört und die kristalline Struktur verliert ihre Ordnung. Im erhaltenen metastabilen Zustand sind andere strahlende Übergänge

²⁸ Um detailliertere Informationen zu erlangen wurde **118a** zunächst gemörsert und das in Abbildung 43c gezeigte Diffraktogramm erhalten. Die Probe wurde dann im Probenröhrchen erhitzt ($T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$, 5 h) und erneut unter gleichen Messbedingungen vermessen.

erlaubt, was sich am detektierten mechanochromen Effekt in den optischen Eigenschaften widerspiegelt. Die molekulare Ordnung ist durch Erhitzen wieder herstellbar. Die zugeführte thermische Energie führt durch Gittervibrationen zur Reorganisation sowie der Wiedererlangung der ursprünglich isolierten kristallinen Phase und dadurch zu den anfänglich beobachteten optischen Eigenschaften. Die Komplexe **118b** und **118c** wurden entweder nicht in kristalliner Form isoliert, oder ihre intramolekularen Wechselwirkungen sind zu schwach ausgeprägt um die optischen Eigenschaften der jeweiligen Phasen merklich zu beeinflussen.

3.3.1.8 DFT-Berechnungen zu den untersuchten Borochinolkomplexen

DFT-Berechnungen (B3LYP/6-311+G^{**})^[305] zu den diskutierten BF₂-Komplexen ergeben die in Abbildung 44 dargestellten Orbitalkoeffizienten und können den Einfluss der aromatischen Rückgrate auf die elektronischen Eigenschaften erklären. Die berechneten Energien der höchsten besetzten Molekülorbitale (kurz: HOMOs) befinden sich mit $E_{\text{HOMO}} = -6.2$ eV (**145**) bis $E_{\text{HOMO}} = -5.9$ eV (**118d**) in vergleichbaren Größenordnungen. Die HOMOs sind in allen Fällen hauptanteilig auf den identischen Phenolsubstrukturen der Moleküle, was die ähnlichen Energiewerte unabhängig des π -Rückgrats erklärt.

Die niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale (kurz LUMOs) sind hauptsächlich auf den π -ausgedehnten Chinolinsubstrukturen lokalisiert und variieren von $E_{\text{LUMO}} = -3.6$ eV (**145**) bis $E_{\text{LUMO}} = -2.5$ eV (**118c** und **d**).

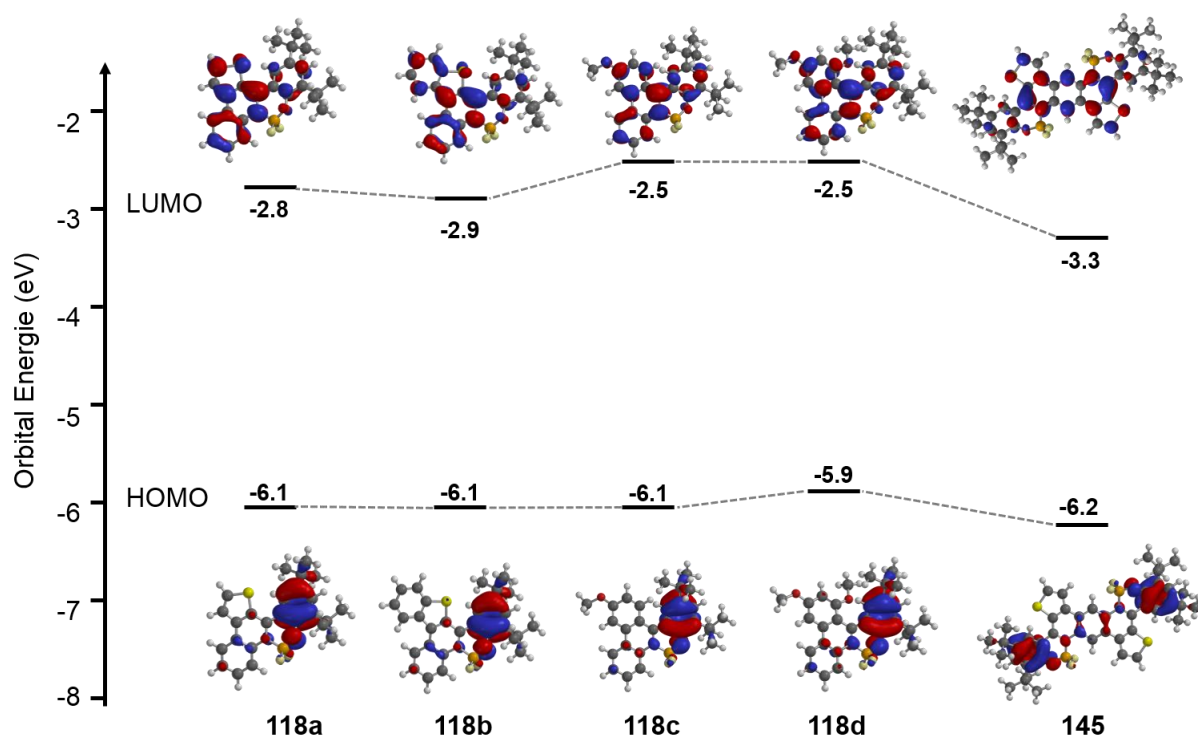


Abbildung 44: Verteilung der Grenzorbitale und Orbitalenergien der Komplexe **118a-d** und **145** berechnet durch DFT-Methoden (B3LYP/6-311+G^{**}). Abbildung reproduziert aus Ref. [262] mit Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Die identischen LUMO-Energien der Komplexe **118c** und **118d** ($E_{\text{LUMO}} = -2.5$ eV) belegen, dass ein zusätzlicher Methoxysubstituent in 7-Position des Phenanthridins keinen Einfluss auf die berechneten Orbitalenergien hat. Tendenziell entsprechen die berechneten HOMO-LUMO-Energiedifferenzen $\Delta(E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}})$ den Absorptionsmaxima λ_{Abs} in Lösung. So findet sich für Benzothienochinolin-Komplex **118b** mit $\Delta(E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}) = 3.2$ eV sowohl die kleinste HOMO-LUMO-Energiedifferenz, als auch das bathochrom-verschobenste Absorptionsmaximum ($\lambda_{\text{Abs}} = 417$ nm) der mononuklearen Komplexe. Komplex **118c** besitzt die größte berechnete Bandlücke ($\Delta(E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}) = 3.6$ eV) und das hypsochrom-verschobenste Absorptionsmaximum ($\lambda_{\text{Abs}} = 385$ nm). Die vergleichsweise niedrige Energie des LUMOs des Komplexes **145** ($E_{\text{LUMO}} = -3.3$ eV) resultiert in der geringsten HOMO-LUMO-Energiedifferenz aller untersuchter Komplexe mit $\Delta(E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}) = 2.9$ eV, was sich ebenfalls mit den Beobachtungen der UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen deckt (**145** zeigt das rotverschobenste Absorptionsmaximum der untersuchten Serie, siehe oben).

3.3.1.9 Untersuchungen der thermischen Cyclisierung von Liganden mit 7,9-Dimethoxyphenanthridin-Substrukturen

Beim Versuch, den isolierten Liganden **110d** thermisch ($T = 200$ °C, $t = 15$ h) vollständig von Lösungsmittelresten zu befreien, konnten in $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des vermeintlich getrockneten Feststoffes mehr Signale gefunden werden als für **110d** erwartet (Abbildung 45). Neben den Signalen der acht Protonen im aromatischen Bereich von **110d** fanden sich acht weitere Signale

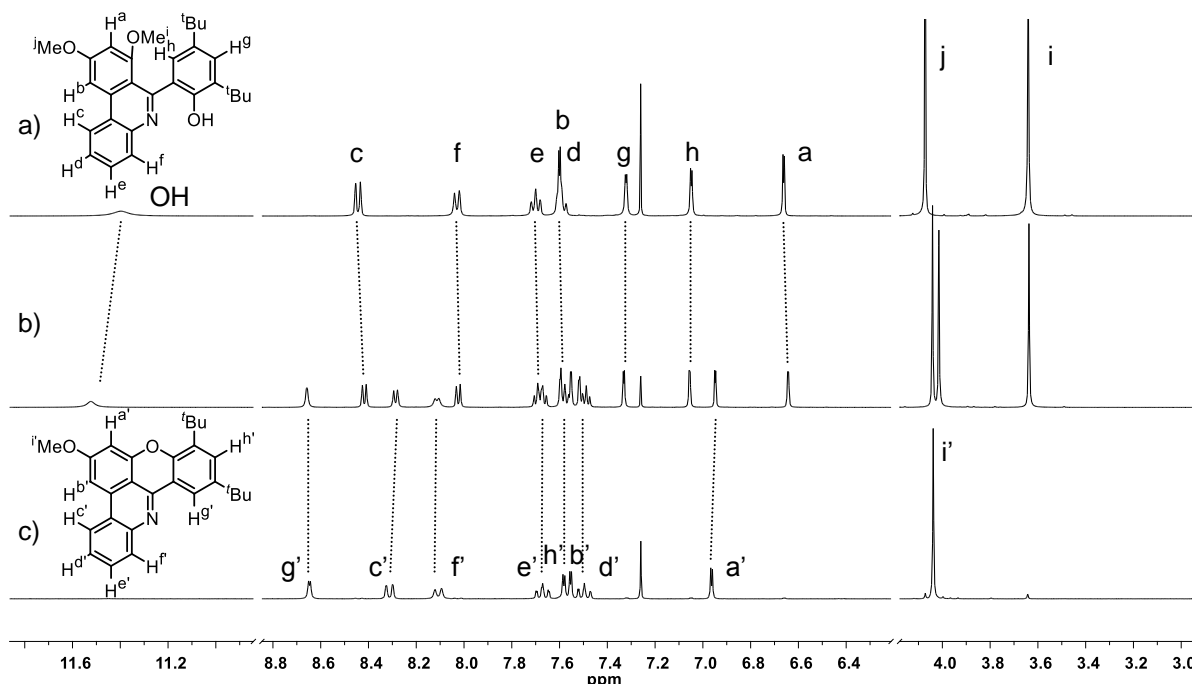
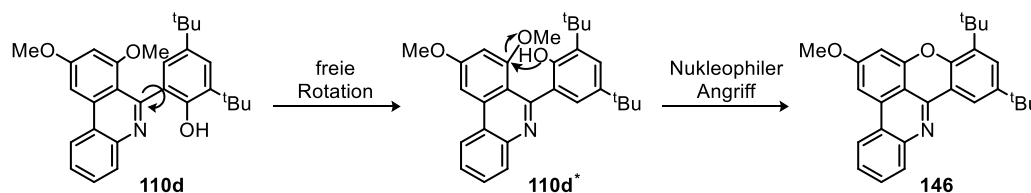


Abbildung 45: $^1\text{H-NMR}$ -Teilspektren von a) Ligand **110d** (400 MHz), b) der Mischung nach thermischer Behandlung von Ligand **110d** (500 MHz) und c) dem isolierten Produkt **146** (600 MHz) in CDCl_3 mit Zuordnung der Signale.

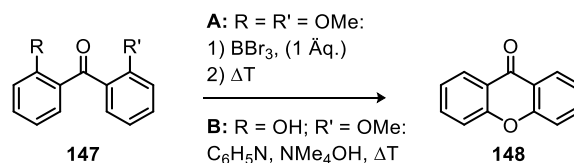
(Abbildung 45b). Nach erneutem Erhitzen waren die Resonanzen von **110d** nicht weiter detektierbar (Abbildung 45c). Es fällt auf, dass bei gleichbleibender Anzahl aromatischer Protonen das breite Signal des phenolischen Protons (Markierung „OH“ in Abbildung 45a und b) von **110d** gänzlich verschwindet. Zudem kann nur noch ein Signal im Bereich der Protonen der Methoxygruppen ($\delta = 3.5-4.0$ ppm) detektiert werden (Abbildung 45c, gekennzeichnet mit i'). Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen führten zum in Abbildung 45c gezeigten Strukturvorschlag des Benzopyranophenanthridins **146** und ^{13}C - und 2D-NMR-Untersuchungen waren damit konform. Massenspektrometrische Untersuchungen bestätigten mit einem Basissignal von $m/z = 411.218$ die Struktur (berechnet für $\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{NO}_3$: $m/z = 443.246$). Per Einkristallröntgenstrukturanalyse wurde die Konstitution von **146** zweifelsfrei belegt (siehe unten). Die Ausbeute der thermischen Umsetzung liegt bei 80%.

Mechanistisch kann die Reaktion als thermisch induzierte Cyclisierung durch nukleophilen Angriff des phenolischen Sauerstoffes an 7-Position am Phenanthridin-Rückgrat unter Abspaltung von Methanol in einer *ipso*-Substitution erklärt werden.



Schema 24: Mechanistischer Vorschlag zur Bildung des Moleküls **146** aus Ligand **110d**.

Eine solche thermische Cyclisierung wurde beispielsweise bei der Synthese von Xanthonen beobachtet (Schema 25). Hier wurde, ausgehend von **147** ($\text{R} = \text{R}' = \text{OMe}$), erst mit einem Äquivalent Bortribromid eine der Methoxygruppen entschützt und anschließend in Wasser auf > 200 °C im geschlossenen Gefäß erhitzt.^[306] Alternativ wurden unsymmetrische Benzophenone (**147**, $\text{R} = \text{OH}$, $\text{R}' = \text{OMe}$) in siedender Base (Pyridin, Tetraammoniumhydroxid) zur Reaktion gebracht.^[307] In beiden Fällen kann der Ringschluss als thermisch induziert angesehen werden.



Schema 25: Literaturbekannte Beispiele thermischer Cyclisierungen von Phenolen unter Abspaltung von Methanol.^[306-307] Aromatische Grundkörper und an der Reaktion beteiligte funktionelle Gruppen sind gezeigt; periphere Substituenten sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt.

Aus einer gesättigten Ethylacetat/Toluol-Lösung konnten Einkristalle von **146** erhalten werden und die erhaltene Festkörperstruktur beweist die vorgeschlagene Konstitution (Abbildung 46). **146** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pcbm* und besitzt eine versetzte Anordnung der aromatischen π -Systeme (Abbildung 46b), welche über $\text{C-H}\cdots\pi$ - ($d_{\text{C-H}\cdots\pi} = 2.76$ Å) und

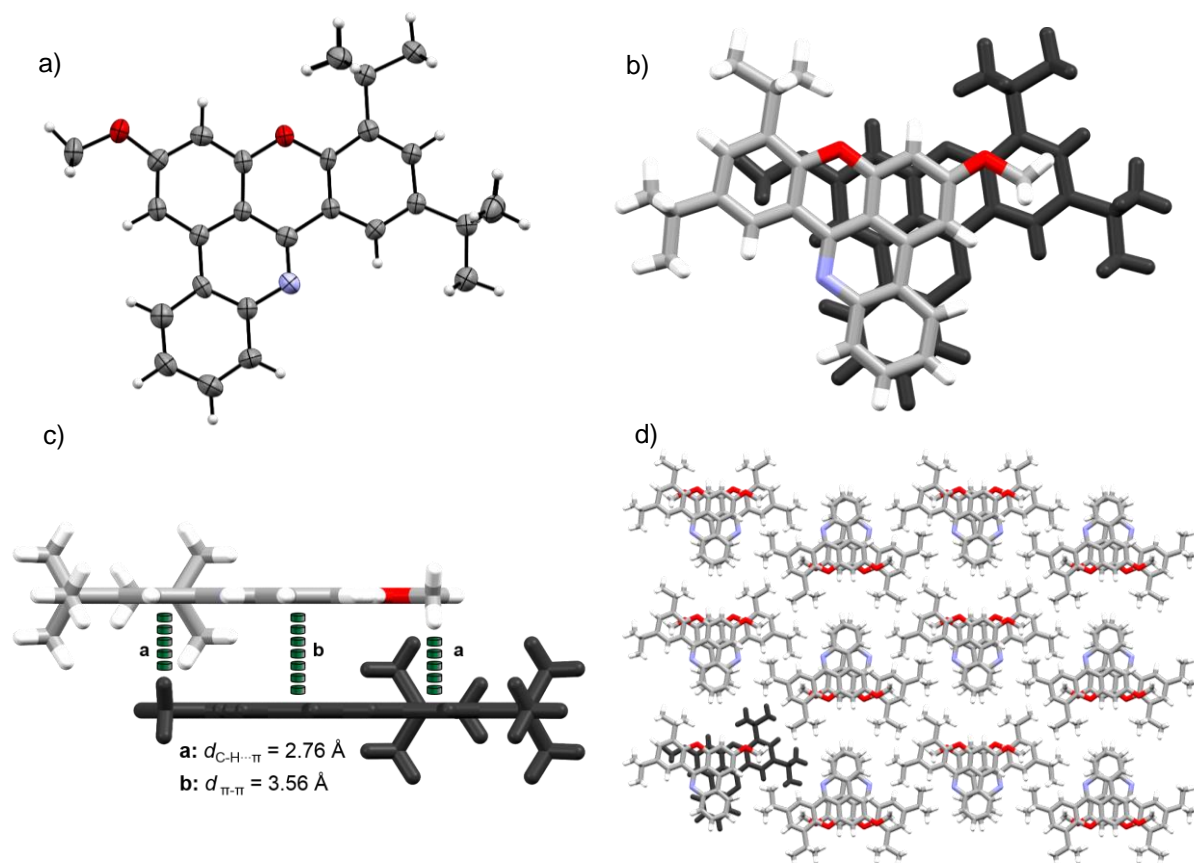
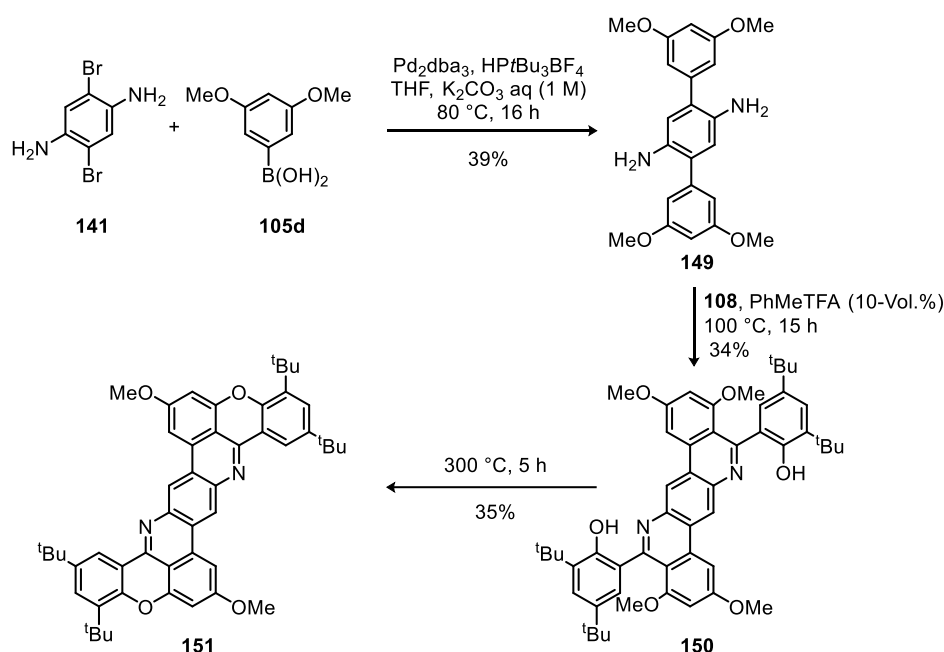


Abbildung 46: Festkörperstruktur des Moleküls **146**: a) Konstitutionsbeweis in ORTEP-Darstellung mit thermischen Ellipsoiden 50%-iger Wahrscheinlichkeit. b) Draufsicht und c) Seitenansicht der prägnantesten π - π -Wechselwirkungen. d) Kristalline Packung mit Blick entlang der kristallographischen c-Achse. b, c und d sind als Stabmodelle dargestellt und einzelne Moleküle zur besseren Unterscheidung eingefärbt. Farben: Kohlenstoff: grau; Stickstoff: blau; Sauerstoff: rot; Wasserstoff: weiß. Abbildung reproduziert aus Ref. [310] mit Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

π - π -Stapelungen ($d_{\pi-\pi} = 3.56 \text{ \AA}$) säulenartige Anordnungen entlang der kristallographischen c-Achse ausbildet. Entlang der kristallographischen a- und b-Achsen finden sich hauptsächlich Dispersionswechselwirkungen. Die aromatischen π -Systeme von **146** erwiesen sich als vollständig planar und packen parallel zu einander an ($\alpha_{\pi-\pi} = 0^\circ$).

In einer von mir betreuten Bachelorarbeit konnte B.Sc. Martin Reinschmidt mit dieser Methodik das symmetrische, ausgedehnte Dibenzopyranodiazapyren **150** herstellen.^[308] Durch zweifache Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung des Dibromphenylendiamins **141** mit Boronsäure **105d** und anschließender Pictet-Spengler-Reaktion wurde Bisphenol **150** erhalten. Für das vergrößerte System sind im Vergleich zu **146** höhere Temperaturen für die Cyclisierung nötig. Der Grund hierfür sind die unterschiedlichen Schmelzpunkte der Phenole **150** und **110d**. Während das Ligand **110d** bereits bei $T = 104\text{-}107 \text{ }^\circ\text{C}$ schmilzt, zeigt **150** keinerlei Übergang in die flüssige Phase bis $T > 400 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Reaktion zu **146** findet somit in der Schmelze statt und gewährleistet trotz angelegtem Vakuum (Kugelrohrföfen) eine ausreichende Wärmeübertragung durch das Material bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Versuche, **150** unter analogen Bedingungen umzusetzen, schlugen fehl. Nach Erhöhung



Schema 26: Herstellung des aromatischen Systems **151**, entwickelt in einer von mir betreuten Bachelorarbeit. ^[308]

der Temperatur auf 300 °C, sowie die Verwendung einer Argon-Atmosphäre²⁹ konnte das Benzopyranodiazapicen **141** in 35% Ausbeute isoliert werden.

Die cyclisierten Spezies **146** und **151** fluoreszieren in Lösung (**146**: blau; **151**: blau-grün, Abbildung 47) und wurden bezüglich ihrer optischen Eigenschaften untersucht. In Abbildung 48 sind die Absorptions- und Emissionsspektren der thermischen Cyclisierungsprodukte **146** und **151** im Vergleich zu den Liganden **110d** und **150** dargestellt. In beiden Fällen sind deutliche Feinaufspaltungen der Banden der cyclisierten im Vergleich zu den korrespondierenden uncyclisierten Systeme zu erkennen. Dies kann der höheren Rigidität von **146** bzw. **141** im Vergleich zu den um die Biarylachsen drehbaren **110d** und **150** zugeschrieben werden. Die erhöhte Rigidität bewirkt dabei definierte Vibrationsniveaus in den angeregten Zuständen der beiden Moleküle (**146**: $\Delta E = 0.16$ eV; **151**: $\Delta E = 0.17$ - 0.23 eV). Das spiegelbildliche Verhalten der jeweiligen Emissionsspektren beweist dies und stellt ein Beispiel für die Regel nach Kasha dar.^[309]

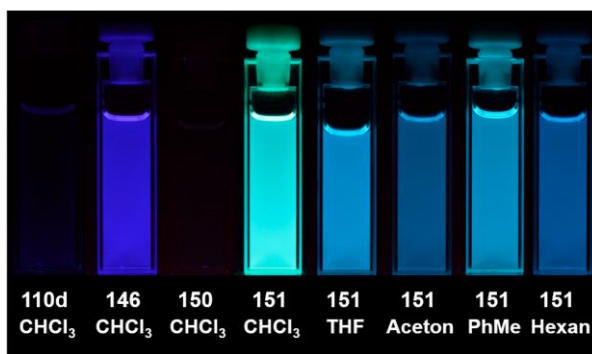


Abbildung 47: Photographische Aufnahmen von Lösungen der Verbindungen **110d** und **150**, sowie der thermisch cyclisierten Moleküle **146** und **151** in verschiedenen Lösungsmitteln unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht ($\lambda_{\text{Ex}} = 366$ nm).

²⁹ Bei Versuchen, **151** im Vakuum bei 300 °C herzustellen, konnte **151** per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachgewiesen werden, jedoch mit geringem Reaktionsumsatz.

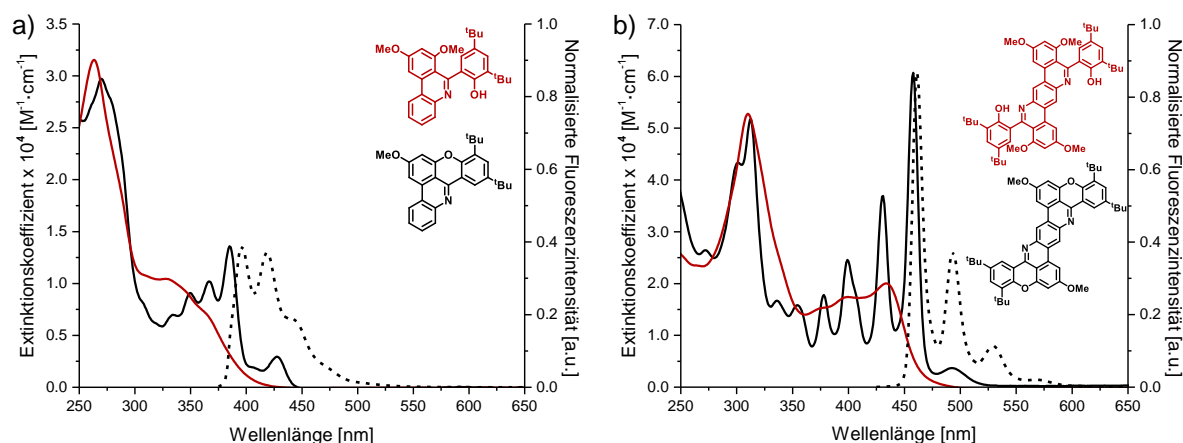


Abbildung 48: UV/Vis- und Emissionsspektren der Moleküle **110d** (a), **146** (a), **150** (b) und **151** (b) in Chloroform. Die Absorptionsspektren sind jeweils als durchgezogene, die Emissionsspektren als gestrichelte Linie dargestellt.

Bei Betrachtung der rotverschobenen Absorptionsmaxima wird für beide Systeme eine bathochrome Verschiebung durch die Cyclisierung deutlich; im Falle der Systeme **110d** zu **146** um $\Delta\lambda = +22$ nm (**110d**: $\lambda_{\text{Abs}} = 363$ nm; **146**: $\lambda_{\text{Abs}} = 385$ nm) und um $\Delta\lambda = +24$ nm (**150**: $\lambda_{\text{Abs}} = 434$ nm; **151**: $\lambda_{\text{Abs}} = 458$ nm), für Bisphenol **150** und Dibenzopyranodiazapicen **151** (Tabelle 8). Es sei zu erwähnen, dass die sichtbaren Maxima bei $\lambda_{\text{Abs}} = 428$ nm (**146**) und $\lambda_{\text{Abs}} = 492$ nm (**151**) sich in Verdünnungsreihen nicht gemäß dem Gesetz von Lambert und Beer verhalten und in anderen Lösungsmitteln (THF, Aceton, Toluol, Hexan) nicht erkennbar sind. Zudem zeigt sich für **151** in Chloroform eine sichtbar andere Farbe als in den anderen untersuchten Lösungsmitteln (Abbildung 45). Diese Banden und die farblichen Unterschiede konnten durch Zugabe von Base (K_2CO_3) bzw. Säure (TFA) auf eine Protonierung durch Säurespuren im Chloroform zurückgeführt werden.^[310]

Tabelle 8: Spektroskopische Daten der thermisch cyclisierten Moleküle **147** und **150**, sowie deren Vorläufer.

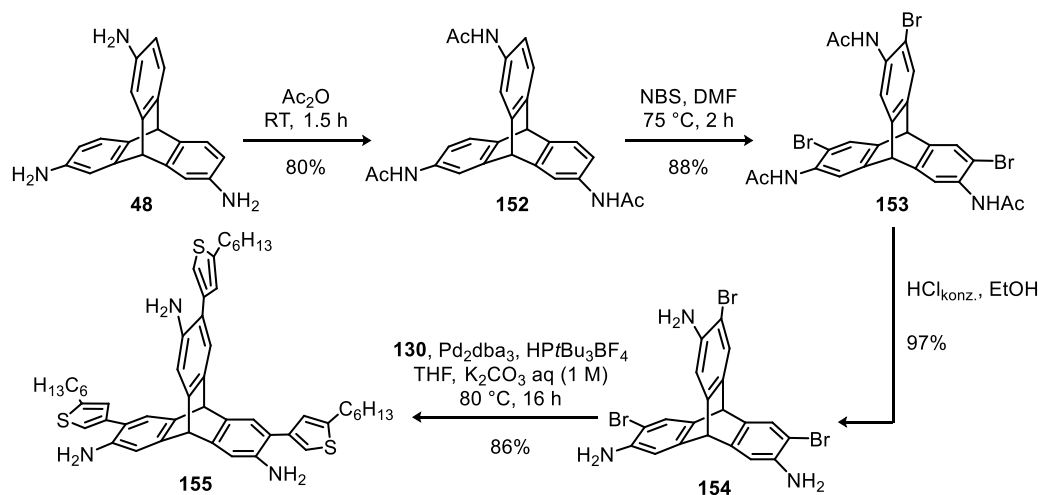
Vbg	LM	$\lambda_{\text{Abs}} (\lg \epsilon)^{[a]}$ [nm]	$\lambda_{\text{Em}} (\lambda_{\text{Ex}})^{[a]}$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}^{[b]}$ [cm ⁻¹]	$\Phi^{[c]}$	τ [ns]	$k_f^{[d]}$ (10 ⁸ s ⁻¹)	$k_{nr}^{[e]}$ (10 ⁸ s ⁻¹)
110d	CHCl ₃	363 (3.87)	- ^[f]	-	-	-	-	-
146	CHCl ₃	385 (4.46)	396, 418, 441 (350)	722	0.45	2.63	1.71	2.09
150	CHCl ₃	434 (4.27)	-	-	-	-	-	-
151	CHCl ₃	458 (4.84)	461, 493, 529, 563 (399)	142	0.68	2.38	2.86	1.34
151	THF	454 (4.86)	457, 488, 523, 562 (399)	145	0.72	2.47	2.91	1.13
151	Aceton	453 (4.86)	456, 487, 522, 561 (398)	145	0.69	2.49	2.77	1.24
151	PhMe	457 (5.00)	459, 491, 526, 566 (399)	95	0.71	2.35	3.02	1.23
151	Hexan	451 (4.63)	453, 483, 518, 557 (397)	98	0.67	2.37	2.83	1.39

[a] Bei Raumtemperatur gemessen. [b] Stokes-Verschiebung. [c] Per Absolutmethode bestimmt. [d] Rate der strahlenden Übergänge berechnet über $k_f = \Phi/\tau$. [e] Rate der nicht-strahlenden Übergänge berechnet über $k_{nr} = (1-\Phi)/\tau$. [f] Nicht fluoreszierend.

Die thermisch cyclisierten Verbindungen **146** und **151** besitzen mit $\Delta\tilde{\nu} = 721 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\Delta\tilde{\nu} = 95\text{-}142 \text{ cm}^{-1}$ sehr geringe Stokes-Verschiebungen. Dies kann über ähnliche Molekülgeometrien und dadurch vergleichbare Dipolmomente des Grund- und des angeregten Zustands erklärt werden. Benzopyranophenanthridin **146** emittiert mit einer Quantenausbeute von $\Phi = 45\%$ in Chloroform und Dibenzopyranodiazapyren **151** zeigt mit $\Phi = 67\text{-}72\%$ eine geringe Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Dielektrizitätskonstante des jeweiligen Lösungsmittels (Tabelle 8). Dies ist erneut ein Indiz für die geringe Änderung des Dipolmoments nach der Anregung. Mit der präsentierten Cyclisierung wird eine Vielzahl neuartiger Motive für fluoreszierende Farbstoffmoleküle zugänglich, die aktuell untersucht werden.

3.3.1.10 Die Pictet-Spengler-Reaktion an organischen Käfigverbindungen

Wie eingangs erwähnt (siehe Kapitel 3.3.1), soll die Pictet-Spengler-Reaktion zur Stabilisierung organischer Käfigverbindungen verwendet werden. Hierzu war es von Nöten geeignete molekulare Bausteine zu entwickeln. Das Triaminotriptycen **48** diente bereits für diverse Käfigmoleküle als Grundbaustein (siehe Schema 1) und sollte so modifiziert werden, dass eine für die Pictet-Spengler-Reaktion nötige 2-Aminobiaryl-Substruktur entsteht.



Schema 27: Herstellung des substituierten Triaminotriptycens **155** mit 2-Aminobiaryl-Substrukturen ausgehend von Triaminotriptycen **48**.

Versuche, eine von Skarchenko *et al.* berichtete direkte Bromierung des Triaminotriptycens **48** zum Tribromotriaminotriptycen **154** zu reproduzieren, schlugen fehl und ergaben ein untrennbares Substanzgemisch.^[311] Aufgrund dessen wurde Triaminotriptycen **48** zunächst als Acetamid (**153**) geschützt,^[212e,311] bromiert und anschließend zum Tribromotriaminotriptycen **154** entschützt (Schema 27).

Die Bromierung des Triptycens **153** erfolgte selektiv in den *ortho*-Positionen zu den jeweiligen Acetamid-Funktionen. Per ¹H-NMR-Spektroskopie werden im Bereich aromatischer

Protonen zwei Singulets ($\delta = 7.69$ und 7.66 ppm) erhalten, welche nur bei einer *ortho*-Substitution auftreten können und beweisen die Regioselektivität. Diese kann über den sogenannten „*fused ortho effect*“ erklärt werden.^[312] Das schon Mitte der 1960er Jahre beschriebene Phänomen postuliert starke sterische Hinderungen während elektrophiler Substitutionen von Benzobicycloalkanen. Die Bildung der für elektrophile aromatische Substitutionen notwendigen π - und σ -Komplexe bei der Substitution der *ortho*-Positionen der jeweiligen Brückenkopf-atome ist sterisch stark gehindert und Reaktionen an diesen Positionen aufgrund dessen nahezu ausgeschlossen. Triptycene mit ihrem zentralen Bicyclo[2.2.2]oktanen verhalten sich bis auf wenige Ausnahmen (siehe z. B. Kapitel 3.4.1) in elektrophilen aromatischen Substitutionen nach dieser Regel.^[95b,183,212d,e,313]

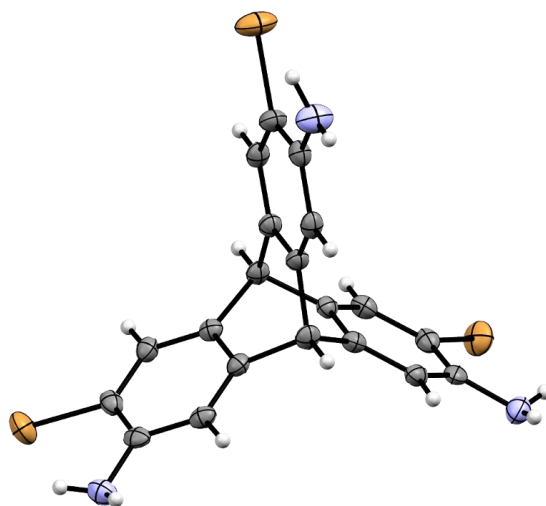
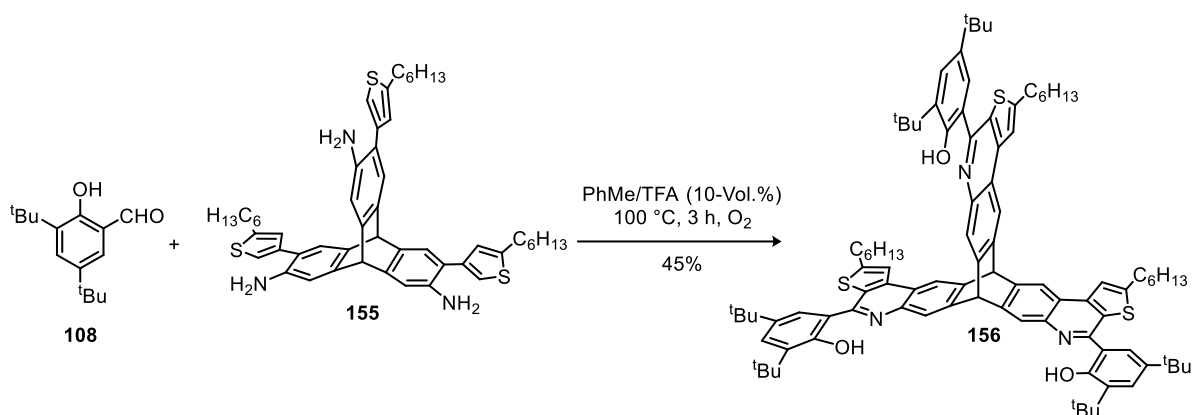


Abbildung 49: Festkörperstruktur des Triptycens **154** in Ortep-Darstellung mit thermischen Ellipsoiden 50%-iger Wahrscheinlichkeit. Farben: Kohlenstoff: grau; Stickstoff: blau; Brom: braun; Wasserstoff: weiß.

Einen zusätzlichen indirekten Beweis der Regioselektivität während der Bromierung zu **153** liefert eine Festkörperstruktur des Produkts der Folgereaktion (**154**, Abbildung 49). Kristalle geeigneter Qualität für Röntgenstrukturanalysen wurden durch Umkristallisieren aus heißem DMF erhalten. Die anschließende Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung des Tribromtriaminotriptycens **154** mit Boronsäureester **130** liefert das Triptycenderivat **155** in 86% Ausbeute. Massenspektrometrische Untersuchungen (MALDI-TOF) ergeben ein Basissignal mit $m/z = 797.385$, was dem Molekülion $[M]^+$ (berechnet für $C_{50}H_{59}N_3S_3^+$: $m/z = 797.387$) entspricht. Zudem bestätigen NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen die erfolgreiche Herstellung von **155**. Triptycen **155** besitzt die für Pictet-Spengler-Reaktionen notwendige 2-Aminobiaryl-Substruktur.

Um die Eignung von **155** für Pictet-Spengler-Reaktionen zu überprüfen, wurde es mit Salicylaldehyd **108** in einer dreifachen Pictet-Spengler-Reaktion umgesetzt. Die resultierende Triptycen-basierte Verbindung **153** konnte in 46% Ausbeute isoliert werden. In Abbildung 50 ist ein Teilausschnitt des 1H -NMR-Spektrums dieser Modellverbindung mitsamt der Zuordnung der Signale dargestellt. Die chemische Verschiebung des Signals des Protons H^g ($\delta = 8.17$ ppm) befindet sich in derselben Größenordnung wie die des vergleichbaren Protons des Monosystems **110a** ($\delta = 8.26$ ppm). Für **110a** konnte durch Vergleiche der 1H -NMR-Spektren verschiedener Derivate und der Analyse von Einkristallröntgenstrukturanalysen ein intramolekularer C-H \cdots S-Kontakt nachgewiesen werden (siehe Kapitel 3.3.1.4). Die ähnliche chemische



Schema 28: Herstellung der Modellverbindung **156** durch dreifache Pictet-Spengler-Reaktion.

Verschiebung des Protons H^g von **156** und der vergleichbaren Resonanz von **110a** legt die Vermutung nahe, dass auch innerhalb des Moleküls **156** solche intramolekularen Wechselwirkungen herrschen.

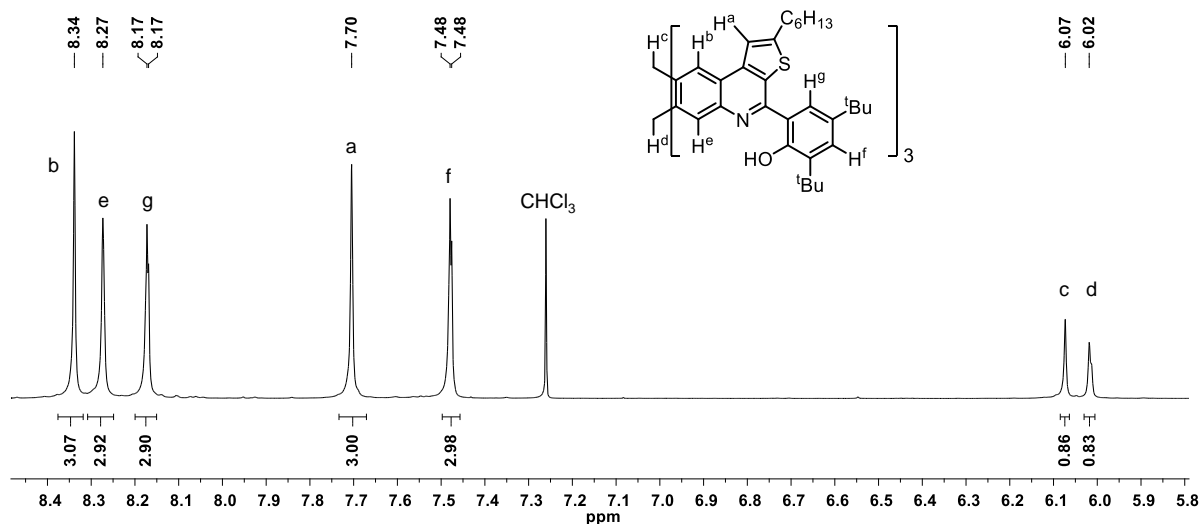
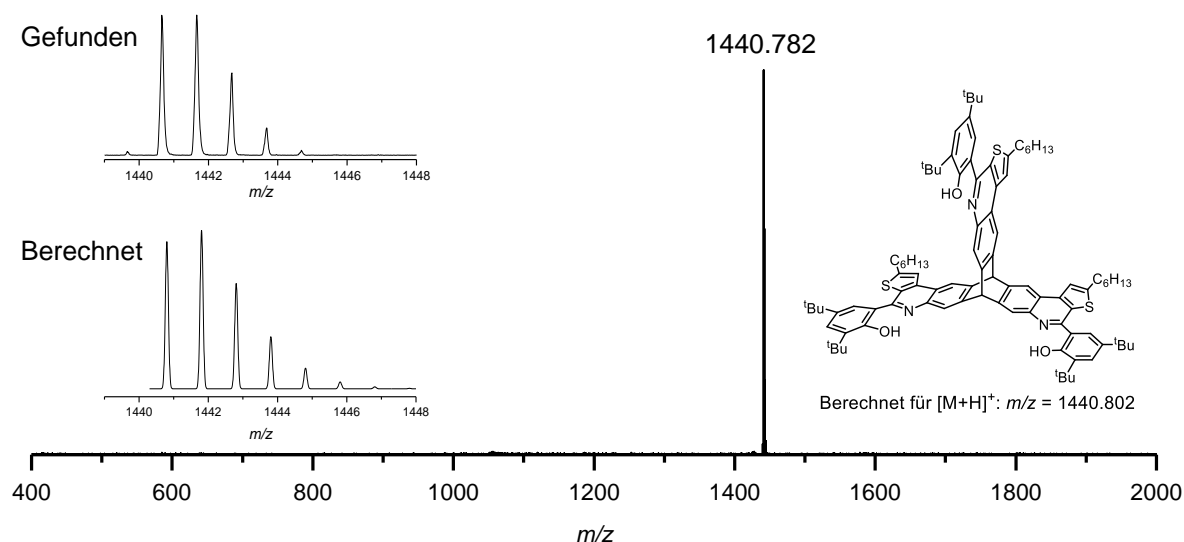
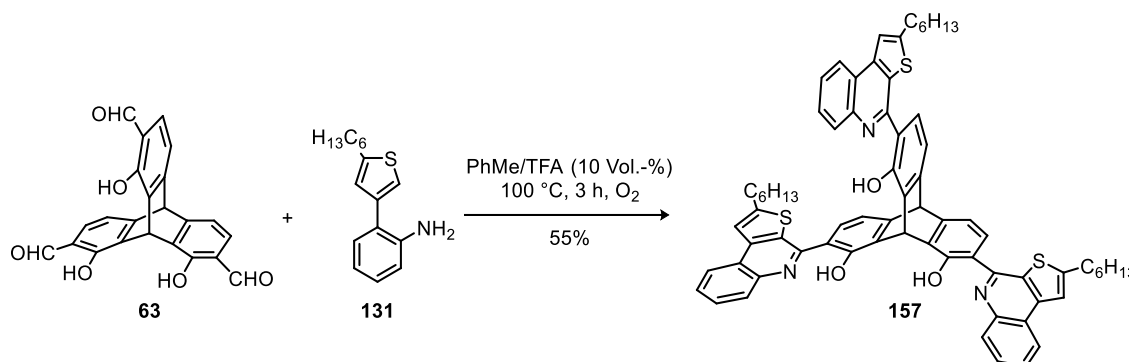


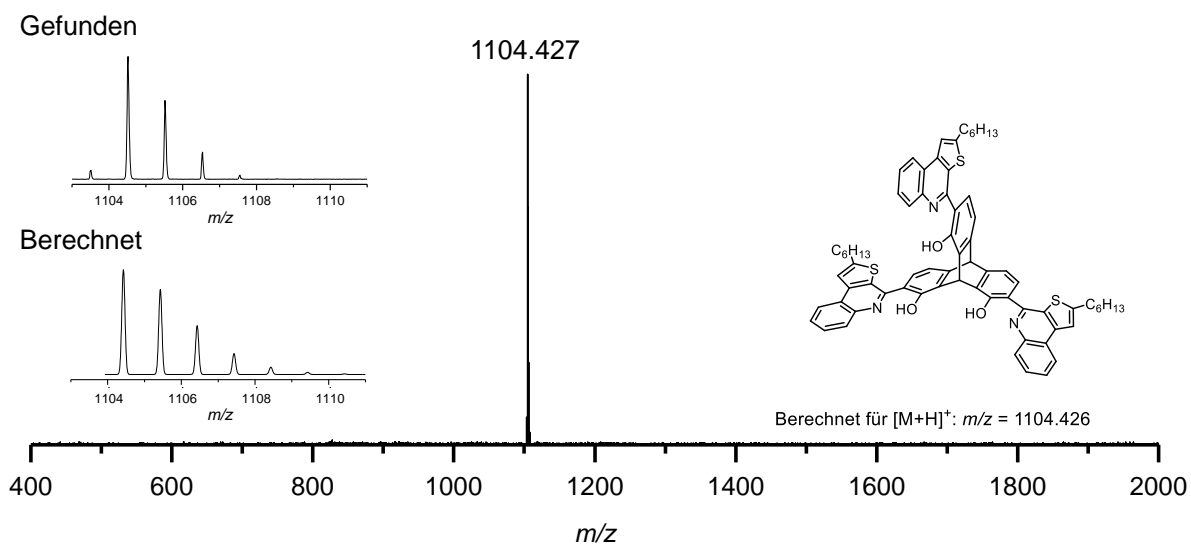
Abbildung 50: Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums der Modellverbindung **156** in CDCl_3 (600 MHz).

In Abbildung 51 ist das MALDI-TOF-Massenspektrum der Modellverbindung **156** dargestellt. Es weist ein Basissignal mit $m/z = 1440.782$ auf, welches dem protonierten Molekülion $[\text{M}+\text{H}]^+$ (berechnet für $\text{C}_{95}\text{H}_{114}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_3^+$ $m/z = 1440.802$) zuzuordnen ist. ^{13}C - und 2D-NMR-spektroskopische Untersuchungen, sowie IR-Spektroskopie stehen im Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur.

Da sich die in Kapitel 3.2 hergestellten [4+4]-Käfigverbindungen mit der vorgestellten Methode stabilisieren lassen sollten, wurde zusätzlich zu Molekül **156** die Modellverbindung **157** aus Trissalicylaldehyd **63** und dem Hexyl-substituierten 2-Aminobiaryl **131** hergestellt (Schema 29). **157** konnte nach Aufreinigung durch Kristallisation in 55% Ausbeute erhalten werden.

Abbildung 51: MALDI-TOF-Massenspektrum der Modellverbindung **156**.Schema 29: Herstellung der Modellverbindung **157** aus Trissalicylaldehyd **63**.

¹H-NMR-NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen die Struktur von **157**. Analog zu Modellverbindung **156** zeigten MALDI-massenspektrometrische Untersuchungen von **157** im Bereich von $m/z = 400-2000$ ein Signal ($m/z = 1104.428$), was dem protonierten Molekülion

Abbildung 52: MALDI-TOF-Massenspektrum der Modellverbindung **157**.

$[M+H]^+$ (berechnet für $C_{71}H_{66}N_3O_3S_3^+$ $m/z = 1104.426$) zuzuordnen ist (Abbildung 52). Das mit der vergleichsweise schlechten Löslichkeit einhergehende Aggregationsbestreben äußert sich in der Tatsache, dass **157** aus verschiedenen Lösungsmitteln nadelartige Kristalle ausbildet.

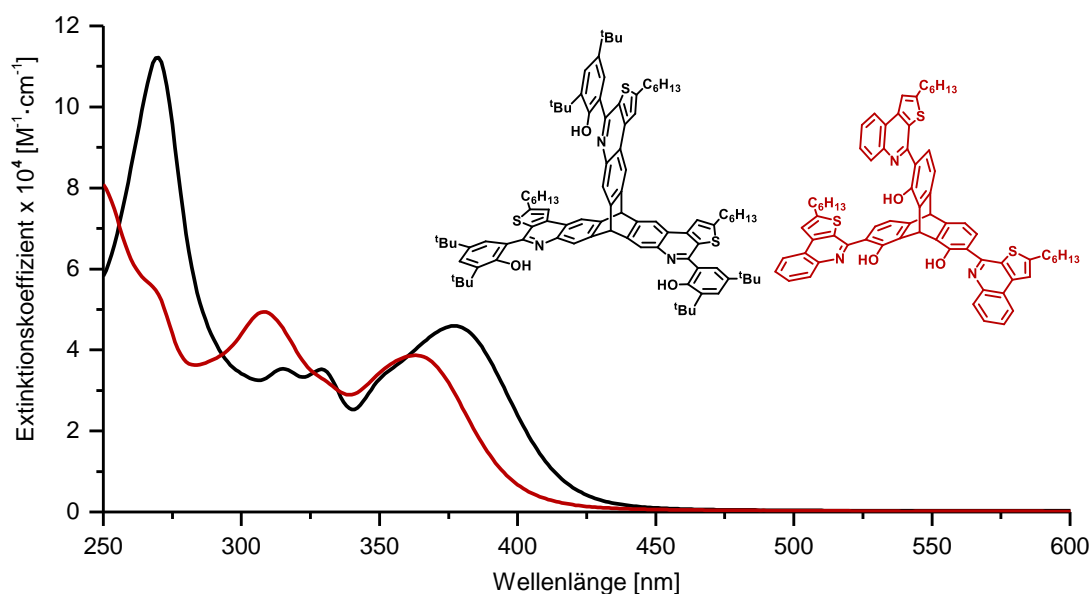
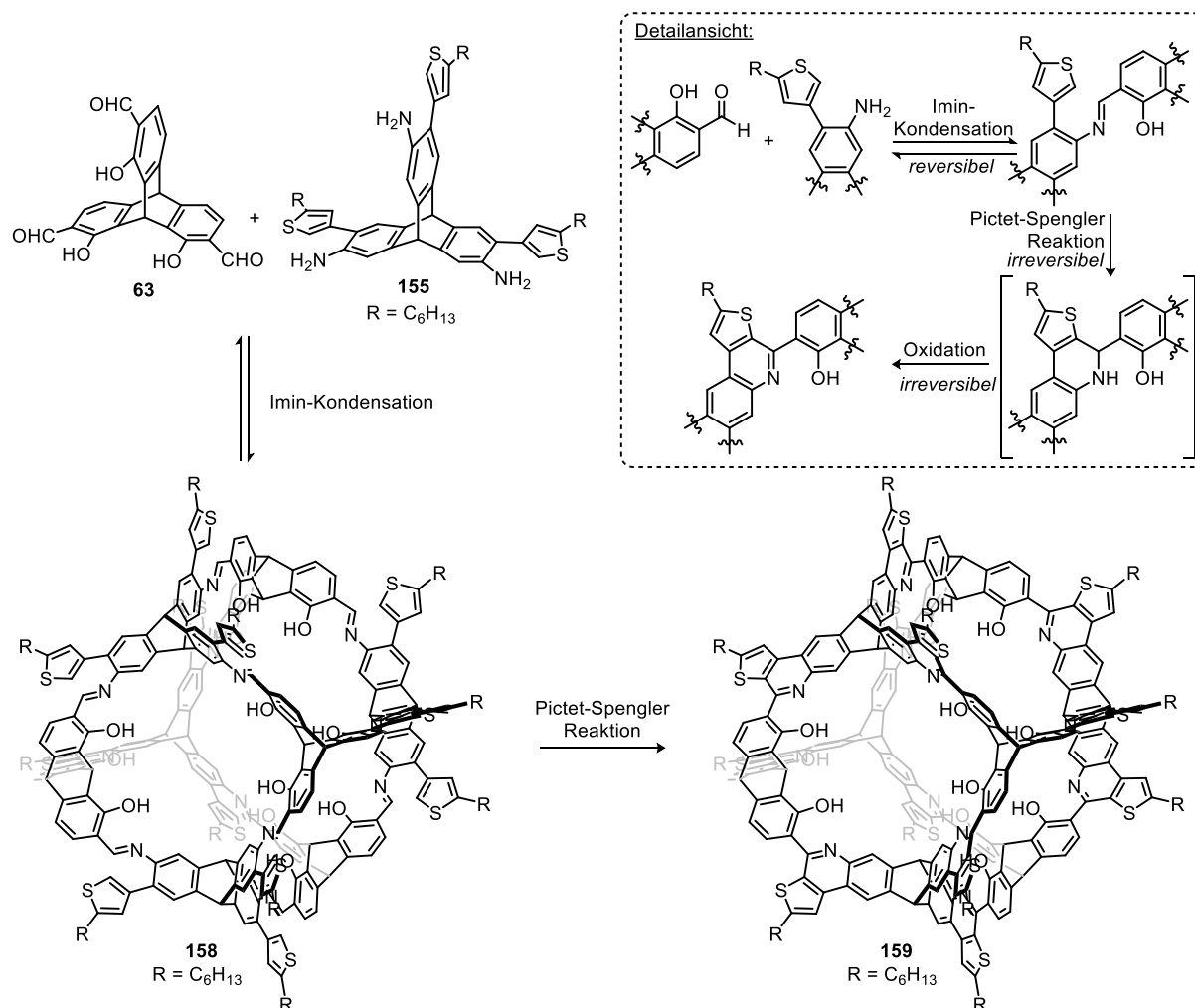


Abbildung 53: UV/Vis-Spektren der Modellverbindungen **156** und **157** in Chloroform.

Ein Vergleich von UV/Vis-Spektren der Modellverbindungen **156** und **157** ist in Abbildung 53 dargestellt. Beide Verbindungen besitzen zu Ligand **110a** strukturähnliche π -Systeme. Einzig die Art und Position der löslichkeitsvermittelnden Alkylgruppen, sowie die Orientierung bezüglich der zentralen Bicyclo[2.2.2]oktan-Struktur sind hier als Unterschiede zu nennen. Während sich diese strukturelle Ähnlichkeit zu **110a** im Falle der Modellverbindung **157** an vergleichbaren Positionen des rotverschobenen Absorptionsmaximums erkennen lässt (**110a**: $\lambda_{\text{Abs}} = 364$ nm, **157**: $\lambda_{\text{Abs}} = 363$ nm, Abbildung 39a, Abbildung 53 und Tabelle 6), findet sich das bathochrom verschobenste Absorptionsmaximum der Modellverbindung bei $\lambda_{\text{Abs}} = 377$ nm. Gründe hierfür könnten in einer größeren Homokonjugation^[314] im Vergleich zu **156** liegen.

Nach der erfolgreichen Herstellung der Modellverbindungen **156** und **157** wurde versucht, die Pictet-Spengler-Reaktion auf Käfigverbindungen zu übertragen. Hierzu sollte eine [4+4]-Käfigverbindung, analog der in Kapitel 3.2 gezeigten Würfel **64** und **98**, zuerst über eine reversible Schiff'sche Basen-Reaktion hergestellt und in einem zweiten Schritt irreversibel durch die Pictet-Spengler-Reaktion und folgender Oxidation fixiert werden. Schema 30 zeigt die Reaktion aus **63** und **155** zum Iminkäfig **158** und der fixierten Form **159**, sowie eine Detailansicht der diskutierten Schritte entsprechend des Konzepts aus Schema 13.

Während der Reaktion zu Imin-Käfigen werden etwa 2-6 mol-% Trifluoressigsäure als Katalysator benötigt (siehe Kuben **64** und **98**). Dies entspricht etwa 0.003 Vol.-%. Die Reaktionsoptimierung der Pictet-Spengler-Reaktion aus 3.3.1.1 ergab eine rapide abnehmende



Schema 30: Hypothetische Darstellung der stabilisierten Käfigverbindung **159** über die Iminkondensation von **63** und **155** zur [4+4]-Käfigverbindung **158**. Klein: Detailansicht der einzelnen Reaktionsschritte.

Reaktionsgeschwindigkeit der Cyclisierung bei Säurekonzentrationen unter 10 Vol.-%. Die um vier Zehnerpotenzen geringere TFA-Konzentration während der Iminbildung im Vergleich zur Pictet-Spengler-Reaktion ermöglicht somit zwei mögliche Reaktionsführungen:

1. Käfigverbindung **158** wird durch die säurekatalysierte Iminkondensation bei geringen Säurekonzentrationen hergestellt, isoliert und anschließend bei höheren Säurekonzentrationen zu **159** umgesetzt.
2. Käfigverbindung **158** wird durch säurekatalysierte Iminkondensation bei geringen Säurekonzentrationen *in-situ* gebildet und durch Zugabe von Säure und damit einhergehender Erhöhung der Säurekonzentration oder stark verlängerte Reaktionszeit direkt zur fixierten Spezies **159** umgesetzt.

Zunächst mussten somit geeignete Bedingungen für die Bildung der Käfigverbindung **158** gefunden werden. Im Vergleich zu den Kuben **64** und **98** wurden einzig die Hexylthienosubstituenten am Triaminotriptycen eingeführt und aufgrund dessen analoge Reaktionsbedingungen (DMF, TFA (2-6 mol-%), 100°C) für die Käfigsynthese gewählt. Untersuchungen der Reaktionssuspension per

MALDI-Massenspektrometrie zeigten jedoch hauptsächlich Signale des unreaktierten Amins **155** ($m/z = 797.311$; berechnet für $[M]^+$: $m/z = 797.387$), sowie von kleineren Kondensaten wie dem [2+2]-Kondensationsprodukt. Die gewünschte Käfigverbindung **158** bildet sich unter den gewählten Reaktionsbedingungen offensichtlich nicht selektiv. Reaktionen in verschiedenen Lösungsmitteln und bei unterschiedlichen Temperaturen³⁰ lieferten ähnliche Ergebnisse. Einzig während der Reaktion in Nitrobenzol bildet sich das gewünschte [4+4]-Kondensat, welches Käfigverbindung **158** zugeordnet werden kann ($m/z = 4520.3$, berechnet für **158** $[M]^+$ $m/z = 4521.8$; Abbildung 54). Jedoch waren deutlich Kondensate vom [2+2]- ($m/z = 2290.1$) bis [5+5]-Kondensat ($m/z = 5680.0$) erkennbar und eine Vergrößerung des Analysenbereichs auf $m/z = 1500-10000$ machte weitere größere oligomere Strukturen ersichtlich. Erneute Untersuchungen der Reaktionsmischung nach sieben Tagen lieferten ein Signal mit $m/z = 4503.7$, was einer partiellen Pictet-Spengler-Reaktion entsprechen könnte (vgl. Käfigverbindung **159** $[M]^+$: $m/z = 4497.6$). Trotz der nicht selektiven Synthese der [4+4]-Käfigverbindung wurde die Reaktion im größeren Maßstab durchgeführt (0.1 mmol-Maßstab) und versucht, **158** bzw. **159** zu isolieren. Das erhaltene Rohprodukt der Reaktion erwies sich jedoch als unlöslich, was die Aufreinigung durch Säulenchromatographie oder Kristallisation verhinderte.

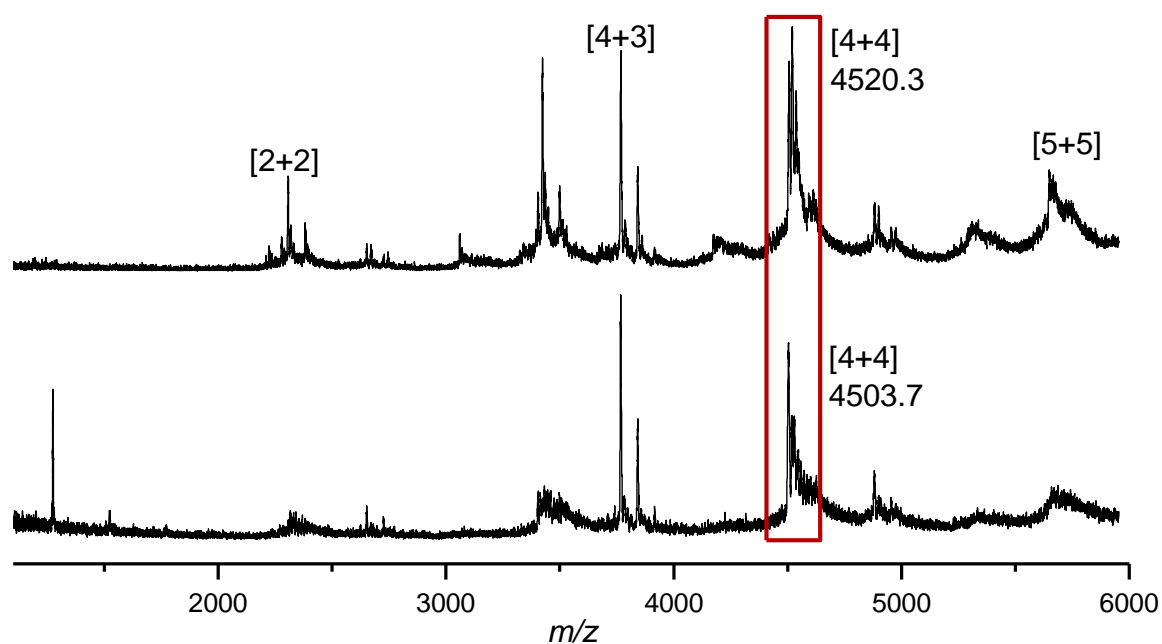


Abbildung 54: MALDI-TOF-Massenspektren der Reaktionslösungen des Versuchs zur Herstellung der Käfigverbindungen **158** bzw. **159**. a) Nach drei Tagen. b) Nach sieben Tagen. Die rote Markierung hebt den Bereich möglicher [4+4]-Kondensate hervor.

³⁰ Folgende Reaktionsbedingungen wurden untersucht: MeCN, EtOH, THF, 2-Me-THF, DME, EtOAc und CHCl_3 (je bei 80 °C); DMF, EtCN, Chlorbenzol, Dioxan und PhMe (je bei 100 °C); DMAc, PhNO_2 , *o*DCB, Mesitylen (je bei 160 °C). Siehe Vorschrift SR2 auf Seite 200f..

Die Isolierung einer per Pictet-Spengler-Reaktion stabilisierten Käfigverbindung war somit trotz der erfolgreichen Reaktionen zu den Modellverbindungen **156** und **157** nicht möglich. Hierfür muss sowohl die Löslichkeit der entsprechenden Käfigverbindung erhöht, als auch Reaktionsbedingungen zur selektiven Synthese der Käfige entwickelt werden.

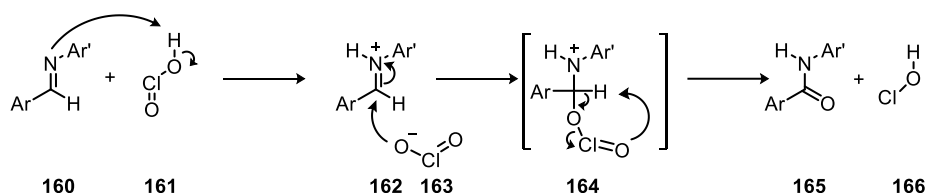
3.3.2 Die direkte Oxidation von Iminen zu Amiden mittels Pinnick-Oxidation

Zur Fixierung diskreter organischer Käfigverbindungen durch Pictet-Spengler-Reaktion müssen die molekularen Bausteine über mehrere Stufen hinweg modifiziert werden. Eine direkte postsynthetische Stabilisierung der über DCC gebildeten Käfigverbindung unter Wahrung der Rigidität wäre hierbei eine zielführende Alternative. Wie bereits diskutiert, geht die Stabilisierung der Käfigverbindungen durch die Reduktion der Imin- zu Aminfunktionalitäten mit einer Steigerung der Flexibilität und einem Formverlust einher.^[211a,251] Die auf *ortho*-Diaminstrukturen limitierte Methode nach Cooper sowie die Stabilisierung von Iminkäfigen als Carbamate wurden ebenfalls abgehandelt.^[251b]

Cooper und Mitarbeiter stabilisierten die Imin-basierte Käfigverbindung CC-1^[182] durch die Reduktion der Iminfunktionen zu Aminen und die Umwandlung dieser in verschiedene Amide.^[192b] Die Amid-Funktionen befinden sich in diesem Fall in der Peripherie der jeweiligen Käfigverbindung und beeinflussen dadurch deren dreidimensionale Struktur. Eine direkte Oxidation der Iminfunktionen zu pH-stabilen Amiden könnte hier Abhilfe verschaffen,^[315] jedoch lieferten die meisten bekannten Imin-zu-Amid-Oxidationen bislang moderate Ausbeuten, Nebenreaktionen oder Limitierungen bezüglich funktioneller Gruppen.^[316] Erst kürzlich präsentierte die Arbeitsgruppe um Yaghi die direkte Oxidation von Iminfunktionalitäten zu Amiden an zwei 2D-COFs unter Erhalt deren Kristallinität und einer Steigerung der chemischen Stabilität durch die Pinnick-Oxidation.^[317] Han *et al.* bedienten sich derselben Methodik zur Stabilisierung eines chiralen 3D-COFs und nutzen dieses als stationäre Phase zur Enantiomerentrennung mittels HPLC.^[318]

Die Pinnick-Oxidation wurde Anfang der 1970er zur Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden entwickelt und über die Jahre ausführlich studiert.^[319] Tomioka und Mitarbeiter wendeten die Pinnick-Oxidation erstmals 2009 für die Oxidation von Iminen zu Amiden an und verwirklichten dies an verschiedenen konjugierten Systemen.^[320] Goh und Tan zeigten zudem die Toleranz dieser Methode bezüglich einer Vielzahl von funktionellen Gruppen sowie Heteroaromaten.^[321]

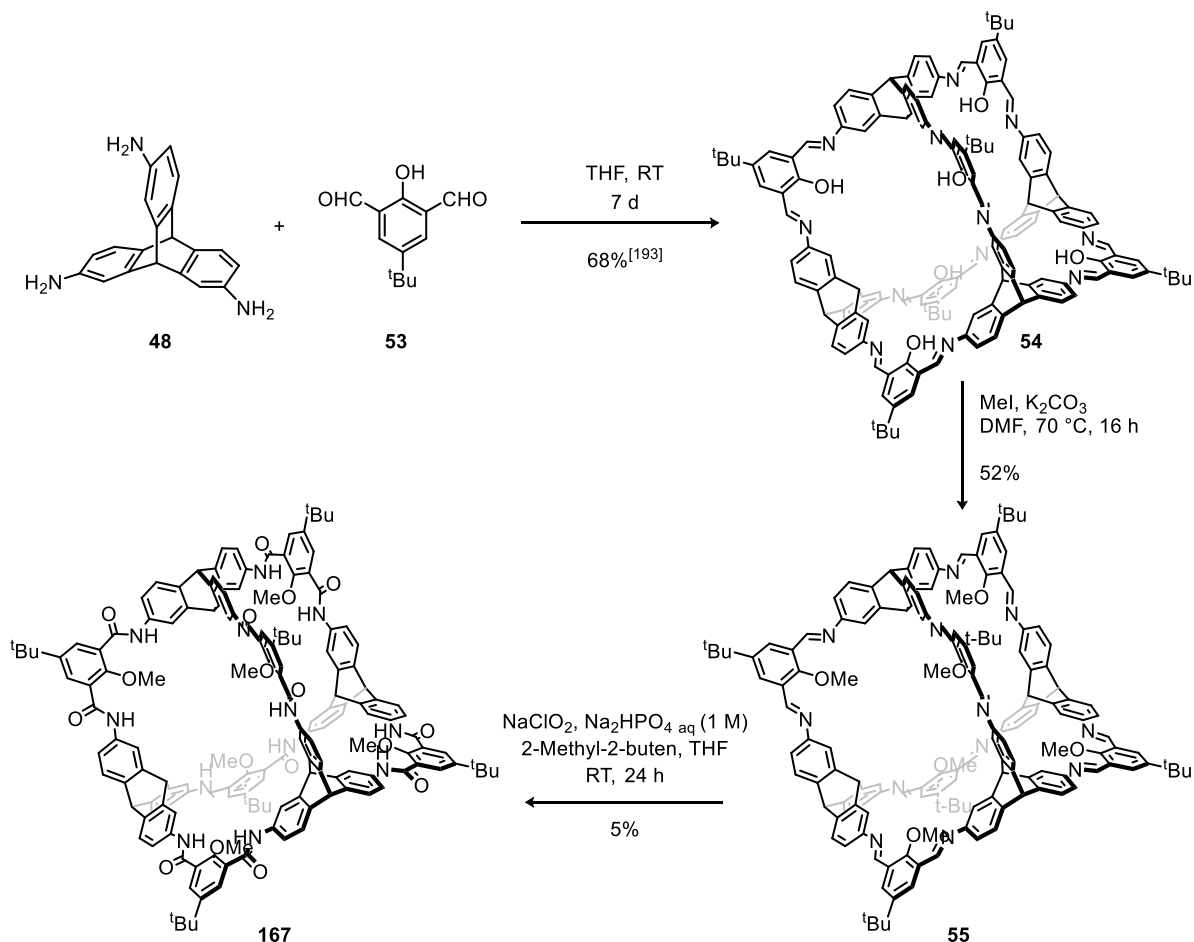
Der zugrunde liegende Mechanismus ist in Schema 31 dargestellt. Die *in-situ* gebildete chlorige Säure **161** protoniert das Stickstoffatom der schematisch gezeigten Diaryliminstruktur **160**. Ein Angriff des Chloritanions **163** am Iminiumkohlenstoff von **162** führt zur Struktur **164**, welche unter Abspaltung der hypochloriger Säure **166** das Amid **165** bildet.



Schema 31: Mechanismus der Pinnick-Oxidation von Iminen.

Wie die mechanistische Betrachtung zeigt, entsteht pro Amidfunktion ein Molekül der stark oxidierenden hypochlorigen Säure **166**. Um Folge- und/oder Nebenreaktionen zu verhindern, wird diese durch Abfangreagenzien (meist 2-Methyl-2-buten) entfernt.

Für erste Untersuchungen dieser Methode an diskreten organischen Käfigverbindungen wurde die detailliert studierte und gut lösliche Verbindung **54** ausgewählt (Schema 1 und Schema 32). **54** wird nach Mastalerz *et al.* aus Triaminotriptycen **48** und dem kommerziell erhältlichen Bisalicylaldehyd **53** hergestellt und in 68% Ausbeute erhalten.^[193] Versuche zur direkten Pinnick-Oxidation an Käfigverbindung **54** führten zu schwer auswertbaren Ergebnissen. ¹H-NMR-spektroskopische sowie massenspektrometrische Untersuchungen der erhaltenen Rohsubstanzen lieferten keine Hinweise auf eine erfolgreiche Oxidation und zeigten Anzeichen der Zersetzung der Käfigverbindung **54**.



Schema 32: Herstellung der Käfigverbindung **167** mittels Pinnick-Oxidation.

Als möglichen Grund können hierbei die *ortho*-Hydroxy-Funktionalitäten von **54** genannt werden. Zwar belegten Goh und Tan die grundsätzliche Toleranz von Hydroxy-Funktionen während der Pinnick-Oxidation anhand eines *in-situ* gebildeten *para*-Hydroxy-substituierten Imins,^[321] jedoch finden sich in der Literatur keine Beispiele der erfolgreichen Anwendung der Pinnick-Oxidation an Salicyliminen. Hydroxy-funktionalisierte Benzaldehyde können laut Bayle und Mitarbeitern in hohen Ausbeuten unter sauren Pinnick-Bedingungen hergestellt werden, jedoch zeigten Reaktionen mit *ortho*-Hydroxyfunktionen keine Umsätze, was zur Entwicklung einer basischen Variante der Pinnick-Oxidation führte.^[322] Eine Begründung ist hier in der zusätzlichen Stabilität der untersuchten Systeme aufgrund der intramolekularen Wasserstoffbrücken in Salicylaldehyden oder -iminen zu finden.

Um diese Problematik zu umgehen, wurde [4+6]-Käfigverbindung **54** mit Methyljodid und Kaliumcarbonat in 52%-iger Ausbeute zu Käfigverbindung **55** postfunktionalisiert.^[193] Die darauf folgende Umsetzung unter Pinnick-Bedingungen führt nach Aufarbeitung zu einer Rohsubstanz, für welche das in Abbildung 55a gezeigte ¹H-NMR-Spektrum erhalten wird. Die Signale mit $\delta = 11.12$ und 11.71 ppm sind auf Aldehydfunktionen durch eine partielle Zersetzung der Käfigverbindung sowie Spuren an THF-Peroxid zurückzuführen. Im Bereich der Signale der Protonen von Methoxygruppen ($\delta = 3-4.5$ ppm) sowie im Bereich aliphatischer Wasserstoffkerne ($\delta = 0.5-2.5$ ppm) ist eine Vielzahl an Signalen zu erkennen. Letztere sind auf Abfang- und/oder Folgeprodukte des eingesetzten 2-Methyl-2-butens zurückzuführen.

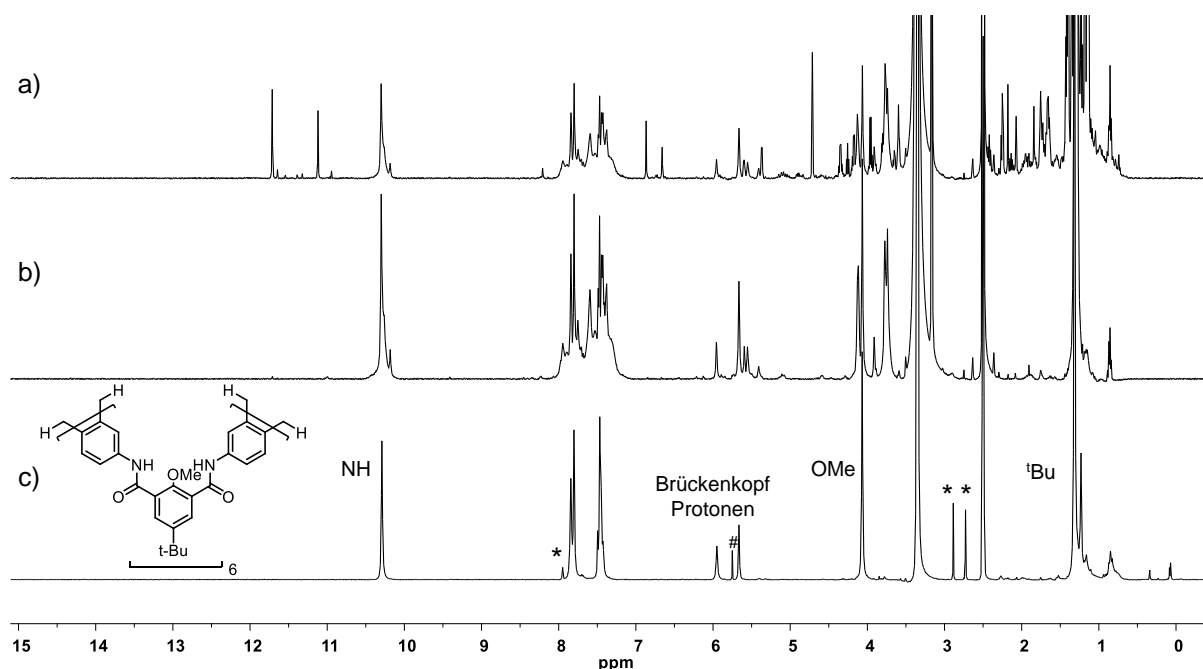


Abbildung 55: ¹H-NMR-Spektren der Käfigverbindung **167** in DMSO-*d*₆: a) Isolierte Rohsubstanz (500 MHz); b) Substanz nach Waschen mit Petrolether und Methanol (500 MHz); c) Substanz nach Aufreinigung mittels Umkehrphasen-HPLC (300 MHz). Die Zuordnung in Abbildung c erfolgte nach den chemischen Verschiebungen der Signale. * markiert zurückgebliebenes DMF; # markiert Spuren an Dichlormethan.

Nach Waschen der Rohsubstanz mit Petrolether und Methanol konnte mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie eine deutliche Verbesserung der Reinheit detektiert werden (Abbildung 55b). Es wird offensichtlich, dass auch die Verunreinigungen mit $\delta > 10.5$ ppm sowie Nebenprodukte mit Signalen im Bereich von Methoxyfunktionalitäten ($\delta = 3-4.5$ ppm) entfernt werden konnten.

Untersuchungen mittels UPLC-MS zeigten die Stabilität der Käfigverbindung **167** während der Umkehrphasenchromatographie. Das Signal von **167** ließ sich eindeutig in den erhaltenen Massenspektren identifizieren und beweist dessen Stabilität unter solchen Bedingungen (RP-C18-Säule, Eluent: Acetonitril/Wasser). **167** konnte daraufhin per präparativer Umkehrphasen-HPLC³¹ in 5% Ausbeute isoliert werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der isolierten Käfigverbindung sind die Resonanz der Protonen der Amidfunktionen mit $\delta = 10.29$ ppm (Integral 12) sowie die Signale der Protonen der Methoxy- ($\delta = 4.07$ ppm, Integral 18) und *tert*-Butylgruppen ($\delta = 1.32$ ppm) als charakteristische Singulets zu erkennen (Abbildung 55c). Die Signale mit $\delta = 5.95$ und 5.66 ppm (je Integral 4) lassen sich den Brückenkopfprotonen am Triptycylen zuordnen. Desweiteren finden sich die Signale der aromatischen Protonen als überlagernde Multiplets bei $\delta = 7.80-7.84$ und $7.45-7.47$ ppm.

Ein weiteres Indiz für die zwölffache Oxidation zu Käfigverbindung **167** konnte per MALDI-TOF-Massenspektrometrie erbracht werden. Das erhaltene Spektrum ist in Abbildung 56 dargestellt und lässt das protonierte Molekülion $[\text{M}+\text{H}]^+$ der Verbindung **167** mit $m/z = 2494.819$ (berechnet für $\text{C}_{158}\text{H}_{141}\text{N}_{12}\text{O}_{18}^+$: $m/z = 2495.052$) erkennen. Zudem stimmt das beobachtete Isotopenmuster mit dem berechneten überein (Abbildung 56 klein).

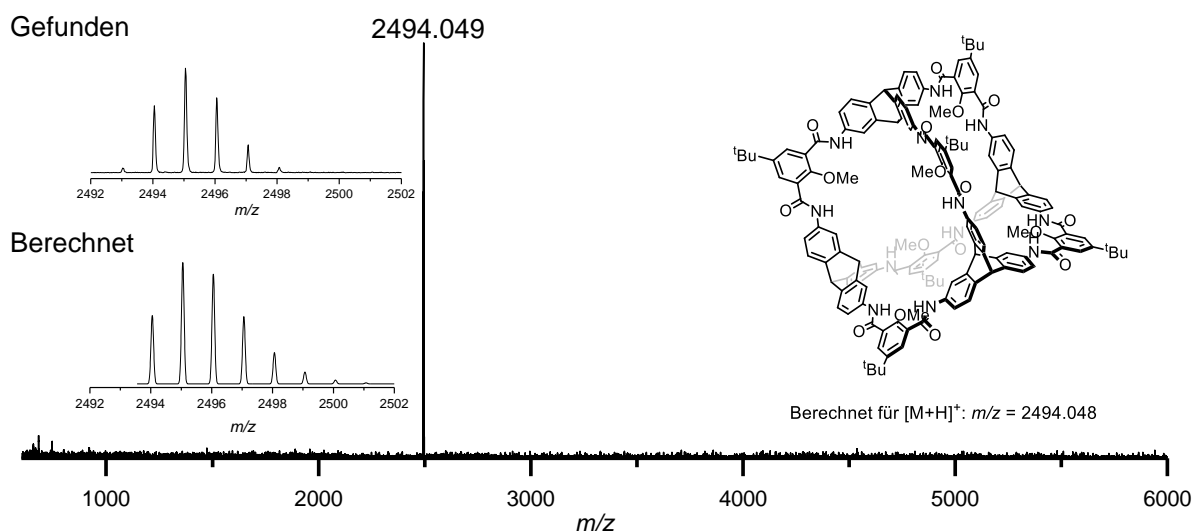


Abbildung 56: MALDI-TOF-Massenspektrum der Käfigverbindung **167**. Klein: Gefundene und berechnete Isotopenverteilung des protonierten Molekülions $[\text{M}+\text{H}]^+$.

³¹ Substanz in purem DMF gelöst (0.006 M) und aufgegeben; Injektionsvolumina 50-100 μL ; C-18-RP-5P-Säule, 50:50 MeCN/ H_2O für 5 min, MeCN (pur) für 15 min, Flussrate 15 mL/min, Retentionszeit 14.25 min.

IR-spektroskopische Untersuchungen zeigen im typischen Bereich von carbonylischen C=O-Streckschwingungen von Amiden eine intensitätsstarke Bande mit $\tilde{\nu} = 1655 \text{ cm}^{-1}$. Im Vergleich dazu findet sich für Käfigverbindung **54** in diesem Bereich einzig die Bande der C=N-Streckschwingung mit $\tilde{\nu} = 1622 \text{ cm}^{-1}$ was eine deutliche Unterscheidung zulässt.^[193]

Den endgültigen Konstitutionsbeweis lieferte die Röntgenstrukturanalyse. Durch Gasphasendiffusion von Methanol in eine DMSO-Lösung an **167** konnten Kristalle geeigneter Qualität hierfür erhalten werden. **167** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit $Z = 2$.

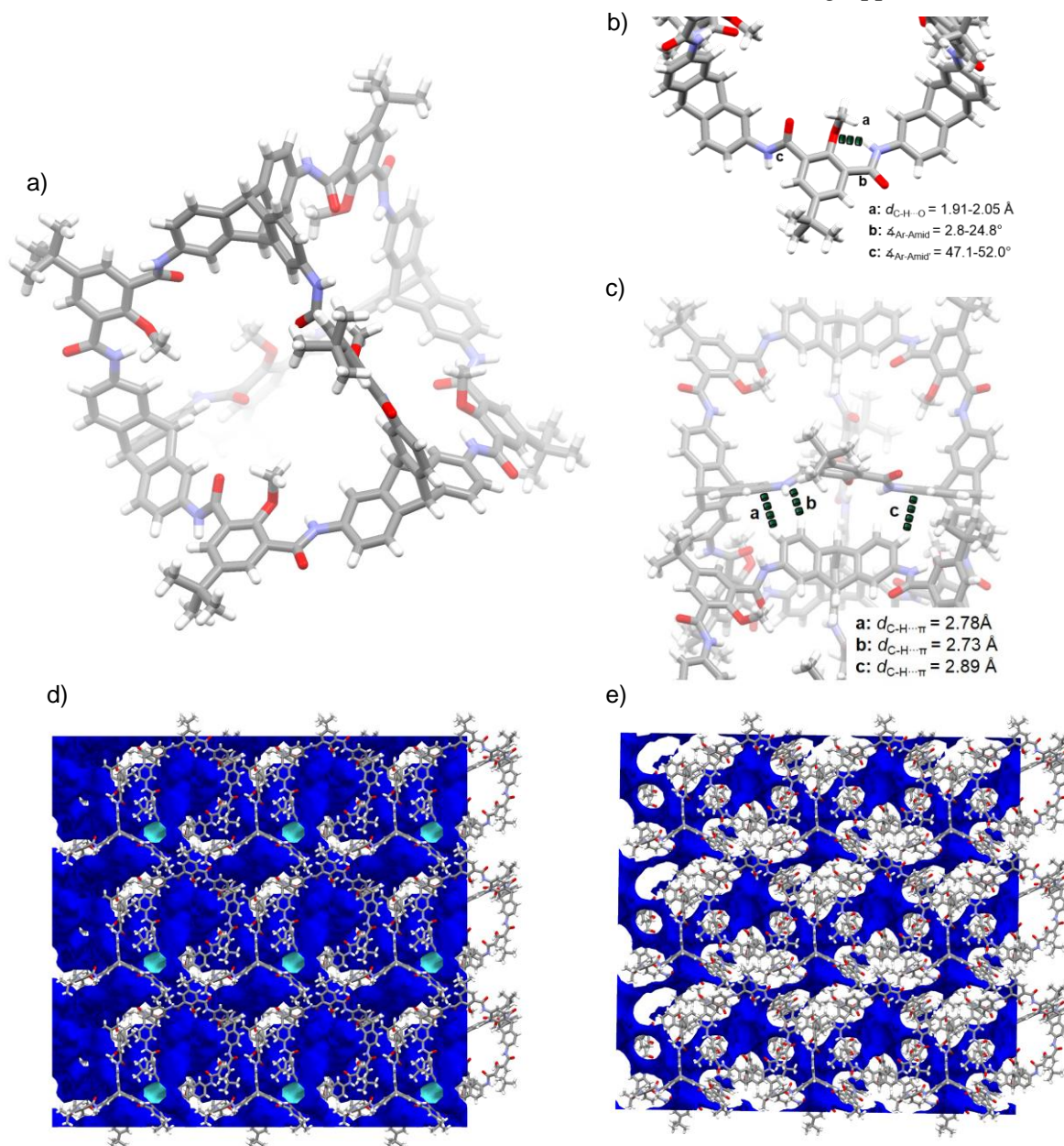


Abbildung 57: Festkörperstruktur der Käfigverbindung **167** als Stabmodell. a) Molekülstruktur. b) Detailansicht der Orientierung der Amid-Funktionalitäten. c) Intramolekulare Wechselwirkungen. d) und e) 3x3x3 Elementarzelle mit Blickrichtung der kristallographischen a-Achse mit einer Kontaktoberfläche einer hypothetischen Kugel mit 1.2 \AA Radius (d), sowie einer Lösungsmittel zugänglichen Oberfläche einer hypothetischen Kugel mit 1.8 \AA Radius. Farben: Kohlenstoff: grau; Stickstoff: blau; Sauerstoff: rot; Wasserstoff: weiß.

Es finden sich zusätzlich zur modellierbaren Elektronendichte des Moleküls eine Restelektronendichte, welche 19 DMSO-Molekülen (pro Käfigmolekül) entspricht. Aufgrund der Fehlordnung der Lösungsmittelmoleküle wurden diese mit der SQUEEZE-Routinefunktion in Platon^[323] entfernt und die in Abbildung 57 dargestellte Festkörperstruktur erhalten. Diese beweist die Konstitution der Käfigverbindung **167** und verifiziert die erfolgreiche 12-fache Oxidation. Die N-H-Einheiten der Amidfunktionen zeigen alternierend in die Kavität der Käfigverbindung oder zum Käfigäußeren. Es kommt zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen der nach innen gerichteten N-H-Einheiten mit $d_{\text{N-H}\cdots\text{O}} = 1.91\text{-}2.05 \text{ \AA}$ zu den Sauerstoffatomen der, um $48.9\text{-}89.0^\circ$ aus der Ebene des aromatischen π -Systems gedrehten, Methoxyfunktionen (Abbildung 57b). Die Wasserstoffbrückenbindungen ausbildenden Amidstrukturen besitzen Torsionswinkel von $\varphi_{\text{Ar-Amid}} = 2.8\text{-}24.8^\circ$ ihrer sp^2 -Ebenen zum zentralen aromatischen System. Die Ebenen der Amidfunktionen mit außenständigen N-H-Funktionen erweisen sich als nicht vollständig konjugiert zum zentralen Ringsystem und besitzen Winkel von $\varphi_{\text{Ar-Amid}} = 47.1\text{-}52.0^\circ$. Entlang der kristallographischen *a*-Achse dominieren $\text{C-H}\cdots\pi$ -Wechselwirkungen der aromatischen Protonen der Triptycene und der aromatischen π -Systemen der 1,3-Bisamideinheiten ($d_{\text{C-H}\cdots\pi} = 2.73\text{-}2.89 \text{ \AA}$) die kristalline Packung (Abbildung 57c). Orthogonal hierzu finden sich hauptsächlich Dispersionswechselwirkungen. Wie in Abbildung 57d und e ersichtlich wird, entsteht ein zweidimensionales Porensystem mit sehr geringen Porenvolumina und -durchmessern.

Die erfolgreiche Herstellung von Käfigverbindung **167** dient als Motivation und Grundlage einer derzeit laufenden Dissertation.^[324]

3.3.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden Wege zur Stabilisierung von, unter reversiblen Bedingungen hergestellten, organischen Käfigverbindungen untersucht. Die Pictet-Spengler-Reaktion konnte erfolgreich auf eine Reihe von Modellsystemen angewendet werden und eine systematische Optimierung der Reaktionsbedingungen lieferte Aufschluss über mechanistische Details sowie Erklärungen zu einer bislang nur phänomenologisch beschriebenen Nebenreaktion.

Durch die Komplexierung von BF_2 -Einheiten wurden fluoreszierende Komplexe mit Quantenausbeuten bis $\Phi = 37\%$ hergestellt und detailliert studiert. In der festen Phase zeigten einige dieser Komplexe mechanochromes Verhalten mit Verschiebungen der jeweiligen Emissionsmaxima um bis zu 50 nm nach mechanischem Stimulus.

Untersuchungen der zu **64** und **98** analogen Käfigverbindung **159** gaben erste Indizien auf die Anwendbarkeit dieser Reaktion für die Stabilisierung organischer Käfigverbindungen.

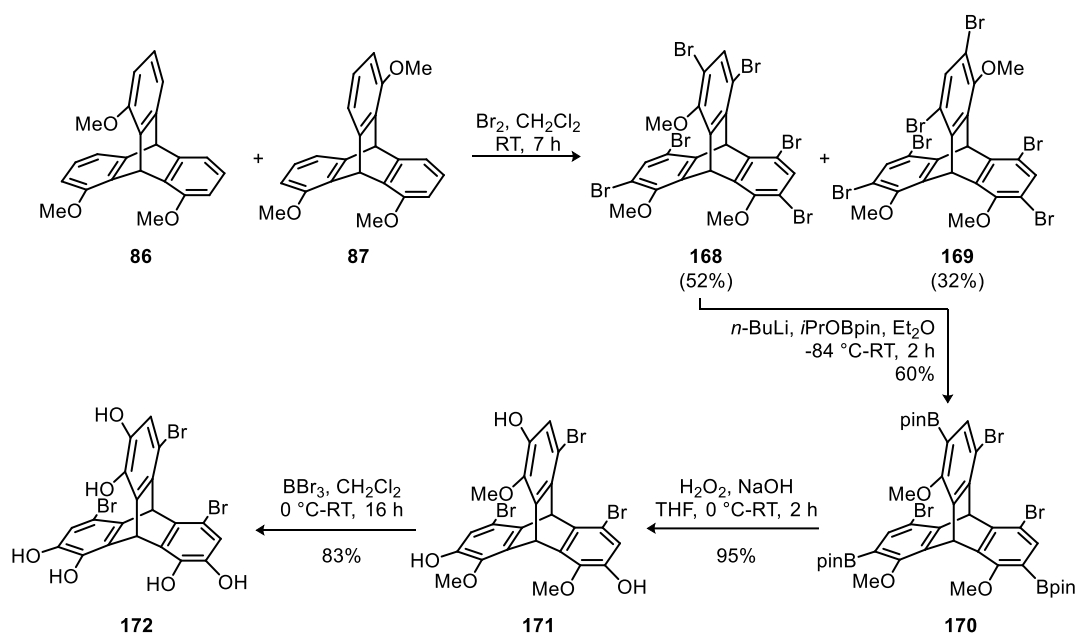
Eine alternative Stabilisierungsmethode wurde in der direkten Oxidation von Iminen zu Amiden durch die Pinnick-Oxidation gefunden und führten zum Amidkäfig **167**.

3.4 Fluorierte tetraedrische [4+6]-Boronsäureesterkäfige

3.4.1 Synthese eines 1,2,7,8,13,14-Hexahydroxytriptycens

Neben der Schiff'schen Basenreaktion erwies sich besonders die Kondensation von Diolen und Boronsäuren zu Boronsäureestern als geeignete Reaktion für die Synthese von makromolekularen Strukturen mittels DCC (vgl. Schema 2 in Kapitel 1.3.3.3).^[140,203c,325]

Ausgehend vom Isomerengemisch der 1,8,13- und 1,8,16-Trimethoxytriptycene **85** und **86** wurde das C_{3v} -symmetrische Triptycenhexaol **172** entwickelt, welches als molekularer Baustein für organische Käfigverbindungen eingesetzt werden soll (Schema 33). Hierzu wurde das Gemisch an **86** und **87** mit überschüssigem Brom zunächst zu den hexabromierten Triptycenen **168** und **169** umgesetzt. Anders als die eingesetzten Trimethoxytriptycene **86** und **87** erwiesen sich die Hexabromtrimethoxytriptycene **168** und **169** als gut löslich in chlorierten organischen Lösungsmitteln und ließen sich säulenchromatographisch auftrennen.



Schema 33: Herstellung des Tribromhexahydroxytriptycens **172**.

Die isolierten hexabromierten Isomere **168** und **169** lassen sich anhand ihrer ^1H -NMR-Spektren unterscheiden. Das ^1H -NMR-Spektrum der Rohsubstanz (Abbildung 58a) weist vier Signale im Bereich des Triptycenenbrückenkopfprotonen in einem Verhältnis von 2:1:1:2 auf ($\delta = 6.50\text{--}6.70\text{ ppm}$, Markierung Abbildung 58a). Dies ist auf das bereits diskutierte Regioisomerenverhältnis von 2:1 nach der Diels-Alder-Reaktion zu den untrennbaren Trimethoxytriptycenen **86** und **87** zurückzuführen (siehe Diskussion in Kapitel 3.1.2). Nach der säulenchromatographischen Isomerentrennung erscheint für das C_{3v} -symmetrische Isomer **168** ein Signal im Bereich aromatischer Wasserstoffkerne ($\delta = 7.74\text{ ppm}$, H^a in Abbildung 58b),

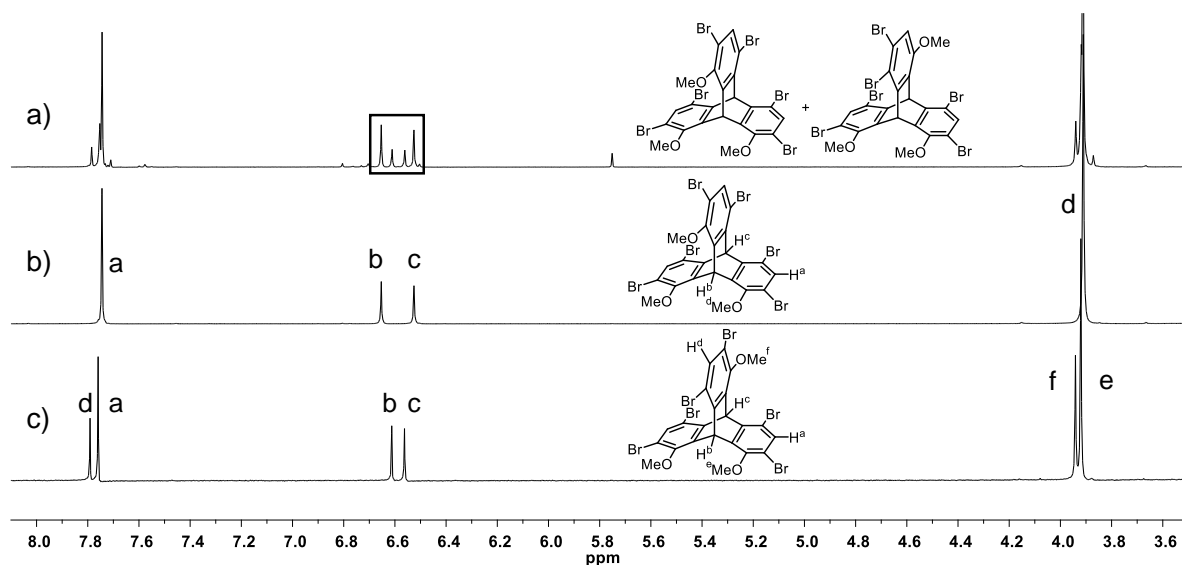


Abbildung 58: ^1H -NMR-Spektren a) der Rohsubstanz der Reaktion zum Isomerengemisch aus **168** und **169**, b) dem isolierten C_{3v} -symmetrischen Isomer **168** und c) dem isolierten C_s -symmetrischen Isomer **169** in $\text{DMSO-}d_6$ (300 MHz) mit Zuordnung der jeweiligen Protonen in b) und c). Die Markierung in Abbildung a) hebt den Bereich der Signale der Brückenkopfprotonen hervor.

während das C_s -symmetrische Isomer **169**, zwei Singulett mit einem Integralsverhältnis von 1:2 ($\delta = 7.76$ und 7.79 ppm) aufweist (H^a und H^d in Abbildung 58b). Ähnliches lässt sich für die Protonen der Methoxyfunktionen beobachten (**168**: $\delta = 3.92$ ppm; **169**: $\delta = 3.92$ und 3.94 ppm). Die chemischen Verschiebungen der Brückenkopfprotonen lassen sich über deren räumliche Umgebung erklären. Während die Protonen H^b von **168** zu drei Methoxygruppen benachbart sind, befindet sich H^b von Isomer **169** in räumlicher Nähe zu zwei Methoxygruppen und einem Bromsubstituenten. Die größere Abschirmung der Methoxygruppen im Vergleich zu den Bromsubstituenten hat zur Folge, dass im Falle von **168** größere Hoch- bzw. Tieffeldverschiebungen für die Brückenkopfprotonen auftreten ($\delta = 6.66$ und 6.53 ppm). Dementsprechend erhält man für Isomer **169** geringere relative Verschiebungen und die Signale erscheinen näher beisammen ($\delta = 6.56$ und 6.61 ppm). Die höhere Symmetrie des C_{3v} -symmetrischen Isomers **168** gegenüber des C_s -symmetrischen Isomers **169** wird auch an der Anzahl der Signale in ^{13}C -NMR-Spektren ersichtlich. So finden sich für **168** in entsprechenden Spektren neun Signale, während das Isomer **169** mit 16 Signalen eine deutliche Unterscheidung möglich macht. Die Substitution der Positionen in *para*-Stellung zu den Methoxygruppen (somit *ortho* zu den Verknüpfungsstellen des zentralen Bicyclo[2.2.2]oktans) ist eins von wenigen bekannten Beispielen, in denen der bereits beschriebene „fused ortho effect“ überwunden wird.^[212f,326] Dies ist auf den stark dirigierenden Effekt der Methoxygruppen zurückzuführen.^[327]

In von mir betreuten Bachelor- bzw. Forschungsarbeiten beteiligten sich B.Sc. Nicolas I. Regenauer und M.Sc. Dorothee Schindler maßgeblich an der Entwicklung der folgenden Stufen.

Mittels *ortho*-selektiver Lithiierung und Abfangen des entstehenden Intermediats mit *Iso*-Propoxy-pinakolboron wurde das C_{3v} -symmetrische Isomer **168** zum Trisboronester **170** umgesetzt (Schema 33).^[328]

Der in dieser Reaktion beteiligte *ortho*-selektive Halogen-Lithium-Austausch kann als Spezialfall der gerichteten *ortho*-Metallierungen (auch DOM-Reaktionen genannt; aus dem Englischen „*directed ortho metalation*“) angesehen werden (Abbildung 59).^[329] In beiden Fällen basiert die beobachtete *ortho*-Selektivität auf einer koordinativen Wechselwirkung einer dirigierenden Gruppe mit dem Metallorganyl (hier *n*-Butyllithium; siehe **173** in Abbildung 59).^[330] Die Metallierung erfolgt dann an der räumlich nächsten Position (in *ortho*-Stellung). Zudem wirkt in der metallierten Spezies **174** ein stabilisierender Effekt durch die dirigierende Gruppe auf das Metallzentrum. Der elektrophile Angriff erfolgt dadurch ausschließlich an der beschriebenen Position (**175**).

Einen Beweis für die *ortho*-selektive Substitution konnte durch die in Abbildung 60a dargestellte Festkörperstruktur der Boronsäureester **170** erbracht werden. **170** wurde anschließend durch Oxidation zu Triol **171** und nach darauf folgender Demethylierung zum gewünschten Hexaol **172** umgesetzt (Schema 33). **172** ließ sich ebenfalls per Röntgenstrukturanalyse untersuchen, nachdem geeignete Kristalle durch Überschichten einer Dichlormethan-Lösung an **172** mit Wasser erhalten wurden (Abbildung 60). In der resultierenden Festkörperstruktur finden sich drei Moleküle Kristallwasser pro Hexaol, welche über Wasserstoffbrückenbindungen zu den Hydroxylfunktionen von **172** die kristalline Packung bestimmen.

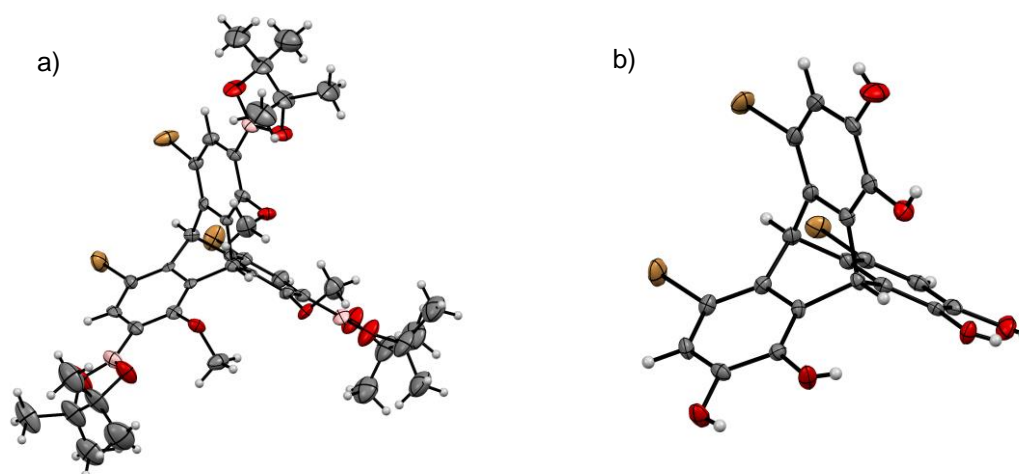


Abbildung 60: Festkörperstrukturen der Moleküle **170** (a) und **172** (b) als ORTEP-Darstellungen mit thermischen Ellipsoiden 50%-iger Wahrscheinlichkeit. Farben: Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot; Bor: rosa; Brom: braun; Wasserstoff: weiß

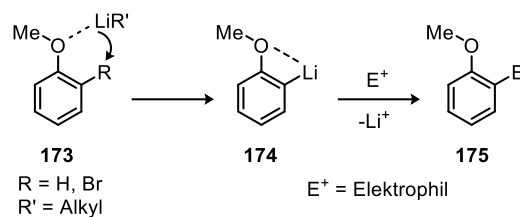


Abbildung 59: Vereinfachte mechanistische Betrachtung einer DOM-Reaktion.

3.4.2 Herstellung von 1,4-Phenyldiboronsäuren mit variierender Fluorsubstitution

Verschiedene Phenyl-1,4-diboronsäuren, wie die kommerziell erhältliche Diboronsäure **32**, stellen potentielle Reaktionspartner für Hexaol **172** dar (Abbildung 61). Das Einführen von Fluoratomen in verschiedenen Substitutionsmustern könnte hierbei die elektronischen Eigenschaften der Käfigverbindungen verändern, ohne die Käfiggeometrie zu beeinträchtigen.

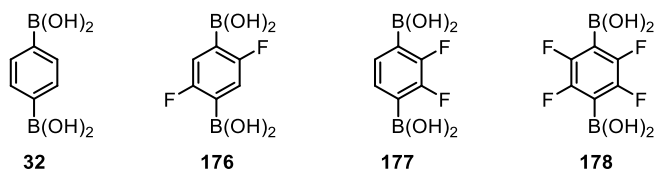
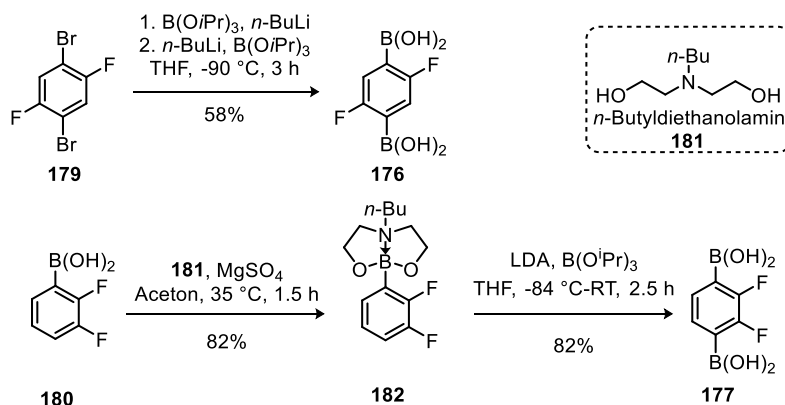


Abbildung 61: Verschiedene 1,4-Phenyldiboronsäuren als potentielle molekulare Bausteine für Käfigsynthesen.

Zusätzlich zu **32** konnten die *para*-Difluordiboronsäure **176**, sowie ihr *ortho*-substituiertes Regioisomer **177** nach literaturbekannten Vorschriften hergestellt werden (Schema 34).^[331] **176** ließ sich durch eine doppelte Halogen-Lithium-Austausch-Borylierungskaskade in 58% aus Dibromdifluorbenzol **179** gewinnen (Schema 34, oben).^[331] Die Synthese der *ortho*-Difluorboronsäure **177** bedarf der Schützung der kommerziell erhältlichen 2,3-Difluorphenylboronsäure **180** mit *n*-Butyldiethanolamin **181**, gefolgt von einer Borylierung und anschließender Hydrolyse und wurde in 67% Ausbeute über zwei Stufen (82% je Stufe) verwirklicht (Schema 34, unten).^[332]



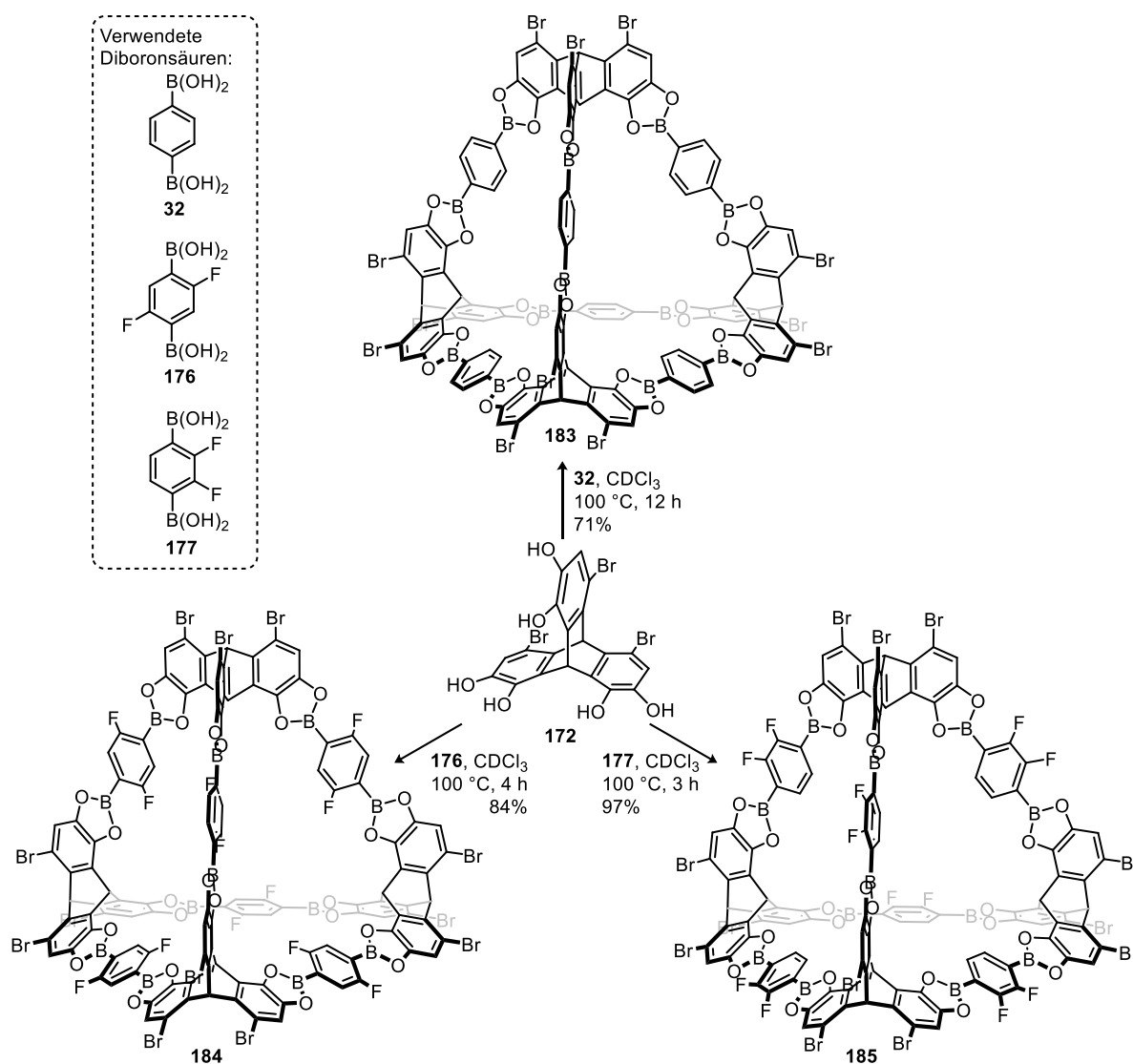
Schema 34: Herstellung der Difluorphenyldiboronsäuren **176** und **177** nach literaturbekannten Methoden.^[331-332]

Während Versuchen zur Herstellung der Tetrafluordiboronsäure **178** belegten ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen zwar deren Bildung nach einer literaturbeschriebenen Synthesevorschrift,^[331] jedoch erwies sich **178** als zu instabil, um in Reinform isoliert und als Käfigbaustein eingesetzt zu werden. Diese Beobachtung bezüglich der Instabilität steht im Einklang mit diversen Studien über die Stabilität von Fluor-substituierten Boronsäuren.^[333]

3.4.3 Synthese und Charakterisierung der tetraedrischen [4+6]-Boronesterkäfigen

Die Diboronsäuren **32**, **176** und **177** wurden mit Triptycenhexaol **172** in [4+6]-Kondensationsreaktionen zu den Käfigverbindungen **183**, **184** und **185** umgesetzt. Die Reaktionen erfolgten nach analogen Reaktionsbedingungen wie die der von Zhang *et al.* beschriebenen [8+12]-Boronsäureesterkäfigverbindungen (Chloroform, 100 °C, 12-16 h).^[140,203c]

Die Käfigverbindungen **183-185** verhalten sich dabei ähnlich wie die erwähnten [8+12]-Käfigverbindungen. Man erhält in Chloroform gut lösliche Produkte, die bei Überführung in die feste Phase nicht wieder zersetzungsfrei zu lösen sind. Zur Analyse der Käfigverbindungen per NMR-spektroskopischen Methoden wurden die Synthesen demzufolge direkt in deuteriertem Chloroform durchgeführt und die unbehandelten Reaktionslösungen analysiert.



Schema 35: Herstellung der tetraedrischen Käfigverbindungen **183-185** aus Triptycenhexaol **172** durch Kondensation mit den 1,4-Phenyldiboronsäuren **32**, **176** und **177**.

Abbildung 62 zeigt die erhaltenen ^1H -NMR-Spektren der Käfigverbindungen **183-185**. Aufgrund schlechter Löslichkeiten lassen sich weder von Triptycenhexaol **172**, noch von den eingesetzten Phenyldiboronsäuren ^1H -NMR-Spektren in deuteriertem Chloroform aufnehmen und zum spektroskopischen Vergleich heranziehen. Die (nach Filtration) direkt analysierten Reaktionsmischungen der Käfigsynthesen liefern klar definierte Signale im Bereich von $\delta = 7.0$ - 8.5 ppm, die mit der Struktur der jeweiligen Käfigverbindung im Einklang stehen (Abbildung 62). Im nicht dargestellten Bereich der Spektren finden sich keine Indikationen für mögliche Nebenprodukte oder Verunreinigungen (siehe Spektrenanhang). Für Käfigverbindung **183** ist das Singulett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 8.42$ ppm Proton H^a zuzuordnen (Abbildung 62a).

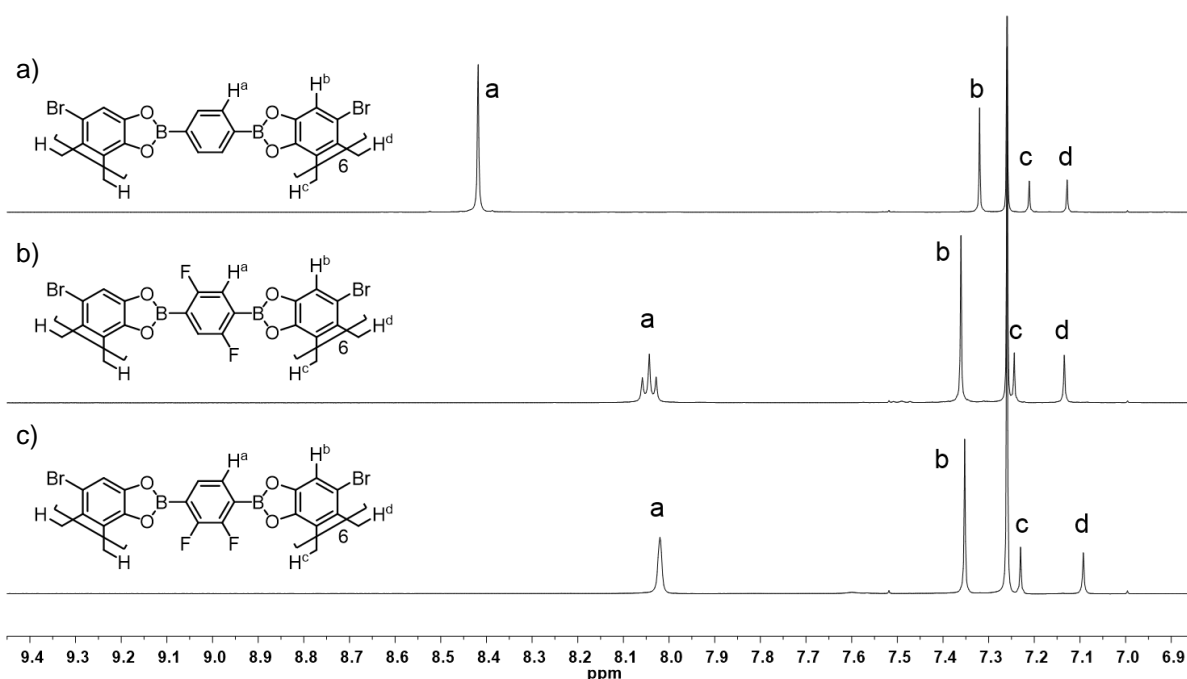


Abbildung 62: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren der Käfigverbindungen **183** (a), **184** (b) und **185** (c) in CDCl_3 (400 MHz) mit Zuordnung der Signale zu den jeweiligen Protonen.

Die analogen Protonen H^a der fluorierten Käfigverbindungen **184** und **185** erscheinen als formales Triplet mit $\delta = 8.04$ ppm (**184**, $J = 6.1$ Hz, Abbildung 62b) und breites Singulett (**185**, $\delta = 8.02$ ppm, Abbildung 62c) hochfeldverschoben im Vergleich zu **183**. Die Signale der Protonen der Triptycenuntereinheiten (**183**: $\delta = 7.32$ ppm; **184**: $\delta = 7.36$ ppm; **185**: $\delta = 7.35$ ppm), sowie der ins Käfiginnere (**183**: $\delta = 7.21$ ppm; **184**: $\delta = 7.22$ ppm; **185**: $\delta = 7.23$ ppm) und Käfigäußere (**183**: $\delta = 7.13$ ppm; **184**: $\delta = 7.13$ ppm; **185**: $\delta = 7.09$ ppm) zeigenden Brückenkopfprotonen erfahren unabhängig von der eingesetzten Diboronsäure vergleichbare chemische Verschiebungen.

In ^{19}F -NMR-Spektren der zwölfmal Fluor-substituierten Käfige **184** und **185** lässt sich je ein Singulett erkennen (**184**: $\delta = -107.5$ ppm; **185**: $\delta = -126.1$ ppm, siehe Spektrenanhang).

Da sich ^1H -NMR-Spektren von hypothetischen [2+3]-, [4+6]-, oder [8+12]-Kondensaten nicht in

den realtiven Integralverhältnissen und nur marginal in den chemischen Verschiebungen unterscheiden sollten, müssen weitere Analysemethoden herangezogen werden, um die Identität der entsprechenden Käfigverbindungen zu bestätigen. Zudem muss die mögliche Bildung catenierter Strukturen untersucht werden.^[203c,334] Massenspektrometrische Untersuchungen der hergestellten Käfigverbindungen ergaben starke Fragmentierungen und waren aufgrund dessen nicht aussagekräftig.

Durch die DOSY-NMR-Spektroskopie (aus dem Englischen: *diffusion-ordered spectroscopy*) können die Diffusionskoeffizienten D der Käfigverbindungen ermittelt werden, um daraus über die Stokes-Einstein-Gleichung 51 die hydrodynamischen Radien r_h der Moleküle bei einer Temperatur T zu berechnen.^[335]

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_h} \quad (51)$$

Hierbei steht k_B für Boltzmann-Konstante und η für die Viskosität des verwendeten Lösungsmittels. Da auf diesem Wege streng genommen nur volle Kugeln (ohne Hohlräume oder Öffnungen) hinreichend beschrieben werden, wurden semiempirische Modifikationen der Stokes-Einstein-Gleichung entwickelt, um sogenannte Formfaktoren zu berücksichtigen.^[336] Eine gängige Methode ist hierbei die in Gleichung 52 dargestellte Methode nach Chen und Chen.^[337]

$$D = \frac{k_B T}{\left(\frac{6}{1 + 0.695 \left(\frac{r_{\text{Solv}}}{r_h} \right)^{2.234}} \right) \pi \eta r_h} \quad (52)$$

Wobei r_{Solv} den hydrodynamischen Radius des jeweiligen Lösungsmittels beschreibt.

Untersuchungen der Käfigverbindungen mittels DOSY-NMR zeigen in allen drei Fällen definierte Signalspuren, die eindeutig den Signalen der jeweiligen Käfigverbindung zugeordnet werden können (Abbildung 63). Über die ermittelten Diffusionskoeffizienten von $D = 3.95 \cdot 10^{-10} - 4.56 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, lassen sich die hydrodynamischen Radii der Käfigverbindungen als $r_h = 0.89 - 1.01 \text{ nm}$ berechnen (Abbildung 63a). PM6-optimierte Modelle der Käfigverbindungen mit hypothetischen Kugeln, deren Zentren in den räumlichen Zentren der über die Tritpycenbrückenkopfatome aufgespannten Tetraeder liegen und deren Radien den berechneten hydrodynamischen Radien entsprechen, liefern für alle drei Verbindungen gute Übereinstimmungen zwischen ermitteltem Radius und Molekülgröße (Abbildung 63b, d und e). Kleinere oder größere mögliche Kondensationsprodukte, sowie die Bildung von Catenanen können dadurch ausgeschlossen werden

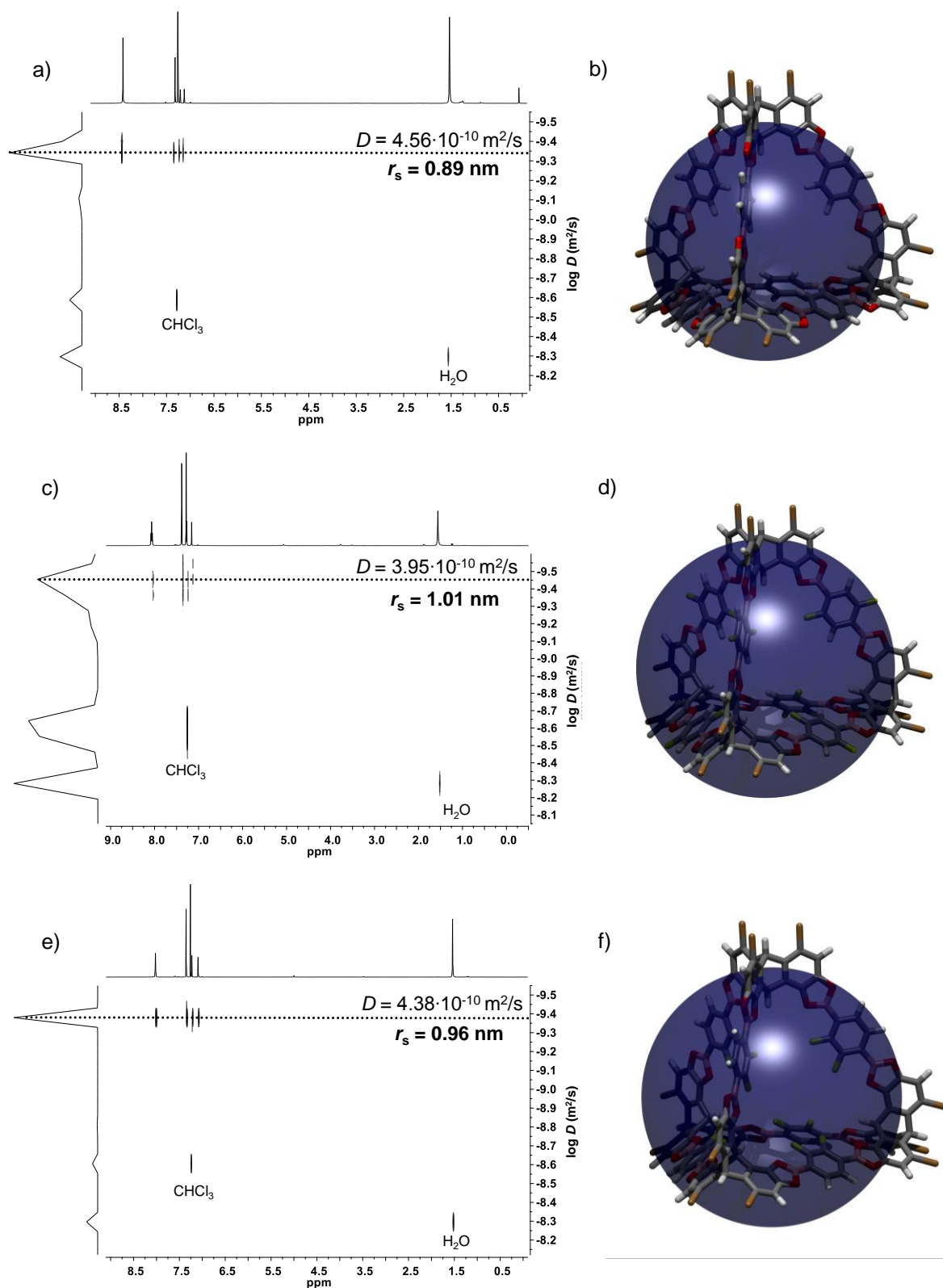


Abbildung 63: DOSY-NMR-Spektren der Käfigverbindungen **183** (a), **184** (c) und **185** (e) in CDCl_3 (400 MHz, 400 MHz), sowie PM6-optimierte Strukturen als Stabmodell (b, d, f) mit zentrierten hypothetischen Kugeln (blau) deren Radien der jeweiligen ermittelten hydrodynamischen Radien entsprechen. Farben: Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot; Bor: rosa; Fluor: zitronengelb; Brom: braun; Wasserstoff: weiß.

3.4.4 Festkörperstrukturen zweier tetraedrischer Käfigverbindungen

Durch Gasphasendiffusion von *n*-Pentan bzw. *n*-Hexan in gesättigte Lösungen der Käfigverbindungen **183** und **185** in deuteriertem Chloroform konnten Kristalle geeigneter Qualität für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. **183** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$ und die zwölffach fluorierte Käfigverbindung **185** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 4$. Die Restelextronendichte der Lösungsmittelmoleküle in den Käfigkavitäten wurde aufgrund der nicht vollständigen Modellierbarkeit durch die SQUEEZE-Routinefunktion in Platon entfernt und entspricht 16 Molekülen Chloroform (**183**) bzw. neun Molekülen Chloroform und zwei Molekülen Hexan (**185**).

Abbildung 64 zeigt die erhaltenen Festkörperstrukturen im Vergleich. Über das durch Gleichung (53) definierte Volumen eines Tetraeders lässt näherungsweise die jeweilige Käfigkavität berechnen.

$$V_T = \frac{d^3}{6\sqrt{2}} \quad (53)$$

Hierbei wurden die Distanz d der zum Käfiginneren zeigenden Triptycenbrückenkopfprotonen für die Berechnungen herangezogen. Auf diese Weise ergeben sich Volumina von $V = 184 \text{ \AA}^3$ (**183**) bzw. $V = 179 \text{ \AA}^3$ (**185**) bei vergleichbaren Abständen d (**183**: $d = 11.4\text{-}11.7 \text{ \AA}$; **185**: $d = 11.5 \text{ \AA}$).³²

In der Festkörperstruktur von **185** fand sich für 68% der Elektronendichte die in Abbildung 64f gezeigte Konformation mit drei nach innen und drei nach außen stehenden *ortho*-Difluorphenyleinheiten. Über eine genaue Analyse der Elektronendichten an diesen Untereinheiten konnte ermittelt werden, dass immer mindestens drei, jedoch nie alle sechs *ortho*-Difluorsubstrukturen ins Käfiginnere zeigen. Die Konformation an dieser Position ist womöglich von Wechselwirkungen zu eingeschlossenen Lösungsmittelmolekülen beeinflusst, was jedoch aufgrund deren nicht-Modellierbarkeit nicht weiter analysierbar ist.

Die kristallinen Packungen sind in beiden Fällen von π - π -Stapelungen sowie Wechselwirkungen der Halogensubstituenten zu unterschiedlichen Partnern bestimmt. So finden sich in beiden Strukturen π - π -Stapelungen der aromatischen Systeme mit Abständen von $d_{\pi-\pi} = 3.38 \text{ \AA}$ (**183**) bzw. $d_{\pi-\pi} = 3.33 \text{ \AA}$ (**185**) (Abbildung 64b und g). Zusätzlich werden C-Br \cdots B-Distanzen von $d_{\text{C-Br}\cdots\text{B}} = 3.37 \text{ \AA}$ (**183**) und $d_{\text{C-Br}\cdots\text{B}} = 3.99 \text{ \AA}$ (**185**) ersichtlich, die über die entsprechenden C-Br \cdots B-Winkel nahe 90° (**183**: $\angle_{\text{C-Br}\cdots\text{B}} = 96.0^\circ$, **185**: $\angle_{\text{C-Br}\cdots\text{B}} = 93.7^\circ$) als Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung zwischen den freien Elektronen der Bromatome und des vakanten p-Orbitals des Bors interpretiert werden könnten. Mit $d_{\text{C-Br}\cdots\text{B}} = 3.99 \text{ \AA}$ erweist sich diese Anordnung für **185** jedoch als deutlich länger im Vergleich zur Summe der van-der-Waals-Radien,

³² Die Unterschiede in den Abständen d sind hierbei über packungsbedingte Verzerrungen der Käfigmoleküle zu erklären. Zur Berechnung der Volumina V wurden die gemittelten Abstände herangezogen.

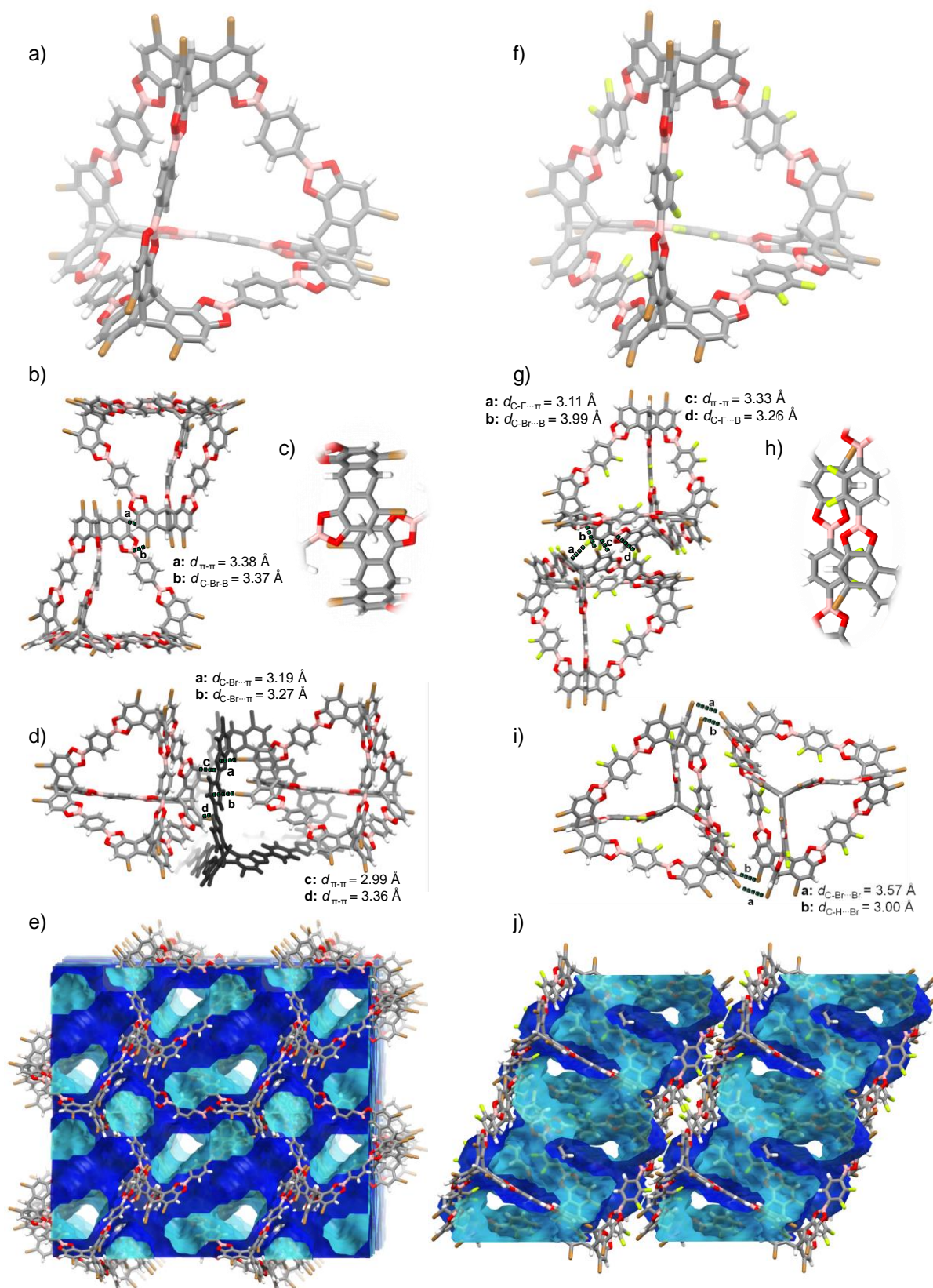


Abbildung 64: Festkörperstruktur der Käfigverbindungen **183** und **185** als Stabmodelle. a) und f) Molekülstrukturen. b), d), g) und i) Darstellungen intermolekularer Wechselwirkungen. c) und h) Detailansichten der Überlappung zweier π -Systeme. e) und j) $2 \times 2 \times 2$ Elementarzellen mit Blick entlang der kristallographischen c- bzw. a-Achsen und Kontaktflächen von Kugeln von 1.8 \AA Durchmesser. Farben: Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot; Bor: rosa; Fluor: zitronengelb; Brom: braun; Wasserstoff: weiß.

($\sum r_{\text{vdW}} = 3.65 \text{ \AA}$), wodurch attraktive Effekte als unwahrscheinlich angesehen werden können. Detaillierte Darstellungen der jeweiligen Stapelung sind Abbildung 64c und h zu entnehmen. Orthogonal der beschriebenen Anordnungen finden sich für Käfigverbindung **183** C-Br $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen mit $d_{\text{C-Br}\cdots\pi} = 3.19\text{-}3.27 \text{ \AA}$ und Winkeln von $\angle_{\text{C-Br}\cdots\pi} = 166.7\text{-}175.1^\circ$ zwischen den peripheren Bromatomen und den aromatischen Systemen (Abbildung 64d). Besonders die, über den C-Br $\cdots\pi$ -Winkel definierte, Richtung dieser Anordnungen ist als Interaktion der π -Elektronendichte des aromatischen Systems mit dem σ -Loch im Sinne einer Halogenbindung zu interpretieren.^[338] Käfig **185** weist C-Br \cdots Br-Anordnungen von $d_{\text{C-Br}\cdots\text{Br}} = 3.57 \text{ \AA}$ Länge auf (Abbildung 64i). Jedoch ist ein Winkel $\angle_{\text{C-Br}\cdots\text{Br}} = 135.8^\circ$ zwischen der C-Br-Bindung des akzeptierenden und des donierenden Bromatoms für attraktive Wechselwirkungen suboptimal und die gefundene Anordnung auf sterischen Druck zurückzuführen.

Die diskutierten Packungsmotive führen in beiden Festkörperstrukturen zur Ausbildung von Porensystemen (Abbildung 64e und j).³³ Käfigverbindung **183** besitzt eindimensionale Kanäle entlang der kristallographischen c-Achse und das fluoridierte Derviat in Richtung der kristallographischen a-Achse durchgehende Kanäle. Letztere sind mit einem schlangenartigen Porensystem in der kristallographischen bc-Ebene verbunden. In Richtung der c-Achse kommt es zu einer Unterbrechung des Porensystems. Die über die *Crystal-Voids-Methode* der Crystal-Explorer Software berechneten Oberflächen sind mit $SO_{\text{theo}} = 3037 \text{ m}^2/\text{g}$ (**183**) und $SO_{\text{theo}} = 2783 \text{ m}^2/\text{g}$ (**183**) (Isowert: 0.002 e au^{-3}) bzw. $SO_{\text{theo}} = 2235 \text{ m}^2/\text{g}$ (**185**) und $SO_{\text{theo}} = 2126 \text{ m}^2/\text{g}$ (**185**) (Isowert: 0.0003 e au^{-3}) für beide Käfigverbindungen vergleichbar. Es ist anzumerken, dass Betrachtungen der lösungsmittelzugänglichen Oberflächen sehr kleine Porenöffnungen und -durchmesser aufweisen, was für die Sorption von Gasen wie Stickstoff als ungünstig anzusehen ist.

3.4.5 Gassorptionseigenschaften der [4+6]-Boronsäureester-Tetraeder

Fluorierte poröse Materialien waren bislang mehrfach Ziel wissenschaftlicher Arbeiten^[142a,339] und konnten zum Beispiel zur Reinigung von Wasseroberflächen nach Ölkatastrophen^[340] oder der selektiven Sorption von fluoridierten Anästhetika Anwendung finden.^[341] Vergleiche fluoridierter Materialien mit isostrukturellen, nicht-fluoridierten Analoga sind jedoch die Seltenheit. Takemura *et al.* beschrieben eine diskrete organische Käfigverbindung und deren fluoridiertes Analogon und untersuchten diese auf ihr Verhalten bezüglich der Wirt-Gast-Chemie von unterschiedlichen Metallkationen.^[342]

³³ Aus Gründen der Übersicht sind in Abbildung 64e und j anstatt der lösungsmittelzugänglichen die Kontaktoberflächen dargestellt.

Tabelle 9: Stickstoffsorptionsdaten (77 K) der Käfigverbindungen **183**, **184** und **185**.

Vbg.	Methode ^[d]	Phase	SO_{BET} [m ² /g]	SO_{Langmuir} [m ² /g]	$d_{\text{Pore, max}}$ ^[a] [nm]	V_{Pore} ^[a] [cm ³ /g]	V_{Mikro} ^[b] [cm ³ /g]	S_{Mikro} ^[c] [%]
183	I	kristallin	72	87	3.79	0.167	0	0
183	II	kristallin*	511	577	1.05	0.331	0.130	60
184	I	kristallin	12	14	3.43	0.025	0	0
184	II	kristallin*	28	33	4.27	0.091	0	0
185	I	kristallin	31	37	4.59	0.083	0	0
185	II	kristallin*	60	69	1.69	0.129	0.004	11

[a] Über NLDFT-Methoden bestimmt. Kernel: N₂ auf Kohlenstoff bei 77 K (cyclindr. Poren, Gleichgewichtsmodell). [b] Über die *t*-Plot-Methode bestimmt. [c] Über die *t*-Plot-Methode bestimmt als $(SO_{\text{Mikro}}/SO_{\text{BET}}) \cdot 100$. [d] Aktivierungsmethode gemäß Kapitel III.4. Das Sterchen-Symbol markiert Proben, die nach PXRD-Untersuchungen zwar kristallinen Charakter aufweisen, jedoch deutlich weniger stark ausgeprägt als die Proben nach Aktivierung gemäß Methode I (siehe Kapitel IV 5, S. 353).

Zur Analyse der porösen Eigenschaften der Käfigverbindungen **183-185** wurden diese aus den jeweiligen Reaktionslösungen kristallisiert und die erhaltenen kristallinen Materialien mehreren Zyklen von Lösungsmittelaustauschen mit *n*-Pentan ausgesetzt (siehe Kapitel III.4; Methode I). Die Käfigverbindungen erwiesen sich mit spezifischen Oberflächen von $SO_{\text{BET}} = 12\text{-}72 \text{ m}^2/\text{g}$ als wenig porös. Die höchste ermittelte Oberfläche von $SO_{\text{BET}} = 72 \text{ m}^2/\text{g}$ besitzt hierbei die nicht-fluorierte Verbindung **183**. In allen drei Fällen zeigen sich die Stickstoffisothermen bei 77 K entsprechend des Typs II (Abbildung 65a, c, e). Dementsprechend ergeben *t*-Plot-Analysen keine mikroporösen Anteile (Tabelle 9), was sich auch an den NLDFT-Porengrößenverteilungen mit intensitätsstarken Poren von $d = 3.79 \text{ nm}$ (**183**), $d = 3.43 \text{ nm}$ (**184**) und $d = 4.59 \text{ nm}$ (**185**) widerspiegelt (Abbildung 65a, c, e, klein). Die ermittelten spezifischen Oberflächen sind somit als äußere Oberfläche der Partikel zu verstehen.

REM-Untersuchungen (Abbildung 65b, d, f), sowie pulverdiffraktometrische Analysen (siehe Anhang) bestätigen den kristallinen Charakter der hergestellten Proben.³⁴ Entsprechend der Diskussion der Kristallstrukturen im vorherigen Kapitel besitzen die untersuchten kristallinen Proben keine für Stickstoffmoleküle zugänglichen Mikroporen, was auf packungsbedingte Effekte zurückzuführen sein kann.

Durch direktes Filtrieren der Reaktionslösungen in *n*-Pentan und Aktivierungen mit flüssigem Ethan^[343] konnten Proben der tetraedrischen Käfigverbindungen für die Gassorption erhalten werden (siehe Kapitel III.4; Methode II). Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (Abbildung 66) sowie pulverdiffraktometrische Untersuchungen (siehe Anhang) belegen auch für die nach Methode II hergestellten Materialien den größtenteils kristallinen Charakter (siehe Kapitel IV.5, S. 361). Ein Vergleich der mikroskopischen Aufnahmen belegt jedoch deutliche Unterschiede in der Größe der jeweiligen Kristalle. So finden sich in den Materialien der Methode II

³⁴ Ermittelt nach den Gassorptionsmessungen.

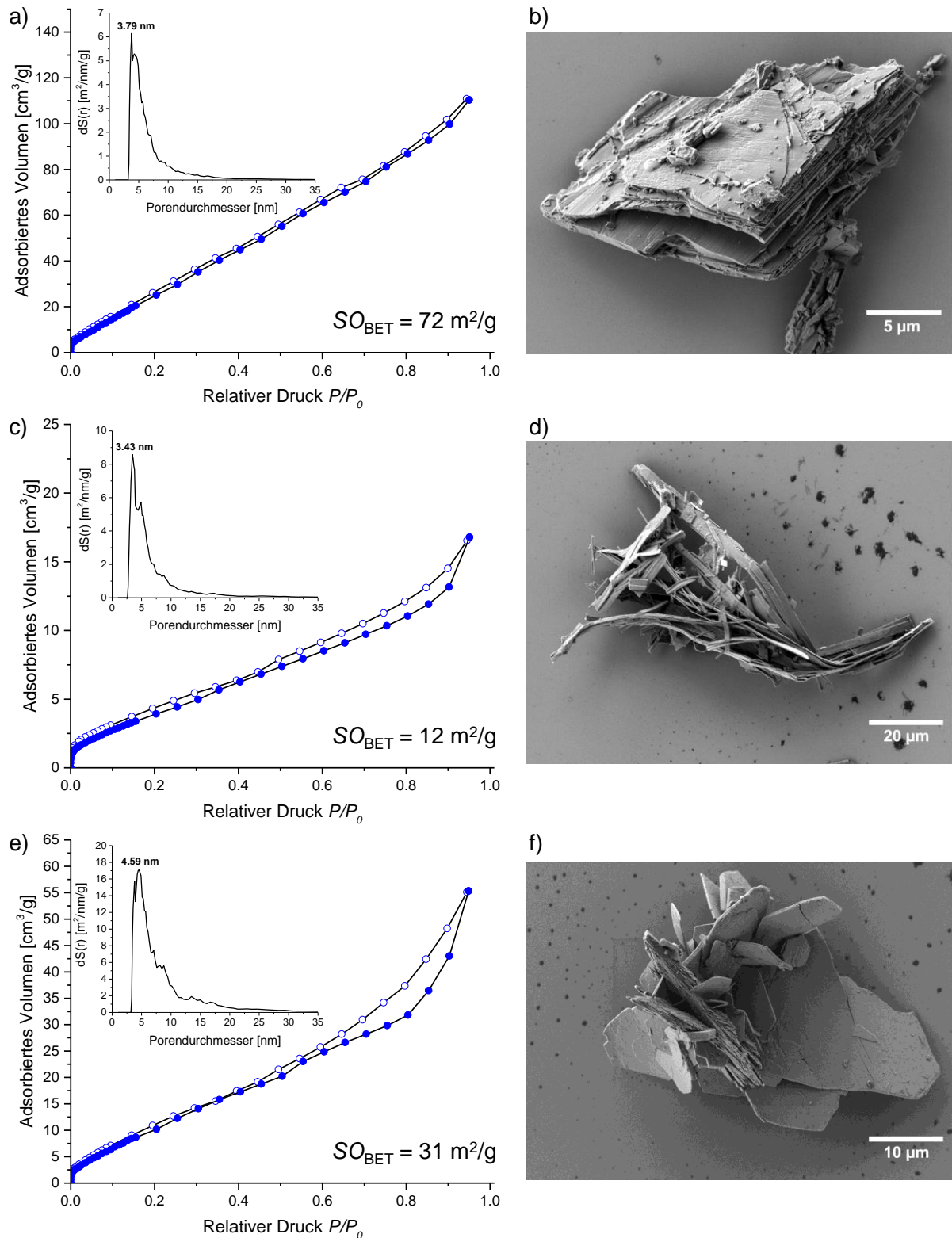


Abbildung 65: Gassorptionsisothermen sowie rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Käfigverbindungen **183** (a und b), **184** (c und d) und **185** (e und f), aktiviert nach Methode I. Für die Isothermen ist die Adsorption als volle Kreise und die Desorption als leere Kreise dargestellt. In klein sind die NLDFT-Porengrößenverteilungen dargestellt (Kernel: N₂ auf Kohlenstoff, zylindr. Poren, Gleichgewichtsmodell). Die Rasterelektronenmikroskopie Aufnahmen zeigen 4000-(b), 1000-(d), bzw. 2000-fache (f) Vergrößerungen.

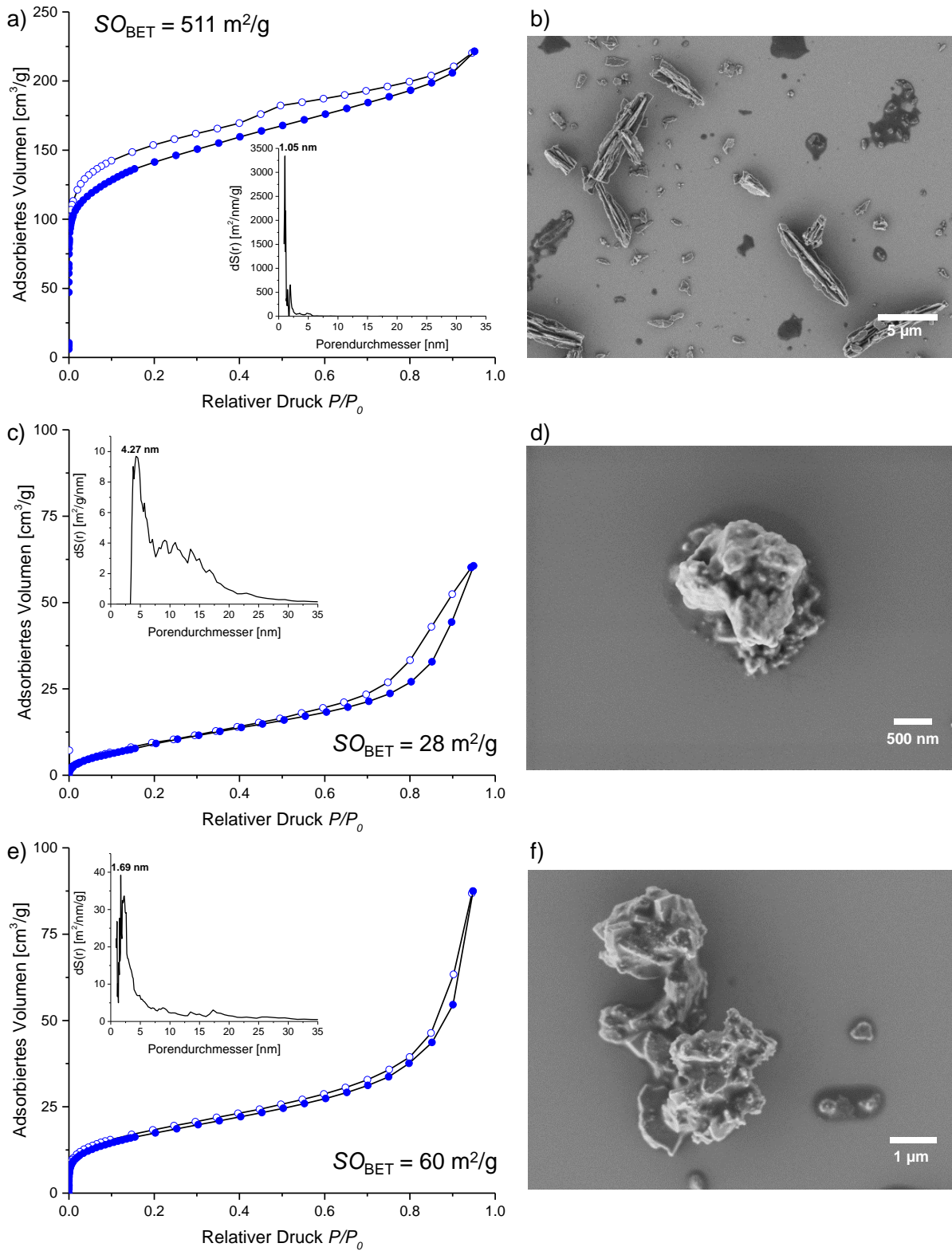


Abbildung 66: Gassorptionsisothermen sowie rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Käfigverbindungen **183** (a und b), **184** (c und d) und **185** (e und f), aktiviert nach Methode II. Für die Isothermen ist die Adsorption als volle Kreise und die Desorption als leere Kreise dargestellt. In klein sind die NLDFT-Porengrößenverteilungen dargestellt (Kernel: N₂ auf Kohlenstoff, zylindr. Poren, Gleichgewichtsmodell)

wenige Strukturen mit Kantenlängen $> 5 \mu\text{m}$ (einzig für Käfigverbindung **183** zu erkennen, Abbildung 66b) und meist Partikel mit Kantenlängen $< 1 \mu\text{m}$ (vgl. Abbildung 66d und f), während die kristallisierten Materialien Kantenlängen von 20-100 μm besitzen (Abbildung 65).

Käfigverbindung **183** besitzt nach der Behandlung gemäß Methode II eine um das Siebenfache höhere Oberfläche von $SO_{\text{BET}} = 511 \text{ m}^2/\text{g}$ (Tabelle 9). Die Analyse der zugrunde liegenden Typ-I-Isotherme mittels NLDFT ergibt eine enge Porengrößenverteilung mit einer definierten Pore mit $d = 1.05 \text{ nm}$ (Abbildung 66a) und einen 60%-igen Mikroporenanteil (Tabelle 9). Die spezifischen Oberflächen sowie die Porenvolumina der fluorierten Käfigverbindungen **184** und **185** erwiesen sich nach Aktivierungsmethode II nur als marginal größer im Vergleich zu Methode I (Tabelle 9). Die Analyse der Porengrößen ergibt für Käfigverbindung **185** einen zuvor nicht vorhandenen Anteil an Mikroporen (11%) mit einem Durchmesser von $d = 1.67 \text{ nm}$ (Abbildung 66c).

Zusammenfassend ist zu erkennen, dass die Käfigverbindungen (besonders **183**) eine hohe Abhängigkeit der gefundenen spezifischen Oberflächen von der Art der eingesetzten Boronsäure, sowie der Aktivierungs- bzw. Isolierungsmethode zeigen. Ein ähnliches Verhalten bezüglich der Aktivierungsmethode wurde bereits für [4+4]-Iminkäfige gefunden.^[343] Käfigverbindung **183** besitzt mit $SO_{\text{BET}} = 511 \text{ m}^2/\text{g}$ eine vergleichbare spezifische Oberfläche wie diese [4+4]-Käfige ($SO_{\text{BET}} = 443 \text{ m}^2/\text{g}$) und ähnlich große Käfigverbindungen, wie die von Cooper ($SO_{\text{BET}} = 550 \text{ m}^2/\text{g}$).^[182] Die niedrigen Oberflächen und veränderten Porenstrukturen der fluorierten Käfigverbindungen **184** und **185** belegen zudem den Einfluss Fluorsubstituenten auf die intermolekularen Anordnungen und die resultierenden Gassorptionseigenschaften.

3.4.6 Zusammenfassung

Die Bromierung der untrennbaren Trimethoxytriptycene **86** und **87** führte zu hexabromierten Triptycenderivaten, die gut separierbar sind und deren C_3 -symmetrisches Isomer **168** in drei Stufen zu Hexaol **172** umgesetzt werden konnte.

172 konnte erfolgreich als molekularer Baustein für eine Serie an [4+6]-Boronsäureesterkäfigen eingesetzt werden, deren Struktur durch DOSY-Experimente sowie in zwei Fällen mittels Festkörperstrukturen bestätigt werden konnte. Die Käfigverbindungen erwiesen sich als nicht porös nach der Kristallisation. Die nicht-fluorierte Käfigverbindung **183** zeigte nach einer Änderung der Aktivierungsstrategie eine spezifische Oberfläche von $SO_{\text{BET}} = 511 \text{ m}^2/\text{g}$, was **183** zu Untersuchungen bezüglich der Sorption anderer Gase qualifiziert. Die geringen spezifischen Oberflächen der fluorierten Käfigverbindungen beweisen, dass isostrukturelle Käfigverbindungen mit geringfügig veränderten Substitutionsmustern enorme Unterschiede in den Gassorptionseigenschaften aufweisen können.

3.5 Triptycen-basierte Salphen-Materialien

Salene^[344] (**186**) und Salphene^[345] (**187**) sind organische Komplexliganden, die durch die Reaktion zweier Äquivalente eines *Salicylaldehyds* und einem Äquivalent *Ethylen-* bzw. *Phenylendiamin* herstellbar sind (Abbildung 67). Beide Ligandenklassen besitzen quadratisch planare N_2O_2 -Anordnungen. Seit der Entdeckung des ersten Liganden mit einer solchen Grundstruktur (**188** in Abbildung 67) und dessen Kupferkomplex im Jahr 1889, dauerte es weitere hundert Jahre, bis diese Klassen erneut in den Fokus der Wissenschaft rückten.^[346] In den frühen 1990er Jahren zeigten Jacobsen^[347] und Katsuki^[348] in unabhängigen Arbeiten das Potential chiraler Mangan(III)-Salenkomplexe (z. B. Komplex **189** in Abbildung 67) in der enantioselektiven Epoxidierung unfunctionalisierter Olefine.^[349]

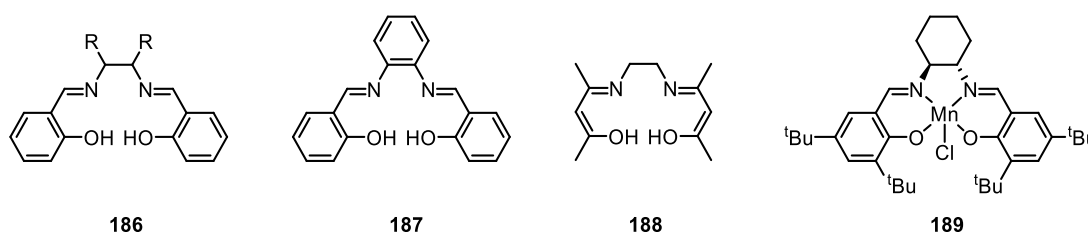


Abbildung 67: Grundstrukturen der Salen- (**186**) und Salphenkomplexe (**187**), Struktur des ersten Liganden dieser Klasse (**188**) sowie eines Komplexes zur asymmetrischen Epoxidierung nach Jacobsen (**189**).

Seit diesen Entdeckungen erwiesen sich Salenkomplexe als potente Katalysatoren in einer Vielzahl von Umsetzungen wie Hydroxylierungen,^[350] Cyclopropanierungen,^[351] verschiedenen Oxidationen^[352] sowie weiteren Transformationen.^[344a]

Salphenkomplexe sind durch das Fehlen chiraler Zentren ungeeignet für die asymmetrische Katalyse, finden aber beispielsweise bei diversen katalytischen Polymerisationen^[345a,353] oder der Fixierung von Kohlenstoffdioxid in cyclischen Carbonaten^[354] Verwendung. Hier sind besonders Lewis-saure Zink-Salphenkomplexe von Bedeutung.^[355]

Unter DCC Bedingungen waren Salphenmakromoleküle beachtlicher Größe und Symmetrie zugänglich.^[356] In Abbildung 68 sind die Grundstrukturen der [3+3]- bzw. [6+6]-Makrozyklen **190** und **191** von Nabeshima und Akine^[357] sowie MacLachlan^[358] dargestellt. Diese konnten in Ausbeuten von bis zu 91% erhalten und im Falle des [3+3]-Makrozyklus für die Komplexbildung diverser Metalle (Zn^{2+} , $Mn^{2+/3+}$, Ni^{2+} , Cu^{2+} , $Co^{2+/3+}$, Cd^{2+}) verwendet werden.^[359] Für Zink- und Cadmium-haltige Derivate wurde die Bildung von M_7 -Addukten beobachtet, welche die Form von Metallkavitäten annehmen und in der Lage sind, C_{60} zu binden.^[360]

Neben weiterer [2+2]-^[361] und [3+3]-Makrozyklen^[362] konnten auch dreidimensionale käfigartige Moleküle mit Salphenuntereinheiten hergestellt werden. Akine und Nabeshima synthetisierten aus den dreifachen Salicylaldehyden **192** und **193** und *ortho*-Phenylendiamin **194** die [2+3]-Käfigliganden **195** und **196** und erzielten in beiden Fällen gute bis sehr gute Ausbeuten

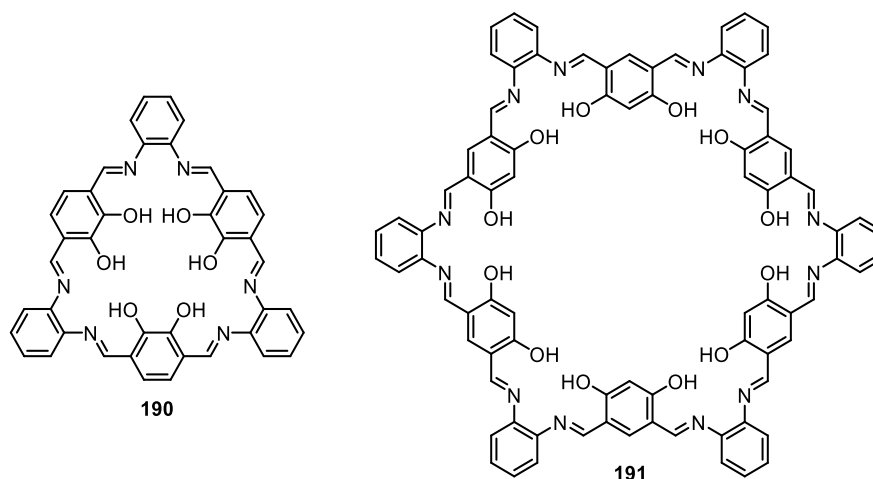
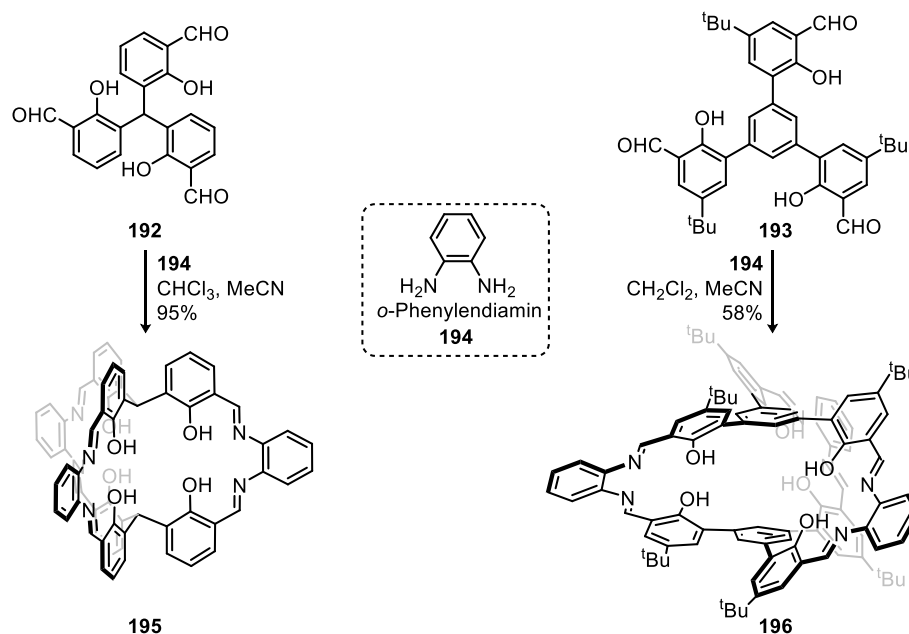


Abbildung 68: Grundstrukturen der [3+3]- und [6+6]-Makrozyklen **190** und **191**.^[357-358]

(bis zu 95%; siehe Schema 36).^[363] Ligand **195** wurde dreifach metalliert und der entstandene trinukleare Zinkkomplex zeigte sich in der Lage, die Kationen von Alkalimetallen (Na^+ , K^+ , Rb^+ und Cs^+) zu erkennen.^[363a] Die Forscher postulierten einen synergistischen Effekt zweier Metallzentren beim Binden eines Gastes in der Kavität des Komplexes.



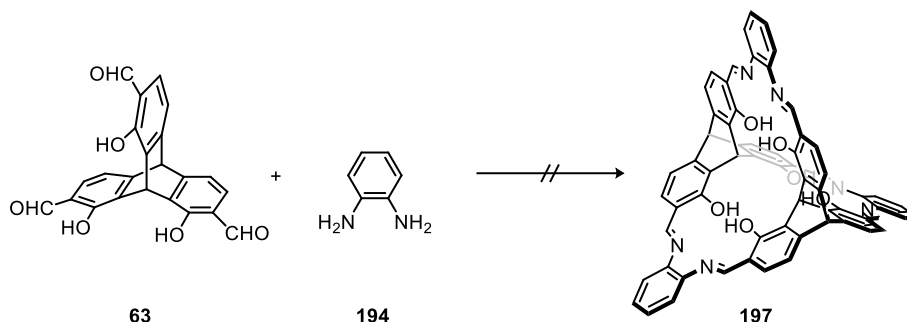
Schema 36: Herstellung der käfigartigen Liganden **195** und **196** nach Nabeshima und Akine.^[363]

Ligand **196** und ein Methoxy-substituiertes Analogon konnten zu dreifachen Nickelkomplexen umgesetzt werden.^[363b] Ein Derivat zeigte hohe Bindungsaffinitäten gegenüber Guanidinium-Ionen und die Inversion der axialen Chiralität konnte durch Zugabe chiraler Gäste gehindert und so ein Isomer angereichert werden. Des Weiteren konnten die Öffnungen eines käfigartigen Cobalt-Komplexes des Ligands **196** durch die Substitution der axialen Koordinationsstellen der Cobalt(III)-Zentren geschlossen werden, was zu einer Cäsium-selektiven molekularen Kapsel führte.^[364]

3.5.1 Trinukleare [2+3]-Salphenkomplexe

3.5.1.1 Synthese trinuklearer [2+3]-Salphenkomplexe

Durch die sechsfache Schiff'sche Basenkondensation von Trissalicylaldehyd **63** und *ortho*-Phenylendiamin (**194**) sollte der Triptycen-basierte Käfigligand **197** hergestellt werden, welcher dem diskutierten Liganden **195** strukturell ähnelt (Schema 37).



Schema 37: Angedachte Synthese des Ligands **197**.

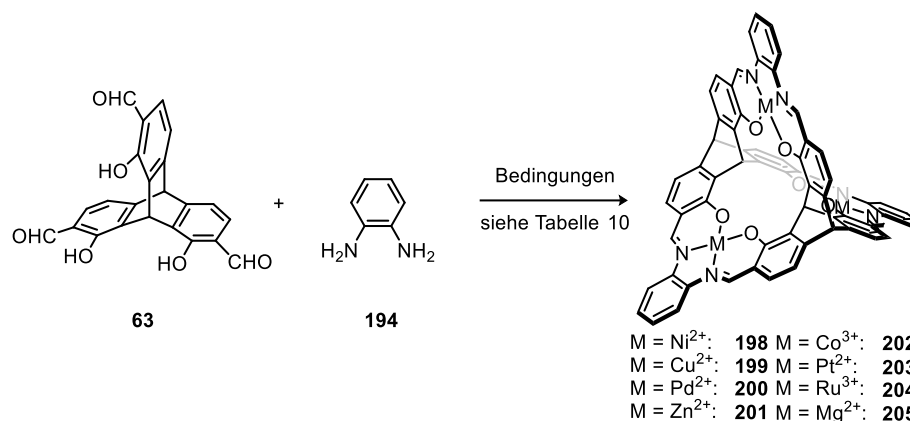
Versuche, Käfigverbindung **197** in verschiedenen Lösungsmitteln^[362a,363] bei unterschiedlichen Temperaturen³⁵ herzustellen, schlugen fehl und massenspektrometrische Untersuchungen zeigten stets Gemische aus verschiedenen Kondensationsprodukten. In einigen Fällen wurden zudem *m/z*-Verhältnisse gefunden, die Benzimidazolstrukturen zuzuordnen waren. Solche Nebenprodukte wurden bereits mehrfach bei der Synthese von Salphenliganden beobachtet.^[361a,365]

Da die Versuchsreihe nicht zur selektiven Bildung des Liganden **197** führte und die erhaltenen Gemische nicht aufzureinigen waren, wurden Eintopf-Synthesen zu den jeweiligen Metallkomplexen untersucht. Dabei kann es zur Vorkomplexierung oder Templateffekten kommen, was bereits bei der Herstellung mehrerer multinuklearer Salphenkomplexe zum Erfolg führte.^[147a,212d,361a,366] Hierzu wurden Trissalicylaldehyd **63**, *ortho*-Phenylendiamin (**194**) und das jeweilige Metallsalz nach Schema 38 in einem stöchiometrischen 1:1.5:1.5-Verhältnis zur Reaktion gebracht (für Details siehe Tabelle 10 und experimenteller Teil). Reaktionen mit überschüssigem Metallsalz führten im Fall von Nickel, Kupfer und Palladium zur Bildung der jeweiligen Metall(0)-Spezies und waren somit zu vermeiden.³⁶

Zinksalphenkomplexe besitzen allgemein einen zusätzlichen axialen Liganden zur N_2O_2 -Bindungstasche und nehmen somit eine quadratisch pyramidale Geometrie ein.^[355b] Rutheniumsalphene finden sich meist mit zwei axialen Liganden in einer daraus resultierenden oktaedrischen Geometrie.^[367] Aus diesem Grund wurden den Reaktionen zu diesen Komplexen Pyridin zugesetzt, um die axialen Koordinationsstellen gezielt abzusättigen.

³⁵ MeCN, EtOH, CHCl₃, DMF, sowie diverse Gemische der genannten Lösungsmittel wurden bei 80-120 °C untersucht.

³⁶ In diesen Fällen konnten unlösliche Feststoffe isoliert werden, die bei Untersuchungen mittels Stabmagneten eindeutig magnetisierbar waren und so als Metall(0)-Spezies identifiziert wurden.



Schema 38: Herstellung trinuklearer Salphenkomplexe mit unterschiedlichen Metallzentren. Reaktionsbedingungen und Ausbeuten sind Tabelle 10 zu entnehmen. Die Komplexe sind ohne mögliche axiale Liganden gezeigt.

Laut Literatur zeigten sich Cobaltsalphen als stark oxidationsempfindlich und wurden selten in Oxidationsstufe +2 isoliert. Meist wurden diese *in-situ* zum korrespondierenden Cobalt(III)-Salphen oxidiert.^[368] Während Cobalt(II)-Salphen die von Salphenliganden präferierte quadratisch planare Geometrie einnehmen, besitzen Cobalt(III)-Salphen eine oktaedrische Geometrie.^[368a] Auch hier wurde zur koordinativen Absättigung Pyridin beigegeben. Die aus Metall³⁺-Zentren und, in deprotonierter Form zweifach negativ geladenen Liganden, resultierende positive Ladung des Komplexes sollten durch die Zugabe von Natriumtetrafluoroborat mit Tetrafluoroboratanionen als Gegenionen ausgeglichen werden.

Die trinuklearen Nickel-, Kupfer- und Zinkkomplexe **198**, **199** und **200** konnten in Ausbeuten von 57 bis 64% isoliert werden. Palladiumkomplex **201** musste mehrfach kristallisiert werden und wurde in 22% Ausbeute mit etwa 11% Verunreinigung erhalten (siehe Diskussion der NMR-Spektren). Die Cobalt-, Platin- und Magnesiumkomplexe **202**, **203** und **204** konnten massenspektrometrisch nachgewiesen, jedoch nicht in Reinform isoliert werden (siehe unten).

Tabelle 10: Reaktionsbedingungen der Synthesen der trinuklearen Komplexe nach Schema 38.

Eintrag	Metallquelle	LM ^[a]	Additiv	Temp [°C]	Zeit [h]	Ausbeute [%]
1	Ni(OAc) ₂ ·4 H ₂ O	DMF	-	100	16	61 ^[b]
2	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O	DMF	-	100	16	57 ^[b]
3	Pd(OAc) ₂	DMF	-	100	16	32 ^{[b][c]}
4	Zn(OAc) ₂ ·2 H ₂ O	EtOH	Pyridin	120	16	64
5	Co(OAc) ₂ ·4 H ₂ O	DMF	Pyridin, NaBF ₄	100	16	0
6	PtCl ₂ DMSO ₂	DMF	NaOAc	100	16	0
7	RuCl ₃ ·x H ₂ O	DMF	Pyridin	120	16	0
8	Mg(OAc) ₂ ·4 H ₂ O	THF/EtOH	-	120	16	0

[a] Die Reaktionen wurden in Konzentrationen von $c = 0.01\text{-}0.02$ M durchgeführt. [b] Ausbeute nach Kristallisation. [c] Enthält laut ¹H-NMR-Spektroskopie 11% Verunreinigung von Binuklearen [2+3]-Komplexen.

Eine Analyse der Rohsubstanz der Reaktion zum Rutheniumkomplex **204** lieferte weder per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, noch durch MALDI-Massenspektrometrie Indizien auf die erfolgreiche Synthese des trinuklearen Komplexes. Aus der nicht zur vollständigen Trocknung evaporierten Rohsubstanz bildeten sich blutrote Kristalle, die nach Untersuchungen mittels Röntgenstrukturanalyse die in Abbildung 69 dargestellte Festkörperstruktur des *mer*-Trichloridotripyridinoruthenium(III) **206** ergaben.

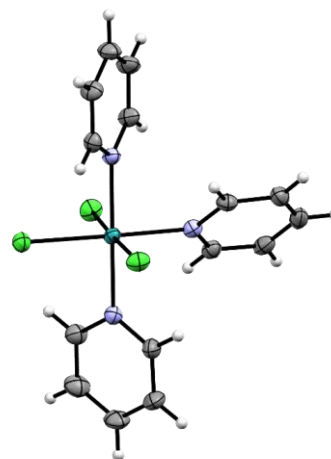


Abbildung 69: Festkörperstruktur des Nebenprodukts **206** in ORTEP-Darstellung mit thermischen Ellipsoiden 50%-iger Wahrscheinlichkeit. Farben: Kohlenstoff: grau; Stickstoff: blau; Chlor: grün; Ruthenium: aquamarin.

In Abbildung 70 sind Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der isolierten Nickel-, Palladium- und Zinkkomplexe **198**, **200** und **201** gezeigt. Die hohe Symmetrie der Komplexe (C_{3v}) lässt sich an der geringen Anzahl der Signale erkennen. Die Iminprotonen H^c erscheinen jeweils als Singulett mit chemischen Verschiebungen von $\delta = 8.86$ (**198**), 9.20 (**200**), bzw. 9.36 ppm (**201**). Der Einfluss der Metallzentren auf die Elektronendichte der Liganden wird besonders an den chemischen Verschiebungen der in das Komplexinnere zeigenden Brückenkopffprotonen H^g sichtbar und variiert von $\delta = 7.78$ ppm (**198**)

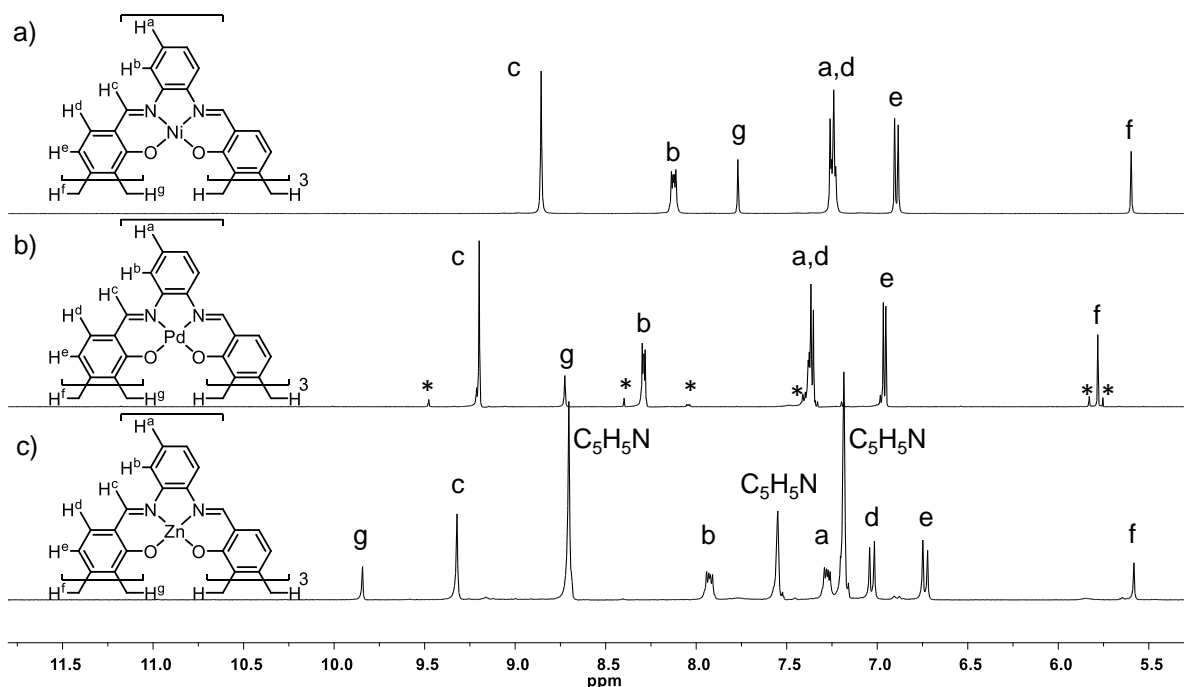


Abbildung 70: Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe **198** (a, $\text{DMSO-}d_6$, 400 MHz), **200** (b, $\text{DMSO-}d_6$, 600 MHz) und **201** (c, $\text{Pyridin-}d_5$, 300 MHz) mit Zuordnung der Signale zu den jeweiligen Protonen. Für die Vollspektren siehe Spektrenanhang. Die *-Symbole in Abbildung b markieren Nebenprodukte des Komplexes **200** mit einer vakanten Koordinationsstelle ($[2+3]\text{Pd}_2$ -Komplex). Die vereinfachte Struktur von Komplex **201** ist ohne die axialen Pyridin-Liganden gezeigt.

bis $\delta = 9.88$ ppm (**201**). Die zum Komplexäußeren zeigenden Brückenkopfprotonen H^f finden sich mit $\delta = 5.33$ - 5.78 ppm kaum beeinflusst.

Die Markierungen in Abbildung 70b heben die bereits angesprochene Verunreinigung hervor. MALDI-massenspektrometrische Untersuchungen von Proben mit größeren Anteilen dieser Verunreinigung weisen Signale auf, die einem zu **200** analogen Komplex mit nur zwei Palladiumzentren zuzuordnen sind. Bei dieser Verunreinigung handelt es sich vermutlich um einen dinuklearen [2+3]-Komplex, dessen Anteil per Integration charakteristischer Signale auf 10-11% quantifiziert wurde. Auch mehrmaliges Umkristallisieren führte nicht zur erfolgreichen Abtrennung dieses Nebenprodukts, was einen Hinweis auf eine Kokristallisation beider Komplexe und eine mögliche Erklärung für die schlechte Qualität der Einkristallröntgenstrukturanalyse des Palladiumkomplexes **200** (siehe Kapitel 3.5.1.3) liefert.

Untersuchungen des Zinkkomplexes **201** in DMSO- d_6 ergaben Signale von nicht gebundenen Pyridinmolekülen, die durch Integration ein molekulares Verhältnis von 3:1 zu **201** aufweisen. Dies zeigt, dass die axialen Koordinationsstellen wie erwartet von jeweils einem Molekül Pyridin abgesättigt wurden und der Komplex in der Form **201**·3 C₅H₅N isoliert wurde.

In MALDI-TOF-Massenspektren der Komplexe **198** bis **201** finden sich in einem Bereich von $m/z = 500$ - 2000 einzig die Signale der Molekülonen $[M]^+$ oder der Natrium- bzw. Kaliumaddukte $[M+Na]^+$ und $[M+K]^+$ (Abbildung 71). So zeigt die Untersuchung des Nickelkomplexes **198** (Abbildung 71a) intensitätsschwache Signale für $[M]^+$, sowie $[M+K]^+$ und ein Signal starker Intensität für das Natriumaddukt $[M+Na]^+$ mit $m/z = 1179.051$ (berechnet $m/z = 1179.049$). Ähnliche Beobachtungen lassen sich auch für die Kupfer- und Palladiumkomplexe **199** und **200** machen (Abbildung 71b und c). In beiden Fällen konnten die Molekülonen $[M]^+$ nicht detektiert werden. Erneut finden sich die Natriumaddukte $[M+Na]^+$ als Signale größter Intensität mit $m/z = 1194.031$ (berechnet $m/z = 1194.032$) (**199**) bzw. $m/z = 1322.993$ (**200**) (berechnet $m/z = 1322.954$). Die axialen Liganden des Komplexes **201**·3 C₅H₅N wurden massenspektrometrisch nicht nachgewiesen. So fand sich das Signal des Molekülonen $[M]^+$ überlagert mit dem Signal des protonierten Molekülonen $[M+H]^+$ (Abbildung 71b). Für die untersuchten Komplexe lassen sich zudem gute Übereinstimmungen der gefundenen und berechneten Isotopenverteilungen erkennen.

MALDI-massenspektrometrische Untersuchungen lieferten auch Informationen über die Reaktionsmischungen der nicht in Reinform isolierbaren Cobalt-, Platin- und Magnesiumkomplexe **202**, **203** und **205** (Schema 38 und Tabelle 10). Die Molekülonen der Komplexe **202** und **203** konnten zwar massenspektrometrisch detektiert werden, jedoch war es weder per Kristallisation, noch durch Säulen- oder Größenausschlusschromatographie möglich, die Komplexe aufzureinigen. Spektren der isolierten Substanz der Reaktion zu Magnesiumkomplex **205** (Abbildung 72) ergaben

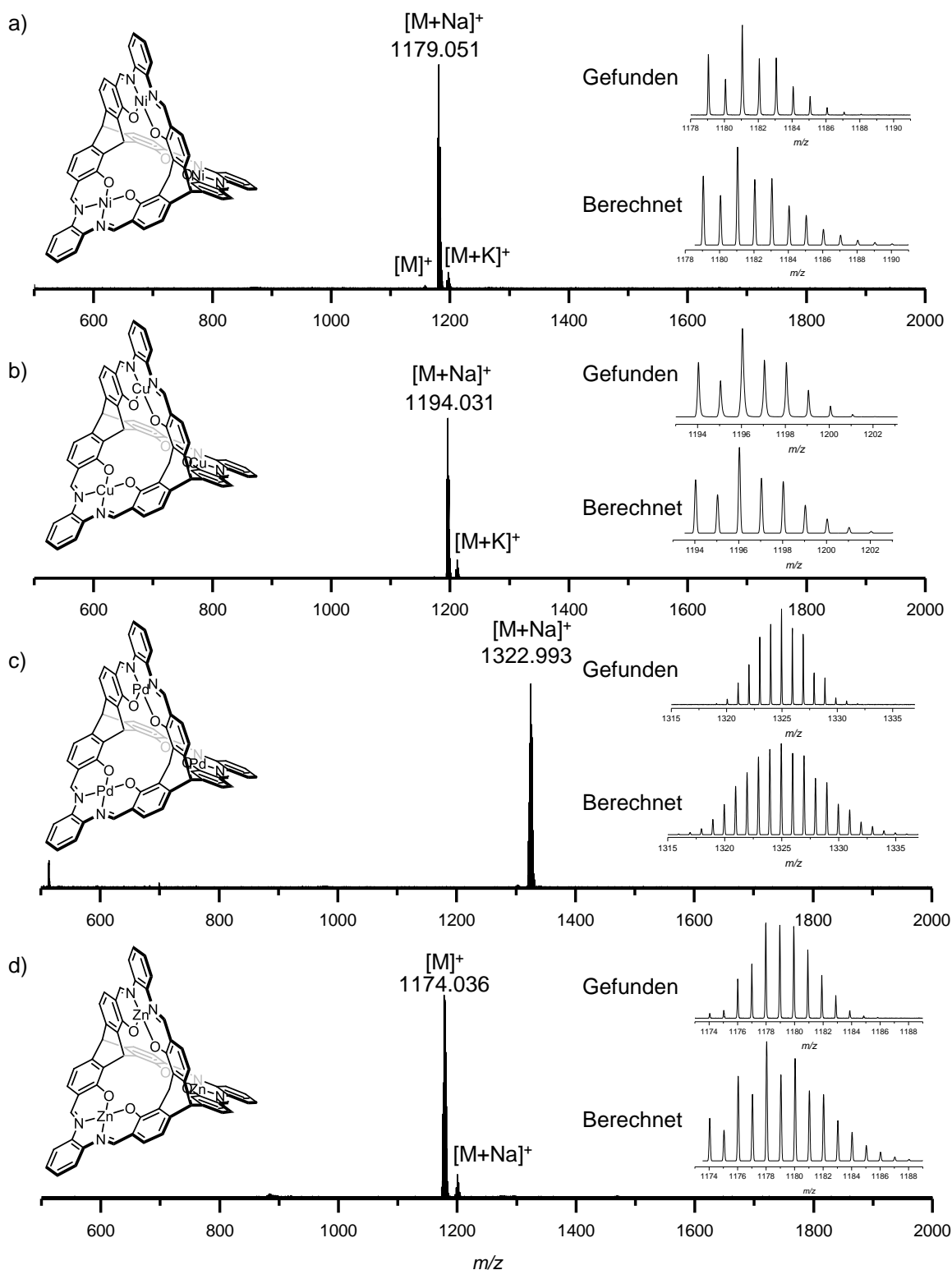


Abbildung 71: MALDI-TOF-Massenspektren der Komplexe **198** (a), **199** (b), **200** (c) und **201** (d).

neben den Signalen verschiedener Addukte des Komplexes **205** ($[M+H]^+$ und $[M+K]^+$, Signale d und e), Signale des unmetallierten Liganden **197** (Signale a und c), sowie ein Signal, das Ligand **197** mit einer Benzimidazoleinheit (siehe Diskussion oben) zuzuordnen ist (**197***, Signal b). Signal f war keinem Kondensationsprodukt zuzuordnen. Die Komplexität des Produktgemisches zeigte

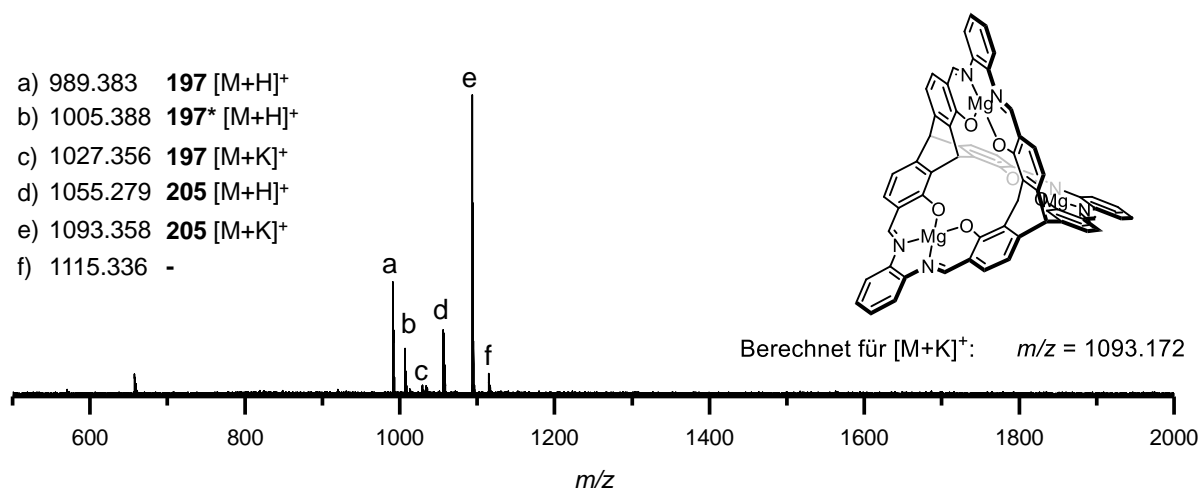
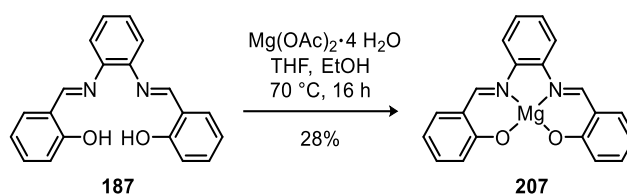


Abbildung 72: MALDI-TOF-Massenspektrum der Rohsubstanz der Reaktion zu Komplex **205**.

sich auch in den ¹H-NMR-Spektren der Rohsubstanz anhand einer Vielzahl von Signalen. Versuche **205** per Kristallisation aufzureinigen blieben erfolglos.

Platin- und Magnesiumsalphenkomplexe wären besonders aufgrund ihres lumineszenten Charakters von Interesse.^[369] Bemerkenswerterweise finden sich in der Literatur bislang erst wenige Synthesen zu Magnesiumsalphen- oder salenkomplexen.^[369a,b,370] Durch die Umsetzung des einfachen Salphenliganden **187** (Schema 39) mit Magnesiumacetat konnte Komplex **207** in 28% Ausbeute erhalten werden. **207** dient als Modellverbindung für trinukleare Komplexe wie **205**. Die Synthesemethode ist eine Vereinfachung der bislang bekannten Verfahren und diente als Grundlage für die bereits besprochenen Versuche zur Herstellung des Komplexes **205**. Die erfolgreiche Umsetzung konnte per NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie bewiesen werden. Zudem fluoresziert Komplex **207** in Lösung (Abbildung 73b).



Schema 39: Herstellung des Magnesiumsalphenkomplexes **207**.

Ein Vergleich der Absorptionsspektren des freien Salphenliganden **187** mit Komplex **207** in DMSO zeigt eine Verschiebung des rotverschobenen Maximums von $\lambda_{\text{Abs}} = 333 \text{ nm}$ zu $\lambda_{\text{Abs}} = 400 \text{ nm}$ durch die Komplexbildung (Abbildung 73a). **207** emittiert in DMSO mit gelber Farbe mit $\lambda_{\text{Em}} = 508 \text{ nm}$ ($\Delta\tilde{\nu} = 5315 \text{ cm}^{-1}$), $\Phi = 19\%$ und einer Fluoreszenzlebensdauer von $\tau = 2.03 \text{ ns}$. In Abbildung 73b sind die Lösungen des freien Salphens **187**, des Magnesiumkomplexes **206** und einer Lösung der Rohsubstanz der Reaktion zum trinuklearen Komplex **205** unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht ($\lambda_{\text{Ex}} = 366 \text{ nm}$) dargestellt. Hierbei wird die beschriebene Fluoreszenz des

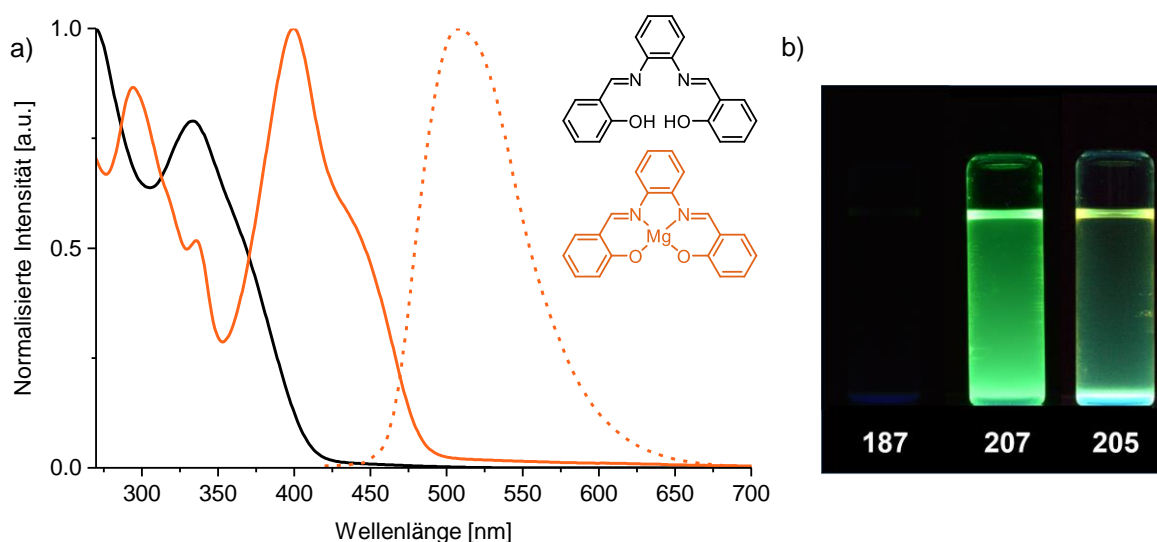


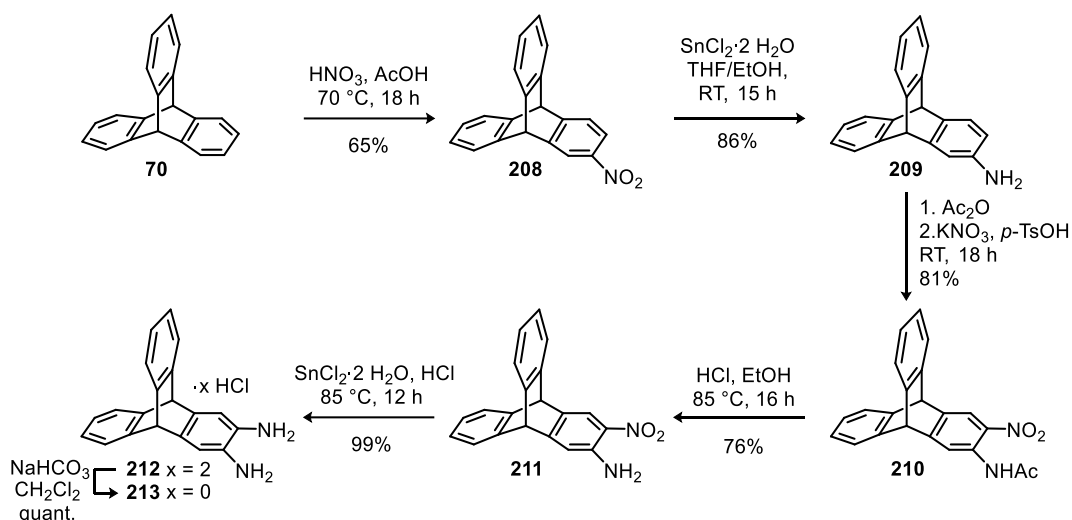
Abbildung 73: a) UV/Vis-Spektren des Liganden **187** und des Magnesiumkomplexes **207** (durchgezogene Linien) sowie das Emissionsspektrum von **207** (gestrichelte Linie) in DMSO. b) Photographische Aufnahmen der Lösungen von Ligand **187**, Komplex **207** und der Rohsubstanz der Reaktion zum trinuklearen Komplex **205** in DMSO unter Bestrahlung mit ultravioletterem Licht ($\lambda_{\text{Ex}} = 366 \text{ nm}$).

Komplexes **207** ersichtlich. Die vergleichbare Fluoreszenz der Lösung der Rohsubstanz der Reaktion zu **205** ist ein weiteres Indiz auf die partielle Bildung der Magnesiumsalpheneinheiten.

Die isolierten Nickel-, Kupfer-, Palladium- und Zinkkomplexe **198-201** wurden per IR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht (siehe experimenteller Teil und Kapitel 3.5.1.3). Des Weiteren wurden sie bezüglich ihrer Porosität und optischen Eigenschaften analysiert und dienen als Modellverbindungen für MaSOF-Materialien.

3.5.1.2 Triptycylen-funktionalisierte [2+3]-Salphenkomplexe

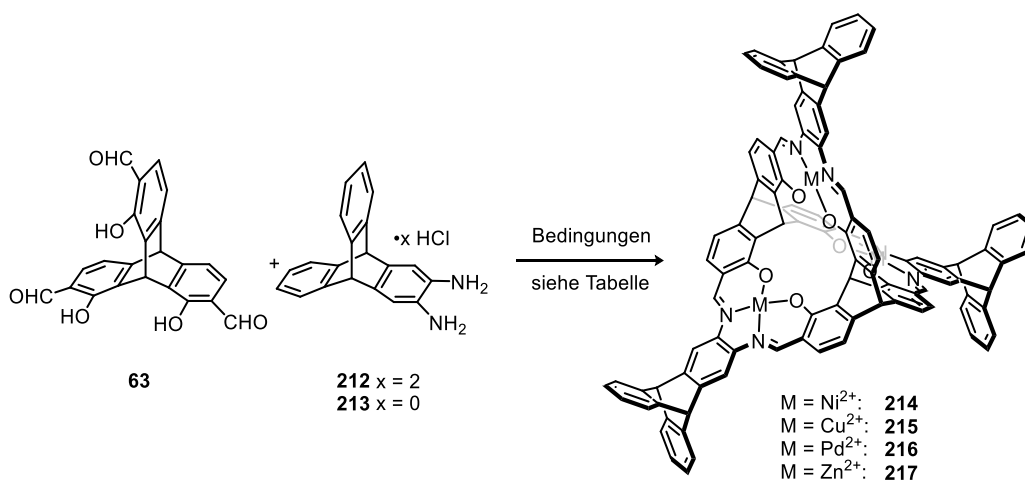
Die synthetisierten trinuklearen Komplexe könnten sich aufgrund der durch die Triptycyrückgrate hervorgerufenen Dreidimensionalität als OMIMs erweisen (siehe Kapitel 1.3.3.1). Um das IMFV der trinuklearen Komplexe zu erhöhen, wurden Derivate mit Triptycyrückgräten statt Phenylendiaminendgruppen hergestellt. Des Weiteren zeigen Moleküle mit Triptycyrückgräten gemeinhin eine höhere Löslichkeit als entsprechende Phenyllderivate. Dies konnte bereits am Beispiel diverser ausgedehnter polyaromatischer Verbindungen gezeigt werden.^[371] In Bezug auf die hier untersuchten trinuklearen Komplexe wäre dies erstrebenswert, da sich die Komplexe **198-201** nur in polaren Lösungsmitteln wie DMSO und DMF, oder in substituierten Aromaten wie Nitro- oder Dichlorbenzol in der Hitze lösen. Um solche Triptycyrückgräten-substituierten Komplexe zu verwirklichen, wurde 2,3-Diammoniumtriptycyrückgräten **212** und Diaminotriptycyrückgräten **213** ausgehend von unsubstituiertem Triptycyrückgräten nach literaturbekannten Vorschriften hergestellt (Schema 40).^[148a,212c] Durch einige Optimierungen der bekannten Vorschriften musste einzig 2-Nitrotriptycyrückgräten **208** säulenchromatographisch aufgereinigt werden. Die Deprotonierung von **212**



Schema 40: Herstellung des Diammoniumtriptycens **212** und Diaminotriptycens **213** aus Triptycens **70**.

lieferte das freie Diaminotriptycens **213** in quantitativen Ausbeuten. Die erhaltenen analytischen Daten der jeweiligen Stufen wurden durch den Abgleich mit Literaturdaten verifiziert.^[148a,212c]

Nach der erfolgreichen Synthese des Diammoniumtriptycens **213** wurden analog zu Kapitel 3.5.1.1 trinukleare Komplexe durch die stöchiometrische Umsetzung mit Trissalicylaldehyd **63** und geeigneten Metallsalzen hergestellt (Schema 41 und Tabelle 11). Je nach Komplex erwies sich die Verwendung von **212** oder **213** als geeigneter. Die Synthese des trinuklearen Palladiumkomplexes **216** gestaltete sich analog dem Phenylendiamin-substituierten Komplex **200** als schwierig und **216** konnte weder per Massenspektrometrie, noch per NMR-Spektroskopie detektiert werden. Die Reaktion zum trinuklearen Nickelkomplex **214** lieferte ein komplexes Produktgemisch. Massenspektrometrische Untersuchungen bewiesen die Bildung verschiedener Kondensate. Wie erhofft erwies sich **214** als gut löslich in organischen Lösungsmitteln (chlorierte Alkane, THF, usw.) und sukzessive Größenausschlusschromatographie ergab **214** in 14% Ausbeute.



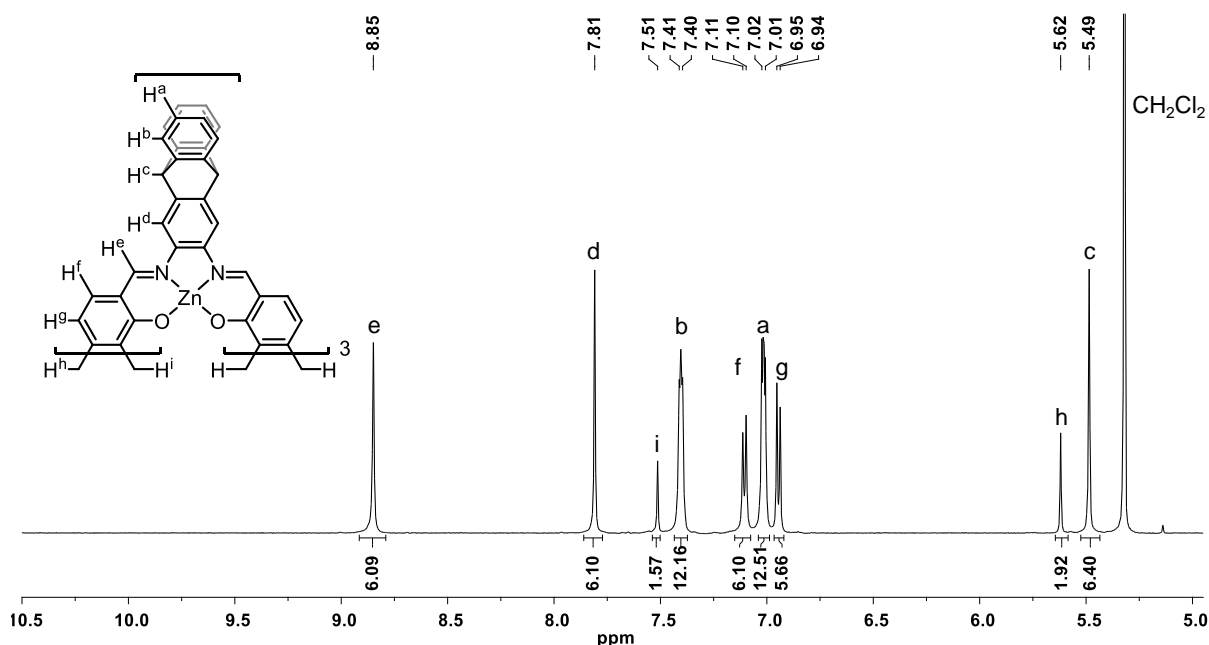
Schema 41: Herstellung der Triptycenylen-funktionalisierten Komplexe **214-217**. Bedingungen siehe Tabelle 11.

Tabelle 11: Reaktionsbedingungen für die direkte Synthese Triptycenylen-dekorierter Komplexe nach Schema 41.

Eintrag	Metallquelle	LM	212 od. 213 /Additiv	Temp. [°C]	Zeit [h]	Ausbeute [%]
1	Ni(OAc) ₂ ·4 H ₂ O	DMF	212 / -	120	16	14
2	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O	DMF	212 / -	120	16	53
3	Pd(OAc) ₂	DMF	212 / -	120	16	0
4	Zn(OAc) ₂ ·2 H ₂ O	EtOH	213 / KOAc	120	16	52

Kupferkomplex **215** sowie Zinkkomplex **217** wurden durch Umkristallisieren der Rohsubstanzen aus DMSO bzw. Ethanol in 52% bzw. 53% Ausbeute erhalten.³⁷

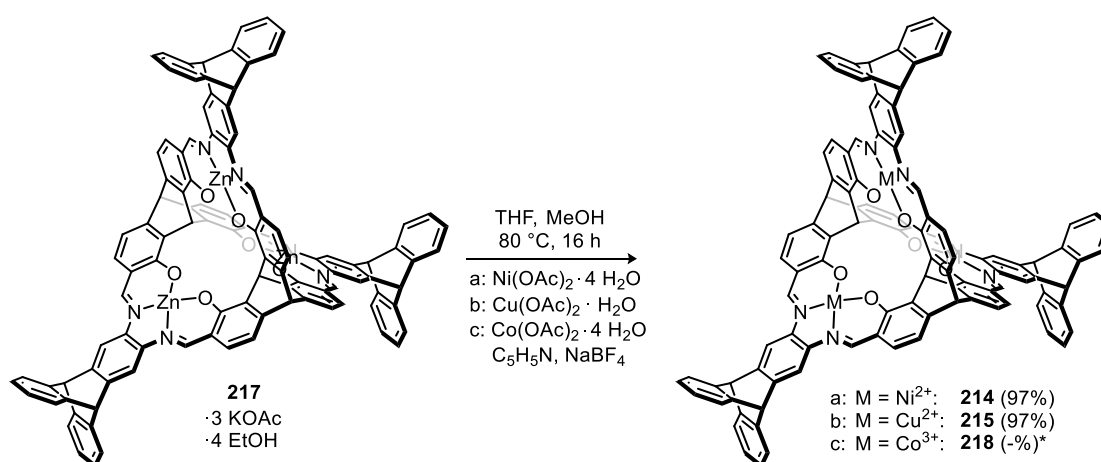
Im ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes **217** findet man das charakteristische Signal der Iminfunktionprotonen H^e als Singulett mit $\delta = 8.85$ ppm (Abbildung 74). Die zum Komplexinneren stehenden Brückenkopfprotonen Hⁱ erfahren aufgrund der räumlichen Nähe zu den benachbarten Sauerstoffatomen eine starke Entschirmung, was sich in einer Resonanz mit $\delta = 7.51$ ppm äußert. Im Gegensatz dazu befinden sich die Signale der komplexäußeren Brückenkopfprotonen H^h mit $\delta = 5.62$ ppm in einem für Triptycenylen-Brückenkopfprotonen typischen Bereich. Gleiches gilt für die Signale der Brückenkopfprotonen der Triptycenylen-Endgruppen H^c mit $\delta = 5.49$ ppm. Das breite Singulett mit $\delta = 1.65$ ppm und Integral 12 lässt sich Acetat-Liganden in axialer Stellung zu den Zinkzentren zuordnen (siehe Spektrenanhang).

**Abbildung 74:** Ausschnitt des ¹H-NMR-Spektrums des Komplexes **217** in CD₂Cl₂ bei 500 MHz.

³⁷ Mittels Röntgenstrukturanalyse wurde **217** als Komplex der Form **217**·3 KOAc·4 EtOH identifiziert (siehe unten).

Massenspektrometrisch lassen sich die axialen Liganden analog zum Zinkkomplex **201** nicht detektieren. Das MALDI-TOF-Massenspektrum besitzt ein Basissignal mit $m/z = 1747.203$, was dem Kaliumaddukt $[M+K]^+$ zugeordnet werden kann.³⁸ Auch ESI-MS-Untersuchungen ließen keine genauere Analyse der axialen Liganden zu, da einzig die Natrium- und Kaliumaddukte $[M+Na]^+$ und $[M+K]^+$ detektiert wurden.

Zinksalphen-Komplexe lassen sich mit unterschiedlichsten Metallen transmetallieren.^[372] Auf diese Weise ließen sich verschiedene literaturbekannte Zinkkomplexe in die korrespondierenden Nickel-, Palladium-, Mangan-, Cobalt-, oder Kupferkomplexe umwandeln. Auf Grundlage dessen wurde versucht, Zinkkomplex **217** zu transmetallieren (Schema 42).



Schema 42: Transmetallierungen ausgehend vom trinuklearen Zinkkomplex **217**. * Nicht in Reinform isolierbar.

Die Transmetallierungen ließen sich optisch anhand deutlicher Farbänderungen der Reaktionslösungen verfolgen (Abbildung 75). Während Zinkkomplex **217** im verwendeten Gemisch an THF und Methanol eine orangefarbene Lösung bildet, ergibt sich nach der Transmetallierung zu Nickel eine weinrote Lösung. Das Einführen von Kupfer- bzw. Cobaltzentren führt zu olivfarbenen (Kupfer) bzw. rotbraunen (Cobalt) Suspensionen. Auf diese Weise ließen sich die Nickel- und Kupferkomplexe **214** und **215** in jeweils 97% Ausbeute isolieren. Die Vollständigkeit der Transmetallierungen konnte in beiden Fällen durch MALDI-massenspektrometrische

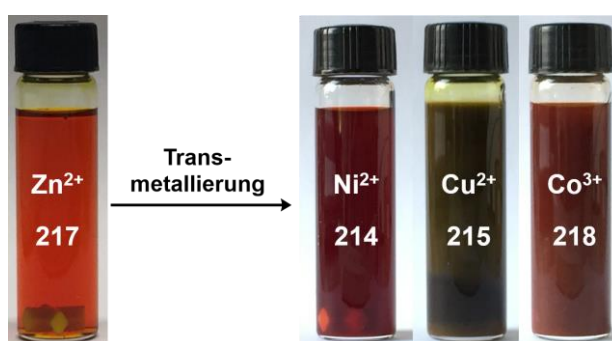


Abbildung 75: Photographische Aufnahmen der Reaktionsmischungen der nach Schema 42 beschriebenen Reaktionen. Links: Zinkkomplex **217** in THF/MeOH. Rechts: Die Reaktionsmischungen nach 16-stündiger Reaktionszeit.

³⁸ Aufgrund eines unzureichenden Signal zu Rauschverhältnisses wird hier nicht die monoisotopische Masse diskutiert. Das berechnete Basissignal für C₁₀₆H₅₈N₆O₆Zn₃K beläuft sich auf $m/z = 1747.190$.

Untersuchungen bewiesen werden. Nickelkomplex **214** weist hierbei einzig die Natrium-, und Kaliumaddukte $[M+Na]^+$ und $[M+K]^+$ und Kupferkomplex **215** ein intensitätsstarkes Signal für dessen Natriumaddukt $[M+Na]^+$ auf. Cobaltkomplex **218** konnte nicht massenspektrometrisch nachweisen werden.

Untersuchungen mittels ^1H -NMR-Spektroskopie belegen zusätzlich die erfolgreiche Transmetallierung nach Nickel und Cobalt (Abbildung 76). Man erkennt für Nickelkomplex **214** einen definierten Datensatz mit einem zu Zinkkomplex **217** vergleichbaren Signalmuster (vgl. Abbildung 74). Cobaltkomplex **218** besitzt eine auffällig hohe chemische Verschiebung des Signals des zum Komplexinneren zeigenden Triptycenbrückenkopfatoms H^i ($\delta = 9.87$ ppm). Die Signale der Protonen H^l und H^k der axialen Pyridinliganden erscheinen als breite Singulets und weder Untersuchungen bei höheren (343 K), noch bei tieferen (236 K) Temperaturen führten zu definierteren Signalen. Das Integralsverhältnis der Pyridinliganden zu den Signalen des Komplexes bestätigt zwei axiale Liganden pro Cobaltzentrum.

Während Nickelkomplex **214** durch Waschen der Rohsubstanz in Reinform isoliert werden konnte, weist Cobaltkomplex **218** per NMR-Spektroskopie detektierbare Verunreinigungen (Markierungen in Abbildung 76) auf, welche weder durch Kristallisation, Soxhlet-Extraktion oder Größenausschlusschromatographie entfernt werden konnten.

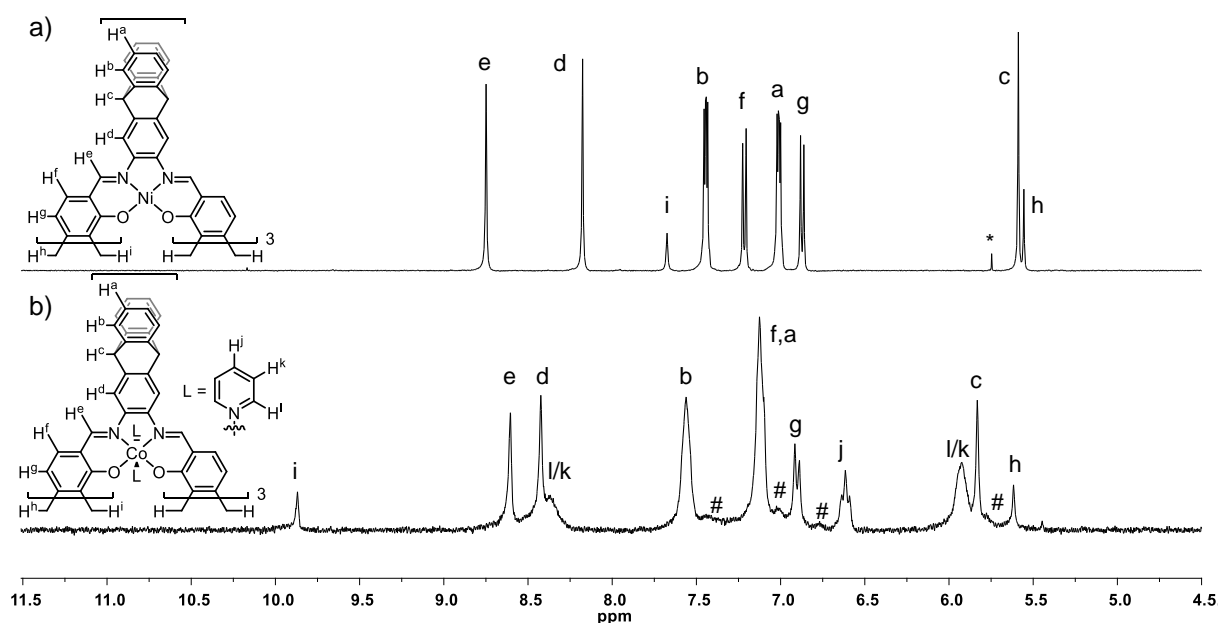


Abbildung 76: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren von a: Komplex **214** in $\text{DMSO-}d_6$ bei 400 MHz und b: Komplex **218** in $\text{Acetonitril-}d_3$ bei 300 MHz. Die *-Symbole markieren Dichlormethan, die #-Symbole Verunreinigungen unbekannter Natur.

Die isolierten Komplexe **214**, **215** und **217** wurden Des Weiteren per IR- und UV/Vis-Spektroskopie untersucht (siehe experimenteller Teil und Kapitel 3.5.1.4). Zudem konnten von Nickelkomplex **214** und Zinkkomplex **217** Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (siehe nächstes Kapitel). Kupferkomplex **215** führte zu einer Festkörperstruktur, welche die Konstitution des Komplexes zwar beweist, jedoch aufgrund der unzureichenden Auflösung nicht im Detail diskutiert werden soll. **215** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem $C2/c$ mit $Z = 4$ und zeigt ein Elementarzellvolumen von $V = 12384 \text{ \AA}^3$, was mit den kristallographischen Daten des Zinkkomplexes **217** vergleichbar ist (siehe Kapitel IV3). Die in Abbildung 77 dargestellten Kristalle des Cobaltkomplexes **218** ergaben kein verwertbares Beugungsbild. Das Erscheinungsbild der Kristalle deutet auf eine zu erwartende dreifache Symmetrie hin, jedoch können von der makroskopischen Form keine verlässlichen Rückschlüsse auf die kristallographische Geometrie gezogen werden.

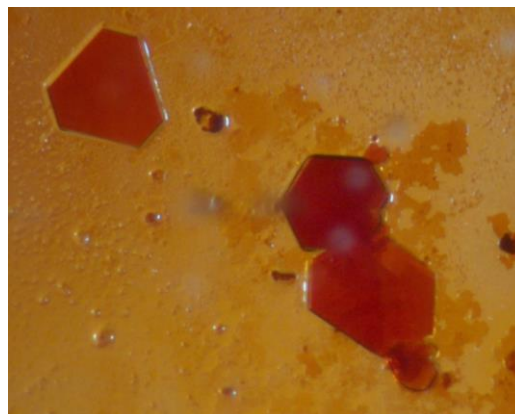


Abbildung 77: Photographische Aufnahmen der Kristalle des Komplexes **218**.

3.5.1.3 Festkörperstrukturen der [2+3]-Komplexe

Röntgenstrukturanalysen können Informationen über die genaue Art und Anordnung der komplexierten Metallzentren der hergestellten [2+3]-Komplexe liefern. Die Komplexe **198-201** sowie **214** und **217** ließen sich so genauer studieren. Tabelle 12 gibt eine Übersicht über die wichtigsten kristallographischen Informationen der untersuchten Einkristalle.

Eine Analyse der dreidimensionalen Struktur der jeweiligen Komplexverbindung kann über die Betrachtung der Diederwinkel der verschiedenen aromatischen Ebenen E_1 - E_3 relativ zur

Tabelle 12: Übersicht über ausgewählte kristallographische Parameter.

Vbg.	Formel	Lösungsmittel	Kristall-system	Raum-gruppe	Z	Volumen [\AA^3]	R_1 [%]
198	$C_{64}H_{34}N_6Ni_3O_6$	DMSO/MeOH	trigonal	$R\bar{3}$	6	9666.8(17)	4.5
199	$C_{64}H_{34}Cu_3N_6O_6 \cdot 6 \text{ DMSO}$	DMSO/MeOH	trigonal	$R\bar{3}$	6	9963(4)	8.0
200	$C_{64}H_{34}N_6O_6Pd_3$	DMSO/MeOH	triklin	$P\bar{1}$	12	22883(5)	7.3
201	$C_{64}H_{34}Zn_3N_6O_6 \cdot 3 \text{ DMSO}$	DMSO/MeOH	trigonal	$R\bar{3}$	12	25571(2)	8.0
201	$C_{64}H_{34}Zn_3N_6O_6 \cdot 3 \text{ C}_5\text{H}_5\text{N}$	Pyridin- d_5	triklin	$P\bar{1}$	2	3844.9(10)	8.2
214	$C_{106}H_{58}N_6Ni_3O_6 \cdot 20 \text{ DMSO}$	DMSO- d_6	triklin	$P\bar{1}$	2	7902.5(9)	11.1
217	$C_{106}H_{58}N_6Zn_3O_6 \cdot KCl \cdot 2 \text{ DMSO}$	DMSO- d_6	triklin	$P\bar{1}$	2	9527.0(18)	10.4
217	$C_{106}H_{58}N_6Zn_3O_6 \cdot 3 \text{ KOAc} \cdot 4 \text{ EtOH}$	EtOH	monoklin	$P2_1/n$	4	14848.5(9)	5.8

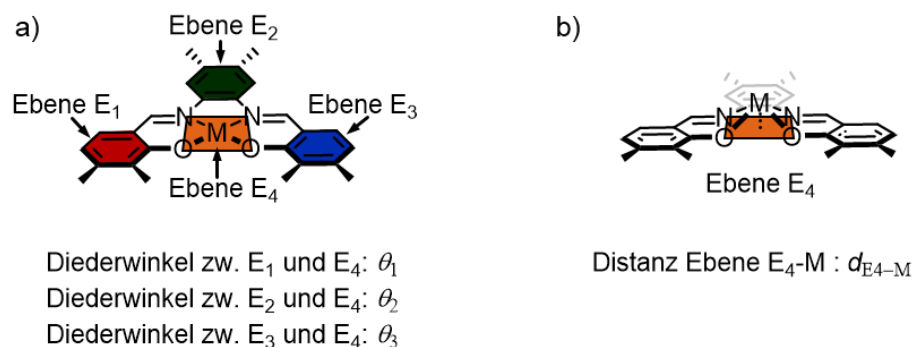


Abbildung 78: Schematische Darstellung der Diederwinkel und Abstände, die zur Beschreibung der Salphenkomplexe herangezogen werden.

zentralen N_2O_2 -Ebene E₄ erfolgen (Abbildung 78a). Zudem soll der Abstand zwischen dem komplexierten Metallatom und der N_2O_2 -Ebene betrachtet werden (Abbildung 78b).

Einkristalle des Nickelkomplexes **198** konnten per Gasphasendiffusion von Methanol in eine gesättigte Lösung an **198** in DMSO erhalten werden. Die resultierende Festkörperstruktur ist in Abbildung 79 dargestellt. **198** kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ mit $Z = 6$. Die Restelektronendichte von nicht modellierbaren Lösungsmittelmolekülen wurde mit der SQUEEZE Routinefunktion von Platon entfernt. Die trigonale Geometrie spiegelt sich in drei symmetriegleichen Komplexebenen und Winkeln von $\angle_{T-T} = 120^\circ$ zwischen den Triptycylarmen wider. Die Nickelzentren finden sich mit $d_{M-N} = 1.86 \text{ \AA}$ und $d_{M-O} = 1.83 \text{ \AA}$ quadratisch planar in der N_2O_2 -Ebene ($d_{E_4-M} = 0.01 \text{ \AA}$). Diederwinkel von $\theta = 2.1\text{-}2.6^\circ$ lassen die Planarität der Komplexebenen erkennen. Die kristalline Packung wird hauptsächlich von π - π -Stapelungen mit einem Abstand von $d_{\pi-\pi} = 3.58 \text{ \AA}$ bestimmt (Abbildung 79b). Diese werden von zwei um 180° verdrehten Komplexebenen mit einem, in Abbildung 79c gezeigten, Versatz ausgebildet. Die symmetrische Ausbildung dieser Stapelungsmotive an jedem der drei Arme des Komplexes kreiert eine Honigwaben-artige Struktur mit einem maximalen Durchmesser von etwa 1.83 \AA (Abbildung 79d). Durch eine periodische Abfolge dieser Waben wird in der kristallographischen ab-Ebene ein zweidimensionales Netzwerk ausgebildet (Abbildung 79e). Eine nächste Schicht ordnet sich gestaffelt gegenüber der darüber liegenden an. Da entlang der kristallographischen c-Achse keine nennenswerten intermolekularen Wechselwirkungen zu finden sind, ist diese Anordnung durch sterische Effekte bedingt. Aufgrund der gestaffelten Anordnungen kommt es nicht zur Ausbildung von zusammenhängenden Porenstrukturen in der kristallinen Packung von Komplex **213** und die beschriebene kristalline Phase erweist sich für ein poröses Material als ungeeignet.

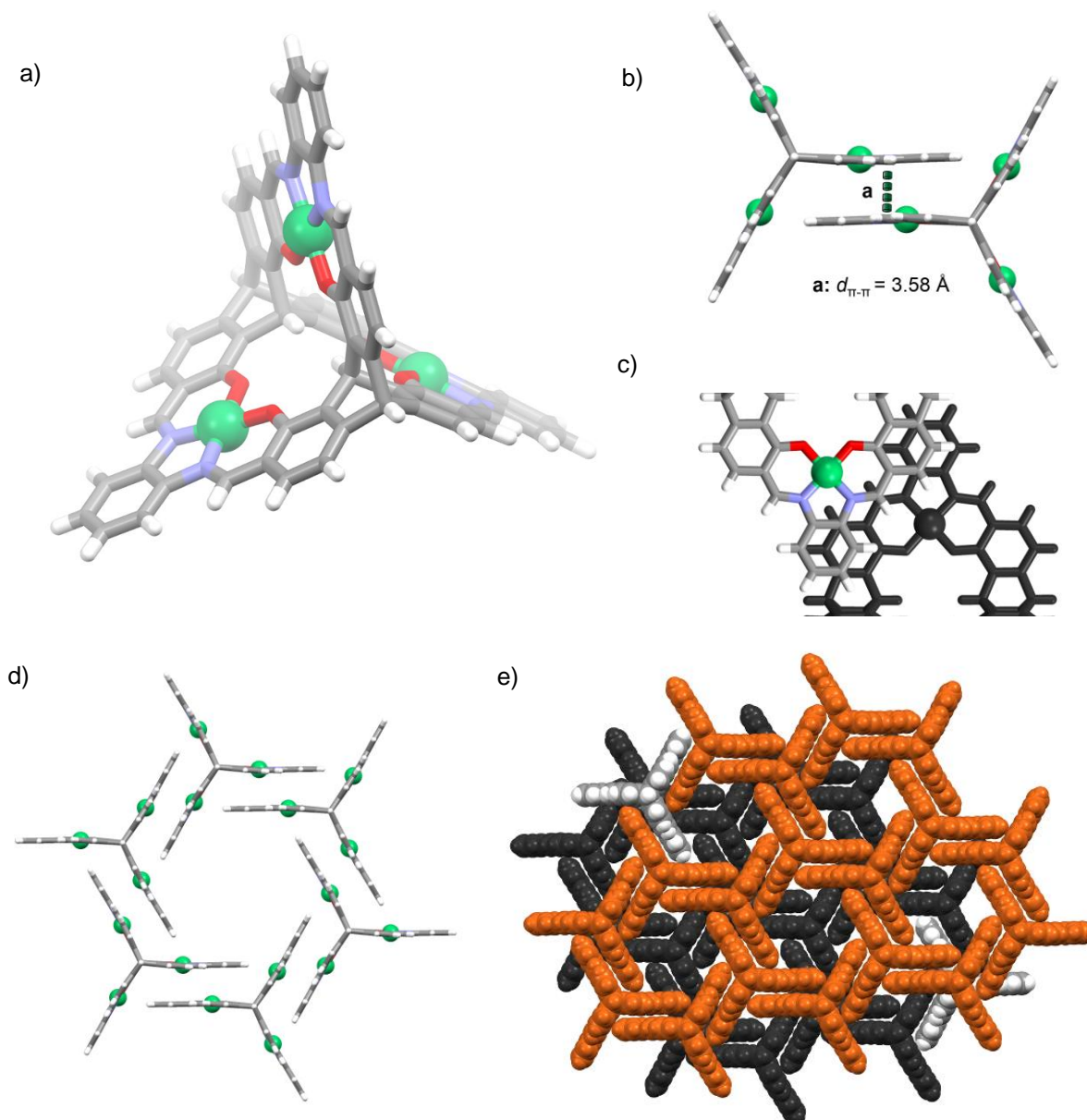


Abbildung 79: Festkörperstruktur des Komplexes **198** als Stabmodell. Metallzentren sind als Kugeln mit einem Radius von 50% des van der Waals Radius gezeigt. a) Molekülstruktur. b) und c) Verschiedene Darstellungen der π - π -Stapelungen. d) Honigwaben-artige Anordnung. e) Anordnung zweier Schichten mit Blick entlang der kristallographischen c-Achse als Kalottenmodell. Farben: Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot; Stickstoff: blau; Nickel: grün; Wasserstoff: weiß.

Die Festkörperstruktur des Kupferkomplexes **199** ist isomorph zu der von **198** (Abbildung 80 und kristallographischer Anhang). Im Gegensatz zum Nickelkomplex **198** konnten in der Festkörperstruktur von **199** enclathrierte Lösungsmittelmoleküle modelliert werden. Man findet Wechselwirkungen von jeweils zwei DMSO-Molekülen mit jedem Metallzentrum. Alternierend koordinieren die DMSO-Moleküle über das Sauerstoff- ($d_{\text{Cu-O}} = 2.84 \text{ \AA}$) oder das Schwefelatom ($d_{\text{Cu-S}} = 3.17 \text{ \AA}$) und bilden so Jahn-Teller-verzerre^[373] oktaedrische Koordinationsgeometrien um die Kupferzentren.

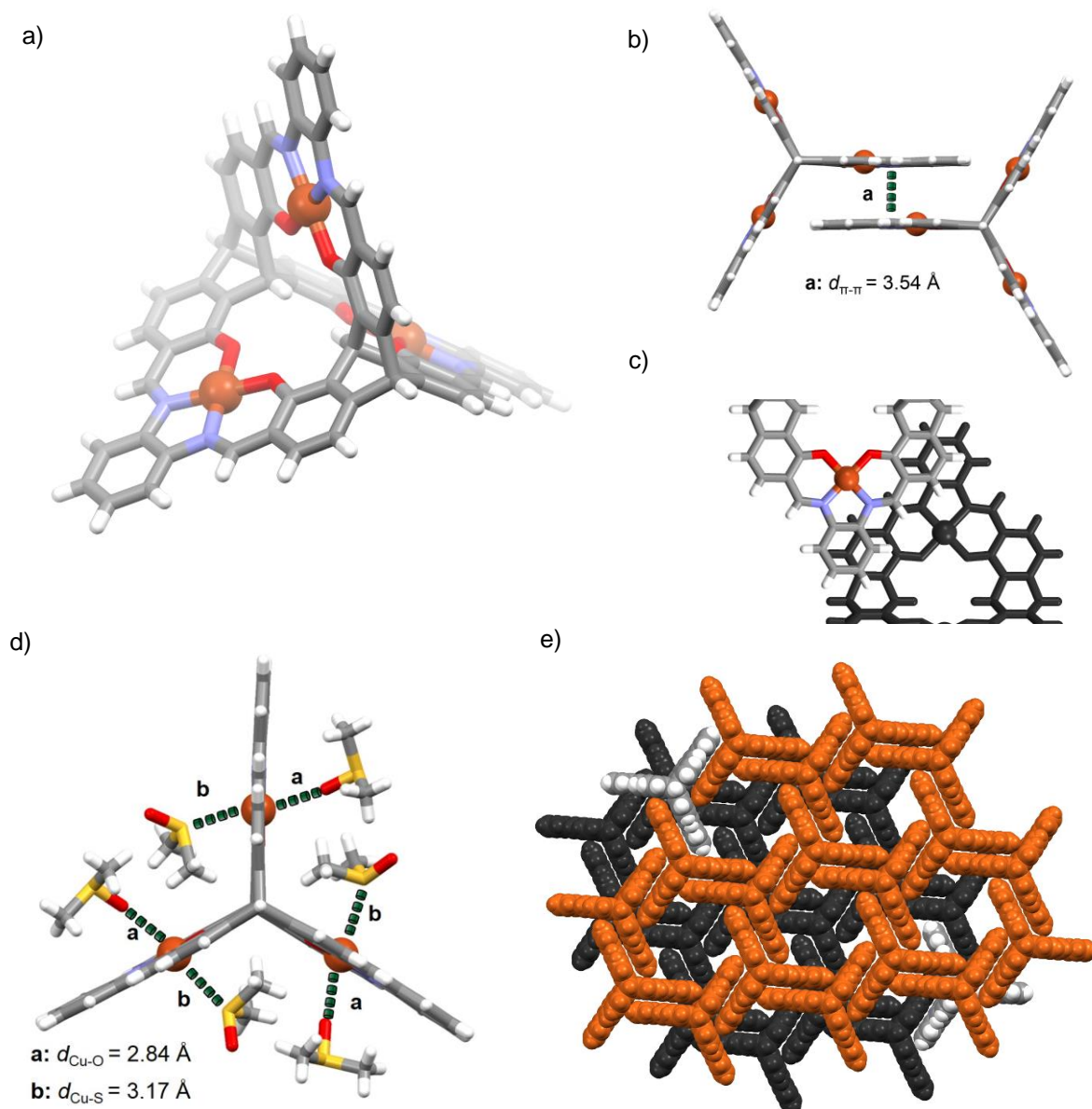


Abbildung 80: Festkörperstruktur des Komplexes **199** als Stabmodell. Metallzentren sind als Kugeln mit einem Radius von 50% des van der Waals Radius gezeigt. a) Molekülstruktur. b) und c) Verschiedene Darstellungen der π - π -Stapelungen. d) Anordnung von Lösungsmittelmolekülen an den Metallzentren. e) Anordnung zweier Schichten mit Blick entlang der kristallographischen c-Achse als Kalottenmodell. Farben: Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot; Stickstoff: blau; Kupfer: orange; Wasserstoff: weiß.

Palladiumkomplex **200** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 12$ (Abbildung 81). Es finden sich sechs symmetrieunabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Die Restelektronendichte der nicht-modellierbaren Lösungsmittelmoleküle wurde rechnerisch entfernt und entspricht etwa 100 Molekülen DMSO (oder 235 Molekülen Methanol) pro Elementarzelle. Aufgrund von packungsbedingten Effekten finden sich vom idealen 120° -Winkel abweichende Winkel von $\angle_{\text{T-T}} = 106\text{-}138^\circ$ zwischen den Komplexebenen. Die kristalline Packung wird erneut von π - π -Stapelungen mit einem durchschnittlichen Abstand von $d_{\pi-\pi} = 3.28 \text{ \AA}$ bestimmt.

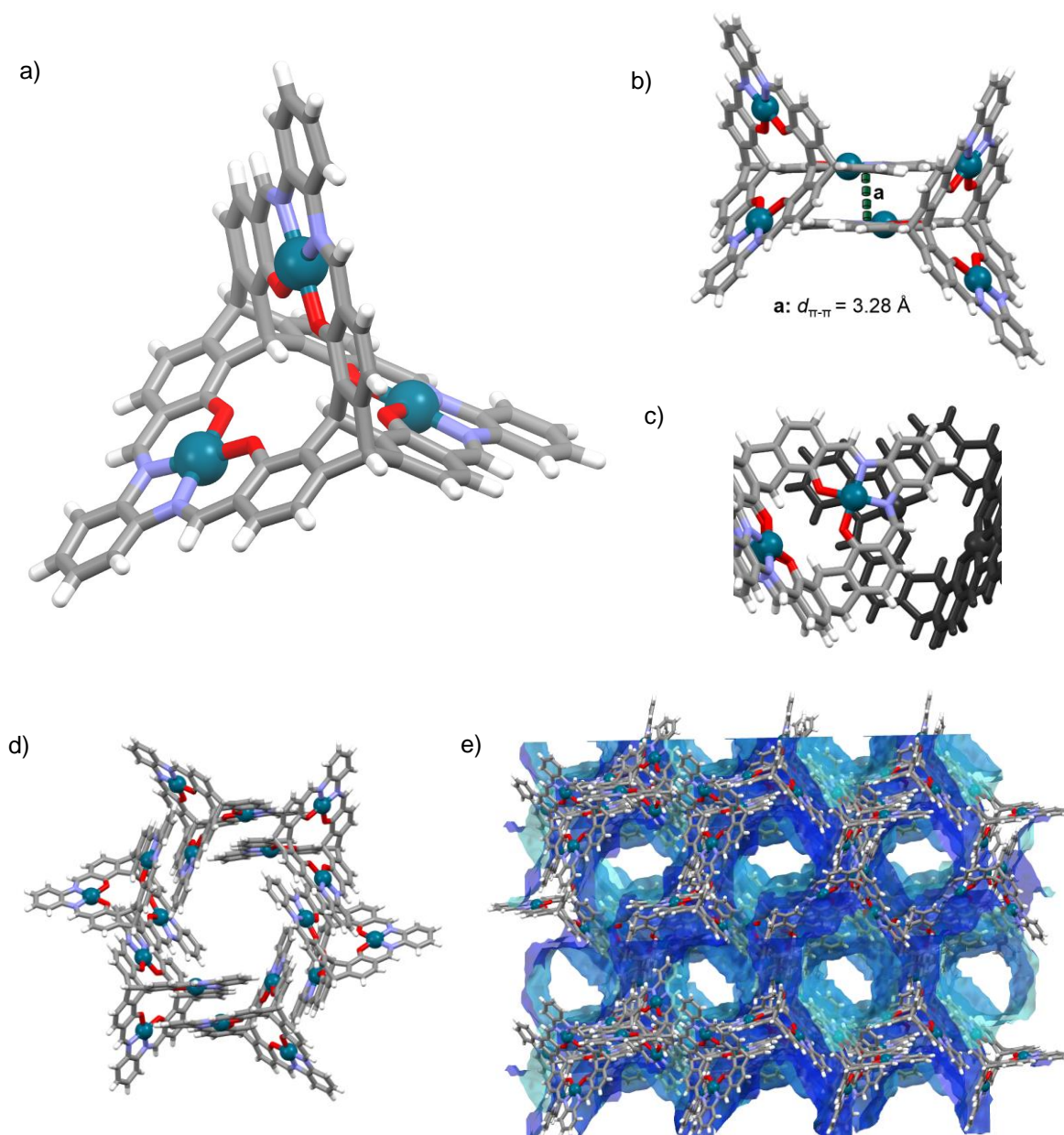


Abbildung 81: Festkörperstruktur des Komplexes **200** als Stabmodell. Metallzentren sind als Kugeln mit einem Radius von 50% des van der Waals Radius gezeigt. a) Molekülstruktur. b) und c) Verschiedene Darstellungen der π - π -Stapelungen. d) Honigwaben-artige Anordnung. e) Kristalline Packung mit Kontaktoberfläche einer Kugel mit einem hypothetischen Radius von 1.2 \AA . Farben: Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot; Stickstoff: blau; Palladium: aquamarin; Wasserstoff: weiß.

In diesem Fall findet sich zusätzlich zu einer zu **198** und **199** analogen 180° gedrehten Anordnung zweier Komplexebenen ein um etwa 128° verdrehter Versatz (Abbildung 81b und c). Dieser strukturelle Unterschied führt zur Ausbildung der in Abbildung 81d dargestellten, verdrillten Honigwabenstruktur, welche eindimensionale Kanäle entlang einer kristallographisch nicht bestimmten Achse bildet (Abbildung 81e). Mittels der *Crystal Voids Methode* kann eine theoretische spezifische Oberfläche von $SO_{\text{Theo}} = 2346 \text{ m}^2/\text{g}$ (Isowert: $0.002 \text{ e}\cdot\text{au}^{-3}$) bzw. $SO_{\text{Theo}} = 1685 \text{ m}^2/\text{g}$ (Isowert: $0.0003 \text{ e}\cdot\text{au}^{-3}$) ermittelt werden.

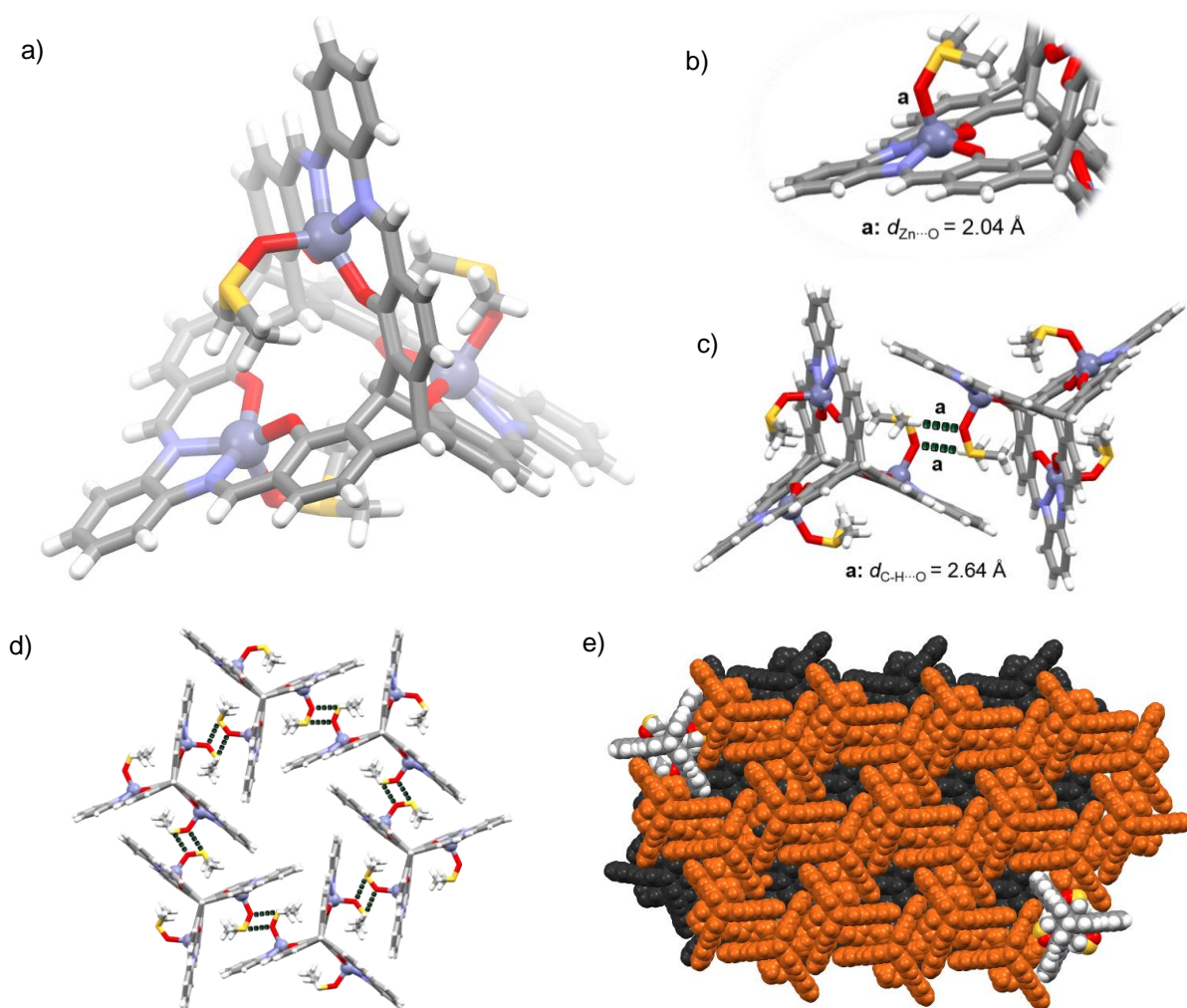


Abbildung 82: Festkörperstruktur des Komplexes **201**·3 DMSO als Stabmodell. Metallzentren sind als Kugeln mit einem Radius von 50% des van der Waals Radius gezeigt. a) Molekülstruktur. b) Detailansicht eines axialen Liganden. c) Dimere Strukturen über die Ausbildung von C-H \cdots O-Kontakten. d) Honigwaben-artige Anordnung. e) Anordnung zweier Schichten als Kalottenmodell. Farben: Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot; Stickstoff: blau; Schwefel: gelb; Zink: graublau; Wasserstoff: weiß.

Kristalle des Zinkkomplexes **201** wurden durch Gasphasendiffusion von Methanol in eine gesättigte Lösung an **201** in DMSO erhalten und besitzen wie die Komplexe **198** und **199** die trigonale Raumgruppe $R\bar{3}$ ($Z = 12$). Die erhaltene Festkörperstruktur (Abbildung 82a) zeigt, dass die axialen Koordinationsstellen der Zinkzentren von, über den Sauerstoff koordinierenden, DMSO-Molekülen besetzt sind ($d_{\text{Zn}\cdots\text{O}} = 2.04 \text{ \AA}$, Abbildung 82b) und somit quadratisch pyramidale Geometrien um die Zinkzentren erzeugen ($d_{\text{E}_4\text{-M}} = 0.46 \text{ \AA}$). Eine Analyse der kristallinen Packung offenbart die in Abbildung 82c dargestellten Dimere, die sich über C-H \cdots O-Kontakte von $d_{\text{C-H}\cdots\text{O}} = 2.64 \text{ \AA}$ zwischen zwei koordinierten DMSO-Molekülen ausbilden. Da nicht koordiniertes Lösungsmittel nicht modellierbar war und dessen Restelektronendichte rechnerisch entfernt wurde, kann nicht eindeutig geklärt werden, ob die gefundenen Kontakte maßgeblich zur kristallinen Packung beitragen oder sterisch bedingt durch andere Wechselwirkungen hervorgerufen wurden.

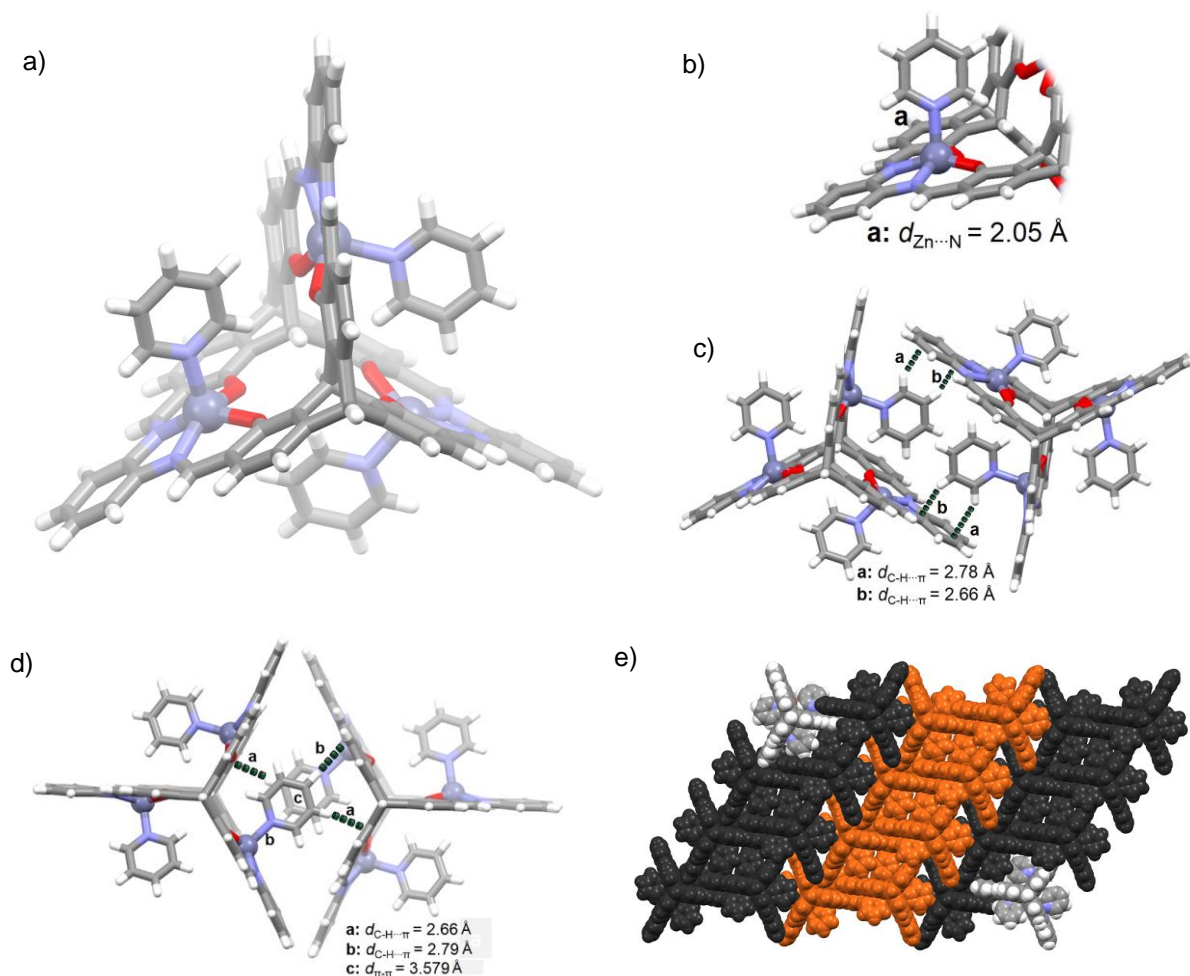


Abbildung 83: Festkörperstruktur des Komplexes **201**:3 C₅H₅N als Stabmodell. Metallzentren sind als Kugeln mit einem Radius von 50% des van der Waals Radius gezeigt. a) Molekülstruktur. b) Detailansicht eines axialen Liganden. c) Dimere Strukturen über die Ausbildung von C-H... π -Kontakten. d) Zweites Motiv von dimeren Strukturen über die Ausbildung von C-H... π -Kontakten. e) Anordnung einer dichtest gepackten Schicht als Kalottenmodell. Farben: Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot; Stickstoff: blau; Zink: graublau; Wasserstoff: weiß.

Ähnlich der bereits diskutierten Komplexe kommt es durch diese Dimerbildung zu Honigwabentypigen Anordnungen (Abbildung 82d), welche sich als zweidimensionale Schichten gestaffelt stapeln (Abbildung 82e).

Durch Abdampfen einer gesättigten Pyridin-*d*₅-Lösung an **201** wurden Kristalle erhalten, die zu der in Abbildung 83 gezeigten Festkörperstruktur führten. In diesem Fall kristallisiert **201** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$. Erneut finden sich drei axiale Liganden (hier Pyridin mit $d_{\text{Zn-N}} = 2.05 \pm 0.14 \text{ \AA}$). Eine genaue Analyse der erhaltenen Elektronendichteverteilung lässt den Schluss zu, dass etwa 8% der Komplexe jeweils ein Zinkzentrum beinhalten, welches umgekehrt pyramidal koordiniert ist und zwei Pyridinmoleküle in den gleichen Sektor ragen. Aus Gründen der Übersicht wird hier jedoch nur die als hauptanteilig anzusehende Lösung in Abbildung 83 diskutiert. Die kristalline Packung wird durch die in Abbildung 83b und c dargestellten Anordnungen bestimmt. Man erkennt T-förmige π - π -Wechselwirkungen^[303,374] mit

$d_{C-H\cdots\pi} = 2.66\text{-}2.78 \text{ \AA}$ der koordinierten Pyridinmoleküle mit den äußeren aromatischen Ringen einer weiteren Komplexebene (Abbildung 83c). Zudem finden sich solche Wechselwirkungen zwischen den koordinierten Pyridinmolekülen und den inneren aromatischen Ringen einer Komplexebene mit $d_{C-H\cdots\pi} = 2.67\text{-}2.79 \text{ \AA}$ (Abbildung 83d). Im zweiten Fall bilden die Pyridinliganden $\pi\text{-}\pi$ -Stapelungen mit $d_{\pi\text{-}\pi} = 3.58 \text{ \AA}$. Die beschriebenen Anordnungen führen zu der in Abbildung 83e dargestellten dicht gepackten, Schicht-artigen Struktur.

In allen bislang diskutierten Strukturen finden sich Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Komplexebenen, die zur Ausbildung von Honigwaben oder dicht gepackten Schichten führen. Wie bereits mehrfach beschrieben, können sterisch anspruchsvolle, dreidimensionale Substituenten solche Wechselwirkungen unterbinden und führen dadurch einerseits zu einer höheren Löslichkeit und andererseits zu potentiell porösen Materialien aufgrund frustrierter Packungen.^[148b] Dies ist in der Regel auch auf amorphe Festkörpermaterialien übertragbar.^[148a] Kristalle der Tritpycenylen-substituierten Komplexe **214** sowie **217** sollten in Bezug auf die geschilderten Aspekte untersucht werden.

Die thermische Kristallisation aus DMSO führte zu Kristallen des Nickelkomplexes **214** und der in Abbildung 84 dargestellten Festkörperstruktur. **214** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$. Die Metallzentren finden sich analog zum Phenylendiamin-substituierten Komplex **198** in einer quadratisch planaren Koordination. Pro Komplexmolekül **214** lassen sich 20 Lösungsmittelmoleküle (DMSO) vollständig modellieren (Abbildung 84d). Bei Betrachtung der Metallzentren ist zu erkennen, dass diese von Lösungsmittelmolekülen unterschiedlich koordiniert vorliegen. Während ein Nickelzentrum keine nachweislichen Kontakte zu DMSO-Molekülen aufweist (Kontakte mit bis zu 0.3 \AA über der Summe der van der Waals-Radien wurden überprüft), besitzen die verbleibenden Nickelzentren Wechselwirkungen zu einem, bzw. zwei Molekülen DMSO (Abbildung 84b). Anders als Kupferkomplex **199**, welcher alternierend je einen Kontakt zu den Sauerstoff- bzw. Schwefelatome der DMSO-Moleküle besitzt, finden sich für Nickelkomplex **214** ausschließlich Wechselwirkungen zu den jeweiligen Schwefelatomen ($d_{Zn-S} = 3.22\text{-}3.40 \text{ \AA}$). Zusätzlich finden sich Lösungsmittelmoleküle ohne direkte Wechselwirkung zu den Metallzentren, was zu der in Abbildung 84c und d dargestellten asymmetrischen Einheit führt. Ohne Lösungsmittelmoleküle können theoretische spezifische Oberflächen von $SO_{\text{Theo.}} = 4061 \text{ m}^2/\text{g}$ (Isowert: $0.002 \text{ e}\cdot\text{au}^{-3}$) bzw. $SO_{\text{Theo.}} = 3761 \text{ m}^2/\text{g}$ (Isowert: $0.0003 \text{ e}\cdot\text{au}^{-3}$) ermittelt werden. In der kristallinen Packung finden sich jedoch (Abbildung 84d) keinerlei direkte Wechselwirkungen zwischen den Komplexmolekülen und die Packung beruht vollständig auf Interaktionen zu Lösungsmittelmolekülen. Die Struktur würde so beim Desolvatisieren kollabieren und die diskutierte kristalline Phase eignet sich somit nicht als potentiell poröses Material.

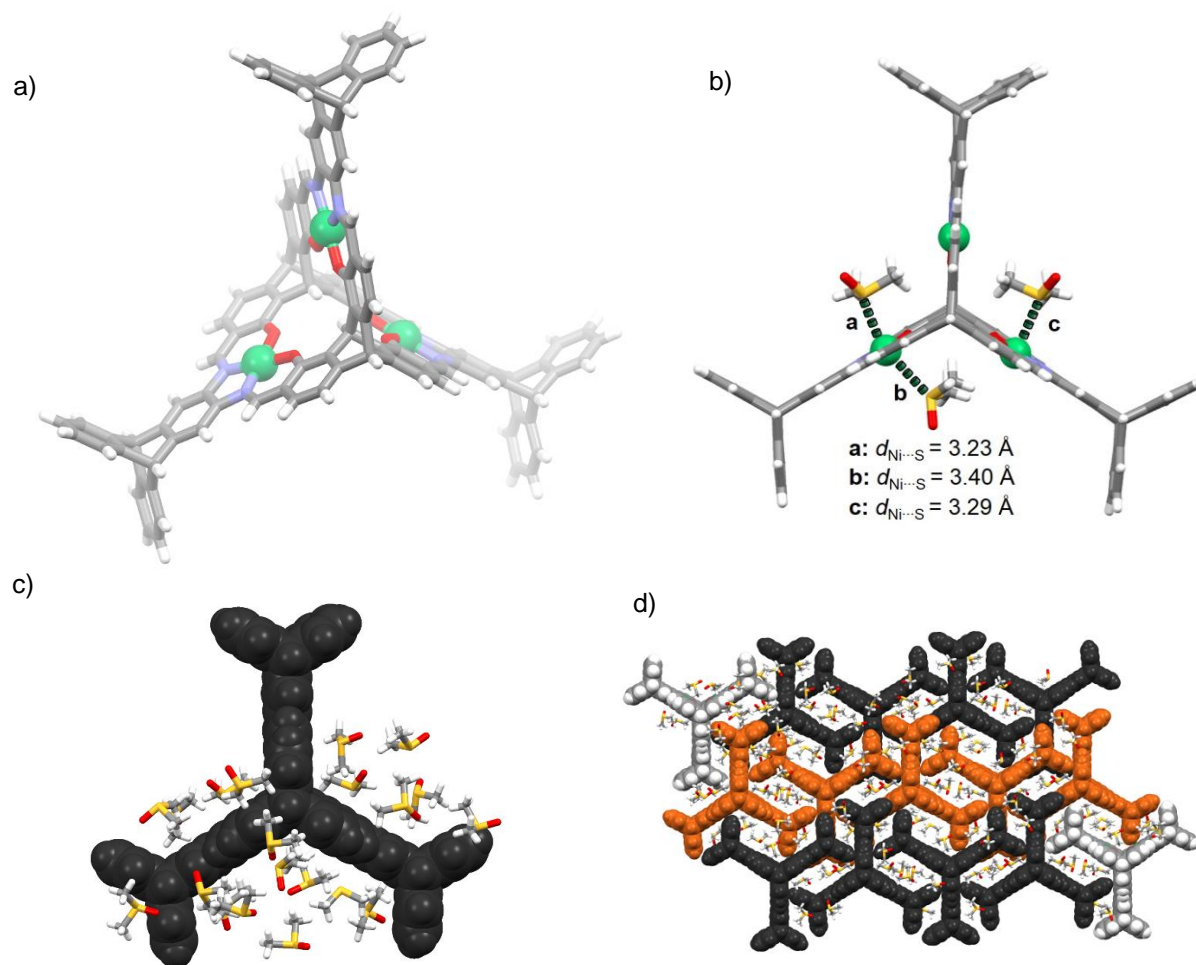


Abbildung 84: Festkörperstruktur des Komplexes **214** als Stabmodell. Metallzentren sind als Kugeln mit einem Radius von 50% des van der Waals Radius gezeigt. a) Molekülstruktur. b) Detailansicht der Lösungsmittelmoleküle mit detektierbaren Kontakten zu Metallzentren. c) Ein Molekül als Kalottenmodell mit den 20 in einer Elementarzelle befindlichen DMSO-Molekülen. d) Darstellung der Schicht-artigen kristallinen Packung als Kalottenmodell mit Lösungsmittelmolekülen (Stabmodelle). Farben: Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot; Stickstoff: blau; Schwefel: gelb; Nickel: grün; Wasserstoff: weiß.

Durch die Kristallisation der Rohsubstanz einer Reaktion zu Zinkkomplex **217** wurde die in Abbildung 85 gezeigte Festkörperstruktur erhalten. **217** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$. Es war zu vermuten, dass ähnlich zum Zinkkomplex **201** die axialen Positionen an den Zinkzentren mit DMSO-Liganden besetzt sind. Stattdessen finden sich an zwei Zinkzentren DMSO-Liganden (koordiniert über die Sauerstoffatome; $d_{\text{Zn-O}} = 2.05 \text{ \AA}$, Abbildung 85b), während das dritte Zinkzentrum einen Chloridoliganden aufweist ($d_{\text{Zn-Cl}} = 2.31 \text{ \AA}$), welcher ein Kaliumatom ($d_{\text{K-Cl}} = 3.14 \text{ \AA}$) in einer Kronenether-ähnlichen Bindungstasche koordiniert ($d_{\text{K-O}} = 2.63\text{-}2.75 \text{ \AA}$, Abbildung 85c). Das gefundene Kaliumchlorid ist auf die Verwendung des Chloridsalzes des Diammoniumtritypcens **212** sowie das während der Reaktion eingesetzten Kaliumacetats zurückzuführen. Die Koordination des Kaliumatoms ähnelt dem von Akine *et al.* postulierten Bindungsmotiv von Alkalimetallen am Zinkkomplex des Liganden **195** (Schema 36).^[363a]

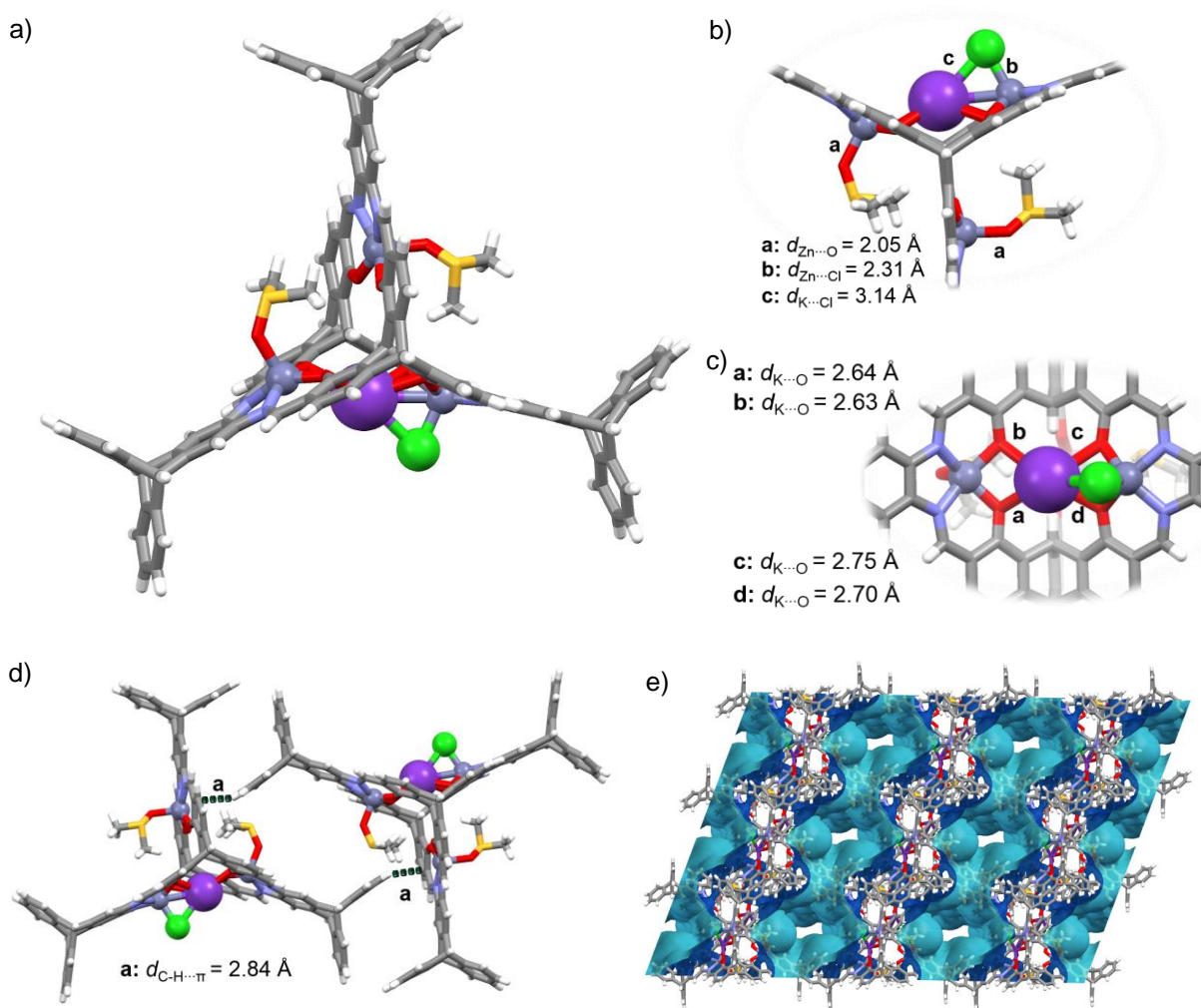


Abbildung 85: Festkörperstruktur des Komplexes **217**·2 DMSO·KCl als Stabmodell. Metallzentren und der Chloridoligand sind als Kugeln mit einem Radius von 50% des van der Waals Radius gezeigt. a) Molekülstruktur. b) Detailansicht der koordinativen Umgebung der Zinkzentren. c) Detailansicht der koordinativen Umgebung des gefundenen Kaliumatoms. d) Darstellung von intramolekularen Wechselwirkungen zweier Komplexmoleküle. e) Darstellung einer 3x3x3-Elementarzelle mit einer lösungsmittelzugänglichen Oberfläche einer hypothetischen Kugel von 1.8 Å Durchmesser mit Blick entlang der kristallographischen c-Achse. Farben: Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot; Stickstoff: blau; Schwefel: gelb; Chlor: grün; Kalium: violett; Zink: graublau; Wasserstoff: weiß.

Abbildung 85d zeigt die einzig nennenswerten intramolekularen Wechselwirkungen eines unsubstituierten Arms der peripheren Triptycene und einem aromatischen Ring der Komplexebenen ($d_{C-H \cdots \pi} = 2.84 \text{ \AA}$). Das Fehlen weiterer intermolekularer Wechselwirkungen lässt erneut den Schluss zu, dass die kristalline Packung primär über Lösungsmittelmoleküle aufgebaut ist. Eine genauere Diskussion dessen ist jedoch aufgrund der nicht-Modellierbarkeit deren Restelektronendichte nicht möglich. Unter Vernachlässigung der Lösungsmittelmoleküle findet sich ein System verbundener Poren in Richtung der kristallographischen a- und c-Achsen (Abbildung 85 e), für welches theoretische Oberflächen von $SO_{\text{Theo}} = 3718 \text{ m}^2/\text{g}$ (Isowert: $0.002 \text{ e} \cdot \text{au}^{-3}$) bzw. $SO_{\text{Theo}} = 3306 \text{ m}^2/\text{g}$ (Isowert: $0.0003 \text{ e} \cdot \text{au}^{-3}$) berechnet wurden. Aufgrund

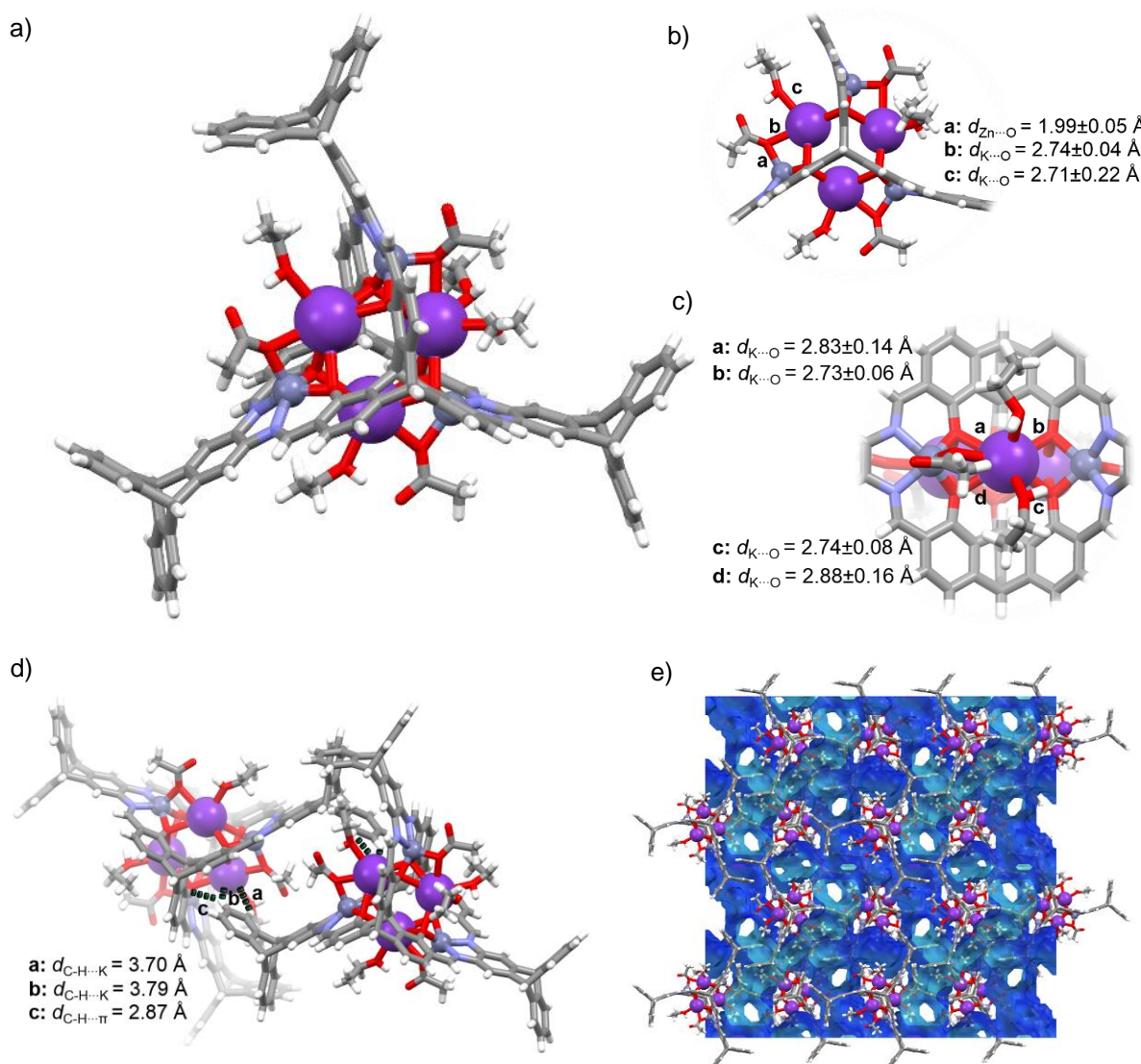


Abbildung 86: Festkörperstruktur des Komplexes **217**·3 KOAc·4 EtOH als Stabmodell. Metallzentren sind als Kugeln mit einem Radius von 50% des van der Waals Radius gezeigt. a) Molekülstruktur. b) Detailansicht der koordinativen Umgebung der Zinkzentren. c) Detailansicht der koordinativen Umgebung eines Kaliumatoms. d) Darstellung von intramolekularen Wechselwirkungen zweier Komplexmoleküle. e) Darstellung einer 2x2x2-Elementarzelle mit einer Kontaktoberfläche einer hypothetischen Kugel von 1.2 Å Durchmesser mit Blick entlang der kristallographischen a-Achse. Farben: Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot; Stickstoff: blau; Kalium: violett; Zink: graublau; Wasserstoff: weiß. Die angegebenen Abstände in b) und c) sind als Mittelwerte der drei Komplexzentren mit deren Standardabweichungen angegeben.

der wenigen intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Komplexmolekülen ist jedoch analog zur kristallinen Phase des Komplexes **214** mit einem Zusammenbruch der porösen Struktur während der Desolvatisierung zu rechnen.

Bei direkter Kristallisation einer filtrierten Reaktionsmischung des Komplexes **217** wird eine andere Bindungssituation um die Zinkzentren erhalten. In diesem Fall kristallisiert **217** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z=4$ aus Ethanol. Wie in Abbildung 86 gezeigt, finden sich

drei koordinierte Kaliumacetat- und vier Ethanolmoleküle und ergeben einen Komplex der Form **217**·3 KOAc·4 EtOH. Die axialen Koordinationsstellen der quadratisch pyramidal koordinierten Zinkzentren ($d_{E_4-M} = 0.54 \pm 0.03 \text{ \AA}$) sind hier jeweils von einem Acetatliganden besetzt ($d_{Zn-O} = 2.74 \pm 0.22 \text{ \AA}$, Abbildung 86b). In jedem räumlichen Drittel der Komplexverbindung befinden sich ähnlich wie in der zuvor beschriebenen Festkörperstruktur Kronenether-artig koordinierte Kaliumatome in einer Bindungstasche aus vier Sauerstoffatomen ($d_{K-O} = 2.73\text{-}2.88 \text{ \AA}$, Abbildung 86c). Die Kaliumatome sind über einen Acetatliganden ($d_{K-O} = 2.71\text{-}2.74 \text{ \AA}$) zu den Zinkatomen verbrückt und werden zusätzlich von einem bzw. zwei Ethanolmolekülen koordiniert (Abbildung 86b). Die beiden Kaliumatome, die jeweils einen Ethanolmoleküle tragen, besitzen C-H...K-Distanzen von $d_{C-H...K} = 3.70\text{-}3.79 \text{ \AA}$ zu unsubstituierten aromatischen Einheiten der peripheren Triptycene (Abbildung 86d). Analog der bereits diskutierten Festkörperstrukturen der Triptycenylen-substituierten Komplexverbindungen finden sich keine weiteren intermolekularen Wechselwirkungen und die kristalline Struktur kann als Lösungsmittel-vermittelt angesehen werden. Die Hohlräume, die von den nicht-modellierbaren Lösungsmittelmolekülen (Restelektronendichte wurde rechnerisch entfernt) eingenommen werden, sind in Abbildung 86e dargestellt. Die poröse Struktur besitzt eine theoretisch berechnete Oberfläche von $SO_{\text{Theo}} = 3242 \text{ m}^2/\text{g}$ (Isowert: $0.002 \text{ e}\cdot\text{au}^{-3}$) bzw. $SO_{\text{Theo}} = 2212 \text{ m}^2/\text{g}$ (Isowert: $0.0003 \text{ e}\cdot\text{au}^{-3}$). Analog zu den vorherigen Beispielen ist zu vermuten, dass die Hohlraumstruktur aufgrund mangelnder intermolekulare Wechselwirkungen beim Desolvatisierungsprozess kollabiert.

Multinukleare Komplexe bergen allgemein das Potential synergistische Effekte zu kleinen Molekülen wie Kohlenstoffdioxid auszubilden. So entwickelten Zhuo und Mitarbeiter eine „molekulare Falle“ für CO₂-Moleküle, indem sie zwei Metallzentren in Abständen von etwa 7 Å so in einem MOF anordneten, dass ein CO₂-Molekül mit den d-Orbitalen beider Metalle wechselwirken kann.^[375] Auf diese Art und Weise konnten Materialien mit Henry-Selektivitäten von bis zu $S = 68$ von Kohlenstoffdioxid über Stickstoff hergestellt werden. Zhang und Mitarbeiter griffen diesen Ansatz auf und justierten den Metall-Metall-Abstand auf 6.1 Å, nachdem sie die Annahme trafen, dass „*ein Metall-Metall-Abstand von etwa 6.3 Å vermutlich die perfekte Bindungsumgebung darstellt, um CO₂ einzufangen*“.^[376] Dies bestätigen auch zwei von Chang *et al.* isolierte trinukleare Magnesiumkomplexe, welche über CO₂-Moleküle verbrückt sind und Metall-Metall-Abstände von etwa 6.2 Å aufweisen.^[377]

In den vorliegenden trinuklearen Salphenkomplexen finden sich Metall-Metall-Abstände von $d_{M-M} = 6.43\text{-}6.75 \text{ \AA}$ (Tabelle 13). Diese sollten sich dementsprechend eignen, um mit einem CO₂-Molekül über zwei Metallzentren zu interagieren. Eine solche hypothetische Anordnung ist in Abbildung 87 für Komplex **198** exemplarisch dargestellt.

Tabelle 13: Metall-Metall-Abstände der untersuchten Komplexverbindungen.

Verbindung ^[a]	d_{M-M}
198	6.74±0.00
199	6.65±0.00
200	6.63±0.34
201 ·3 DMSO	6.48±0.00
201 ·C ₅ H ₅ N	6.43±0.11
214	6.72±0.14
215 ·2 DMSO·KCl	6.60±0.16
217 ·3 KOAc·4 EtOH	6.75±0.20

[a] Liganden der Zinkkomplexe sind zur besseren Unterscheidung angegeben.

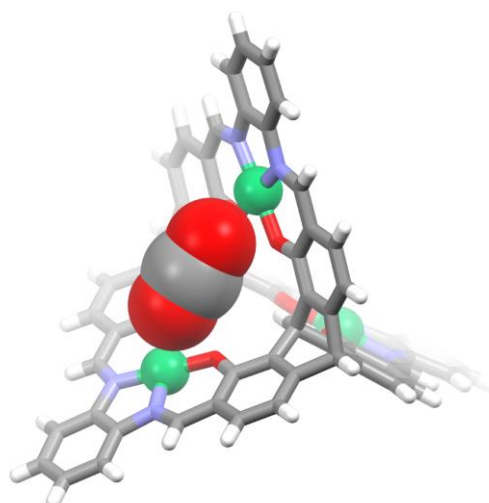


Abbildung 87: Darstellung der hypothetischen Bindung eines CO₂-Moleküls (Kalottenmodell) an zwei Metallzentren des Komplex **198**.

Da sowohl Kupferkomplex **199**, als auch Nickelkomplex **214** nachweislich Wechselwirkungen mit axialen Liganden ausbilden können (an beiden Beispielen durch DMSO belegt), sollten sich diese ebenso für derartige Anordnungen eignen wie die diskutierten Zinkkomplexe nach einer Abspaltung deren axialer Liganden.

3.5.1.4 Optische Eigenschaften der [2+3]-Komplexe

Die Farbe der Metall-Salphenkomplexe variiert in Abhängigkeit des jeweiligen Metallzentrums von gelb bis blutrot^[378] und die optischen Eigenschaften dieser Komplexklasse wurden bereits zur Detektion von Sprengstoffen^[379] oder als aktive Schicht in organischen Licht-emittierenden Dioden^[369d] (kurz: OLEDs) ausgenutzt. Um Aufschluss über die optischen Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Komplexe zu erlangen und die Kommunikation der einzelnen Triptycendarme bzw. Komplexebenen untereinander zu untersuchen, wurden die Komplexe mittels UV/Vis-Spektroskopie analysiert.^[314b]

Ein Vergleich der Absorptionsspektren der trinuklearen Komplexe **198** bis **201** in DMSO ist in Abbildung 88a dargestellt. Man erkennt die intensitätsstarken Banden bei $\lambda_{\text{Abs}} = 334\text{-}349$ nm, die für die Komplexe **199** bis **201** bei vergleichbaren Wellenlängen erscheinen. Einzig Nickelkomplex **198** besitzt hier ein deutlich abweichendes Verhalten ($\lambda_{\text{Abs}} = 370$ nm). Diese, trotz unterschiedlicher Metallzentren vergleichbare Bande deutet auf π - π^* -Übergänge innerhalb des für alle Komplexe gleichen Liganden-Rückgrates hin. Ein Abgleich mit dem Absorptionsspektrum des Metall-freien Salphens **187** ($\lambda_{\text{Abs}} = 333$ nm, vgl. Abbildung 73) bestätigt dies. Die Unterschiede in den Absorptionswellenlängen können auf die unterschiedliche Kommunikation der jeweiligen

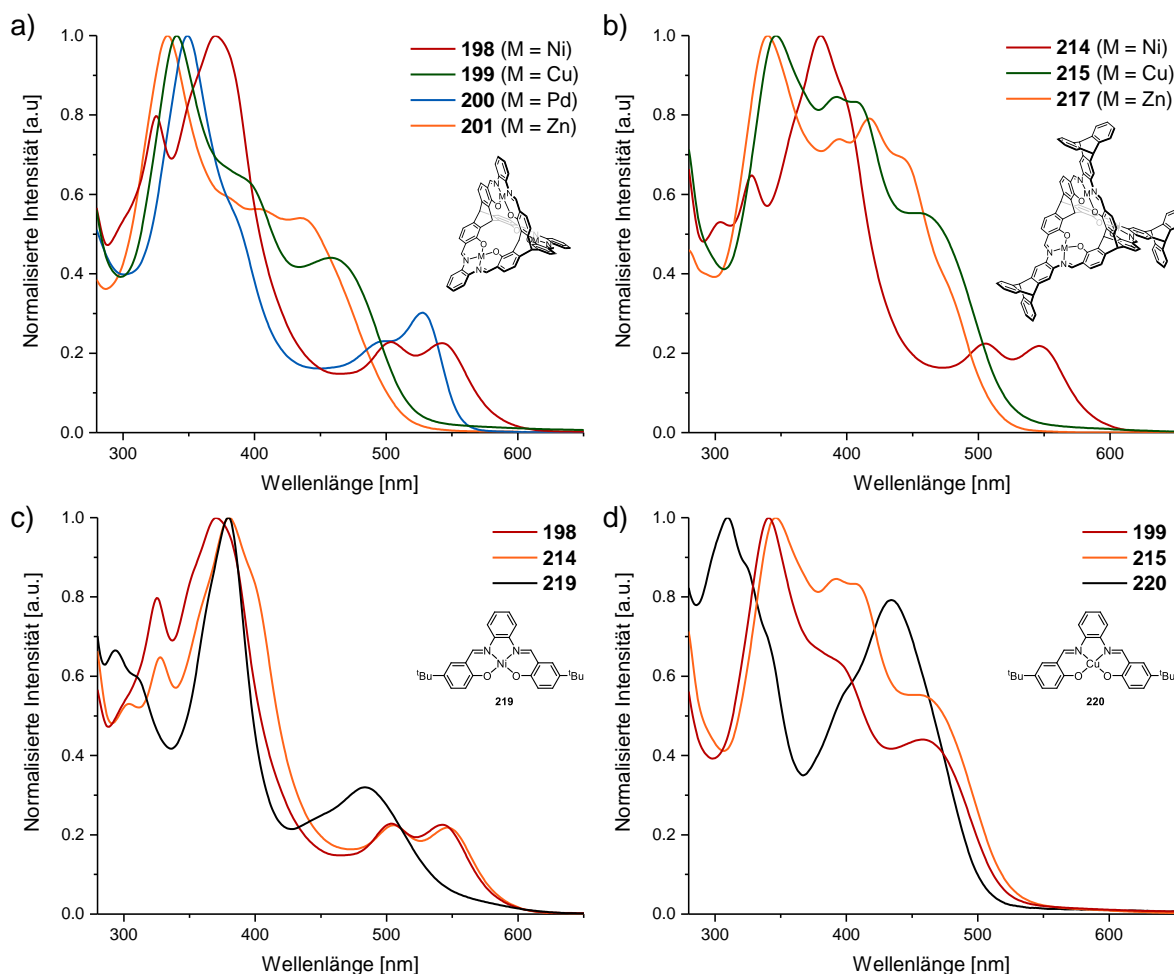


Abbildung 88: UV/Vis-Spektren verschiedener Salphenkomplexe in DMSO bei Raumtemperatur. a) Vergleich der [2+3]- M_3 -Komplexe **198-201**. b) Vergleich der [2+3]- M_3^T -Komplexe **214**, **215** und **217**. c) Vergleich der trinuklearen Nickelkomplexe **198** und **214** mit Modellkomplex **219**. d) Vergleich der trinuklearen Kupferkomplexe **199** und **215** mit Modellkomplex **220**.

Metallzentren zum Ligandenrückgrat zurückgeführt werden, welche die Elektronik der Liganden geringfügig verändern. Dieses Verhalten scheint bei Nickelkomplex **198** am stärksten ausgeprägt zu sein. Die spektroskopischen Unterschiede im Bereich der rotverschobenen Maxima lassen diese als MLCT-Banden³⁹ identifizieren. Während Zinkkomplex **201** entsprechend seiner Farbigkeit (gelb-orange) mit $\lambda_{\text{Abs}} = 434$ nm die energiereichste MLCT-Bande besitzt, erscheinen diese für den Kupferkomplex **199** ($\lambda_{\text{Abs}} = 458$ nm) und den Palladiumkomplex **200** ($\lambda_{\text{Abs}} = 527$ nm) bathochrom verschoben. Der tief rote Nickelkomplex **198** weist in diesem Bereich eine Art Doppelbande mit $\lambda_{\text{Abs}} = 504$ nm und $\lambda_{\text{Abs}} = 542$ nm auf, welche bereits für weitere multinukleare Nickelsalphenkomplexe beobachtet wurde.^[380] Untersuchungen bei verschiedenen Konzentrationen belegen ein Verhalten nach dem Gesetz von Lambert und Beer, was Aggregation als Ursprung dieser Banden ausschließen lässt.

³⁹ MLCT: engl.: *Metal to ligand charge transfer*.

Die Triptycenylen-substituierten Komplexe **214**, **215** und **217** verhalten sich spektroskopisch ähnlich zu ihren Phenylen-substituierten Analoga (Abbildung 88b), jedoch werden im Bereich von $\lambda = 350 - 450$ nm weitere Maxima und Schultern sichtbar. Dies äußert sich besonders an Zinkkomplex **217** (Abbildung 88b, orange Kurve).

In Abbildung 88c und d ist ein Vergleich der trinuklearen Komplexe mit den mononuklearen Modellkomplexen **219** und **220** dargestellt. Die Banden der π - π^* -Übergänge der Liganden finden sich für die Nickelkomplexe **199** und **219** bei $\lambda_{\text{Abs}} = 380$ nm und für Komplex **198** um $\Delta\lambda = -10$ nm hypsochrom verschoben ($\lambda_{\text{Abs}} = 370$ nm). Im Bereich der MLCT-Banden zeigen sich deutlichere Unterschiede. Der mononukleare Komplex **219** besitzt eine breite Bande mit einem Maximum von $\lambda_{\text{Abs}} = 482$ nm, welche bis etwa $\lambda_{\text{Abs}} = 600$ nm ausläuft. Die beiden trinuklearen Komplexe **198** und **214** weisen dagegen die erwähnte Doppelbande mit Absorptionsmaxima um $\lambda_{\text{Abs}} = 505$ nm und $\lambda_{\text{Abs}} = 505$ nm auf.

Ein analoger Vergleich der Kupferkomplexe **199**, **215** und **220** zeigt deutliche Unterschiede der π - π^* -Übergänge (Abbildung 88b). So besitzt der mononukleare Komplex **220** eine intensitätsstarke Bande bei $\lambda_{\text{Abs}} = 310$ nm, welche für die trinuklearen Komplexe um mehr als 30 nm bathochrom verschoben erscheint (**199**: $\lambda_{\text{Abs}} = 341$ nm; **215**: $\lambda_{\text{Abs}} = 346$ nm). Auch im Bereich der MLCT-Übergänge werden spektrale Unterschiede sichtbar. Hier zeigt Modellkomplex **220** ein ausgeprägtes Maximum mit $\lambda_{\text{Abs}} = 433$ nm und die vergleichbaren Banden der trinuklearen Komplexe finden sich um etwa 30 nm bathochrom verschoben (**199**: $\lambda_{\text{Abs}} = 460$ nm; **215**: $\lambda_{\text{Abs}} = 462$ nm).

Der Vergleich der Komplexe mit gleichen Liganden und unterschiedlichen Metallzentren verdeutlicht den Einfluss der Metalle auf die optischen Eigenschaften der Komplexe. Es wird ersichtlich, dass das Einführen der Triptycenylen-Endgruppen nur marginale Auswirkungen auf das Absorptionsverhalten der Komplexe hat. Durch den Vergleich der trinuklearen Komplexe mit mononuklearen Modellen konnten Unterschiede in den optischen Eigenschaften beobachtet werden. Literaturbekannte Tetraphenylmethan-basierte tetranukleare Nickelkomplexe besitzen trotz der räumlichen Nähe der Komplexebenen analoge Eigenschaften zu den mononuklearen Komplexen.^[378] In diesem Fall kann somit, trotz der räumlichen Nähe der Komplexebenen, eine Wechselwirkung der Komplexzentren ausgeschlossen werden. Dies und das vergleichbare Verhalten der hier diskutierten trinuklearen Komplexe zu konjugierten dinuklearen Komplexen (siehe oben) sind als Indiz für eine herrschende Homokonjugation zu deuten.

3.5.2 Metall-assistierte Salphen-organische Netzwerkverbindungen

Durch den Einbau von Metallsalpheneneinheiten in dreidimensionale poröse Materialien kann der Einfluss der verschiedenen Metallzentren auf die Gassorption studiert werden.^[366a] Eine Möglichkeit zur Ausbildung solcher Netzwerke ist die Funktionalisierung von Salphenkomplexen mit Gruppen, die als Liganden in der Synthese Metall-organischer Netzwerkverbindungen (MOFs) fungieren können.^[247b,381] Abbildung 89 zeigt zwei Salphen- bzw. Salenkomplexe, die in MOF-Synthesen Anwendung fanden. Die Gruppe um Kitagawa entwickelte Komplexe der allgemeinen Struktur **221**.^[381a] Durch Reaktion mit Zinknitrat konnten dreidimensionale Netzwerkverbindungen erhalten werden, die sich bei Untersuchungen mittels Pulverdiffraktometrie als isostrukturell erwiesen. Eine Festkörperstruktur des korrespondierenden Kupfernetzwerks zeigte eine potentiell poröse Struktur. Genauere Untersuchungen diesbezüglich wurden jedoch nicht unternommen.

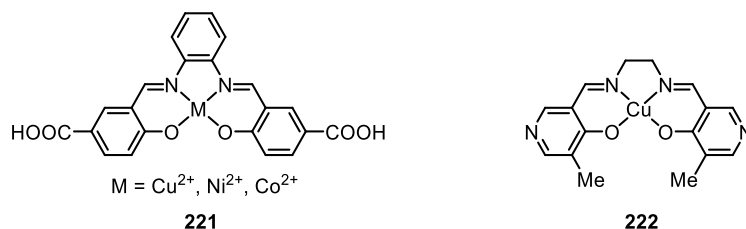


Abbildung 89: Die als MOF-Bausteine verwendeten Salphen- und Salenkomplexe **221** und **222**.

Der salenanaloge Kupferkomplex **222** von Chen und Thomas konnte erfolgreich zur Herstellung eines gemischten Kupfer-Koordinationsnetzwerkes eingesetzt werden.^[247b] Die erhaltene poröse Struktur erwies sich als erstes MOF, welches experimentell belegbar kinetische Quantensiebeffekte bei der Trennung zweier Isotope (H₂/D₂) aufwies.

Des Weiteren besitzen MOF-Materialien mit Salphen- oder Saleneinheiten bemerkenswerte Eigenschaften bezüglich der Selbstassemblierung,^[381b,d,f,h,j] verschiedener katalytischer Anwendungen,^[381c,m,o,p,381r-t,v] der kinetischen Auflösung racemischer Gemische^[381u] oder der Sorption verschiedener flüssiger oder gasförmiger Gäste.^[381g,k]

Alternativ wurden Salphen- und Saleneinheiten durch diverse Polymerisationsmethoden wie Kreuzkupplungen oder elektrochemische Polymerisationen von monomeren Komplexen in Netzwerkverbindungen eingepflegt.^[382] Diese Verbindungen wurden meist bezüglich ihrer elektronischen Eigenschaften untersucht.

Eine weitere Methode zur Herstellung von Salphen- oder Salenpolymeren ist die Kondensation von multiplen Salicylaldehyden mit den korrespondierenden Diaminen. Mitte der 1990er Jahre zeigte die Gruppe von Katz, dass auf diesem Wege helikale konjugierte Leiterpolymere herstellbar sind.^[383] Die zweifachen Salicylaldehyde **125** und **223** fanden ebenfalls Verwendung in der Herstellung eindimensionaler konjugierter Polysalphen (Abbildung 90), deren optische Eigenschaften und das Bestreben zur Selbstanordnung untersucht wurden.^[384]

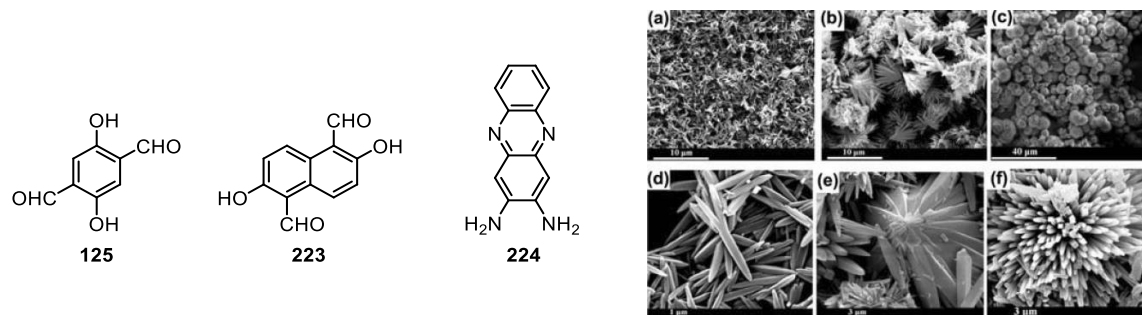


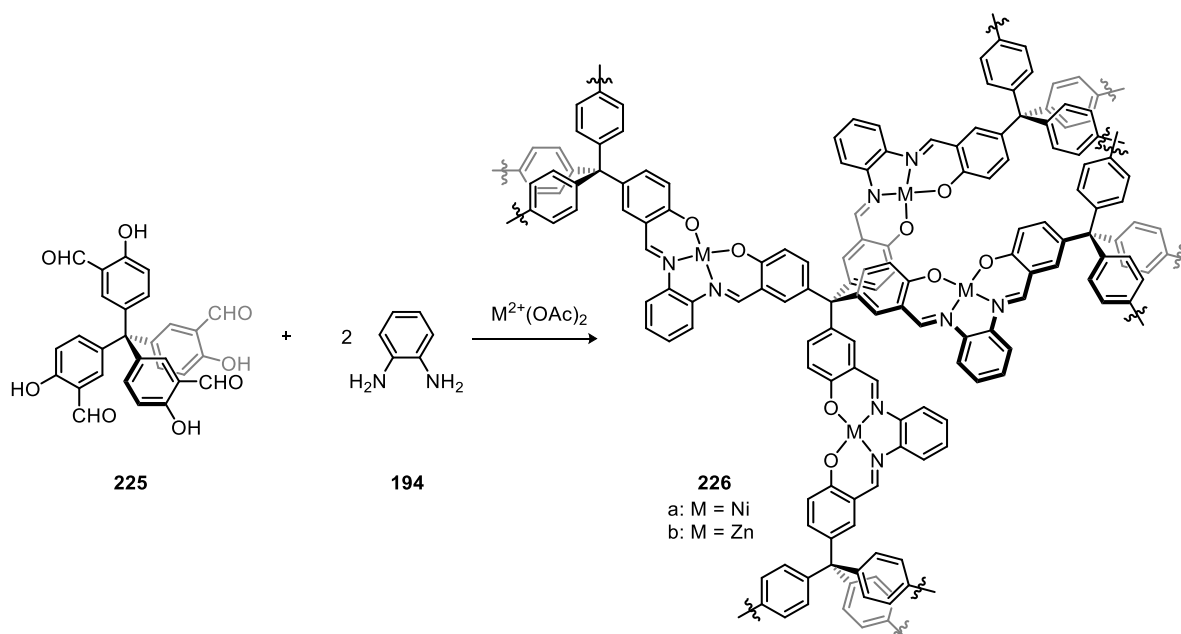
Abbildung 90: Links: Strukturen molekularer Bausteine, die zur Herstellung von Polysalphenen durch Kondensationsreaktionen eingesetzt wurden. Rechts: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen über die zeitliche morphologische Änderung (a-c) eines linearen Polyzinksalphenens aus **223** und **224**. Die Abbildungen d-f zeigen die jeweilige Vergrößerung. Abbildung mit freundlicher Genehmigung aus Ref. [384c].

Die Kondensation des Aldehyds **223** mit dem kommerziell erhältlichen Phenazindiamin **224** in Gegenwart von Zinkionen führte zu einem eindimensionalen Polymer, welches durch Selbstanordnung die in Abbildung 90 gezeigten kristallinen Strukturen ausbildete. Untersuchungen mittels Gassorptionsanalytik ergaben eine spezifische Oberfläche von $SO_{\text{BET}} = 446 \text{ m}^2/\text{g}$.^[384c]

Im Jahr 2017 berichteten Han *et al.* und Li *et al.* in unabhängigen Arbeiten über die Herstellung von zweidimensionalen Salen-basierten kovalent-organischen Netzwerkverbindungen ausgehend von C_3 -symmetrischen dreifachen Salicylaldehyden und enantiomerenreinen Cyclohexyldiaminen.^[385] Han *et al.* stellten hierfür zunächst Zink-haltige Netzwerke her und transmetallierten diese postsynthetisch zu bi-oder trimetallischen Netzwerken mit Zink-, Chrom-, Cobalt-, Mangan-, Eisen- und Vanadiumzentren.^[385a] Die so hergestellten Materialien zeigten spezifische Oberflächen von $SO_{\text{BET}} = 547\text{-}628 \text{ m}^2/\text{g}$ und wurden als geeignete heterogene Katalysatoren in verschiedenen asymmetrischen Umsetzungen eingesetzt. Zudem waren die kristallinen Strukturen gegenüber kochendem Wasser und in einigen Fällen gegenüber sauren (1 M Salzsäure) und basischen (9 M Natronlauge) Milieus stabil.

Li *et al.* bedienten sich einer alternativen Strategie und stellten zunächst ein metallfreies Salen-COF her, welches in einem separaten Schritt metalliert wurde.^[385b] Auf diese Weise konnten Kupfer-, Nickel-, Zink-, Cobalt-, und Mangan-haltige Salen-Netzwerke hergestellt werden. Die Strukturen erwiesen sich mit spezifischen Oberflächen von $SO_{\text{BET}} = 1366 \text{ m}^2/\text{g}$ (metallfrei) und $SO_{\text{BET}} = 854 \text{ m}^2/\text{g}$ (Cobalt) als porös und das cobalthaltige Netzwerk konnte als heterogener Katalysator in der Henry-Reaktion^[386] (auch als Kamlet-, oder Nitroaldol-Reaktion bekannt) verwendet werden.

Schema 43 zeigt die Herstellung der bislang einzigen dreidimensionalen Salphen-Netzwerkverbindungen, die über die Kondensation eines multiplen Salicylaldehyds und einem entsprechenden Phenylendiamin hergestellt wurden.^[366a] Diese Metall-assistierten Salphen-organischen Netzwerkverbindungen (engl.: *metal-assisted salphen organic frameworks*, kurz



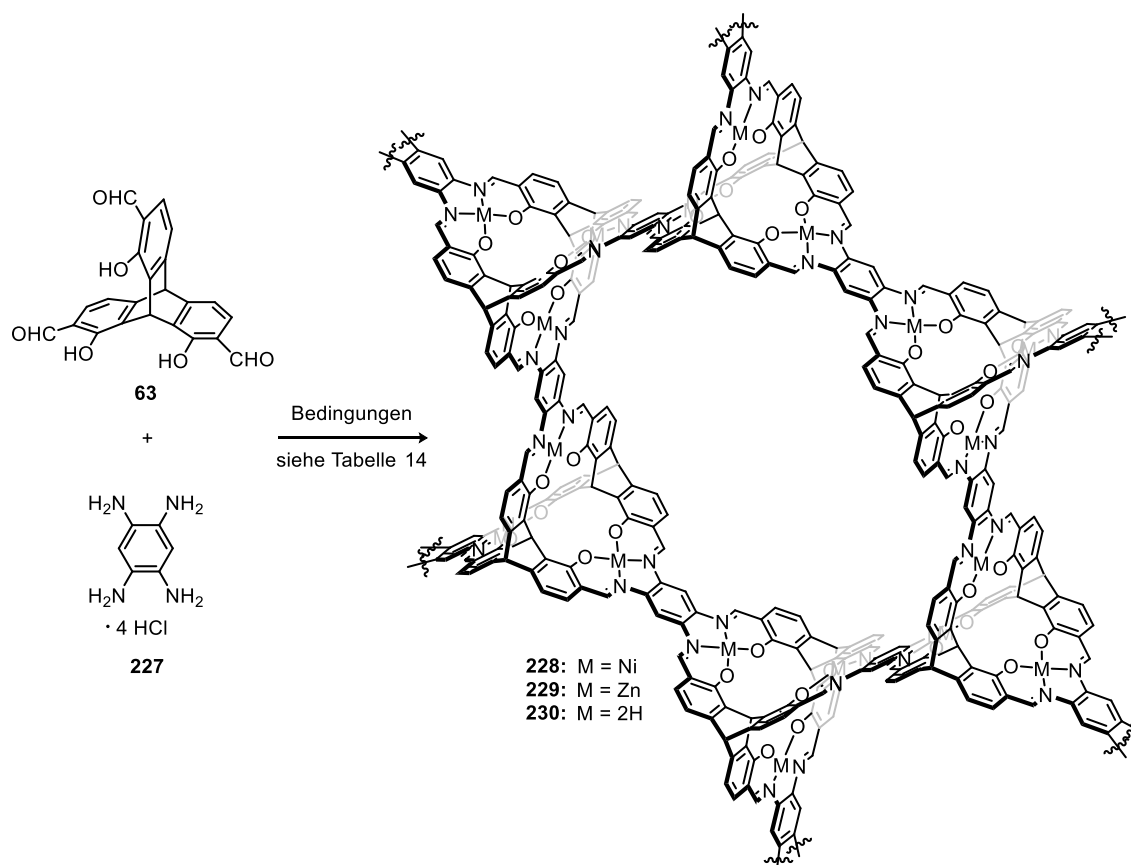
Schema 43: Schematische Darstellung der Herstellung der isostrukturellen Netzwerkverbindungen **226a** und **b** aus Tetrasalicylaldehyd **225** und *ortho*-Phenyldiamin (**194**).

MaSOFs) waren durch die Kondensation des Tetraphenylmethan-basierten Salicylaldehyds **225** und *ortho*-Phenyldiamin **194** zugänglich. Die erhaltenen isostrukturellen Netzwerke **226a** (Nickel) und **226b** (Zink) besitzen spezifische Oberflächen von $SO_{BET} = 647 \text{ m}^2/\text{g}$ (**226a**) und $SO_{BET} = 630 \text{ m}^2/\text{g}$ (**226b**) mit engen Porengrößenverteilungen. Erste Untersuchungen zeigten zudem deren mögliche Anwendung zur Trennung von Kohlenstoffdioxid/Methan-Gasgemischen.

3.5.2.1 Systematische Untersuchungen der Netzwerkbildung

Die vorgestellten Salphennetzwerkmaterialien vereint ihre unlösliche Natur. Bei der Analyse solcher Materialien muss somit auf Analysemethoden in der Festphase zurückgegriffen werden. Ein probates Mittel stellt hierbei die IR-Spektroskopie dar. Durch den spektroskopischen Vergleich mit geeigneten Modellverbindungen wie den in Kapitel 3.5.1 hergestellten trinuklearen Komplexen können Rückschlüsse über die Zusammensetzung der isolierten Festkörpermaterialien erhalten werden.

Zum Einführen der in Kapitel 3.5.1 diskutierten trinuklearen Anordnungen in poröse Netzwerke sollte der Triptycen-basierte Trissalicylaldehyd **63** nach Schema 44 mit Tetraaminobenzol **227** in Gegenwart entsprechender Metallsalze umgesetzt werden. Zudem sollte in Metall-freien Reaktionen die Netzwerkverbindung **230** hergestellt werden, um den Einfluss der Metallzentren auf die Gassorptionseigenschaften im Vergleich zum korrespondierenden Metall-freien Netzwerk zu untersuchen. Die erhaltenen Verbindungen wurden per IR-Spektroskopie untersucht, um über einen Vergleich mit den isolierten diskreten Komplexen Hinweise auf die Struktur der Netzwerke zu erhalten. Zudem wurden die spezifischen Oberflächen mittels



Schema 44: Darstellung der MaSOFs **228** und **229** sowie der metallfreien Netzwerkverbindung **230**. Die Reaktionsbedingungen sind Tabelle 14 zu entnehmen.

Stickstoffsorption bei 77 K nach dem BET-Modell bestimmt und die porösen Materialien bezüglich ihrer Fähigkeit, z. B. Kohlenstoffdioxid/Methan-Gasgemische trennen zu können, analysiert. Hierfür wurden die Henry-Selektivitäten aus Kohlenstoffdioxid-, Methan-, Stickstoff- und Wasserstoffisothermen bei 273 K berechnet.

Tabelle 14 fasst die untersuchten Reaktionsbedingungen während der Herstellung der Netzwerkverbindungen zusammen. Als Anhaltspunkt dienten die Reaktionen zu den MaSOFs **226a** und **226b** nach Mastalerz.^[366a] Hierbei wurde DMF als Lösungsmittel verwendet und die Reaktionen drei Tage bei 100 °C gerührt. Das für die Reaktion nötige freie Tetraaminobenzol sollte durch die Zugabe entsprechender Basen *in-situ* aus Tetraammoniumbenzol **227** erzeugt werden. Hierfür wurde analog zu den Synthesen der diskreten [2+3]-Komplexe zunächst Kaliumacetat verwendet. Des Weiteren wurden Aminbasen wie Pyridin und Triethylamin und im Falle der Nickel- und Zinknetzwerke Natrium- und Lithiumacetat untersucht. Die berechneten Ausbeuten in Tabelle 14 beziehen dabei sich jeweils auf idealisierte Netzwerkverbindungen ohne Berücksichtigung axialer Liganden. So finden sich bei der Verwendung von Kaliumacetat für die Nickel- und Zinkhaltigen Netzwerkverbindungen Ausbeuten über der theoretischen Maximalausbeute (vgl. Tabelle 14, Einträge 1-4 bzw. 9-12). Analoge Reaktionsbedingungen liefern die metallfreien Netzwerke **230a-d** in Ausbeuten von bis zu 199% (Einträge 17-20). Beim Einsatz

Tabelle 14: Übersicht über die untersuchten Reaktionsbedingungen gemäß Schema 44.

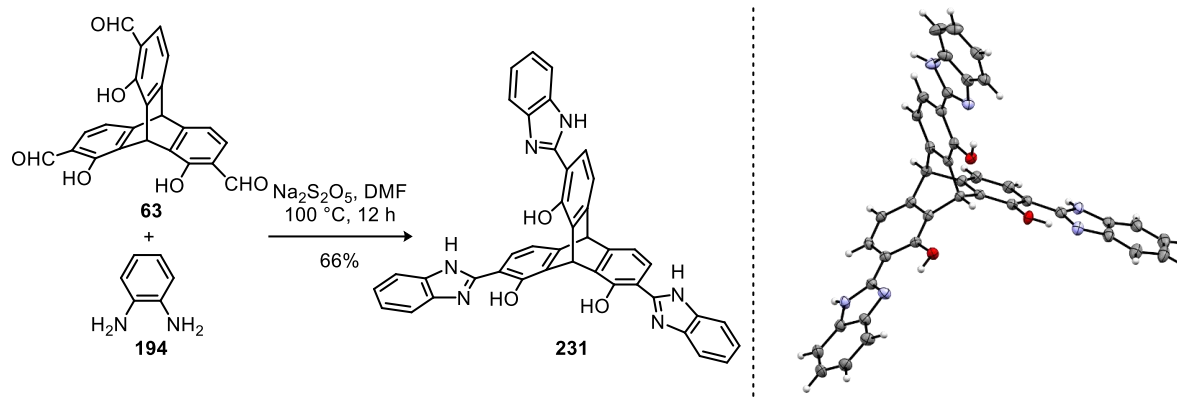
Eintrag ^[a]	Bezeichnung	Metallsalz	Base	Konzentration ^[b] [M]	Ausbeute ^[c] [%]
1	228a	Ni(OAc) ₂ · 4 H ₂ O	KOAc	0.008	42 ^[d]
2	228b	Ni(OAc) ₂ · 4 H ₂ O	KOAc	0.016	153
3	228c	Ni(OAc) ₂ · 4 H ₂ O	KOAc	0.025	144
4	228d	Ni(OAc) ₂ · 4 H ₂ O	KOAc	0.033	138
5	228e	Ni(OAc) ₂ · 4 H ₂ O	C ₅ H ₅ N	0.025	109
6	228f	Ni(OAc) ₂ · 4 H ₂ O	NEt ₃	0.025	93
7	228g	Ni(OAc) ₂ · 4 H ₂ O	NaOAc	0.025	164
8	228h	Ni(OAc) ₂ · 4 H ₂ O	LiOAc	0.025	115
9	229a	Zn(OAc) ₂ · 2 H ₂ O	KOAc	0.008	133
10	229b	Zn(OAc) ₂ · 2 H ₂ O	KOAc	0.016	127
11	229c	Zn(OAc) ₂ · 2 H ₂ O	KOAc	0.025	115
12	229d	Zn(OAc) ₂ · 2 H ₂ O	KOAc	0.033	119
13	229e	Zn(OAc) ₂ · 2 H ₂ O	C ₅ H ₅ N	0.025	103
14	229f	Zn(OAc) ₂ · 2 H ₂ O	NEt ₃	0.025	104
15	229g	Zn(OAc) ₂ · 2 H ₂ O	NaOAc	0.025	115
16	229h	Zn(OAc) ₂ · 2 H ₂ O	LiOAc	0.025	92
17	230a	-	KOAc	0.008	152
18	230b	-	KOAc	0.016	126
19	230c	-	KOAc	0.025	199
20	230d	-	KOAc	0.033	128
21	230e	-	C ₅ H ₅ N	0.025	111
22	230f	-	NEt ₃	0.025	111

[a] DMF, 100 °C, 3 d (für Details siehe experimenteller Teil SR3 in Kapitel III.6).

[b] Konzentration bezogen auf Trissalicylaldehyd **63**. [c] Ausbeute nach Waschen und Trocknung unter Vernachlässigung axialer Liganden. [d] Ausbeuteverluste während der Filtration.

von Pyridin (Tabelle 14, Einträge 5, 13 und 21) bzw. Triethylamin werden Ausbeuten von 93% bis 111% erreicht (Einträge 6, 14 und 22) und die Reaktionen mit Natrium- bzw. Lithiumacetat (Tabelle 14, Einträge 7, 8, 15 und 16) liefern in beiden Fällen höhere Ausbeuten bei Verwendung des Natriumsalzes.

Wie in Kapitel 3.5.1.1 beschrieben, stellt die Bildung von Benzimidazolen eine bekannte Nebenreaktion bei der Synthese von Salphenliganden und -komplexen dar. So erhielten Seo *et al.* ein Benzimidazol-Polymer beim Versuch, ein zweidimensionales Salphennetzwerk herzustellen.^[387] Um mögliche Benzimidazol-Nebenprodukte identifizieren zu können, wurde das dreifache Triptycylbenzimidazol **231** als spektroskopische Vergleichsprobe durch Reaktion von **63** und Phenylendiamin **194** in Gegenwart von Natrium-*meta*-bisulfit hergestellt.^[388] **231** wurde in 66% Ausbeute erhalten und mittels ¹H-NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie analysiert (siehe experimenteller Teil). Zudem konnte die Konstitution durch eine Festkörperstruktur (Schema 45, rechts) bewiesen werden.



Schema 45: Herstellung des Benzimidazols **231** und deren Festkörperstruktur in ORTEP-Darstellung mit thermischen Ellipsoiden 50%-iger Wahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind als Kugeln willkürlicher Größe dargestellt. Farben: Kohlenstoff: grau; Stickstoff: blau; Sauerstoff: rot; Wasserstoff: weiß.

Die erhaltenen Festkörpermateriale erwiesen sich wie erwartet als unlöslich in herkömmlichen organischen Lösungsmitteln. IR-spektroskopische Untersuchungen der Feststoffe im Vergleich zu den jeweiligen diskreten trinuklearen Komplexen **198** bzw. **201** sowie Trisallylaldehyd **63**, Benzimidazol **231** und DMF liefern erste Hinweise auf strukturelle Details. Abbildung 91 zeigt einen solchen IR-spektroskopischen Vergleich am Beispiel der untersuchten Nickel-haltigen Substanzen (analoge Abbildungen zu den Zink-haltigen und metallfreien Netzwerken finden sich im Anhang). Baustein **63** besitzt eine charakteristische Bande bei $\tilde{\nu} = 1646 \text{ cm}^{-1}$, welche der carbonylischen C=O-Streckschwingung zugeordnet werden kann (siehe schwarze Markierung Abbildung 91). Erscheinen Banden in diesem Bereich für die Netzwerkverbindungen, können diese auf nicht reagierte Carbonylfunktionen zurückzuführen sein. Im Vergleich mit Komplex **198** findet sich in diesem Bereich eine deutlich verschobene Bande mit $\tilde{\nu} = 1605 \text{ cm}^{-1}$ für die Iminstreckschwingung. Zudem lässt sich für Komplex **198** eine definierte Bande bei 1574 cm^{-1} erkennen. Diese beiden, als spektroskopische Sonden verwendeten Banden finden sich leicht verschoben in den meisten Netzwerkverbindungen mit $\tilde{\nu} = 1608\text{-}1614$ und $1581\text{-}1584 \text{ cm}^{-1}$ wieder. Als Ausnahme zeigt Netzwerk **228a** (Spektrum d) eine Bande bei $\tilde{\nu} = 1653 \text{ cm}^{-1}$, welche sowohl verbliebenen Carbonylfunktionen, als auch nicht vollständig entferntem DMF zugeordnet werden könnte (vgl. Spektren a und b). Die mit Pyridin bzw. Triethylamin hergestellten Netzwerkverbindungen **228e** und **228f** weisen zudem Banden um $\tilde{\nu} = 1700 \text{ cm}^{-1}$ auf (Spektren h und i) und weichen deutlich vom Spektrum des diskreten Komplexes **198** ab. Die größten spektroskopischen Übereinstimmungen mit Modellkomplex **213** finden sich für die Netzwerke **228b-d, g** und **h** (Spektren e-g, j und k). Keine der untersuchten Netzwerkverbindungen besitzt spektroskopische Ähnlichkeit zu Benzimidazol **231** (vgl. rote Markierung in Abbildung 91).

Untersuchungen der Zink-haltigen Netzwerke **229a-h** (Abbildung siehe Anhang) lassen ähnliche Tendenzen erkennen. Modellkomplex **201** besitzt zwei charakteristische Banden mit

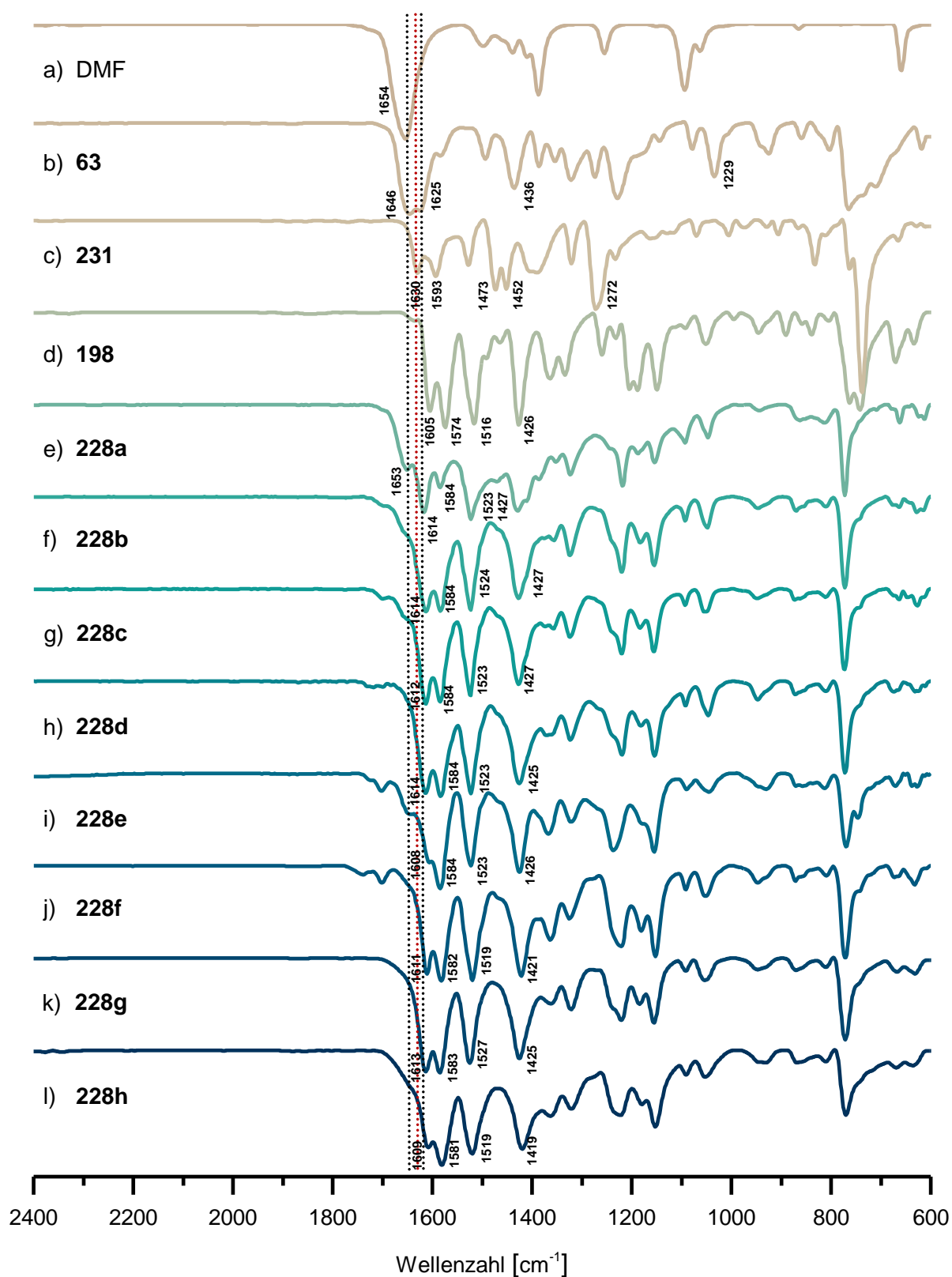


Abbildung 91: Vergleich der IR-spektroskopischen Untersuchungen nach Schema 44 und Tabelle 14 hergestellter nickelhaltiger Materialien (d-k) mit purem DMF (a), Trissalicylaldehyd **63** (b), Benzimidazol **231** (c) und Komplex **198** (d). Die gestrichelten Linien markieren zwei prägnante Banden von Aldehyd **63** mit $\tilde{\nu} = 1625$ und 1646 cm^{-1} in schwarz bzw. die charakteristische Bande von Benzimidazol **231** mit $\tilde{\nu} = 1630 \text{ cm}^{-1}$ in rot.

$\tilde{\nu} = 1607$ und 1572 cm^{-1} , für welche in den Netzwerkmaterialien analoge Banden leicht verschoben bei $\tilde{\nu} = 1597$ - 1601 und 1582 - 1585 cm^{-1} zu erkennen sind. Die Netzwerke **229e**, **f**, und **h** besitzen hierbei statt zwei definierten eine breite Bande im selben Wellenzahlenbereich. Zudem finden sich in allen Fällen Schultern um $\tilde{\nu} = 1650 \text{ cm}^{-1}$, deren Ursprung nicht hinreichend geklärt werden kann. Mögliche Erklärungen sind erneut unreaktierte Carbonylfunktionen des Bausteins **63**, eingeschlossenes DMF oder DMF, welches an der axialen Koordinationsstelle der Zinkzentren als Ligand fungiert. Allgemein fällt auf, dass die spektroskopischen Unterschiede innerhalb der Zinkhaltigen Netzwerkverbindungen als marginal anzusehen sind.

Für die metallfreien Netzwerkverbindungen **230a-f** finden sich Banden bei $\tilde{\nu} = 1644$ - 1651 cm^{-1} und $\tilde{\nu} = 1602$ - 1605 cm^{-1} , welche von den charakteristischen Banden des Benzimidazols **231** ($\tilde{\nu} = 1630$ und 1593 cm^{-1}) nur geringfügig abweichen. Deutlicher ist der spektroskopische Unterschied im Bereich der prägnanten Banden bei $\tilde{\nu} = 1473$ und 1452 cm^{-1} der Modellverbindung **231**. Die Netzwerkverbindungen **230a-f** zeigen in diesem Wellenzahlenbereich keine vergleichbaren Signalmuster. Dies lässt darauf schließen, dass es sich bei den hergestellten Netzwerkverbindungen nicht um ein Polybenzimidazol handelt. Ein endgültiger Beweis auf ein reines Salphennetzwerk kann mittels dieser Methode jedoch nicht erbracht werden.

Zur zeitoptimierten Analyse der porösen Eigenschaften der aktivierten Materialien⁴⁰ wurden 12-Punkt-Isothermen in einem relativen Druckbereich von $P/P_0 = 0.01$ - 0.1 bar aufgenommen (Abbildung 92a-c) und die spezifischen Oberflächen mithilfe des BET-Modells bestimmt.⁴¹ Zudem wurden die hergestellten Materialien bezüglich der Sorption von Kohlenstoffdioxid, Methan, Stickstoff und Wasserstoff bei 273 K untersucht (in Abbildung 92d exemplarisch für das Nickelhaltige MaSOF **228c** dargestellt), um nach Anpassung von nicht-linearen Tóth-Isothermen daraus Henry-Selektivitäten zu berechnen. Eine Kombination aus hoher Selektivität und großer zugänglicher Oberfläche ist hierbei erstrebenswert. Tabelle 15 fasst die erhaltenen Daten zusammen. MaSOF **228a** erwies sich als nicht porös (Tabelle 15, Eintrag 1), wohingegen die MaSOFs **228b-d** unter Verwendung der gleichen Base (KOAc) spezifische Oberflächen von $SO_{\text{BET}} = 242$ - $413 \text{ m}^2/\text{g}$ und Henry-Selektivitäten von $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 48$ - 69 für Kohlenstoffdioxid über Methan und $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 278$ - 437 für Kohlenstoffdioxid über Stickstoff besitzen (Tabelle 15, Einträge 2-4). Die jeweiligen Maximalwerte werden jeweils für MaSOF **228c** ($c = 0.025 \text{ M}$) erhalten. Der Einsatz verschiedener Basen bei analoger Konzentration führt zwar zu Oberflächen von bis zu $SO_{\text{BET}} = 672 \text{ m}^2/\text{g}$, jedoch unter deutlicher Verringerung der jeweiligen Selektivitäten ($S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 12$ - 25 ; $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 74$ - 174 ; Tabelle 15, Einträge 5-8).

⁴⁰ Thermogravimetrische Analysen exemplarisch untersuchter Netzwerkverbindungen ergaben Gewichtsverluste bis etwa $200 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgrund von volatilen Bestandteilen wie Lösungsmittelmolekülen und eine thermische Stabilität bis etwa 400 - $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Materialien wurden aufgrund dessen für 16 h bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ aktiviert.

⁴¹ In diesem Druckbereich findet die BET-Gleichung im Allgemeinen ihre Gültigkeit.

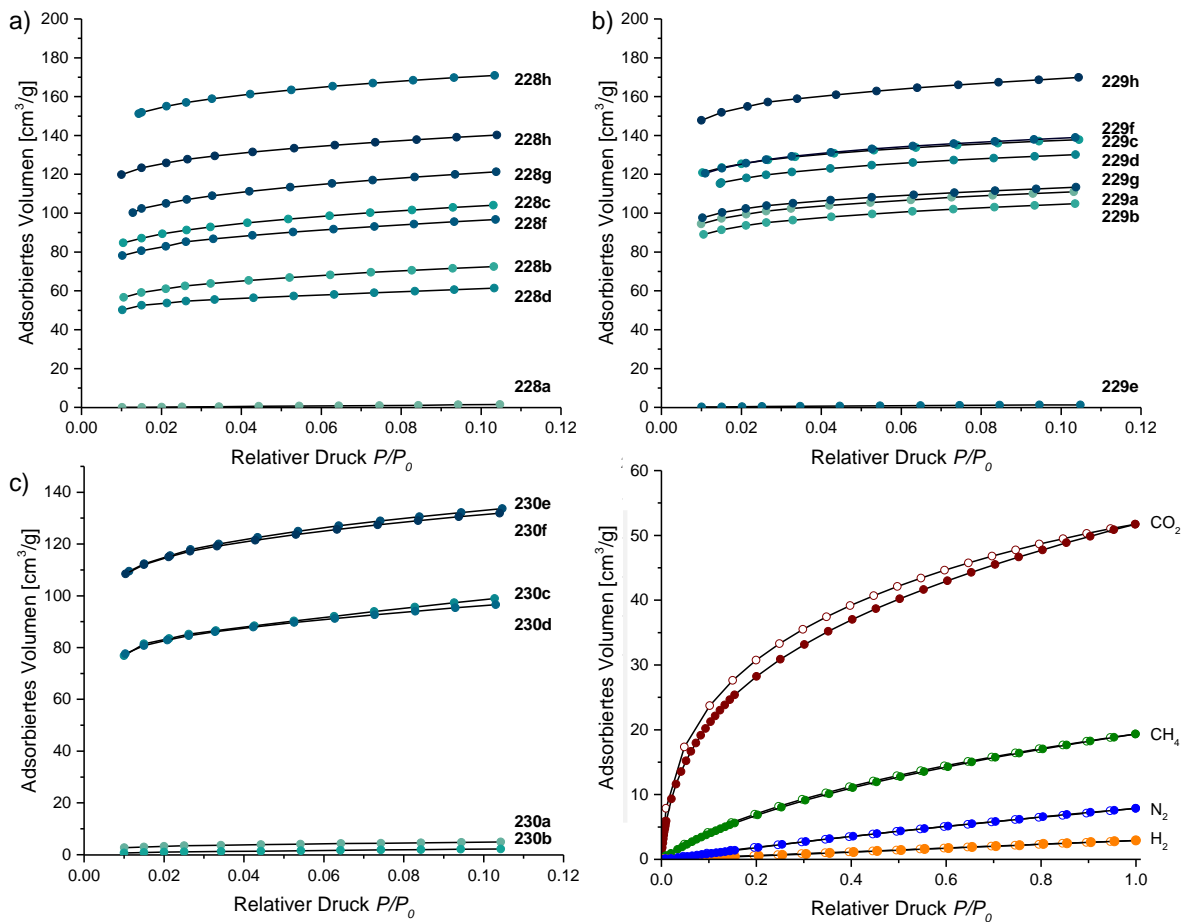


Abbildung 92: 12-Punkt-Stickstoff-Adsorptionsisothermen bei 77 K der a) Nickel-haltigen MaSOFs **228a-h**, b) Zink-haltigen MaSOFs **229a-h**, sowie c) metallfreien Netzwerkverbindungen **230a-e**. d) Exemplarische Gassorptionsisothermen der Netzwerkverbindung **228c** bei 273 K. Rot: Kohlenstoffdioxid; grün: Methan; blau: Stickstoff; gelb: Wasserstoff. Volle Kreise: Adsorption; leere Kreise: Desorption.

Bezüglich der Zink-haltigen MaSOFs lassen sich vergleichbare Tendenzen erkennen. So zeigen die mit Kaliumacetat hergestellten Netzwerke **229-d** die im Vergleich besten Henry-Selektivitäten von $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 43\text{-}54$ und $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 228\text{-}271$ mit spezifischen Oberflächen von $SO_{\text{BET}} = 413\text{-}541 \text{ m}^2/\text{g}$ (Tabelle 15, Einträge 9-12). Erneut werden bei der Verwendung von anderen Basen mit Ausnahme von Pyridin (**229e**, $SO_{\text{BET}} = 9 \text{ m}^2/\text{g}$) vergleichbare oder höhere spezifische Oberflächen (**229f-h**, $SO_{\text{BET}} = 446\text{-}667 \text{ m}^2/\text{g}$) bei deutlich geringeren Selektivitätswerten ($S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 15\text{-}36$; $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 81\text{-}211$; Tabelle 15, Einträge 9-12) erhalten. Auch in dieser Versuchsreihe weist die mit Kaliumacetat bei $c = 0.025 \text{ M}$ hergestellte Substanz **229c** die geeignetste Kombination aus spezifischer Oberfläche und hoher Selektivität auf.

Mit Ausnahme der Netzwerkverbindungen **230a** und **230b** besitzen die Metall-freien Materialien ähnliche spezifische Oberflächen ($SO_{\text{BET}} = 382\text{-}529 \text{ m}^2$) wie die korrespondierenden MaSOFs. Die im Vergleich niedrigeren Henry-Selektivitäten ($S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 19\text{-}31$ und $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 99\text{-}145$) verdeutlichen jedoch den Einfluss der Metallzentren auf die porösen Eigenschaften (Tabelle 15, Einträge 17-20).

Tabelle 15: Übersicht über die Gassorptionsdaten der nach Schema 44 und Tabelle 14 hergestellten Netzwerkverbindungen.

Eintrag	Netzwerk	SO_{BET} [m ² /g]	Aufnahme in mmol/g (Gew.-%) bei 1 bar und 273 K				Henry Selektivität	
			N ₂	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂
1	228a	n.p. ^[a]	0.41 (1.15)	0.40 (0.08)	0.48 (0.78)	1.45 (6.39)	-	-
2	228b	289	0.32 (0.90)	0.16 (0.03)	0.77 (1.23)	2.11 (9.28)	46	278
3	228c	413	0.35 (0.98)	0.13 (0.03)	0.86 (1.38)	2.31 (10.2)	69	437
4	228d	242	0.34 (0.96)	0.17 (0.03)	0.91 (1.46)	2.62 (11.5)	48	310
5	228e	672	0.58 (1.62)	0.27 (0.05)	1.54 (2.46)	3.93 (17.3)	12	74
6	228f	383	0.47 (1.31)	0.25 (0.05)	1.15 (1.84)	2.71 (12.0)	20	134
7	228g	480	0.38 (1.06)	0.13 (0.03)	1.06 (1.70)	2.74 (12.0)	25	174
8	228h	552	0.48 (1.36)	0.20 (0.04)	1.29 (2.08)	3.20 (14.1)	22	108
9	229a	438	0.41 (1.14)	0.18 (0.04)	0.98 (1.58)	2.89 (12.7)	52	271
10	229b	413	0.36 (1.02)	0.18 (0.04)	0.82 (1.31)	2.60 (11.4)	50	_[b]
11	229c	541	0.46 (1.29)	0.19 (0.04)	1.12 (1.80)	3.22 (14.2)	54	269
12	229d	512	0.43 (1.20)	0.20 (0.04)	1.11 (1.78)	3.26 (14.4)	43	228
13	229e	9	0.44 (1.24)	0.24 (0.05)	1.07 (1.71)	2.26 (9.95)	13	54
14	229f	547	0.47 (1.31)	0.25 (0.05)	1.20 (1.93)	3.30 (14.5)	15	81
15	229g	446	0.30 (0.85)	0.10 (0.02)	0.86 (1.37)	2.41 (14.1)	36	211
16	229h	667	0.53 (1.50)	0.24 (0.05)	1.43 (2.30)	3.91 (17.2)	27	149
17	230a	20	0.28 (0.77)	0.15 (0.03)	0.60 (0.96)	1.65 (7.28)	31	145
18	230b	11	0.42 (1.19)	0.25 (0.05)	0.90 (1.45)	2.79 (12.3)	23	_[b]
19	230c	392	0.49 (1.37)	0.27 (0.05)	1.07 (1.71)	2.84 (12.5)	22	107
20	230d	382	0.43 (1.20)	0.21 (0.04)	1.05 (1.69)	2.89 (12.7)	19	99
21	230e	529	0.45 (1.25)	0.22 (0.04)	1.11 (1.78)	3.01 (13.2)	21	115
22	230f	521	0.43 (1.20)	0.20 (0.04)	1.11 (1.78)	3.00 (13.2)	19	101

[a] n.p.: nicht porös. [b] Selektivität nicht zu berechnen aufgrund von fehlerhafter Kurvenanpassung der Stickstoffisotherme durch zu geringe Aufnahmen.

Aufgrund der Kombination aus spezifischer Oberfläche und hoher Henry-Selektivität sind die Reaktionsbedingungen zu den MaSOFs **228c** und **229c** (KOAc, $c = 0.025$ mmol bezüglich Trissalicylaldehyd **63**) als optimal zu interpretieren und werden im folgenden Kapitel zur Synthese von isostrukturellen MaSOF-Verbindungen im größeren Maßstab verwendet.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen sollten Einblick in die Morphologie der nach Tabelle 14 hergestellten Festkörpermaterialien gewähren (Abbildung 93).⁴² Die Nickel-MaSOFs **228a-h** besitzen in den meisten Fällen deutliche Feinstrukturen mit Konglomeraten von etwa 30-200 nm (Abbildung 93a-h) sowie raue Oberflächen. Eine Ausnahme bildet hier das nicht poröse Netzwerk **228a**, welches keinerlei Feinstruktur aufweist. Die Zink-haltigen Netzwerke **229a-h** unterscheiden sich nur marginal in ihrer Oberflächenstruktur (Abbildung 93i-p). Einzig Netzwerk

⁴² Diese Aufnahmen wurden von Dr. Wen-Shan Zhang am BioQuant der Universität Heidelberg aufgenommen und freundlicherweise für diese Arbeit zur Verfügung gestellt.

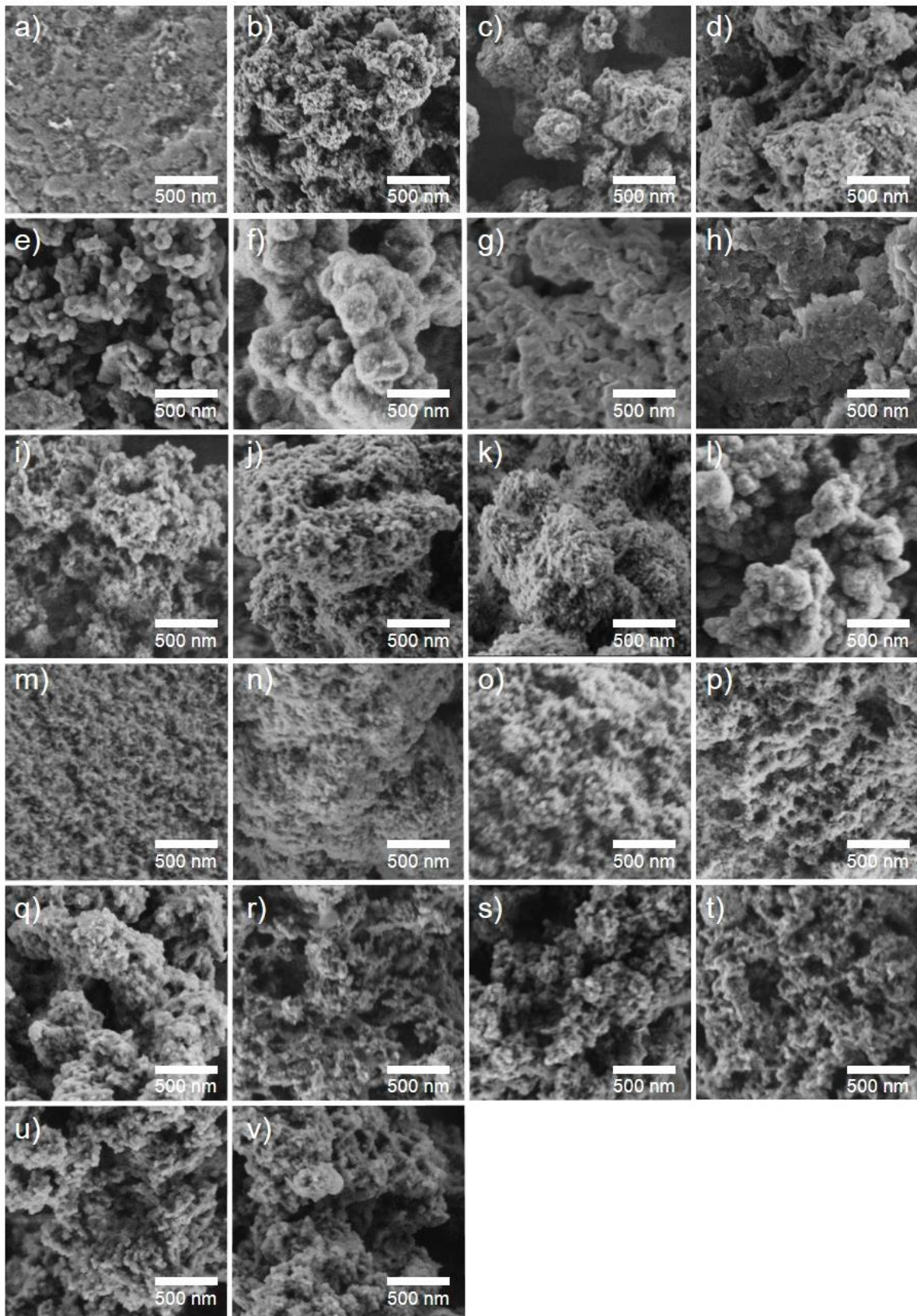


Abbildung 93: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der nach Schema 44 und Tabelle 14 hergestellten Netzwerkverbindungen **228a-h** (a-h), **229a-h** (i-p) und **230a-f** (q-v) in 50000-facher Vergrößerung.

229d weicht hiervon ab und Strukturen von etwa 50-100 nm Durchmesser sind erkennbar. Die auffallend niedrige spezifische Oberfläche des Netzwerkes **229e** ($SO_{\text{BET}} = 9 \text{ m}^2/\text{g}$) spiegelt sich auch in einer morphologischen Besonderheiten wider (Abbildung 93m). So finden sich im Vergleich zu den restlichen Verbindungen kaum nennenswerte Feinstrukturen. Im Vergleich zum ebenfalls nicht porösen **228a**, zeigt sich die Oberfläche jedoch als rauer (vgl. Abbildung 93a). Für die metallfreien Netzwerkverbindungen **230a-f** lassen sich trotz unterschiedlicher Reaktionsbedingungen und poröser Eigenschaften kaum morphologische Unterschiede ausmachen (Abbildung 93q-v). Die sehr ähnlichen Morphologien der untersuchten Materialien lassen den Schluss zu, dass die Unterschiede bezüglich der Gassorptionseigenschaften mehr auf molekularer als auf makroskopischer Ebene zu finden sind.

Nach der systematischen Untersuchung verschiedener Reaktionsparameter sollten nun isostrukturelle Netzwerke mit unterschiedlichen Metallzentren hergestellt werden, um den Einfluss dieser auf die Eigenschaften der resultierenden Materialien zu untersuchen.

3.5.2.2 Herstellung isostruktureller Netzwerkverbindungen

Die Versuchsreihe im vorherigen Kapitel zeigte, dass eine Konzentration von $c = 0.025 \text{ M}$ bezüglich Trissalicylaldehyd **63** in DMF und die Verwendung von Kaliumacetat zu MaSOF-Verbindungen mit hohen spezifischen Oberflächen und Henry-Selektivitäten führt. Diese Erkenntnisse dienen als Grundlage für die Synthese isostruktureller Netzwerkverbindungen mit Nickel-, Zink-, Kupfer-, Palladium- und Cobalt-Salpheneneinheiten (Schema 46). Um zu gewährleisten, dass die Metallzentren im Cobalt-MaSOF **234** vollständig in der Oxidationsstufe +III vorliegen, wurde dieser Reaktion zusätzlich Pyridin (zur koordinativen Absättigung der axialen Koordinationstellen am Cobalt(III)) und Natriumtetrafluoroborat (als Quelle für BF_4^- -Gegenionen) zugegeben. Die entsprechenden MaSOFs **228c*** (Ni), **229c*** (Zn), **232** (Cu), **233** (Pd) und **234** (Co) wurden in Ausbeuten von 78% bis 118% isoliert und erwiesen sich als unlöslich in organischen Lösungsmitteln. **228c***, **229c***, und **232** sind ziegelrote bzw. rot-braune Feststoffe (Abbildung 94a-c). Das Palladium-haltige MaSOF **233** zeigt sich als schwarze Partikel mit metallischem Glanz (Abbildung 94d) und Cobalt- MaSOF **234** unterscheidet sich farblich von den restlichen Vertretern der Reihe und besitzt eine hellbraune Farbe (Abbildung 94e).

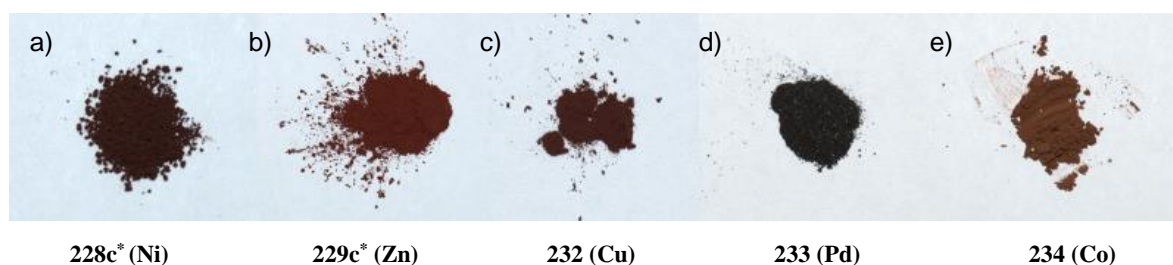
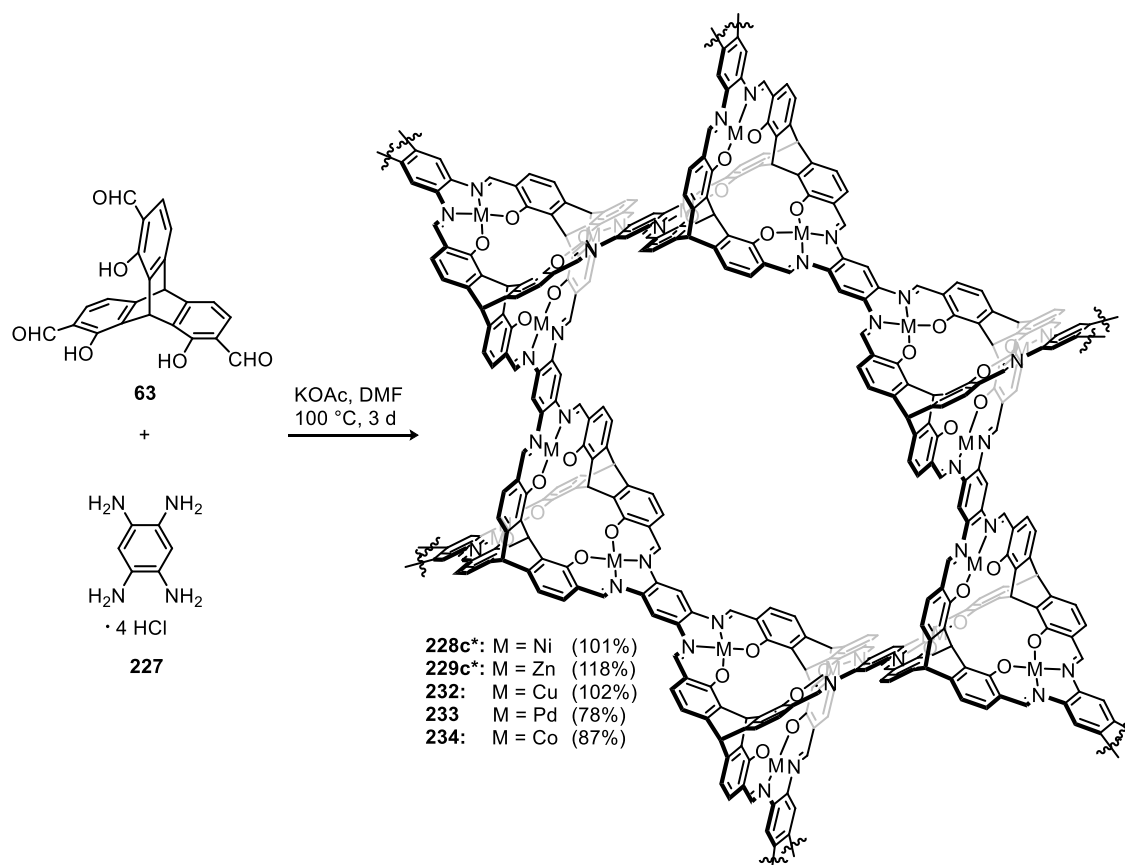


Abbildung 94: Lichtbildaufnahmen der isolierten Pulver der MaSOFs **228c*** (a), **229c*** (b), **232** (c), **233** (d) und **234** (e).



Schema 46: Herstellung der isostrukturellen MaSOFs ausgehend von Trisallylaldehyd **63**. Während der Synthese von Cobalt-MaSOF **234** wurde Pyridin und Natriumtetrafluoroborat zugegeben. Die Bezeichnungen der Netzwerke **228c*** und **229c*** beziehen sich auf analog zu **228c** und **229c** hergestellte Netzwerkverbindungen im größeren Maßstab.

Analog zu den Testreihen während der Reaktionsoptimierung wurden die MaSOF-Materialien mittels IR-Spektroskopie untersucht und sowohl untereinander als auch mit den jeweiligen Modellverbindungen verglichen (Abbildung 95). Der Vergleich der Nickel-, Zink-, Kupfer- und Cobalt-haltigen MaSOFs **228c***, **229c***, **232** und **234** mit den entsprechenden diskreten trinuklearen Komplexen **198**, **201**, **199** und **218** zeigt in allen Fällen Übereinstimmungen der prägnantesten Banden zwischen $\tilde{\nu} = 1700$ und 1400 cm^{-1} und $\tilde{\nu} = 800$ und 700 cm^{-1} (Abbildung 95a-c und e). **229c*** und **232** weisen Schultern bei etwa $\tilde{\nu} = 1650\text{ cm}^{-1}$ auf, die wie bereits diskutiert sowohl auf freie (unreagierte) Carbonylfunktionen, verbliebenes Lösungsmittel (DMF) oder im Falle von Zink-Netzwerk **228c*** komplexierte Lösungsmittelmoleküle zurückzuführen sind. Palladium-MaSOF **233** besitzt in diesem Bereich eine deutlich ausgeprägte Schulter und dadurch die größten Unterschiede zur entsprechenden diskreten Modellverbindung **200** (Abbildung 95d). Abbildung 95f illustriert den spektroskopischen Vergleich der fünf Netzwerk-Materialien. Die intensivsten Banden sind mit a-g gekennzeichnet und die jeweiligen Frequenzen finden sich in Tabelle 16.

Man erkennt, dass die Banden, die den organischen Rückgraten der Verbindungen zuzuordnen sind, sich in Frequenz und relativem Intensitätsverhältnis ähneln. So finden sich die Streck- bzw. Valenzschwingungen der aromatischen Substrukturen ν_{Ar} bei $\tilde{\nu} = 1579\text{-}1585\text{ cm}^{-1}$ und

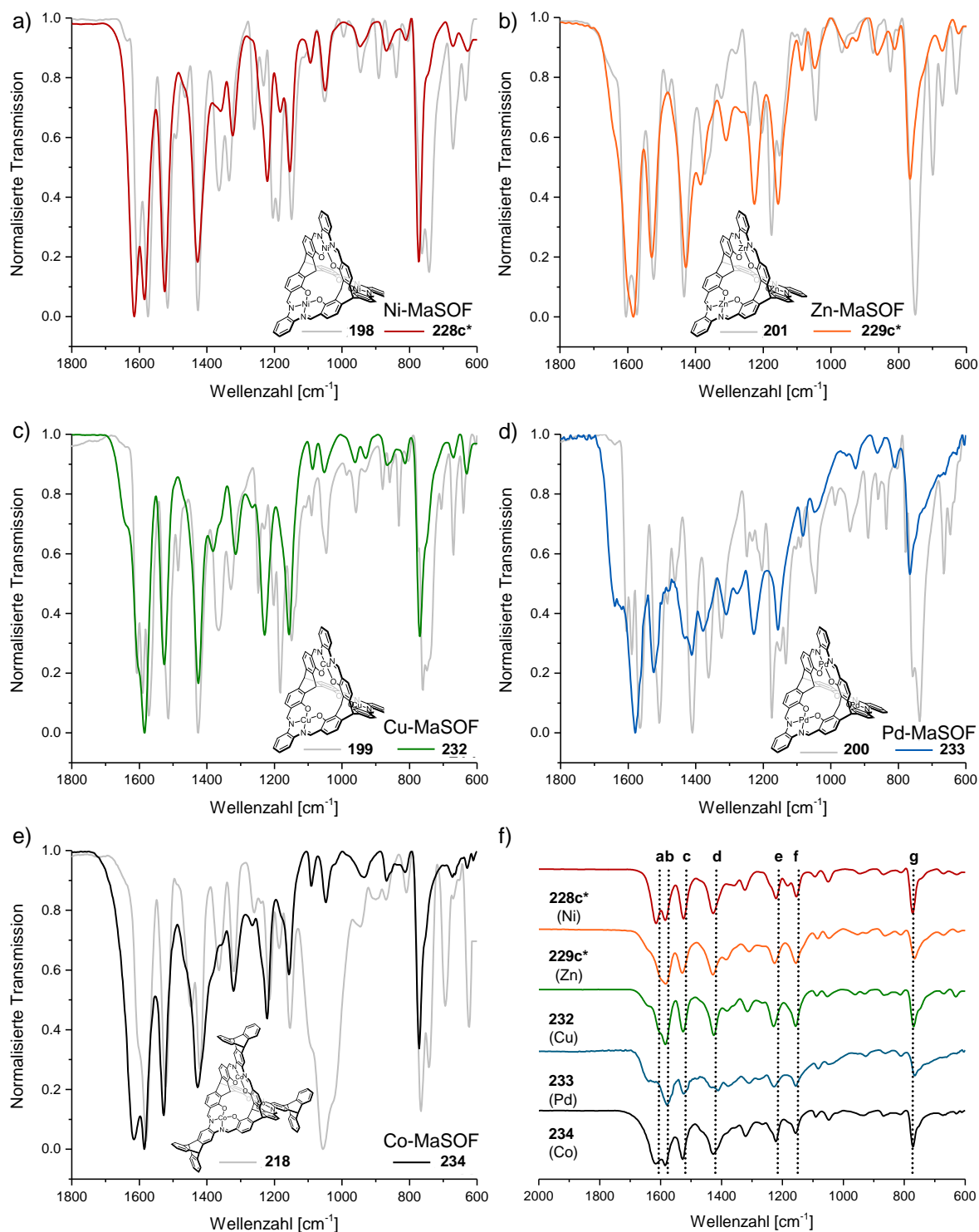


Abbildung 95: IR-spektroskopische Untersuchungen der isostrukturellen MaSOFs (farbige Linien) im Vergleich mit den jeweiligen diskreten trinuklearen Komplexen (graue Linien in a-e) und im Vergleich untereinander (f). Die Zuordnung der in Abbildung f markierten Signale findet sich in Tabelle 16.

$\tilde{\nu} = 1524\text{-}1529\text{ cm}^{-1}$ und die aromatische Deformationsschwingung γ_{Ar} in einem Bereich von $\tilde{\nu} = 766\text{-}773\text{ cm}^{-1}$. Die größten Unterschiede können im Bereich der C=N-Streckschwingung $\nu_{\text{C=N}}$ wahrgenommen werden. Diese zeigen sich als Banden von $\tilde{\nu} = 1607\text{-}1616\text{ cm}^{-1}$. Im Falle des Kupfer-MaSOFs **232** ist hier eine Schulter bei $\tilde{\nu} = 1607\text{ cm}^{-1}$ sichtbar. Die Zink- und Palladium-

Tabelle 16: Zuordnung der Banden der IR-Spektren der MaSOFs aus Abbildung 95f.

Netzwerk	Frequenz $\tilde{\nu}$ der in Abbildung 95f definierten Banden in cm^{-1}						
	a	b	c	d	e	f	g
228c*	1615	1584	1525	1427	1222	1155	773
229c*	-	1583	1529	1429	1225	1156	766
232	1607	1584	1526	1425	1229	1157	768
233	-	1579	1524	1414	1229	1157	766
234	1616	1585	1528	1427	1221	1157	771
Zuordnung^[a]	$\nu_{\text{C=N}}$	ν_{Ar}	ν_{Ar}	$\delta_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\delta_{\text{C-H}}$	γ_{Ar}

[a]: ν = Streck- oder Valenzschwingungen; δ = Beugeschwingung; γ = Deformationsschwingung; Zuordnung gemäß der Referenzen [220,368a,389].

Netzwerke **229c*** und **232** weisen in diesem Bereich keine klar separierten Signale auf. IR-spektroskopische Untersuchungen der jeweiligen Verbindungen vor und nach der thermischen Aktivierung zeigten keinerlei detektierbare Unterschiede. Leicht gebundene und somit entfernbare Lösungsmittelrückstände können somit ausgeschlossen werden.

Die Netzwerkverbindungen wurden zudem per ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht. Für die Nickel- und Palladium-haltigen MaSOFs **228*** und **232** wurden weder per ^{13}C -CP-MAS-, noch durch ^{13}C -HP-DEC-Methoden (engl.: *high performance decoupling*) aussagekräftige Spektren erhalten. Ein Vergleich eines ^{13}C -CP-MAS-Spektrums des Zink-MaSOFs **229c*** mit einem ^{13}C -NMR-Spektrum des entsprechenden Zinkkomplexes **201** in Pyridin ist in Abbildung 96 dargestellt und lässt auf strukturelle Ähnlichkeiten schließen. Im Bereich der Signale von aromatischen Kohlenstoffkernen finden sich für beide Verbindungen vergleichbare chemische Verschiebungen. Für Komplex **201** sind hierbei zehn Signale mit chemischen Verschiebungen von

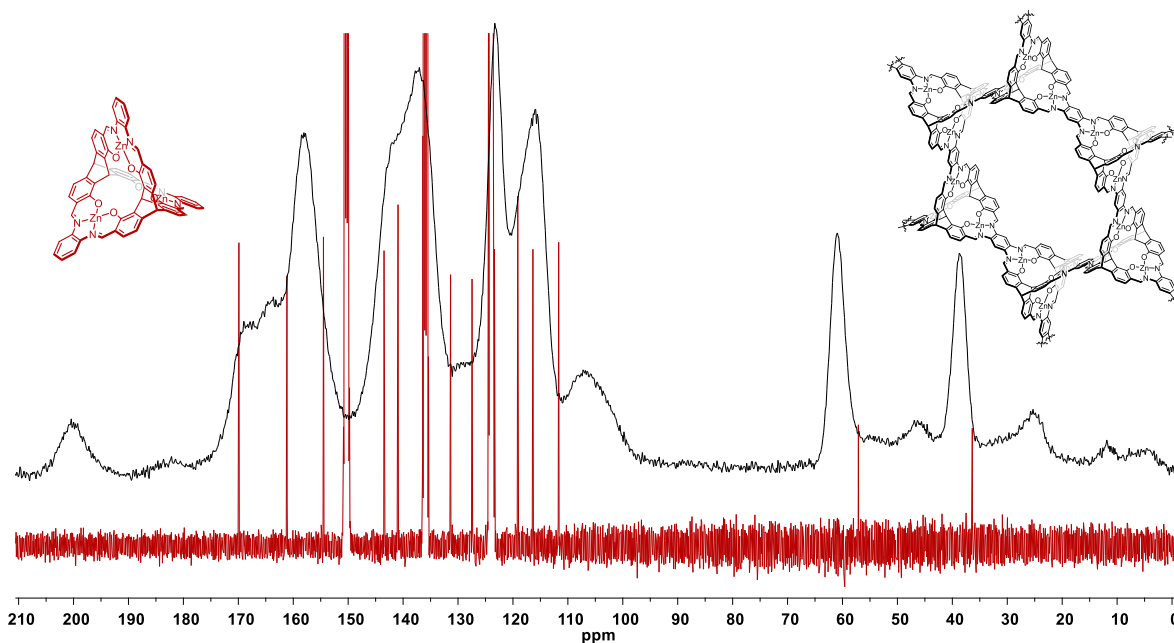


Abbildung 96: Vergleich eines ^{13}C -CP-MAS-Spektrums des Zink-MaSOFs **229c*** (schwarz, 125 MHz) mit einem ^{13}C -NMR-Spektrum des Komplexes **201** in $\text{Pyridin-}d_5$ (rot, 100 MHz).

$\delta = 111.7\text{-}170.0$ ppm zu erkennen. Die intensitätsstärksten Signale des MaSOFs **229c*** erscheinen in einem vergleichbaren Bereich ($\delta = 115.5\text{-}169.5$ ppm). Analoges findet sich für die Signale der Brückenkopfatome der Triptycen-Rückgrate (**229c***: $\delta = 60.9$ und 38.6 ppm; **201**: $\delta = 58.0$ und 36.5 ppm). Im Bereich der Signale der Carbonyl-Kohlenstoffe erscheint für **229c*** ein deutliches Signal mit $\delta = 200.4$ ppm, welches erneut sowohl auf nicht abreagierte Aldehydfunktionen und/oder eingeschlossenes oder koordiniertes DMF zurückzuführen sein kann. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Ergebnissen der IR-spektroskopischen Untersuchungen.

Um einen tieferen Einblick in die elementare Zusammensetzung der Netzwerkverbindungen zu erhalten, wurden diese per Elementaranalysen untersucht. Es fanden sich für alle Materialien niedrigere Kohlenstoffanteile als theoretisch erwartet. Die Abweichungen belaufen sich je nach Material auf 14-20% (siehe experimenteller Teil). Mögliche Gründe hierfür sind die Einlagerung von Wasser oder anorganischen Verunreinigungen (KCl, KOAc o. Ä.) in den porösen Strukturen.

Eine alternative Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung stellt die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: *X-ray photoelectron spectroscopy*, kurz: XPS) dar. Limitierend ist zu erwähnen, dass sich typische Eindringtiefen dieser Methode im Bereich von 10 nm befinden. Inhomogene Proben könnten somit die Interpretation der Ergebnisse verfälschen. XPS-Messungen liefern im Allgemeinen die relative atomare Zusammensetzung ohne die Berücksichtigung von Wasserstoff (aus messtechnischen Gründen nicht quantifizierbar). Zum Vergleich wird die idealisierte Wiederholeinheit der polymeren MaSOF-Materialien als $\text{C}_{55}\text{H}_{25}\text{N}_6\text{O}_6\text{M}_3$ definiert, wobei M für das jeweilige Metallzentrum steht. Mögliche axiale Liganden werden hierbei außer Acht gelassen, da ihre Natur für die unlöslichen MaSOF-Materialien nicht ohne weiteres bestimmbar ist. Da der Anteil an Wasserstoff nicht zu bestimmen ist, reduziert sich die relevante hypothetische Summenformel auf $\text{C}_{55}\text{N}_6\text{O}_6\text{M}_3$. Daraus lässt sich das Verhältnis der beinhaltenen Elemente relativ zueinander in Gewichts-% angeben. Die per XPS erhaltenen atomaren Verhältnisse wurden zum einfacheren Abgleich ebenfalls in Gewichts-% umgerechnet. Abbildung 97 fasst die erhaltenen Daten in grafischer und tabellarischer Form zusammen.⁴³

Alle Netzwerke zeigten geringere Metallgehalte als die jeweils theoretisch berechneten. Nickel-MaSOF **228c*** weist mit 12.33 Gew.-% die geringste Abweichung vom kalkulierten Wert auf (berechnet: 17.32%). Die restlichen Netzwerkverbindungen enthalten laut der XPS-Messungen die Hälfte bis ein Drittel der hypothetischen Metallanteile. Trotz ausführlicher Waschprozeduren während der Synthese der jeweiligen MaSOFs finden sich in allen Proben Kalium und Chlor. Es ist anzunehmen, dass dieses durch Reaktion des als Base verwendeten Kaliumacetats mit dem Hydrogenchlorid des als Ammoniumchlorid eingesetzten Tetraaminbenzols entsteht. Aufgrund

⁴³ Diese Untersuchungen wurden von JProf. Dr. Yana Vaynzof am Kirchhoff-Institut für Physik der Universität Heidelberg durchgeführt und freundlicherweise für diese Arbeit zur Verfügung gestellt.

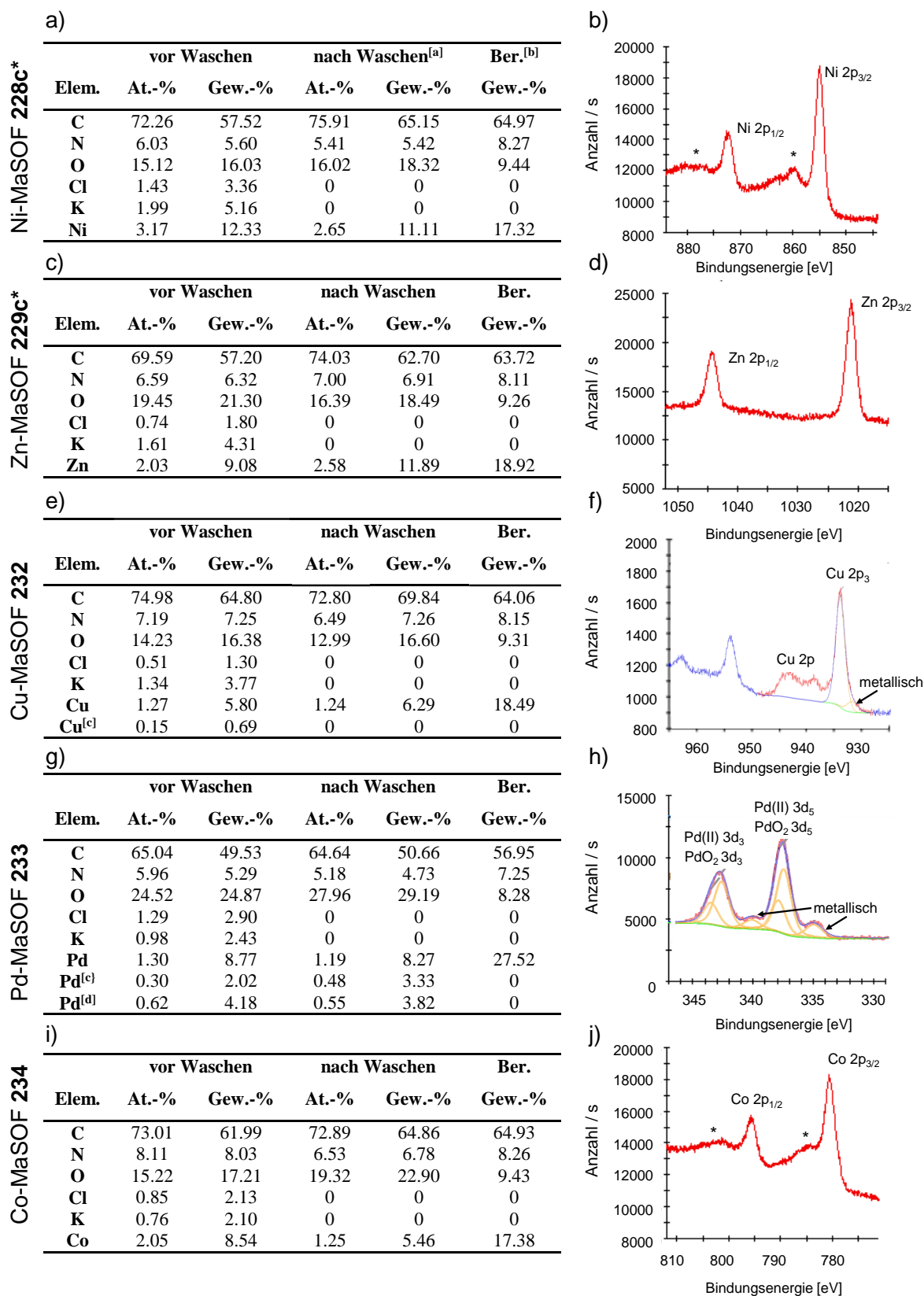


Abbildung 97: Tabellarische Zusammenfassung der per XPS bestimmten atomaren Zusammensetzung der MaSOFs 228c*(a), 229c*(c), 232 (e), 233 (g) und 234 (i) und die XPS-Spektren der jeweiligen Metalle: b) Nickel 2p; d) Kupfer 2p; f) Zink 2p; h) Palladium 3d und j) Cobalt 2p. [a] Die Waschprozedur ist dem experimentellen Teil zu entnehmen. [b] Berechnet über hypothetische Wiederholeinheit $C_{55}N_6O_6M_3$ (Wasserstoff nicht berücksichtigt). [c] Metall(0). [d] Palladiumoxid.

der geringen Löslichkeit von Kaliumacetat in organischen Lösungsmitteln kann es zu den beobachteten Rückständen in den Materialien kommen. Diese Beobachtung diente als Motivation, die hergestellten Feststoffe nach der vollständigen Charakterisierung der porösen Eigenschaften (siehe Kapitel 3.5.3) mehrfach mit siedendem Wasser zu waschen (siehe experimenteller Teil). Bei erneuten XPS-Untersuchungen nach dieser Prozedur findet sich in keinem der Netzwerke Kalium oder Chlor. Erneute elementaranalytische Untersuchungen der gewaschenen Netzwerkverbindungen ergaben für drei der fünf MaSOFs (**228c***, **229c*** und **234**) zwischen 1.4 und 3% höhere Kohlenstoffanteile nach dem Waschen. Palladium-Netzwerk **233** zeigt kaum veränderte elementare Zusammensetzungen und das Kupfer-haltige Netzwerk **232** besitzt nach dem Waschen einen um etwa 4% geringeren Kohlenstoffanteil als zuvor. XPS-Messungen der gewaschenen Materialien entsprechen diesen Tendenzen (siehe Tabellen in Abbildung 97 „nach Waschen“).

Neben der atomaren Zusammensetzung lassen sich über Analysen der Bindungsenergien aus XPS-Analysen Aussagen über die Oxidationsstufe der Metalle treffen (Abbildung 97). So finden sich für die Nickel-, Zink- und Cobalt-haltigen MaSOFs **228c***, **229c*** und **234** einzig die Metall(II)-Spezies. Im Falle des MaSOFs **234** ist dies überraschend, da versucht wurde, das Cobalt(III)-haltige Netzwerk gezielt herzustellen. Die Oxidation der *in-situ* gebildeten Cobalt(II)-Zentren war somit nicht erfolgreich. Die Kupfer- und Palladium-MaSOFs **232** und **233** zeigen Anteile an Metall(0). Für **232** befinden sich vor dem Waschen etwa 12% des gefundenen Kupfers in der Oxidationsstufe (0) (vgl. Cu(II): 5.80 Gew.-%; Cu(0): 0.69 Gew.-%), welches nach dem Waschen nicht mehr zu detektieren ist. Das Palladium-haltige Netzwerk **249** weist zudem Palladiumoxid auf. Hier finden sich Palladium(II), Palladium(0) und Palladiumoxid in einem 4:1:2-Verhältnis (Abbildung 97g und h), was nach dem Waschen annähernd unverändert bleibt.

Um weitere Informationen über die Beschaffenheit der Festkörpermaterialien zu erlangen, wurden die Morphologie und Homogenität der Proben sowie die morphologische Beständigkeit gegenüber der beschriebenen Waschschriffe per Rasterelektronenmikroskopie untersucht (Abbildung 98). Je nach Metallzentrum zeigen sich deutliche Unterschiede in den jeweiligen Aufnahmen. Ni-MaSOF **228c*** weist Partikel von 2-5 μm Durchmesser mit deutlichen Feinstrukturen auf (Abbildung 98a-d). Die MaSOFs **229c*** (Zn) und **232** (Cu) sind strukturell sehr ähnlich und das Palladium-haltige MaSOF **233** besitzt homogen verteilte Strukturen von etwa 50-100 nm Größe (Abbildung 98m-p). Das Cobalt-haltige MaSOF **234** unterscheidet sich von seiner Beschaffenheit deutlich von den restlichen Netzwerken und Röhren-artige Strukturen von etwa 250 nm Durchmesser und Längen bis über 1 μm sind erkennbar (Abbildung 98q-t). Eine Analyse der Rückstreuelektronen (Abbildung 98, Spalte 2 und 4) liefert zusätzlich Informationen über die chemische Homogenität der jeweiligen Probe. Über die erhaltenen Graustufen lassen sich

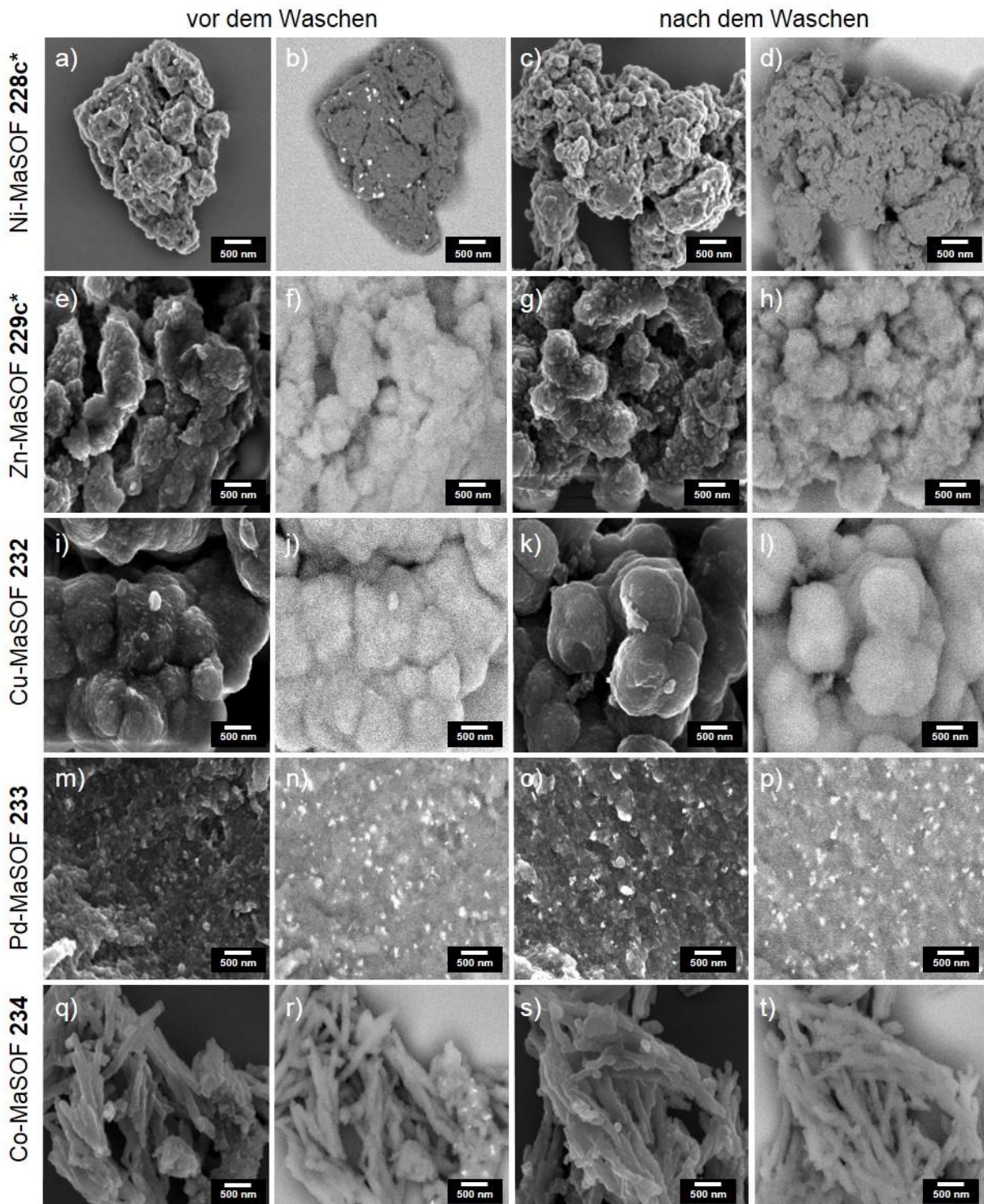


Abbildung 98: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der MaSO_Fs 228c* (erste Spalte), 229c* (zweite Spalte), 232 (dritte Spalte), 233 (vierte Spalte) und 234 (fünfte Spalte) vor (Zeilen 1 und 2) und nach den beschriebenen Waschprozeduren (Zeilen 3 und 4) bei 50000-facher Vergrößerung. In den Zeilen 1 und 3 sind Aufnahmen des Sekundärelektronendetektors dargestellt. Die Zeilen 2 und 4 zeigen die entsprechenden Aufnahmen des Rückstreuetelektronendetektors.

Abschätzungen über die relativen mittleren Ordnungszahlen treffen.⁴⁴ Besonders die MaSOFs **228c***, **233** und **234** weisen hierbei deutliche Inhomogenitäten auf. Die in Abbildung 98b, n und r sichtbaren hellen Punkte können auf diese Art als Metall-, Metalloxid- oder Kaliumchloridpartikel identifiziert werden. REM-Untersuchungen des Nickel-MaSOFs **228c*** nach dem Waschen mit Wasser lieferten keine Hinweise auf Metall- oder Metalloxidverunreinigungen und die besagten Verunreinigungen sind nicht mehr ersichtlich (Abbildung 98d). Diese Beobachtung in Kombination mit den Erkenntnissen der XPS-Analysen lassen den Schluss zu, dass Kaliumchloridpartikel im Material vorhanden waren, welche durch Waschen erfolgreich entfernt wurden. Analoges lässt sich für MaSOF **234** feststellen (Abbildung 98r und t). Auffälligerweise zeigt Palladium-MaSOF **233** einen deutlich größeren Anteil hellerer Partikel, der sich nach dem Waschen des Materials nicht merklich verringert (Abbildung 98n und p). Bei diesen Partikeln handelt es sich somit nicht um Kaliumchlorid, sondern um Palladiummetall-, oder Metalloxidpartikel. Dies steht im Einklang mit den XPS-Analysen (vgl. Abbildung 97). Allgemein lassen sich für die untersuchten Proben keine morphologischen Veränderungen vor und nach dem Waschen erkennen (siehe Abbildung 98, Spalte 1 und 3), was eine hohe morphologische Stabilität der hergestellten Netzwerkverbindungen gegenüber siedendem Wasser suggeriert. Diese Hypothese konnte durch IR-spektroskopische Untersuchungen der gewaschenen Netzwerke gestützt werden. Hier wurden keine Unterschiede zu den entsprechenden IR-Spektren vor und nach dem Waschvorgang erkannt.

Um geeignete Aktivierungsmethoden für spätere Gassorptionsanalysen zu finden, wurden die Materialien mittels thermogravimetrischer Analyse untersucht (Abbildung 99). Die im Luftstrom getrockneten Substanzen zeigten unabhängig des komplexierten Metallzentrums unter Stickstoffatmosphäre vergleichbare TGA-Profile (schwarze Kurven in Abbildung 99). Zunächst ist ein Gewichtsverlust von 8-12 Gew.-% bis etwa 125 °C erkennbar, der auf Lösungsmittel- oder Wasserrückstände in den porösen Strukturen zurückzuführen ist. Darauf folgend sind Plateaus mit konstanten, jedoch geringen Gewichtsverluste (4-6%) bis etwa 300 °C zu erkennen. Ab dieser Temperatur zeigt sich ein steilerer konstanter Gewichtsverlust, der auch bei 1000 °C (Endtemperatur der vollzogenen Messungen, siehe Temperatur-Zeit-Profil in Abbildung 99f) nicht abbricht und auf thermische Zersetzungen zurückzuführen ist. Aufgrund der Plateau-Bildung zwischen 130-280 °C für alle untersuchten Materialien wurde 200 °C als geeignete Aktivierungstemperatur definiert. Erneute thermogravimetrische Untersuchungen der aktivierten Materialien ergaben mit Ausnahme des Palladium-MaSOFs **233** kaum veränderte Gewichts-Temperatur-Profile (orange Kurven in Abbildung 99). Die bereits diskutierte erste Stufe ist auch für die aktivierten Materialien erkennbar. Diese Beobachtung lässt auf hygroskopisches Verhalten der aktivierten Substanzen schließen, wodurch dieser Gewichtsverlust über die Desorption von

⁴⁴ Vereinfacht entsprechen hellere Graustufen höheren mittleren Ordnungszahlen.

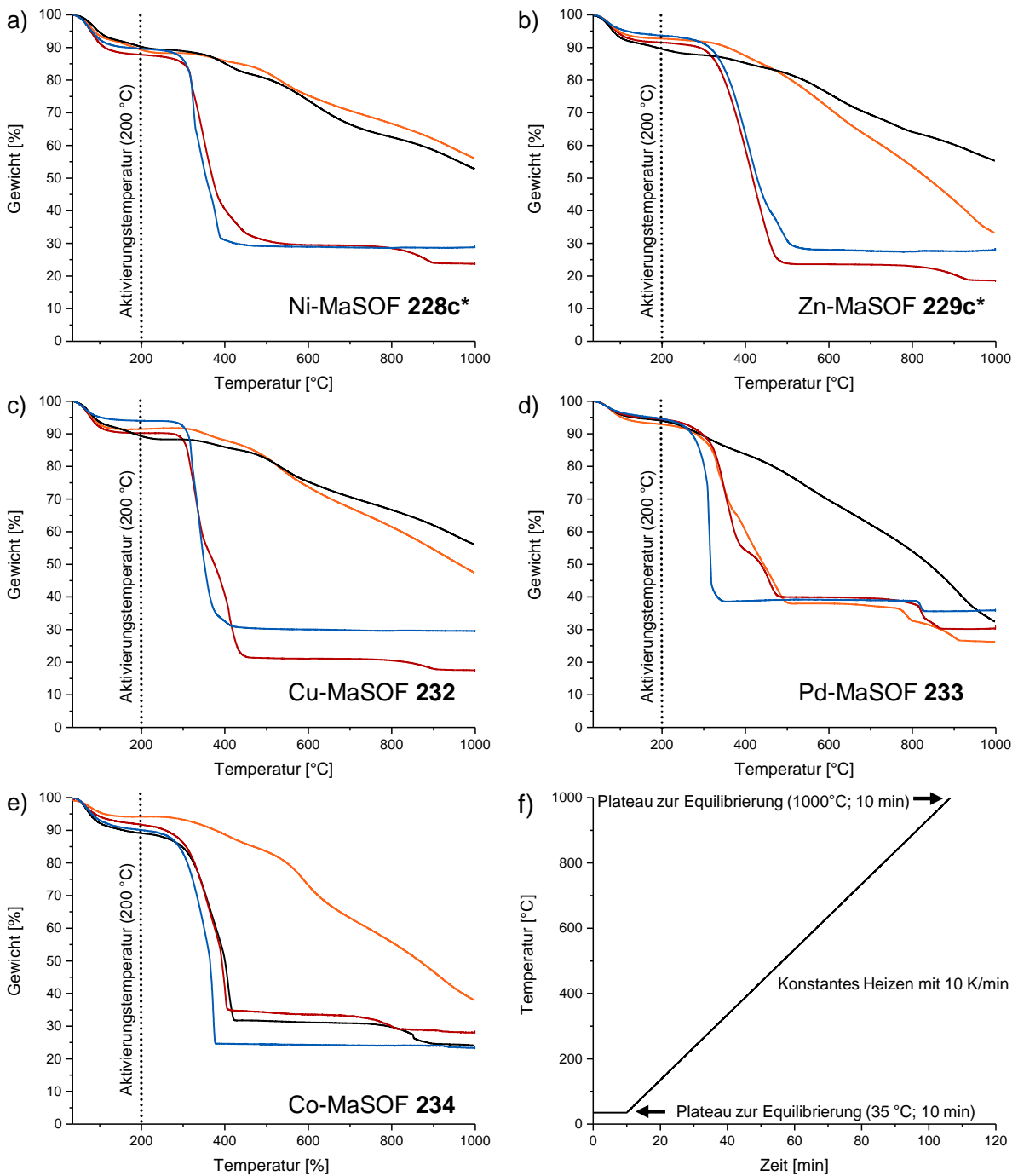


Abbildung 99: TGA-Profile der MaSOF-Materialien **228c*** (a), **229c*** (b), **232** (c), **233** (d) und **234** (e). Schwarz: Vor der Aktivierung unter N_2 ; orange: nach der Aktivierung unter N_2 ; rot: nach der Aktivierung unter Luft; blau: nach dem Waschen (erneut aktiviert) unter Luft. Alle Messungen wurden nach einer 10-minütigen Equilibrierung bei 35 °C mit einem konstanten Gasstrom von 20-30 mL/min und einer Heizrate von 10 K/min bei $35\text{-}1000\text{ °C}$ durchgeführt.

Wassermolekülen erklärbar ist. Untersuchungen unter Luft führen aufgrund des darin enthaltenen Sauerstoffs zur Begünstigung der Zersetzungs- und Verbrennungsvorgängen. Dies spiegelt sich an den steilen Gewichtsverlusten ab etwa 320 °C aufgrund thermischer Zersetzungen wider und ist weitgehend unabhängig vom eingesetzten Metall (rote Kurven in Abbildung 99). Die konstanten

Restgewichte bei 1000 °C belaufen sich auf 17-30%. Bei solchen Temperaturen kann von einer vollständigen Veraschung, bzw. Verbrennung aller organischen Stoffe ausgegangen werden. Dies war auch am Habitus der verbliebenen Feststoffe ersichtlich. Während die Messungen unter Stickstoffatmosphäre schwarze Pulver ergaben, die auf veraschtes organisches Material zurückzuführen sind, zeigen sich die Feststoffe nach den Messungen unter Luft von farblos bis schwach grau. Unter der Annahme, dass unter Luftatmosphäre einzig die Oxide der eingesetzten Metalle zu finden sind, könnten hier weitere Hinweise auf den Metallgehalt der jeweiligen Verbindung erlangt werden. Die XPS-Messungen belegten jedoch, dass die Proben Kaliumchlorid als Verunreinigungen enthalten. Die residualen Substanzen der Messungen unter Luft-Atmosphäre sollten somit ein Gemisch aus Metalloxid und Kaliumchlorid darstellen, wodurch über den jeweiligen Metallgehalt keine Aussage zu treffen ist. Die mit Wasser gewaschenen Netzwerkverbindungen (laut XPS ohne KCl) zeigten bis auf Cobalt-MaSOF **234** größere Residualgewichte bei 1000 °C im Vergleich zu vor dem Waschen. Im Falle des Kupfer-haltigen Netzwerks **232** war diese Masse um 12% größer als zuvor. Einzig für Cobalt-MaSOF **234** war eine um 4% geringere Residualmasse im Vergleich zu finden.

Pulverdiffraktometrische Untersuchungen belegen zudem den hauptsächlich amorphen Charakter aller untersuchter Materialien (siehe Anhang) und geben aufgrund ungenügender Signal zu Rauschen-Verhältnisse keine tieferen strukturellen Einblicke. Es sei zu erwähnen, dass für zwei der ungewaschene Netzwerkverbindungen definierte Signale zu erkennen waren, die eindeutig Kaliumchlorid zugeordnet werden konnten. Nach der Waschprozedur waren diese Signale nicht weiter zu detektieren.

3.5.3 Gassorptionseigenschaften der Salphen-Materialien im Vergleich

Die Phenylendiamin-substituierten trinuklearen [2+3]-Komplexe **198** und **199**, die Triptycendiamin-substituierten Komplexe **214**, **215** und **217**, sowie die Reihe der MaSOFs aus Kapitel 3.5.2.2 wurden per Gassorptionsanalytik bezüglich ihrer Porosität und ihr Sorptionsverhalten in Bezug auf verschiedene Gase untersucht.

Der Vergleich der Nickel-haltigen Materialien **198**, **214** und **228c*** ist in Abbildung 100a und Tabelle 17 zusammengefasst. Komplex **198** besitzt eine geringe spezifische Oberfläche von $SO_{\text{BET}} = 37 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Einführung der Triptycenylen-Endgruppen (**214**) hat eine Erhöhung der Oberfläche auf $SO_{\text{BET}} = 75 \text{ m}^2/\text{g}$ zur Folge. Trotz seiner kleineren Oberfläche sorbiert **198** mit 8.38 Gew.-% mehr Kohlenstoffdioxid als Komplex **214** (7.09 Gew.-%). Das korrespondierende Nickel-MaSOF **228c*** (vor dem Waschen) erwies sich mit einer spezifischen Oberfläche von $SO_{\text{BET}} = 373 \text{ m}^2/\text{g}$ als deutlich poröser. Analoges lässt sich für eine vergleichbare Reihe an Kupfer-haltigen Materialien erkennen (**199**, **215** und **232**, Abbildung 100b und Tabelle 17). Erneut besitzt

der Triptycyenylen-dekorierte Komplex **215** mit $SO_{\text{BET}} = 59 \text{ m}^2/\text{g}$ eine größere Oberfläche als das Phenylendiamin-haltige Analogon **199** ($SO_{\text{BET}} = 16 \text{ m}^2/\text{g}$). Das Kupfer-haltige MaSOF **232** zeigt mit $SO_{\text{BET}} = 625 \text{ m}^2/\text{g}$ die höchste Oberfläche der isostrukturellen Serie vor dem in Kapitel 3.5.2.2 beschriebenen Waschprozedere.

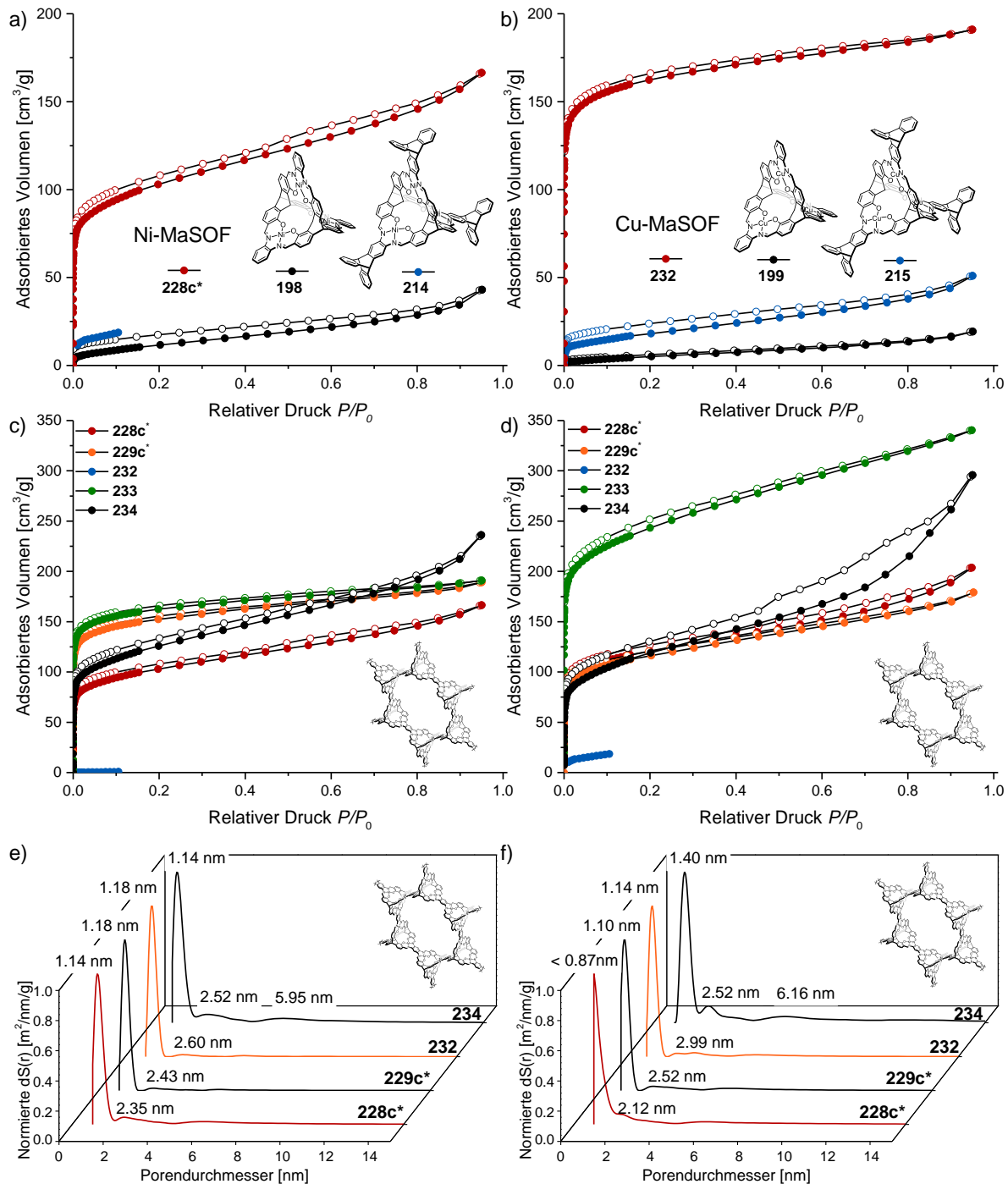


Abbildung 100: Vergleich der Stickstoffsorptionsisothermen der Nickel-haltigen Materialien **198**, **214** und **228*** (a), der Kupfer-haltigen Materialien **199**, **215** und **232*** (b), sowie der Serie an isostrukturellen MaSOFs vor (c) und nach dem Waschen (d) bei 77 K. e) und f) QSDFT-Porengrößenverteilung (Kernel: N_2 auf Kohlenstoff bei 77 K; zylindr. und sphär. Poren, Adsorptionszweig) der isostrukturellen MaSOFs vor (e) und nach (f) dem Waschen. Volle Kreise: Adsorption. Leere Kreise: Desorption.

Tabelle 17: Übersicht über ausgewählte Gassorptionsdaten der Salphen-Materialien.

Vbg.	Art ^[a]	SO_{BET} [m ² /g]	Aufnahme in mmol/g (Gew.-%) bei 1 bar		
			H ₂ (77 K)	CO ₂ (273 K)	CH ₄ (273 K)
198	[2+3]-Ni ₃ -Komplex	37	n.b. ^[b]	1.90 (8.38)	0.84 (1.35)
199	[2+3]-Cu ₃ -Komplex	16	n.b.	1.26 (5.55)	0.52 (0.85)
214	[2+3]-Ni ₃ ^T -Komplex	75 ^[c]	3.20 (0.65)	1.61 (7.09)	0.62 (0.99)
215	[2+3]-Cu ₃ ^T -Komplex	59	2.80 (0.57)	1.32 (5.82)	0.47 (0.76)
217	[2+3]-Zn ₃ ^T -Komplex	35	n.b.	2.65 (11.7)	0.88 (1.41)
228c*	Ni-MaSO _F	373	3.94 (0.80)	2.50 (11.0)	0.91 (1.45)
228c*	Ni-MaSO _F gewaschen	441	4.47 (0.90)	2.60 (11.4)	1.02 (1.65)
229c*	Zn-MaSO _F	580	5.55 (1.12)	3.45 (15.2)	1.12 (1.80)
229c*	Zn-MaSO _F gewaschen	423	5.08 (1.03)	2.91 (12.8)	1.07 (1.72)
232	Cu-MaSO _F	625	5.69 (1.15)	3.56 (15.7)	1.22 (1.96)
232	Cu-MaSO _F gewaschen	892	9.00 (1.82)	5.38 (23.7)	2.03 (3.26)
233	Pd-MaSO _F	4 ^[c]	3.62 (0.73)	2.03 (8.93)	0.71 (1.13)
233	Pd-MaSO _F gewaschen	76 ^[c]	5.48 (1.11)	3.46 (15.3)	1.39 (2.23)
234	Co-MaSO _F	450	5.13 (1.04)	3.03 (13.4)	1.07 (1.72)
234	Co-MaSO _F gewaschen	417	4.97 (1.00)	3.11 (13.7)	1.25 (2.00)

[a] Die Bezeichnung [2+3]-M₃^T bezieht sich hier auf die Triptycylen-dekorierten Komplexe nach Kapitel 3.5.1.2. [b] n.b.: Nicht bestimmt. [c] Bestimmt über 12-Punkt-Isothermen.

Der Zink-Salphen-Komplex **217** besitzt mit $SO_{\text{BET}} = 35 \text{ m}^2/\text{g}$ eine vergleichbare Oberfläche wie die diskutierten Nickel- und Kupferkomplexe **214** und **215** (Tabelle 17), sorbiert jedoch mit 2.65 mmol/g (11.7 Gew.-%) doppelt so viel Kohlenstoffdioxid bei 273 K und 1 bar wie Kupferkomplex **230** (1.32 mmol/g, 5.82 Gew.-%).

Neben den Untersuchungen der verschiedenen Materialien mit gleichen Metallzentren wurden zudem die MaSO_F-Materialien mit analoger molekularer Struktur, aber verschiedenen Metallzentren untereinander verglichen. Die Nickel-, Zink-, Kupfer- und Cobalt-haltigen Netzwerke **228c***, **229c***, **232** und **234** weisen spezifische Oberflächen von $SO_{\text{BET}} = 373\text{-}625 \text{ m}^2/\text{g}$ vor dem Waschen auf (Abbildung 100c und Tabelle 17). Das Palladium-haltige MaSO_F **233** besitzt mit $SO_{\text{BET}} = 4 \text{ m}^2/\text{g}$ keine zugängliche Oberfläche für Stickstoff bei 77 K. Aus *t*-Plot-Analysen der Netzwerke mit Oberflächen größer $100 \text{ m}^2/\text{g}$ wird ersichtlich, dass der Anteil der Mikroporenoberfläche an den jeweiligen spezifischen Oberflächen von 48% (**234**) bis 81% (**229c***) stark variiert (Tabelle 18). Hierbei fällt auf, dass die sich die Verbindung mit der anteilig kleinsten Mikroporenoberfläche (**234**: 48%) auch morphologisch stark vom Rest der Serie unterscheidet (siehe Diskussion der REM-Aufnahmen in Kapitel 3.5.2.2).

Eine Analyse der Porengrößenverteilungen mittels QSDFT kann weitere Einblicke in strukturelle Details der porösen Materialien liefern. Die Verteilungen zeigen durchweg Maxima von $d_{\text{pore}} = 1.14\text{-}1.18 \text{ nm}$ und beweisen die Isostrukturellität der Netzwerke (Abbildung 100e und Tabelle 18). Die über diese Methode bestimmten Porenvolumina erwiesen sich als

Tabelle 18: Stickstoffsorptionsdaten (77 K) der isostrukturellen MaSOFs.

Vbg.	Art	SO_{BET} [m ² /g]	SO_{Langmuir} [m ² /g]	$d_{\text{Pore, max}}^{[a]}$ [nm]	$V_{\text{Pore}}^{[a]}$ [cm ³ /g]	$V_{\text{Mikro}}^{[b]}$ [cm ³ /g]	$S_{\text{Mikro}}^{[c]}$ [%]
228c*	Ni-MaSOF	373	n.z.b. [d]	1.14	0.243	0.095	60
228c*	Ni-MaSOF gewaschen	441	497	<0.87[e]	0.299	0.113	61
229c*	Zn-MaSOF	580	n.z.b.	1.18	0.274	0.187	81
229c*	Zn-MaSOF gewaschen	423	477	1.10	0.261	0.106	60
232	Cu-MaSOF	625	674	1.18	0.276	0.210	85
232	Cu-MaSOF gewaschen	892	1003	1.14	0.496	0.241	65
233	Pd-MaSOF	4	56	..[f]	-	-	-
233	Pd-MaSOF gewaschen	76	87	..[f]	-	-	-
234	Co-MaSOF	450	n.z.b.	1.14	0.345	0.094	48
234	Co-MaSOF gewaschen	417	472	1.40	0.436	0.068	36

[a] Über QSDFT-Methoden bestimmt. Kernel: N₂ auf Kohlenstoff bei 77 K (zylindr. und sphär. Poren, Adsorptionszweig). [b] Über die *t*-Plot-Methode bestimmt. [c] Über die *t*-Plot-Methode bestimmt als $(SO_{\text{Mikro}}/SO_{\text{BET}}) \cdot 100$. [d] n.z.b.: Nicht zu bestimmen aufgrund von nicht konvergierenden Anpassungsalgorithmen. [e] Maximum der Porengrößenverteilung außerhalb des zu bestimmenden Bereichs. [f] Nicht zu bestimmen, da Untersuchung mittels 12-Punkt-Stickstoffsorptionsisotherme.

vergleichbar für **228c***, **229c*** und **232** ($V_{\text{Pore}} = 0.243\text{-}0.246 \text{ cm}^3/\text{g}$, Tabelle 17). Erneut erweist sich das Cobalt-MaSOF **234** hiervon abweichend mit einem Porenvolumen von $V_{\text{Pore}} = 0.345 \text{ cm}^3/\text{g}$. **234** besitzt zudem die deutlichsten Indizien für mesoporöse Anteile mit anteilig sichtbaren Poren von 2.52 und 5.95 nm Durchmesser.⁴⁵

Unter der auf der Geometrie der molekularen Bausteine beruhenden Annahme von zweidimensionalen Schichtnetzwerken lassen sich ohne Berücksichtigung von möglichen Catenierungen, Interkalierungen oder Rotationen der Schichten zueinander zwei hypothetische Extrema definieren (Abbildung 101). Bei einer voll ekliptischen Anordnung sollten Porendurchmesser zwischen 2.6 nm und 3.0 nm (Abbildung 101a) beobachtet werden. Eine voll gestaffelte Anordnung liefert dementsprechend Poren mit Durchmessern von 1.5 nm bis 2.6 nm (Abbildung 101b).⁴⁶ Die experimentell ermittelten Porendurchmesser von höchstens 1.18 nm (vor dem Waschen) und 1.40 nm (nach dem Waschen) lassen durch den Vergleich mit den Porendurchmessern der idealisierten Modelle eine (voll-) ekliptische Anordnung ausschließen. Es ist somit von einer gestaffelten Anordnung auszugehen, deren genaue Orientierung jedoch aufgrund des amorphen Zustands der MaSOFs nicht hinreichend aufgeklärt werden kann. Auch Interpenetrationen zweier (oder mehrerer) Netzwerkschichten können nicht ausgeschlossen werden.

⁴⁵ Palladium-Netzwerk **233** konnte solchen Analysen nicht unterzogen werden, da es aufgrund langer Equilibrierzeiten per 12-Punkt-Stickstoffsorptionsisothermen untersucht wurde.

⁴⁶ In beiden Fällen über die Abstände gegenüberliegender Atome aus idealisierten Modellen bestimmt.

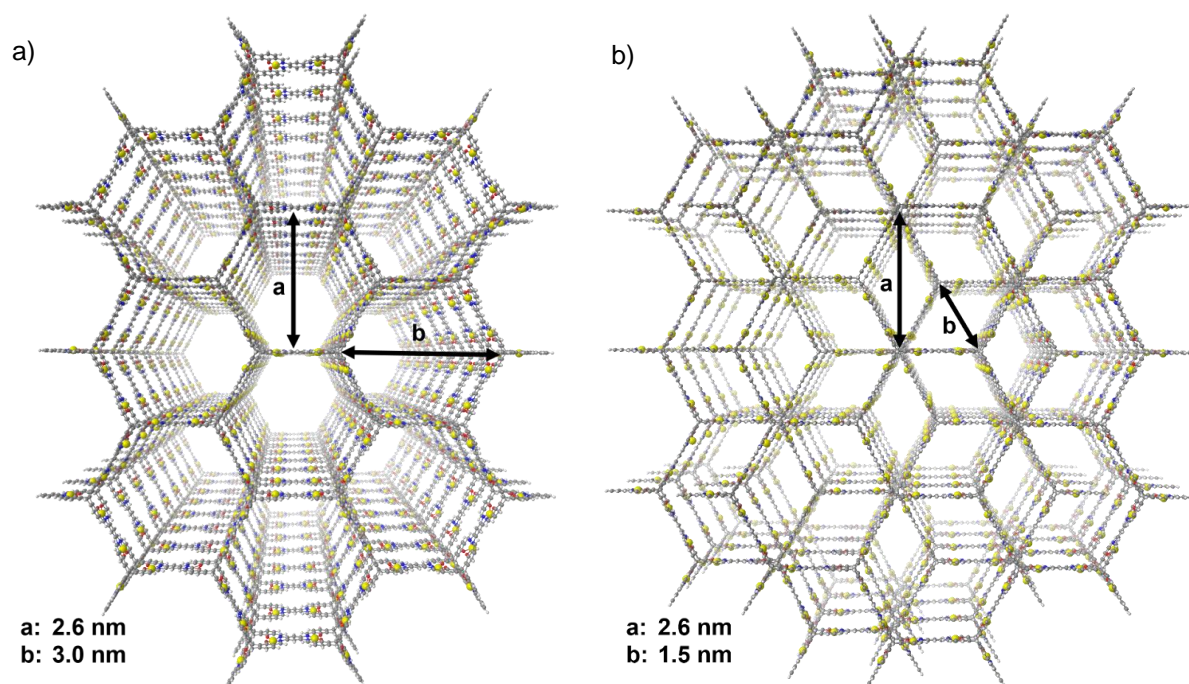


Abbildung 101: Modelle zweier hypothetischer Anordnungen der isostrukturellen MaSOFs. a) Voll ekliptische und b) voll gestaffelte Anordnung. Die jeweiligen Porendurchmesser sind angegeben.

Ein Vergleich der per Stickstoffsorption bei 77 K erhaltenen Werte vor und nach dem Waschen der MaSOF-Materialien belegt unterschiedliche Auswirkungen dieser Prozedur auf die Eigenschaften der porösen Materialien (Tabelle 17, Abbildung 100c und d). Während die Nickel-, Kupfer- und Palladium-haltigen Netzwerkverbindungen **228c***, **232** und **233** um bis zu $267 \text{ m}^2/\text{g}$ größere spezifische Oberflächen aufweisen, verringern sich diese für die Zink- und Cobalt-MaSOFs **229c*** und **234** um $157 \text{ m}^2/\text{g}$ (**229c***) bzw. $33 \text{ m}^2/\text{g}$ (**234**). Hier fällt auf, dass es sich bei **229c*** und **234** um die Netzwerke mit Metallzentren mit axialen Liganden handelt, deren Natur jedoch wie beschrieben nicht genauer studiert werden kann. MaSOF **232** weist mit $SO_{\text{BET}} = 892 \text{ m}^2/\text{g}$ nach dem Waschen die größte Oberfläche der untersuchten Serie auf.

Die Porengrößenverteilungen der MaSOFs vor und nach dem Waschen zeigen ebenfalls Veränderungen. MaSOF **228c*** besitzt um mindestens⁴⁷ 0.27 nm kleinere Porendurchmesser nach dem Waschen. Im Falle von **229c*** und **232** verändert sich der Porendurchmesser nur marginal um 0.08 nm bzw. 0.04 nm . Das Cobalt-haltige MaSOF **234** weist nach dem Waschen um 0.26 nm größere Poren auf (Abbildung 100e und f und Tabelle 18).

Auch die Gassorptionsanalysen bezüglich der Sorption von Kohlenstoffdioxid, Methan, und Stickstoff bei 273 K lassen Abweichungen beim Vergleich der MaSOFs vor und nach dem Waschen erkennen (Tabelle 17 und Abbildung 102). So sorbiert Kupfer-MaSOF **232** nach dem Waschen 5.38 mmol/g (23.7 Gew.-%) im Vergleich zu 3.56 mmol (15.7 Gew.-%) davor. Palladium-MaSOF

⁴⁷ Die genaue Veränderung kann nicht bestimmt werden, da sich das Maximum der Verteilung außerhalb des zu berechnenden Bereichs befindet (siehe Abbildung 100).

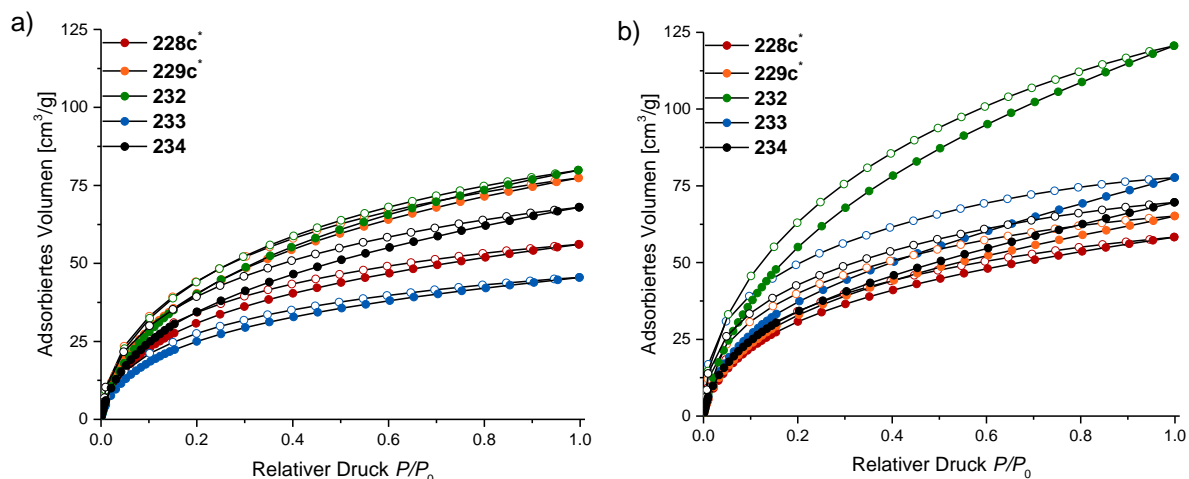


Abbildung 102: Vergleich der Kohlenstoffdioxidisothermen der isostrukturellen MaSOFs bei 273 K. a) vor dem Waschen. b) nach dem Waschen. Volle Kreise: Adsorption. Leere Kreise: Desorption.

233 nimmt nach dem Waschen mit 3.46 mmol/g (15.3 Gew.-%) fast doppelt so viel Kohlenstoffdioxid auf als im ungewaschenen Zustand (2.03 mmol/g, 8.93 Gew.-%). Zink-MaSOF **229c*** sorbiert als einziges Netzwerk weniger Kohlenstoffdioxid nach der Waschprozedur im Vergleich zu zuvor (Tabelle 17 und Abbildung 102a und b).

Des Weiteren ergaben Untersuchungen der isostrukturellen Reihe mittels Wasserstoffsorption bei 273 K nahezu lineare Isothermen mit geringen Mengen adsorbierten Gases (< 0.23 mmol/g, 0.05 Gew.-% siehe Abbildung 103) für die MaSOFs **228c***, **229c***, **232** und **234**. Palladium-MaSOF **233** unterscheidet sich hierbei besonders in der Isothermenform deutlich von den restlichen Materialien der Serie. **233** adsorbiert nur unwesentlich mehr Wasserstoff (0.26 mmol/g) unter diesen Bedingungen, weist jedoch die Form einer Typ I-Isotherme auf.^[6a] Besonders der steile Anstieg im Niederdruckbereich ist hier als untypisch für die Sorption von Wasserstoff bei 273 K anzusehen. Wie in Kapitel 3.5.2.2 besprochen, konnten für MaSOF **233** per XPS- und REM-Untersuchungen Hinweise auf Palladium(0)-Spezies gefunden werden. Diese könnten eine mögliche Erklärung für das unerwartete Sorptionsverhalten von **233** bezüglich der Wasserstoffsorption darstellen.

Da die hergestellten Materialien besonders für die Trennung von Gasgemischen eingesetzt werden sollen, wurden sie hinsichtlich ihrer Selektivitäten bezüglich der Gaspaare Kohlenstoffdioxid/Methan und

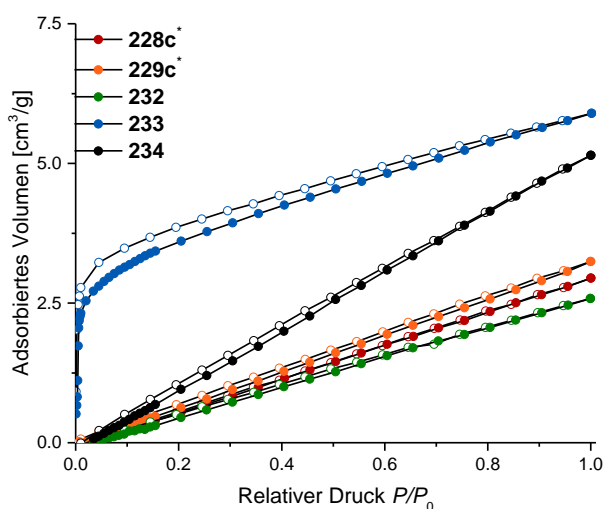


Abbildung 103: Wasserstoffisothermen der isostrukturellen MaSOFs bei 273 K nach dem Waschen. Volle Kreise: Adsorption. Leere Kreise: Desorption.

Kohlenstoffdioxid/Stickstoff untersucht. Die Vergleichbarkeit der Selektivitätswerte unterschiedlicher Materialien leidet unter der Breite der Bestimmungsmethoden. Wie in Kapitel 3.2.3.5 beschrieben, können Henry-Selektivitäten mathematisch vergleichsweise einfach bestimmt werden. Analysen mittels der IAST sind mit größerem mathematischem Aufwand verbunden. Zudem können IAST-Selektivitäten bei variablen Drücken, bzw. Gaszusammensetzungen berechnet werden, was erneut die Vergleichbarkeit mit literaturbeschriebenen Werten limitiert. Für die hier vorgestellten Berechnungen wurde die Gaszusammensetzung für die IAST-Berechnungen von CO₂ gegenüber Stickstoff auf 20:80 festgelegt. Diese orientieren sich auf der typischen Zusammensetzung von Verbrennungsgasen von kohlebetriebenen Kraftwerken, die einen Stickstoffgehalt von etwa 73-77%, sowie 15-16% Kohlenstoffdioxid beinhalten.^[390] Die restlichen Bestandteile wie Wasser (5-7%), Sauerstoff (3-4%) usw. werden hier vernachlässigt und das auf zwei Komponenten limitierte System auf ein 20:80-Verhältnis idealisiert. Die Trennung von Kohlenstoffdioxid und Methan ist im Gegensatz dazu für die Aufreinigung von Erd- oder Deponiegasen von Interesse. Deponiegase enthalten zwischen 40-60% Kohlenstoffdioxid, weswegen für die nachfolgenden Berechnungen der Selektivitäten 50:50-Gemische von Kohlenstoffdioxid und Methan diskutiert werden.^[21]

Eine weitere, häufig diskutierte Methode zur schnellen Abschätzung möglicher Selektivitäten lässt sich über Gleichung 54 definieren:^[43]

$$S = \frac{q_1/q_2}{p_1/p_2} \quad (54)$$

Hier wird die Selektivität S über die adsorbierten Mengen q_i in Relation zu den Partialdrücken p_i der jeweiligen Komponente i definiert. Diese Methode bezieht jedoch ebenso wie die Henry-Selektivitäten nicht die Konkurrenz um Adsorptionsstellen mit ein, wie sie in binären Gasgemischen herrscht. Da hier beliebige Partialdrücke eines hypothetischen binären Gasgemisches simuliert werden können, werden zur Bestimmung dieser Selektivität üblicherweise die adsorbierten Mengen an Kohlenstoffdioxid bei $p = 0.15$ bar und Stickstoff bei $p = 0.75$ bar herangezogen.^[43] Diese imitieren wie oben diskutiert am treffendsten die Verhältnisse in Verbrennungsgasen.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass nur die IAST-Methode ein binäres Gasgemisch simuliert und so als einzige Methode kompetitives Verhalten zweier Gasmoleküle um einen Adsorptionsplatz berücksichtigt. Dieses Verfahren kann also als am realitätsnächsten bezeichnet werden und soll zentrales Element der folgenden Diskussion sein.

Abbildung 104 verdeutlicht die Druckabhängigkeit der IAST-Selektivitäten bei 273 K am Beispiel des Nickel-MaSOFs **228c***. Man erkennt das Konvergieren der Selektivitäten nach IAST zu den Henry-Selektivitäten (auch Grenzselektivität genannt). Diese sind um einen Faktor drei bis vier höher als die IAST-Selektivitäten im Bereich 0.1 bis 1 bar. Zu erklären ist dies über die

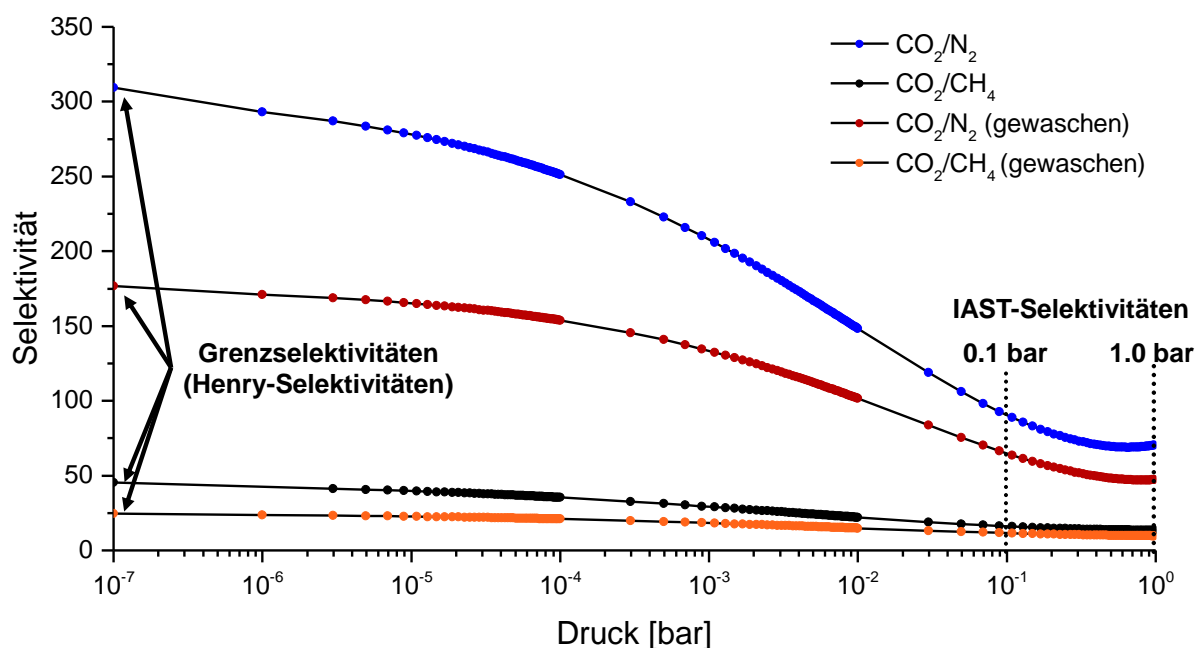


Abbildung 104: Druckabhängigkeit der IAST-Selektivitäten des Nickel-MaSOFs **228c*** bei 273 K.

Tatsache, dass bei sehr geringen Drücken eine hypothetische Nullbeladung herrscht. Gasmoleküle können somit mit unbesetzten Adsorptionsstellen interagieren und man erhält eine Indikation für die direkte Substrat zu Adsorptiv Wechselwirkung. Von applikativem Interesse sind jedoch Selektivitäten in Druckbereichen ab 0.1 bar (in Abbildung 104 hervorgehoben und in Tabelle 19 gelistet).

Für die Reihe der isostrukturellen MaSOFs konnten Henry-Selektivitäten von $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 10$ bis maximal $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 45$ (MaSOFs **228c***, **229c*** und **232**) für Kohlenstoffdioxid über Methan berechnet werden. Die hohen Henry-Selektivitäten von $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 45$ bis $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 105$ der Palladium- und Cobalt-haltigen MaSOFs **233** und **234** sind kritisch zu diskutieren, da in diesen Fällen die IAST-Selektivitäten nicht nach den Grenzelektivitäten konvergieren (siehe Anhang, Kapitel IV4, S. 355ff.), was auf unzureichend genaue Anpassungsparameter zurückzuführen ist. Im Bereich der Grenzelektivitäten wird besonders die Isotherme der stark adsorbierten Komponente (hier Kohlenstoffdioxid) in einen nicht experimentell nachweisbaren Druckbereich extrapoliert, wodurch sich fehlerhafte Anpassungsoperationen durch große Fehler der Henry-Konstanten und daraus folgend der Grenzelektivitäten bemerkbar machen. Für die konvergierenden Selektivitäten der Netzwerke **228c***, **229c*** und **232** zeigt sich das Nickel-haltige Netzwerk **228c*** mit $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 45$ am selektivsten. Dies spiegelt sich auch an den hohen IAST-Selektivitäten von $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 16$ bei $p = 0.1$ bar und 273 K und $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 13$ bei $p = 1.0$ bar und 273 K wider. Bei Raumtemperatur (298 K) erweisen sich diese Selektivitäten als nahezu unverändert ($S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 14$; $p = 0.1$ bar und $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 13$; $p = 1.0$ bar). **228c*** besitzt zudem die höchste Selektivität von Kohlenstoffdioxid gegenüber Stickstoff mit $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 89$ bei 0.1 bar und

Tabelle 19: Selektivitäten der MaSOF-Materialien bezüglich der Sorption von Kohlenstoffdioxid über Methan bzw. Stickstoff.

Vbg.	Art ^[b]	T [K]	Selektivität von CO ₂ /CH ₄			Selektivität von CO ₂ /N ₂			Gl. 54 ^[c]
			Henry	IAST ^[a]		Henry	IAST ^[b]		
				<i>p</i> = 0.1bar	<i>p</i> = 1.bar		<i>p</i> = 0.1bar	<i>p</i> = 1.bar	
228c*	Ni-MaSOF	273	45	16	13	309	89	70	22
228c*	Ni-MaSOF	298	36	14	13	– ^[d]	–	–	37
228c*	Ni-MaSOF gew.	273	25	11	10	177	64	47	19
228c*	Ni-MaSOF gew.	298	10	9	8	–	60	54	28
229c*	Zn-MaSOF	273	33	13	10	198	69	50	25
229c*	Zn-MaSOF gew.	273	40	14	10	211	60	54	17
232	Cu-MaSOF	273	20	12	11	135	69	57	24
232	Cu-MaSOF	298	19	10	9	–	–	–	33
232	Cu-MaSOF gew.	273	18	9	7	91	40	33	16
232	Cu-MaSOF gew.	298	11	9	7	–	–	–	27
233	Pd-MaSOF	273	45	13	8	249	49	66	23
233	Pd-MaSOF gew.	273	105	17	14	503	86	112	12
234	Co-MaSOF	273	48	12	11	271	71	83	20
234	Co-MaSOF gew.	273	99	13	8	443	51	26	14

[a] Berechnet für ein hypothetisches 50:50-Gemisch. [b] Berechnet für ein hypothetisches 20:80-Gemisch. [c] Adsorbierte Mengen bei $p = 0.75$ bar (N₂) und $p = 0.15$ bar (CO₂) zur Berechnung herangezogen. [d] Nicht zu bestimmen aufgrund von nicht konvergierenden mathematischen Anpassungsverfahren.

$S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 70$ bei 1.0 bar. Erneut sind die formal größeren Selektivitäten des gewaschenen Palladium-Netzwerkes **233** ($S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 86$ und 112) aufgrund nicht konvergierender Druckabhängigkeiten nicht als verifiziert anzusehen (siehe Anhang, Kapitel IV4, S. 355ff.). Gleiches gilt für die Untersuchungen an Cobalt-MaSOF **234**. Die Selektivitäten der restlichen Netzwerkverbindungen von Kohlenstoffdioxid gegenüber Stickstoff belaufen sich auf $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 40$ -69 bei 0.1 bar bzw. $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 26$ -57 bei 1.0 bar.

Die in Kapitel 3.5.2.2 beschriebene Waschprozedur wirkt sich auf unterschiedliche Art auf die Selektivitäten der untersuchten Substanzen aus. Während die Selektivitäten der Nickel- und Kupfer-haltigen Materialien **228c*** und **232** leicht sinken, zeigen die Palladium- und Cobalt-haltigen Netzwerkverbindungen **233** und **234** erhöhte Selektivitätswerte. Die Eigenschaften des Zink-MaSOFs **229c*** erwiesen sich als nahezu unverändert. Hier wird erneut ersichtlich, dass keine einheitliche Änderung der Materialeigenschaften aus dem zusätzlichen Waschvorgang hervorgeht.

In einer vergleichenden Studie berichteten Yildirim und Mitarbeitern von IAST-Selektivitäten bekannter MOF-Materialien.^[391] PCN-11, PCN-16 und HKUST-1 besitzen IAST Selektivitäten von $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 5$ -7 von Kohlendioxid über Methan bei 1 bar und 300 K. Unter analogen Bedingungen weisen MOF-5 und ZIF-8 Selektivitäten von unter $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 2.5$ auf. Nickel-MaSOF **228c*** übertrifft diese Werte mit einer Selektivität $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 13$ bei vergleichbarer

Temperatur (298 K) und findet sich im Bereich des Zn-MOF-74 ($S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}=13$). Einzig das Mg-MOF-74 besitzt deutlich höhere Selektivitäten von $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} \sim 175$ für Kohlenstoffdioxid über Methan bei geringen Drücken.

Auch für die Selektivität von Kohlenstoffdioxid über Stickstoff übertrifft Nickel-MaSOF **228c*** Zn-MOF-74 mit einer Selektivität von $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 70$ deutlich (vgl. Zn-MOF-74: $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 35$). Die Selektivitäten von bekannten Netzwerkverbindungen wie MOF-5 oder ZIF-8 ($S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 3-4$) werden gar um einen Faktor 20 übertroffen.

Die nach Gleichung 54 berechneten Selektivitäten machen einen Vergleich mit einem Übersichtsartikel von Long und Mitarbeitern möglich.^[43] Sowohl das Nickel-MaSOF **228c*** ($S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 37$), als auch Kupfer-MaSOF **232** ($S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 33$) besitzen bei 298 K Selektivitäten von Kohlenstoffdioxid über Stickstoff in der Größenordnung von MOFs wie dem Mg-MOF-74 ($S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 44$),^[57] Ni-MOF-74 ($S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 30$)^[48a,392] oder ZIF-78 ($S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 30$) und erweisen sich als selektiver als das ZIF-100 ($S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 22$),^[393] Fe-BTT ($S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 18$)^[46k] oder das MOF-177 ($S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 4$).^[57] Erwähnenswert ist hierbei, dass die untersuchten MaSOFs Selektivitäten in der Größenordnung von MOFs mit freien Koordinationsstellen (M-MOF-74-Serie) aufweisen. Materialien mit deutlich höheren Selektivitäten wie beispielsweise das SIFSIX-3-Zn ($S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 1818$, nach IAST)^[27] sind auf oft kinetische Trenneffekte (Molekularsiebeffekt) und nicht auf reine Physisorption zurückzuführen und sollen an dieser Stellen nicht näher diskutiert werden.

Alle besprochenen Methoden zur Berechnung der Selektivitäten basieren auf experimentell erhaltenen Werten von Einzelgasisothermen. Es sei zu erwähnen, dass diese als grobe Abschätzung anzusehen sind. Einzig Versuche mit binären Gasgemischen in sogenannten Durchbruchexperimenten können final klären, in wieweit ein poröses Material zur Trennung eines Gasgemisches geeignet ist. Solche Durchbruchexperimente lassen sich mit entsprechenden Programmen⁴⁸ simulieren (siehe Abbildung 105 am Beispiel von MaSOF **228c***). Hierfür wurden erneut die experimentellen Daten der Einzelgasisothermen zu Grunde gelegt. Die hypothetische Trennsäule hat die Dimension von 20×3 cm und 60 g poröses Material wurden für die Berechnung definiert. Als binäres Gaspaar wurde ein 20:80 Gemisch an Kohlenstoffdioxid und Stickstoff mit einer Flussrate von 1 L/min und einem Druck von $p = 1$ bar verwendet. Abbildung 105 illustriert das Potential der hergestellten MaSOF-Materialien zur Trennung und Aufreinigung von CO_2/N_2 -Gemischen: Das selektive Zurückhalten von Kohlenstoffdioxid bis zu einer Durchbruchzeit von etwa 10 min⁴⁹ ist deutlich erkennbar.

⁴⁸ Software „DynaSym“ (Quantachrome, Version 1.1.0.6, 2016)

⁴⁹ Dieser Wert ist nicht als absolute Zeit anzusehen, da die Durchbruchzeit von den simulierten Versuchsbedingungen abhängig ist. Sie dient vielmehr als dimensionslose Größe, die das Potential einer solchen

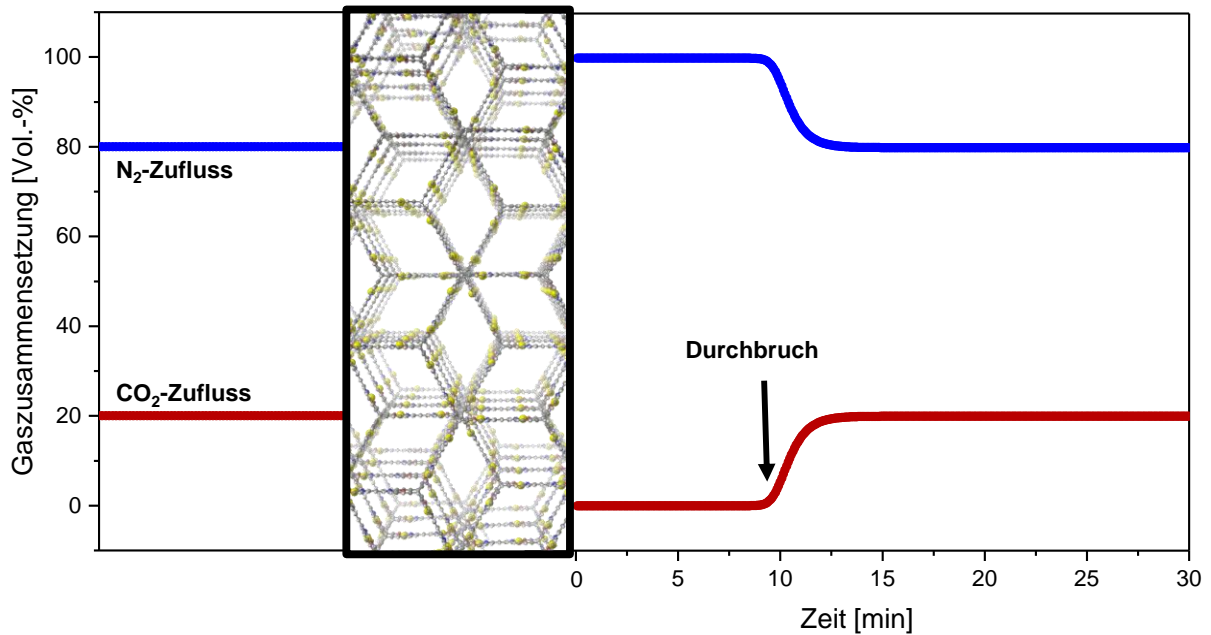


Abbildung 105: Berechnete Durchbruchkurve von Nickel-MaSOF **228c***. Parameter des zur Berechnung simulierten Adsorberbetts: Höhe: 20 cm, Breite: 3 cm; $m = 60$ g, $p = 1$ bar, Flussrate = 1 L/min.

Für die praktische Anwendbarkeit selektiver Adsorbentien ist neben der Selektivität die Adsorptionenthalpie eine entscheidende Größe. Aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher Adsorptionsstellen in porösen Materialien wird diese zumeist als isosterische Adsorptionswärme als Funktion der adsorbierten Menge ausgedrückt (Abbildung 106). Besonders die isosterische Adsorptionswärme bei hypothetischer Nullpunktsbeladung (Tabelle 20), welche direkt auf die Stärke der Adsorptiv-Adsorbens-Wechselwirkungen zurückzuführen ist, kann daraus herausgelesen werden (siehe Kapitel 3.2.3.6). Allgemein dienen Materialien mit niedrigen Adsorptionswärmen auf Grund des Mangels an herrschenden Wechselwirkungen nicht als selektive Adsorbentien. Materialien mit zu großen Adsorptionswärmen binden adsorbierte Gasmoleküle so stark, dass die Regeneration des Substrats zu energie- und dadurch kostaufwendig wäre.^[43] Davon betroffen sind beispielsweise aminfunktionalisierte MOFs mit Adsorptionswärmen von bis zu $Q_{st} = 90$ kJ/mol.^[46f,60] Auch für MOFs mit freien Ligationsstellen wie dem MIL-100 ($Q_{st} = 62$ kJ/mol)^[58] oder dem Mg-MOF-74 ($Q_{st} = 39-47$ kJ/mol)^[48a,56a,394] wurden Adsorptionswärmen dieser Größenordnung gefunden.

Entsprechend der in Tabelle 19 gelisteten Selektivitäten findet sich für Nickel-MaSOF **228c*** mit $Q_{st} = 35.6$ kJ/mol eine der höchsten Adsorptionswärmen der untersuchten Reihe (Tabelle 20). Einzig Cobalt-MaSOF **234** besitzt mit $Q_{st} = 36.8$ kJ/mol eine höhere Adsorptionswärme. Letzteres relativiert die diskutierten Probleme während der Berechnung der Selektivitäten von **234** und zeigt das Potential als selektives Adsorbens. Die besagten Adsorptionswärmen der MaSOFs **228c*** und

Trennung darstellen soll.

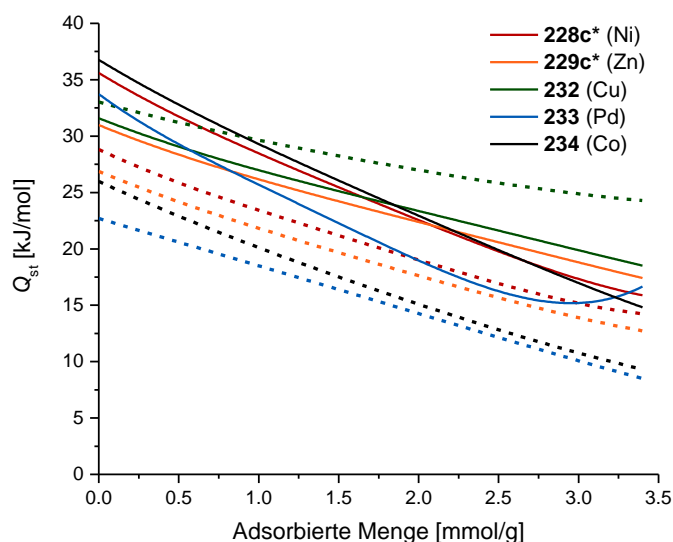


Abbildung 106: Isosterische Adsorptionswärmen Q_{st} der MaSOF-Materialien vor (durchgezogene Linien) und nach (gestrichelte Linien) der Waschprozedur.

Tabelle 20: Isosterische Adsorptionswärmen bei hypothetischer Nullpunktsbeladung.

Vbg.	Art	Q_{st} [kJ/mol]
228c*	Ni-MaSOF	35.6
228c*	Ni-MaSOF gewaschen	28.8
229c*	Zn-MaSOF	31.0
229c*	Zn-MaSOF gewaschen	26.9
232	Cu-MaSOF	31.6
232	Cu-MaSOF gewaschen	32.6
233	Pd-MaSOF	33.7
233	Pd-MaSOF gewaschen	22.7
234	Co-MaSOF	36.8
234	Co-MaSOF gewaschen	26.0

234 finden sich im Bereich des Ni-MOF-74 ($Q_{st} = 37\text{-}42$ kJ/mol),^[395] Co-MOF-74 ($Q_{st} = 37$ kJ/mol),^[56a] HKUST-1 ($Q_{st} = 15\text{-}35$ kJ/mol)^[50] oder MIL-120 ($Q_{st} = 38$ kJ/mol),^[396] hochselektiven Materialien, die in diversen Studien als selektive Adsorbentien beschrieben wurden. Analog zur den gefundenen Selektivitäten liefern die untersuchten MaSOFs nach dem Waschen niedrigere Adsorptionswärme als zuvor (Ausnahme Kupfer-MaSOF **232**, Tabelle 20). Dies kann möglicherweise auf eine Passivierung von selektiven Bindungsstellen durch nicht entfernbare Wassermoleküle zurückzuführen sein.

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der diskutierten Eigenschaften wurden von allen MaSOF-Materialien zweite Chargen in unabhängigen Reaktionen unter analogen Reaktionsbedingungen hergestellt und exemplarisch bezüglich ihrer spezifischen Oberfläche mittels 12-Punkt-Stickstoffsorptionsisothermen bei 77 K sowie ihrer CO₂-Aufnahme bei 273 K untersucht. Der Vergleich der jeweiligen Materialien ist in Tabelle 21 zusammengefasst. Die spezifischen Oberflächen erwiesen sich als zum Teil reproduzierbar. So sind beide Chargen des Palladium-MaSOFs **233** als wenig porös ($SO_{BET} = 4$ und 56 m²/g) und Kupfer-MaSOF **232** besitzt jeweils die größte Oberfläche (Charge 2: $SO_{BET} = 674$ m²/g). Die größte Abweichung konnte für Cobalt-MaSOF **234** gefunden werden, welches für die zweite Charge eine um 134 m²/g größere Oberfläche aufweist. Die Nickel-, Zink- und Kupfer-MaSOFs **228c***, **229c*** und **232** zeigen unabhängig der Charge dieselben Tendenzen in Bezug auf die Auswirkungen der beschriebenen Waschprozedur. So erhöht sich die spezifische Oberfläche im Falle der Nickel- und Kupfer-haltigen Netzwerke, während das Zink-haltige Netzwerk eine geringere Oberfläche nach dem Waschen besitzt. Die Vergrößerung der Oberfläche von Nickel-MaSOF **228c*** um 212 m²/g in der zweiten Charge ist hier hervorzuheben und unterscheidet sich deutlich zum Verhalten der ersten Charge. In

Tabelle 21: Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Gassorptionsdaten der MaSOF-Materialien anhand ausgewählter Parameter.

Vbg.	Art	SO_{BET} [m ² /g]		CO ₂ -Aufnahme ^[a]	
		1. Charge	2. Charge	1. Charge	2. Charge
228c *	Ni-MaSOF	373	302	2.50 (11.0)	2.38 (10.6)
228c *	Ni-MaSOF gewaschen	441	514	2.60 (11.4)	3.02 (13.4)
229c *	Zn-MaSOF	580	654	3.45 (15.2)	3.73 (16.4)
229c *	Zn-MaSOF gewaschen	423	596	2.91 (12.8)	3.87 (17.0)
232	Cu-MaSOF	625	674	3.56 (15.7)	3.85 (16.7)
232	Cu-MaSOF gewaschen	892	767	5.38 (23.7)	4.21 (18.5)
233	Pd-MaSOF	4	56	2.03 (8.93)	1.95 (8.59)
233	Pd-MaSOF gewaschen	76	-	3.46 (15.3)	-
234	Co-MaSOF	450	574	3.03 (13.4)	3.12 (13.7)
234	Co-MaSOF gewaschen	417	-	3.11 (13.7)	-

[a] In mmol/g (Gew.-%) bei 1 bar und 273 K.

Bezug auf die Sorption von Kohlenstoffdioxid findet sich erneut die höchste aufgenommene Menge für das gewaschene Kupfer-MaSOF **232** mit 4.21 mmol/g (18.5 Gew.-%). Eine Reproduktion der adsorbierten 23.7 Gew.-% der ersten Charge war auf diesem Wege nicht möglich.

Bei der großtechnischen Aufreinigung von Gasen ist Regeneration der selektiven Adsorber eine der essentiellsten Problematiken. Klassische Materialien wie Amin-Lösungen können nur unter hohen Energiekosten (bei Kraftwerken bis zu 30% der produzierten Energie) regeneriert werden.^[397] Alternativen hierzu stellen die Temperaturwechsel-Adsorption (kurz: TSA vom Engl.: *Temperature swing adsorption*) oder die Druckwechsel-Adsorption (kurz: PSA vom Engl.: *Pressure swing adsorption*) dar. Bei der TSA macht man sich das unterschiedliche Adsorptionsverhalten von Gasen bei verschiedenen Adsorptionstemperaturen zu Nutze. Für die Anwendbarkeit eines Materials in realen Gasseparationsapplikationen kann somit die Temperaturabhängigkeit der Adsorption von Gasen eine erste Abschätzung liefern. Ein herkömmliches Verbrennungsgas besitzt eine Temperatur um 40 °C. Zur Simulation einer Desorption eines TSA-Prozesses wird die Beladung q_{Ads} von Kohlenstoffdioxid bei $p = 0.15$ bar (Partialdruck von CO₂ in einem Verbrennungsgas) und 40 °C mit der Beladung q_{Des} bei $p = 1.00$ bar und einer zur Desorption verwendeten Temperatur verglichen. Über deren Differenz kann die sogenannte Arbeitskapazität des porösen Materials berechnet werden.^[398]

Aufgrund der unabhängig der Charge jeweils größten Aufnahme an Kohlenstoffdioxid bei 273 K wurde das gewaschene Kupfer-MaSOF **232** bezüglich der Kohlenstoffdioxidsorption bei unterschiedlichen Temperaturen (0 °C-90 °C) untersucht. Die so erhaltene Isothermen-Schar ist in Abbildung 107a dargestellt. Abbildung 107b zeigt die grafische Auswertung zur Berechnung der entsprechenden Arbeitskapazitäten. Man erhält Arbeitskapazitäten von 0.09 Gew.-% (0.02 mmol/g) bzw. 0.97 Gew.-% (0.22 mmol/g) bei einer Desorptionstemperatur von 75 °C bzw. 90 °C. Diese

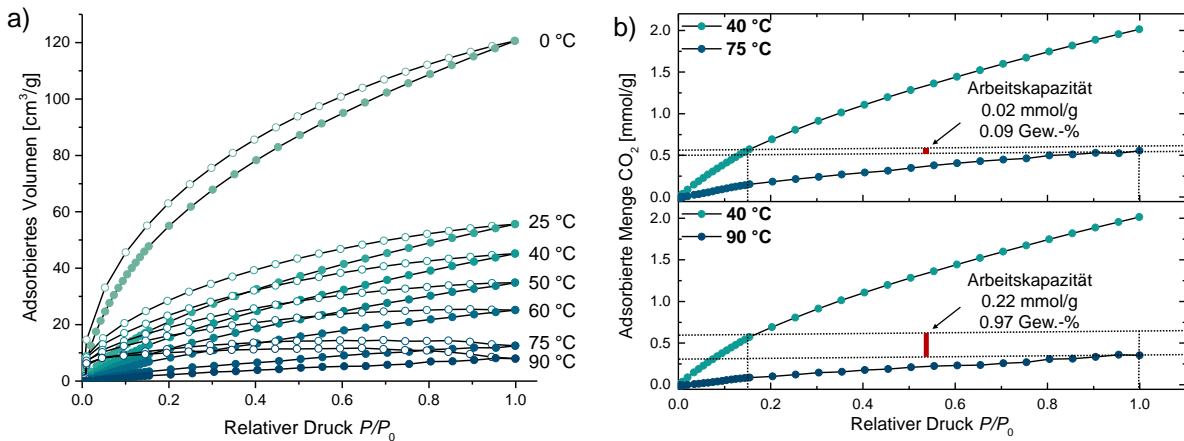


Abbildung 107: Kohlenstoffdioxidisothermen von Kupfer-MaSOF **232** nach dem Waschen. a) Bei unterschiedlichen Temperaturen. b) Arbeitskapazitäten bei hypothetischer Beladung bei 40 °C und Entladung bei 75 °C (oben) und 90 °C (unten).

sind als zu gering für die praktische Anwendung von **232** in der TSA anzusehen.^[399] So finden sich beispielsweise für das Zeolith 13X (7.0 Gew.-%) oder dem MOF 1 dmen⁵⁰ (11.7-13.5 Gew.-%) erheblich höhere Arbeitskapazitäten unter diesen Bedingungen.

Im Gegensatz zur TSA können Druckwechsel-Adsorption zwei Fälle unterschieden werden:

1. Bei der „herkömmlichen“ PSA, wird das Gasgemisch mit hohem Druck über das Adsorberbett geführt und die Desorption durch die Druckminderung zu Atmosphärendruck eingeleitet.
2. Während der *vacuum swing adsorption* (kurz VSA), einem Spezialfall der PSA, durchströmt das zu trennende Gasgemisch das Adsorberbett nahe des Atmosphärendrucks und die Desorption wird durch Anlegen eines Vakuums induziert.

Beide Varianten benötigen eine reversible Ad- und Desorption der selektiv gebundenen Gaskomponente.

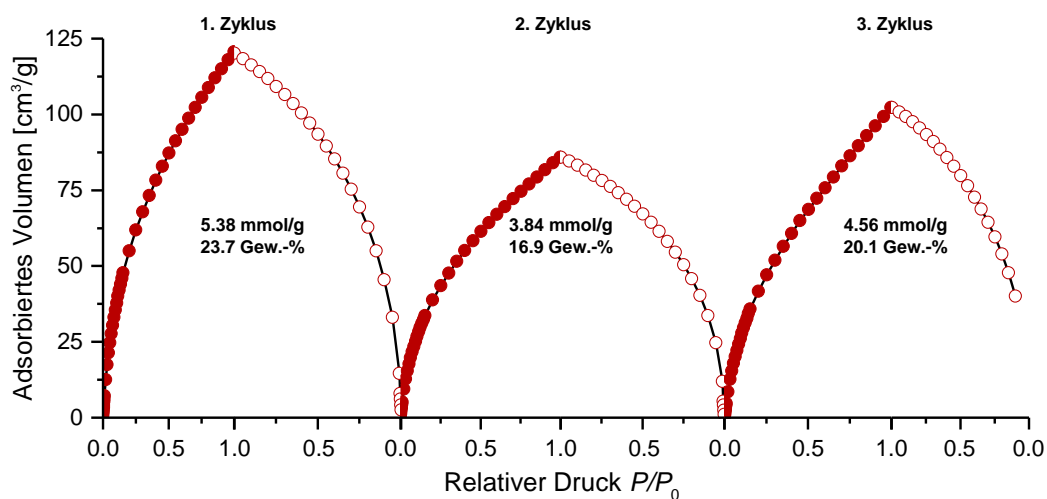


Abbildung 108: Drei Zyklen der Kohlenstoffdioxidadsorption bei 273 K von Kupfer-MaSOF **232** (gewaschen). Volle Kreise: Adsorption; leere Kreise: Desorption.

⁵⁰ 1-dmen ist ein expandiertes, substituiertes Netzwerkmaterial mit vergleichbarer Struktur zu Mg-MOF-74.

Eine simple Methode ein poröses Material daraufhin zu untersuchen sind wiederholte Messungen unter analogen Messbedingungen. Für die Kohlenstoffdioxidsorption bei 273 K des Kupfer-MaSOFs **232** ist dies in Abbildung 108 dargestellt. Während in einem ersten Zyklus 23.7 Gew.-% (5.38 mmol) CO₂ sorbiert werden, war die Aufnahme im zweiten Zyklus mit 16.9 Gew.-% (3.84 mmol/g) deutlich verringert. Zwischen Zyklus zwei und drei wurde das Material erneut bei 200 °C für drei Stunden aktiviert und in der darauf folgenden Messung konnten 20.1 Gew.-% (4.56 mmol/g) sorbiert werden. Diese Messreihe belegt, dass MaSOF **232** zur wiederholten Sorption von Kohlenstoffdioxid befähigt ist. Die Schwankungen in den adsorbierten Mengen bei 1 bar könnten jedoch auf unzureichende Desorptionsvorgänge zurückzuführen sein. Eine Kopplung von Vakuum- und Temperaturadsorption kann hier somit als geeignetste Anwendung angesehen werden.

3.5.4 Zusammenfassung

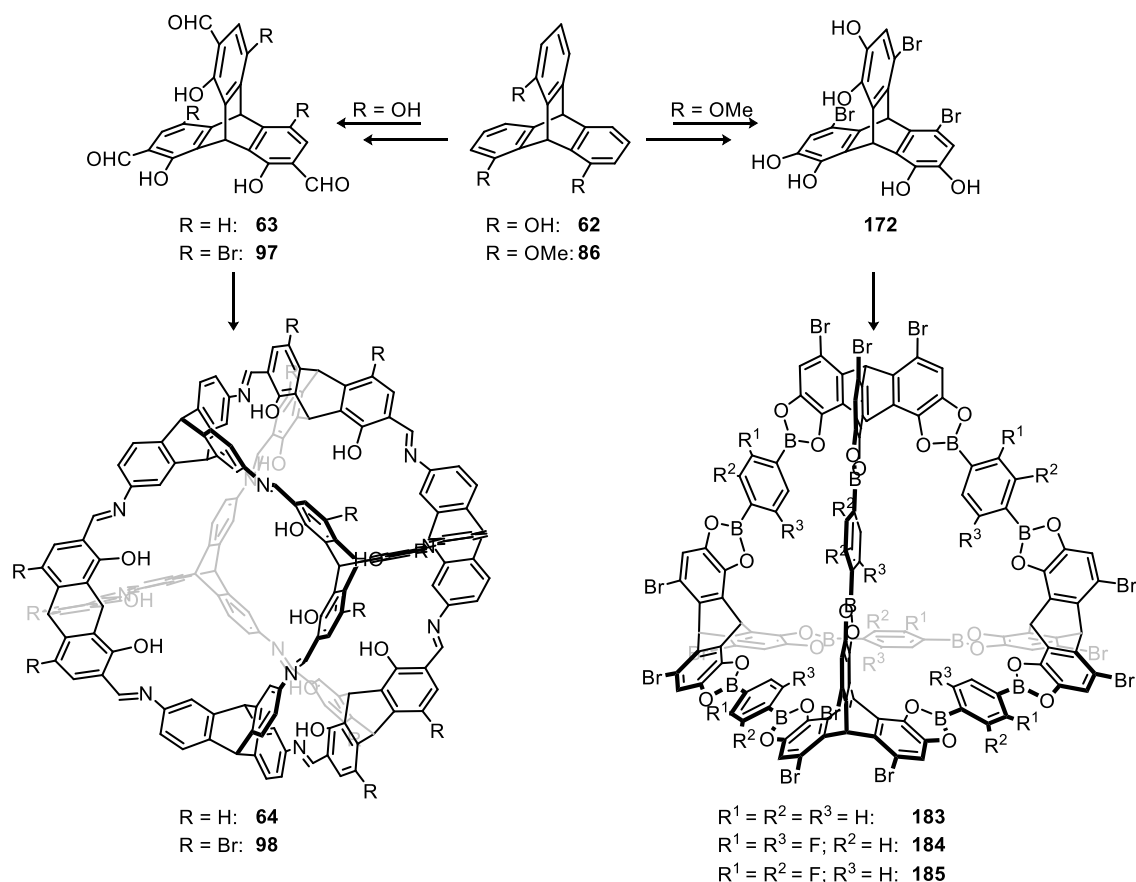
Durch [2+3]-Kondensationsreaktionen konnte eine Serie trinuklearer Salphenkomplexe hergestellt werden. Röntgenstrukturanalysen belegen Metall-Metall-Abstände von $d = 6.4\text{--}6.7 \text{ \AA}$ in den hergestellten Komplexen. Diese sind nahe dem, für die Wechselwirkung von zwei Metallzentren mit einem Molekül Kohlenstoffdioxid als optimal angesehenen Abstand von 6.3 \AA . Nach systematischen Untersuchungen verschiedener Reaktionsbedingungen konnte eine Reihe isostruktureller MaSOFs hergestellt werden. Hinweise auf deren Struktur wurden durch den Abgleich der spektroskopischen Daten der diskreten Komplexe mit den Netzwerkmaterialien erlangt. Die MaSOFs erwiesen sich als permanent porös mit spezifischen Oberflächen von bis zu $SO_{\text{BET}} = 892 \text{ m}^2/\text{g}$ und zeigen enge Porengrößenverteilungen mit Mikroporen von $d \sim 1.1 \text{ nm}$. Der Nickel-haltige Vertreter dieser Reihe besitzt hohe IAST-Selektivitäten von Kohlenstoffdioxid über Methan ($S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 13$) bzw. Kohlenstoffdioxid über Stickstoff ($S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 70$), welche in der Größenordnung bekannter MOF-Materialien liegen und die MaSOFs zum potentiellen Einsatz in der Gasseparation qualifizieren.

4. Zusammenfassung

Rigide dreidimensionale Moleküle bewiesen bereits vielfach ihr Potential als molekulare Bausteine für poröse Materialien. Die Entwicklung neuartiger Substitutionsmuster solcher Substrate eröffnet dementsprechend eine Vielzahl neuer Materialien. Die vorliegende Arbeit zeigt dies am Beispiel der 1,8,13-trisubstituierten Triptycene.

Durch die Optimierung der in Schema 47 dargestellten Synthese des 1,8,13-Trihydroxytriptycens **62** konnte ein präparativer Zugang zu solch substituierten Molekülen im Grammmaßstab ermöglicht werden. Durch nachfolgende Derivatisierungen konnten somit die Trissalicylaldehyde **63** und **97** erhalten werden. Mittels zwölffacher Imin-

Kondensation mit dem literaturbekannten Triptycentriamin **48** konnten so die porösen [4+4]-Kuben **64** und **98** synthetisiert werden (Schema 48), welche sich mit spezifischen Oberflächen von $SO_{\text{BET}} = 1014 \text{ m}^2/\text{g}$ (**64**) bzw. $SO_{\text{BET}} = 920 \text{ m}^2/\text{g}$ (**98**) als hoch porös erwiesen. In der Klasse der Materialien, die in der amorphen Phase vorliegen und aus diskreten organischen Molekülen bestehen, gehören diese Werte zu den höchsten je beschriebenen.

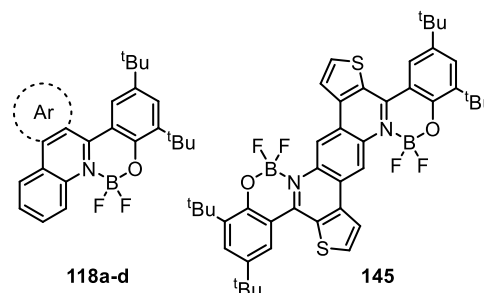


Schema 48: Darstellung der würfelförmigen Iminkäfige **64** und **98** sowie der tetraedrischen Boronsäureesterkäfige **183**, **184** und **185** ausgehend von den 1,8,13-trisubstituierten Triptycenen **62** und **86**.

Trotz der unlöslichen Natur der Käfigverbindung **64** konnte durch die Überwachung des Reaktionsverlaufs per MALDI-Massenspektrometrie eine Methode angewendet werden, um oligo- oder polymere Verunreinigungen nahezu auszuschließen. Die Bromsubstituenten am Derivat **98** eröffnen zudem eine breite Folgechemie.

Die Untersuchung der [4+4]-Iminkäfige führte zur Entwicklung verschiedener Stabilisierungsstrategien für solche Moleküle. Hierfür wurde unter anderem die Pictet-Spengler-Reaktion von 2-Aminobiarylen und Salicylaldehyden im Detail untersucht. Die so erhaltenen Modellverbindungen erwiesen sich als geeignete

Liganden für die in Abbildung 109 gezeigten Boroquinolkomplexe **118a-d**. Während detaillierter Studien dieser Komplexe und deren Liganden konnten Aufschlüsse über die Bildung auftretender Nebenprodukte erlangt werden. Die korrespondierenden



BF₂-Komplexe **118a-d bzw. **145** wurden mittels NMR- und UV/Vis-spektroskopischen Studien, sowie**

Abbildung 109: Struktur der Boroquinolkomplex **118a-d** und **145**.

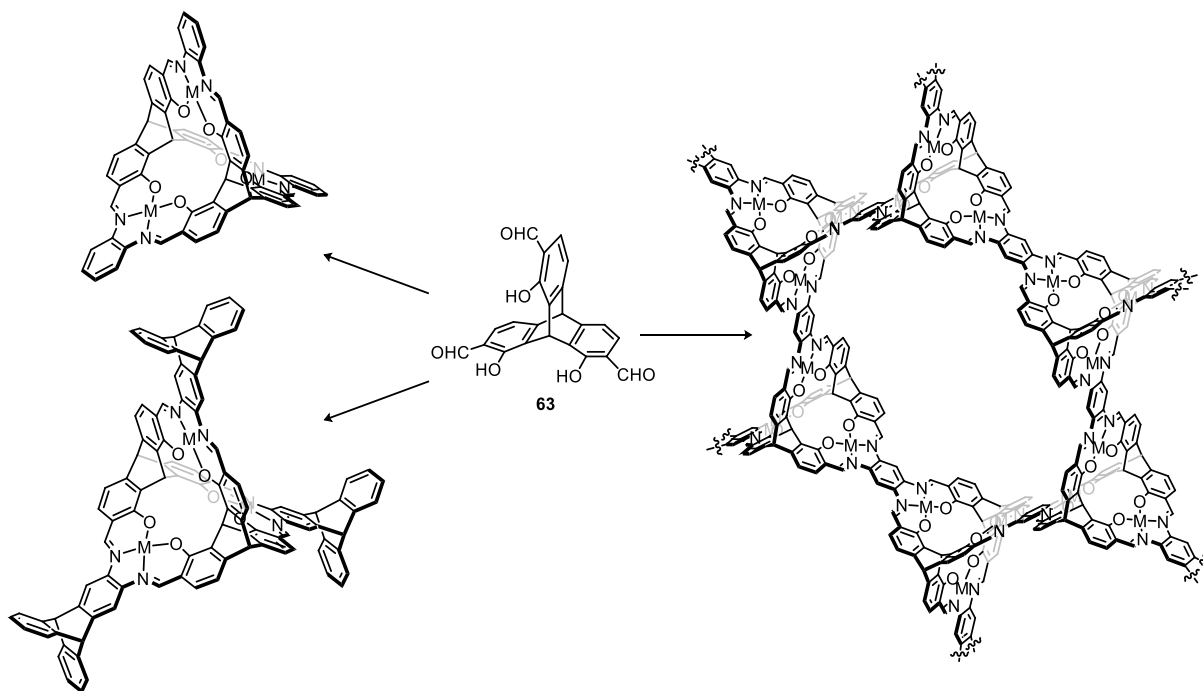
Röntgenstrukturanalysen unterzogen, was zur Aufklärung der Konformation der verschiedenen Derivate und einer Erklärung der jeweiligen optischen Eigenschaften führte. Zudem erwiesen sich die Komplexe als gelb-grün fluoreszierend mit Fluoreszenzquantenausbeuten von bis zu $\Phi = 37\%$ in Lösung. Für Komplex **118a** konnte zudem mechanochromes Verhalten festgestellt werden, welches sich je nach Phase durch eine Verschiebung des Emissionsmaxima von $\lambda = 50$ nm äußert.

Erste Versuche, die Pictet-Spengler-Reaktion zur Synthese der Käfigverbindung **159** einzusetzen, lieferten anhand MALDI-TOF-massenspektrometrischer Daten Hinweise auf deren Bildung, führten jedoch bislang nicht zu deren erfolgreichen Isolierung. Als alternativen Ansatz zur Stabilisierung von organischen Käfigverbindungen konnte die Imin-basierte [4+6]-Käfigverbindung **54** erfolgreich zum korrespondierenden zwölffachen Amid umgesetzt und dessen Struktur mittels ¹H-NMR-Spektroskopie, MALDI-TOF-Massenspektrometrie und Einkristallröntgenstrukturanalyse verifiziert werden.

1,8,13-Trisubstituierte Triptycene zeigten sich auch in Lage als molekulare Bausteine für Boronsäureester-Käfigverbindungen zu fungieren. Hierfür konnte das 1,8,13-Trimethoxytriptycen **86** konnte in vier Stufen zum C_{3v} -symmetrischen Hexaol **172** umgesetzt werden, welches bei Reaktion mit 1,4-Phenyldiboronsäuren die tetraedrischen [4+6]-Boronsäureester-Käfige **183-185** zugänglich macht. Neben der Bestimmung der hydrodynamischen Radien mittels DOSY-NMR-Spektroskopie, konnte die Konstitution von zwei der drei Derivate per Röntgenstrukturanalysen bewiesen werden. Untersuchungen bezüglich der Gassorptionseigenschaften der Käfigverbindungen belegen mit Oberflächen von bis zu $SO_{BET} = 511$ m²/g deren permanente Porosität.

Triptycentrissalicylaldehyd **63** konnte zudem durch Kondensation mit geeigneten Diaminen in Gegenwart von Metallacetaten zu den in Schema 49 dargestellten trinuklearen Salphenkomplexen umgesetzt werden. Röntgenstrukturanalysen lieferten strukturelle Informationen und belegen Metall-Metall-Abstände von $d = 6.4\text{--}6.8 \text{ \AA}$ innerhalb der Komplexe. Diese Abstände befinden sich nahe des Abstands von $d = 6.3 \text{ \AA}$, der für synergistische Wechselwirkungen zweier Metallzentren mit einem Molekül Kohlenstoffdioxid als optimal postuliert wurde.

Diese trinuklearen Komplexe dienen zudem als Modellverbindungen für die Analyse von Metall-assistierten Salphen-organischen Netzwerken, kurz MaSOFs. Eine Reihe an isostrukturellen MaSOFs mit unterschiedlichen Metallzentren erwies sich als permanent porös mit spezifischen Oberflächen von bis zu $SO_{\text{BET}} = 892 \text{ m}^2/\text{g}$ und hohen IAST-Selektivitäten von Kohlenstoffdioxid gegenüber Gasen wie Methan ($S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 13$) oder Stickstoff ($S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 70$). Damit sind die Gassorptionseigenschaften der hergestellten Netzwerke vergleichbar derer von MOFs wie dem nickel- oder cobalt-haltigen Vertretern der M-MOF-74-Serie und übertreffen eine Vielzahl von, als selektiv bezeichneten, MOF-Materialien.



Schema 49: Schematische Darstellung der Herstellung von trinuklearen Salphenkomplexen und MaSOF-Materialien aus Triptycen **63**.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass Moleküle auf Basis 1,8,13-trisubstituierter Triptycene diverse permanent poröse Käfigverbindungen sowie trinukleare Salphenkomplexe und hoch selektive MaSOFs zugänglich machen und somit eine Erweiterung des Portfolios von molekularen Bausteinen für poröse Funktionsmaterialien darstellen.

II Experimenteller Teil / Experimental Section

Experimentelle Versuchsvorschriften dienen als Anleitung zur Herstellung der vorgestellten Substanzen. Um diese auch nicht deutsch-sprachigen Wissenschaftlern und Wissenschaftlerinnen zugänglich zu machen, wurde der folgende Abschnitt dieser Arbeit in englischer Sprache verfasst.

1. General Remarks

All reactions were carried out under ambient conditions unless otherwise noted. When the exclusion of moisture and/or air was required, the glassware was dried by a heat-gun under a flow of argon and the reactions were kept under a constant argon atmosphere by common Schlenk techniques.

Column Chromatography: Flash column chromatography^[400] was performed using silicagel with particle sizes of 0.063-0.200 mm (Sigma-Aldrich Chemie GmbH) or 0.040-0.063 mm (Macherey-Nagel & Co. KG, Düren) using petroleum ether, ethyl acetate, dichloromethane, toluene, diethyl ether or their mixtures as eluents. For elaboration of the right eluent, thin layer chromatography was performed in a way that the fraction with the highest R_f value was $R_f < 0.4$ and this mixture was then used for the corresponding column chromatography.

Thin Layer Chromatography (TLC): For thin layer chromatography fluorescent labeled silica coated aluminum plates (60 F254, Merck) were used and examined using UV-light irradiation with $\lambda_{\text{Ex}} = 254$ and 366 nm.

Size Exclusion Chromatography (SEC): Polystyrene beads (200-400 mesh, Bio-Beads S-X1 from Bio-Rad Laboratories, Inc.) with a column of 150 cm length and 6 cm inner diameter using dichloromethane as eluent were used to perform size exclusion chromatography. Prior to usage the beads were washed six to ten times using alternating dichloromethane and methanol with swelling times greater than two hours.

High Performance Liquid Chromatography (HPLC): High performance liquid chromatography was performed on an Agilent Technologies 1200 chromatograph equipped with a Macherey-Nagel C18 RP/5P column using 50/50 MeCN/H₂O for 10 min followed by pure MeCN as eluents.

Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR): NMR spectra (¹H, ¹³C, ¹⁹F, 2D coupling experiments) were recorded in CDCl₃, CD₂Cl₂, DMSO-*d*₆, acetone-*d*₆, pyridine-*d*₅, CD₃CN or THF-*d*₈ using a Bruker DRX 300 (¹H: 300 MHz; ¹³C: 75 MHz), Bruker Avance III 300 (¹H: 300 MHz; ¹³C: 75 MHz; ¹⁹F: 283 MHz), Bruker Avance III 400 (¹H: 400 MHz; ¹³C: 101 MHz), Bruker Avance III 500 (¹H: 500 MHz; ¹³C: 126 MHz) or Bruker Avance III 600 (¹H: 600 MHz;

^{13}C : 151 MHz) spectrometer at 298 K, unless otherwise mentioned. Chemical shifts are reported in parts per million (ppm) relative to the traces of CHCl_3 ($\delta_{\text{H}} = 7.26$ ppm, $\delta_{\text{C}} = 77.2$ ppm),^[401] CHDCl_2 ($\delta_{\text{H}} = 5.32$ ppm, $\delta_{\text{C}} = 53.8$ ppm),^[402] $\text{DMSO-}d_5$ ($\delta_{\text{H}} = 2.50$ ppm, $\delta_{\text{C}} = 39.5$ ppm),^[401] $\text{acetone-}d_5$ ($\delta_{\text{H}} = 2.05$ ppm, $\delta_{\text{C}} = 39.5$ ppm),^[401] $\text{pyridine-}d_4$ ($\delta_{\text{H}} = 8.03, 7.58, 7.22$ ppm, $\delta_{\text{C}} = 150.4, 135.9, 123.9$ ppm),^[403] CHD_2CN ($\delta_{\text{H}} = 1.94$ ppm, $\delta_{\text{C}} = 118.3, 1.3$ ppm)^[401] or $\text{THF-}d_7$ ($\delta_{\text{H}} = 3.58, 1.72$ ppm, $\delta_{\text{C}} = 67.2, 25.3$ ppm)^[402] in the corresponding fully deuterated solvent. The ^{13}C -CP-MAS NMR spectrum of cage compound **64** was measured on a standard Bruker Avance III 500.13 MHz spectrometer equipped with a 4 mm 1H/X CP-MAS probe. The Bruker standard pulse program *cp* was used with a rotational frequency of 15 kHz, a ramped contact time of 2 ms, a recycle delay of 4 s and a spinal 64 proton broadband decoupling with a RF field of 100 kHz. The spectrum was referenced on external adamantane ($\delta = 38.48$ ppm).

Melting points (M.p.): Melting points (not corrected) were determined in open glass capillaries using a Büchi Melting Point B-540 apparatus.

Mass Spectrometry (MS): High resolution mass spectrometry experiments were carried out on a Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance (FT-ICR) mass spectrometer ApexQe hybrid 9.4 T (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Germany) equipped with a 9.4 T superconducting magnet and interfaced to an Apollo II MTP Dual ESI/MALDI source for DART, ESI and MALDI experiments. MALDI-TOF MS experiments were carried out on a Bruker AutoFlex Speed time-of-flight with DCTB (*trans*-2-[3-(4-*tert*-butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malo-nitrile) as matrix. Electron ionization (EI) mass spectra were recorded on a Varian 3800, on a JEOL JMS-700 or on a JEOL AccuTOF GCx spectrometer. Electrospray ionization (ESI) mass spectra were recorded on a Finnigan LCQ quadrupole ion trap. Chemical ionization (CI) mass spectra were recorded on a MAT SSQ-7000 or on a JEOL AccuTOF GCx spectrometer. Molecule fragments were given as a mass-to-charge proportion (m/z).

Infrared (IR) Spectroscopy: IR spectra were recorded neat on a Fourier transform spectrophotometer (Bruker Lumos) equipped with a Zn/Se or Ge ATR crystal. The signal intensity was described with: s (strong), m (medium), w (weak) and br (broad).

Elemental Analysis (EA): Elemental analysis was performed by the microanalytical Laboratory of the University of Heidelberg using an Elementar Vario EL machine.

UV-VIS and Fluorescence Spectroscopy: Absorption spectra were recorded on Jasco UV-VIS V-660 or V670 spectrophotometers. Fluorescence spectra were recorded on a Jasco FP-6500 spectrofluorometer. For the calculation of molar extinction coefficients five solutions were prepared

by the standard addition method. A second independent dilution series was used to verify the results.

Fluorescence Quantum Yields: Quantum yields Φ were obtained by the absolute method^[404] using a PTI Quantum Master 40 with an Ulbricht integration sphere (LabSphere[®], diameter: 6", coated with Spectralect[®]). Given Φ are average values of three independent measurements.

Fluorescence Lifetimes: Fluorescence lifetimes τ were determined using a Horiba Jobin Yvon Fluorocube with a pulsed light source (excitation wavelength: 376 nm, pulse duration: < 200 ns). Given τ are average values of three fits of three independent measurements.

Thermal Gravimetric Analysis (TGA): Thermal gravimetric analyses were measured on a Mettler-Toledo TGA/DSC1 instrument with a TGA/DSC-Sensor 1100 equipped with a MX1 balance (Mettler-Toledo) and a GC100 gas control box for nitrogen supply. TGA samples were measured in 70 HL Al₂O₃ crucibles. All measurements were carried out under a flow of nitrogen or air (10-20 mL/min) as mentioned for the corresponding measurement.

Gassorption Experiments: The surface areas and porosities were characterized by nitrogen adsorption and desorption analysis at 77.35 K with an autosorb computer controlled surface analyzer (AUTOSORB-iQ2, Quantachrome). The activation methods are listed in chapter IV4 p. 197. The Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface areas were calculated assuming a cross sectional area of 0.162 nm² for the nitrogen molecules in the pressure range $P/P_0 = 0.01-0.1$. Rouquerol plots were created to assure the pressure range used for the BET equations, here only the relative pressure values with a positive slope in the Rouquerol plot were taken into account. The quenched solid-density functional theory (QSDFT model) and isotherm data were used to calculate the pore size distribution. Measurements of N₂, H₂, CH₄, and CO₂ at 273 K were carried out using a simple Dewar vacuum flask with a ice/water mixture. A temperature of 263 K was applied by using a frozen mixture of water/EtOH (80:20, v/v) and for measurements between 298 K and 363 K a Lauda C6 CS thermostat was used, which was equipped with a Fryka KT 12-52 cryostat for the measurements at 298 K and 313 K. The temperatures were frequently monitored by a VWR TD 131 digital thermometer.

Powder X-ray Diffractometry (PXRD): Powder diffractometry was performed with a STOE STADI 611KLS/N 61263 with Ge(111)-monochromated copper radiation ($\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54060 \text{ \AA}$). The diffractograms were obtained with a Stoe linear PSD Detector, measured in a glass capillary ($\varnothing = 0.5 \text{ mm}$) as sample container.

X-ray crystal structure analysis: Crystal structure analysis was accomplished on a Quazar Bruker APEX I ($\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$), Bruker APEX II ($\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$) or a Stoe Stadivari

($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54186 \text{ \AA}$) diffractometer. Intensities were corrected for Lorentz and polarization effects, an empirical absorption correction was applied using SADABS^[405] based on the Laue symmetry of the reciprocal space. The structures were solved by intrinsic phasing or by direct methods with dual-space recycling and refined by full-matrix least squares methods based on F^2 against all unique reflections.^[406] All non-hydrogen atoms were given anisotropic displacement parameters. Hydrogen atoms were input at calculated positions and refined with a riding model. When found necessary, disordered groups and/or solvent molecules were subjected to suitable geometry and *adp* restraints and/or constraints.

Scanning Electron Microscopy (SEM): Electron micrographs in figure 25 and 93 were acquired using an Ultra 55 field emission scanning electron microscope (Carl Zeiss Microscopy, Germany). Imaging was performed with a working distance of 3.0 mm and a landing energy of 1.2 keV and an aperture of 10 μm . The secondary electron images were recorded by a SE2-detector and the backscattered electron images recorded by an EsB-detector. The powder sample was suspended in isopropanol or cyclohexane, treated with ultrasound and drop-casted onto a silicon wafer substrate pre-cleaned in air-plasma. Silicon wafer: single side polished p-type (100), pursued from Si-Mat, Germany. Electron micrographs of figures 65, 66 and 98 were acquired using a Crossbeam 540 field emission scanning electron microscope (Carl Zeiss Microscopy, Germany). Imaging was performed with a working distance of 3.0 mm and a landing energy between 1.0 keV and 3.0 keV. The secondary electron images were recorded by an Inlens-detector and the backscattered electron images recorded by an EsB-detector. The powder sample was suspended in isopropanol, treated with ultrasound and drop-casted onto a silicon wafer substrate pre-cleaned in air-plasma. Silicon wafer: single side polished p-type (100), from Si-Mat, Germany. The measurements were performed by Dr. Wen-Shan Zhang (BioQuant, Heidelberg University).

XPS: XPS measurements in a ultrahigh vacuum chamber of a Thermo Scientific ESCALAB 250Xi XPS system using a XR6 monochromated Al K α source ($E = 1486.6 \text{ eV}$) and a pass energy of 20 eV. Measurements and analysis was performed by Prof. Dr. Yana Vaynzof (Kirchhoff-Institut for Physics, Heidelberg University).

Calculations: Spartan '14, Version 1.1.8 by Wavefunction, Inc.

Software: Microsoft Word 2013 was used to write this thesis, chemical formulas were drawn using ChemDraw Ultra 16.0 by Cambridgesoft and graphs were processed with OriginPro 2015G by OriginLab Corp. IR and MS spectra were processed using ACD/Spectrus Processor (S40S41) by Advanced Chemistry Development, Inc. and plotted using OriginPro. NMR spectra were integrated and processed using MestReNova (v6.0.2-5475).

1.1 Solvents

The solvents were used from stock without further purification or drying unless otherwise noted.

Acetone	Honeywell $\geq 99.5\%$
Acetone- d_6	Deutero 99%
Acetonitrile	Sigma-Aldrich $\geq 99.9\%$
Acetonitrile- d_3	Deutero 99.8%
Chlorobenzene	Sigma-Aldrich 99.8%
<i>o</i> -Dichlorobenzene	Sigma-Aldrich 99%
1,2-Dichloroethane	Honeywell 99%
Chloroform- <i>d</i>	Sigma-Aldrich 99.8%
Dichloromethane	VWR Chemicals stab. with 0.2% ethanol
Diethyl ether	Sigma-Aldrich $\geq 99.5\%$
Diethylene glycol diethyl ether	Acros Organics $> 98\%$
Dimethoxyethane	Sigma-Aldrich $> 99.5\%$
<i>N,N</i> -Dimethylacetamide	Acros Organics $> 99.8\%$
<i>N,N</i> -Dimethylformamide	Sigma-Aldrich $\geq 99.8\%$
1,4-Dioxane	VWR Prolabo $\geq 99.9\%$
DMSO- d_6	Sigma-Aldrich 99.9%
Ethanol abs.	VWR Chemicals $> 99.9\%$
Ethyl acetate	Honeywell $\geq 99.5\%$
<i>n</i> -Heptane	Acros Organics $\geq 99\%$
<i>n</i> -hexane	VWR Chemicals 98%
Mesitylene	Institute stock
Methanol	Sigma-Aldrich $\geq 99.8\%$
2-Methyl-tetrahydrofuran	Sigma-Aldrich $> 99\%$ inhibitor free
Nitrobenzene	Merck Schuchardt $\geq 99\%$
<i>n</i> -Pentane	Sigma-Aldrich 98%
Petroleum ether (40-60 °C)	Honeywell puriss.
Propionitrile	Sigma-Aldrich 99%
Pyridine	Grüssing 99.5%
Pyridine- d_5	Deutero 99.5%
Tetrahydrofuran	Sigma-Aldrich $\geq 99.9\%$ stab. with 250 ppm BHT
Toluene	Sigma-Aldrich $\geq 99.7\%$
Water	deionized

1.2 Chemicals and Reagents

Acetic acid glacial	VWR Chemicals
Acetic anhydride	Grüssing 99%
Acetyl chloride	Merck $\geq 98\%$
Ammonium chloride	VWR Chemicals $\geq 99\%$
Anthracene	Sigma-Aldrich 97%
Anthranilic acid	Acros Organics 98%
Benzene-1,4-diboronic acid	Sigma-Aldrich $\geq 95\%$ or Alfa Aesar 96%
1,2,4,5-Benzenetetraamin tetrahydrochloride	Sigma-Aldrich techn.
Benzothiophen-3-boronic acid	Sigma-Aldrich $\geq 95\%$
Boron tribromide	Sigma-Aldrich $\geq 99\%$
Boron trifluoride diethyl etherate	Sigma-Aldrich
2-Bromaniline	Sigma-Aldrich 98%
Bromine	Sigma-Aldrich reagent grade
3-Bromoanisole	Sigma-Aldrich $\geq 98\%$
1-Bromohexane	Sigma-Aldrich 98%
1-Bromo-3,5-dimethoxybenzene	Sigma-Aldrich 97%
<i>N</i> -Bromsuccinimid	Sigma-Aldrich 99% or Carbolution 98%
<i>tert</i> -Butylamine	Sigma-Aldrich 98%
[4+6]- <i>tert</i> -butyl cage (54)	Institute stock
<i>N</i> -Butyldiethanolamine	Sigma-Aldrich $\geq 98.6\%$
<i>n</i> -Butyllithium solution 1.6 M in hexanes	Sigma-Aldrich
<i>n</i> -Butyllithium solution 2.5 M in hexanes	Sigma-Aldrich
Caesium fluoride	Sigma-Aldrich 99.9%
Celite 545	VWR Chemicals
Cobalt(II) acetate tetrahydrate	abcr 98%
Copper(II) acetate monohydrate	Institute stock
Copper(II) sulfate pentahydrate	AppliChem
1,4-Dibromo-2,5-difluorobenzene	Fluorochem 98%
2,5-Dibromophenylaniline	Alfa Aesar 98%
1,2-Difluorobenzene	Fluorochem 98%
(2,3-Difluorophenyl)boronic acid	Fluorochem 97%
1,8-Dihydroxyanthraquinone	Sigma-Aldrich 96%
Diisopropylamin	Sigma-Aldrich $\geq 99\%$
1,4-Dimethoxybenzene	Acros Organics $>99\%$
3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-2-hydroxybenzaldehyde	abcr 99%
Hexamethylendisilazane	Merck $\geq 98\%$
Hexamethylentetraamine	Grüssing 99%
Hydrobromic acid (aq., 47%)	Merck
Hydrochloric acid (aq., 36.5-38%)	Sigma-Aldrich

Hydrogen chloride solution, 1.0 M in diethyl ether	Sigma-Aldrich
Hydrogen chloride solution, 2.0 M in diethyl ether	Acros Organics
Hydrogen peroxide (aq., 34.5-36.5%)	Sigma-Aldrich
Isoamyl nitrite	TCI > 95%
Isopropoxy-pinacol borane	Sigma-Aldrich 98%
Lithium acetate	Sigma-Aldrich
Magnesium acetate tetrahydrate	Sigma-Aldrich $\geq 99\%$
Magnesium sulfate	Sigma-Aldrich $\geq 99.5\%$
Maleic anhydride	Merck $\geq 99\%$
Manganese dioxide	Institute Stock
2-Methoxyphenol	Acros Organics $\geq 99\%$
Methyl iodide	Sigma-Aldrich $\geq 99\%$
2-Methyl-2-buten	Sigma-Aldrich $\geq 95\%$
Molecular sieve 3 Å	Carl Roth
Molecular sieve 4 Å	Carl Roth
Nickel(II) acetate tetrahydrate	Sigma-Aldrich > 99%
Nitric acid 64-66%	Sigma-Aldrich
Nitric acid (fuming, 90%+)	Acros Organics
Palladium on act. charcoal (5% Pd basis)	Degussa
Palladium(II)-acetat	Alfa Aesar
<i>ortho</i> -Phenylene diamine	Institute Stock
Potassium carbonate	Grüssing 99%
Potassium hydroxide	Institute Stock
Potassium nitrate	Grüssing 99%
Salicylaldehyde	abcr > 99%
Sodium acetate	Sigma-Aldrich $\geq 99\%$
Sodium bicarbonate	Grüssing 99%
Sodium chloride	Sigma-Aldrich $\geq 99.8\%$
Sodium chlorite	Sigma-Aldrich 80%
Sodium dihydrogen phosphate monohydrate	AppliChem $\geq 99.5\%$
Sodium hydroxide	Merck $\geq 99\%$
Sodium metabisulfite	Sigma-Aldrich $\geq 97.5\%$
Sodium sulfate	Bernd Kraft $\geq 99\%$
Sodium tetrafluoro borate	Institute Stock
Sodium thiosulfate	Grüssing 99%
Sulfuric acid 95-97% (conc.)	Sigma-Aldrich
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethane-1,2-diamine	Sigma-Aldrich 98%
Thiophene	Institute Stock
Thiophene-3 boronic acid	ChemPur
Tin chloride dihydrate	Fisher Scientific
<i>para</i> -Toluenesulfonic acid	abcr 97%

<i>para</i> -Toluidine	Institute Stock
Triethylamine	Sigma-Aldrich $\geq 99.5\%$
Trifluoromethanesulfonic anhydride	abcr 99% or Acros Organics $\geq 98\%$
Triisopropyl borate	Sigma-Aldrich $\geq 98\%$
Trifluoroacetic acid	abcr 99%
Trinitrotriptycene (93)	Institute stock
Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0)	Carbolution 98%
Tri- <i>tert</i> -butylphosphonium tetrafluoroborate	Sigma-Aldrich 97%
Veratrol	Sigma-Aldrich 99%
Xanthene salicylaldehyde (132)	Institute stock
Zinc (powder)	Grüssing GmbH, 95%
Zinc acetate dihydrate	Alfa Aesar 99.9%

1.3 Gases for Gas Sorption Measurements

The change of gases involved an approx. 15 min purge procedure as set as default in Quantachromes ASiQwin software (Version 3.01).

Carbon dioxide	Air Liquide
Hydrogen	Air Liquide 5.0 (99.999%)
Methane	Air Liquide 2.5 (99.5%)
Nitrogen	Air Liquide 5.0 (99.999%)

The following non-ideality factors were taken into account to express the deviation from ideal behavior in gas sorption measurements at the given temperature. The values are given in 1/torr.

Carbon dioxide (263 K)	$1.030 \cdot 10^{-5}$
Carbon dioxide (273 K)	$9.078 \cdot 10^{-6}$
Carbon dioxide (298 K)	$6.831 \cdot 10^{-6}$
Carbon dioxide (313 K)	$5.811 \cdot 10^{-6}$
Carbon dioxide (323 K)	$5.232 \cdot 10^{-6}$
Carbon dioxide (333 K)	$4.720 \cdot 10^{-6}$
Carbon dioxide (348 K)	$4.057 \cdot 10^{-6}$
Carbon dioxide (363 K)	$3.499 \cdot 10^{-6}$
Hydrogen (77 K)	$2.160 \cdot 10^{-6}$
Hydrogen (273 K)	$8.560 \cdot 10^{-9}$
Methane (263 K)	$3.170 \cdot 10^{-6}$
Methane (273 K)	$3.150 \cdot 10^{-6}$
Nitrogen (77 K)	$6.580 \cdot 10^{-6}$
Nitrogen (273 K)	$5.440 \cdot 10^{-7}$

1.4 Activation Procedures prior to Gas Sorption Measurements

[4+4]-Cages: The isolated cage compounds were dried on a Kugelrohr oven for 16 h at $T = 200\text{ °C}$ and $p = 2.0 \cdot 10^{-2} - 1.8 \cdot 10^{-1}$ mbar followed by 3 h at $T = 200\text{ °C}$ at the outgas station of the AutosorpIQ 2 instrument (Quantachrome) in sample tubes and were measured directly after the activation.

[4+6]-Boronic Ester Tetrahedrons: Method I: The reaction mixtures were analyzed by $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy, filtered through syringe filters ($0.45\ \mu\text{m}$) and concentrated on a rotary evaporator. After crystallization over 1-3 days the supernatant solvent was removed and replaced by *n*-pentane (25 mL). After five cycles of solvent exchange the suspensions were filtered over microfilter papers ($0.45\ \mu\text{m}$) and dried on a Kugelrohr oven for 3 h at 40 °C and $p = 2.0 \cdot 10^{-2} - 1.8 \cdot 10^{-1}$ mbar followed by 14-16 h at $T = 40\text{ °C}$ in sample tubes at the activation station of the AutosorpIQ 2 instrument (Quantachrome) and were measured directly after the activation. **Method II:** The reaction mixtures were analyzed by $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy and filtered through syringe filters ($0.45\ \mu\text{m}$) into *n*-pentane (75 mL) and stirred for 6-8 h. The suspensions were allowed to settle, the supernatant solvent was removed and replaced by *n*-pentane (75 mL). After three cycles of solvent exchange, the suspensions were filtered with microfilter papers ($0.45\ \mu\text{m}$). The obtained solids were placed in round bottom flasks and pre-cooled using *n*-pentane and liquid nitrogen ($T = -131\text{ °C}$) and suspended in liquid ethane. After 10 min the solvent was decanted and the procedure repeated two more times. The solids were allowed to warm to room temperature and dried on a Kugelrohr oven for 3-5 h at 40 °C and $p = 2.0 \cdot 10^{-2} - 1.8 \cdot 10^{-1}$ mbar followed by 16 h at $T = 40\text{ °C}$ in sample tubes at the outgas station of the AutosorpIQ 2 instrument (Quantachrome) and were measured directly after the activation.

MaSOF-Materials and Salphen Complexes: The salphen compounds were dried on a Kugelrohr oven for 16 h at $T = 200\text{ °C}$ and $p = 2.0 \cdot 10^{-2} - 1.8 \cdot 10^{-1}$ mbar followed by 3 h at $T = 200\text{ °C}$ at the activation station of the AutosorpIQ 2 instrument (Quantachrome) in the corresponding sample tubes and were measured directly after the activation.

1.5 General Procedures

General procedure (GP1) for the Suzuki-Miyaura cross coupling reactions to 2-amino biaryls: 2-Bromo aniline (**106**) (1.0 eq.) and the corresponding boronic acid or ester (1.2 eq.) were dissolved in degassed THF (0.45 M) and an equal volume of potassium carbonate solution (1 M). After degassing for 15 min, solid Pd_2dba_3 (1.0 mol-%) and $\text{HP}t\text{Bu}_3\text{BF}_4$ (4.0 mol-%) were added to the reaction mixture under argon. The reaction vessel was sealed and heated for 16 h at 80 °C under

vigorous stirring. After cooling to room temperature, the mixture was filtered through a pad of Celite, diluted with water and extracted three times with diethyl ether. The organic phase was washed with saturated ammonium chloride solution, water and brine, and dried over sodium sulfate and the solvent was removed on a rotary evaporator. The residues were purified by flash column chromatography.

General procedure (GP2) for the one-fold Pictet-Spengler reactions under oxygen atmosphere: 2-Aminobiaryl (0.5 mmol) and 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde (**108**) (117 mg, 0.5 mmol) or 3,5-di-*tert*-butyl-2-methoxybenzaldehyde (**109**) (124 mg, 0.5 mmol) were dissolved in toluene (2.25 mL) and stirred for 15 min at room temperature in a 30 mL screw-capped vial. TFA (0.25 mL) was added and the mixture was evacuated and flushed with oxygen (five cycles). The vial was sealed under oxygen atmosphere and the mixture was stirred for 16 h at 100 °C. After cooling to room temperature, the dark brown solutions were poured on saturated sodium bicarbonate solution (25 mL) and extracted with dichloromethane (3 × 30 mL). The combined organic layer was washed with saturated sodium bicarbonate solution (70 mL), water (2 × 70 mL) and brine (70 mL), dried over sodium sulfate and the solvents were removed under reduced pressure. The crude compounds were purified by column chromatography.

General procedure (GP3) for the one-fold Pictet-Spengler reactions under ambient atmosphere: 2-Aminobiaryl (1 mmol) and 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde (**108**) (234 mg, 1 mmol) were dissolved in toluene (4.5 mL) and stirred for 10 min at room temperature in a 8 mL screw-capped vial. TFA (0.5 mL) was added and the mixtures were stirred for 16 h at 100 °C. After cooling to room temperature, the yellow solutions were poured on saturated sodium bicarbonate solution (40 mL) and extracted with dichloromethane (3 × 40 mL). The combined organic layer was washed with saturated sodium bicarbonate solution (80 mL), water (2 × 80 mL) and brine (80 mL), dried over sodium sulfate, and the solvents were removed under reduced pressure. The crude compounds were purified by column chromatography.

General procedure (GP4) for the syntheses of mono-boroquinols: The corresponding ligand (0.25 mmol) was dissolved in dry dichloromethane (2.5 mL) under argon atmosphere, BF₃·OEt₂ (80 μL, 0.63 mmol, 2.5 equiv.) was added and the mixture was stirred at room temperature for 15 min. After addition of triethylamine (85 μL, 0.63 mmol), the mixture was stirred at room temperature for 16 h. The obtained yellow solution was diluted with dichloromethane (20 mL) and poured on saturated sodium bicarbonate solution (15 mL). The phases were separated and the aqueous phase was extracted with dichloromethane (2 × 25 mL). The combined organic layer was washed with saturated sodium bicarbonate solution (50 mL), water (50 mL) and brine (50 mL), dried over magnesium sulfate, and the solvent was removed by rotary evaporation. The crude products were purified by flash column chromatography.

General procedure (GP5) for two-fold Pictet-Spengler reactions: The corresponding dialdehyde (1 eq.) and 2-(5-hexylthiophen-3-yl)aniline (**131**) (2 eq.) were dissolved in toluene/TFA (9:1, 1 M). The mixture was evacuated and flushed with oxygen for three times and sealed under oxygen atmosphere. The solution was stirred for 16 h at 100 °C under vigorous stirring (1400 rpm). After cooling to room temperature, the mixture was poured on saturated sodium bicarbonate solution, extracted three times with dichloromethane and the combined organic layer was washed with sodium bicarbonate solution, water and brine. After drying over sodium sulfate and filtration, the solvent was removed using a rotary evaporator and the crude solids were purified by column chromatography or recrystallization.

General procedure (GP6) for the syntheses of tetrahedral [4+6]-boronic ester cages: 4,5,16 Tribromo-1,2,7,8,13,14-hexahydroxytriptycene (**172**) (52.8 mg, 90.0 µmol) and the corresponding diboronic acid (135 µmol, 1.5 eq.) was suspended in CDCl₃ (18.0 mL) and stirred for the given time at 100 °C. The obtained mixture was analysed by the means of NMR-techniques, filtered through a syringe filter (0.45 µm) and the volume was reduced by a rotary evaporator.⁵¹ The resulting solution was crushed with *n*-pentane (50 mL) and the suspension filtered through a microfilter paper (0.45 µm). The solids were washed with *n*-pentane (2 × 5 mL) and dried on a Kugelrohr oven at room temperature for 16 h ($p = 1.5\text{-}2.0 \cdot 10^{-2}$ mbar).

General procedure (GP7) for the syntheses of trinuclear [2+3]-salphen complexes: Triptycene trissalicylaldehyde **63** (29.0 mg, 75.0 µmol), the corresponding diamine (112.5 µmol, 1.5 eq.) and metal acetate (112.5 µmol, 1.5 eq.) were dissolved in DMF (750 µL) and stirred for at 100 °C 16-24 h under argon atmosphere. The obtained reaction mixture was cooled to room temperature and diethyl ether (5 mL) was added. The obtained suspension was filtered over a microfilter paper (0.45 µm), washed with diethyl ether (3 × 5 mL) and purified (see descriptions for details).

General procedure (GP8) for the syntheses of the Metal-assisted Salphen Organic Frameworks (MaSOFs): Triptycene trissalicylaldehyde **63** (96.6 mg, 250 µmol), 1,2,4,5-benzenetetraamine tetrahydrochloride **227** (53.3 mg, 187.5 µmol) and the corresponding metal acetate (375 µmol; ratio: 4:3:6) were suspended in DMF (10 mL) in a screw capped vial and potassium acetate (73.6 mg, 750 µmol) was added. The mixture was stirred for 3 d at 100 °C at 400 rpm stirring speed. The obtained suspension was cooled to room temperature and filtered over a frit funnel or microfilter paper (0.45 µm). The solids were washed with DMF (3 × 25 mL), ethanol (3 × 25 mL) and diethyl ether (3 × 25 mL) and dried on a Kugelrohr oven at 200 °C for 16 h ($p = 1.2\text{-}4.0 \cdot 10^{-2}$ mbar).

⁵¹ The volume was reduced until first hints for solid particles were observed. Due to the differences in solubility, this varied for each cage compound.

General procedure (GP9) for the aqueous washing procedure of the Metal-assisted Salphen Organic Frameworks (MaSOFs): The corresponding MaSOF was suspended in boiling water (25 mL) for 2-3 h and allow to settle at room temperature for at least 12 h before the supernatant aqueous solution was removed with pipettes or using a centrifuge. This procedure was repeated two more times with water, three times with ethanol (25 mL) and three times with diethyl ether (25 mL) before the suspension were was over a frit funnel or microfilter paper (0.45 μm), washed with diethyl ether (2×10 mL) and dried on a Kugelrohr oven at 200 $^{\circ}\text{C}$ for 16 h ($p = 1.2\text{-}4.0 \cdot 10^{-2}$ mbar).

1.6 Screenings

Screening reactions (SR1) for the optimization of the Pictet-Spengler reaction: 2-Aminobiaryl **107a** (35 mg, 0.2 mmol) and 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde (**108**) (47 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv. or 94 mg, 0.4 mmol, 2.0 equiv.) or 3,5-di-*tert*-butyl-2-methoxybenzaldehyde (**109**) (50 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv. or 99 mg, 0.4 mmol, 2.0 equiv.) were dissolved in toluene (0.50-0.99 mL, depending on the solvent-acid ratio; see Table 3 on Page 62) and stirred for 15 min at room temperature in an 8 mL screw-capped vial. TFA (0.01-0.50 mL, depending on the solvent-acid ratio; see Table 3 on Page 62) was added and the mixture was stirred under the atmospheres given in Table 3 (*Note: The argon and oxygen atmospheres were applied by a threefold evacuation/flushing with the corresponding gas*) for 16 h at 100 $^{\circ}\text{C}$. After cooling to room temperature, the solvents were removed under reduced pressure. The residual solids or suspensions were dissolved in 1 mL of a stock solution of mesitylene in CDCl_3 (0.1 M). Aliquots were taken, diluted with CDCl_3 , a drop of D_2O was added and the conversions determined by integration of characteristic signals in ^1H NMR spectra.

Screening reactions (SR2) for the [4+4]-Pictet-Spengler cage: Triaminotriptycene **48** (3.9 mg, 0.01 mmol) and triptycene trissalicylaldehyde **63** (8.0 mg, 0.01 mmol) were suspended in 2 mL of the solvent to be investigated. A 0.01 M solution of TFA in the according solvent (20 μL , 0.0002 mmol, 2 mol-%)⁵² was added and the suspensions were stirred at temperatures between 80 $^{\circ}\text{C}$ and 160 $^{\circ}\text{C}$. Samples were taken after three and seven days and were investigated by MALDI-TOF-mass spectrometry.

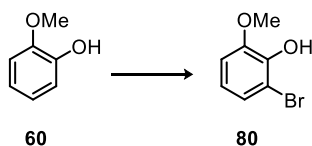
⁵² The 0.01 M solutions were prepared by weighing 114 mg (1 mmol) of TFA in a volumetric cylinder and adding the corresponding solvent until the 10 mL mark was reached. 1 mL of the resulting 0.1 M was placed in a volumetric cylinder and filled to 10 mL to obtain the 0.01 M solutions.

Screening reactions (SR3) for the MaSOF materials: Triptycene trissalicylaldehyde **63** (38.6 mg, 0.10 mmol), tetraamino benzene tetrahydrochloride **227** (21.3 mg, 0.075 mmol, 0.75 eq.), the corresponding metal acetate (0.15 mmol) and base (0.30 mmol) according to table 14 were suspended in DMF and the suspensions stirred for 3 d at 100 °C and 400 rpm. The resulting suspensions were filtered through frit funnels or microfilter papers (0.45 µm), washed with DMF (3 × 10 mL), ethanol (3 × 10 mL) and diethyl ether (10 mL) and analyzed by TGA, IR and gas sorption (N₂ at 77 K: 12 point isotherm; CO₂, N₂ and CH₄ at 273 K).

2. Syntheses

Note: Some of the presented syntheses were developed in collaboration with B. Sc. Thines Kanagasundaram,^[407] B. Sc. Nicolas I. Regenauer^[408] and B. Sc. Martin Reinschmidt^[409] in the course of their bachelor theses under my mentoring.

2.1 Compounds of Chapter 3.1

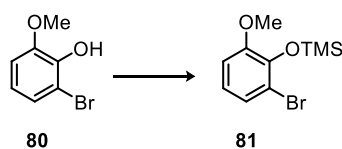


2-Bromo-6-methoxyphenol (80): (Note: For this reaction it is necessary to control the temperature by an inside thermometer and the given temperatures have to be kept with a tolerance of ± 5 °C). According to a slightly modified procedure of Ishizaki and coworkers,^[214b] *tert*-butylamine (104 mL, 1.00 mol, 2.0 eq.) was dissolved in toluene (1 L) under mechanical stirring and cooled to -30 °C (acetone/ N_2 (l)). Bromine (25.6 mL, 500 mmol, 1.0 eq.) was added dropwise over 1.5 h and the reaction mixture was stirred for another 30 min at -30 °C. After cooling to -60 °C, a solution of 2-methoxyphenol **60** (56 mL, 500 mmol) in dichloromethane (65 mL) was added dropwise over 1 h after which the cooling was removed and the mixture was allowed to warm up to room temperature over 5 h. Water (500 mL) was added and the slurry was acidified (pH \sim 1) using aqueous hydrochloric acid (1 M, checked by indicator paper). The brown solution was extracted with diethyl ether (3×500 mL), the combined organic layer was washed with hydrochloric acid (1 M, 700 mL) and sodium metabisulfite solution (10%, 500 mL), dried over sodium sulfate, filtered and the solvent was removed on a rotary evaporator. The crude product was purified by recrystallization from *n*-heptane to obtain **80** in 77% yield as colourless crystals (78.5 g, 387 mmol).

M.p. = 63 °C [Lit.: 63 °C].^[214b]

1 H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.09 ppm (dd, J = 7.9, 1.6 Hz, 1H), 6.82 (dd, J = 8.1, 1.6 Hz, 1H), 6.75 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 5.91 (s, 1H), 3.90 (s, 3H).

Analytical data are in accordance with those previously reported.^[214b]

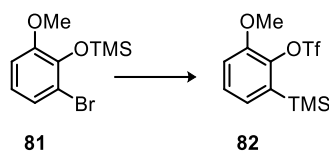


(2-Bromo-6-methoxyphenoxy)trimethylsilane (81): 2-Bromo-6-methoxyphenol (**80**) (60.9 g, 300 mmol) was melted under argon atmosphere at 70 °C. Hexamethyldisilazane (HMDS) (47.0 mL, 225 mmol, 0.75 eq.) was added slowly and the mixture was stirred for 1 h at 70 °C. After

cooling to room temperature, the side-products were removed *in vacuo* (RT, $p = 3.0 \cdot 10^{-1}$ mbar, 16 h) and **81** was obtained as a slightly brown oil in 98% yield (81.6 g, 296 mmol).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.11$ ppm (dd, $J = 6.5, 3.1$ Hz, 1H), 6.81-6.75 (m, 2H), 3.81 (s, 3H), 0.27 (s, 9H).

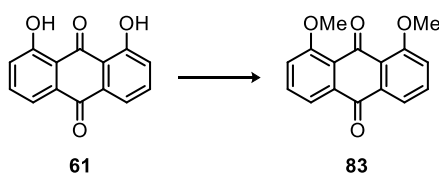
Analytical data are in accordance with those previously reported.^[410]



2-Methoxy-6-(trimethylsilyl)phenyl trifluoromethanesulfonate (82): (Note: For this reaction it is necessary to control the temperature by an inside thermometer). According to a slightly modified procedure of Peña *et al.*^[214a] (2-bromo-6-methoxyphenoxy)trimethylsilane (**81**) (49.0 g, 178 mmol) was dissolved in dry THF (700 mL) under argon atmosphere. After cooling to -100 °C (Et₂O/N₂(l)), *n*-BuLi (2.5 M in hexane, 85.6 mL, 214 mmol, 1.2 eq.) was added slowly within 45 min keeping the temperature under -85 °C. The mixture was stirred at -100 °C for additional 15 min and freshly distilled triflic anhydride (39.0 mL, 232 mmol, 1.3 eq.) was added dropwise (the temperature should not exceed -80 °C) and the mixture was stirred at below -80 °C for additional 25 min. Saturated sodium bicarbonate solution (300 mL) was added to the obtained red solution in the cold, the phases were separated and the aqueous phase was extracted with diethyl ether (2×250 mL). The combined organic phase was washed with brine (300 mL), dried over magnesium sulfate and the solvent was removed under reduced pressure. The slightly yellow crude product of **82** (58.8 g, 179 mmol, quant.) was used in the following Diels-Alder reaction without further purification but can be purified by column chromatography (petroleum ether/toluene, 4:1) for analytical reasons and other applications.^[249]

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.30$ ppm (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.06 (dd, $J = 7.5, 1.5$ Hz, 1H), 7.02 (dd, $J = 8.1, 1.5$ Hz, 1H), 3.86 (s, 3H), 0.38 (s, 9H).

Analytical data are in accordance with those previously reported.^[214a]



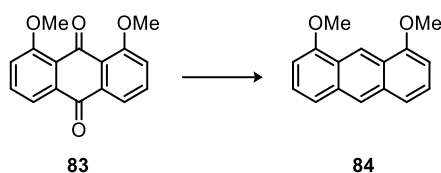
1,8-Dimethoxyanthraquinone (83): According to a modified procedure of Lippard *et al.*^[215] a mixture of 1,8-dihydroxyanthraquinone **61** (30.0 g, 128 mmol) and potassium carbonate (100 g, 724 mmol, 5.8 eq.) was suspended in DMF (750 mL) and stirred for 1 h at 70 °C. Iodomethane (45.0 mL, 723 mmol, 5.8 eq.) was added dropwise over 3 h and additional DMF (250 mL) was

added. The reaction mixture was stirred overnight at 70 °C. After cooling to room temperature, triethylamine (100 mL) was added, the mixture stirred for 3 h and poured on water (3 L). The yellow precipitate was filtered off, washed with water (2 × 100 mL) and methanol (3 × 100 mL). The crude product was dissolved in dichloromethane (800 mL), dried over sodium sulfate, filtered and the solvent was removed *in vacuo* to give **83** as a yellow solid in 92% yield (30.9 g, 115 mmol).

M.p. = 223 °C [Lit.: 221-223 °C].^[215]

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.83 ppm (dd, *J* = 7.7, 0.9 Hz, 2H), 7.63 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.30 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 4.01 (s, 6H).

Analytical data are in accordance with those previously reported.^[215]

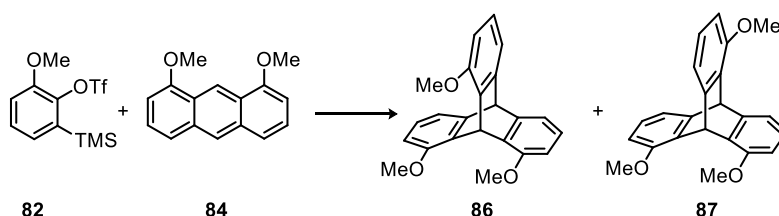


1,8-Dimethoxyanthracene (84): According to a slightly modified procedure of Lippard and coworkers,^[215] zinc powder (31.4 g, 480 mmol, 6 eq.) and a spatula tip of copper(II) sulfate were suspended in water (15 mL) and added to a suspension of 1,8-dimethoxyanthraquinone (**83**) (21.5 g, 80.0 mmol) in toluene (80 mL) and aqueous sodium hydroxide solution (10%, 400 mL). After stirring for 24 h at 140 °C, the suspension was cooled to room temperature and conc. hydrochloric acid (300 mL) was added. The aqueous phase was extracted with dichloromethane (3 × 400 mL) and the combined organic layer was washed with water (400 mL) and brine (400 mL), dried over magnesium sulfate, filtered and the solvent was removed under reduced pressure to obtain **84** as a golden coloured solid in 96% yield (18.3 g, 77 mmol). The product was used in the following Diels-Alder reaction without further purification.

M.p. = 200 °C [Lit.: 200-202 °C].^[215]

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.24 ppm (s, 1H), 8.31 (s, 1H), 7.56 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.37 (dd, *J* = 8.5, 7.5 Hz, 2H), 6.73 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 4.09 (s, 6H).

Analytical data are in accordance with those previously reported.^[215]



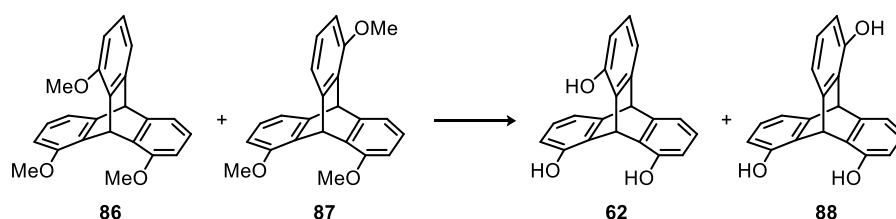
1,8,13-Trimethoxytriptycene (86) and 1,8,16-Trimethoxytriptycene (87): 1,8-Dimethoxyanthracene (**84**) (35.7 g, 149 mmol) and caesium fluoride (25.1 g, 165 mmol, 1.1 eq.) were suspended in acetonitrile (850 mL) and heated to reflux under argon atmosphere. A solution of

2-methoxy-6-(trimethylsilyl)phenyl trifluoromethanesulfonate (**82**) (49.3 g, 150 mmol, 1 eq.) in acetonitrile (150 mL) was added dropwise. The mixture was stirred for 2 h at reflux temperature and another 16 h at room temperature. The solvent was removed under reduced pressure, the solid residue was washed with water (2 × 200 mL), methanol (200 mL) and dichloromethane (3 × 150 mL) and the product was dried *in vacuo* to give the isomeric mixture of **86** and **87** (2:1) as an off-colorless solid in 51% yield (26.4 g, 76.7 mmol).

M.p. = 364 °C [Lit.: 365 °C (dec.)].^[249]

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆, 373 K): δ = 7.07-7.02 ppm (m, 9H), 6.96-6.90 (m, 9H), 6.70-6.67 (m, 11H), 6.24 (s, 1H), 5.85 (s, 1H), 5.53 (s, 2H), 3.84 (s, 27H).

Analytical data are in accordance with those previously reported.^[249]

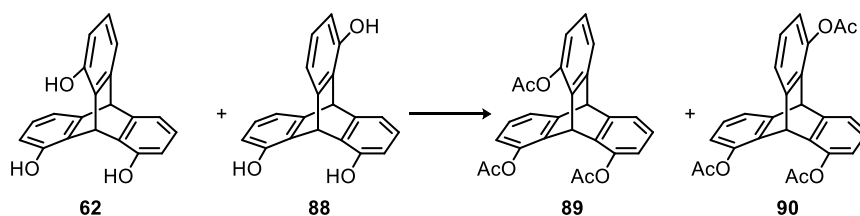


1,8,13-Trihydroxytryptycene (62) and 1,8,16-Trihydroxytryptycene (88): The isomeric mixture of trimethoxytryptycenes **86** and **87** (2:1) (30.6 g, 89 mmol) was suspended in dichloromethane (890 mL) under argon atmosphere. Boron tribromide (38 mL, 400 mmol, 4.5 eq.) was added at 0 °C, the cooling was removed after addition and the mixture stirred for 16 h at room temperature. The obtained dark red solution was carefully poured on cold water (600 mL) and the obtained suspension was filtered using a frit funnel. After drying of the solids *in vacuo* the isomeric mixture of **62** and **88** was obtained in 97% (26.1 g, 86 mmol) as off-white solid.

M.p. = >400 °C [Lit.: >410 °C (dec. at 350 °C)].^[249]

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 9.29 ppm (s, 9H), 6.86 (d, *J* = 7.2 Hz, 9H), 6.76-6.71 (m, 9H), 6.52-6.48 (m, 9H), 6.12 (s, 1H), 5.72 (s, 1H), 5.36 (s, 2H).

Analytical data are in accordance with those previously reported.^[249]



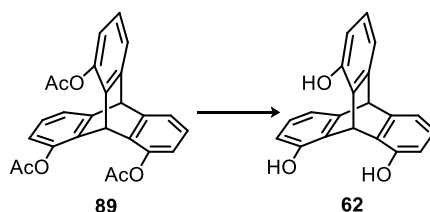
1,8,13-Triacetoxtryptycene (89): The isomeric mixture of trihydroxytryptycenes **62** and **88** (2:1) (26.1 g, 86 mmol) was suspended in a mixture of dichloromethane (860 mL) and pyridine (41.6 mL, 516 mmol, 6 eq.), and acetyl chloride (46 mL, 645 mmol, 7.5 eq.) was added dropwise at 0 °C. After addition, the cooling was removed and the mixture stirred for 16 h at room temperature. The obtained amber colored suspension was poured on water (500 mL), the phases were separated and

the aqueous phase was extracted with dichloromethane (2 × 400 mL). The combined organic layer was washed with diluted hydrochloric acid (1 M, 500 mL), saturated sodium bicarbonate solution (500 mL), water (500 mL) and brine (500 mL), dried over sodium sulfate, filtered and the solvent was removed on a rotary evaporator. The crude solid was redissolved in dichloromethane (800 mL) and precipitated with *n*-pentane (1 L) to obtain isomerically pure triacetoxytriptcene **89** in 51% (18.7 g, 44 mmol) as colorless solid with less than 4% of **90** as impurity (determined by ¹H-NMR). The evaporated mother liquor gave a mixture of **89** and **90** in 53% (19.9 g, 46.4 mmol, the overall yield of >100% can be explained with residual solvent and other impurities in the evaporated mother liquor) which can be further separated by column chromatography.^[249]

M.p. = 320 °C [Lit.: 322 °C (dec.)].^[249]

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 7.40 ppm (d, *J* = 7.3 Hz, 3H), 7.08 (t, *J* = 7.7 Hz, 3H), 6.84 (d, *J* = 8.1 Hz, 3H), 5.89 (s, 1H), 5.61 (s, 1H), 2.42 (s, 9H).

Analytical data are in accordance with those previously reported.^[249]

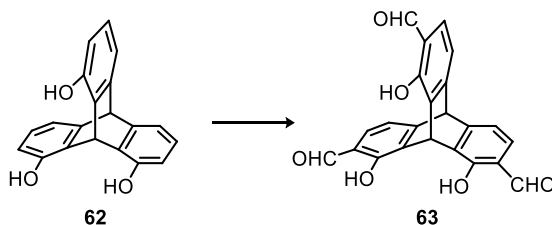


1,8,13-Trihydroxytriptcene (62): Triacetoxytriptcene **89** (18.7 g, 44 mmol) was suspended in ethanol (220 mL) and concentrated hydrochloric acid (220 mL), and stirred for 16 h at 85 °C. After cooling to room temperature the obtained solution was poured on water (500 mL) and the colorless suspension was filtered using a frit funnel. After drying of the solids at a heating oven (100 °C, 5 h), **62** was obtained in 93% (12.4 g, 41 mmol) as colorless solid.

M.p. = >400 °C [Lit.: >410 °C].^[249]

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 9.32 ppm (s, 3H), 6.86 (d, *J* = 7.2 Hz, 3H), 6.73 (t, *J* = 7.6 Hz, 3H), 6.54 – 6.44 (m, 4H), 5.36 (s, 1H).

Analytical data are in accordance with those previously reported.^[249]



2,7,14-Triscarbaldehyde-1,8,13-trihydroxytriptcene (63): Trihydroxytriptcene **62** (3.02 g, 10 mmol) and hexamethylenetetramine (HMTA) (4.63 g, 33 mmol) were suspended in trifluoroacetic acid (TFA) (50 mL) and stirred for 16 h at 80 °C. After cooling to room temperature,

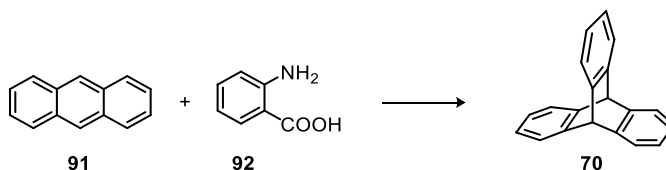
the obtained yellow solution was poured on hydrochloric acid (4 M, 600 mL) and dichloromethane (600 mL) and vigorously stirred for 16 h at room temperature. The phases were separated and the aqueous phase extracted with dichloromethane (2×500 mL). The combined organic layer was washed with water (700 mL) and brine (700 mL), dried over sodium sulfate, filtered and the solvent evaporated. Pure **63** was obtained in 31% yield (1.21 g, 3.12 mmol) after column chromatography ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$, 15:1), recrystallization from DMF and drying at a Kugelrohr oven ($p = 1.5 \cdot 10^{-1}$ mbar, $T = 180$ °C, 6 h) as colorless solid.

M.p. = 386 °C (dec.) [Lit.: 300 °C].^[249]

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 10.99$ ppm (s, 3H), 9.95 (s, 3H), 7.53 (d, $J = 7.6$ Hz, 3H), 7.29 (d, $J = 7.6$ Hz, 3H), 6.85 (s, 1H), 6.01 (s, 1H).

Analytical data are in accordance with those previously reported.^[249]

2.2 Compounds of Chapter 3.2

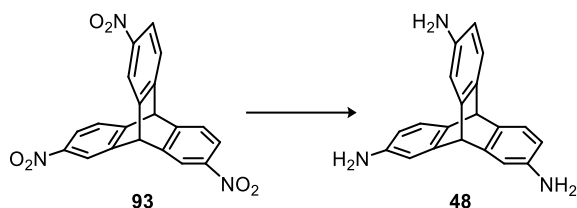


Triptycene (70): Anthracene **91** (75 g, 421 mmol) and isoamyl nitrite (68 mL, 505 mmol, 1.2 eq.) were suspended in 1,2-dichloroethane (1.2 L) and stirred at 110 °C. A solution of anthranilic acid **92** (60 g, 438 mmol, 1.05 eq.) in diethylene glycol diethyl ether (300 mL) and 1,2-dichloroethane (100 mL) was added dropwise over 5 h. After cooling to room temperature the solvent was distilled at an oil bath temperature of 170 °C. Maleic anhydride (75 g) was added to the residual dark brown solution and stirred at 160 °C for 15 min. The mixture was cooled to 0 °C and methanol (1 L), water (500 mL) and potassium hydroxide (120 g) were added. After stirring the mixture for 30 min, the off-white solid was filtered using a frit funnel, washed with a methanol/water-mixture (4:1; V/V; 4×300 mL) and dried. After subsequent recrystallisation from acetone, triptycene (**70**) was isolated in 48% yield (52.0 g, 204 mmol) as colorless solid.

M.p. = 255 °C [Lit.: 253-254 °C].^[210b]

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 7.45$ -7.40 ppm (m, 8H), 7.06-7.00 (m, 8H), 5.43 (s, 2H).

Analytical data are in accordance with those previously reported.^[210b]

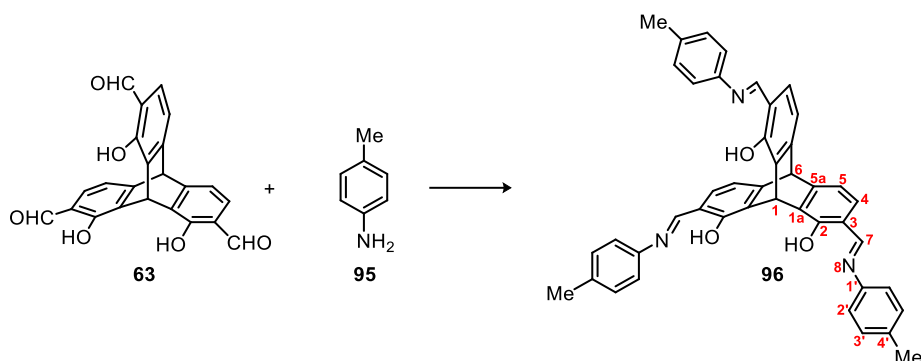


2,7,14-Triaminotriptycene (48): 2,7,14-Trinitrotriptycene (520 mg, 1.33 mmol) and Pd/C (5%; 418 mg, 0.20 mmol Pd, 5 mol-% per nitro group) were suspended in ethyl acetate (16 mL) and ethanol (12 mL) and stirred under hydrogen atmosphere for 16 h at 50 °C. The obtained suspension was filtered through a plug of diatomaceous earth and evaporated to give triaminotriptycene **48** in 92% yield (1.50 g, 5.0 mmol) as colorless solid.

M.p. = 280 °C (dec.) [Lit.: 279-283°C].^[212c]

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz): δ = 6.88 ppm (d, J = 7.7 Hz, 3H), 6.62 (d, J = 2.1 Hz, 3H), 6.08 (dd, J = 7.8, 2.1 Hz, 3H), 4.88 (s, 2H), 4.73 (s, 6H).

Analytical data are in accordance with those previously reported.^[212c]



2,7,14-Tris-*p*-tolylimine-1,8,13-trihydroxytriptycene (96): 2,7,14-Tricarbaldehyd-1,8,13-trihydroxytriptycene **63** (100 mg, 0.26 mmol), *p*-toluidine **95** (83 mg, 0.78 mmol) and molecular sieve 4 Å (3 g) were suspended in dry dichloromethane (12 mL) in a screw capped vial and refluxed for 5 h. The resulting yellow solution was filtered through a syringe filter (0.45 μ m) and the solvent was removed on a rotary evaporator. After drying *in vacuo* ($5.4 \cdot 10^{-1}$ mbar, 200 °C, 3 h) **96** was obtained in 73% yield as a yellow solid (124 mg, 0.19 mmol).

M.p. = 226 °C.

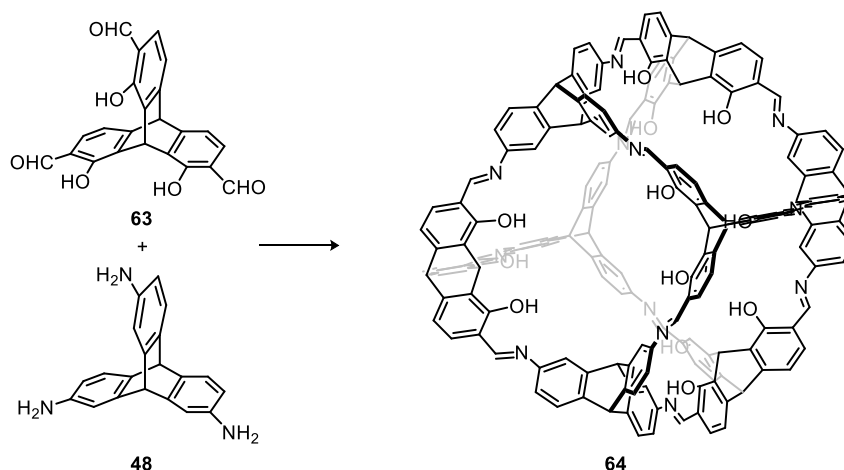
Elemental Analysis (%): (C₄₄H₃₅N₃O₃): Calcd. C 80.83, H 5.40, N 6.43, found C 80.52, H 5.69, N 6.33.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 13.83 ppm (s, 3H, OH), 8.93 (s, 3H, imine-H-7), 7.35-7.33 (m, 9H, H-4,3'), 7.27-7.24 (d, 6H, J = 8.3 Hz, H-2'), 7.19-7.17 (d, 3H, J = 7.6 Hz, H-6), 6.92 (s, 1H, H-1), 5.82 (s, 1H, H-6), 2.32 (s, 9H, Methyl-H).

¹³C-NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 162.7 ppm (C-7), 154.8 (C-2), 150.8 (C-5a), 144.9 (C-1'), 136.6 (C-4'), 131.3 (C-1a), 130.5 (C-3'), 130.0 (C-2'), 121.2 (C-4), 117.5 (C-3), 115.5 (C-5), 54.3 (C-6), 32.0 (C-1), 20.7 (C-Methyl).

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 3740 cm⁻¹ (w), 3026 (w), 2920 (w), 2711 (w), 1738 (w) 1618 (s), 1596 (s), 1566 (m), 1508 (m), 1441 (m), 1396 (w), 1368 (w), 1327 (w), 1308 (w), 1278 (m), 1202 (m), 1188 (m), 1188 (m), 1172 (m), 1145 (w), 1110 (w), 1084 (w), 1040 (m), 1017 (w), 973 (w), 943 (w), 875 (m), 819 (s), 786 (m), 758 (m), 722 (w), 710 (w), 669 (w), 643 (w).

HRMS (ESI+, CH₂Cl₂/MeOH): [M+H]⁺: m/z calcd. for C₄₄H₃₆N₃O₃⁺: 624.275, found: 654.275; [M+Na]⁺: m/z calcd. for C₄₄H₃₅N₃NaO₃⁺: 676.257, found: 676.257; [M+K]⁺: m/z calcd. for C₄₄H₃₅KN₃O₃⁺: 692.231, found: 692.231.



[4+4]-Cube (64): 2,7,14-Triscarbaldehyde-1,8,13-trihydroxytryptcene **63** (60 mg, 0.16 mol) and triaminotryptcene **48** (46.4 mg, 0.16 mol) were dissolved in dry DMF (24 mL) and a TFA solution in DMF (0.1 M, 32 μ L, 0.0032 mmol, 2 mol-%) was added. The mixture was stirred under argon atmosphere in a screw capped vial at 120 °C for 3 d. The resulting yellow suspension was allowed to settle at room temperature and the supernatant solution was removed with a Pasteur pipette. The residual suspension was immersed in dry diethyl ether (15 mL), the solvent was removed after 8 h and the process repeated three times. Finally the suspension was filtered and the obtained yellow solid was washed three times with dry diethyl ether (10 mL) and gave **62** as a yellow solid in 65% yield (48 mg, 19 μ mol) after drying *in vacuo* (1.8·10⁻¹ mbar, RT, 12 h).

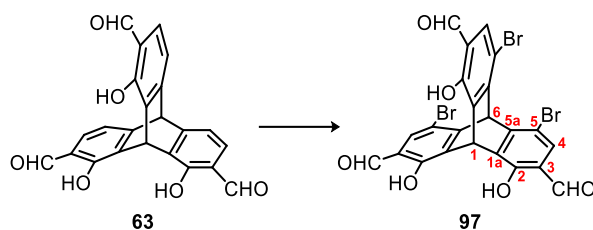
M.p. = >310 °C.

Elemental Analysis (%): (C₁₇₂H₁₀₀N₁₂O₁₂·17 H₂O): Calcd. C 72.92, H 4.77, N 5.93; found C 72.99, H 4.49, N 5.94.

¹³C-CP-MAS-NMR: δ = 156.6 ppm, 145.5, 132.7, 123.5, 117.8, 114.0, 112.6, 110.6, 55.3, 55.0, 32.6.

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 2957 (w), 1706 (w), 1615 (s), 1596 (s), 1466 (m), 1439 (m), 1361 (w), 1325 (w), 1276 (w), 1220 (m), 1143 (w), 1082 (w), 1039 (w), 950 (w), 847 (w), 808 (w), 773 (w), 762 (w), 626 (w) cm⁻¹.

HRMS (MALDI-TOF+, DCTB): [M+H]⁺: m/z calcd. for (C₁₇₂H₁₀₁N₁₂O₁₂⁺): 2525.766, found 2525.742.



2,7,14-Triscarbonyl-1,8,13-trihydroxy-4,5,16-tribromotriptycene (97): Trissalicylaldehydetriptycene **63** (50 mg, 0.13 mmol) was suspended in glacial acetic acid (2 mL), cooled to 0 °C and bromine (25 μ L) was added dropwise. After stirring for 2 h at room temperature, the mixture was poured on a aqueous sodium thiosulfate solution (15%, 50 mL), extracted with dichloromethane (3 \times 80 mL), dried over sodium sulfate and the solvent was removed on a rotary evaporator. After column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂, R_f = 1.00, 0.67 (**97**)), **97** was isolated in 61% yield (49 mg; 0.79 mmol) as colorless solid.

M.p. = 359 °C (dec.)

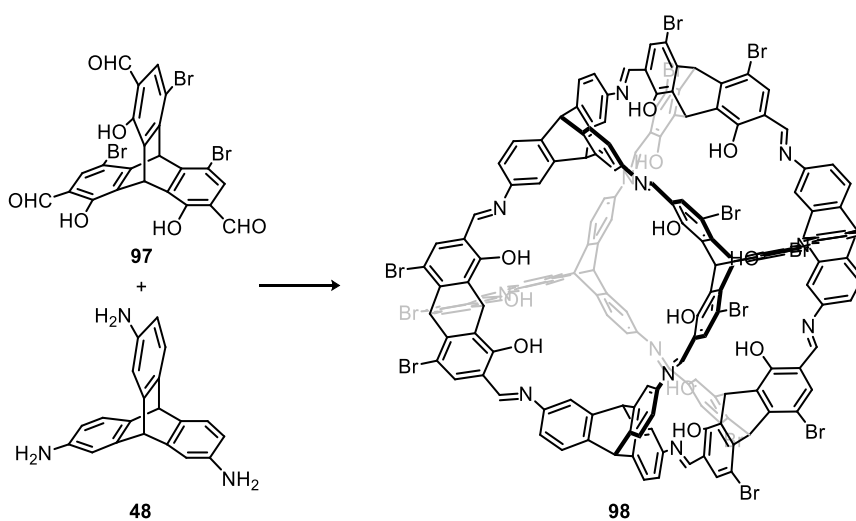
Elemental Analysis (%): (C₂₃H₁₁Br₃O₆·2 H₂O) Calcd. C 41.92, H 2.29, found C 41.96, H 2.04.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz): δ = 10.99 ppm (s, 3H, OH), 9.97 (s, 3H, CHO), 7.81 (s, 3H, H-4), 7.01 (s, 1H, H-1), 6.90 (s, 1H, H-6).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 151 MHz): δ = 194.1 ppm (CHO), 153.6 (C-2), 150.1 (C-5a), 135.0 (C-1a/3), 133.4 (C-4), 122.5 (C-1a/3), 108.5 (C-5), 53.6 (C-6), 34.2 (C-1).

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 2925 cm⁻¹ (w), 2844 (w), 1659 (s), 1617 (m), 1458 (m), 1367 (w), 1289 (m), 1265 (m), 1233 (m), 1190 (m), 1167 (m), 1092 (w), 1050 (m), 939 (m), 917 (w), 873 (w), 855 (m), 770 (s), 710 (s), 626 (w).

HRMS (MALDI-): [M]⁺: m/z calcd. for (C₂₃H₁₀Br₃O⁺): 618.803, found 618.803.



Twelvefold brominated [4+4]-Cube (98): 2,7,14-Triscarbonyl-1,8,13-trihydroxy-4,5,16-tribromotriptycene **97** (93.5 mg, 0.15 mol) and triaminotriptycene **48** (44.9 mg, 0.15 mol) were dissolved in DMF (15 mL) and a TFA solution in DMF (0.1 M, 30 μ L, 0.003 mmol, 2 mol-%) was

added. The mixture was stirred at 100 °C for 3 d. The resulting orange suspension was allowed to cool to room temperature and centrifuged (10 min, 4500 rpm). The supernatant DMF was replaced with fresh DMF and the procedure was repeated three times. After the third centrifugation, the solvent was exchanged with diethyl ether (15 mL) and the suspension allowed to stand for 12 h. This solvent exchange was repeated three times. Finally the suspension was filtered and the obtained orange solid was washed two times with dry diethyl ether (10 mL), dried *in vacuo* ($1.2 \cdot 10^{-1}$ mbar, RT, 12 h) to give **98** as orange solid in 80% yield (103 mg, 0.03 mmol).

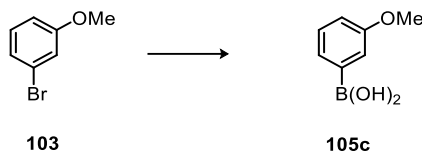
M.p. = > 400 °C.

Elemental Analysis (%): (C₁₇₂H₁₀₀Br₁₂N₁₂O₁₂): Calcd. C 59.48, H 2.55, N 4.84; found C 58.12, H 2.20, N 3.57.

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 3408 cm⁻¹ (bw), 1656 (s), 1616 (s), 1594 (s), 1556 (m), 1465 (s), 1435 (m), 1305 (m), 1267 (s), 1241 (s), 1191 (m), 1165 (m), 1114 (w), 1054 (m), 914 (w), 854 (m), 774 (s), 712 (m), 670 (m).

MS (MALDI-TOF+): [M+H]⁺: *m/z* calcd. for (C₁₇₂H₁₀₁Br₁₂N₁₂O₁₂⁺): 3476.121, found 3474.686.⁵³

2.3 Compounds of Chapter 3.3



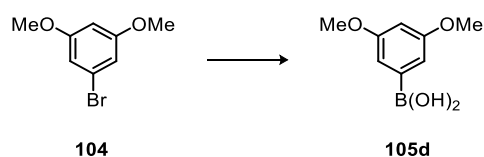
3-Methoxyphenylboronic acid (105c): According to a slightly modified procedure of Meegan and co-workers,^[409] 3-bromoanisole (**103**) (3.00 g, 16 mmol) was dissolved in dry THF (60 mL) and cooled to -78 °C under argon atmosphere. *n*-BuLi (2.5 M in hexanes) (7.4 mL, 18 mmol, 1.15 eq) was added dropwise and the resulting red solution was stirred for 15 min. Freshly distilled triisopropyl borate (2.1 mL, 18.4 mmol, 1.15 eq.) was added in one shot and the mixture was allowed to warm up to room temperature overnight. Hydrochloric acid (3 M, 15 mL) was added and the mixture stirred for 20 min. The aqueous phase was extracted with dichloromethane (3 × 20 mL) and the combined organic layer was washed with brine (50 mL) and dried over Mg₂SO₄ and the solvent was removed on a rotary evaporator. The residual solid was washed with *n*-pentane (3 × 15 mL) to give **105c** in 29% yield as colorless solid (710 mg, 4.67 mmol).

M.p. = 160 °C [Lit.: 159-164 °C].^[409]

⁵³ The deviation of the measured *m/z*-values from the calculated ones can be explained by the lack of internal standards in this *m/z*-range.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 8.02 ppm (s, 2H), 7.37-7.34 (m, 2H), 7.25 (t, 1H, J = 7.8 Hz), 6.97-6.93 (m, 1H), 3.74 (s, 3H).

Analytical data are in accordance with those previously reported.^[409]

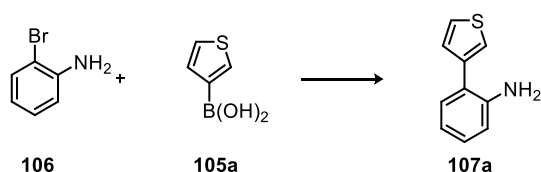


3,5-Dimethoxyphenylboronic acid (105d): 1-Bromo-3,5-dimethoxybenzene (**104**) (4.61 g, 21 mmol) was dissolved in dry THF (100 mL) and cooled to -78 °C under argon atmosphere. *n*-BuLi (1.6 M in hexanes) (15.9 mL, 25 mmol, 1.2 eq) was added dropwise and the resulting solution stirred for 1 h. Freshly distilled trimethyl borate (3.6 mL, 31.8 mmol, 1.2 eq.) was added in one shot and the mixture was stirred for 30 min at -78 °C and 1.5 h at room temperature. Saturated ammonium chloride solution (64 mL) was added, followed by hydrochloric acid (3 M, 15 mL) and the aqueous phase was extracted with dichloromethane (3 × 50 mL). The organic layers was washed with brine (50 mL), dried over Mg₂SO₄, filtered and the solvent removed on a rotary evaporator. The residual solid was washed with *n*-pentane (3 × 30 mL) to give **105d** in 81% yield as colorless solid (3.13 g, 17.2 mmol).

M.p. = 203-205 °C.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 8.02 ppm (s, 2H), 6.95 (d, 2H, J = 2.3 Hz), 6.51 (t, 1H, J = 2.3 Hz), 3.73 (s, 6H) ppm.

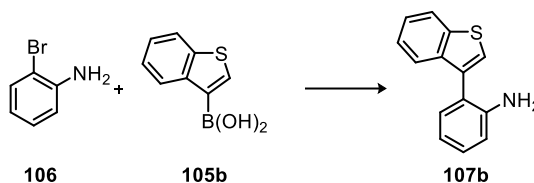
Analytical data are in accordance with those previously reported.^[410]



2-(Thiophen-3-yl)aniline (107a): According to GP1 2-bromoaniline (**106**) (860 mg, 5.00 mmol), 3-thienylboronic acid (**105a**) (768 mg, 6.00 mmol), Pd₂dba₃ (46 mg, 0.050 mmol) and HP*t*Bu₃BF₄ (58 mg, 0.200 mmol) were reacted in THF (11 mL) and potassium carbonate solution (1 M) (11 mL) for 16 h. Workup and column chromatography (SiO₂, petroleum ether/ethyl acetate, 10:1, R_f = 0.71, 0.31 (**107a**), 0.19, 0.04, 0.00) gave crude **107a** with minor impurities. The obtained oil was dissolved in diethyl ether (10 mL), precipitated with hydrogen chloride in ether (1 M) (10 mL), filtered over a frit funnel and washed with diethyl ether (2 × 7 mL). After redissolving the colorless solid in dichloromethane (50 mL) and washing with saturated sodium bicarbonate solution (2 × 40 mL), the organic phase was dried over sodium sulfate to give pure **107a** in 73% yield (645 mg, 3.68 mmol) as dark yellow oil after removal of the solvents.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.43 ppm (dd, 1H, J = 4.9, 3.0 Hz), 7.38 (dd, 1H, J = 3.0 Hz, 1.3 Hz), 7.28 (dd, 1H, J = 4.9, 1.3 Hz), 7.22 (dd, 1H, J = 7.5, 1.4 Hz), 7.15 (td, 1H, J = 7.7, 1.6 Hz), 6.84-6.76 (m, 2H), 3.85 (s, 2H).

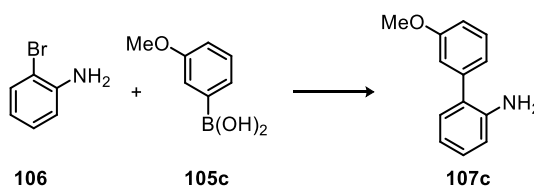
Analytical data are in accordance with those previously reported.^[261d,264a]



2-(Benzothiophen-3-yl)aniline (107b): According to GP1 2-bromoaniline (**106**) (860 mg, 5.00 mmol), thianaphthene-3-boronic acid (**105b**) (1.07 g, 6.00 mmol), Pd₂dba₃ (46 mg, 0.050 mmol) and HP*t*Bu₃BF₄ (58 mg, 0.200 mmol) were reacted in THF (11 mL) and potassium carbonate solution (1 M) (11 mL) for 16 h. Workup and column chromatography (SiO₂, petroleum ether/CH₂Cl₂, 1:1, R_f = 0.72, 0.28, 0.16 (**107b**), 0.19, 0.04, 0.00) gave crude **107b** with minor impurities. The obtained oil was dissolved in diethyl ether (15 mL), precipitated with hydrogen chloride in ether (1 M) (7.5 mL), filtered over a frit funnel and washed with diethyl ether (2 × 10 mL). After redissolving the colorless solid in dichloromethane (50 mL) and washing with saturated sodium bicarbonate solution (2 × 40 mL) pure **107b** was isolated in 48% yield (541 mg, 2.40 mmol) as dark yellow oil after drying (16 h, T = 100 °C, p = 4.2 · 10⁻² mbar).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.96-7.90 ppm (m, 1H), 7.66-7.60 (m, 1H), 7.44 (s, 1H), 7.42-7.33 (m, 2H), 7.27-7.21 (m, 2H), 6.88-6.82 (m, 2H), 3.67 (s, 2H).

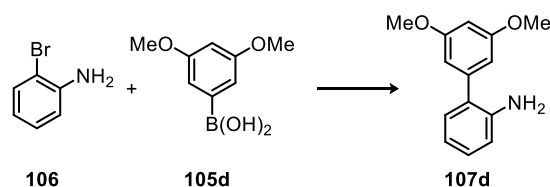
Analytical data are in accordance with those previously reported.^[411]



3'-Methoxy-2-amino-1,1'-biphenyl (107c): According to GP1 2-bromo aniline (**106**) (1.00 g, 5.81 mmol), 3-methoxy phenyl boronic acid (**105c**) (1.06 g, 6.97 mmol), Pd₂dba₃ (53.2 mg, 0.06 mmol) and HP*t*Bu₃BF₄ (67.3 mg, 0.2 mmol) were reacted in THF (12.6 mL) and potassium carbonate solution (1 M) (12.6 mL) for 16 h. Workup and column chromatography (SiO₂, petroleum ether/ethyl acetate (15:1; R_f = 0.41, 0.30, 0.14 (**107c**), 0.00.) afforded **107c** with minor impurities. After dissolving in diethyl ether (10 mL), precipitation with hydrogen chloride in ether (1 M, 8 mL), filtration of the precipitate using a frit funnel, the solids were washed with diethyl ether (2 × 5 mL), redissolved in dichloromethane (25 mL) and washed with saturated sodium bicarbonate solution (2 × 15 mL). After removal of the solvents, pure **107c** was isolated as grey oil in 95% yield (1.10 g, 5.52 mmol).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.37 ppm (t, 1H, J = 7.9 Hz), 7.20-7.14 (m, 2H), 7.06 (td, 1H, J = 7.6, 1.2 Hz), 7.02-7.01 (m, 1H), 6.91 (ddd, 1H, J = 8.3, 2.6, 0.9), 6.83 (td, 1H, J = 7.6, 1.2 Hz), 6.79-6.76 (m, 1H), 3.85 (s, 3H), 3.80 (s, 2H).

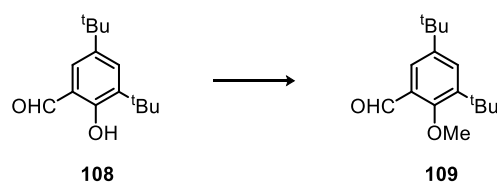
Analytical data are in accordance with those previously reported.^[264b]



3',5'-Dimethoxy-2-amino-1,1'-biphenyl (107d): According to GP1 2-bromoaniline (**106**) (300 mg, 1.74 mmol), 3,5-dimethoxyphenylboronic acid (**105d**) (380 mg, 2.09 mmol), Pd₂dba₃ (15.9 mg, 0.02 mmol) and HPtBu₃BF₄ (20.2 mg, 0.7 mmol) were reacted in THF (3.8 mL) and potassium carbonate solution (1 M) (3.8 mL) for 16 h. Workup and column chromatography (SiO₂, petroleum ether/ethyl acetate (7:1 with 2% triethyl amine; R_f = 0.93, 0.39, 0.21 (**107d**), 0.00.) afforded **107d** with minor impurities. After dissolving in diethyl ether (10 mL), precipitation with hydrogen chloride in ether (1 M, 2.4 mL) and filtration of the precipitate using a frit funnel, the solids were washed with diethyl ether (2 × 5 mL), redissolved in dichloromethane (25 mL) and washed with saturated sodium bicarbonate solution (2 × 15 mL). After removal of the solvents, pure **107d** was isolated as brownish oil in 80% yield (322 mg, 1.40 mmol).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.19-7.14 ppm (m, 2 H), 6.82 (td, 1H, J = 7.5, 1.1 Hz), 6.78-6.75 (m, 1H), 6.62 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 3.82 (s, 8H).

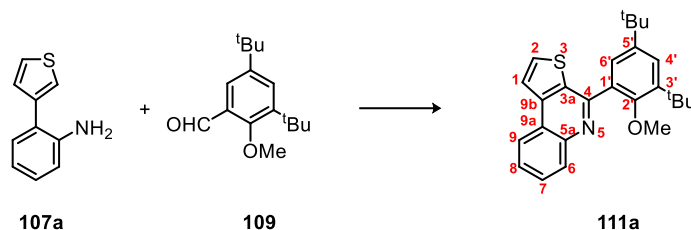
Analytical data are in accordance with those previously reported.^[264b]



3,5-Di-tert-butyl-2-methoxybenzaldehyde (109):^[265b] In a screw capped vial 3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldehyde (**108**) (1.17 g, 5.00 mmol) and potassium carbonate (1.38 g, 10 mmol, 2 eq.) were suspended in DMF (10 mL). Methyl iodide (0.47 mL, 7.5 mmol, 1.5 eq.) was added and the mixture was stirred at room temperature for 15 h. Aqueous sodium hydroxide solution (10%, 50 mL) was added and the mixture stirred for 30 min. The obtained suspension was extracted with petroleum ether (3 × 100 mL), the combined organic layer was washed with water (2 × 200 mL) and brine (100 mL) and dried over sodium sulfate. The solvent was removed at reduced pressure to obtain **109** in 99% yield (1.24 g, 4.99 mmol) as pale yellow oil that solidified after about 2 d at 8 °C.

M.p. = 36 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 10.34 ppm (s, 1H), 7.70 (d, 1H, J = 2.6 Hz), 7.61 (d, 1H, J = 2.6 Hz), 3.93 (s, 3H), 1.42 (s, 9H), 1.32 (s, 9H).



4-(3,5-Di-*tert*-butyl-2-methoxyphenyl)thieno[2,3-*c*]quinoline (111a): According to GP2 **111a** was obtained in 78% yield (159 mg, 0.39 mmol) from 88 mg of biaryl **107a** and aldehyde **109** after column chromatography (SiO_2 , light petroleum ether/ethyl acetate, 20:1, R_f = 0.39, 0.30, 0.20 (**111a**), 0.00) as colorless solid.

M.p. = 207-209 °C.

Elemental Analysis (%): ($\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{NO}$) Calcd. C 77.38, H 7.24, N 3.47, found C 77.31, H 7.53, N 3.35.

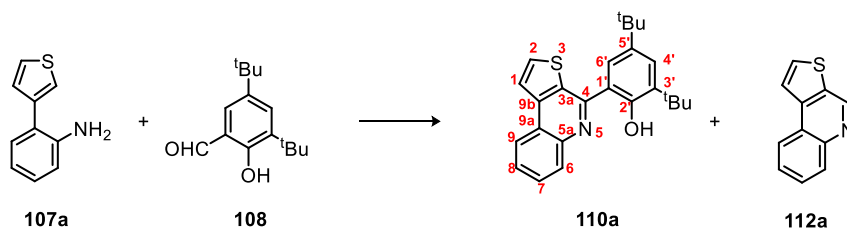
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.35-8.32 ppm (m, 2H, H-6, H-9), 8.01 (d, J = 5.3 Hz, 1H, H-1), 7.84 (d, J = 5.3 Hz, 1H, H-2), 7.75 (ddd, J = 7.0, 7.0, 1.4 Hz, 1H, H-7), 7.67 (ddd, J = 7.0, 7.0, 1.1 Hz, 1H, H-8), 7.49 (d, J = 2.5 Hz, 1H, H-4'), 7.45 (d, J = 2.5 Hz, 1H, H-6'), 3.22 (s, 3H, 2'- OCH_3), 1.48 (s, 9H, 3'- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.35 (s, 9H, 5'- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 155.6 ppm (C-2'), 154.9 (C-4), 145.6 (C-5'), 145.1 (C-5a), 142.2 (C-3'), 142.0 (C-9b), 134.1 (C-3a), 132.5 (C-2), 132.4 (C-1'), 130.2 (C-6), 128.2 (C-7), 126.7 (C-8), 126.4 (C-6'), 125.4 (C-4'), 123.7 (C-9a), 123.7 (C-9), 121.3 (C-1), 61.3 (2'- OCH_3), 35.5 (3'- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.8 (5'- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.7 (5' $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.7 (3' $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 3088 cm^{-1} (w), 3038 (m), 2961 (s), 2867 (m), 2827 (w), 1598 (m), 1551 (m), 1496 (m), 1461 (m), 1421 (s), 1391 (s), 1373 (m), 1361 (m), 1283 (m), 1261 (m), 1235 (s), 1202 (m), 1166 (w), 1121 (w), 1008 (s), 951 (w), 931 (w), 910 (w), 899 (w), 883 (w), 870 (w), 828 (w), 805 (m), 793 (w), 765 (w), 755 (m), 735 (w), 693 (w), 664 (w), 636 (w).

MS (EI) (%): m/z = 403.20 (74) $[\text{M}]^+$, 370.21 (100), 358.13 (49), 343.13 (30), 150.99 (21).

UV/Vis (CHCl_3): λ ($\log \epsilon$) = 339 (3.86), 324 (3.86), 304 (3.94) nm.



4-(3,5-Di-*tert*-butyl-2-hydroxyphenyl)thieno[2,3-*c*]quinoline (110a): According to GP2 **110a** was obtained in 74% yield (145 mg, 0.37 mmol) from 88 mg of biaryl **107a** and aldehyde **108** after

column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/light petroleum ether, 1:3, *R_f* = 0.52 (**110a**), 0.00) and drying at a Kugelrohr oven for 3 h (*T* = 120°C, *p* = 4.0·10⁻² mbar) as pale yellow solid.

M.p. = 231-232 °C.

Elemental Analysis (%): (C₂₅H₂₇NOS) Calcd. C 77.08, H 6.99, N 3.90, found C 76.84, H 7.00, N 3.63.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 14.50 ppm (s, 1H, 2'-OH) 8.30 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, H-9), 8.26 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H, H-6'), 8.20 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, H-6), 8.08 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H, H-1), 7.97 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, H-2), 7.74 (ddd, *J* = 7.1, 7.1, 1.0 Hz, 1H, H-7), 7.65 (ddd, *J* = 7.1, 7.1, 1.0 Hz, 1H, H-8), 7.50 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H, H-4'), 1.54 (s, 9H, 3'-C(CH₃)₃), 1.43 (s, 9H, 5'-C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 156.6 ppm (C-2'), 154.9 (C-4), 144.1 (C-9b), 141.9 (C-6b), 140.2 (C-5'), 137.7 (C-3'), 133.1 (C-2), 130.6 (C-3a), 128.9 (C-7), 128.2 (C-6), 126.9 (C-8), 126.7 (C-4'), 123.4 (C-6'), 123.4 (C-9), 123.2 (C-9a), 122.0 (C-1), 119.5 (C-1'), 35.6 (3'-C(CH₃)₃), 34.8 (5'-C(CH₃)₃), 31.8 (5'-C(CH₃)₃), 29.8 (3'-C(CH₃)₃).

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 2959 cm⁻¹ (w), 2906 (s), 2869 (m), 1738 (w), 1592 (w), 1566 (w), 1545 (w), 1495 (m), 1461 (s), 1440 (s), 1403 (w), 1388 (m), 1357(m), 1271 (m), 1249 (s), 1218 (m), 1201 (s), 1162 (m), 1151 (m), 1136 (m), 1090 (s), 1070 (w), 1026 (w), 1003 (w), 879 (m), 830 (m), 793 (w), 758 (m), 743 (s), 724 (s), 706 (s), 668 (s), 640 (w).

MS (EI) (%): *m/z* = 390.25 (100) [M]⁺.

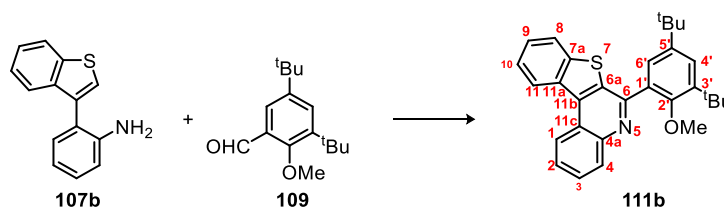
UV/Vis (CHCl₃): λ (log ε) = 364 nm (3.95), 343 (3.89), 311 (4.02), 272 (4.30).

According to GP3, **110a** was isolated in 42% (165 mg, 0.42 mmol) after column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/light petroleum ether, 1:3; *R_f* = 0.50 (**110a**), 0.40, 0.24, 0.16, 0.05, 0.00) and drying at a Kugelrohr oven for 16 h (*T* = 120°C, *p* = 3.4·10⁻² mbar). The remaining residue on the column was eluted with ethyl acetate, the solvent was evaporated under reduced pressure giving a crude product, which was purified by a second column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/ethyl acetate, 20:1, *R_f* = 0.35) to give thieno[2,3-*c*]quinoline (**112a**)^[266] in 15% yield (28 mg, 0.15 mmol) as off-white solid.

M.p. = 87 °C [Lit.: 86-87].^[266]

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.33 ppm (s, 1H), 8.31 (dd, *J* = 8.1, 1.2 Hz, 1H), 8.24 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 8.00 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H), 7.88 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H), 7.77-7.70 (m, 1H), 7.69-7.62 (m, 1H).

Analytical data are in accordance with those previously reported.^[266]



6-(3,5-Di-*tert*-butyl-2-methoxyphenyl)benzothieno[2,3-*c*]quinoline (111b): According to GP2 **111b** was obtained in 54% yield (122 mg, 0.27 mmol) from 85 mg (0.38 mmol) of biaryl **107b** and aldehyde **109** (94 mg, 0.38 mmol) after column chromatography (SiO₂, light petroleum ether/ethyl acetate, 20:1, R_f = 0.56, 0.52, 0.36 (**111b**), 0.24, 0.12, 0.00) as colorless solid.

M.p. = 185 °C.

Elemental Analysis (%): (C₃₀H₃₁NOS) Calcd. C 79.43, H 6.89, N 3.09, found C 79.19, H 6.99, N 3.06.

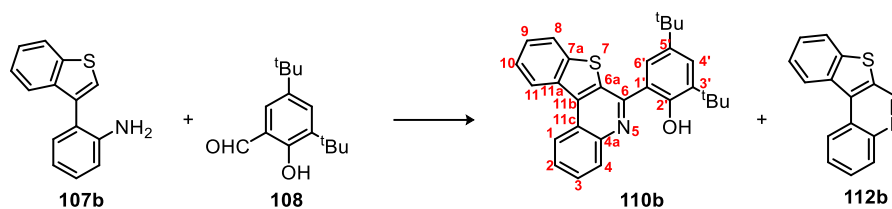
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 9.01 ppm (d, J = 7.6 Hz, 1H, H-1), 8.94 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H-11), 8.43 (bs, 1H, H-4), 8.01 (d, J = 7.7 Hz, 1H, H-8), 7.81 (bs, 2H, H-2, H-3), 7.66 (t, J = 7.3 Hz, 1H, H-10), 7.62 (t, J = 7.1 Hz, 1H, H-9), 7.52 (s, 1H, H-4'), 7.44 (s, 1H, H-6'), 3.25 (s, 3H, 2'-OCH₃), 1.50 (s, 9H, 3'-C(CH₃)₃), 1.36 (s, 9H, 5'-C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 155.6 ppm (C-2'), 155.4 (C-6), 146.1 (C-4a), 145.6 (C-5'), 142.4 (C-3'), 142.2 (C-7a), 135.9 (C-11c), 135.6 (C-11a), 135.0 (C-6a), 132.4 (C-1'), 131.2 (C-4), 127.9 (C-2/3), 127.5 (C-9), 127.4 (C-2/3), 126.2 (C-6'), 126.0 (C-11), 125.6 (C-4'), 125.3 (C-10), 124.7 (C-11b), 123.7 (C-8), 123.0 (C-1), 61.7 (2'-OCH₃), 35.5 (3'-C(CH₃)₃), 34.9 (5'-C(CH₃)₃), 31.7 (5'-C(CH₃)₃), 30.9 (3'-C(CH₃)₃).

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 3060 cm⁻¹ (w), 2959 (m), 2924 (w), 2868 (w), 1736 (w), 1590 (w), 1562 (w), 1537 (w), 1494 (m), 1469 (w), 1461 (w), 1446 (w), 1422 (m), 1391 (w), 1363 (m), 1343 (w), 1325 (w), 1309 (w), 1267 (m), 1234 (s), 1216 (w), 1157 (w), 1121 (w), 1071 (w), 1030 (w), 1002 (s), 947 (w), 934 (w), 910 (w), 884 (w), 868 (w), 815 (w), 788 (w), 761 (s), 728 (s), 709 (w), 694 (w), 647 (w), 612 (w).

HRMS (EI): [M]⁺: m/z calcd. for C₃₀H₃₁NOS⁺: 453.2122, found: 453.2116; [M-CH₃]⁺: m/z calcd. for C₂₉H₂₈NOS⁺: 438.1886, found: 438.1881.

UV/Vis (CHCl₃): λ (log ϵ) = 366 nm (3.86), 350 (3.77), 324 (4.01), 314 (4.04), 260 (4.62).



2-(Benzo[4,5]thieno[2,3-c]quinolin-6-yl)-4,6-di-*tert*-butylphenol (110b): According to GP2 **110b** was obtained in 52% yield (115 mg, 0.26 mmol) from 113 mg of biaryl **107b** after column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/light petroleum ether 1:3, *R*_f = 0.56 (**110b**), 0.20, 0.00) and drying at a Kugelrohr oven for 3 h (*T* = 120 °C, *p* = 1.1 · 10⁻¹ mbar) as pale yellow solid.

M.p. = 224-226 °C.

Elemental Analysis (%): (C₂₉H₂₉NOS) Calcd. C 79.23, H 6.65, N 3.19, found C 78.88, H 6.64, N 2.82.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 13.72 ppm (s, 1H, 2'-OH), 8.96-8.91 (m, 2H, H-1, H-11), 8.29 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H, H-6'), 8.28-8.25 (m, 1H, H-4), 8.10-8.06 (m, 1H, H-8), 7.80-7.73 (m, 2H, H-2, H-3), 7.68-7.62 (m, 2H, H-9, H-10), 7.53 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H, H-4'), 1.57 (s, 9H, 3'-C(CH₃)₃), 1.47 (s, 9H, 5'-C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 155.8 ppm (C-2'), 154.9 (C-6), 143.1 (C-4a), 142.1 (C-7a), 140.4 (C-5'), 138.2 (C-11b), 137.7 (C-3'), 135.3 (C-11a), 131.8 (C-6a), 129.2 (C-4), 128.5 (C-2/3), 127.9 (C-9/10), 127.4 (C-2/3), 126.7 (C-4'), 126.2 (C-11), 125.6 (C-9/10), 124.2 (C-11c), 123.5 (C-6'), 123.3 (C-8), 123.0 (C 1), 120.2 (C-1'), 35.6 (3'-C(CH₃)₃), 34.8 (5'-C(CH₃)₃), 31.9 (5'-C(CH₃)₃), 29.9 (3'-C(CH₃)₃).

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 2998 cm⁻¹ (w), 2955 (w), 2906 (w), 2869 (w), 1593 (w), 1556 (w), 1533 (w), 1496 (w), 1461 (w), 1435 (m), 1390 (m), 1360 (m), 1312 (m), 1269 (m), 1252 (s), 1220 (m), 1183 (w), 1161 (w), 1130 (w), 1026 (w), 1015 (w), 935 (w), 887 (w), 871 (m), 824 (w), 774 (m), 757 (s), 723 (s), 648 (w), 636 (w), 615 (w).

HRMS (EI): [M]⁺: *m/z* calcd. for C₂₉H₂₉NOS⁺: 439.1964, found: 439.1961; [M-CH₃]⁺: *m/z* calcd. for C₂₈H₂₆NOS⁺: 424.1730, found: 424.1728; [M-C₃H₇]⁺: *m/z* calcd. for C₂₆H₂₂NOS⁺: 396.1417, found: 396.1417.

UV/Vis (CHCl₃): λ (log ε) = 384 nm (4.02), 320 (4.10), 285 (4.36), 263 (4.54).

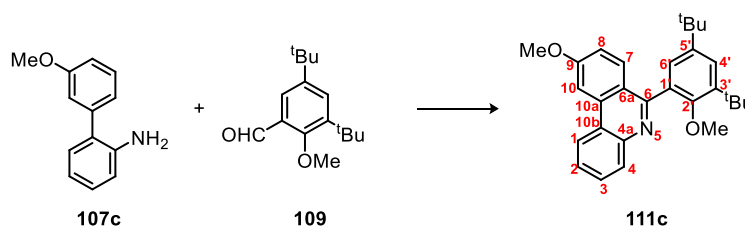
According to GP3 **110b** was isolated in 46% (204 mg, 0.46 mmol) after column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/light petroleum ether, 1:3, *R*_f = 0.52 (**110b**), 0.43, 0.22, 0.16, 0.07, 0.00) and drying at a Kugelrohr oven for 16 h (*T* = 150 °C, *p* = 5.2 · 10⁻² mbar). The remaining residue on the column was eluted with ethyl acetate, the solvent was evaporated under reduced pressure giving a crude product, which was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/ethyl acetate, 20:1,

$R_f = 0.42$) to give benzo[4,5]thieno[2,3-*c*]quinoline **112b**^[287] in 17% yield (39 mg, 0.17 mmol) as off-white solid.

M.p. = 119-120 °C [Lit.: 118-119 °C].^[412]

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 9.38$ ppm (s, 1H), 8.94-9.88 (m, 2H), 8.45-8.25 (m, 1H), 8.08 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.83-7.74 (m, 2H), 7.71-7.61 (m, 2H).

Analytical data are in accordance with those previously reported.^[287]



6-(3,5-Di-*tert*-butyl-2-methoxyphenyl)-9-methoxyphenanthridine (111c): According to GP2 **111c** was obtained in 66% yield (141 mg, 0.33 mmol) from 100 mg of biaryl **107c** after column chromatography (SiO₂, light petroleum ether/ethyl acetate, 20:1, $R_f = 0.41$, 0.30, 0.20, 0.12 (**111c**), 0.00) and drying at a Kugelrohr oven for 3 h ($T = 120$ °C, $p = 3.2 \cdot 10^{-2}$ mbar) as colorless solid.

M.p. = 172 °C.

Elemental Analysis (%): (C₂₉H₃₃NO₃) Calcd. C 81.46, H 7.78, N 3.28, found C 81.35, H 7.76, N 3.38.

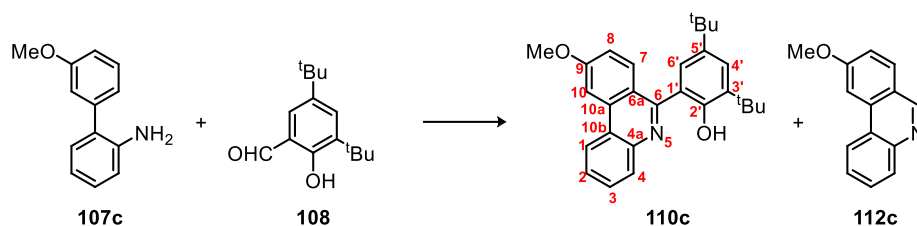
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.56$ ppm (dd, $J = 8.2, 0.8$ Hz, 1H, H-1), 8.25 (d, $J = 7.0$ Hz, 1H, H-4), 7.99 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, H-10), 7.81-7.74 (m, 2H, H-3, H-7), 7.67 (dd, 1H, $J = 7.2$ Hz, H-2), 7.50 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, H-4'), 7.36 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H, H-6'), 7.21 (dd, $J = 9.1, 2.4$ Hz, 1H, H-8), 4.05 (s, 3H, 9-OCH₃), 3.16 (s, 3H, 2'-OCH₃), 1.47 (s, 9H, 3'-C(CH₃)₃), 1.36 (s, 9H, 5'-C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): $\delta = 161.6$ ppm (C-9), 160.9 (C-6), 155.5 (C-2'), 145.7 (C-5'), 144.7 (C-4a), 141.8 (C-3'), 135.1 (C-10a), 132.4 (C-1'), 131.5 (C-7), 130.5 (C-4), 128.9 (C-3), 126.6 (C-2, C-6'), 125.0 (C-4'), 123.9 (C-10b), 122.2 (C-1), 120.8 (C-6a), 117.5 (C-8), 102.8 (C-10), 61.2 (2'-OCH₃), 55.7 (9-OCH₃), 35.5 (3'-C(CH₃)₃), 34.8 (5'-C(CH₃)₃), 31.7 (5'-C(CH₃)₃), 30.9 (3'-C(CH₃)₃).

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu} = 2959$ cm⁻¹ (m), 2906 (w), 2868 (w), 2832 (w), 1614 (s), 1587 (w), 1517 (w), 1497 (w), 1460 (m), 1420 (m), 1373 (m), 1278 (m), 1231 (m), 1158 (s), 1139 (w), 1115 (w), 1039 (w), 1003 (m), 896 (w), 866 (m), 826 (m), 755 (s), 715 (w), 689 (m), 674 (w), 644 (w), 620 (w).

HRMS (EI): [M]⁺: m/z calcd. for C₂₉H₃₃NO₂: 427.2511, found: 427.2495.

UV/Vis (CHCl₃): λ (log ϵ) = 346 nm (2.84), 303 (4.01).



6-(3,5-Di-*tert*-butyl-2-hydroxyphenyl)-9-methoxyphenanthridine (110c): According to GP2 **110c** was obtained in 60% yield (124 mg, 0.30 mmol) from 100 mg of biaryl **107c** by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/light petroleum ether 1:3, $R_f = 0.27$ (**110c**), 0.16, 0.00), and drying at a kugel oven for 3 h ($T = 120^\circ\text{C}$, $p = 2.4 \cdot 10^{-2}$ mbar) as pale yellow solid.

M.p. = 172 °C.

Elemental Analysis (%): (C₂₈H₃₁NO₂) Calcd. C 81.32, H 7.56, N 3.39, found C 81.25, H 7.62, N 3.17.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 12.03$ ppm (s, 1H, 2'-OH), 8.51 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, H-1), 8.37 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H, H-7), 8.09 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H, H-4), 8.01 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, H-10), 7.74 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, H-3), 7.65 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, H-2), 7.51 (bs, 1H, H-6'), 7.46 (bs, 1H, H-4'), 7.26 (dd, $J = 9.1, 2.5$ Hz, 1H, H-8), 4.08 (s, 3H, 9-OCH₃), 1.55 (s, 9H, 3'-C(CH₃)₃), 1.36 (s, 9H, 5'-C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): $\delta = 161.7$ ppm (C-9), 160.3 (C-6), 154.4 (C-2'), 142.2 (C-4a) 140.0 (C-5'), 137.5 (C-3'), 131.7 (C-10a), 129.4 (C-7), 129.1 (C-3), 126.9 (C-4), 126.7 (C-2), 125.5 (C-4'), 123.4 (C-10b), 122.2 (C-1), 120.8 (C-1'), 120.0 (C-6a), 117.1 (C-8), 103.5 (C-19), 55.8 (9-OCH₃), 35.5 (3'-C(CH₃)₃), 34.5 (5'-C(CH₃)₃), 31.8 (5'-C(CH₃)₃), 29.9 (3'-C(CH₃)₃).

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu} = 2952$ cm⁻¹ (m), 2905 (w), 2868 (w), 1738 (w), 1614 (m), 1580 (w), 1563 (m), 1515 (w), 1462 (m), 1435 (m), 1388 (w), 1370 (m), 1359 (m), 1285 (m), 1236 (s), 1217 (s), 1165-(m), 1143 (m), 1038 (w), 1025 (w), 1000 (w), 978 (w), 927 (w), 890 (w), 890 (m), 871 (m), 838 (m), 811 (w), 776 (w), 760 (s), 730 (w), 718 (w), 653 (w), 621 (w).

HRMS (ESI): m/z calcd. for C₂₈H₃₂NO₂ [M+H]⁺: 414.2428, found: 414.2427.

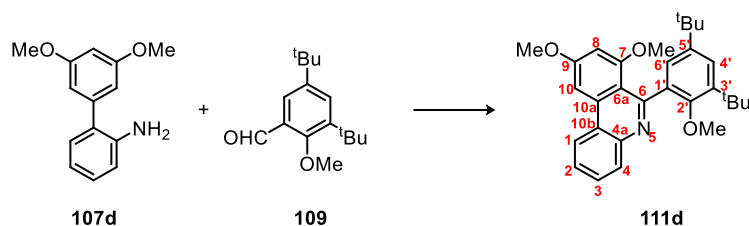
UV/Vis (CHCl₃): λ (log ϵ) = 359 nm (3.76), 319 (4.07), 262 (3.76).

According to GP3 **110c** was isolated in 35% (143 mg, 0.35 mmol) after column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/light petroleum ether, 1:3, $R_f = 0.22$ (**110c**), 0.16, 0.10, 0.05, 0.00) and drying at a Kugelrohr oven for 16 h ($T = 150^\circ\text{C}$, $p = 3.4 \cdot 10^{-2}$ mbar). A second fraction of the column ($R_f = 0.10$) gave phenanthridine **112c**^[266] in 16% yield (34 mg, 0.16 mmol) as off-white solid.

M.p. = 83-84 °C [Lit.: 84-85 °C].^[266]

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 9.18$ ppm (s, 1H), 8.51 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 8.17 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.97 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.92 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 7.79-7.70 (m, 1H), 7.70-7.62 (m, 1H), 7.31 (dd, $J = 8.7, 2.3$ Hz, 1H), 4.05 (s, 3H).

Analytical data are in accordance with those previously reported.^[266]



6-(3,5-Di-*tert*-butyl-2-methoxyphenyl)-7,9-dimethoxyphenanthridine (111d): According to GP2 **111d** was obtained in 84% yield (193 mg, 0.42 mmol) from 115 mg of biaryl **107d** after column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/light petroleum ether, 1:3, *R_f* = 0.54, 0.23 (**111d**), 0.08, 0.00) as colorless solid.

M.p. = 222-223 °C.

Elemental Analysis (%): (C₃₀H₃₅NO₃) Calcd. C 78.74, H 7.71, N 3.06, found C 78.51, H 7.61, N 2.83.

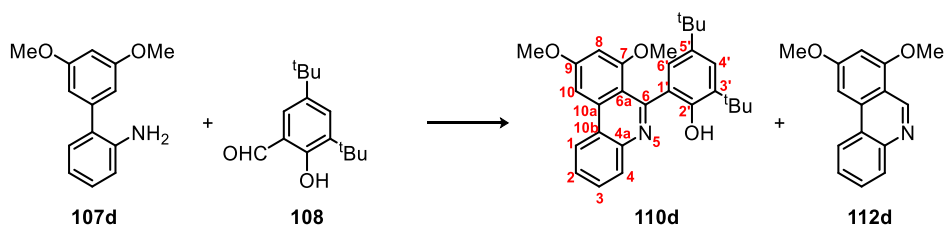
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.50 ppm (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, H-1), 8.19 (bs, 1H, H-4), 7.73 (dd, *J* = 7.4, 7.4 Hz, 1H, H-3), 7.63 (dd, *J* = 7.4 Hz, 1H, H-2), 7.60 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H, H-10), 7.37 (bs, 1H, H-4'), 7.28 (bs, 1H, H-6'), 6.58 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H, H-8), 4.05 (s, 3H, 9-OCH₃), 3.48 (s, 3H, 7-OCH₃), 3.09 (s, 3H, 2'-OCH₃), 1.42 (s, 9H, 3'-C(CH₃)₃), 1.36 (s, 9H, 5'-C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 162.3 ppm (C-9), 159.9 (C-7), 157.9 (C-6), 154.8 (C-2'), 144.8 (C-5'), 144.2 (C-4a), 140.3 (C-3'), 137.9 (C-1'/C10b), 136.9 (C-10a), 128.8 (C-4), 128.8 (C-3), 126.2 (C-2), 124.5 (C-6'), 123.2 (C-1'/C10b), 123.1 (C-4'), 122.4 (C-1), 113.1 (C-6a), 98.9 (C-8), 94.8 (C-10), 60.8 (2'-OCH₃), 55.7 (7-OCH₃), 55.5 (9-OCH₃), 35.2 (3'-C(CH₃)₃), 34.6 (5'-C(CH₃)₃), 31.7 (5'-C(CH₃)₃), 31.0 (3'-C(CH₃)₃).

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 3055 cm⁻¹ (w), 2996 (w), 2953 (m), 2903 (w), 2871 (w), 1611 (s), 1581 (m), 1565 (m), 1463 (m), 1419 (m), 1389 (w), 1360 (m), 1313 (w), 1272 (m), 1234 (s), 1211 (s), 1192 (m), 1167 (w), 1138 (w), 1119 (w), 1106 (w), 1065 (w), 1039 (w), 1023 (m), 1002 (w), 951 (w), 913 (w), 873 (w), 856 (w), 827 (w), 804 (w), 792 (w), 761 (s), 729 (w), 675 (w), 625 (m).

HRMS (EI): [M]⁺: *m/z* calcd. for C₃₀H₃₅NO₃: 457.2617, found: 457.2612.

UV/Vis (CHCl₃): λ (log ε) = 355 nm (3.64), 337 (3.75), 320 (3.91), 312 (3.91), 261 (4.55).



6-(3,5-Di-*tert*-butyl-2-hydroxyphenyl)-7,9-dimethoxyphenanthridine (110d): According to GP2 **110d** was obtained in 76% yield (170 mg, 0.38 mmol) from 115 mg of biaryl **107d** after column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/light petroleum ether, 1:1, *R_f* = 0.67, 0.29 (**110d**), 0.17, 0.06, 0.00) as pale yellow solid.

M.p. = 104-107 °C.

Elemental Analysis (%): (C₂₉H₃₃NO₃) Calcd. C 78.52, H 7.50, N 3.16, found C 78.45, H 7.73, N 2.80.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 11.40 ppm (s, 1H, 2'-OH), 8.44 (d, J = 7.9 Hz, 1H, H-1), 8.03 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H-4), 7.70 (t, J = 7.2 Hz, 1H, C-3), 7.60-7.57 (m, 2H, H-2, H-10), 7.32 (d, J = 2.3 Hz, 1H, H-4'), 7.05 (d, J = 2.4 Hz, 1H, H-6'), 6.66 (d, J = 2.2 Hz, 1H, H-8), 4.07 (s, 3H, 9-OCH₃), 3.47 (s, 3H, 7-OCH₃), 1.56 (s, 9H, 3'-C(CH₃)₃), 1.27 (s, 9H, 5'-C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 162.8 ppm (C-9), 159.6 (C-7), 158.8 (C-6), 152.0 (C-2'), 142.3 (C-4a), 139.3 (C-5'), 138.6 (C-10a), 136.4 (C-3'), 129.4 (C-3), 129.0 (C-4), 127.0 (C-6'), 126.4 (C-2), 125.1 (C-6a), 124.3 (C-4'), 123.0 (C-10b), 122.5 (C-1), 111.3 (C-1'), 99.3 (C-8), 95.3 (C-10), 55.8 (9-OCH₃), 55.5 (7-OCH₃), 35.4 (3'-C(CH₃)₃), 34.3 (5'-C(CH₃)₃), 31.9 (5'-C(CH₃)₃), 30.1 (3'-C(CH₃)₃).

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955 cm⁻¹ (m), 2906 (w), 2868 (w), 1607 (s), 1584 (m), 1563 (s), 1464 (m), 1438 (m), 1419 (w), 1390 (w), 1360 (m), 1310 (w), 1273 (m), 1239 (m), 1209 (s), 1165 (s), 1136 (w), 1108 (w), 1063 (w), 1025 (m), 1001 (w), 944 (w), 888 (w), 858 (w), 831 (m), 757 (s), 678 (w), 656 (w), 642 (w).

HRMS (EI): [M]⁺: m/z calcd. for C₂₉H₃₃NO₃: 443.2455, found: 443.2468; [M-CH₃]⁺: m/z calcd. for C₂₈H₃₀NO₃: 428.2220, found: 428.2232; m/z calcd. for C₂₈H₃₀NO₂ [M-OCH₃]⁺: 412.2271, found: 412.2270.

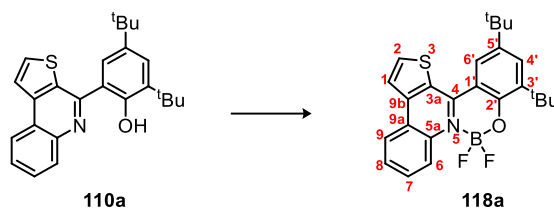
UV/Vis (CHCl₃): λ (log ϵ) = 363 nm (3.87), 328 (4.03), 263 (4.52).

According to GP3 **110d** was isolated in 56% (247 mg, 0.56 mmol) after column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/light petroleum ether, 1:1, R_f = 0.30 (**110d**), 0.22, 0.10, 0.00) and treatment of the isolated fraction with manganese dioxide (stirring with 86 mg (1 mmol) of MnO₂, for 16 h at room temperature in dichloromethane (5 mL), filtration and evaporation of the solvent under reduced pressure). A second fraction of the column was isolated by eluting the column with pure ethyl acetate and afforded 7,9-dimethoxyphenanthridine **112d**^[266] in 15% yield (37 mg, 0.15 mmol) as off-white solid.

M.p. = 139 °C [Lit.: 138-139 °C].^[266]

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 9.56 ppm (s, 1H), 8.44 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 8.15 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.75-7.69 (m, 1H), 7.64-7.59 (m, 1H), 7.45 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 6.64 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 4.02 (s, 6H).

Analytical data are in accordance with those previously reported.^[266]



Complex 118a: According to GP4, **118a** was obtained in 84% yield (93 mg, 0.21 mmol) from ligand **110a** (97 mg, 0.25 mmol) after column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/light petroleum ether, 1:1, $R_f = 0.72$ (**110a**), 0.25 (**118a**), 0.00) as yellow solid.

M.p. = 288-290 °C.

Elemental Analysis (%): (C₂₅H₂₆BF₂NOS) Calcd. C 68.66, H 5.99, N 3.20, found C 68.37, H 5.94, N 2.94.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.91 ppm (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, H-6), 8.30 (d, $J = 8.0$, 1H, H-9), 8.22 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H, H-2), 8.17 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H, H-6'), 8.08 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H, H-1), 7.87-7.81 (m, 1H, H-7), 7.76-7.71 (m, 1H, H-8), 7.67 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H, H-4'), 1.57 (s, 9H, 3'-C(CH₃)₃), 1.42 (s, 9H, 5'-C(CH₃)₃).

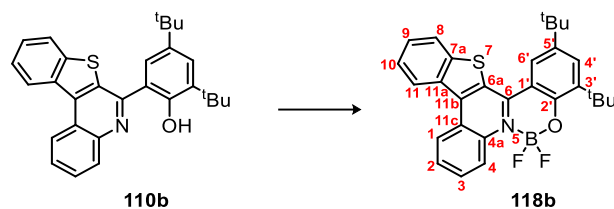
¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 153.3 ppm (t, $J = 3.4$ Hz, C-2'), 151.7 (C-4), 146.1 (C-9b), 142.6 (C-5'), 140.1 (C-3'), 139.0 (C-2), 137.5 (C-5a), 130.3 (C-7), 130.0 (C-4'), 129.7 (C-3a), 127.9 (C-8), 125.4 (t, $J = 8.1$ Hz, C-6), 123.7 (C-9), 123.3 (C-9a), 123.2 (C-6'), 122.4 (C-1), 118.4 (C-1'), 35.6 (5'-C(CH₃)₃), 34.9 (3'-C(CH₃)₃), 31.7 (3'-C(CH₃)₃), 29.8 (5'-C(CH₃)₃).

¹⁹F-NMR (283 MHz, CDCl₃): δ = -140.5 ppm, -140.6.

IR (neat, ATR) $\tilde{\nu}$ = 3002 cm⁻¹ (w), 2962 (m), 2905 (w), 2869 (w), 1611 (w), 1583 (w), 1542 (m), 1511 (m), 1479 (m), 1465 (s), 1416 (w), 1392 (m), 1360 (m), 1288 (m), 1262 (w), 1245 (w), 1219 (w), 1202 (s), 1150 (m), 1097 (w), 1059 (s), 922 (m), 913 (m), 900 (m), 887 (m), 832 (w), 808 (w), 795 (m), 779 (m), 765 (s), 727 (s), 681 (m), 649 (w), 613 (w).

HRMS (ESI): [M-BF₂+2H]⁺: m/z calcd. for C₂₅H₂₈NOS⁺: 390.1886, found: 390.1888; [M-BF₂+H+Na]⁺: m/z calcd. for C₂₅H₂₇NNaOS⁺: 412.1706, found: 412.1708; [M+H]⁺: m/z calcd. for C₂₅H₂₇BF₂NOS⁺: 438.1869, found: 438.1872; [M+Na]⁺: m/z calcd. for C₂₅H₂₆BF₂NNaOS⁺: 460.1688, found: 460.1690; [M+K]⁺: m/z calcd. for C₂₅H₂₆BF₂NKOS⁺: 476.1428, found: 476.1430.

UV/Vis (CHCl₃): λ (log ϵ) = 395 nm (4.02), 359 (4.10), 315 (4.01), 278 (4.24).



Complex 118b: According to GP4, **118b** was obtained in 80% yield (96 mg, 0.20 mmol) from ligand **110b** (110 mg, 0.25 mmol) after column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/light petroleum ether, 1:1, *R_f* = 0.83 (**110b**), 0.50 (**118b**), 0.00) as yellow solid.

M.p. = 316 °C (with dec. >296 °C).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 9.02 ppm (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, H-4), 8.97 (dd, *J* = 8.3, 1.3 Hz, 1H, H-1), 8.94-8.89 (m, 1H, H-11), 8.24 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H, H-6'), 8.13-8.09 (m, 1H, H-8), 7.94-7.88 (m, 1H, H-3), 7.86-7.81 (m, 1H, H-2), 7.75-7.70 (m, 2H, H-9/10), 7.68 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H, H-4'), 1.59 (s, 9H, 3'-C(CH₃)₃).

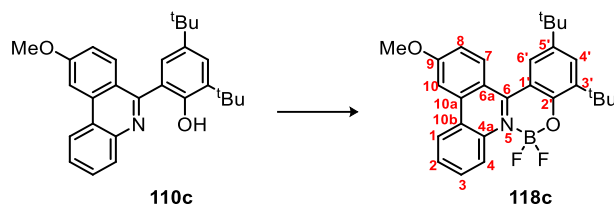
¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 153.3 ppm (t, *J* = 3.4 Hz, C-2'), 151.8 (C-6), 144.6 (C-11a), 142.6 (C-5'), 140.8 (C-11b), 140.3 (C-3'), 138.2 (C-4a), 134.0 (C-7a), 131.0 (C-6a), 130.1 (C-3), 130.0 (C-4'), 129.6 (C-9), 128.3 (C-2), 127.0 (C-11), 126.5 (C-10), 125.8 (t, *J* = 7.8 Hz, C-4), 124.3 (C-11c), 123.3 (2C, C-1, C-8), 123.1 (C-6'), 118.8 (C-1'), 35.6 (3'-C(CH₃)₃), 35.0 (5'-C(CH₃)₃), 31.7 (5'-C(CH₃)₃), 29.8 (3'-C(CH₃)₃).

¹⁹F-NMR (283 MHz, CDCl₃): δ = -140.9 ppm, -141.0.

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 2957 cm⁻¹ (w), 2865 (w), 1578 (w), 1554 (w), 1525 (m), 1505 (s), 1478 (m), 1457 (m), 1442 (m), 1404 (m), 1363 (m), 1286 (m), 1262 (s), 1223 (w), 1197 (m), 1170 (m), 1151 (s), 1119 (m), 1081 (s), 1046 (s), 910 (s), 889 (s), 856 (w), 832 (m), 794 (w), 779 (m), 760 (s), 730 (s), 680 (w), 648 (m), 623 (w).

HRMS (MALDI-TOF, DCTB): [M]⁺: *m/z* calcd. for C₂₉H₂₈BF₂NOS⁺: 487.195, found: 487.164; [M-BF₂+H]⁺: *m/z* calcd. for C₂₉H₂₉NOS⁺: 439.196, found: 439.195.

UV/Vis (CHCl₃): λ (log ϵ) = 417 nm (4.06), 337 (4.16), 286 (4.24), 264 (4.42).



Complex 118c: According to GP4, complex **118c** was obtained in 68% yield (78 mg, 0.17 mmol) from ligand **110c** (103 mg) as yellow solid, as well as 32% of recovered starting material after column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/light petroleum ether, 1:2, *R_f* = 0.39 (**110c**), 0.09 (**118c**), 0.00).

M.p. = 231 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.82 ppm (bd, J = 8.6 Hz, 1H, H-4), 8.50 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H-1), 8.45 (d, J = 9.3 Hz, 1H, H-7), 7.95 (d, J = 2.3 Hz, 1H, H-10), 7.84-7.79 (m, 1H, H-3), 7.71 (m, 1H, H-2), 7.62 (d, J = 2.2 Hz, 1H, H-4'), 7.47 (d, J = 2.2 Hz, 1H, H-6'), 7.32 (dd, J = 9.2, 2.4 Hz, 1H, H-8), 4.12 (s, 3H, 9-OCH₃), 1.58 (s, 9H, 3'-C(CH₃)₃), 1.35 (s, 9H, 5'-C(CH₃)₃).

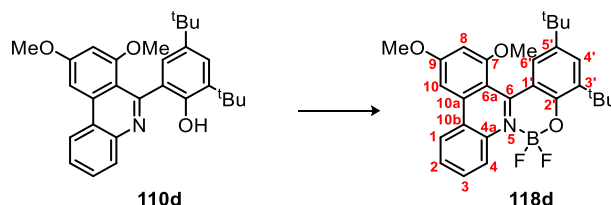
¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 164.3 ppm (C-9), 158.8 (C-6), 153.6 (t, J = 3.3 Hz, C-2'), 141.5 (C-5'), 140.0 (C-3'), 138.3 (C-10a), 136.3 (C-4a), 134.9 (C-7), 130.7 (C-3), 129.1 (C-4'), 127.6 (C-2), 127.3 (C-6'), 125.4 (t, J = 7.3 Hz, C-4), 123.5 (C-10b), 122.4 (C-1), 118.6 (C-1'), 118.1 (C-8), 118.0 (C-6a), 103.8 (C10), 56.1 (9-OCH₃), 35.5 (3'-C(CH₃)₃), 34.7 (5'-C(CH₃)₃), 31.6 (5'-C(CH₃)₃), 29.9 (3'-C(CH₃)₃).

¹⁹F-NMR (283 MHz, CDCl₃): δ = -142.2 ppm.

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953 cm⁻¹ (m), 2907 (w), 2870 (w), 1606 (m), 1561 (m), 1505 (w), 1476 (m) 1460 (m), 1447 (m), 1422 (m), 1395 (s), 1362 (m), 1338 (m), 1294 (m), 1264 (m), 1240 (s), 1218 (m), 1169 (m), 1135 (m), 1111 (m), 1076 (s), 1047 (m), 1027 (m), 924 (m), 892 (s), 845 (w), 787 (m), 761 (s), 735 (w), 707 (w), 687 (w), 671 (w), 651 (w), 625 (w).

HRMS (MALDI-TOF+, DCTB): [M]⁺: m/z calcd. for C₂₉H₃₀BF₂NO₂⁺: 461.233, found 461.243.

UV/Vis (CHCl₃): λ (log ϵ) = 385 nm (3.97), 345 (4.11), 308 (4.24), 296 (4.27), 265 (4.51).



Complex 118d: According to GP4, complex **118d** was obtained from ligand **110d** (111 mg) containing minor impurities after column chromatography (SiO₂, ethyl acetate/light petroleum ether, 1:4, R_f = 0.81, 0.64 (**110d**), 0.14 (**118d**), 0.00). The impurities were removed by solving the isolated fraction in ethyl acetate (2 mL), precipitation with *n*-pentane (5 mL) and washing the filtered solid with small amounts of cold acetonitrile (1 mL), to afford pure **118d** in 32% yield (36 mg, 0.08 mmol) as yellow solid.

Note: Complex 118d shows partial decomposition when heated to $T > 50$ °C (in solid state and solution).

M.p. = 236 °C (dec: >160 °C).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.81 ppm (d, J = 8.5 Hz, 1H, H-4), 8.45 (d, J = 8.3 Hz, 1H, H-1), 7.78 (t, J = 7.7 Hz, 1H, H-3), 7.64 (t, J = 7.4 Hz, 1H, H-2), 7.55 (s, 1H, H-10), 7.47 (s, 1H, H-4'), 7.01 (s, 1H, H-6'), 6.70 (s, 1H, H-8), 4.11 (s, 3H, 9-OCH₃), 3.70 (s, 3H, 7-OCH₃), 1.58 (s, 9H, 3'-C(CH₃)₃), 1.25 (s, 9H, 5'-C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 165.5 ppm (C-9), 160.9 (C-7), 158.7 (C-6), 151.5 (m, C-2'),

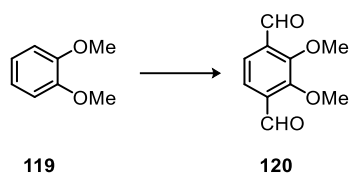
140.5 (C-5'), 139.5 (C-10a/b), 139.0 (C-3'), 136.5 (C-4a), 130.9 (C-3), 128.5 (C-4'), 127.6 (C-6'), 127.2 (C-2), 125.0 (m, C-4), 123.4 (C-10a/b), 122.7 (C-1), 121.9 (C-1'), 109.7 (C-6a), 99.8 (C-8), 95.6 (C-10), 56.0 (9-OCH₃), 55.6 (7-OCH₃), 35.6 (3'-C(CH₃)₃), 34.4 (5'-C(CH₃)₃), 31.7 (5'-C(CH₃)₃), 23.0 (3'-C(CH₃)₃).

¹⁹F-NMR (283 MHz, CDCl₃): δ = -141.7 ppm, -142.0.

IR (neat,ATR): $\tilde{\nu}$ = 2956 cm⁻¹ (w), 2906 (w), 2870 (w), 1607 (s), 1561 (s), 1468 (m), 1451 (m), 1391 (w), 1371 (m), 1362 (m), 1341 (w), 1290 (m), 1260 (m), 1215 (m), 1190 (w), 1164 (m), 1136 (m), 1112 (s), 1090 (s), 1062 (m), 1019 (m), 918 (m), 891 (m), 832 (m), 818 (w), 797 (w), 769 (m), 755 (s), 734 (w), 680 (w), 660 (w).

HRMS (MALDI-TOF+, DCTB): [M]⁺: *m/z* calcd. for C₂₉H₃₂BF₂NO₃⁺: 491.244, found: 491.242.

UV/Vis (CHCl₃): λ (log ϵ) = 399 nm (3.92), 340 (4.14), 300 (4.24), 290 (4.23), 266 (4.42).

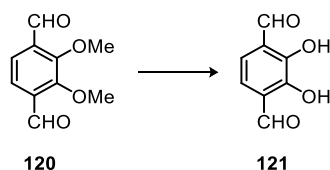


2,3-Dimethoxyterephthalaldehyde (120): Veratrol (**119**) (5.52 g, 40 mmol) and tetramethylethylenediamine (TMEDA; 30 mL, 200 mmol, 5 eq.) were dissolved in dry diethyl ether (140 mL) and *n*-butyllithium (2.5 M, 80 mL, 200 mmol, 5 eq.) was added quickly at 0 °C. The mixture was stirred at reflux temperature for 8 h and was cooled to 0 °C afterwards. Dry DMF (17 mL, 220 mmol, 5.5 eq.) was added and the mixture stirred for 2 h at room temperature. Hydrochloric acid (3 M, 220 mL) was added and the mixture was extracted with ethyl acetate (3 × 200 mL), the combined organic layer was washed with water (350 mL) and brine (350 mL), dried over magnesium sulfate, filtered and the solvent removed on a rotary evaporator. The obtained red oil was purified by column chromatography (CH₂Cl₂, *R_f* = 0.44 (**120**), 0.17, 0.06, 0.00) and the isolated fraction recrystallized from petroleum ether to give **120** in 10% yield (782 mg, 4.03 mmol) as off-white solid.

M.p. = 121 °C [Lit.: 80 °C].^[292b]

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 10.44 ppm (s, 2H), 7.63 (s, 2H), 4.06 (s, 6H).

Analytical data are in accordance with those previously reported.^[292b]



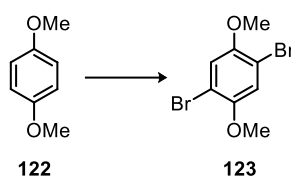
2,3-Dihydroxyterephthalaldehyde (121): 2,3-Dimethoxyterephthalaldehyde (**120**) (777 mg, 4 mmol) was dissolved in dry dichloromethane (8 mL) and boron tribromide (1.9 mL, 20 mmol,

5 eq.) was added at 0 °C. The cooling was removed after full addition and the mixture was stirred at room temperature for 16 h. The obtained solution was poured on ice water (30 mL) and stirred for 1 h. The phases were separated, the aqueous layer was extracted with dichloromethane (2 × 50 mL), the combined organic layer was washed with water (2 × 100 mL) and brine (100 mL), dried over magnesium sulfate, filtered and the solvent was removed on a rotary evaporator. After column chromatography (CH₂Cl₂, *R_f* = 0.52 (**121**), 0.00), **121** was isolated in 69% (460 mg, 2.77 mmol) yield as yellow solid.

M.p. = 145 °C [Lit.: 140-143 °C].^[292d]

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 10.71 ppm (bs, 2H), 10.29 (s, 2H), 7.25 (s, 2H).

Analytical data are in accordance with those previously reported.^[292d]

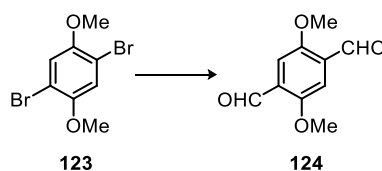


1,4-Dibromo-2,5-dimethoxybenzene (123): According to a procedure of Palmgren *et al.*^[292a] 1,4-dimethoxybenzene **122** (20 g, 145 mmol) was dissolved in glacial acetic acid (40 mL). A solution of bromine (15 mL, 293 mmol, 2.02 eq.) in acetic acid (15 mL) was added dropwise over 1 h while keeping the reaction temperature constant using a water bath. After addition, the mixture was stirred for 2.5 h at room temperature and was cooled to 0 °C afterwards. The suspension was filtered and the solids were washed with chilled methanol (2 × 20 mL). After recrystallization from methanol **123** was obtained in 50% yield (21.6 g, 73.0 mmol) as bright yellow crystalline solid.

M.p. = 145 °C [Lit.: 146 °C].^[292a]

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.10 ppm (s, 2H), 3.84 (s, 6H).

Analytical data are in accordance with those previously reported.^[292a]



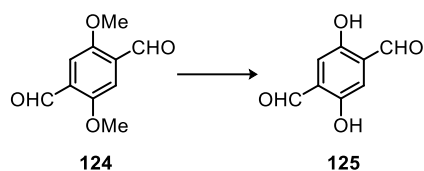
2,5-Dimethoxyterephthalaldehyde (124): According to a slightly modified procedure of Kuhnert *et al.*^[292b] 1,4-dibromo-2,5-dimethoxybenzene (**123**) (10 g, 33.8 mmol) was dissolved in dry THF (386 mL) under argon atmosphere and cooled to -84 °C. *n*-Butyllithium (2.5 M in hexanes, 34 mL, 84.5 mmol, 2.5 eq.) was added dropwise and the mixture stirred for 1 h. The obtained slurry was allowed to warm up to room temperature and was again cooled to -84 °C. Dry DMF (28.5 mL, 372 mL, 11 eq.) was added and the mixture warmed up to room temperature after keeping the temperature 15 min at -84 °C. Hydrochloric acid (3 M, 125 mL) was added and the mixture stirred

for 15 min. The obtained yellow suspension was filtered to give **124** in 42% (2.81 g, 14.5 mmol) as yellow solid. A precipitate that appeared from the mother liquor was filtered to give another 14% (900 mg, 4.63 mmol) of **124** and the overall yield was 56% (3.71 g, 19.1 mmol).

M.p. = 211 °C [Lit.: 193-195 °C].^[292b]

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 10.48 ppm (s, 2H), 7.44 (s, 2H), 3.93 (s, 6H).

Analytical data are in accordance with those previously reported.^[292b]

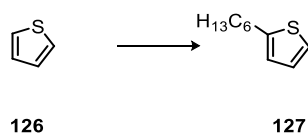


2,5-Dihydroxyterephthalaldehyde (125): According to a slightly modified procedure of Kretz *et al.*^[292c] 2,5-dimethoxyterephthalaldehyde (**124**) (1.94 g, 10 mmol) was suspended in acetic acid (95 mL) and aqueous hydrobromic acid (48%, 80 mL) and stirred under reflux for 22 h. After cooling to room temperature the mixture was poured on water (100 mL) and extracted with chloroform (4 × 50 mL). The combined organic layer was dried over magnesium sulfate, filtered and the solvent was removed under reduced pressure to give **125** in 22% (357 mg, 2.15 mmol). The dark brown solid that appeared from the water layer was filtered and the solids washed with chloroform until the washing solution was almost colorless (~ 5 L were needed). The chloroform was removed under reduced pressure to give another 61% (1.02 g, 6.14 mmol). Overall **125** was obtained in 83% (1.38 g, 8.3 mmol) yield as yellow solid.

M.p. = 249 °C (dec.) [Lit.: 257-260 °C].^[413]

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 10.30 ppm (s, 2H), 7.22 (s, 2H).

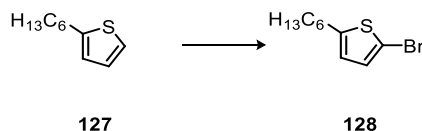
Analytical data are in accordance with those previously reported.^[292c,413]



2-Hexylthiophene (127): Thiophene (**126**) (12.6 g, 150 mmol) in dry THF (125 mL) was cooled to -84 °C under argon atmosphere. *n*-BuLi (1.6 M in hexanes) (98 mL, 157 mmol) was added within 2 min. After addition, the mixture was stirred for 90 min at 0 °C. Upon cooling to -40 °C, 1-bromohexane (22 mL, 157 mmol) was added quickly, the cooling was removed and the mixture was stirred for 18 h at room temperature. Water (400 mL) was added and the residual solution extracted with ethyl acetate (3 × 300 mL), the combined organic layer was washed with water (2 × 400 mL) and brine (400 mL), dried over magnesium sulfate, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The light yellow solution was distilled ($p = 7.1 \cdot 10^{-1}$ mbar, $T = 52$ °C) to give 2-hexylthiophene (**127**) in 78% yield (19.7 g, 117 mmol) as colorless oil.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.11 ppm (dd, 1H, J = 5.1, 1.2 Hz), 6.92 (dd, 1H, J = 5.1, 3.4 Hz), 6.78 (dd, 1H, J = 3.4, 1.0 Hz), 2.83 (t, 2H, J = 8.0 Hz), 1.73-1.63 (m, 2H), 1.42-1.28 (m, 6H), 0.90 (t, 3H, J = 6.8 Hz).

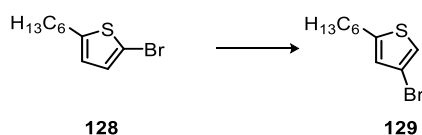
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 146.0 ppm, 126.8, 124.0, 122.8, 31.9, 31.7, 30.1, 29.0, 22.7, 14.2. Analytical data are in accordance with those previously reported.^[293a]



2-Bromo-5-hexylthiophene (128): By a slightly modified procedure of Ziesel et al.^[293b] 2-hexylthiophene (**127**) (16.8 g, 100 mmol) was dissolved in DMF (120 mL) and stirred at 0 °C. A solution of NBS (18.7 g, 105 mmol, 1.05 eq.) in DMF (120 mL) was added dropwise over 30 min. After complete addition, the mixture was stirred for 3 h at 0 °C. Water (300 mL) was added, the crude mixture was extracted with ethyl acetate (3 \times 200 mL) and the combined organic layer was washed with brine (400 mL), dried over magnesium sulfate, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The crude yellow oil was distilled (p = $8.3 \cdot 10^{-1}$ mbar, T = 84 °C) to give 2-bromo-5-hexylthiophene (**128**) in 88% yield (21.8 g, 88 mmol) as colorless oil.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 6.84 ppm (d, 1H, J = 3.6 Hz), 6.53 (d, 1H, J = 3.6 Hz), 2.74 (t, 2H, J = 7.6 Hz), 1.68-1.58 (m, 2H), 1.40-1.27 (m, 6H), 0.89 (t, 3H, J = 6.8 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 147.8 ppm, 129.5, 124.5, 108.7, 31.7, 31.6, 30.5, 28.8, 22.7, 14.2. Analytical data are in accordance with those previously reported.^[293b]

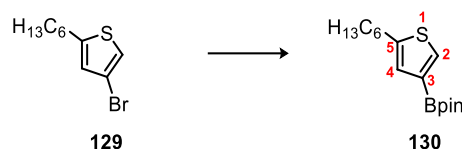


3-Bromo-5-hexylthiophene (129): According to a method of Perepichka et al.^[293c] dry diisopropylamin (12 mL, 85 mmol, 1.7 eq.) in dry THF (500 mL) was cooled to 0 °C under argon atmosphere. *n*-BuLi (2.5 M in hexanes) (24 mL, 60 mmol, 1.2 eq) was added dropwise and the mixture was stirred for 30 min upon addition. 2-Bromo-5-hexylthiophene (**128**) (12.4 g, 50 mmol) in dry THF (125 mL) was added by a dropping funnel over 30 min, the cooling was removed after complete addition and the mixture was stirred 17 h at room temperature. After addition of water (500 mL), the mixture was extracted with dichloromethane (3 \times 350 mL), the combined organic phase was washed with water (600 mL) and brine (600 mL), dried over magnesium sulfate, filtered and the solvents was removed on a rotary evaporator. The crude suspension was filtered through a pad of silica with petroleum ether and the solvent removed under reduced pressure to give crude **129** as brown liquid. Pure **129** was obtained by distillation (p = $1.4 \cdot 10^{-1}$ mbar, T = 64 °C) in 84% yield (10.3 g, 42 mmol) as colorless oil.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.00 ppm (d, 1H, J = 1.4 Hz), 6.70 (d, 1H, 1.2 Hz), 2.77 (t, 3H, J = 8.0 Hz), 1.70-1.60 (m, 2H), 1.41-1.28 (m, 6H), 0.89 (t, 3H, J = 6.7 Hz).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 147.2 ppm, 126.7, 120.1, 108.9, 31.5, 31.3, 30.1, 28.7, 22.6, 14.1.

Analytical data are in accordance with those previously reported.^[293c]



2-(5-Hexylthiophen-3-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (130): (Note: To avoid isomerization it is necessary to control the temperature by an inside thermometer.) 3-Bromo-5-hexylthiophene (**129**) (2.47 g, 10 mmol) and isopropoxyboronic acid pinacol ester (2.2 mL, 11 mmol, 1.1 eq.) were stirred in dry THF (40 mL) at -84 °C under argon atmosphere. *n*-BuLi (2.5 M in hexanes) (4.4 mL, 11 mmol, 1.1 eq.) was added dropwise over 20 min keeping the temperature of the reaction mixture under -78 °C. After addition, the mixture was stirred for 1 h at -84 °C, the cooling was removed and the solution was allowed to warm up to room temperature. After addition of water (100 mL), the mixture was extracted with diethyl ether (3 × 75 mL), the organic layer was washed with water (150 mL) and brine (150 mL), dried over magnesium sulfate, filtered and the solvent was evaporated. After purification by subsequent distillation ($p = 7.2 \cdot 10^{-1}$ mbar, $T = 131$ °C), **130** was isolated in 51% (1.50 g, 5.10 mmol) as colorless oil.

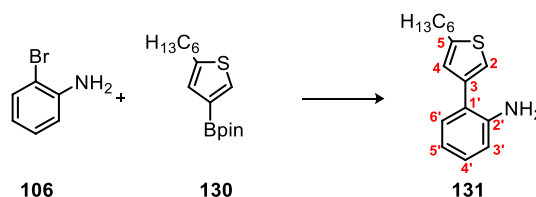
Elemental Analysis (%): (C₁₆H₂₇BO₂S) Calcd. C 65.31, H 9.25, found C 65.44, H 9.26.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.70 ppm (d, J = 1.0 Hz, 1H, H-2), 7.06 (d, J = 0.7 Hz, 1H, H-4), 2.81 (t, J = 7.6 Hz, 2H, Hexyl-H-1), 1.67 (dt, J = 15.3, 7.6 Hz, 3H, Hexyl-H-2), 1.38-1.34 (m, 2H, Hexyl-H-3), 1.32 (s, 12H, 3-Bpin-H), 1.30-1.27 (m, 4H, Hexyl-H-4/5), 0.88 (t, J = 6.9 Hz, 3H, Hexyl-H-6).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 146.3 ppm (C-2), 134.6 (C-4), 131.4 (bs, C-3), 128.9 (C-5), 83.7 (Bpin-C_{quart}), 31.8 (Hexyl-C-2), 31.7 (Hexyl-C-4/5), 29.8 (Hexyl-C-1), 28.9 (Hexyl-C-3), 25.0 (Bpin-CH₃), 22.7 (Hexyl-C-4/5), 14.2 (Hexyl-C-6).

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 2978 cm⁻¹ (m), 2957 (m), 2929 (s), 2859 (m), 1780 (w), 1695 (w), 1544 (m), 1462 (s), 1379 (m), 1307 (s), 1268 (m), 1213 (w), 1144 (s), 1112 (w), 1079 (w), 1003 (w), 967 (m), 914 (w), 858 (m), 767 (w), 745 (w), 703 (w), 686 (m).

HRMS (ESI-, MeOH): [M+OMe]⁻: m/z calcd. for C₁₇H₃₀BO₃S⁻: 325.2014; found: 325.2013, [M+OH]⁻: m/z calcd. for C₁₆H₂₈BO₃S⁻: 311.1858, found: 311.1857.



2-(5-Hexylthiophen-3-yl)aniline (131): According to GP1 2-bromoaniline (**106**) (860 mg, 5.00 mmol), boronic ester **130** (1.77 g, 6.00 mmol), Pd₂dba₃ (46 mg, 0.050 mmol) and HPtBu₃BF₄ (58 mg, 0.200 mmol) were reacted in THF (11 mL) and potassium carbonate solution (1 M) (11 mL) for 16 h. After workup and column chromatography (SiO₂, petroleum ether/dichloromethane, 2:1, *R_f* = 0.83, 0.23 (**131**), 0.15, 0.00) **131** was isolated in 91% (1.18 g, 4.55 mmol) as brown oil.

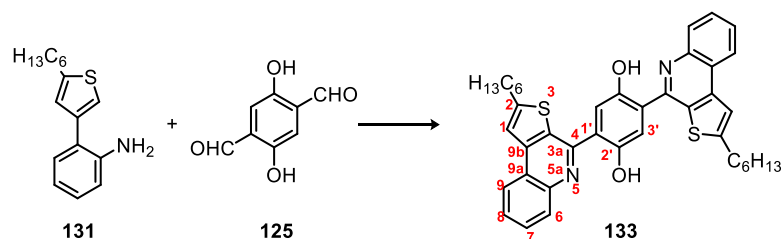
Elemental Analysis (%): (C₁₆H₂₁NS) Calcd. C 74.08, H 8.16, N 5.40, found C 74.20, H 8.20, N 5.48.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.20 ppm (dd, *J* = 7.6, 1.6 Hz, 1H, H-6'), 7.13 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H, H-2), 7.12 (td, *J* = 7.9, 1.7 Hz, 1H, H-5'), 6.95 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H, H-4), 6.79 (td, *J* = 7.4, 1.2 Hz, 1H, H-4'), 6.75 (dd, *J* = 7.9, 0.9 Hz, 1H, H-3'), 3.78 (s, 2H, NH₂), 2.85 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H, Hexyl-H-1), 1.73 (dt, *J* = 15.4, 7.5 Hz, 2H, Hexyl-H-2), 1.48-1.36 (m, 2H, Hexyl-H-3), 1.37-1.25 (m, 4H, Hexyl-H-4,5), 0.92 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, Hexyl-H-6).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 146.7 ppm (C-5), 144.0 (C-2'), 139.5 (C-3), 130.2 (C-6'), 128.4 (C-5'), 125.5 (C-4), 123.2 (C-1'), 120.1 (C-2), 118.6 (C-4'), 115.8 (C-3'), 31.8 (Hexyl-C-2), 31.7 (Hexyl-C-4/5), 30.3 (Hexyl-C-1), 29.0 (Hexyl-C-4/5), 22.7 (Hexyl-C-3), 14.2 (Hexyl-C-6).

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 3450 cm⁻¹ (w), 3366 (w), 3058 (w), 3026 (w), 2955 (m), 2927 (s), 2854 (m), 1614 (s), 1578 (w), 1547 (w), 1497 (m), 1459 (m), 1377 (w), 1362 (w), 1297 (m), 1255 (w), 1193 (w), 1157 (w), 1048 (w), 934 (w), 894 (w), 840 (w), 747 (s), 656 (w).

HRMS (EI⁺): [M]⁺: *m/z* calcd. for C₁₆H₂₁NS⁺: 259.1389, found: 259.1404.



Ligand (133): According to GP5, ligand **133** was synthesized from dialdehyde **125** (49.8 mg, 0.3 mL) and 2-(5-hexylthiophen-3-yl)aniline (**131**) (155.6 mg, 0.6 mmol) in toluene/TFA (9:1, 3 mL) and isolated by column chromatography (CH₂Cl₂/light petroleum ether, 1:1, *R_f* = 0.65, 0.53 (**133**), 0.19, 0.00.) in 60% yield (116 mg, 0.18 mmol) as orange solid.

M.p. = 240 °C (dec.).

Elemental Analysis (%): (C₄₀H₄₀N₂O₂S₂·1/2 H₂O) Calcd. C 73.47, H 6.32, N 4.28, found C 73.76, H 6.27, N 4.25.

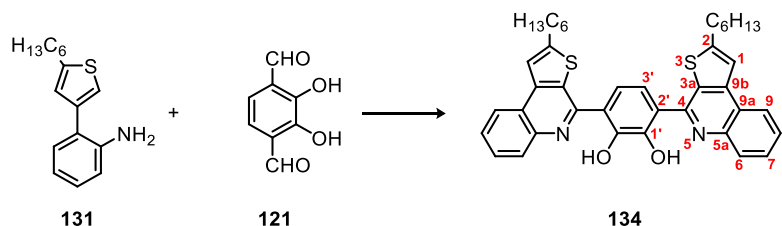
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 55 °C): δ = 8.27 ppm (d, *J* = 7.2 Hz, 2H, H-9), 8.21 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H, H-6), 8.17 (bs, 2H, H-3'), 7.78 (s, 1H, H-1), 7.74 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, H-7), 7.65 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, H-8), 3.12 (t, *J* = 7.4 Hz, 4H, Hexyl-H-1), 1.93-1.89 (m, 4H, Hexyl-H-2), 1.51-1.47 (m, 4H, Hexyl-H-3), 1.42-1.35 (m, 8H, Hexyl-H-4,5), 0.93 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H, Hexyl-H-6).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, 55 °C): δ = 155.6 ppm (C-2), 152.2 (C-4), 145.2 (C-3a), 141.9 (C-5a), 129.4 (C-9b), 129.0 (C-7), 128.1 (C-6), 127.2 (C-8), 123.6 (C-9), 123.3 (C-9a), 118.9 (C-1), 31.7 (Hexyl-C-4/5), 31.5 (Hexyl-C-2), 31.1 (Hexyl-C-1), 29.0 (Hexyl-C-3), 22.7 (Hexyl-C-4/5), 14.1 (Hexyl-C-6).

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 2947 cm⁻¹ (m), 2927 (m), 2850 (w), 1614 (w), 1566 (w), 1546 (s), 1525 (m), 1484 (s), 1458 (s), 1418 (m), 1383 (s), 1361 (s), 1306 (m), 1269 (m), 1252 (m), 1239 (m), 1217 (s), 1185 (m), 1164 (w), 1127 (m), 1077 (w), 967 (s), 946 (w), 903 (w), 878 (m), 846 (s), 819 (s), 789 (m), 773 (m), 756 (s), 740 (s), 661 (w), 641 (w), 618 (w), 607 (w).

HRMS (MALDI-TOF+, DCTB): [M]⁺: *m/z* calcd. for C₄₀H₄₀N₂O₂S₂⁺: 644.253, found: 644.258.

UV/Vis (CHCl₃): λ (log ε) = 424 nm (4.25), 332 (4.49), 301 (4.60).



Ligand (134): According to GP5, ligand **134** was synthesized from dialdehyde **121** (49.8 mg, 0.3 mL) and 2-(5-hexylthiophen-3-yl)aniline (**131**) (155.6 mg, 0.6 mmol) in toluene/TFA (9:1, 3 mL) and isolated by recrystallization from ethanol/chloroform in 56% yield (110 mg, 0.17 mmol) as orange solid.

M.p. = 198 °C.

Elemental Analysis (%): (C₄₀H₄₀N₂O₂S₂) Calcd. C 74.50, H 6.25, N 4.34, found C 74.23, H 6.31, N 4.06.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 15.51 (s, 1H, OH), 8.13 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H-9), 8.08 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H-6), 7.90 (s, 2H, H-3'), 7.67 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, H-7), 7.59 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, H-8), 7.57 (s, 2H, H-1), 2.98 (t, *J* = 7.7 Hz, 4H, Hexyl-H-1), 1.82 (dt, *J* = 15.4, 7.8 Hz, 4H, Hexyl-H-2), 1.47-1.39 (m, 4H, Hexyl-H-3), 1.38-1.28 (m, 8H, Hexyl-H-4,5), 0.90 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H, Hexyl-H-6).

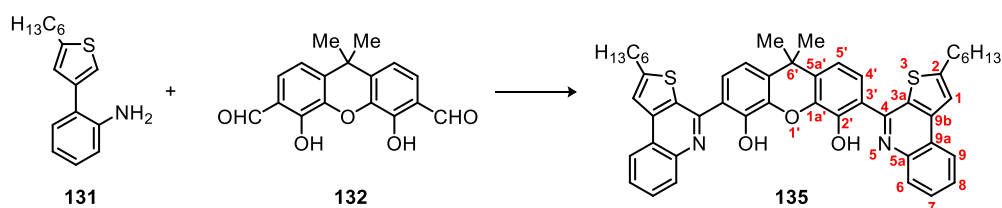
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 154.0 ppm (C-2), 152.6 (C-1'/4), 151.3 (C-1''/4), 144.6 (C-3a), 141.4 (C-5a), 128.8 (C-7), 128.5 (C-9a/9b), 127.8 (C-6), 126.8 (C-8), 123.3 (C-9), 122.9 (C-9a/9b), 120.5 (C-2'), 118.5 (C-1), 117.3 (C-3'), 31.7 (Hexyl-C-4/5), 31.4 (Hexyl-C-2), 30.9 (Hexyl-C-1),

29.1 (Hexyl-C-3), 22.7 (Hexyl-C-4/5), 14.3 (Hexyl-C-6).

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 3052 cm⁻¹ (w), 2925 (m), 2853 (m), 1721 (w), 1612 (w), 1549 (m), 1513 (m), 1488 (s), 1468 (m), 1452 (m), 1413 (s), 1347 (s), 1280 (m), 1234 (m), 1184 (w), 1163 (w), 1134 (m), 1072 (w), 1013 (w), 943 (w), 903 (m), 884 (s), 830 (s), 796 (m), 783 (m), 757 (s), 713 (m), 665 (m), 642 (m).

HRMS (MALDI-TOF+, DCTB): [M+H]⁺: *m/z* calcd. for C₄₀H₄₁N₂O₂S₂⁺: 645.260, found: 645.245.

UV/Vis (CHCl₃): λ (log ϵ) = 375 nm (4.51), 322 (4.40).



Ligand (135): According to GP5, ligand **135** was synthesized from dialdehyde **132** (59.6 mg, 0.2 mL) and 2-(5-hexylthiophen-3-yl)aniline (**131**) (103.8 mg, 0.4 mmol) in toluene/TFA (9:1, 2 mL) and isolated by column chromatography (CH₂Cl₂/ethyl acetate, 10:1, *R_f* = 0.86, 0.75, 0.30, 0.00 (**135**)) by flushing the column with ethyl acetate after all impurities were removed in 31% (48.9 mg, 0.063 mmol) yield as yellow solid.

M.p. = 194 °C.

Elemental Analysis (%): (C₄₉H₄₈N₂O₃S₂·1/2 H₂O) Calcd. C 74.87, H 6.28, N 3.56, found C 74.92, H 6.35, N 3.37.

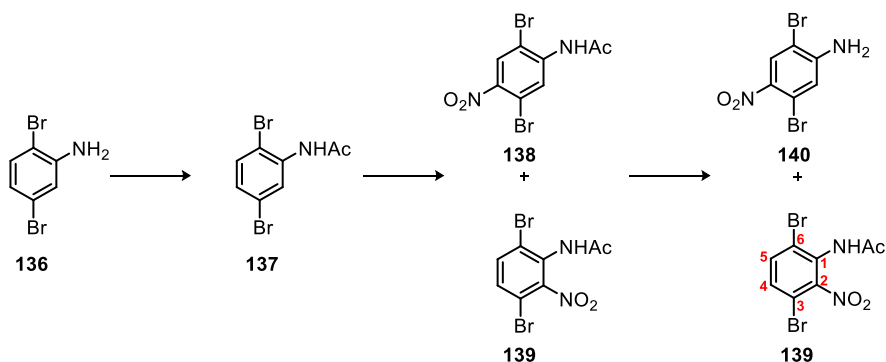
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 16.22 ppm (s, 2H, OH), 8.49 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, H-9), 8.44-8.39 (m, *J* = 9.4 Hz, 4H, H-4⁷/6), 8.02 (s, 2H, H-1), 7.98 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, H-7), 7.89 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H, H-8), 7.40 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H-5⁷), 3.37 (t, *J* = 7.6 Hz, 4H, Hexyl-H-1), 2.16 (dt, *J* = 15.3, 7.7 Hz, 4H, Hexyl-H-2), 2.09 (s, 6H, Xanthene-Methyl-H), 1.80-1.72 (m, 4H, Hexyl-H-3), 1.70-1.62 (m, 8H, Hexyl-H-4,5), 1.21 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H, Hexyl-H-6).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 154.8 ppm (C-2), 152.9 (C-2⁷), 150.4 (C-3a), 144.8 (C-4), 141.5 (C-5a), 140.6 (C-1a), 132.4 (C-5a⁷), 128.9 (C-7), 128.3 (C-9b), 127.7 (C-6), 126.7 (C-8), 123.3 (C-9), 122.8 (C-9a), 122.2 (C-4⁷), 118.8 (C-1), 118.0 (C-3⁷), 114.4 (C-5⁷), 34.9 (Xanthene-C_{quart}), 31.9 (Xanthene-C_{Methyl}), 31.7 (Hexyl-C-4/5), 31.4 (Hexyl-C-2), 30.9 (Hexyl-C-1), 29.0 (Hexyl-C-3), 22.7 (Hexyl-C-4/5), 14.2 (Hexyl-C-6).

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 3058 cm⁻¹ (w), 2925 (m), 2855 (w), 1614 (w), 1572 (w), 1548 (m), 1488 (m), 1452 (m), 1421 (s), 1409 (s), 1359 (s), 1325 (m), 1242 (s), 1217 (s), 1165 (w), 1134 (w), 1067 (w), 1040 (w), 1020 (w), 996 (w), 945 (w), 916 (s), 860 (w), 826 (m), 791 (m), 756 (s), 726 (w), 707 (m), 652 (w), 629 (m), 604 (w).

HRMS (MALDI-TOF+, DCTB): $[M+H]^+$: m/z calcd. for $C_{49}H_{49}N_2O_3S_2^+$: 777.318, found: 777.298; $[M+Na]^+$: m/z calcd. for $C_{49}H_{48}N_2O_3S_2Na^+$: 799.300, found: 799.280; $[M+K]^+$: m/z calcd. for $C_{49}H_{48}N_2O_3S_2K^+$: 815.274, found: 815.257.

UV/Vis (CHCl₃): λ (log ϵ) = 353 nm (4.41), 304 (4.57).



***N*-(2,5-Dibromophenyl)acetamide (137):**^[296b] In two similar reactions, 2,5-dibromophenylamine **136** (3 g, 12 mmol) was dissolved in acetic anhydride (20 mL), 5–7 drops of conc. sulfuric acid were added and the mixture was stirred for 1 h at room temperature. The obtained suspensions were combined, poured on water (200 mL) and filtered through a frit funnel. The obtained crude colorless solid of **137** showed no impurities in ¹H-NMR and was used without further drying (9.61 g; yield was > 100% due to residual water).

***N*-(2,5-dibromo-4-nitrophenyl)acetamide (138):**^[296b] Crude *N*-(2,5-dibromophenyl)acetamide was added to fuming nitric acid (20 mL) in small portions over 15 min at 0 °C. After addition, the mixture was stirred another 10 min at 0 °C. The mixture was poured on ice water (500 mL), the precipitate was filtered and washed with water (5 × 100 mL) to give *N*-(2,5-dibromo-4-nitrophenyl)acetamide (**138**) and *N*-(3,6-dibromo-2-nitrophenyl)acetamide (**139**) as inseparable mixture.

2,5-Dibromo-4-nitroaniline (140):^[296b] The crude mixture of *N*-(2,5-dibromo-4-nitrophenyl)acetamide (**138**) and *N*-(3,6-dibromo-2-nitrophenyl)acetamide (**139**) was dissolved in dichloromethane (150 mL) and methanol (150 mL), and potassium carbonate (15 g) was added. The suspension was stirred for 3 h at room temperature and the solvent was removed under reduced pressure. The residual solid was suspended in water (250 mL) and extracted with ethyl acetate (3 × 250 mL). The combined organic layer was dried over sodium sulfate, filtered and the solvent removed under reduced pressure. The crude was purified by column chromatography (SiO₂, petroleum ether/ethyl acetate 3:1; R_f = 0.33 (**140**), 0.15 (**139**), 0.08, 0.00. To give 2,5-dibromo-4-nitroaniline (**140**) in 52% yield over three steps (3.72 g, 12.6 mmol) as a first fraction with R_f = 0.33 as colorless solid.

M.p. = 174 °C [Lit.: 182 °C].^[414]

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.25 ppm (s, 2H), 7.03 (s, 2H), 4.74 (s, 4H).

Analytical data are in accordance with those previously reported.^[296b,414]

A second fraction ($R_f = 0.15$) afforded *N*-(3,6-dibromo-2-nitrophenyl)acetamide (**139**) after recrystallisation from ethyl acetate and ethanol in 14% yield (1.18 g, 3.49 mmol) as yellow solid.

M.p. = 230 °C.

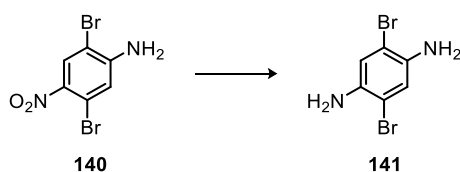
Elemental Analysis (%): (C₈H₆Br₂N₂O₃) Calcd. C 28.43, H 1.79, N 8.29, found C 28.48, H 1.89, N 8.29.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 10.22 ppm (s, 1H, NH), 7.93 (d, 1H, $J = 8.8$ Hz, H-5), 7.80 (d, 1H, $J = 8.8$ Hz, H-4), 2.01 (s, 3H, NHCH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 169.0 ppm (Amide-C=O), 150.3 (C-2), 135.8 (C-5), 133.5 (C-4), 131.0 (C-1), 124.2 (C-6), 111.6 (C-3), 22.3 (Amide-CH₃).

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 3280 cm⁻¹ (w), 3076 (w), 1777 (w), 1681 (s), 1558 (m), 1537 (s), 1503 (s), 1442 (w), 1407 (w), 1360 (s), 1271 (m), 1255 (m), 1234 (m), 1187 (w), 1136 (w), 1108 (m), 1008 (w), 903 (w), 872 (w), 820 (s), 760 (m), 734 (m), 674 (m), 642 (m).

HRMS (DART+): [M+H]⁺: m/z calcd. for C₈H₇Br₂N₂O₃⁺: 336.8818, found: 336.8827; 353.90927 [M+NH₄]⁺ (calcd. for C₈H₁₀Br₂N₃O₃: 353.90834), 672.75804 [2M+H]⁺ (calcd. for C₁₆H₁₃Br₄N₄O₆: 672.75631), 689.78472 [2M+NH₄]⁺ (calcd. for C₁₆H₁₄Br₄N₅O₆: 689.78286).

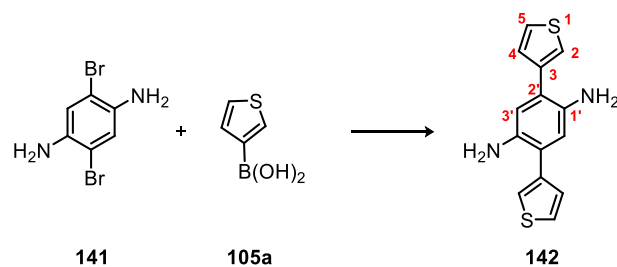


2,5-Dibromo-1,4-diaminobenzene (141): A suspension of 2,5-dibromo-4-nitroaniline (**140**) (4.40 g, 14.9 mmol) in ethanol (30 mL) was added over 15 min to a solution of tin chloride dihydrate (13.4 g, 59.6 mmol, 4 eq.) in concentrated hydrochloric acid (30 mL). After addition, the suspension was stirred for 15 min at room temperature, followed by 30 min at reflux and another 1.5 h at room temperature. The obtained suspension was filtered through a frit funnel. The solids were suspended in sodium hydroxide solution (50%, 200 mL) and stirred for 15 min. After filtration the solids were washed with sodium hydroxide solution (2 M, 2 × 50 mL) and water (3 × 50 mL) and dried under a stream of air to give **141** in 86% (3.43 g, 129 mmol) as colorless solid.

M.p. = 188 °C [Lit.: 187-188 °C].^[414]

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.91 ppm (s, 2H), 3.69 (s, 4H).

Analytical data are in accordance with those previously reported.^[296a,414]



2,5-Di(thiophen-3-yl)benzene-1,4-diamine (142): 2,5-Dibromo-1,4-phenylenediamine^[296a,414] (**141**) (53 mg, 0.2 mmol) and 3-thienylboronic acid (**105a**) (77 mg, 0.6 mmol, 3 eq.) were dissolved in degassed THF (1 mL) and aqueous potassium carbonate solution (1 M, 1 mL) under argon atmosphere. Solid Pd₂dba₃ (3.7 mg, 0.004 mmol) and HP*t*Bu₃BF₄ (4.6 mg, 0.016 mmol) were added and the mixture was stirred at 80 °C for 16 h. After cooling to room temperature, the yellow solution was diluted with ethyl acetate (3 mL), the phases were separated and the organic phase was washed with sat. ammonium chloride solution (2 mL), water (2 mL) and brine (2 mL), and dried over sodium sulfate. The solvent was removed at reduced pressure and the residue purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂, *R_f* = 0.60, 0.45, 0.24 (**142**), 0.00) to give **142** in 91% (50 mg, 0.018 mmol) as off-white solid

M.p. = 174 °C.

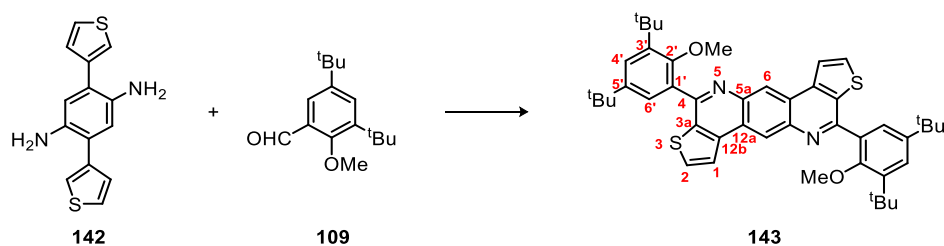
Elemental Analysis (%): (C₁₄H₁₂N₂S₂·1/2 H₂O) Calcd. C 59.76, H 4.66, N 9.96, found C 59.73, H 4.49, N 10.09.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.42-7.40 ppm (m, 4H, H-2, H-5), 7.29 (dd, 2H, *J* = 4.7, 1.4 Hz, H-4), 6.71 (s, 2 H, H-3'), 3.53 (s, 4 H, NH₂).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 139.8 ppm (C-3), 136.3 (C-1'), 128.5 (C-4), 126.1 (C-5), 123.6 (C-2'), 122.7 (C-2), 118.1 (C-3').

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 3405 cm⁻¹ (m), 3330 (m), 3110 (w), 1743 (w), 1611 (m), 1539 (w), 1499 (m), 1437 (m), 1402 (w), 1360 (m), 1301 (m), 1254 (m), 1222 (m), 1214 (m), 1182 (m), 1167 (w), 1075 (m), 897 (m), 873 (m), 860 (s), 831 (m), 796 (m), 774 (s), 707 (m), 682 (w), 636 (m), 619 (m).

HRMS (EI+) (%): *m/z* = 274.03997 (9), 273.04523 (17), 272.04291 (100) [M]⁺ (calcd. for C₁₄H₁₂N₂S₂: 272.04364), 271.03478 (6), 227.06239 (7) [M-CHS]⁺ (calcd. for C₁₃H₁₁N₂S: 227.06375).



Compound 143: Phenylenediamine **142** (136 mg, 0.5 mmol) and salicylaldehyde **109** (372 mg, 1.5 mmol, 3.0 equiv.) were dissolved in toluene (4.5 mL) and stirred for 30 min at room

temperature. TFA (0.5 mL) was added and the mixture was evacuated and flushed with oxygen five times. The mixture was sealed under oxygen atmosphere and stirred for 3 h at 100 °C. After cooling to room temperature, the mixture was poured on saturated sodium bicarbonate solution (40 mL) and extracted with dichloromethane (3 × 50 mL). The combined organic layer was washed with saturated sodium bicarbonate solution (80 mL), water (2 × 80 mL) and brine (80 mL), dried over sodium sulfate, filtered and the solvent removed under reduced pressure. The obtained orange solid was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/light petroleum ether, 1:2 to 1:1, *R_f* = 0.31, 0.27 (**143**), 0.08, 0.00) to give **143** as beige solid in 76% yield (277 mg, 0.38 mmol) after drying at a Kugelrohr oven for 3 h (*T* = 120 °C, *p* = 1.5 · 10⁻¹ mbar).

M.p. = 365 °C.

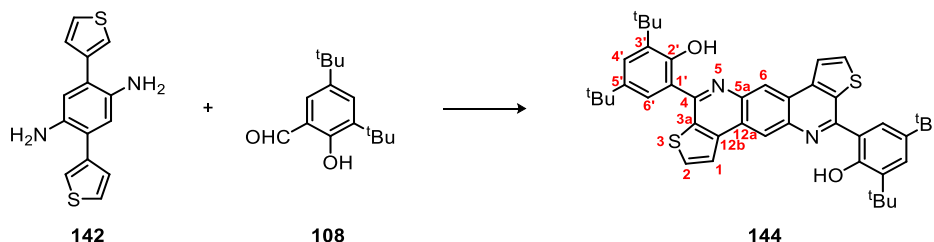
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 9.32 ppm (s, 2H, H-6), 8.21 (d, *J* = 5.1 Hz, 2H, H-1), 7.93 (d, *J* = 5.1 Hz, 2H, H-2), 7.54 (d, *J* = 4.7 Hz, 4H, H-4', H-6'), 3.29 (s, 6H, 2'-OCH₃), 1.51 (s, 18H, 3'-C(CH₃)₃), 1.38 (s, 18H, 5'-C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 156.3 ppm (C-4), 155.7 (C-2'), 145.7 (C-5'), 142.9 (C-5a), 142.4 (C-3'), 141.9 (C-12b), 133.9 (C-3a), 132.7 (C-2), 132.3 (C-1'), 126.3 (C-4'/6'), 125.6 (C-4'/6'), 124.2 (C-12a), 123.9 (C-6), 122.3 (C-1), 61.6 (2'-OCH₃), 35.5 (3'-C(CH₃)₃), 34.9 (5'-C(CH₃)₃), 31.7 (5'-C(CH₃)₃), 30.9 (3'-C(CH₃)₃).

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 3071 cm⁻¹ (w), 2961 (m), 2951 (m), 2868 (w), 1738 (w), 1600 (w), 1564 (w), 1510 (w), 1475 (m), 1444 (w), 1425 (m), 1392 (w), 1360 (s), 1326 (w), 1283 (m), 1258 (w), 1232 (s), 1203 (m), 1164 (w), 1139 (w), 1112 (w), 1092 (w), 997 (s), 920 (w), 910 (w), 898 (w), 884 (m), 877 (m), 858 (m), 822 (w), 802 (w), 765 (m), 759 (w), 733 (m), 710 (s), 685 (w), 666 (w), 652 (w), 617 (w).

HRMS (MALDI-TOF+, DCTB): [M+H]⁺: *m/z* calcd. for C₄₆H₅₃N₂O₂S₂⁺: 729.354, found: 729.356.

UV/Vis (CHCl₃): λ (log ε) = 392 nm (4.34), 373 (4.33), 293 (4.81).



Compound 144: Method A: Phenylene diamine **142** (136 mg, 0.5 mmol) and salicylaldehyde **108** (352 mg, 1.5 mmol, 3.0 equiv.) were dissolved in toluene (4.5 mL) and stirred for 30 min at room temperature. TFA (0.5 mL) was added and the mixture was evacuated and flushed with oxygen five times. The mixture was sealed under oxygen atmosphere and stirred for 3 h at 100 °C. After cooling

to room temperature, the mixture was poured on saturated sodium bicarbonate solution (40 mL) and extracted with dichloromethane (3 × 50 mL). The combined organic layer was washed with saturated sodium bicarbonate solution (40 mL), water (2 × 40 mL) and brine (40 mL), dried over sodium sulfate, filtered and the solvent removed under reduced pressure. The crude solid was washed with *n*-pentane (2 × 15 mL) to give **144** as orange solid in 46% yield (158 mg, 0.23 mmol). **M.p.** = 396 °C (dec.).

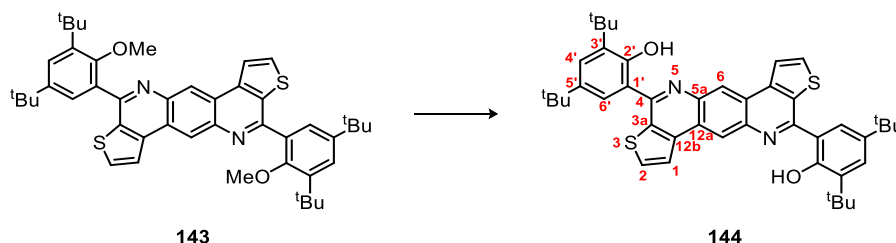
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 14.72 ppm (s, 2H, 2'-OH), 9.07 (s, 2H, H-6), 8.33 (d, J = 2.2 Hz, 2H, H-6'), 8.31 (d, J = 5.4 Hz, 2H, H-1), 8.05 (d, J = 5.3 Hz, 2H, H-2), 7.56 (d, J = 2.2 Hz, 2H, H-4'), 1.60 (s, 18H, 3'-C(CH₃)₃), 1.46 (s, 18H, 5'-C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 157.0 ppm (C-2'), 156.2 (C-4), 143.6 (C-12b), 140.4 (C-5'), 139.8 (C-5a), 137.8 (C-3'), 133.4 (C-2), 130.6 (C-3a), 127.3 (C-4'), 124.0 (C-6'), 123.6 (C-1), 122.9 (C-6), 121.6 (C-12a), 119.3 (C-1'), 35.6 (3'-C(CH₃)₃), 34.8 (5'-C(CH₃)₃), 31.8 (5'-C(CH₃)₃), 29.8 (3'-C(CH₃)₃).

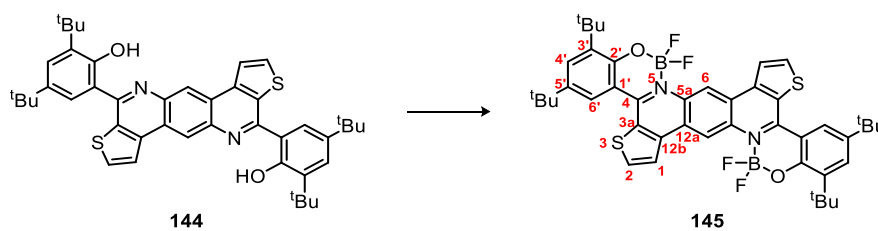
IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 3097 cm⁻¹ (w), 3082 (w), 2953 (m), 2904 (w), 2867 (w), 1738 (w), 1593 (w), 1556 (s), 1511 (w), 1459 (s), 1443 (s), 1399 (m), 1389 (m), 1376 (m), 1360 (m), 1326 (w), 1274 (m), 1253 (s), 1204 (m), 1204 (m), 1180 (w), 1147 (w), 1082 (w), 1028 (w), 1000 (w), 889 (m), 867 (s), 811 (w), 791 (w), 773 (m), 742 (w), 719 (s), 678 (w), 647 (w), 628 (w), 612 (w).

HRMS (MALDI-TOF+, DCTB): [M]⁺: m/z calcd. for C₄₄H₄₈N₂O₂S₂: 700.3152, found: 700.3147.

UV/Vis (CHCl₃): λ (log ϵ) = 433 nm (4.44), 368 (4.14), 292 (4.73).



Compound 144: Method B: Compound **143** (109 mg, 0.15 mmol) was suspended in dry dichloromethane (3 mL) under argon atmosphere and cooled to 0 °C. Borontribromide (85 μ L, 0.9 mmol) was added dropwise and the mixture was stirred at room temperature for 20 h after complete addition. The obtained red solution was poured on water (30 mL), extracted with dichloromethane (3 × 40 mL), the combined organic phase was washed with water (2 × 80 mL) and brine (80 mL), dried over sodium sulfate and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by flash column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/light petroleum ether 1:2, R_f = 0.64 (**144**), 0.15, 0.00) to obtain **144** as orange solid in 72% (76 mg, 0.11 mmol) after drying on a Kugelrohr oven (3 h, T = 120 °C, p = 3 · 10⁻² mbar).



Complex 145: Ligand **144** (35 mg, 0.05 mmol) was suspended in dichloroethane (2 mL) and stirred at 85 °C under argon atmosphere. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (32 μL , 0.25 mmol) was added to the suspension leading to a red solution. After 15 min, diisopropylamine (35 μL , 0.25 mmol) was added causing an orange precipitate. After stirring the resulting suspension 16 h at 85 °C, it was cooled to room temperature and poured on dichloromethane (80 mL) and saturated sodium bicarbonate solution (50 mL) and stirred for 30 min. The phases were separated and the organic phase washed with saturated sodium bicarbonate solution (50 mL), water (50 mL) and brine (50 mL), and dried over sodium sulfate. The solvent was removed by rotary evaporation and the residue was purified by column chromatography (SiO_2 , CH_2Cl_2 /light petroleum ether 2:1, $R_f = 0.91, 0.40$ (**145**), 0.28, 0.00) to give **145** in 70% (28 mg, 0.035 mmol) as orange solid.

M.p. = 403 °C (dec.).

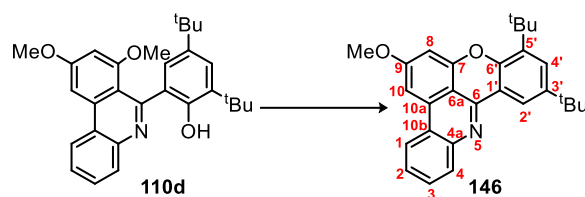
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.89$ ppm (s, 2H, H-6), 8.44 (d, $J = 5.4$ Hz, 2H, H-1), 8.39 (d, $J = 5.4$ Hz, 2H, H-2), 8.27 (d, $J = 2.2$ Hz, 2H, H-6'), 7.74 (d, $J = 2.2$ Hz, 2H, H-4'), 1.60 (s, 18H, 3'- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.44 (s, 18H, 5'- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 154.2$ ppm (t, $J = 2.2$ Hz, C-2'), 154.0 (C-4), 145.9 (C-12b), 143.1 (C-5'), 140.4 (C-3'), 140.0 (C-2), 134.8 (C-5a), 131.2 (C-4'), 130.3 (C-3a), 124.1 (C-12a), 123.9 (C-1), 123.6 (C-6'), 120.2 (t, $J = 8.8$ Hz, C-6), 118.2 (C-1'), 35.6 (3'- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.0 (5'- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.6 (5'- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.7 (3'- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu} = 3104$ cm^{-1} (m), 2961 (w), 2907 (w), 2869 (w), 1612 (w), 1580 (w), 1549 (m), 1529 (m), 1481 (m), 1454 (s), 1406 (m), 1361 (m), 1318 (m), 1277 (m), 1263 (s), 1203 (m), 1117 (m), 1086 (s), 1045 (m), 932 (m), 900 (m), 877 (m), 839 (w), 796 (m), 778 (w), 765 (m), 737 (w), 700 (m), 671 (w), 643 (w), 621 (w).

HRMS (MALDI-TOF+, DCTB): $[\text{M}]^+$: m/z calcd. for $\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{B}_2\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ $[\text{M}]^+$: 796.312, found: 795.325.

UV/Vis (CHCl_3): λ (log ϵ) = 464 nm (4.45), 392 (4.23), 295 (4.48), 268 (4.38).



9,11-Di-*tert*-butyl-6-methoxychromeno[4,3,2-*gh*]phenanthridine (146): Compound **110d** (111 mg, 0.25 mmol) was placed in a round bottom flask and heated on a Kugelrohr oven at 180 °C for 24 h at a pressure of $4.2 \cdot 10^{-2}$ mbar to give **146** as colorless solid in 80% yield (84 mg, 0.20 mmol). For further purification **146** can be recrystallized from ethanol.

M.p. = 221 °C.

Elemental Analysis (%): (C₂₈H₂₉NO₂) Calcd. C 81.72, H 7.10, N 3.40, found C 81.65, H 7.13, N 3.10.

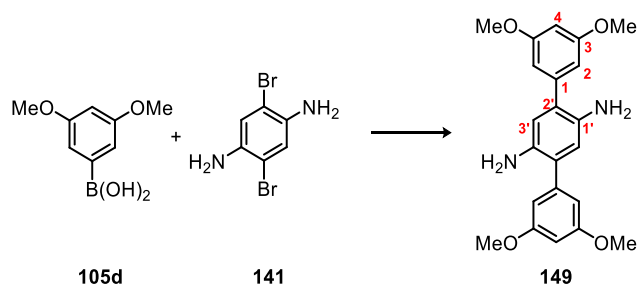
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.65 ppm (d, J = 2.3 Hz, 1H, H-2'), 8.31 (d, J = 7.8 Hz, 1H, H-1), 8.11 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H-4), 7.72-7.63 (m, 1H, H-3), 7.58 (d, J = 2.3 Hz, 1H, H-4'), 7.56 (d, J = 2.1 Hz, 1H, H-10), 7.53-7.45 (m, 1H, H-2), 6.96 (d, J = 2.1 Hz, 1H, H-8), 4.04 (s, 3H, OCH₃), 1.59 (s, 9H, 6'-C(CH₃)₃), 1.46 (s, 9H, 3'-C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 162.9 ppm (C-9), 153.9 (C-7), 150.9 (C-6'), 148.2 (C-6), 146.3 (C-4a), 146.2 (C-3'), 137.3 (C-6'), 135.4 (C-10a), 130.1 (C-4), 129.4 (C-3), 127.2 (C-4'), 125.4 (C-2), 123.3 (C-10b), 122.6 (C-1), 120.9 (C-1'), 119.5 (C-2'), 109.8 (C-6a), 100.1 (C-8), 98.2 (C-10), 55.9 (OCH₃), 35.4 (6'-C(CH₃)₃), 35.1 (3'-C(CH₃)₃), 31.7 (3'-C(CH₃)₃), 30.4 (6'-C(CH₃)₃).

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 2995 cm⁻¹ (w), 2959 (m), 2870 (w), 1738 (w), 1629 (s), 1594 (m), 1581 (m), 1571 (m), 1522 (w), 1503 (w), 1465 (s), 1442 (m), 1415 (w), 1396 (m), 1378 (m), 1363 (w), 1309 (m), 1273 (m), 1239 (m), 1220 (s), 1158 (s), 1133 (w), 1097 (w), 1051 (m), 912 (w), 889 (w), 828 (s), 763 (w), 745 (s), 733 (w), 682 (w), 649 (w), 638 (m), 623 (w).

HRMS (EI+) (%): [M-CH₃]⁺: m/z calcd. for C₂₇H₂₆NO₂⁺: 396.1958, found: 396.1953 (100); [M]⁺: m/z calcd. for C₂₈H₂₉NO₂⁺: 411.2193, found: 411.2181 (97).

UV/Vis (CHCl₃): λ (log ϵ) = 428 nm (3.48), 385 (4.46), 367 (4.34), 350 (4.27), 334 (4.13), 270 (4.77).



3,3'',5,5''-Tetramethoxy-1,1':4',1''-terphenyl-2',5'-diamine (149): 2,5-Dibromo-1,4-phenylenediamine^[296a,414] (**141**) (266 mg, 1.0 mmol) and (3,5-dimethoxyphenyl)boronic acid (**105d**) (437 mg, 2.4 mmol, 2.4 eq.) were dissolved in degassed THF (4 mL) and aqueous potassium

carbonate solution (1 M, 4 mL) under argon atmosphere. Solid Pd₂dba₃ (18.3 mg, 0.02 mmol, 2 mol-%) and HPtBu₃BF₄ (23.2 mg, 0.08 mmol, 4 mol-%) were added and the mixture was stirred at 80 °C for 15 h. After cooling to room temperature the yellow solution was diluted with dichloromethane (50 mL) and water (40 mL), the phases were separated and the aqueous phase was extracted with dichloromethane (2 × 50 mL). The combined organic layer was washed with brine (10 mL) and dried over sodium sulfate. The solvent was removed under reduced pressure and the residue purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂, *R_f* = 0.74, 0.23, 0.10, 0.06 (**149**), 0.00) to give **149** in 39% (50 mg, 0.018 mmol) as dark yellow solid

M.p. = 215 °C

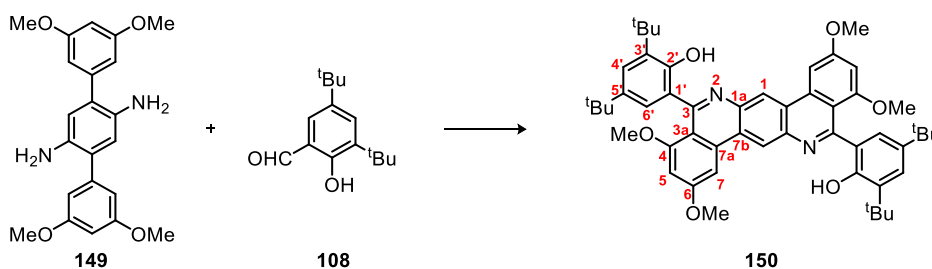
Elemental Analysis (%):(C₂₂H₂₄N₂O₄·2/3 H₂O) Calcd. C 67.33, H 6.51, N 7.14, found C 67.16, H 6.40, N 7.01.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.63 ppm (m, 6H, H-2,3'), 6.46 (s, 2H, H-4), 3.82 (s, 12H, OCH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 161.2 ppm (C-3), 141.5 (C-1'), 135.7 (C-2'), 128.9 (C-1), 118.1 (C-3'), 107.1 (C-2), 99.8 (C-4), 55.6 (OCH₃).

IR (neat, ATR): 3463 cm⁻¹ (w), 3376 (w), 3000 (w), 2962 (w), 2934 (w), 2838 (w), 1609 (s), 1581 (s), 1511 (m), 1467 (m), 1432 (m), 1407 (m), 1324 (s), 1294 (m), 1252 (m), 1227 (w), 1158 (s), 1086 (s), 1057 (w), 1032 (w), 991 (s), 938 (m), 872 (m), 841 (m), 820 (s), 778 (w), 735 (w), 694 (w), 622 (w).

HRMS (DART+): [M+H]⁺ *m/z* calcd. for C₂₂H₂₅N₂O₄⁺: 381.1809, found: 381.1804; [2M+H]⁺: *m/z* calcd. for C₄₄H₄₉N₄O₈⁺: 731.3545, found: 761.3526.



2,2'-(2,4,9,11-Tetramethoxyisoquinolino[3,4-b]phenanthridine-5,12-diyl)bis(4,6-di-*tert*-butylphenol) (150): Phenylenediamine **149** (85 mg, 0.22 mmol) and salicylaldehyde **108** (157 mg, 0.67 mmol, 3.0 equiv.) were dissolved in toluene (2.0 mL) and stirred for 10 min at room temperature. The mixture was evacuated and flushed with oxygen five times and TFA (0.23 mL) was added. The mixture was sealed under oxygen atmosphere and stirred for 15 h at 100 °C. After cooling to room temperature, the obtained solution was poured on saturated sodium bicarbonate solution (25 mL) and extracted with dichloromethane (3 × 30 mL). The combined organic layer was washed with saturated sodium bicarbonate solution (30 mL), water (2 × 30 mL) and brine (30 mL), dried over sodium sulfate, filtered and the solvent removed under reduced pressure. The obtained

crude solid was purified by column chromatography (SiO₂, ethyl acetate/light petroleum ether, $R_f = 0.41$ (**150**)) and dried on a Kugelrohr oven (15 h, 150 °C, $4.2 \cdot 10^{-2}$ mbar) to give **150** as yellow solid in 35% yield (28 mg, 0.035 mmol).

M.p. = > 400 °C

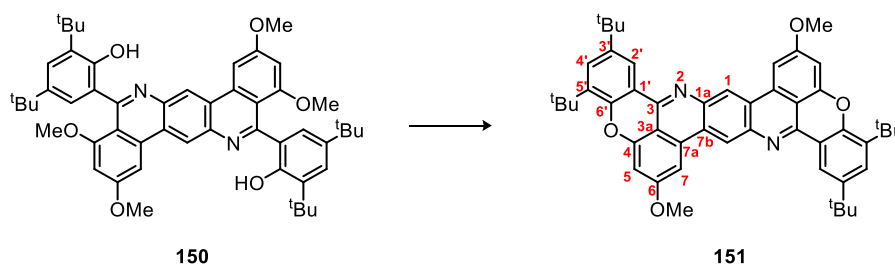
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 11.56$ ppm (s, 2H, OH), 9.03 (s, 2H, H-1), 7.78 (s, 2H, H-7), 7.35 (d, $J = 2.0$ Hz, 2H, H-4'), 7.11 (d, $J = 2.3$ Hz, 2H, H-6'), 6.70 (d, $J = 1.7$ Hz, 2H, H-5), 4.15 (s, 6H, 6-OCH₃), 3.66 (s, 6H, 4-OCH₃), 1.59 (s, 18H, 3'-C(CH₃)₃), 1.28 (s, 18H, 5'-C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): $\delta = 163.2$ ppm (C-6), 159.8 (C-1'), 159.7 (C-4), 152.0 (C-2'), 140.1 (C-3/3a/7a), 139.5 (C-5'), 138.1 (C-3/3a/7a), 136.3 (C-3'), 126.9 (C-6'), 125.1 (C-3/3a/7a), 124.6 (C-7b/4'), 124.5 (C-7b/4'), 122.0 (C-1), 110.8 (C-3a), 100.2 (C-3), 96.2 (C-7), 56.2 (6-OCH₃), 55.5 (4-OCH₃), 35.4 (3'-C(CH₃)₃), 34.3 (5'-C(CH₃)₃), 31.8 (5'-C(CH₃)₃), 30.1 (3'-C(CH₃)₃).

IR (neat, ATR): 2953 cm⁻¹ (m), 2869 (w), 1605 (s), 1575 (s), 1462 (m), 1421 (w), 1390 (w), 1346 (m), 1285 (s), 1248 (m), 1210 (s), 1167 (s), 1125 (m), 1061 (s), 1036 (m), 1001 (w), 943 (w), 875 (w), 849 (w), 828 (m), 771 (w), 729 (w), 679 (w), 657 (w), 630 (w).

HRMS (MALDI-TOF+, DCTB): [M+H]⁺: m/z calcd. for C₅₂H₆₁N₂O₆⁺: 809.452, found: 809.449.

UV/Vis (CHCl₃): λ (log ϵ) = 434 nm (4.27), 399 (4.22), 375 (4.17), 310 (4.70).



5,7,15,17-Tetra-tert-butyl-2,12-dimethoxychromeno[4,3,2-gh]chromeno[2',3',4':8,1]iso-

quinoline[3, 4-b]phenanthridine (151): Compound **150** (32.6 mg, 0.04 mmol) was heated neat in a screw capped vial at 300 °C for 5 h under argon atmosphere. The obtained crude solid was recrystallized from chloroform to give **151** as pale yellow solid in 35% yield (10.3 mg, 0.014 mmol).

M.p. = > 400 °C

¹H-NMR (600 MHz, THF-*d*₈): $\delta = 9.11$ ppm (s, 2H, H-1), 8.79 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H, H-2'), 8.11 (d, $J = 2.0$ Hz, 2H, H-7), 7.66 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H, H-4'), 7.13 (d, $J = 2.1$ Hz, 2H, H-5), 4.15 (s, 6H, OCH₃), 1.62 (s, 18H, 5'-C(CH₃)₃), 1.48 (s, 18H, 3'-C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (151 MHz, THF-*d*₈): $\delta = 164.6$ ppm (C-6), 154.6 (C-4), 151.9 (C-6'), 148.5 (C-3), 146.8 (C-3'), 144.7 (C-7a/1'), 138.2 (C-5'), 136.0 (C-1a), 127.8 (C-4'), 126.2 (C-7b), 124.3 (C-1), 122.3 (C-7a/1'), 120.6 (C-2'), 109.9 (C-3a), 102.1 (C-5), 100.8 (C-7), 56.6 (OCH₃), 36.1 (5'-C(CH₃)₃), 35.8 (3'-C(CH₃)₃), 32.1 (5'-C(CH₃)₃), 30.8 (3'-C(CH₃)₃).

IR (neat, ATR): 2997 cm^{-1} (w), 2959 (m), 2909 (w), 2971 (w), 1624 (s), 1593 (s), 1580 (s), 1547 (w), 1507 (w), 1466 (s), 1415 (m), 1378 (w), 1362 (w), 1286 (m), 1228 (s), 1199 (m), 1161 (s), 1110 (w), 1049 (w), 911 (w), 884 (w), 831 (s), 761 (m), 707 (w), 672 (w), 658 (w), 646 (w).

HRMS (MALDI-TOF+): m/z calcd. for $\text{C}_{50}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_4^+$: 744.393, found: 744.392.

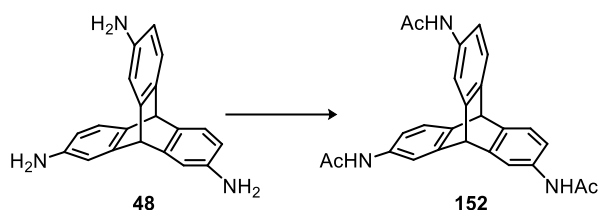
UV/Vis (CHCl₃): λ (log ϵ) = 491 nm (3.38), 458 (4.84), 431 (4.62), 399 (4.45), 378 (4.30), 354 (4.25), 336 (4.25), 312 (4.76), 301 (4.68), 272 (4.46).

UV/Vis (THF): λ (log ϵ) = 454 nm (4.86), 427 (4.65), 399 (4.51), 377 (4.34), 351 (4.26), 335 (4.27), 310 (4.77), 299 (4.71).

UV/Vis (Aceton): λ (log ϵ) = 453 nm (4.86), 426 (4.65), 398 (4.52), 376 (4.35), 350 (4.25).

UV/Vis (Toluol): λ (log ϵ) = 457 nm (5.00), 429 (4.78), 399 (4.60), 378 (4.46), 354 (4.42), 337 (4.40).

UV/Vis (Hexan): λ (log ϵ) = 451 nm (4.63), 424 (4.41), 397 (4.31), 375 (4.16), 349 (4.06), 334 (4.07), 309 (4.53), 297 (4.45).

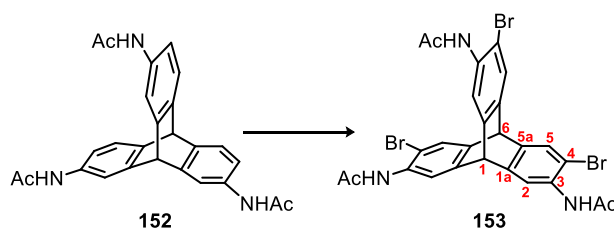


2,7,14-Triacetamidotriptycene (152): Triminotriptycene **48** (1.05 g, 3.5 mmol) was added in portions to stirred acetic anhydride (25 mL) and the obtained solution was stirred for 1.5 h at room temperature. The resulting suspension was filtered and the solids washed with saturated sodium bicarbonate solution (2 × 20 mL) and water (2 × 20 mL) and dried in a stream of air to give **152** in 80% (1.20 g, 2.8 mmol) as colorless solid.

M.p. = 234-236 °C [Lit.^[212e]: 236-238 °C].

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 9.81 ppm (s, 3H), 7.75 (d, J = 1.7 Hz, 3H), 7.28 (d, J = 8.0 Hz, 3H), 7.08 (dd, J = 7.8, 1.8 Hz, 3H), 5.55 (s, 1H), 5.42 (s, 1H), 1.99 (s, 9H).

Analytical data are in accordance with those previously reported.^[212e]



2,7,14-Triacetamido-3,6,15-tribromotriptycene (153): Triacetamidotriptycene (**152**) (1.06 g, 2.5 mmol) was suspended in DMF (25 mL) and NBS (1.38 g, 3.1 eq.) was added. The mixture was stirred at 75 °C for 2 h. After cooling to room temperature, the light brown solution was poured on

water (200 mL), the aqueous layer was extracted with dichloromethane (3 × 200 mL), the combined organic layer was washed with water (2 × 200 mL), and brine (200 mL), dried over magnesium sulfate, filtered and the solvent was removed on a rotary evaporator. The residual yellow oil was treated with diethyl ether (20 mL), the precipitate was collected by suction filtration and dried using a stream of air to give **153** in 88% (1.46 g, 2.20 mmol) as colorless solid.

M.p. = 329 °C (dec.).

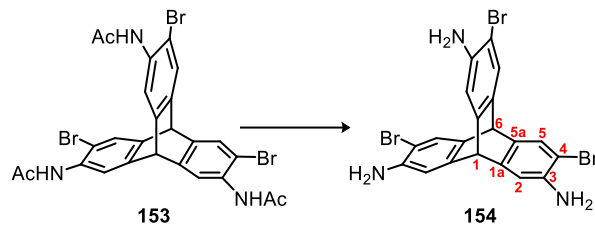
Elemental Analysis (%): (C₂₆H₂₀Br₃N₃O₃): C 47.16, H 3.04, N 6.35, found C 46.91, H 3.31, N 6.62.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 9.41 ppm (s, 3H, NH), 7.69 (s, 3H, H-2), 7.66 (s, 3H, H-5), 5.72 (s, 1H, H-6), 5.66 (s, 1H, H-1), 2.03 (s, 9H, NHCH₃).

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 168.5 ppm (Amide-C=O), 144.2 (C-5a), 142.8 (C-1a), 133.5 (C-3), 127.7 (C-2), 123.0 (C-5), 114.0 (C-4), 50.5 (C-6), 49.5 (C-1), 23.1 (Amide-CH₃).

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 3390 cm⁻¹ (w), 3332 (w), 1674 (s), 1618 (w), 1581 (m), 1503 (s), 1455 (m), 1427 (w), 1402 (s), 1368 (m), 1303 (w), 1274 (m), 1248 (m), 1229 (m), 1114 (w), 1012 (m), 984 (m), 899 (m), 754 (w), 657 (m).

HRMS (MALDI-TOF+, DCTB): [M+H]⁺: *m/z* calcd. for C₂₆H₂₁N₃O₃Br₃⁺: 661.911, found: 661.901.



2,7,14-Triamino-3,6,15-tribromotriptycene (154): Triacetamidotribromotriptycene **153** (497 mg, 0.75 mmol) was suspended in ethanol (2 mL) and hydrochloric acid (3 mL) and stirred at 85 °C for 16 h. The obtained solution was poured on water (50 mL) and saturated sodium bicarbonate solution (50 mL) was added. The aqueous phase was extracted with ethyl acetate (3 × 100 mL) and the combined organic layer was washed with sodium bicarbonate (200 mL), water (200 mL) and brine (150 mL), dried over sodium sulfate, filtered and the solvent removed on a rotary evaporator to give **154** in 97% (392 mg, 0.73 mmol) yield as colorless solid.

M.p. = 299 °C.

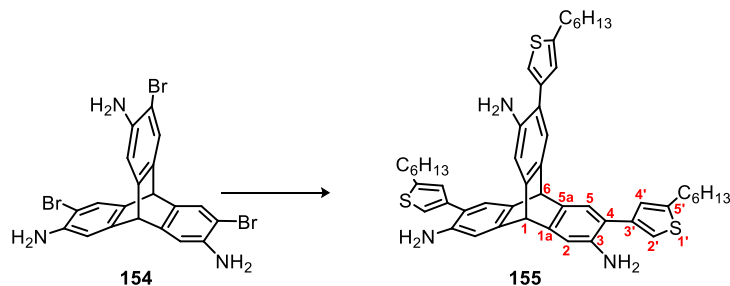
Elemental Analysis (%): (C₂₀H₁₄Br₃N₃): C 44.81, H 2.63, N 7.82, found C 44.51, H 2.95, N 7.94.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 7.22 ppm (s, 3H, H-5), 6.85 (s, 3H, H-2), 5.09 (s, 7H, NH₂, H-1), 5.05 (s, 1H, H-6).

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 145.0 ppm (C-1a), 142.5 (C-3), 135.3 (C-5a), 126.1 (C-5), 111.7 (C-2), 102.2 (C-4), 51.5 (C-1), 48.2 (C-6).

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 3478 cm⁻¹ (w), 3387 (w), 3190 (w), 2953 (w), 1620 (s), 1568 (w), 1462 (s), 1412 (m), 1335 (m), 1273 (w), 1252 (w), 1188 (w), 1165 (w), 1130 (m), 1115 (w), 910 (m), 883 (s), 789 (w), 698 (w), 648 (w).

HRMS (MALDI-TOF+, DCTB): [M]⁺: m/z calcd. for C₂₀H₁₄N₃Br₃⁺: 534.872, found: 543.872.



2,7,14-Triamino-3,6,15-tri(5-hexylthiophen-3-yl)tritycene (155): Triaminotribromotriptycene **154** (322 mg, 0.60 mmol) and thiophene boronic ester **130** (706 mg, 2.4 mmol, 4 eq.) were dissolved in THF (3.6 mL) and aqueous potassium carbonate solution (1 M, 3.6 mL) under argon atmosphere. Pd₂dba₃ (16.5 mg, 0.018 mmol, 3 mol-%) and HPtBu₃BF₄ (20.9 mg, 0.072 mmol, 12 mol-%) were added and the biphasic reaction mixture was vigorously stirred for 16 h at 80 °C. After cooling to room temperature, water (20 mL) was added and the aqueous phase was extracted with dichloromethane (3 × 30 mL). The combined organic layers were washed with saturated ammonium chloride solution (60 mL), water (60 mL) and brine (60 mL), dried over sodium sulfate, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. **155** was isolated after column chromatography (dichloromethane/ethyl acetate, 5:1, R_f = 0.92, 0.30 (**155**), 0.08, 0.00) in 86% (412 mg, 0.52 mmol) yield as beige solid.

M.p. = 83-85 °C.

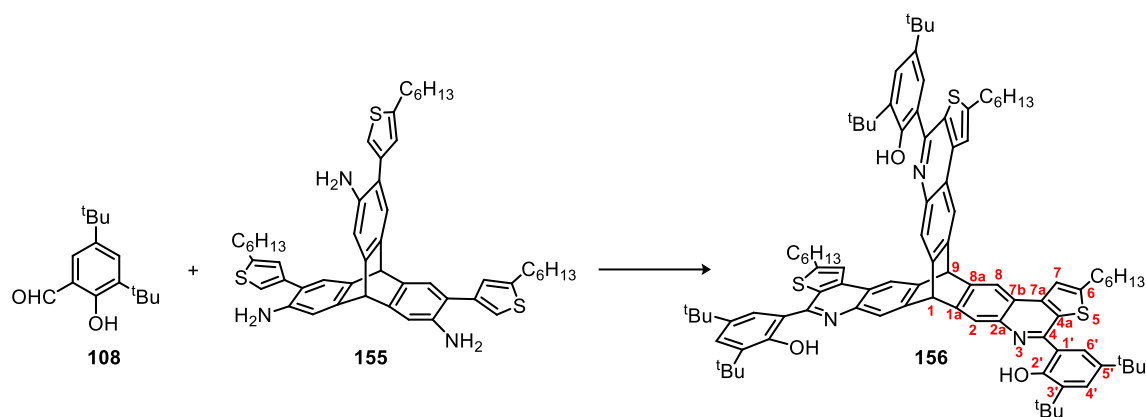
Elemental Analysis (%): (C₅₀H₅₉N₃S₃·1/2 H₂O): C 74.40, H 7.49, N 5.21, found C 74.30, H 7.36, N 5.13.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 7.18 ppm (s, 3H, H-2'), 7.00 (s, 3H, H-5), 6.92 (s, 3H, H-4'), 6.83 (s, 3H, H-2), 5.05 (s, 1H, H-1), 5.04 (s, 1H, H-6), 4.66 (s, 6H, NH₂), 2.77 (t, J = 7.6 Hz, 6H, Hexyl-H-1), 1.66-1.56 (m, 6H, Hexyl-H-2), 1.35-1.30 (m, 6H, Hexyl-H-3), 1.31-1.24 (m, 12H, Hexyl-H-4,5), 0.85 (t, J = 7.0 Hz, 9H, Hexyl-H-6).

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 145.0 ppm (C-5'), 144.7 (C-3), 141.9 (C-1a), 139.7 (C-3'), 135.3 (C-5a), 125.4 (C-4'), 123.6 (C-5), 119.1 (C-2'), 116.3 (C-4), 111.6 (C-2), 52.2 (C-1), 49.7 (C-6), 31.1 (Hexyl-C-2), 31.0 (Hexyl-C-4/5), 29.4 (Hexyl-C-1), 28.2 (Hexyl-C-3), 22.0 (Hexyl-C-4/5), 14.0 (Hexyl-C-6).

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 3438 cm⁻¹ (w), 3354 (w), 2951 (m), 2324 (s), 2853 (m), 1732 (w), 1614 (s), 1547 (w), 1456 (s), 1412 (w), 1371 (w), 1331 (m), 1275 (w), 1246 (w), 1182 (m), 1148 (w), 1096 (w), 1013 (w), 891 (w), 841 (s), 756 (w), 731 (w), 696 (w), 670 (w).

HRMS (MALDI-TOF+, DCTB): [M]⁺: m/z calcd. for C₅₀H₈₉N₃S₃⁺: 797.387, found: 797.387.



Compound 156: Triptycenetriamine derivative **155** (79.8 mg, 0.10 mmol) and salicylaldehyde **108** (70.3 mg, 0.30 mmol, 3 eq.) were dissolved in toluene (1.35 mL), evacuated and flushed with oxygen three times in a screw capped vessel. TFA (0.15 mL) was added, the vessel was closed under oxygen atmosphere and the mixture was stirred vigorously for 16 h at 100 °C. After cooling to room temperature, the obtained dark yellow solution was poured saturated sodium bicarbonate solution (20 mL), extracted with dichloromethane (3 × 30 mL) and the combined organic layer was washed with sodium bicarbonate solution (50 mL), water (50 mL) and brine (50 mL). After drying over sodium sulfate and filtration, the solvent was removed under reduced pressure and the residual recrystallized from an ethanol/chloroform mixture to give **156** as red solid in 55% yield (78.9 mg, 0.055 mmol).

M.p. = 294 °C (dec.).

Elemental Analysis (%): (C₉₅H₁₁₃N₃O₃S₃·H₂O): C 78.20, H 7.94, N 2.88, found C 78.25, H 7.60, N 2.59.

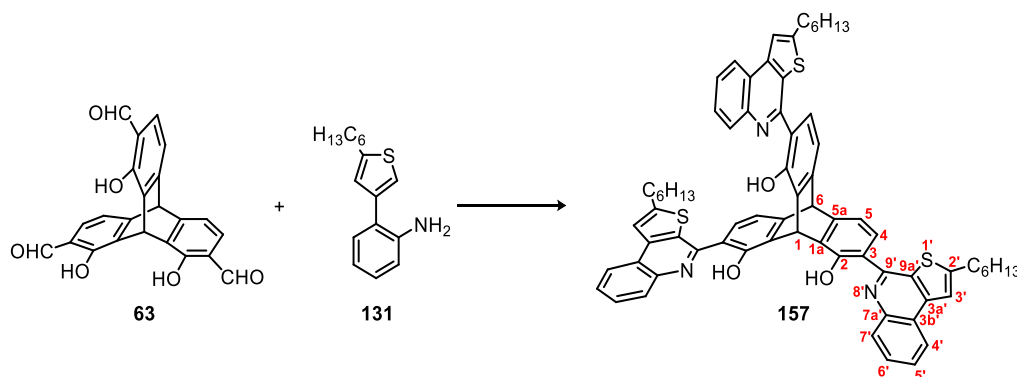
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 14.61 ppm (s, 3H, OH), 8.34 (s, 3H, H-8), 8.27 (s, 3H, H-2), 8.17 (d, J = 2.2 Hz, 3H, H-6'), 7.70 (s, 3H, H-7), 7.48 (d, J = 2.2 Hz, 3H, H-4'), 6.07 (s, 1H, H-9), 6.02 (s, 1H, H-1) 3.06 (t, J = 7.4 Hz, 6H, Hexyl-H-1), 1.83 (q, J = 7.7 Hz, 6H, Hexyl-H-1), 1.56 (s, 27H, 3'-C(CH₃)₃), 1.42 (s, 27H, 5'-C(CH₃)₃), 1.35-1.34 (m, 12H, Hexyl-H-4,5), 0.91 (t, J = 7.0 Hz, 9H, Hexyl-H-6).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 156.8 ppm (C-2'), 154.2 (C-4/6), 154.1 (C-4/6), 144.4 (C-4a), 143.6 (C-1a), 141.5 (C-8a), 140.8 (C-2a), 139.8 (C-5'), 137.6 (C-3'), 129.5 (C-7b), 126.4 (C-4b'), 123.2 (C-6'), 123.2 (C-2), 121.1 (C-7a), 119.3 (C-1'), 118.6 (C-7), 118.0 (C-8), 53.8 (C-9), 53.4 (C-1), 35.6 (3'-C(CH₃)₃), 34.7 (5'-C(CH₃)₃), 31.8 (5'-C(CH₃)₃), 31.7 (Hexyl-C-4/5), 31.3 (Hexyl-C-2), 30.8 (Hexyl-C-1), 29.8 (3' C(CH₃)₃), 28.9 (Hexyl-C-3), 22.7 (Hexyl-C-4/5), 14.2 (Hexyl-C-6).

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952 cm⁻¹ (s), 2928 (m), 2858 (m), 1734 (w), 1590 (w), 1552 (s), 1512 (w), 1467 (s), 1440 (s), 1390 (m), 1360 (s), 1287 (m), 1252 (s), 1217 (w), 1202 (w), 1153 (w), 1117 (w), 1060 (w), 1027 (w), 1005 (m), 920 (w), 895 (m), 880 (s), 825 (m), 774 (m), 738 (w), 653 (w).

HRMS (MALDI-TOF+, DCTB): m/z calcd. for $C_{95}H_{114}N_3O_3S_3^+$ $[M+H]^+$: 1440.802; found: 1440.782.

UV/Vis (CHCl₃): λ (log ϵ) = 377 nm (4.69), 329 (4.57), 315 (4.57), 270 (5.11).



Compound 157: Triptycenesalicylaldehyde **63** (77.3 mg, 0.20 mmol) and 2-aminobiaryl **131** (155.6 mg, 0.60 mmol, 3 eq.) were dissolved in toluene (2.7 mL), evacuated and flushed with oxygen three times in a screw capped vessel. TFA (0.3 mL) was added, the vessel closed under oxygen atmosphere and the mixture was stirred vigorously for 16 h at 100 °C. After cooling to room temperature, the obtained dark yellow solution was poured saturated sodium bicarbonate solution (20 mL), extracted with dichloromethane (3 × 30 mL) and the combined organic layer was washed with sodium bicarbonate solution (50 mL), water (50 mL) and brine (50 mL). After drying over sodium sulfate and filtration, the solvent was removed under reduced pressure. The residual was redissolved in dichloromethane (10 mL), crushed with *n*-pentane (15 mL) and filtered using a 0.45 μ m filterpaper. The solids were washed with *n*-pentane (2 × 10 mL) and dried in a Kugelrohr oven at $T = 180$ °C and $p = 3.4 \cdot 10^{-2}$ mbar for 6 h to give **157** as yellow solid in 45% yield (94.7 mg, 0.09 mmol).

M.p. = 330 °C (dec.).

Elemental Analysis (%): ($C_{71}H_{65}N_3O_3S_3 \cdot 2/3 H_2O$): C 75.37, H 6.06, N 3.71, found C 75.30, H 6.03, N 3.21.

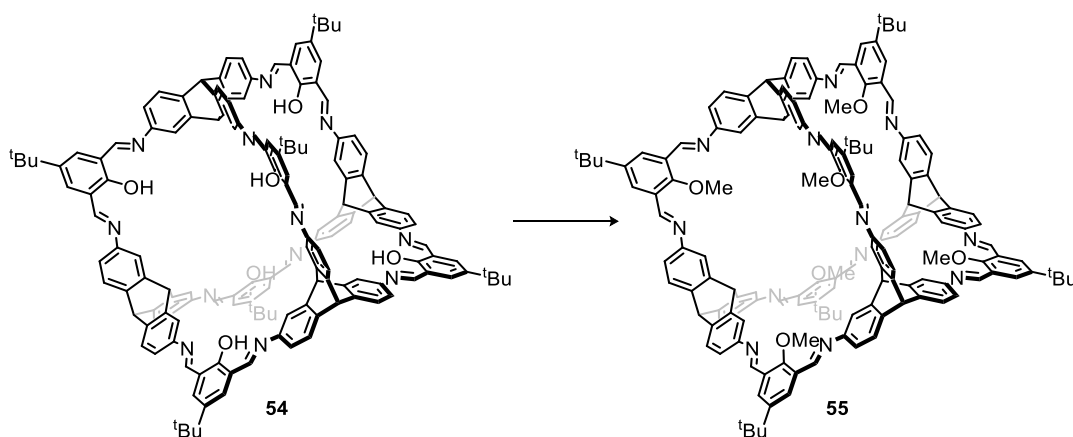
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 14.95 ppm (s, 3H, OH), 8.15 (d, $J = 8.0$ Hz, 3H, H-4'), 8.13 (d, $J = 8.5$ Hz, 3H, H-7'), 8.07 (d, $J = 7.7$ Hz, 3H, H-4), 7.67-7.65 (m, 6H, H-3'/6'), 7.61 (s, 1H, H-1), 7.55 (t, $J = 7.4$ Hz 3H, H-5'), 7.20 (d, $J = 8.0$ Hz, 3H, H-5), 5.61 (s, 1H, H-6) 3.03 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H, Hexyl-H-1), 1.83 (q, $J = 7.4$ Hz, 6H, Hexyl-H-2), 1.46-1.41 (m, 6H, Hexyl-H-3), 1.37-1.31 (m, 12H, Hexyl-H-4/5), 0.89 (t, $J = 7.0$ Hz, 9H, Hexyl-H-6).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 155.9 ppm (C-2), 154.1 (C-2'), 153.6 (C-9'), 150.3 (C-5a), 144.7 (C-3a'/9a'), 142.1 (C-3a'/9a'), 134.0 (C-1a), 128.9 (C-7a'), 128.7 (C-6'), 128.2 (C-7'), 126.5 (C-5'), 125.8 (C-4), 123.3 (C-4'), 122.9 (C-3b'), 118.8 (C-3'), 118.6 (C-3), 114.3 (C-5), 55.8 (C6), 34.2 (C-1), 31.7 (Hexyl-C-4/5), 31.4 (Hexyl-C-2), 30.9 (Hexyl-C-1), 29.0 (Hexyl-C-3), 22.6 (Hexyl-C-4/5), 14.1 (Hexyl-C-6).

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 2924 cm⁻¹ (m), 2854 (w), 1725 (w), 1596 (m), 1548 (m), 1484 (s), 1450 (m), 1403 (m), 1358 (m), 1307 (m), 1259 (s), 1160 (w), 1129 (w), 1078 (w), 1032 (w), 966 (w), 897 (w), 868 (w), 835 (m), 760 (s), 718 (m), 637 (w).

HRMS (MALDI-TOF+, DCTB): [M+H]⁺: m/z calcd. for C₇₁H₆₆N₃O₃S₃⁺: 1104.426, found: 1104.427.

UV/Vis (CHCl₃): λ (log ϵ) = 363 nm (4.61), 308 (4.72).

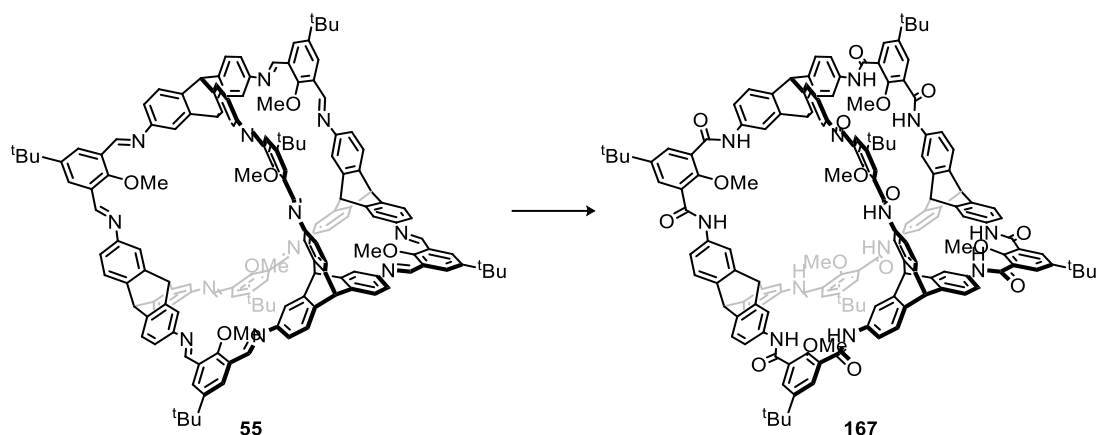


Methylated [4+6]-Cage (55): In five analogous reactions [4+6]-*tert*-butyl cage (**54**) (50 mg, 0.023 mmol) and potassium carbonate (125 mg, 0.90 mmol, 40 eq.) were suspended in dry DMF (6 mL) and stirred for 15 min at room temperature under argon atmosphere. To the obtained dark violet suspensions, methyl iodide (10 μ L, 0.16 mmol, 7 eq.) and DMF (2 mL) were added. The mixtures were stirred under argon atmosphere at 70 °C for 16 h. After cooling to room temperature, the suspensions were combined and filtered over a frit funnel and the solids were washed with DMF (2 \times 10 mL), methanol (2 \times 5 mL) and *n*-pentane (2 \times 10 mL). To remove inorganic impurities, the obtained yellow solid was dissolved in dry THF (30 mL), filtered through a syringe filter (0.45 μ m) and the solvent was removed on a rotary evaporator to give **55** in 52% (137 mg, 0.06 mmol) as yellow solid.

M.p. = > 410 °C [Lit.: >410 °C].^[193]

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈): δ = 9.10 ppm (s, 12H), 8.32 (s, 12H), 7.60 (d, J = 1.7 Hz, 12H), 7.40 (d, J = 7.7 Hz, 12H), 7.08 (dd, J = 7.8, 1.9 Hz, 12H), 5.70 (s, 4H), 5.51 (s, 4H), 3.98 (s, 18H), 1.05 (s, 54H).

Analytical data are in accordance with those previously reported.^[193]



[4+6]-Amide cage (167): 2-Methyl-2-buten (1.8 mL) was added to a solution of sodium chlorite (465 mg, 5.14 mmol, 12 eq.) in aqueous sodium dihydrogen phosphate (1 M, 1.6 mL). To this solution, a suspension of methylated [4+6]-cage (**55**) (100 mg, 0.043 mmol) in THF (10 mL) was added and the mixture was stirred for 24 h at room temperature. Brine (5 mL) was added and the phases were separated. The organic phase was washed with brine (8 mL), dried over sodium sulfate and the solvent removed under reduced pressure. Crude **167** was washed with petroleum ether (15 mL) and methanol (15 mL), followed by purification with preparative reversed phase HPLC (C₁₈ RP/5P, acetonitrile/water, 50:50, 10 min; pure acetonitrile, 10 min, 15 mL/min flow, last fraction, retention time 7.75 min) to give **167** in 5% yield (5.5 mg, 0.0022 mmol) as colorless solid.

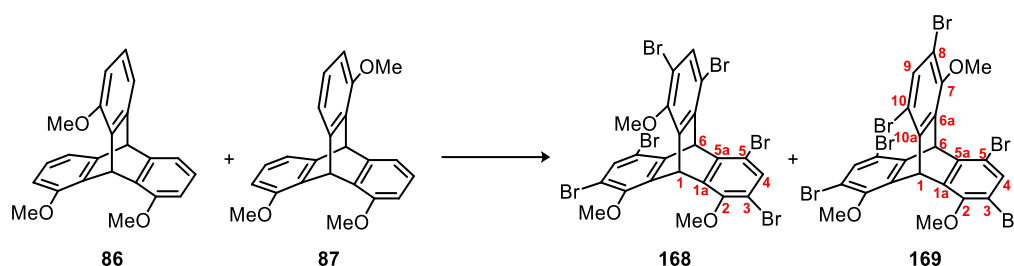
M.p. = > 400 °C.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 10.29 ppm (s, 12H, NH), 7.84 (s, 12H, Ar-H), 7.80 (s, 12H, Ar-H), 7.49-7.43 (m, 24H, Ar-H), 5.95 (s, 4H, Bridgehead-H), 5.66 (s, 4H, Bridgehead-H), 4.07 (s, 18H, OCH₃), 1.32 (s, 54H, C(CH₃)₃).

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 3869 cm⁻¹ (w), 2959 (w), 1740 (w), 1655 (s), 1601 (m), 1528 (s), 1474 (s), 1421 (m), 1364 (m), 1331 (m), 1304 (m), 1254 (s), 1190 (m), 1115 (w), 991 (w), 897 (w), 856 (w), 810 (w), 685 (w).

HRMS (MALDI-TOF+, DCTB): [M+H]⁺: *m/z* calcd. for C₁₅₈H₁₄₁N₁₂O₁₈⁺: 2494.048, found: 2494.049.

2.4 Compounds of Chapter 3.4



1,3,6,8,13,15-Hexabromo-4,5,16-trimethoxytryptycene (168) and 1,3,6,8,14,16-Hexabromo-4,5,13-trimethoxytryptycene (169): The isomeric mixture of the trimethoxytryptycenes **86** and **87** (3.44 g, 10.0 mmol) was suspended in dichloromethane (100 mL), bromine (15.5 mL, 300 mmol, 30 eq.) was added dropwise and the resulting mixture was stirred for 7 h at room temperature. After cooling to 0 °C, sodium metabisulfite (20%, 400 mL) was added slowly and the mixture stirred overnight at room temperature. Dichloromethane (200 mL) was added and the biphasic mixture stirred for 10 min. After phase separation, the aqueous phase was extracted again with dichloromethane (4 × 40 mL), the combined organic layer was washed with sodium metabisulfite (20%, 2 × 100 mL), and brine (2 × 100 mL), dried over magnesium sulfate and the solvent was removed under reduced pressure. The obtained isomeric 2:1 mixture of **86** and **87** was separated by column chromatography (SiO₂, petroleum ether/CH₂Cl₂, 4:1) to give **169** as a first fraction in 32% yield (2.65 g, 3.24 mmol) as off-white powder with *R_f* = 0.36.

M.p. = 212-214 °C

Elemental Analysis (%): (C₂₃H₁₄Br₆O₃) Calcd. C 33.78, H 1.73, found C 34.08, H 1.93.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 7.77 ppm (s, 1H, H-9), 7.74 (s, 2H, H-4), 6.61 (s, 1H, H-1), 6.57 (s, 1H, H-6), 3.94 (s, 3H, 7-OCH₃), 3.92 (s, 6H, 2-OCH₃).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 101 MHz): δ = 151.9 ppm (C-7), 151.8 (C-2) 143.9 (C-1a), 143.5 (C-10a), 138.7 (C-5a), 138.5 (C-6a), 133.4 (C-9), 133.3 (C-4), 115.7 (C-8), 115.7 (C-3), 113.7 (C-1), 113.6 (C-10), 62.6 (7-OCH₃), 62.5 (2-OCH₃), 47.2 (C-6), 43.0 (C-1).

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 2935 cm⁻¹ (w), 1586 (w), 1456 (s), 1417 (s), 1364 (s), 1245 (s), 1182 (w), 1154 (s), 1136 (m), 1068 (s), 1032 (m), 979 (m), 948 (m), 902 (m), 864 (s), 781 (m), 764 (w), 730 (m), 698 (m), 654 (m), 616 (m).

HRMS (DART): [M+NH₄]⁺: *m/z* calcd. for C₂₃H₁₈Br₆NO₃⁺: 829.6381, found 829.6409.

A second fraction gave **168** 52% yield (4.30 g, 5.26 mmol) as colorless powder with *R_f* = 0.28.

M.p. = 308-310 °C

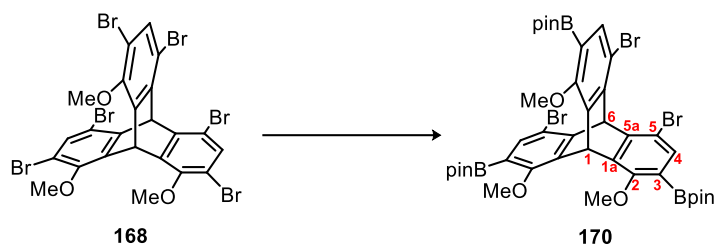
Elemental Analysis (%): (C₂₃H₁₄Br₆O₃) Calcd. C 33.78, H 1.73, found C 34.07, H 2.02.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 7.74 ppm (s, 3H, H-4), 6.66 (s, 1H, H-1), 6.53 (s, 1H, H-6), 3.92 (s, 9H, OCH₃)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 101 MHz): δ = 151.8 ppm (C-2), 144.0 (C-1a), 138.8 (C-5a), 133.7 (C-4), 115.6 (C-3), 113.8 (C-5), 62.2 (OCH₃), 51.4 (C-6), 38.8 (C-1)

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 3083 cm⁻¹ (b, w), 2936 (b,w), 1577 (w), 1455 (s), 1426 (s), 1399 (s), 1365 (m), 1244 (s), 1190 (w), 1157 (m), 1138 (m), 1070 (s), 1028 (m), 979 (m), 948 (m), 908 (s), 882 (m), 865 (m), 796 (w), 772 (m), 758 (m), 692 (w), 652 (m), 612(m).

HRMS (DART): [M+NH₄]⁺: m/z calcd. for C₂₃H₁₈Br₆NO₃⁺: 829.6381, found 829.6393.



3,6,15-Triboronicacidpinakolester-1,8,13-tribromo-4,5,16-trimethoxytritycene (170):

Triptycene **168** (1.96 g, 2.40 mmol) was suspended in dry diethyl ether (24 mL) under argon atmosphere at -84 °C. *n*-butyllithium (2.5 M in hexanes, 3.20 mL, 8.00 mmol, 3.3 eq.) was added dropwise and the suspension was stirred for 5 min at -84 °C, before removing the cooling and further stirring for 30 min at room temperature. After cooling to -84 °C again, a pre-cooled (-84 °C) solution of 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (1.70 mL, 8.33 mmol, 3.5 eq.) in diethyl ether (8.5 mL) was added and the reaction mixture was stirred for 1.5 h at room temperature. The reaction was quenched adding saturated ammonium chloride solution (50 mL). The phases were separated and the aqueous phase was extracted with dichloromethane (3 × 50mL). The combined organic phases were washed with water (50 mL) and brine (50 mL), dried over MgSO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was dissolved in hot chloroform, filtered, *n*-heptane (20 mL) was added under stirring and the mixture was stored in a refrigerator (-16 °C). The obtained solid was filtered, washed with *n*-pentane (2 × 5 mL) and dried under a stream of air to give **170** in 60% yield (1.39 g, 1.45 mmol) as colorless solid.

M.p. = 365-370°C (dec.).

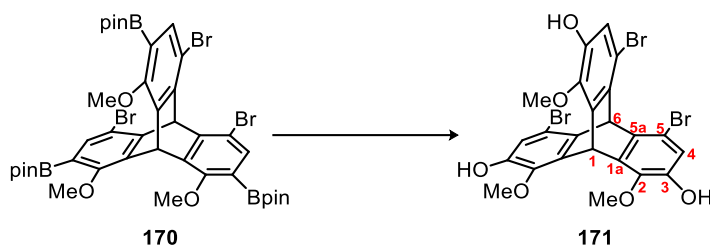
Elemental Analysis (%): (C₄₁H₅₀B₃Br₃O₉) Calcd. C 51.35, H 5.26, found C 51.31, H 5.20.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.63 ppm (s, 3H, H-4), 6.86 (s, 1H, H-1), 6.68 (s, 1H, H-6), 3.92 (s, 9H, OCH₃), 1.30 (s, 36H, Bpin-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, 100 MHz): δ = 159.8 ppm (C-2), 148.7 (C-5a), 139.3 (C-1a), 137.7 (C-4), 122.8 (C-3), 114.4 (C-1), 84.0 (Bpin-C_{quart}), 63.8 (OCH₃), 53.5 (C-6), 37.6 (C-1), 24.9 (Bpin-C_{Methyl}).

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 2977 cm⁻¹ (w), 2933 (w), 1590 (w), 1467 (m), 1434 (w), 1396 (m), 1371 (m), 1334 (s), 1273 (m), 1234 (m), 1134 (s), 1084 (w), 1042 (w), 991 (w), 975 (m), 907 (m), 859 (m), 836 (w), 790 (w), 747 (w), 707 (w), 674 (w), 646 (w).

HRMS (DART+): [M+NH₄]⁺: m/z calcd. for C₄₁H₅₄B₃Br₃NO₉⁺: 974.1642, found 974.1634.



1,8,13-Tribromo-3,6,15-trihydroxy-4,5,16-trimethoxytriptycene (171): Triptycene **170** (1.15 g, 1.20 mmol) was dissolved in THF (60 mL) and cooled to 0 °C. Hydrogen peroxide (34.5–36.5%, 1.06 mL, 10.8 mmol) and aqueous sodium hydroxide solution (1 M, 1.2 mL) were added dropwise and the mixture stirred for 1 h at 0 °C and 30 min at room temperature. Water (30 mL) was added and the aqueous phase extracted with diethyl ether (3 × 30 mL). The combined organic layer was washed with water (2 × 20 mL) and brine (20 mL), dried over magnesium sulfate and the solvent removed under reduced pressure. The crude product was dissolved in diethyl ether (5 mL) and crushed with dichloromethane (50 mL) while stirring for 30 min. Filtration of the obtained solid and drying under a stream of air gave **171** in 95% yield (717 mg, 1.14 mmol) as colorless solid.

M.p. = 282–283 °C (dec.).

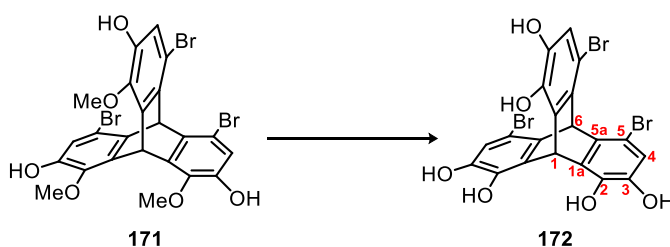
Elemental Analysis (%): (C₂₃H₁₇Br₃O₆) Calcd. C 43.91, H 2.72, found C 43.57, H 2.97.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz): δ = 9.90 ppm (s, 3H, OH), 6.73 (s, 3H, H-4), 6.45 (s, 1H, H-1), 6.23 (s, 1H, H-6), 3.80 (s, 9H, OCH₃)

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz): δ = 149.1 ppm (C-3), 143.1 (C-2), 138.8 (C-1a), 135.5 (C-5a), 115.5 (C-4), 111.2 (C-5), 60.9 (OCH₃), 49.8 (C-6), 36.7 (C-1).

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 3535 cm⁻¹ (w), 3395 (w, b), 2959 (w), 2937 (w), 2832 (w), 1603 (w), 1589 (w), 1475 (s), 1428 (m), 1346 (w), 1273 (m), 1235 (s), 1181 (m), 1162 (m), 1086 (w), 1049 (m), 987 (m), 946 (w), 922 (w), 898 (m), 853 (m), 843 (m), 773 (w), 728 (m), 669 (m), 634 (w).

HRMS (ESI-): [M-H]⁻: *m/z* calcd. for C₂₃H₁₆Br₃O₆⁻: 624.8503, found 624.8499.



4,5,16-Tribromo-1,2,7,8,13,14-hexahydroxytriptycene (172): Triptycene **171** (629 mg, 1.00 mmol) was dissolved in dry dichloromethane (10 mL) and cooled to 0 °C. BBr₃ (570 μ L, 6.00 mmol, 6 eq.) was added dropwise and the resulting colorless solution stirred for 16 h without cooling. After cooling again to 0 °C, the mixture was poured carefully on water (30 mL) and stirred for 4 h at room temperature. The obtained suspension was filtered through a frit funnel and the

solids washed with water (2×10 mL). After drying on a Kugelrohr oven ($T=120$ °C, $p = 5 \cdot 10^{-2}$ mbar) for 16 h, **172** was obtained in 83% yield (487 mg, 0.83 mmol) as off-white solid.

M.p. = 265 °C (dec.).

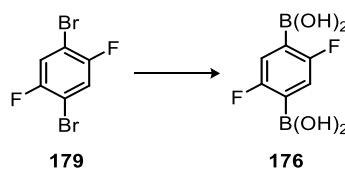
Elemental Analysis (%): ($C_{20}H_{11}Br_3O_6 \cdot H_2O$) Calcd. C 39.70, H 2.17, found C 39.64, H 2.49.

1H -NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz): $\delta = 9.71$ ppm (s, 1H, 2-OH), 8.79 (s, 1H, 3-OH), 6.56 (s, 3H, H-4), 6.55 (s, 1H, H-1), 6.14 (s, 1H, H-6).

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz): $\delta = 144.5$ ppm (C-3), 140.6 (C-2), 136.0 (C-5a), 133.5 (C-1a), 113.4 (C-4), 105.4 (C-5), 50.0 (C-6), 35.5 (C-1).

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu} = 3596$ cm^{-1} (w), 3483 (m, b), 3321 (m, b), 1605 (m), 1483 (s), 1414 (m), 1360-(w), 1274 (m), 1247 (m), 1194 (m), 1083 (m), 1039 (m), 938 (m), 903 (m), 852 (m), 740 (w), 680 (w), 641 (w).

MS (ESI-, MeOH): $[M+MeOH-H]^-$: m/z calcd. for $C_{21}H_{14}Br_3O_7^-$: 614.83, found 614.15; $[2M-H]^-$: m/z calcd. for $C_{40}H_{21}Br_6O_{12}^-$: 1166.61, found 1166.44.



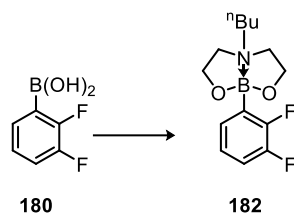
(2,5-Difluoro-1,4-phenylene)diboronic acid (176): According to a procedure of Durka *et al.*^[331] a solution of 1,4-dibromo-2,5-difluorobenzene (**179**) (816 mg, 3.00 mmol) and Triisopropyl borate (690 μ L, 3.00 mmol) in dry THF (3.00 mL) was cooled to -90 °C under argon atmosphere. *n*-BuLi (2.5 M in hexanes, 1.20 mL, 3.00 mmol) was added dropwise and the resulting slurry was diluted with cold THF (3 mL). The mixture was stirred for 1 h at -90 °C and another portion *n*-BuLi (2.5 M in hexanes, 1.2 mL, 3.00 mmol) was added. The obtained dark orange solution was stirred for 30 min at -90 °C, another portion of triisopropyl borate (690 μ L, 3.00 mmol, 1.0 eq.) was added and the reaction mixture was stirred for 30 min at -90 °C. The solution was allowed to warm up to -10 °C, before a solution of aqueous hydrochloric acid (1.2 M, 6 mL) was added. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with diethyl ether (2×20 mL). The combined organic extract was concentrated under reduced pressure and the precipitate was filtered. The crude product was washed with water (2×3 mL) and *n*-hexane (3×5 mL). Drying on a Kugelrohr oven (8 h, $T = 50$ °C, $p = 3.2 \cdot 10^{-2}$ mbar) gave compound **176** as a slightly yellow solid in 58% yield (355 mg, 1.76 mmol).

M.p. > 400 °C [Lit.: 214-215 °C].^[331,415]

1H -NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz): $\delta = 8.32$ ppm (s, 4H), 7.17 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H).

^{19}F -NMR (DMSO- d_6 , 283 MHz): $\delta = -112.3$ ppm (s).

Analytical data are in accordance with those previously reported.^[331]



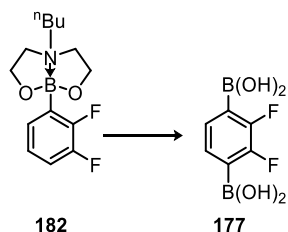
6-Butyl-2-(2',3'-difluorophenyl)-(N,B)-1,3,6,2-dioxazaborocane (182): According to a procedure of Durka *et al.*^[332] a mixture of (2,3-difluorophenyl)boronic acid (2.37 g, 15.0 mmol), *N*-butyldiethanolamine (2.5 mL, 15.3 mmol, 1.0 eq.) and anhydrous magnesium sulfate (2.00 g) was stirred in acetone (15 mL) for 1.5 h at 35 °C. The mixture was filtered and the solvent was removed under reduced pressure. Diethyl ether (5 mL) was added and removed *in vacuo* twice until the crude product crystallized. After adding diethyl ether (7.5 mL) the resulting slurry was filtrated, the remaining solids were washed with diethyl ether (2 × 6 mL) and dried in a stream of air to give **182** as colorless crystals in 82% yield (3.49 g, 12.3 mmol).

M.p = 89 °C [Lit.: 86-88 °C].^[332,415]

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.42-7.38 ppm (m, 1H), 7.10-6.95 (m, 2H), 4.21-4.08 (m, 4H), 3.23-3.04 (m, 4H), 2.64-2.59 (m, 2H), 1.67-1.51 (m, 2H), 1.20 (sext, $J = 7.4$ Hz), 0.86 (t, $J = 7.3$ Hz).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 283 MHz): δ = -132.2 ppm (d, $J = 23.3$ Hz), -141.0 (d, $J = 23.1$ Hz).

Analytical data are in accordance with those previously reported.^[332]



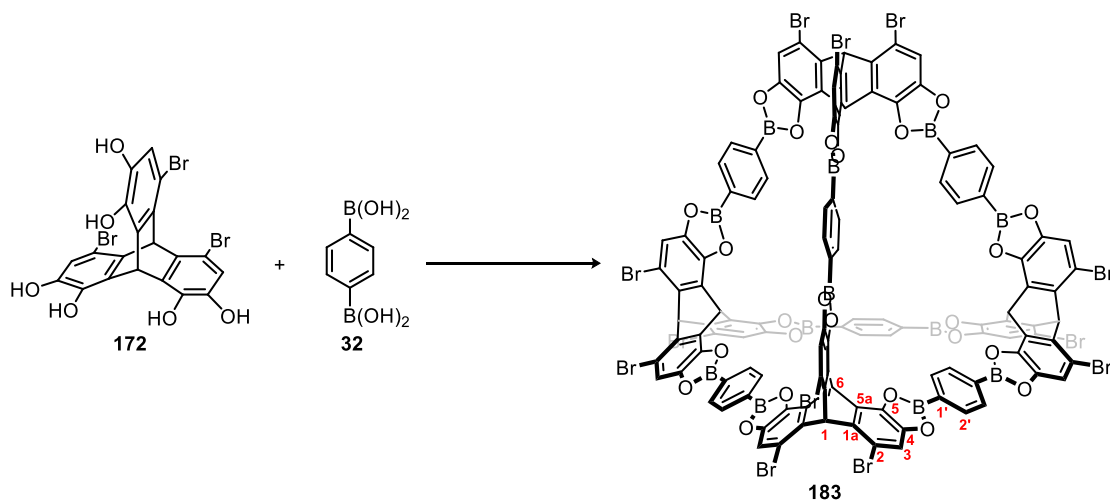
(2,3-Difluoro-1,4-phenylene)diboronic acid (177): According to a slightly modified procedure of Durka *et al.*^[332] a solution of compound **182** (1.42 g, 5.00 mmol, 1.0 eq.) and triisopropyl borate (1.39 mL, 6.00 mmol, 1.2 eq.) in THF (10 mL) was cooled to -84 °C under argon atmosphere. The mixture was added dropwise to a stirred solution of LDA, freshly prepared from diisopropylamine (860 μ L, 6.12 mmol, 1.2 eq.) and *n*-BuLi (2.5 M in hexane, 2.4 mL, 6.00 mmol, 1.2 eq.) in THF (3 mL) at -84 °C. The resulting slurry was stirred for 1.5 h, allowing the suspension to warm up to 0 °C. The mixture was stirred for 1 h at 0 °C before aqueous sulfuric acid (2 M, 5 mL) was added and the resulting solution was stirred for 1 h at ambient temperature. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with diethyl ether (2 × 10 mL). After removing the solvent under reduced pressure the remaining solid was washed with water (2 × 5 mL) and *n*-hexane (2 × 5 mL) giving compound **177** in 82% yield (827 mg, 4.10 mmol) after drying on a Kugelrohr oven (1.5 h, $T = 50$ °C, $p = 5.2 \cdot 10^{-2}$ mbar).

M.p. = > 400 °C [Lit.: > 400 °C].^[332,415]

¹H-NMR (acetone-*d*₆, 300 MHz): δ = 7.44 ppm (s, 2H), 7.41 (s, 4H).

¹⁹F-NMR (acetone-*d*₆, 283 MHz): δ = -135.0 ppm (s).

Analytical data are in accordance with those previously reported^[332], except one additional signal (¹H-NMR: δ = 7.44 ppm) that was not mentioned in the literature.



Cage compound 183: According to GP6 cage compound **183** was synthesized from diboronic acid **32** (22.4 mg, 135 μ mol) in 71% yield (45.7 mg, 16 μ mol) after the reaction was stirred for 16 h.

M.p. = > 400 °C (dec.).

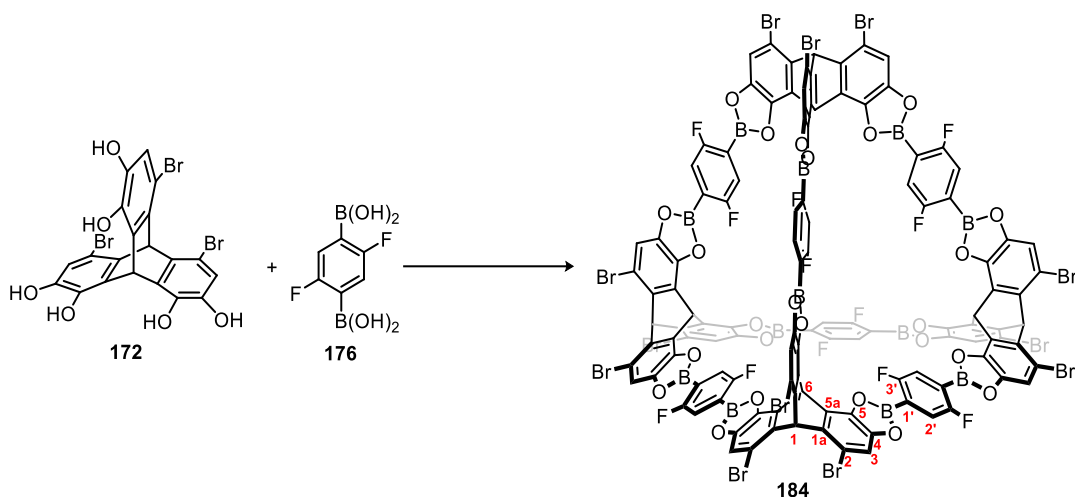
Elemental Analysis (%): (C₁₁₆H₄₄B₁₂Br₁₂O₂₄·20 H₂O) Calcd. C 42.60, H 2.59, found C 42.46, H 2.73.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.42 ppm (s, 24H, H-2), 7.32 (s, 12H, H-3), 7.21 (s, 4H, H-1), 7.12 (s, 4H, H-2).

¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ = 147.2 ppm (C-4), 143.4 (C_{quart}), 140.3 (C_{quart}), 135.1 (C-2'), 128.9 (C_{quart}), 113.4 (C-3), 112.5 (C_{quart}), 52.4 (C-1), 37.1 (C-6).

Note that due to a lack of couplings in 2-dimensional NMR measurements, the quaternary carbon nuclei could not be further assigned. Furthermore only nine and not as expected ten signals were observed. This might be explained by a peak broadening due to the coupling of the boron nucleus and those should effect C-1'.

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 3419 cm⁻¹ (w, b), 1610 (w), 1518 (w), 1499 (w), 1451 (w), 1395 (m), 1370 (m), 1334 (s), 1242 (m), 1137 (w), 1102 (w), 1081 (m), 1036 (w) 1018 (m), 987 (w), 940 (w), 904 (w), 854 (w), 834 (w), 809 (w), 770 (w), 662 (m).



Cage compound 184: According to GP6 cage compound **184** was synthesized from the fluorinated diboronic acid **176** (27.2 mg, 135 μmol) in 84% yield (60.2 mg, 19 μmol) after the reaction was stirred for 4 h. This time, the reaction mixture was not crushed but allowed to crystallize over 5 d. The supernatant solvent was removed and replaced by *n*-pentane (20 mL) and allowed to stand for 12 h. After six cycles, the obtained crystals were treated according to GP6 and cage compound **184** obtained in 84% yield (60.2 mg, 0.019 mmol) as colorless solid.

M.p. = > 400 °C (dec.).

Elemental Analysis (%): ($\text{C}_{116}\text{H}_{32}\text{B}_{12}\text{Br}_{12}\text{F}_{12}\text{O}_{24} \cdot 36 \text{H}_2\text{O}$) Calcd. C 37.09, H 2.74, found C 37.06, H 2.77.

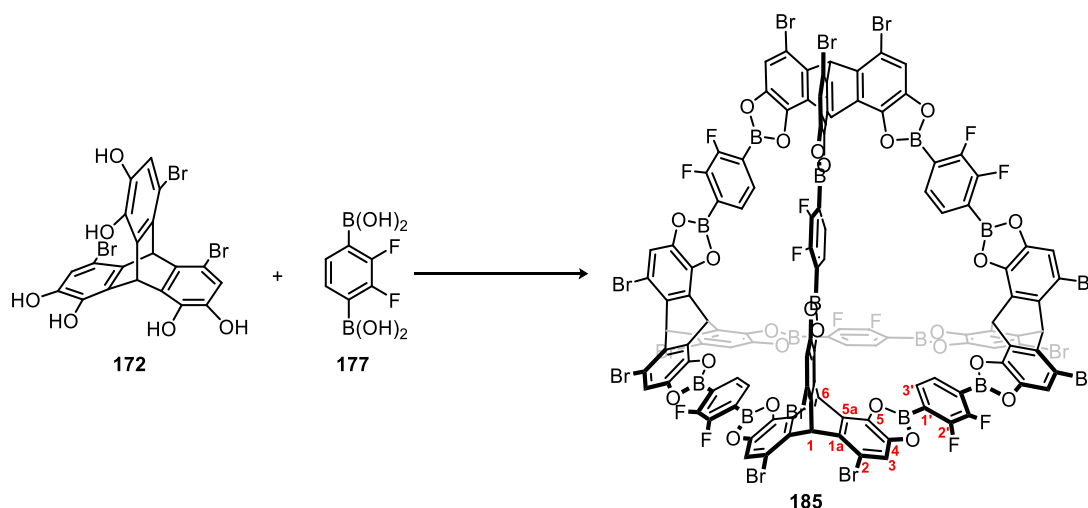
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8.04 ppm (t, J = 6.1 Hz, 12H, H-2'), 7.36 (s, 12H, H-3), 7.24 (s, 4H, H-1), 7.13 (s, 4H, H-2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): δ = 163.2 (d, J = 254.2 Hz, C-3'), 161.9 (C_{quart}), 146.9 (C_{quart}), 143.1 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 129.2 (C_{quart}), 123.8 (C-1'/2'), 119.3 (C-1'/2'), 113.9 (C-3), 52.6 (C-1), 37.3 (C-6).

Note that due to a lack of couplings in 2-dimensional NMR measurements, the quaternary carbon nuclei could not be further assigned.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , 283 MHz): δ = -107.5 ppm.

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 3509 cm^{-1} (w, b), 3343 (w, b), 1612 (w), 1488 (m), 1414 (m), 1380 (m), 1300 (m), 1277 (m), 1245 (w), 1172 (w), 1132 (w), 1101 (w), 1079 (w), 1035 (m), 941 (w), 904 (w), 852 (w), 797 (w), 779 (m), 741 (w), 707 (m), 680 (w), 642 (w).



Cage compound 185: According to GP6 cage compound **185** was synthesized from diboronic acid **177** (27.2 mg, 135 μmol) in 97% yield (68.9 mg, 20 μmol) after the reaction was stirred for 3 h.

M.p. = > 400 °C (dec.).

Elemental Analysis (%): ($\text{C}_{116}\text{H}_{32}\text{B}_{12}\text{Br}_{12}\text{F}_{12}\text{O}_{24} \cdot 29 \text{H}_2\text{O}$) Calcd. C 38.35, H 2.59, found C 38.54, H 2.74.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8.02 ppm (bs, 12H, H-3'), 7.35 (s, 12H, H-3), 7.23 (s, 4H, H-1), 7.09 (s, 4H, H-2).

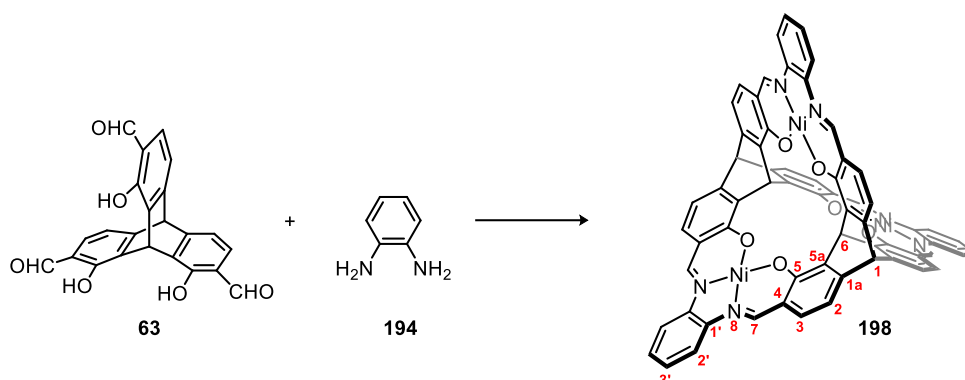
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): δ = 155.4 (d, J = 259.4 Hz, C-2'), 146.8 (C-5), 143.2 (C-1a), 140.7 (C_{quart}), 131.3 (C-3'), 129.2 (C_{quart}), 119.6 (C-1'), 113.7 (C-3), 112.8 (C_{quart}), 52.5 (C-1), 37.0 (C-6).

Note that due to a lack of couplings in 2-dimensional NMR measurements, the quaternary carbon nuclei could not be further assigned. The signals with δ = 155.4 and 119.6 ppm were not visible in $^{13}\text{C-NMR}$ experiments because of insufficient signal to noise ratios but could be clearly assigned by HMQC.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , 283 MHz): δ = -126.1 ppm.

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 3433 cm^{-1} (w), 3315 (w), 1628 (w), 1612 (w), 1491 (w), 1452 (s), 1340 (s), 1273 (m), 1221 (m), 1128 (m), 1057 (m), 927 (w), 900 (w), 847 (w), 796 (m), 682 (m).

2.5 Compounds of Chapter 3.5



Nickel-salphen complex 198: According to GP7, complex **198** was obtained in 61% yield (27.4 mg, 23 μmol) as vine red crystals, using *ortho*-phenylenediamine **194** (12.2 mg, 112.5 μmol) and $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (28.0 mg, 112.5 μmol). The purification of the crude compound was achieved by crystallization from DMSO, washing of the filtered crystals with methanol ($2 \times 5 \text{ mL}$) and drying on a Kugelrohr oven (120 $^\circ\text{C}$, 16 h, $p = 1.8 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$).

M.p. = > 400 $^\circ\text{C}$.

Elemental Analysis (%): ($\text{C}_{64}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{Ni}_3\text{O}_6 \cdot 1.5 \text{ DMSO}$): C 63.05, H 3.40, N 6.58, found C 62.95, H 3.68, N 7.05.

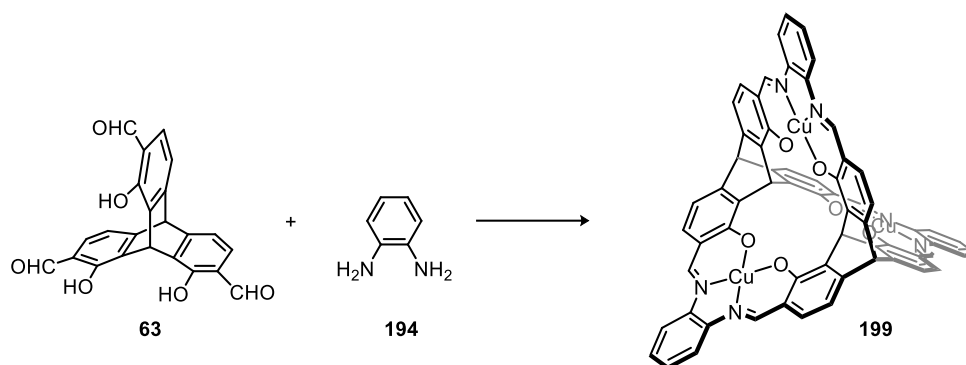
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 8.86 \text{ ppm}$ (s, 6H, H-7), 8.14-8.11 (m, 6H, H-2') 7.77 (s, 2H, H-6), 7.25 (d, 6H, $J = 8.1 \text{ Hz}$, H-3), 7.26-7.23 (m, 6H, H-3'), 6.89 (d, 6H, $J = 8.0 \text{ Hz}$, H-2), 5.60 (s, 2H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 159.4 \text{ ppm}$ (C-5), 155.5 (C-7), 153.5 (C-1a), 142.7 (C-1'), 136.9 (C-5a), 130.4 (C-3), 127.1 (C-3'), 118.6 (C-1'), 115.9 (C-2'), 112.9 (C-2), 55.5 (C-1), 34.5 (C-6).

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu} = 3488 \text{ cm}^{-1}$ (w), 3046 (w), 2953 (w), 1608 (s), 1574 (s), 1515 (s), 1490 (m), 1462 (w), 1426 (s), 1367 (s), 1336 (m), 1261 (m), 1233 (w), 1204 (s), 1189 (s), 1150 (s), 1110 (w), 1093 (w), 1046 (m), 997 (w), 945 (w), 891 (w), 859 (w), 839 (w), 780 (m), 763 (s), 741 (s), 671 (m), 634 (m).

HRMS (MALDI-TOF+, DTCB): $[\text{M}]^+$: m/z calcd. for $\text{C}_{64}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{Ni}_3\text{O}_6^+$: 1156.060, found: 1156.059; $[\text{M}+\text{Na}]^+$: m/z calcd. for $\text{C}_{64}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{NaNi}_3\text{O}_6^+$: 1179.049, found: 1179.051; $[\text{M}+\text{K}]^+$: m/z calcd. for $\text{C}_{64}\text{H}_{34}\text{KN}_6\text{Ni}_3\text{O}_6^+$: 1195.023, found: 1195.045.

UV/Vis (DMSO): λ (log ϵ) = 542 nm (4.54), 504 (4.55), 370 (5.19), 325 (5.09).



Copper-salphen complex 199: According to GP7, complex **199** was obtained in 57% yield (25.5 mg, 22 μmol) as brown crystals using *ortho*-phenylenediamine **194** (12.2 mg, 112.5 μmol) and $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (22.5 mg, 112.5 μmol). The purification of the crude compound was achieved by crystallization from DMSO, washing of the filtered crystals with methanol ($2 \times 5 \text{ mL}$) and drying on a Kugelrohr oven (120 $^\circ\text{C}$, 16 h, $p = 2.3 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$).

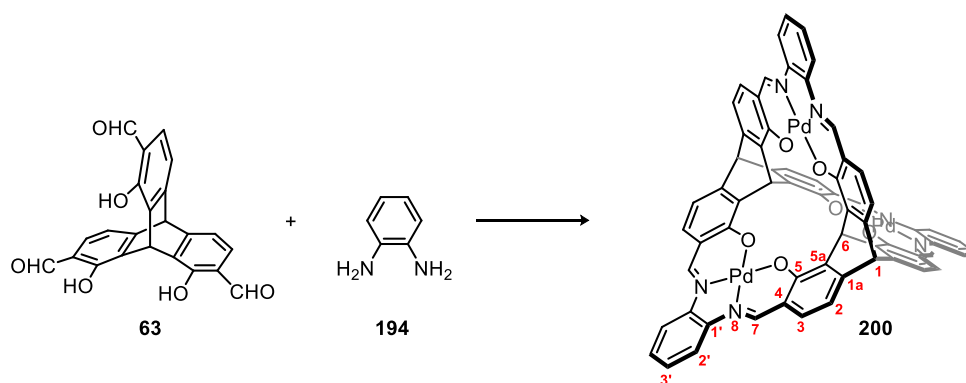
M.p. = > 400 $^\circ\text{C}$.

Elemental Analysis (%): ($\text{C}_{64}\text{H}_{34}\text{Cu}_3\text{N}_6\text{O}_6 \cdot 1.5 \text{ DMSO}$): C 62.34, H 3.36, N 6.51, found C 62.30, H 3.57, N 7.09.

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu} = 3046 \text{ cm}^{-1}$ (w), 2989 (w), 2953 (w), 1608 (s), 1590 (s), 1571 (s), 1514 (s), 1485 (m), 1427 (s), 1365 (s), 1331 (m), 1248 (m), 1202 (m), 1184 (s), 1148 (s), 1090 (w), 1046 (w), 958 (w), 880 (w), 859 (w), 831 (w), 760 (s), 705 (w), 670 (m), 640 (w).

HRMS (MALDI-TOF+, DTCB): $[\text{M}+\text{Na}]^+$: m/z calcd. for $\text{C}_{64}\text{H}_{34}\text{Cu}_3\text{N}_6\text{NaO}_6^+$: 1194.032, found: 1194.031.

UV/Vis (DMSO): λ ($\log \varepsilon$) = 458 nm (4.54), 341 (4.90).



Palladium-salphen complex 200: According to GP7, complex **200** was obtained in 32% yield (15.6 mg, 12 μmol) as dark orange crystals using *ortho*-phenylenediamine **194** (12.2 mg, 112.5 μmol) and $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (25.3 mg, 112.5 μmol). The purification of the crude compound was achieved by subsequent crystallization via vapor diffusion of methanol into a DMSO-solution of **200** over several weeks, washing of the filtered crystals with methanol ($2 \times 5 \text{ mL}$) and drying on a Kugelrohr oven (120 $^\circ\text{C}$, 16 h, $p = 2.0 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$).

M.p. = > 400 °C.

Elemental Analysis (%): (C₆₄H₃₄N₆O₆Pd₃·1.5 DMSO): C 56.69, H 3.05, N 5.92, found C 56.64, H 3.43, N 6.41.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 9.20 ppm (s, 6H, H-7), 8.73 (s, 2H, H-6), 8.30-8.28 (m, 6H, H-2') 7.39-7.36 (m, 6H, H-3'), 7.36 (d, 6H, *J* = 8.3 Hz, H-3), 6.96 (d, 6H, *J* = 8.2 Hz, H-2), 5.78 (s, 2H, H-1).

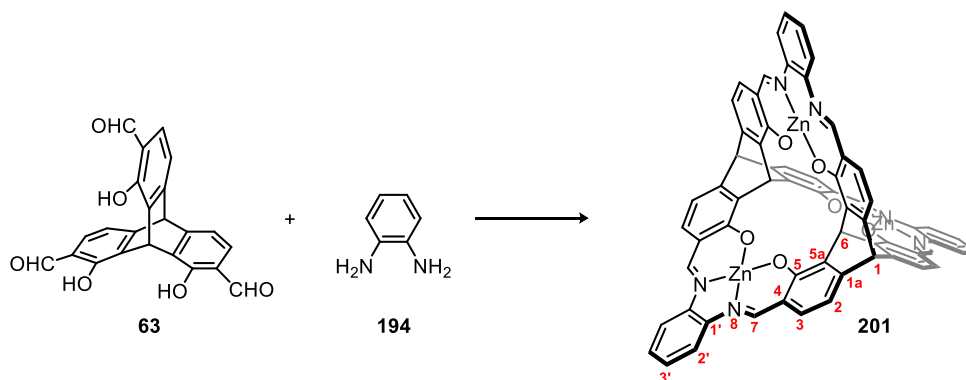
¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 161.0 ppm (C-5), 154.8 (C-1a/5a), 154.3 (C-7), 144.7 (C-1'), 139.4 (C-1a/5a), 132.2 (C-3), 128.6 (C-3'), 120.3 (C-4), 118.0 (C-2'), 113.8 (C-2), 55.5 (C-1), 34.5 (C-6).

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 3419 cm⁻¹ (bw), 3044 (w), 2953 (w), 1605 (m), 1589 (m), 1565 (s), 1508 (s), 1484 (m), 1461 (w), 1410 (s), 1362 (s), 1323 (m), 1249 (w), 1233 (w), 1204 (w), 1175 (s), 1150 (m), 1133 (m), 1089 (w), 1045 (m), 987 (w), 943 (w), 890 (w), 860 (w), 836 (w), 803 (w), 778 (w), 757 (s), 737 (s), 665 (w), 647 (w).

HRMS (MALDI-TOF+, DTCB): [M+Na]⁺: *m/z* calcd. for C₆₄H₃₄N₆O₆Pd₃Na⁺: 1322.954, found: 1322.954.

UV/Vis (DMSO): λ (log ε) = 528 nm (4.44), 349 (4.96).

Note: ¹H-NMR spectroscopy analysis revealed approx. 11% of a structurally related impurity with a peak at δ = 14.49 ppm indicating free salphen moieties.



Zinc-salphen complex 201: Triptycyltrissalicylaldehyde **63** (77.3 mg, 200 μmol), *o*-phenylenediamine **194** (32.4 mg, 300 μmol, 1.5 eq.) and Zn(OAc)₂·2 H₂O (65.9 mg, 300 μmol, 1.5 eq.) were suspended in ethanol (8 mL) and pyridine (2 mL) and stirred for 24 h. The obtained reaction mixture was cooled to room temperature and filtered over a microfilter paper (0.45 μm), and the solids washed with ethanol (2 × 5 mL) and dried on a Kugelrohr oven (120 °C, 3.2·10⁻² mbar, 16 h) to obtain **201** in 54% yield (77 mg, 54 μmol) as bright orange solid.

M.p. = > 400 °C.

Elemental Analysis (%): (C₆₄H₃₄N₆O₆Zn₃·3 Pyr·3 H₂O): C 64.53, H 3.77, N 8.57, found C 64.52, H 3.86, N 8.50.

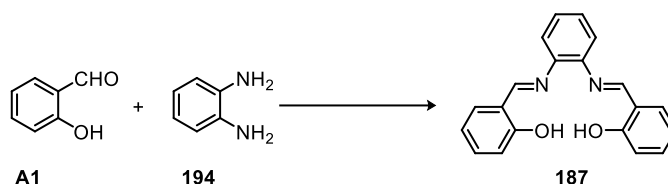
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, pyridine- d_5): δ = 9.83 ppm (s, 2H, H-6), 9.31 (s, 6H, H-7) 7.98-7.96 (m, 6H, H-2'), 7.35-7.33 (m, 6H, H-4'), 7.04 (d, 6H, J = 8.0 Hz, H-3), 6.78 (d, 6H, J = 8.0 Hz, H-2), 5.60 (s, 2H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, pyridine- d_5): δ = 170.0 ppm (C-5), 161.1 (C-7), 154.7 (C-1a), 143.7 (C-5a), 141.2 (C-1'), 131.4 (C-3), 127.5 (C-3'), 119.3 (C-4), 116.4 (C-2'), 111.7 (C-2), 57.4 (C-1), 36.6 (C-6).

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 1605 cm^{-1} (s), 1573 (s), 1524 (s), 1481 (w), 1433 (s), 1373 (m), 1323 (w), 1281 (w), 1241 (w), 1204 (m), 1175 (s), 1152 (m), 1088 (w), 1045 (w), 968 (w), 875 (w), 825 (w), 751 (s), 699 (m), 671 (w), 630 (w).

HRMS (MALDI-TOF+, DTCB): $[\text{M}]^+$: m/z calcd. for $\text{C}_{64}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_6\text{Zn}_3^+$: 1174.041, found: 1174.036.

UV/Vis (DMSO): λ ($\log \epsilon$) = 435 nm (4.74), 402 (4.76), 334 (5.00).



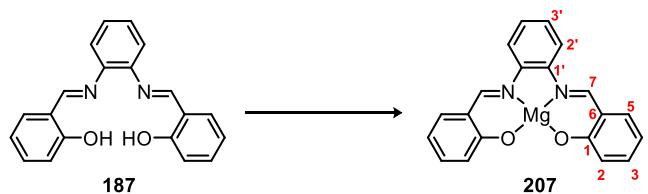
***N,N*-Bis(salicylidene)-1,2-ethylenediamine (187):** *ortho*-Phenylenediamine **194** (5.40 g, 50 mmol) was dissolved in dry ethanol (50 mL) at 60 °C. Salicylaldehyde **A1** (13.5 mL, 129 mmol, 2.6 eq.) was added dropwise. The obtained dark red solution was allowed to stir at 60 °C for 1 h. The resulting orange suspension was filtered, washed with methanol (5 \times 15 mL) and dried in a stream of air to give **187** in 95% yield (15.0 g, 47.4 mmol) as orange solid.

M.p. = 163-164 °C [Lit.: 154-157 °C].^[416]

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): δ = 12.95 ppm (s, 2H), 8.94 (s, 2H), 7.67 (dd, J = 7.8, 1.6 Hz, 2H), 7.49-7.45 (m, 2H), 7.43-7.39 (m, 4H), 6.99-6.95 (m, 4H).

UV/Vis (DMSO): λ ($\log \epsilon$) = 333 nm (4.36), 271 (4.46).

Analytical data are in accordance with those previously reported.^[416]



Magnesium salphen complex 207: Salphen **187** (300 mg, 0.95 mmol) and $\text{Mg}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (227 mg, 1.06 mmol, 1.1 eq.) were suspended in THF (8 mL) and ethanol (1 mL) and the mixture stirred for 16 h at 70 °C. The resulting yellow suspension was filtered through a frit funnel and the solids washed with ethanol (2 \times 5 mL), methanol (2 \times 5 mL) and *n*-pentane (2 \times 5 mL) to give magnesium complex **207** in 28% yield (93 mg, 0.27 mmol) as bright yellow solid.

M.p. = 375 °C.

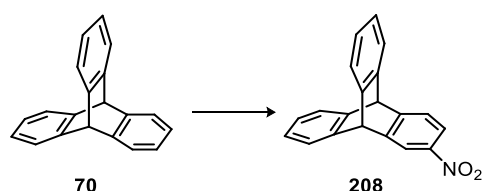
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 8.73 ppm (s, 2H, H-7), 7.78-7.74 (m, 2H, H-2') 7.35 (dd, 2H, J = 7.8, 1.9 Hz, H-5), 7.32-7.28 (m, 2H, H-3'), 7.16 (ddd, 2H, J = 8.6, 6.8, 2.0 Hz, H-3), 6.57 (d, 2H, J = 7.8 Hz, H-2), 6.40-6.36 (m, 2H, H-4).

¹³C-NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 171.1 ppm (C-1), 161.6 (C-7), 142.3 (C-1'), 136.2 (C-5), 133.8 (C-3), 126.7 (C-3'), 122.8 (C-2), 121.6 (C-6), 116.5 (C-2'), 111.4 (C-4).

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 3012 cm⁻¹ (w), 1564 (s), 1448 (s), 1410 (s), 1348 (w), 1248 (w), 1180 (w), 1151 (w), 1124 (w), 1034 (w), 947 (w), 920 (w), 798 (w), 750 (m), 669 (m), 617 (w).

MS (FD+): [M]⁺: m/z calcd. for C₂₀H₁₄MgN₂O₂⁺: 338.1, found: 338.1; [2M]⁺: m/z calcd. for C₄₀H₂₈Mg₂N₄O₄⁺: 676.2, found: 676.2.

UV/Vis (DMSO): λ (log ϵ) = 400 nm (3.86), 336 (3.58), 294 (3.79).

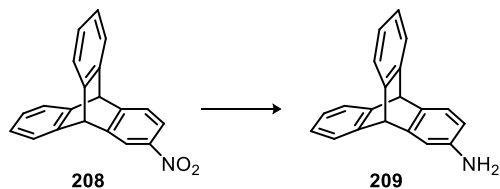


2-Nitrotriptycene (208): Triptycene **70** (8.3 g, 32.6 mmol) was suspended in glacial acetic acid (220 mL) and heated to 50 °C. Concentrated nitric acid (90 mL) was added in one portion and the mixture stirred at 70 °C for 18 h. After cooling to room temperature the mixture was poured on water (400 mL) and the obtained suspension was filtered, washed with water (100 mL) and saturated potassium carbonate solution (100 mL). After column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/PE, 1:3) 2-nitrotriptycene **208** was obtained in 65% yield (6.4 g, 21.4 mmol) as colorless solid. 14% of the used triptycene was also reisolated.

M.p. = 273-275 °C [Lit.: 274-277 °C].^[212c]

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz): δ = 8.22 ppm (d, J = 2.1 Hz, 1H), 7.93 (dd, J = 8.1, 2.2 Hz, 1H), 7.50 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.46-7.39 (m, 4H), 7.08-7.02 (m, 4H), 5.55 (s, 1H), 5.54 (s, 1H).

Analytical data are in accordance with those previously reported.^[212c]



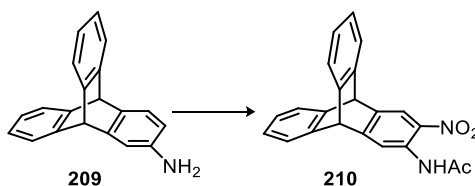
2-Aminotriptycene (209): 2-Nitrotriptycene **208** (5 g, 16.7 mmol) and tin chloride dihydrate (21 g, 93.1 mmol) were suspended in ethanol/THF (370 mL, 1:1, V/V) and stirred for 15 h at room temperature. The solvents were removed under reduced pressure, the residual solid was suspended in sodium hydroxide solution (50%, 400 mL) and stirred for 2.5 h at room temperature. After

extraction with diethylether (3×350 mL), the combined organic layer was dried over sodium sulfate, filtered and the solvent removed on a rotary evaporator to give **209** in 86% (3.9 g, 14.5 mmol) as bright yellow solid.

M.p. = 249 °C (dec.) [Lit.: 246 °C (dec.)].^[212c]

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz): δ = 7.36-7.34 ppm (m, 4H), 7.14 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.00-6.95 (m, 4H), 6.79 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 6.28 (dd, J = 7.8, 2.3 Hz, 1H), 5.31 (s, 1H), 5.28 (s, 1 H).

Analytical data are in accordance with those previously reported.^[212c]

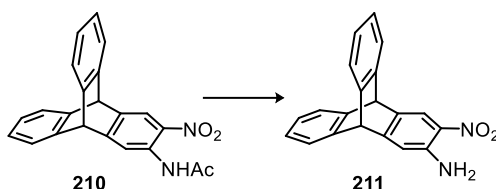


2-Acetamido-3-nitrotriptycene (210): 2-Aminotriptycene **209** (12.1 g, 44.9 mmol) was suspended in acetic acid anhydride (300 mL) and stirred at room temperature for 2 h. To the resulting yellow solution, *para*-toluenesulfonic acid (10.0 g, 58.4 mmol) was added and the mixture was cooled to 0 °C. Potassium nitrate (4.50 g, 44.9 mmol, 1 eq.) was added in one portion and the mixture stirred at room temperature for 16 h. The resulting yellow solution was poured into water (1.5 L) and stirred at room temperature for 5 h. The obtained orange solid was filtered through a frit funnel, the solids were washed with water (2×200 mL), saturated potassium carbonate solution (2×100 mL) and again with water (150 mL) and dried in a drying oven (4 h, 100 °C). After subsequent recrystallization from ethanol/chloroform, **210** was obtained in 81% yield (13.0 g, 36.5 mmol) as yellow solid.

M.p. = 247-249 °C [Lit.: 244-247 °C].^[212c]

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz): δ = 10.50 ppm (s, 1H), 8.89 (s, 1H), 8.18 (s, 1H), 7.43-7.39 (m, 4H), 7.08-7.02 (m, 4H), 5.53 (s, 1H), 5.45 (s, 1H), 2.25 (s, 3H).

Analytical data are in accordance with those previously reported.^[212c]

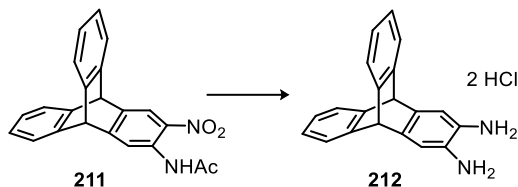


2-Amino-3-nitrotriptycene (211): 2-Acetamido-3-nitrotriptycene **210** (7.26 g, 20.3 mmol) was suspended in ethanol (90 mL) and concentrated hydrochloric acid (120 mL) and stirred at 85 °C for 16 h. The mixture was poured on water (400 mL), the obtained solid was filtered through a frit funnel and washed with water (2×150 mL). After recrystallization from ethanol/chloroform, **211** was isolated in 76% (4.91 g, 15.6 mmol) as yellow solid.

M.p. = 247-249 °C [Lit.: >300 °C].^[212c]

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz): δ = 8.05 ppm (s, 1H), 7.40-7.36 (m, 4H). 7.09-7.01 (m, 4H), 6.82 (s, 1H), 6.10 (s, 2H), 5.34 (s, 1H), 5.31 (s, 1H).

Analytical data are in accordance with those previously reported.^[212c]



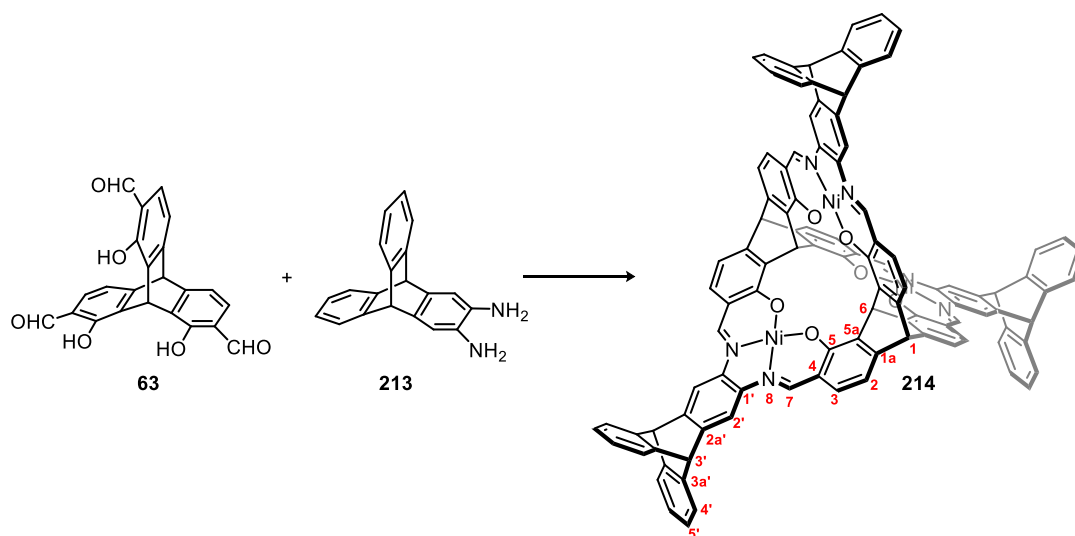
2,3-Diammoniumtriptycene dichloride (212): 2-Nitro-3-aminotriptycene **211** (314 mg, 1.00 mmol) and tin chloride dihydrate (2.26 g, 10 mmol, 10 eq.) were suspended in concentrated hydrochloric acid (12.5 mL) and stirred for 12 h at 85 °C. The residual suspension was filtered through a frit funnel, washed with concentrated hydrochloric acid (3 × 15 mL) and dried on a Kugelrohr oven ($T = 60$ °C, $p = 5.3 \cdot 10^{-2}$ mbar) for 5 h to give **212** as colorless solid in 99% yield (353 mg, 0.99 mmol).

M.p. = 270 °C (dec.) [Lit.: 280 °C (dec.)].^[148a]

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz): δ = 7.43-7.37 ppm (m, 4H), 7.07 (s, 2H), 7.01-6.95 (m, 4H), 5.49 (s, 2H).

Analytical data are in accordance with those previously reported.^[148a]

Note: Diammonium triptycene 213 can be quantitatively converted to the corresponding diamine 212 by suspending 213 in dichloromethane and washing subsequently with saturated sodium bicarbonate solution, drying with sodium sulfate and removal of the solvent under reduced pressure.



Nickel-salphen complex 214: According to GP7, complex **214** was obtained in 13% yield (9.1 mg, 5 μ mol) as vine red crystals, using diamino-triptycene **213** (32.0 mg, 112.5 μ mol) and Ni(OAc)₂·4 H₂O (28.0 mg, 112.5 μ mol). The purification of the crude compound was achieved by

size exclusion chromatography (two runs, CH_2Cl_2) and drying of the isolated fraction on a Kugelrohr oven ($T = 120\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1.8 \cdot 10^{-2}$ mbar) for 16 h.

M.p. = > 400 $^\circ\text{C}$.

Elemental Analysis (%): ($\text{C}_{106}\text{H}_{58}\text{N}_6\text{Ni}_3\text{O}_6$): C 75.44, H 3.46, N 4.98, found C 65.05, H 4.01, N 4.03.

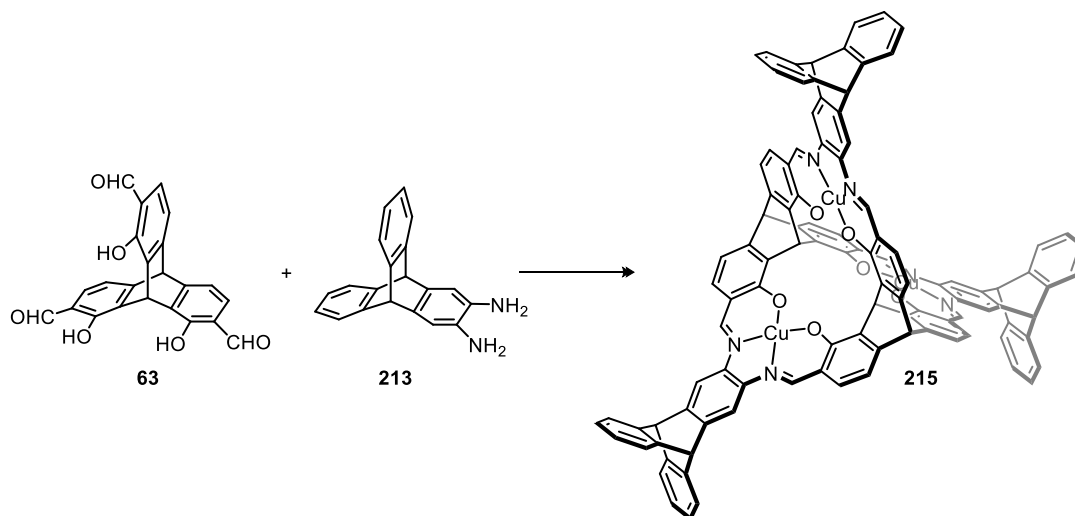
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 8.76$ ppm (s, 6H, H-7), 8.18 (s, 6H, H-2'), 7.67 (s, 2H, H-6), 7.44 (dd, 12H, $J = 5.0, 3.3$ Hz, H-4'), 7.22 (d, 6H, $J = 8.2$ Hz, H-3) 7.01 (dd, 12H, $J = 5.2, 2.8$ Hz, H-5'), 6.87 (d, 6H, $J = 8.0$ Hz, H-2), 5.59 (s, 6H, H-3'), 5.56 (s, 6H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 159.1$ ppm (C-5), 154.9 (C-7), 153.4 (C-1), 144.5 (C-2a'), 144.3 (C-3a'), 139.9 (C-1'), 136.9 (C-6), 130.2 (C-3), 125.4 (C-5'), 123.8 (C-4'), 118.6 (C-4), 112.9 (C-2), 111.3 (C-2'), 55.5 (C-1), 52.5 (C-3'), 34.5 (C-6).

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu} = 1581$ cm^{-1} (s), 1522 (s), 1429 (s), 1365 (m), 1330 (w), 1267 (w), 1214 (m), 1187 (w), 1153 (m), 1093 (w), 1056 (w), 1023 (w), 941 (w), 912 (w), 869 (w), 807 (w), 769 (s), 742 (m), 674 (w), 626 (m).

HRMS (MALDI-TOF+, DTCB): $[\text{M}+\text{Na}]^+$: m/z calcd. for $\text{C}_{106}\text{H}_{58}\text{N}_6\text{NaNi}_3\text{O}_6^+$: 1707.237, found: 1707.248.

UV/Vis (DMSO): λ ($\log \epsilon$) = 546 nm (4.26), 505 (4.27), 380 (4.92), 328 (4.73), 304 (4.65).



Copper-salphen complex 215: According to GP7, complex **215** was obtained in 53% yield (33.8 mg, 20 μmol) as dark brown crystals, using diaminotriptycene **213** (32.0 mg, 112.5 μmol) and $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (22.5 mg, 112.5 μmol). The purification of the crude compound was achieved by crystallization from DMSO and washing of the filtered crystals with methanol (2×5 mL) and drying on a Kugelrohr oven ($T = 120\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 2.3 \cdot 10^{-2}$ mbar) for 16 h.

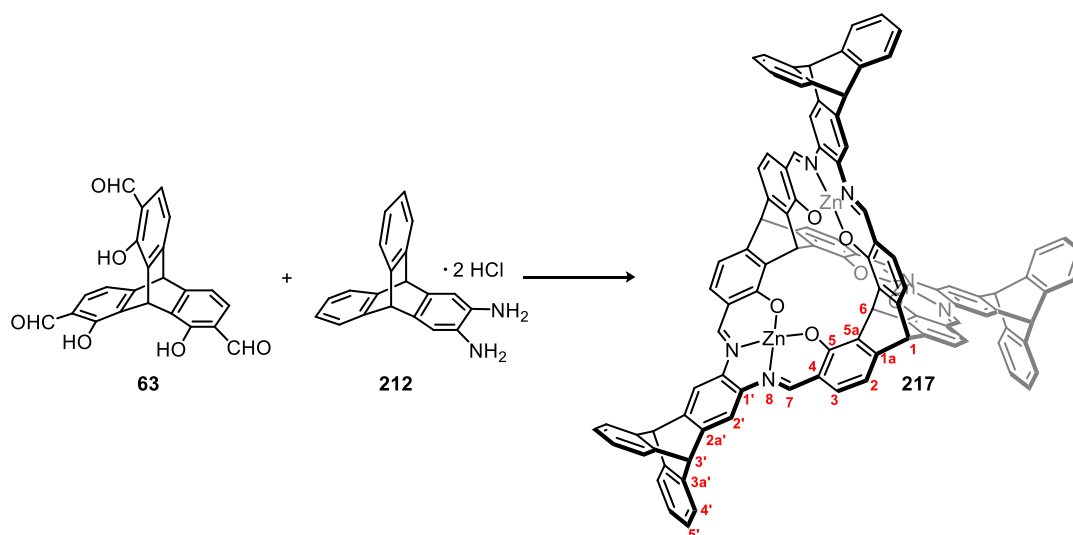
M.p. = > 400 $^\circ\text{C}$.

Elemental Analysis (%): ($\text{C}_{106}\text{H}_{58}\text{Cu}_3\text{N}_6\text{O}_6$): C 74.79, H 3.43, N 4.94, found C 68.44, H 4.24, N 3.92.

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955 cm^{-1} (w), 1704 (w), 1608 (s), 1576 (s), 1516 (s), 1458 (m), 1430 (s), 1366 (s), 1331 (m), 1255 (m), 1213 (m), 1184 (m), 1153 (s), 1090 (w), 1057 (w), 956 (w), 899 (w), 869 (w), 806 (w), 765 (s), 737 (s), 671 (w), 626 (s).

HRMS (MALDI-TOF+, DTCB): $[\text{M}+\text{Na}]^+$: m/z calcd. for $\text{C}_{106}\text{H}_{58}\text{Cu}_3\text{NaN}_6\text{O}_6^+$: 1722.220; found: 1722.212.

UV/Vis (DMSO): λ (log ϵ) = 453 nm (4.68), 392 (4.86), 346 (4.94).



Zinc-salphen complex 217: Trisallylaldehyd (38.6 mg, 100 μmol), diammoniumtritycene **212** (53.4 mg, 150 μmol), $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (32.9 mg, 150 μmol) und potassium acetate (29.4 mg, 300 μmol) were suspended in ethanol (15 mL) and stirred at 120 $^\circ\text{C}$ for 16 h in a screw capped vessel. After cooling to room temperature, the solvent was removed from the orange suspension giving crude **217**, which is pure by NMR-analyses but with yields >100%. Recrystallization from ethanol afforded pure **217** in 52% yield (57.6 mg, 26 μmol) in the form **217**·3 KOAc·4 EtOH as indicated by single crystal x-ray analysis.

M.p. = > 400 $^\circ\text{C}$.

Elemental Analysis (%): ($\text{C}_{106}\text{H}_{58}\text{N}_6\text{O}_6\text{Zn}_3$): C 74.55, H 3.42, N 4.92, found C 55.36, H 3.86, N 3.40.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.85 ppm (s, 6H, H-7), 7.80 (s, 6H, H-2'), 7.55 (s, 2H, H-6), 7.40 (bs, 12H, H-4'), 7.09 (d, 6H, J = 7.9 Hz, H-3), 7.02 (bd, 12H, H-5'), 6.92 (d, 6H, J = 7.9 Hz, H-2), 5.59 (s, 2H, H-1), 5.48 (s, 6H, H-3'), 1.24 (s, AcO-Methyl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2): δ = 177.2 ppm (AcO-Carbonyl-C), 164.5 (C-5), 159.5 (C-7), 153.2 (C-1a), 145.5 (C-2a'), 149.9 (C-3a'), 138.1 (C-5a), 137.3 (C-1'), 132.9 (C-3), 126.2 (C-5'), 124.3 (C-4'), 119.4 (C-4), 112.9 (C-2), 111.3 (C-2'), 55.6 (C-1), 54.3 (C-3'), 33.9 (C-6).

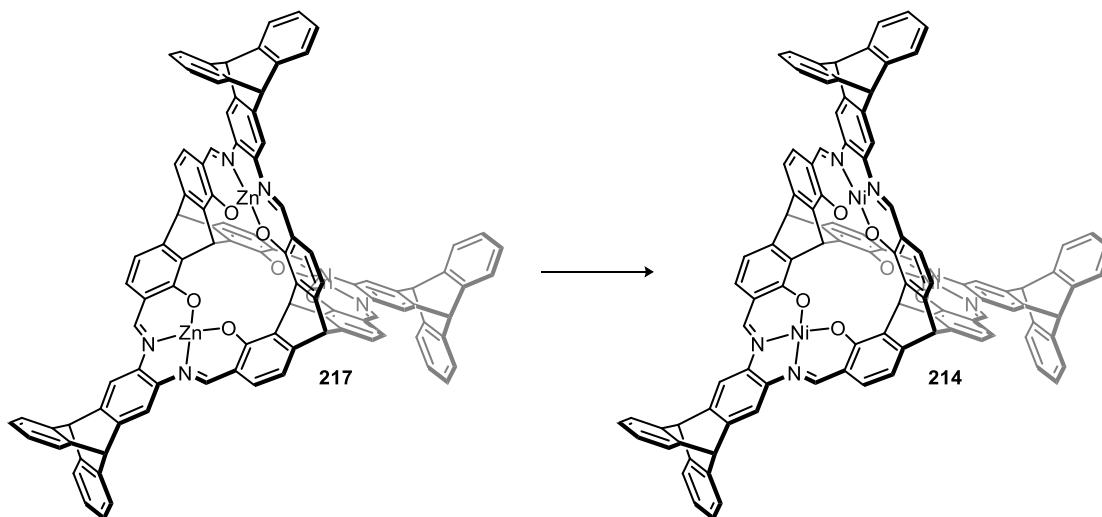
Note: The signals with δ = 177.2 ppm and δ = 54.3 ppm was only visible in HMQC experiments.

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 3403 cm^{-1} (w), 2956 (w), 1578 (s), 1524 (s), 1432 (s), 1376 (m), 1316 (m),

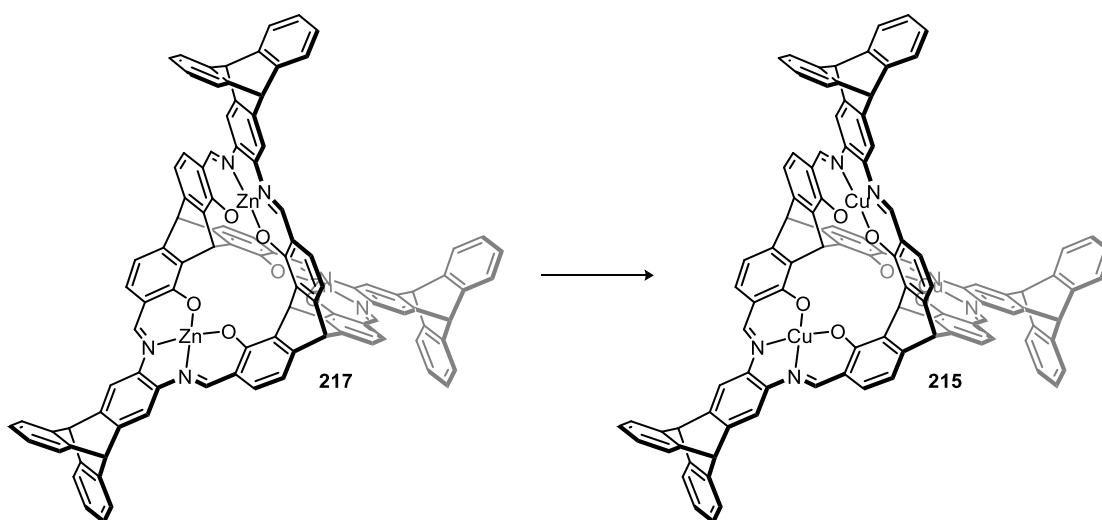
1246 (m), 1212 (m), 1178 (w), 1152 (m), 1086 (w), 1049 (w), 1018 (w), 960 (w), 877 (w), 804 (w), 764 (s), 740 (m), 669 (w), 622 (m).

HRMS (MALDI-TOF+, DTCB): $[M+K]^+$: m/z calcd. for $C_{106}H_{58}KN_6O_6Zn_3^+$: 1741.192, found: 1741.191.

UV/Vis (DMSO): λ ($\log \epsilon$) = 417 nm (4.83), 394 (4.80), 341 (4.93).

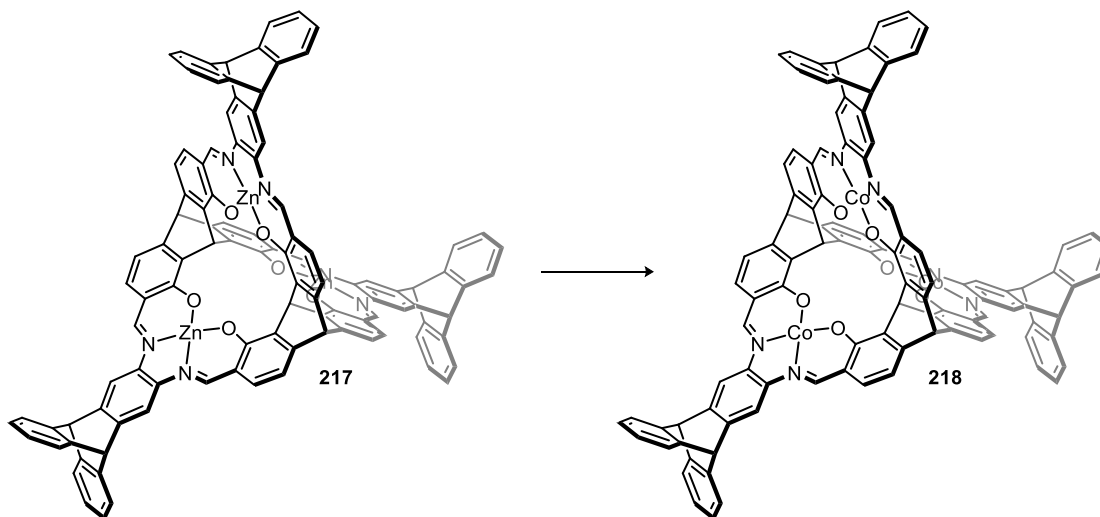


Nickel-salphen complex 214: Zinc salphen complex **217** (76.5 mg, 35 μ mol) and $Ni(OAc)_2 \cdot 4 H_2O$ (78.4 mg, 315 μ mol, 9 eq.) were suspended in THF (3.5 mL) and methanol (3.5 mL) and the mixture stirred in a screw capped vessel for 16 h at 80 °C. The solvents were removed under reduced pressure and the residual solid was washed with water (3×10 mL) and dried on a Kugelrohr oven ($T = 150$ °C, $p = 2.0 \cdot 10^{-2}$ mbar) for 16 h to give nickel complex **214** in 97% yield (57.6 mg, 64 μ mol) as vine red solid. The analytical data are in accordance to the data described above.



Copper-salphen complex 215: Zinc salphen complex **217** (76.5 mg, 35 μ mol) and $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ (62.9 mg, 315 μ mol, 9 eq.) were suspended in THF (3.5 mL) and methanol (3.5 mL) and the

mixture was stirred in a screw capped vessel for 16 h at 80 °C. The solvents were removed under reduced pressure and the residual solid washed with water (3×10 mL) and dried on a Kugelrohr oven ($T = 150$ °C, $p = 2.0 \cdot 10^{-2}$ mbar) for 16 h to give copper complex **215** in 97% yield (57.3 mg, 64 μ mol) as dark orange solid. The analytical data are in accordance to the data described above.

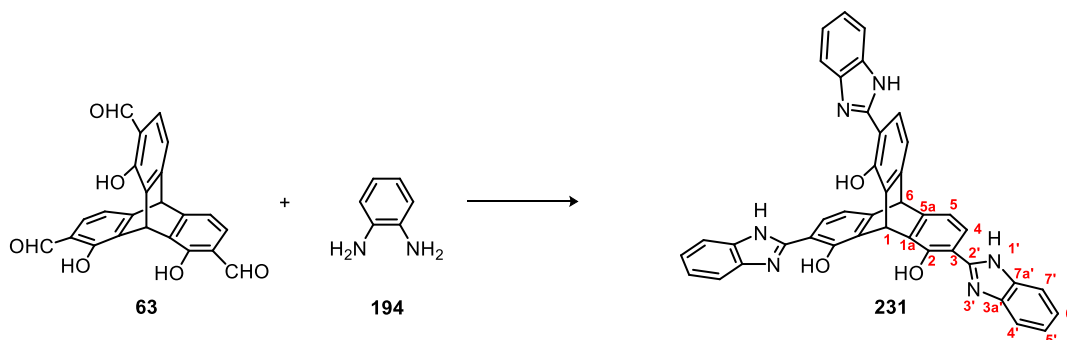


Cobalt-salphen complex 218: Zinc salphen complex **217** (76.5 mg, 35 μ mol), $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (78.5 mg, 315 μ mol, 9 eq.), sodium tetrafluoro borate (138 mg, 1.26 mmol, 36 eq.) and pyridine (100 μ L, 1.26 mmol, 36 eq.) were suspended in THF (3.5 mL) and methanol (3.5 mL) and the mixture was stirred in a screw capped vessel for 16 h at 80 °C. The solvents were removed under reduced pressure and the residual solid was washed with water (3×10 mL) and dried in a stream of air cobalt complex **218** in >100% yield (235 mg) as brown solid in the form $[\mathbf{218} \cdot 6 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}](\text{BF}_4)_3$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, acetonitrile- d_3): $\delta = 9.87$ ppm (s, 2H), 8.60 (s, 6H), 8.42 (s, 6H), 8.37 (bs, 6H), 7.56 (s, 12H), 7.13 (s, 18H), 6.90 (d, $J = 8.3$ Hz, 6H), 5.92 (bs, 6H), 5.83 (s, 6H), 5.62 (s, 2H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (283 MHz, acetonitrile- d_3): $\delta = -151.7$ ppm.

Note: Complex 218 was not isolated in pure form and could not be further purified so far.



Triptycene trisbenzimidazole (231): Aldehyde **63** (58.0 mg, 0.15 mmol), *ortho*-phenylenediamine **194** (48.7 mg, 0.45 mmol, 3 eq.) and sodium metabisulfite (85.5 mg, 0.45 mmol)

were suspended in DMF (1.5 mL) and stirred at 100 °C for 12 h. The obtained yellow solution was poured on water (10 mL) and filtered through a frit funnel. The solids were washed with water (2 × 5 mL) and methanol (5 mL). After recrystallization from DMF, washing of the filtered crystals with diethylether (2 × 5 mL) and drying on a Kugelrohr oven ($T = 180\text{ °C}$, $p = 1.7 \cdot 10^{-2}$ mbar) for 10 h, **231** was isolated in 66% yield (67.7 mg, 0.10 mmol) as pale yellow solid.

M.p. = >400 °C (dec. at ~355 °C).

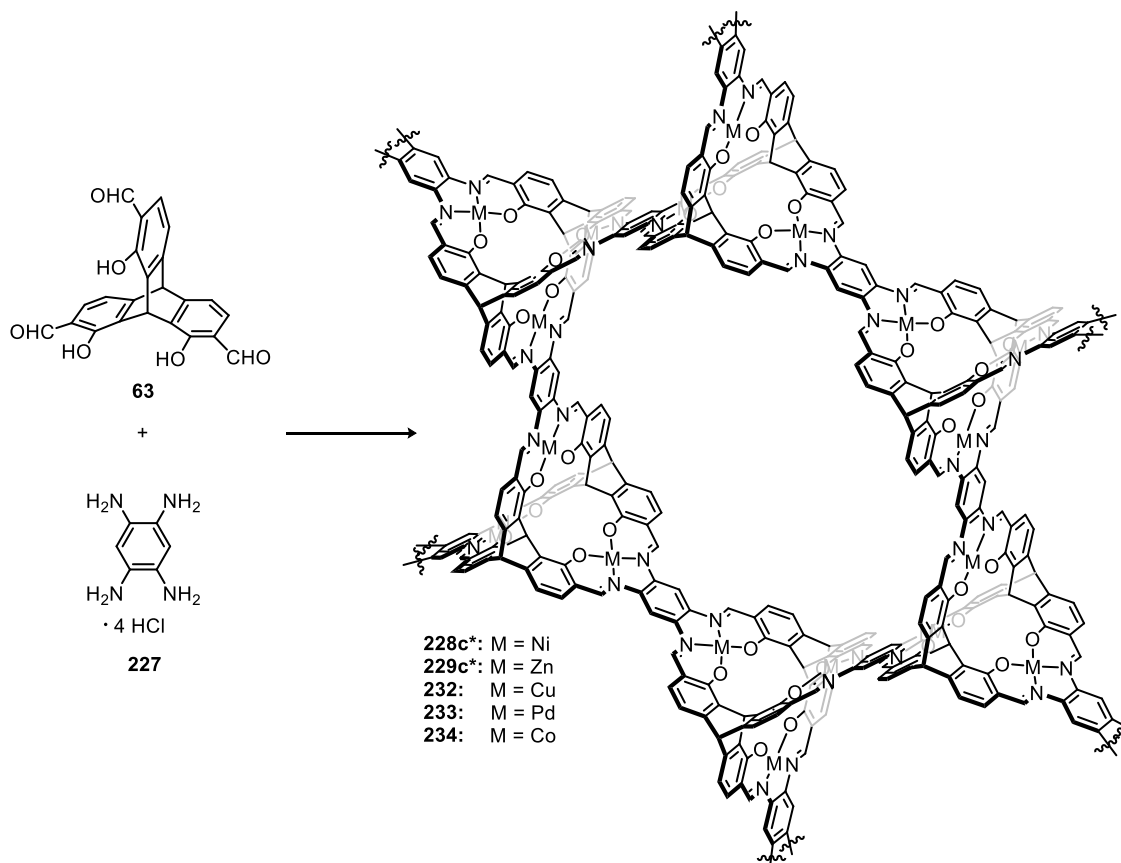
Elemental Analysis (%): ($C_{41}H_{26}N_6O_3 \cdot 2.5 H_2O$): C 70.78, H 4.49, N 12.25, found C 70.96, H 4.36, N 12.08.

1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 13.66$ ppm (s, 3H, NH/OH), 13.18 (s, 3H, NH/OH), 7.75 (d, 6H, $J = 7.7$ Hz, H-4), 7.72 (d, 6H, $J = 7.7$ Hz, H-4'/7'), 7.55 (d, 6H, $J = 7.2$ Hz, H-4'/7'), 7.29-7.23 (m, 6H, H-5'/6'), 7.24 (d, 6H, $J = 8.0$ Hz, H-4'/7'), 7.09 (s, 2H, H-1), 5.81 (s, 2H, H-6).

^{13}C -NMR (151 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 153.0$ ppm (C-2), 152.0 (C-2'), 149.7 (C-5a), 140.7 (C-3a'/7a'), 133.0 (C-3a'/7a'), 132.0 (C-1a), 123.3 (C-5'/6'), 123.1 (C-4), 122.4 (C-5'/6'), 117.9 (C-4'/7'), 115.3 (C-5), 111.4 (C-4'/7'), 110.4 (C-3), 53.9 (C-6), 33.1 (C-1).

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu} = 1630$ cm^{-1} (m), 1593 (m), 1528 (w), 1473 (m), 1452 (m), 1390 (m), 1321 (m), 1272 (m), 1233 (w), 1163 (w), 1070 (w), 1006 (w), 975 (w), 929 (w), 906 (w), 866 (w), 833 (w), 763 (w), 738 (s), 665 (w), 628 (w).

HRMS (MALDI-TOF+, DTCB): $[M+H]^+$: m/z calcd. for $C_{41}H_{27}N_6O_3^+$: 651.214, found: 651.211.



Nickel-MaSOF 228c*: According to GP8, **228c*** was isolated in 101% (131 mg) as dark red solid using $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (93.3 mg, 375 μmol).

M.p. = > 400 °C

Elemental Analysis (%): ($\text{C}_{55}\text{H}_{25}\text{N}_6\text{O}_6\text{Ni}_3$):⁵⁴ C 63.40, H 2.42, N 8.07, found C 42.54, H 3.79, N 4.94.

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu} = 3358 \text{ cm}^{-1}$ (w), 1615 (s), 1585 (s), 1525 (s), 1427 (s), 1324 (m), 1221 (m), 1183 (w), 1154 (m), 1093 (w), 1050 (w), 946 (w), 868 (w), 811 (w), 772 (s), 671 (w), 628 (w).

After treating **228c*** according to GP9, the solid remained optically unchanged and was characterized by:

M.p. = > 400 °C

Elemental Analysis (%): ($\text{C}_{55}\text{H}_{25}\text{N}_6\text{O}_6\text{Ni}_3$): C 63.40, H 2.42, N 8.07, found C 45.54, H 4.09, N 5.64.

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu} = 3385 \text{ cm}^{-1}$ (w), 1611 (s), 1584 (s), 1523 (s), 1423 (s), 1362 (m), 1324 (m), 1211 (m), 1181 (w), 1154 (m), 1092 (w), 1052 (w), 949 (w), 870 (w), 810 (w), 773 (s), 667 (w), 634 (w).

⁵⁴ For the MaSOF-materials, the hypothetical repeating unit of the polymeric material is discussed.

Zinc-MaSOF 229c*: According to GP8, **229c*** was isolated in 118% (131 mg) as red solid using $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (82.1 mg, 375 μmol).

M.p. = > 400 °C

Elemental Analysis (%): ($\text{C}_{55}\text{H}_{25}\text{N}_6\text{O}_6\text{Zn}_3$): C 62.20, H 2.37, N 7.91, found C 47.98, H 3.80, N 6.23.

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 3379 cm^{-1} (w), 1583 (s), 1529 (s), 1428 (s), 1385 (m), 1310 (m), 1226 (m), 1156 (m), 1085 (w), 1048 (w), 953 (w), 863 (w), 812 (w), 766 (m), 671 (w), 623 (w).

After treating **229c*** according to GP9, the solid remained optically unchanged and was characterized by:

M.p. = > 400 °C

Elemental Analysis (%): ($\text{C}_{55}\text{H}_{25}\text{N}_6\text{O}_6\text{Zn}_3$): C 62.20, H 2.37, N 7.91, found C 49.38, H 3.97, N 6.29.

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 3363 cm^{-1} (w), 1588 (s), 1534 (s), 1429 (s), 1386 (m), 1312 (m), 1227 (m), 1159 (m), 1086 (w), 1047 (w), 926 (w), 863 (w), 814 (w), 767 (m), 673 (w), 627 (w).

Copper-MaSOF 232: According to GP8, **232** was isolated in 102% (124 mg) as brown red solid using $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (74.9 mg, 375 μmol).

M.p. = > 400 °C

Elemental Analysis (%): ($\text{C}_{55}\text{H}_{25}\text{N}_6\text{O}_6\text{Cu}_3$): C 62.53, H 2.39, N 7.95, found C 47.21, H 3.86, N 5.90.

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 3388 cm^{-1} (w), 1585 (s), 1526 (s), 1425 (s), 1382 (m), 1315 (m), 1229 (m), 1157 (m), 1088 (w), 1053 (w), 961 (w), 930 (w), 868 (w), 813 (w), 770 (m), 672 (w), 632 (w).

After treating **232** according to GP9, the solid remained optically unchanged and was characterized by:

M.p. = > 400 °C

Elemental Analysis (%): ($\text{C}_{55}\text{H}_{25}\text{N}_6\text{O}_6\text{Cu}_3$): C 62.53, H 2.39, N 7.95, found C 43.38, H 3.85, N 5.10.

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 3383 cm^{-1} (w), 1584 (s), 1526 (s), 1425 (s), 1380 (m), 1317 (w), 1266 (w), 1229 (m), 1157 (m), 1087 (w), 1052 (w), 963 (w), 931 (w), 867 (w), 814 (w), 769 (m), 670 (w), 633 (w).

Palladium-MaSOF 233: According to GP8, **233** was isolated in 78% (116 mg) using $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (84.2 mg, 375 μmol) as black solid.

M.p. = > 400 °C

Elemental Analysis (%): (C₅₅H₂₅N₆O₆Pd₃): C 55.74, H 2.13, N 7.09, found C 39.62, H 3.14, N 5.73.

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 3346 cm⁻¹ (w), 1639 (m), 1579 (s), 1524 (s), 1482 (m), 1412 (s), 1378 (m), 1310 (m), 1278 (m), 1228 (m), 1156 (m), 1082 (w), 1049 (w), 927 (w), 862 (w), 811 (w), 766 (m).

After treating **233** according to GP9, the solid remained optically unchanged and was characterized by:

M.p. = > 400 °C

Elemental Analysis (%): (C₅₅H₂₅N₆O₆Pd₃): C 55.74, H 2.13, N 7.09, found C 39.94, H 3.01, N 5.36.

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 1578 cm⁻¹ (s), 1521 (s), 1410 (m), 1371 (m), 1308 (m), 1227 (m), 1155 (s), 1082 (w), 930 (w), 864 (w), 762 (m).

Cobalt-MaSOF 234: Triptycenenrissalicylaldehyde **63** (38.6 mg, 100 μmol), 1,2,4,5-benzenetetramine tetrahydrochloride **227** (21.3 mg, 75 μmol), Co(OAc)₂·4 H₂O (37.4 mg, 150 μmol), sodium tetrafluoroborate (32.9 mg, 0.3 mmol) and pyridine (23 μL, 300 μmol) were suspended in DMF (4 mL) in a screw capped vial and potassium acetate (29.5 mg, 300 μmol) was added. The mixture was stirred for 3 d at 100 °C and 400 rpm. The obtained suspension was cooled to room temperature and filtered over a frit funnel or microfilter paper (0.45 μm). The solids were washed with DMF (3 × 10 mL), ethanol (3 × 10 mL) and diethyl ether (3 × 10 mL) and dried on a Kugelrohr oven ($T = 200$ °C, $p = 1.2\text{-}4.0 \cdot 10^{-2}$ mbar) for 16 h to give **234** in 87% yield (77.5 mg) as brown solid.

M.p. = > 400 °C

Elemental Analysis (%): (C₅₅H₂₅N₆O₆Co₃): C 63.36, H 2.42, N 8.06, found C 44.63, H 4.04, N 5.19.

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 3384 cm⁻¹ (w), 1616 (s), 1585 (s), 1528 (s), 1427 (s), 1321 (m), 1266 (w), 1222 (m), 1157 (m), 1091 (w), 1048 (w), 934 (w), 868 (w), 813 (w), 772 (m), 673 (w), 629 (w), 611 (w).

After treating **250** according to GP9 the solid remained optically unchanged and was characterized by:

M.p. = > 400 °C

Elemental Analysis (%): (C₅₅H₂₅N₆O₆Co₃): C 63.36, H 2.42, N 8.06, found C 47.61, H 3.96, N 6.16.

IR (neat, ATR): $\tilde{\nu}$ = 3386 cm⁻¹ (w), 1588 (s), 1530 (s), 1429 (s), 1382 (m), 1315 (m), 1266 (m), 1231 (m), 1159 (w), 1085 (w), 1044 (w), 931 (w), 769 (m).

III Literaturverzeichnis

- [1] A. Svedbom, E. Hernlund, M. Ivergård, J. Compston, C. Cooper, J. Stenmark, E. V. McCloskey, B. Jönsson, J. A. Kanis, *Arch. Osteoporos.* **2013**, *8*, 137.
- [2] a) H. W. Russell, *J. Am. Ceram. Soc.* **1935**, *18*, 1-5; b) N. C. Gallego, J. W. Klett, *Carbon* **2003**, *41*, 1461-1466.
- [3] a) L. F. Athy, *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* **1930**, *14*, 1-24; b) D. C. Beard, P. K. Weyl, *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* **1973**, *57*, 349-369; c) A. Nur, G. Mavko, J. Dvorkin, D. Galmudi, *The Leading Edge* **1998**, *17*, 357-362.
- [4] D. A. J. Rouquerol, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicore, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1739-1758.
- [5] a) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469-472; b) O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705-714.
- [6] a) K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603-619; b) J. Haber, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 1227-1246.
- [7] a) W. Hölderich, M. Hesse, F. Näumann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 232-251; b) A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Muller, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1284-1293; c) I. I. Ivanova, E. E. Knyazeva, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3671-3688.
- [8] M. E. Davis, *Nature* **2002**, *417*, 813-821.
- [9] a) M. O'Neill, S. M. Kelly, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 566-584; b) H. Bildirir, V. G. Gregoriou, A. Avgeropoulos, U. Scherf, C. L. Chochos, *Mater. Horizons* **2017**, *4*, 546-556.
- [10] a) A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, Z. Iqbal, C. Cui, I. Khayrullin, S. O. Dantas, J. Marti, V. G. Ralchenko, *Science* **1998**, *282*, 897; b) A. Dąbrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki, M. Barczak, *Chemosphere* **2005**, *58*, 1049-1070; c) C. Y. Yin, M. K. Aroua, W. M. A. W. Daud, *Sep. Purif. Technol.* **2007**, *52*, 403-415; d) O. Ioannidou, A. Zabaniotou, *Renew. Sust. Energ.Rev.* **2007**, *11*, 1966-2005; e) J. M. Dias, M. C. M. Alvim-Ferraz, M. F. Almeida, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, *J. Environ. Manage.* **2007**, *85*, 833-846; f) Suhas, P. J. M. Carrott, M. M. L. Ribeiro Carrott, *Bioresour. Technol.* **2007**, *98*, 2301-2312.
- [11] a) Y. Ma, W. Tong, H. Zhou, S. L. Suib, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *37*, 243-252; b) N. Rahmat, A. Z. Abdullah, A. Mohamed, *Am. J. Applied Sci.* **2010**, *7*; c) Z. ALOthman, *Materials* **2012**, *5*, 2874.
- [12] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548.
- [13] A. F. Cronstedt, *Kongl Vetenskaps Academiens Handlingar Stockholm* **1756**, *17*, 120.
- [14] Datenbank für Zeolithstrukturen: <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [15] L. Smart, E. Moore, *Solid State Chemistry : An Introduction*, CRC Press, Boca Raton (USA), **2005**,

- [16] a) G. E. Boyd, A. W. Adamson, L. S. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2836-2848; b) G. Blanchard, M. Maunaye, G. Martin, *Water Res.* **1984**, *18*, 1501-1507.
- [17] W. Löwenstein, *Am. Mineral.* **1954**, *39*, 92-96.
- [18] D. W. Breck, *Crystalline zeolite y*, Patentschrift US3130007, **1964**.
- [19] D. Bougeard, K. S. Smirnov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 226-245.
- [20] P. Kumar, K. V. Agrawal, M. Tsapatsis, K. A. Mkhoyan, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7128.
- [21] S. Cavenati, C. A. Grande, A. E. Rodrigues, *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 1095-1101.
- [22] a) J. Scherzer, *Catal. Rev.* **1989**, *31*, 215-354; b) J. Garcia-Martinez, K. Li, G. Krishnaiah, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11841-11843.
- [23] a) J. Weitkamp, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *Appl. Catal.* **1983**, *8*, 123-141; b) J. A. Martens, P. A. Jacobs, J. Weitkamp, *Applied Catalysis* **1986**, *20*, 239-281.
- [24] R. J. Argauer, G. R. Landolt, *Crystalline zeolite zsm-5 and method of preparing the same*, Patentschrift US3702886A, **1972**.
- [25] a) D. H. Olson, G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, W. M. Meier, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2238-2243; b) L. B. Young, S. A. Butter, W. W. Kaeding, *J. Catal.* **1982**, *76*, 418-432; c) J.-H. Kim, T. Kunieda, M. Niwa, *J. Catal.* **1998**, *173*, 433-439; d) F. J. Llopis, G. Sastre, A. Corma, *J. Catal.* **2004**, *227*, 227-241; e) C. Fernandez, I. Stan, J.-P. Gilson, K. Thomas, A. Vicente, A. Bonilla, J. Pérez-Ramírez, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6224-6233.
- [26] a) K. T. Chue, J. N. Kim, Y. J. Yoo, S. H. Cho, R. T. Yang, *Znd. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 591-598; b) J.-S. Lee, J.-H. Kim, J.-T. Kim, J.-K. Suh, J.-M. Lee, C.-H. Lee, *J. Chem. Eng. Data* **2002**, *47*, 1237-1242; c) D. Ko, R. Siriwardane, L. T. Biegler, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 339-348; d) G. Li, P. Xiao, P. Webley, J. Zhang, R. Singh, M. Marshall, *Adsorption* **2008**, *14*, 415-422.
- [27] P. Nugent, Y. Belmabkhout, S. D. Burd, A. J. Cairns, R. Luebke, K. Forrest, T. Pham, S. Ma, B. Space, L. Wojtas, M. Eddaoudi, M. J. Zaworotko, *Nature* **2013**, *495*, 80-84.
- [28] a) S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1715-1724; b) S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 3001-3004.
- [29] a) K. Yukio, M. Ikuo, H. Taiichi, S. Yoshihiko, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1959**, *32*, 1221-1226; b) K. Yukio, M. Ikuo, S. Yoshihiko, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1959**, *32*, 1216-1221; c) K. Yukio, M. Ikuo, S. Yoshihiko, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1959**, *32*, 741-747.
- [30] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5962-5964.
- [31] a) R. W. Gable, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1677-1678; b) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, R. Robson, *Nature* **1994**, *369*, 727-729; c) G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, S. Lee, *Nature* **1995**, *374*, 792-795.
- [32] M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151-1152.
- [33] O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401-10402.

- [34] H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8571-8572.
- [35] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276-279.
- [36] a) K. Koh, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4184-4185; b) H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. Ö. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, *Science* **2010**, *329*, 424-428; c) O. K. Farha, A. Özgür Yazaydin, I. Eryazici, C. D. Malliakas, B. G. Hauser, M. G. Kanatzidis, S. T. Nguyen, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, *Nat Chem* **2010**, *2*, 944-948; d) D. Yuan, D. Zhao, D. Sun, H.-C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5357-5361; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5485-5489.
- [37] O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. Ö. Yazaydin, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15016-15021.
- [38] a) I. Senkowska, S. Kaskel, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7089-7098; b) D. A. Gómez-Gualdrón, P. Z. Moghadam, J. T. Hupp, O. K. Farha, R. Q. Snurr, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 215-224.
- [39] a) H. A. Stuart, *Z. Phys. Chem.* **1934**, *27*, 350-358; b) R. B. Corey, L. Pauling, *Rev. Sci. Instrum.* **1953**, *24*, 621-627; c) W. L. Koltun, *Biopolymers* **1965**, *3*, 665-679.
- [40] H. Deng, S. Grunder, K. E. Cordova, C. Valente, H. Furukawa, M. Hmadeh, F. Gándara, A. C. Whalley, Z. Liu, S. Asahina, H. Kazumori, M. O'Keeffe, O. Terasaki, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Science* **2012**, *336*, 1018-1023.
- [41] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4670-4679; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4748-4758.
- [42] a) X.-S. Wang, S. Ma, P. M. Forster, D. Yuan, J. Eckert, J. J. López, B. J. Murphy, J. B. Parise, H.-C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7263-7266; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7373-7376; b) A. Schoedel, Z. Ji, O. M. Yaghi, *Nat. Energy* **2016**, *1*, 16034.
- [43] K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae, J. R. Long, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 724-781.
- [44] D. Luthi, M. Le Floch, B. Bereiter, T. Blunier, J.-M. Barnola, U. Siegenthaler, D. Raynaud, J. Jouzel, H. Fischer, K. Kawamura, T. F. Stocker, *Nature* **2008**, *453*, 379-382.
- [45] a) J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477-1504; b) D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton (USA) **2004**. c) I. P. Y. Yamposkii, B. D. Freeman, *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*, John Wiley & Sons Ltd., West Sussex (UK), **2006**.
- [46] a) R. Kitaura, R. Matsuda, Y. Kubota, S. Kitagawa, M. Takata, T. C. Kobayashi, M. Suzuki, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 23378-23385; b) J. A. R. Navarro, E. Barea, J. M. Salas, N. Masciocchi, S. Galli, A. Sironi, C. O. Ania, J. B. Parra, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2397-2399; c) J. Liang, G. K. H. Shimizu, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10449-10451; d) G. Beobide, W.-g. Wang, O. Castillo, A. Luque, P. Román, G. Tagliabue, S. Galli, J. A. R. Navarro, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5267-5277; e) H. Furukawa, J. Kim, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11650-11661; f) A. Demessence, D. M. D'Alessandro, M. L. Foo, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8784-8786; g) E. Barea, G. Tagliabue, W.-G. Wang, M. Pérez-Mendoza, L. Mendez-Liñan, F. J. López-Garzon, S. Galli, N.

- Masciocchi, J. A. R. Navarro, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 931-937; h) O. J. García-Ricard, A. J. Hernández-Maldonado, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 1827-1834; i) F. Debatin, A. Thomas, A. Kelling, N. Hedin, Z. Bacsik, I. Senkovska, S. Kaskel, M. Junginger, H. Müller, U. Schilde, C. Jäger, A. Friedrich, H.-J. Holdt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1258-1262; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1280-1284; j) T. K. Prasad, D. H. Hong, M. P. Suh, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 14043-14050; k) K. Sumida, S. Horike, S. S. Kaye, Z. R. Herm, W. L. Queen, C. M. Brown, F. Grandjean, G. J. Long, A. Dailly, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 184-191; l) Z. Chen, S. Xiang, H. D. Arman, P. Li, S. Tidrow, D. Zhao, B. Chen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 3745-3749; m) C. A. Fernandez, P. K. Thallapally, R. K. Motkuri, S. K. Nune, J. C. Sumrak, J. Tian, J. Liu, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 1037-1039; n) A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 58-67; o) J. Lincke, D. Lässig, J. Moellmer, C. Reichenbach, A. Puls, A. Moeller, R. Gläser, G. Kalies, R. Staudt, H. Krautscheid, *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *142*, 62-69; p) S.-S. Chen, M. Chen, S. Takamizawa, P. Wang, G.-C. Lv, W.-Y. Sun, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4902-4904; q) Y.-S. Bae, B. G. Hauser, O. K. Farha, J. T. Hupp, R. Q. Snurr, *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *141*, 231-235; r) Y.-X. Tan, F. Wang, Y. Kang, J. Zhang, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 770-772.
- [47] a) A. Vimont, J.-M. Goupil, J.-C. Lavalley, M. Daturi, S. Surblé, C. Serre, F. Millange, G. Férey, N. Audebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3218-3227; b) M. Dincă, J. R. Long, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6766-6779; c) W. Zhou, H. Wu, T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15268-15269.
- [48] a) P. D. C. Dietzel, V. Besikiotis, R. Blom, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7362-7370; b) B. Chen, S. Xiang, G. Qian, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1115-1124.
- [49] a) S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148-1150; b) A. Vishnyakov, P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, M. Bülow, Q. M. Wang, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 713-718; c) S. Bordiga, L. Regli, F. Bonino, E. Groppo, C. Lamberti, B. Xiao, P. S. Wheatley, R. E. Morris, A. Zecchina, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2676-2685.
- [50] a) Q. Min Wang, D. Shen, M. Bülow, M. Ling Lau, S. Deng, F. R. Fitch, N. O. Lemcoff, J. Semancin, *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *55*, 217-230; b) D. Farrusseng, C. Daniel, C. Gaudillère, U. Ravon, Y. Schuurman, C. Mirodatos, D. Dubbeldam, H. Frost, R. Q. Snurr, *Langmuir* **2009**, *25*, 7383-7388.
- [51] P. Aprea, D. Caputo, N. Gargiulo, F. Iucolano, F. Pepe, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 3655-3661.
- [52] C. R. Wade, M. Dinca, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7931-7938.
- [53] a) L. Xie, S. Liu, C. Gao, R. Cao, J. Cao, C. Sun, Z. Su, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7782-7788; b) J. I. Feldblyum, M. Liu, D. W. Gidley, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18257-18263.
- [54] W. L. Queen, M. R. Hudson, E. D. Bloch, J. A. Mason, M. I. Gonzalez, J. S. Lee, D. Gygi, J. D. Howe, K. Lee, T. A. Darwish, M. James, V. K. Peterson, S. J. Teat, B. Smit, J. B. Neaton, J. R. Long, C. M. Brown, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 4569-4581.

- [55] Z. Bao, L. Yu, Q. Ren, X. Lu, S. Deng, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *353*, 549-556.
- [56] a) S. R. Caskey, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10870-10871; b) D. Britt, H. Furukawa, B. Wang, T. Grant Glover, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 20637-20640.
- [57] J. A. Mason, K. Sumida, Z. R. Herm, R. Krishna, J. R. Long, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3030-3040.
- [58] P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. De Weireld, J.-S. Chang, D.-Y. Hong, Y. Kyu Hwang, S. Hwa Jung, G. Férey, *Langmuir* **2008**, *24*, 7245-7250.
- [59] a) J. An, S. J. Geib, N. L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 38-39; b) X. Si, C. Jiao, F. Li, J. Zhang, S. Wang, S. Liu, Z. Li, L. Sun, F. Xu, Z. Gabelica, C. Schick, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4522-4527.
- [60] T. M. McDonald, D. M. D'Alessandro, R. Krishna, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2022-2028.
- [61] a) K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 10186-10191; b) J.-P. Zhang, Y.-B. Zhang, J.-B. Lin, X.-M. Chen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1001-1033.
- [62] a) S. A. Basnayake, J. Su, X. Zou, K. J. Balkus, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1816-1821; b) N. T. T. Nguyen, T. N. H. Lo, J. Kim, H. T. D. Nguyen, T. B. Le, K. E. Cordova, H. Furukawa, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 6201-6207; c) S. Wang, X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2308-2320; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 2352-2364.
- [63] H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4369-4381.
- [64] H. Kim, S. Yang, S. R. Rao, S. Narayanan, E. A. Kapustin, H. Furukawa, A. S. Umans, O. M. Yaghi, E. N. Wang, *Science* **2017**, *356*, 430-434.
- [65] a) A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, *310*, 1166-1170; b) M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 445-447; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 453-455; c) S.-Y. Ding, W. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 548-568; d) P. J. Waller, F. Gándara, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 3053-3063; e) C. S. Diercks, O. M. Yaghi, *Science* **2017**, *355*; f) Y. Jin, Y. Hu, W. Zhang, **2017**, *1*, 0056.
- [66] a) J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2455-2463; b) S. J. Rowan, S. J. Cantrill, G. R. L. Cousins, J. K. M. Sanders, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 898-952; c) J.-M. Lehn, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 151-160.
- [67] J. R. Hunt, C. J. Doonan, J. D. LeVangie, A. P. Côté, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11872-11873.
- [68] Y. Du, H. Yang, J. M. Whiteley, S. Wan, Y. Jin, S.-H. Lee, W. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1737-1741; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 1769-1773.
- [69] F. J. Uribe-Romo, J. R. Hunt, H. Furukawa, C. Klöck, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4570-4571.

- [70] F. J. Uribe-Romo, C. J. Doonan, H. Furukawa, K. Oisaki, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11478-11481.
- [71] A. Nagai, X. Chen, X. Feng, X. Ding, Z. Guo, D. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3770-3774; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3858-3862.
- [72] P. Kuhn, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3450-3453; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3499-3502.
- [73] J. Guo, Y. Xu, S. Jin, L. Chen, T. Kaji, Y. Honsho, M. A. Addicoat, J. Kim, A. Saeki, H. Ihee, S. Seki, S. Irle, M. Hiramoto, J. Gao, D. Jiang, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2736.
- [74] Q. Fang, Z. Zhuang, S. Gu, R. B. Kaspar, J. Zheng, J. Wang, S. Qiu, Y. Yan, **2014**, *5*, 4503.
- [75] C. R. DeBlase, K. E. Silberstein, T.-T. Truong, H. D. Abruña, W. R. Dichtel, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16821-16824.
- [76] X. Zhuang, W. Zhao, F. Zhang, Y. Cao, F. Liu, S. Bi, X. Feng, *Polymer Chemistry* **2016**, *7*, 4176-4181.
- [77] K. T. Jackson, T. E. Reich, H. M. El-Kaderi, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8823-8825.
- [78] a) D. Beaudoin, T. Maris, J. D. Wuest, *Nat Chem* **2013**, *5*, 830-834; b) B. Nath, W.-H. Li, J.-H. Huang, G.-E. Wang, Z.-h. Fu, M.-S. Yao, G. Xu, *CrystEngComm* **2016**, *18*, 4259-4263.
- [79] H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. L. Mendoza-Cortés, A. P. Côté, R. E. Taylor, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2007**, *316*, 268-272.
- [80] H. K. Chae, D. Y. Siberio-Perez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **2004**, *427*, 523-527.
- [81] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040-2042.
- [82] J. An, O. K. Farha, J. T. Hupp, E. Pohl, J. I. Yeh, N. L. Rosi, **2012**, *3*, 604.
- [83] K. Koh, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 677-680, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 689-692.
- [84] Y. Zeng, R. Zou, Y. Zhao, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 2855-2873.
- [85] Z. Li, Y. Zhi, X. Feng, X. Ding, Y. Zou, X. Liu, Y. Mu, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12079-12084.
- [86] Y. Zhao, K. X. Yao, B. Teng, T. Zhang, Y. Han, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3684-3692.
- [87] S.-Y. Ding, J. Gao, Q. Wang, Y. Zhang, W.-G. Song, C.-Y. Su, W. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19816-19822.
- [88] L. Stegbauer, K. Schwinghammer, B. V. Lotsch, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2789-2793.
- [89] S. Lin, C. S. Diercks, Y.-B. Zhang, N. Kornienko, E. M. Nichols, Y. Zhao, A. R. Paris, D. Kim, P. Yang, O. M. Yaghi, C. J. Chang, *Science* **2015**, *349*, 1208-1213.
- [90] H. Xu, S. Tao, D. Jiang, *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 722-726.
- [91] S. Wan, F. Gándara, A. Asano, H. Furukawa, A. Saeki, S. K. Dey, L. Liao, M. W. Ambrogio, Y. Y. Botros, X. Duan, S. Seki, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Chem. Mater.* **2011**, *23*,

4094-4097.

- [92] Y. Liu, Y. Ma, Y. Zhao, X. Sun, F. Gándara, H. Furukawa, Z. Liu, H. Zhu, C. Zhu, K. Suenaga, P. Oleynikov, A. S. Alshammari, X. Zhang, O. Terasaki, O. M. Yaghi, *Science* **2016**, *351*, 365-369.
- [93] a) C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, J. M. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3043-3045; b) C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 795-810; c) S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 469-475; d) F. Aricó, J. D. Badjic, S. J. Cantrill, A. H. Flood, K. C.-F. Leung, Y. Liu, J. F. Stoddart in *Templated Synthesis of Interlocked Molecules*, Editoren: C. A. Schalley, F. Vögtle, K. H. Dötz, Springer Berlin/Heidelberg (Deutschland), **2005**.
- [94] a) J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1802-1820; b) C. J. Brun, J. F. Stoddart in *The Mechanical Bond: A Work of Art*, Editor: L. Fabbrizzi, Springer Berlin/Heidelberg (Deutschland), **2012**.
- [95] a) M. J. Kory, M. Wörle, T. Weber, P. Payamyar, W. van de PollStan, J. Dshemuchadse, N. Trapp, A. D. Schlüter, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 779-784; b) P. Kissel, D. J. Murray, W. J. Wulftange, V. J. Catalano, B. T. King, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 774-778.
- [96] T. Ben, S. Qiu, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 17-26.
- [97] W. Lu, D. Yuan, D. Zhao, C. I. Schilling, O. Plietzsch, T. Muller, S. Bräse, J. Guenther, J. Blümel, R. Krishna, Z. Li, H.-C. Zhou, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5964-5972.
- [98] Y. Takakazu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 621-638.
- [99] M. Grimm, B. Kirste, H. Kurreck, *Angw. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 1097-1098.
- [100] T. Ben, H. Ren, S. Ma, D. Cao, J. Lan, X. Jing, W. Wang, J. Xu, F. Deng, J. M. Simmons, S. Qiu, G. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9457-9460; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9621-9624.
- [101] a) H. Ren, T. Ben, E. Wang, X. Jing, M. Xue, B. Liu, Y. Cui, S. Qiu, G. Zhu, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 291-293; b) Y. Yuan, F. Sun, H. Ren, X. Jing, W. Wang, H. Ma, H. Zhao, G. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 13498-13502; c) H. Ren, T. Ben, F. X. Sun, M. Guo, X. Jing, M. Heping, K. Cai, S. Qiu, G. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 10348-10353; d) Q. Luo, C. Zhao, G. Liu, H. Ren, **2016**, *6*, 20311.
- [102] a) T. Ben, C. Pei, D. Zhang, J. Xu, F. Deng, X. Jing, S. Qiu, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3991-3999; b) H. Zhao, Z. Jin, H. Su, J. Zhang, X. Yao, H. Zhao, G. Zhu, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2780-2782; c) B. Li, Y. Zhang, R. Krishna, K. Yao, Y. Han, Z. Wu, D. Ma, Z. Shi, T. Pham, B. Space, J. Liu, P. K. Thallapally, J. Liu, M. Chrzanowski, S. Ma, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8654-8660; d) Y. Yuan, F. Sun, L. Li, P. Cui, G. Zhu, **2014**, *5*, 4260.
- [103] T. Ben, Y. Li, L. Zhu, D. Zhang, D. Cao, Z. Xiang, X. Yao, S. Qiu, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8370-8376.
- [104] D. Yuan, W. Lu, D. Zhao, H.-C. Zhou, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3723-3725.
- [105] a) K. V. Rao, R. Haldar, C. Kulkarni, T. K. Maji, S. J. George, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 969-971; b) H. J. Jeon, J. H. Choi, Y. Lee, K. M. Choi, J. H. Park, J. K. Kang, *Adv. Energy Mater.*

- 2012**, 2, 225-228; c) G. W. Peterson, O. K. Farha, B. Schindler, P. Jones, J. Mahle, J. T. Hupp, *J. Porous Mater.* **2012**, 19, 261-266; d) Y. Yang, Q. Zhang, J. Zheng, S. Zhang, *Polymer* **2013**, 54, 3254-3260.
- [106] a) J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, H. Niu, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7710-7720; b) R. Dawson, A. Laybourn, Y. Z. Khimyak, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Macromolecules* **2010**, 43, 8524-8530; c) U. H. F. Bunz, K. Seehafer, F. L. Geyer, M. Bender, I. Braun, E. Smarsly, J. Freudenberg, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, 35, 1466-1496.
- [107] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16, 4467-4470.
- [108] J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, N. L. Campbell, H. Niu, C. Dickinson, A. Y. Ganin, M. J. Rosseinsky, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8574-8578.
- [109] R. Dawson, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Chem. Sci.* **2011**, 2, 1173-1177.
- [110] Y. Kou, Y. Xu, Z. Guo, D. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8753-8757; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 8912-8916.
- [111] Y. Xu, L. Chen, Z. Guo, A. Nagai, D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 17622-17625.
- [112] J.-X. Jiang, A. Trewin, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Chem. Sci.* **2011**, 2, 1777-1781.
- [113] a) R. Dawson, A. Laybourn, R. Clowes, Y. Z. Khimyak, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Macromolecules* **2009**, 42, 8809-8816; b) A. Li, H.-X. Sun, D.-Z. Tan, W.-J. Fan, S.-H. Wen, X.-J. Qing, G.-X. Li, S.-Y. Li, W.-Q. Deng, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 2062-2065; c) K. V. Rao, S. Mohapatra, T. K. Maji, S. J. George, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 4505-4509.
- [114] a) X. Liu, Y. Xu, D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 8738-8741; b) Z. Xiang, D. Cao, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, 33, 1184-1190; c) X. Ding, B.-H. Han, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 6536-6539; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 6636-6639.
- [115] G. Cheng, T. Hasell, A. Trewin, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 12727-12731; *Angew. Chem.* **2012**, 127, 13798-13802.
- [116] L. Chen, Y. Honsho, S. Seki, D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 6742-6748.
- [117] a) P. M. Budd, N. B. McKeown, D. Fritsch, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 1977-1986; b) N. B. McKeown, P. M. Budd, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 675-683; c) J. Weber, Q. Su, M. Antonietti, A. Thomas, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 1871-1876; d) N. B. McKeown, P. M. Budd, *Macromolecules* **2010**, 43, 5163-5176.
- [118] P. M. Budd, B. S. Ghanem, S. Makhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, *Chem. Commun.* **2004**, 230-231.
- [119] B. S. Ghanem, N. B. McKeown, P. M. Budd, D. Fritsch, *Macromolecules* **2008**, 41, 1640-1646.
- [120] B. S. Ghanem, M. Hashem, K. D. M. Harris, K. J. Msayib, M. Xu, P. M. Budd, N. Chaukura, D. Book, S. Tedds, A. Walton, N. B. McKeown, *Macromolecules* **2010**, 43, 5287-5294.
- [121] a) A. Del Regno, A. Gonciaruk, L. Leay, M. Carta, M. Croad, R. Malpass-Evans, N. B. McKeown, F. R. Siperstein, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52, 16939-16950; b) M. Carta, R.

- Malpass-Evans, M. Croad, Y. Rogan, J. C. Jansen, P. Bernardo, F. Bazzarelli, N. B. McKeown, *Science* **2013**, *339*, 303-307; c) Z. Wang, D. Wang, F. Zhang, J. Jin, *ACS Macro Letters* **2014**, *3*, 597-601; d) M. Lee, C. G. Bezzu, M. Carta, P. Bernardo, G. Clarizia, J. C. Jansen, N. B. McKeown, *Macromolecules* **2016**, *49*, 4147-4154.
- [122] a) P. M. Budd, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, B. S. Ghanem, K. J. Reynolds, N. B. McKeown, D. Fritsch, *J. Membr. Sci.* **2005**, *251*, 263-269; b) N. B. McKeown, P. M. Budd, K. J. Msayib, B. S. Ghanem, H. J. Kingston, C. E. Tattershall, S. Makhseed, K. J. Reynolds, D. Fritsch, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2610-2620; c) N. Du, G. P. Robertson, J. Song, I. Pinnau, S. Thomas, M. D. Guiver, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9656-9662; d) B. S. Ghanem, N. B. McKeown, P. M. Budd, N. M. Al-Harbi, D. Fritsch, K. Heinrich, L. Starannikova, A. Tokarev, Y. Yampolskii, *Macromolecules* **2009**, *42*, 7881-7888; e) N. Du, G. P. Robertson, J. Song, I. Pinnau, M. D. Guiver, *Macromolecules* **2009**, *42*, 6038-6043.
- [123] N. B. McKeown, B. Gahnem, K. J. Msayib, P. M. Budd, C. E. Tattershall, K. Mahmood, S. Tan, D. Book, H. W. Langmi, A. Walton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1804-1807; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1836-1839.
- [124] P. M. Budd, E. S. Elabas, B. S. Ghanem, S. Makhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, D. Wang, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 456-459.
- [125] A. C. Uptmoor, J. Freudenberg, S. T. Schwäbel, F. Paulus, F. Rominger, F. Hinkel, U. H. F. Bunz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14673-14676; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 14885-14888.
- [126] M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 584-586; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 604-606.
- [127] *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*. Blackwell Scientific Publications, Oxford (UK), **1997**.
- [128] G. P. Moss, P. A. S. Smith, D. Tavernier in *Glossary of class names of organic compounds and reactivity intermediates based on structure (IUPAC Recommendations 1995)*, Vol. 67 **1995**, p. 1307.
- [129] L. J. Barbour, *Chem. Commun.* **2006**, 1163-1168.
- [130] M. W. Schneider, I. M. Oppel, H. Ott, L. G. Lechner, H.-J. S. Hauswald, R. Stoll, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 836-847.
- [131] P. Sozzani, A. Comotti, R. Simonutti, T. Meersmann, J. W. Logan, A. Pines, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2807-2810.
- [132] R. M. Barrer, V. H. Shanson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 333-334.
- [133] a) K. Endo, T. Sawaki, M. Koyanagi, K. Kobayashi, H. Masuda, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8341-8352; b) G. B. Gardner, Y. H. Kiang, S. Lee, A. Asgaonkar, D. Venkataraman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6946-6953; c) P. Brunet, M. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2737-2738.
- [134] H. R. Allcock, L. A. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5140-5144.
- [135] a) G. Couderc, T. Hertzsch, N. R. Behrnd, K. Krämer, J. Hulliger, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *88*, 170-175; b) T. Hertzsch, C. Gervais, J. Hulliger, B. Jaeckel, S. Guentay, H.

- Bruchertseifer, A. Neels, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 268-272.
- [136] C. G. Bezzu, M. Helliwell, J. E. Warren, D. R. Allan, N. B. McKeown, *Science* **2010**, *327*, 1627-1630.
- [137] a) K. J. Msayib, D. Book, P. M. Budd, N. Chaukura, K. D. M. Harris, M. Helliwell, S. Tedds, A. Walton, J. E. Warren, M. Xu, N. B. McKeown, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3273-3277; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3323-3327 b) Y. He, S. Xiang, B. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14570-14573.
- [138] M. Mastalerz, I. M. Oppel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5252-5255, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5345-5348.
- [139] a) K. E. Schwiebert, D. N. Chin, J. C. MacDonald, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4018-4029; b) F. Herbstein, M. Kapon, *Z. Kristallog.* **2010**, *173*, 249-256.
- [140] G. Zhang, O. Presly, F. White, I. M. Oppel, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1516-1520; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1542-1546.
- [141] A. Pulido, L. Chen, T. Kaczorowski, D. Holden, M. A. Little, S. Y. Chong, B. J. Slater, D. P. McMahon, B. Bonillo, C. J. Stackhouse, A. Stephenson, C. M. Kane, R. Clowes, T. Hasell, A. I. Cooper, G. M. Day, *Nature* **2017**, *543*, 657.
- [142] a) T.-H. Chen, I. Popov, W. Kaveevivitchai, Y.-C. Chuang, Y.-S. Chen, O. Daugulis, A. J. Jacobson, O. Š. Miljanić, **2014**, *5*, 5131; b) H. Wang, B. Li, H. Wu, T.-L. Hu, Z. Yao, W. Zhou, S. Xiang, B. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9963-9970; c) D.-D. Zhou, Y.-T. Xu, R.-B. Lin, Z.-W. Mo, W.-X. Zhang, J.-P. Zhang, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 4991-4994; d) S. Nandi, D. Chakraborty, R. Vaidhyanathan, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 7249-7252.
- [143] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162-163.
- [144] a) T. M. S. T. M. Long, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 601-604; b) N. T. Tsui, A. J. Paraskos, L. Torun, T. M. Swager, E. L. Thomas, *Macromolecules* **2006**, *39*, 3350-3358.
- [145] a) L. J. Abbott, A. G. McDermott, A. Del Regno, R. G. D. Taylor, C. G. Bezzu, K. J. Msayib, N. B. McKeown, F. R. Siperstein, J. Runt, C. M. Colina, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 355-364; b) A. Del Regno, F. R. Siperstein, *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *176*, 55-63; c) R. G. D. Taylor, C. G. Bezzu, M. Carta, K. J. Msayib, J. Walker, R. Short, B. M. Kariuki, N. B. McKeown, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 2466-2472.
- [146] R. G. D. Taylor, M. Carta, C. G. Bezzu, J. Walker, K. J. Msayib, B. M. Kariuki, N. B. McKeown, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1848-1851.
- [147] a) J. H. Chong, S. J. Ardakani, K. J. Smith, M. J. MacLachlan, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11824-11828; b) A. K. Crane, M. J. MacLachlan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 17-30.
- [148] a) B. Kohl, F. Rominger, M. Mastalerz, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 704-707; b) B. Kohl, F. Rominger, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17308-17313.
- [149] a) M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 417-425; b) P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 502-518; c) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853-908; d) S. R. Seidel, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 972-983; e) D. J. Tranchemontagne,

- Z. Ni, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5136-5147; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5214-5225 f) J. J. Perry Iv, J. A. Perman, M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1400-1417; g) M. Koberl, M. Cokoja, W. A. Herrmann, F. E. Kuhn, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6834-6859; h) T. R. Cook, Y.-R. Zheng, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 734-777; i) S. Sato, M. Fujita in *Metal–Organic Caged Assemblies*, John Wiley & Sons, Inc. (Hoboken, USA) **2013** j) M. M. J. Smulders, I. A. Riddell, C. Browne, J. R. Nitschke, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1728-1754.
- [150] a) M. Tominaga, K. Suzuki, M. Kawano, T. Kusukawa, T. Ozeki, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5621-5625; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5739-5743; b) K. Suzuki, M. Tominaga, M. Kawano, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2009**, 1638-1640; c) Q.-F. Sun, J. Iwasa, D. Ogawa, Y. Ishido, S. Sato, T. Ozeki, Y. Sei, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Science* **2010**, *328*, 1144-1147; d) D. Fujita, Y. Ueda, S. Sato, H. Yokoyama, N. Mizuno, T. Kumasaka, M. Fujita, *Chem* **2016**, *1*, 91-101; e) D. Fujita, Y. Ueda, S. Sato, N. Mizuno, T. Kumasaka, M. Fujita, *Nature* **2016**, *540*, 563-566; f) A. C. Sudik, A. R. Millward, N. W. Ockwig, A. P. Côté, J. Kim, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7110-7118.
- [151] Z. Lu, C. B. Knobler, H. Furukawa, B. Wang, G. Liu, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12532-12533.
- [152] a) Z. Ni, A. Yassar, T. Antoun, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12752-12753; b) J. Park, Z. Perry, Y.-P. Chen, J. Bae, H.-C. Zhou, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 28064-28068.
- [153] a) M. Yoshizawa, Y. Takeyama, T. Kusukawa, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1403-1405; b) M. Yoshizawa, J. K. Klosterman, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3418-3438; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3470-3490; c) Y. Inokuma, M. Kawano, M. Fujita, *Nat Chem* **2011**, *3*, 349-358; d) S. Zarra, D. M. Wood, D. A. Roberts, J. R. Nitschke, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 419-432; e) O. Diels, K. Alder, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, *62*, 2087-2090; f) O. Diels, K. Alder, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, *62*, 2081-2087; g) O. Diels, K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **1929**, *470*, 62-103; h) O. Diels, K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, *460*, 98-122; i) M. Yoshizawa, M. Tamura, M. Fujita, *Science* **2006**, *312*, 251-254; j) Y. Nishioka, T. Yamaguchi, M. Yoshizawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7000-7001.
- [154] T. Osuga, T. Murase, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12199-12201; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12365-12367.
- [155] a) J. Park, L.-B. Sun, Y.-P. Chen, Z. Perry, H.-C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5842-5846; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5952-5956; b) B. M. Schmidt, T. Osuga, T. Sawada, M. Hoshino, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1561-1564, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 1587-1590.
- [156] a) D. Fujita, K. Suzuki, S. Sato, M. Yagi-Utsumi, Y. Yamaguchi, N. Mizuno, T. Kumasaka, M. Takata, M. Noda, S. Uchiyama, K. Kato, M. Fujita, **2012**, *3*, 1093; b) N. Ahmad, H. A. Younus, A. H. Chughtai, F. Verpoort, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 9-25.
- [157] P. Mal, B. Breiner, K. Rissanen, J. R. Nitschke, *Science* **2009**, *324*, 1697-1699.

- [158] Y. Inokuma, S. Yoshioka, J. Ariyoshi, T. Arai, Y. Hitora, K. Takada, S. Matsunaga, K. Rissanen, M. Fujita, *Nature* **2013**, *495*, 461-466.
- [159] a) G. A. Olah, *Cage Hydrocarbons*, Wiley & Sons Ltd, **1990**, p; b) P. Muller, *Pure & Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1077-1184.
- [160] a) P. E. Eaton, T. W. Cole, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3157-3158; b) P. E. Eaton, T. W. Cole, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 962-964.
- [161] G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 520-521.
- [162] a) L. A. Paquette, R. J. Ternansky, D. W. Balogh, G. Kentgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5446-5450; b) W.-D. Fessner, B. A. R. C. Murty, J. Wörth, D. Hunkler, H. Fritz, H. Prinzbach, W. D. Roth, P. v. R. Schleyer, A. B. McEwen, W. F. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 452-454.
- [163] H. Hopf, *Classics in Hydrocarbon Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim (Deutschland), **2000**.
- [164] G. Zhang, M. Mastalerz, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1934-1947.
- [165] S. Höger, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1320-1329.
- [166] B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 2885-2888.
- [167] D. J. Cram, S. Karbach, Y. H. Kim, L. Baczynskyj, G. W. Kallemeyn, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2575-2576.
- [168] M. L. C. Quan, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2754-2755.
- [169] a) C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2495-2496; b) C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017-7036.
- [170] a) W. Kiggen, F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 714-715; b) F. Ebmeyer, F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 79-81; c) F. Ebmeyer, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1725-1727; d) A. Wallon, J. Peter-Katalinića, U. Werner, W. M. Müller, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 375-379; e) F. Vögtle, J. Gross, C. Seel, M. Nieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1069-1071.
- [171] H.-E. Högberg, B. Thulin, O. Wennerström, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 931-934.
- [172] Z. Wu, S. Lee, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8730-8732.
- [173] C. Bucher, R. S. Zimmerman, V. Lynch, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9716-9717.
- [174] a) A. P. Davis, R. S. Wareham, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2270-2273; b) J. L. Katz, K. J. Selby, R. R. Conry, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3505-3507; c) M. Tominaga, H. Masu, K. Katagiri, I. Azumaya, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 4369-4372.
- [175] T. J. McMurry, S. J. Rodgers, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3451-3453.
- [176] H. Schiff, *Liebigs Ann. Chem.* **1864**, *131*, 118-119.
- [177] V. Santolini, M. Miklitz, E. Berardo, K. E. Jelfs, *Nanoscale* **2017**, *9*, 5280-5298.
- [178] a) A. Granzhan, T. Riis-Johannessen, R. Scopelliti, K. Severin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5515-5518; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5647-5650; b) A. Granzhan, C. Schouwey, T. Riis-Johannessen, R. Scopelliti, K. Severin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7106-7115; c) K. E.

- Jelfs, X. Wu, M. Schmidtman, J. T. A. Jones, J. E. Warren, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10653-10656; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10841-10844. d) J. Sun, R. Warmuth, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9351-9353; e) P. Skowronek, B. Warzajtis, U. Rychlewska, J. Gawronski, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2524-2526.
- [179] Z. Lin, J. Sun, B. Efremska, R. Warmuth, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 12864-12872.
- [180] a) T. Hasell, M. Schmidtman, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14920-14923; b) P.-S. Huang, C.-H. Kuo, C.-C. Hsieh, Y.-C. Horng, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3227-3229; c) C. Schouwey, R. Scopelliti, K. Severin, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6274-6281.
- [181] a) H. Kudo, R. Hayashi, K. Mitani, T. Yokozawa, N. C. Kasuga, T. Nishikubo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7948-7952; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8116-8120; b) J. Tian, P. K. Thallapally, S. J. Dalgarno, P. B. McGrail, J. L. Atwood, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5492-5495; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5600-5603.
- [182] T. Tozawa, J. T. A. Jones, S. I. Swamy, S. Jiang, D. J. Adams, S. Shakespeare, R. Clowes, D. Bradshaw, T. Hasell, S. Y. Chong, C. Tang, S. Thompson, J. Parker, A. Trewin, J. Bacsá, A. M. Z. Slawin, A. Steiner, A. I. Cooper, *Nat Mater* **2009**, *8*, 973-978.
- [183] C. Zhang, C.-F. Chen, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6626-6629.
- [184] M. Mastalerz, *Synlett* **2013**, *24*, 781-786.
- [185] H.-B. Liu, M. Wang, Y. Wang, L. Wang, L.-C. Sun, *Synth. Commun.* **2010**, *40*, 1074-1081.
- [186] M. W. Schneider, I. M. Oppel, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4156-4160.
- [187] M. W. Schneider, H.-J. Siegfried Hauswald, R. Stoll, M. Mastalerz, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9861-9863.
- [188] a) M. Mastalerz, M. W. Schneider, I. M. Oppel, O. Presly, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1046-1051; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1078-1083; b) M. Mastalerz, *Chem. Commun.* **2008**, 4756-4758.
- [189] M. Brutschy, M. W. Schneider, M. Mastalerz, S. R. Waldvogel, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8398-8400.
- [190] M. Brutschy, M. W. Schneider, M. Mastalerz, S. R. Waldvogel, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 6049-6052.
- [191] M. W. Schneider, L. G. Lechner, M. Mastalerz, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 7113-7116.
- [192] a) K. Acharyya, P. S. Mukherjee, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6823-6831; b) J. L. Culshaw, G. Cheng, M. Schmidtman, T. Hasell, M. Liu, D. J. Adams, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10007-10010.
- [193] M. W. Schneider, I. M. Oppel, A. Griffin, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3611-3615; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3699-3703.
- [194] a) K. K. Tanabe, Z. Wang, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8508-8517; b) Y. Yoo, V. Varela-Guerrero, H.-K. Jeong, *Langmuir* **2011**, *27*, 2652-2657; c) M. Savonnet, D. Bazer-Bachi, N. Bats, J. Perez-Pellitero, E. Jeanneau, V. Lecocq, C. Pinel, D. Farrusseng, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4518-4519.

- [195] a) J. T. A. Jones, T. Hasell, X. Wu, J. Bacsa, K. E. Jelfs, M. Schmidtman, S. Y. Chong, D. J. Adams, A. Trewin, F. Schiffman, F. Cora, B. Slater, A. Steiner, G. M. Day, A. I. Cooper, *Nature* **2011**, *474*, 367-371; b) T. Hasell, S. Y. Chong, K. E. Jelfs, D. J. Adams, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 588-598.
- [196] a) D. Beaudoin, F. Rominger, M. Mastalerz, *Synthesis* **2015**, *47*, 3846-3848; b) D. Beaudoin, F. Rominger, M. Mastalerz, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 4470-4472.
- [197] D. Beaudoin, F. Rominger, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1244-1248; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 1264-1268.
- [198] N. Giri, M. G. Del Pópolo, G. Melaugh, R. L. Greenaway, K. Rätzke, T. Koschine, L. Pison, M. F. C. Gomes, A. I. Cooper, S. L. James, *Nature* **2015**, *527*, 216-220.
- [199] a) T. Mitra, K. E. Jelfs, M. Schmidtman, A. Ahmed, S. Y. Chong, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Nat Chem* **2013**, *5*, 276-281; b) L. Chen, P. S. Reiss, S. Y. Chong, D. Holden, K. E. Jelfs, T. Hasell, M. A. Little, A. Kewley, M. E. Briggs, A. Stephenson, K. M. Thomas, J. A. Armstrong, J. Bell, J. Busto, R. Noel, J. Liu, D. M. Strachan, P. K. Thallapally, A. I. Cooper, *Nat Mater* **2014**, *13*, 954-960; c) J.-H. Zhang, S.-M. Xie, L. Chen, B.-J. Wang, P.-G. He, L.-M. Yuan, *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 7817-7824; d) A. Kewley, A. Stephenson, L. Chen, M. E. Briggs, T. Hasell, A. I. Cooper, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 3207-3210; e) S. Xie, J. Zhang, N. Fu, B. Wang, C. Hu, L. Yuan, *Molecules* **2016**, *21*, 1466.
- [200] a) S.-W. Tam-Chang, J. S. Stehouwer, J. Hao, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 334-335; b) Y.-C. Horng, T.-L. Lin, C.-Y. Tu, T.-J. Sung, C.-C. Hsieh, C.-H. Hu, H. M. Lee, T.-S. Kuo, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 1511-1514; c) A. R. Stefankiewicz, M. R. Sambrook, J. K. M. Sanders, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2326-2329.
- [201] K. Ono, K. Johmoto, N. Yasuda, H. Uekusa, S. Fujii, M. Kiguchi, N. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7015-7018.
- [202] a) C. Zhang, Q. Wang, H. Long, W. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20995-21001; b) Q. Wang, C. Zhang, B. C. Noll, H. Long, Y. Jin, W. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10663-10667; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 10839-10843; c) Q. Wang, C. Yu, H. Long, Y. Du, Y. Jin, W. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7550-7554; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7660-7664.
- [203] a) S. Klotzbach, T. Scherpf, F. Beuerle, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12454-12457; b) S. Klotzbach, F. Beuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10356-10360; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10497-10502 c) G. Zhang, O. Presly, F. White, I. M. Oppel, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5126-5130; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5226-5230.
- [204] N. W. Johnson, *Canad. J. Math.* **1966**, *18*, 169-200.
- [205] S. M. Elbert; *Synthese eines C3-symmetrischen Triptycen-tris(salicylaldehyds) als potentieller Baustein für Schiff-Base-Kondensationsreaktionen*, Masterarbeit, Universität Ulm, Ulm (Deutschland), **2013**.
- [206] M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5042-5053; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5164-5175.
- [207] H. G. Kuivila, A. H. Keough, E. J. Soboczenski, *J. Org. Chem.* **1954**, *19*, 780-783.

- [208] M. E. Briggs, A. I. Cooper, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 149-157.
- [209] D. Kuck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 508-509.
- [210] a) P. D. Bartlett, M. J. Ryan, S. G. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 2649-2653; b) L. Friedman, F. M. Logullo, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1549-1549.
- [211] a) M. Mastalerz, M. W. Schneider, I. M. Oppel, O. Presly, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1046-1051; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1078-1083; b) T. Wang, Y.-F. Zhang, Q.-Q. Hou, W.-R. Xu, X.-P. Cao, H.-F. Chow, D. Kuck, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 1062-1069.
- [212] a) R. Taylor, G. J. Wright, A. J. Homes, *J. Chem. Soc. B* **1967**, 780-782; b) B. H. Klanderman, W. C. Perkins, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 630-633; c) J. H. Chong, M. J. MacLachlan, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1442-1444; d) M. Mastalerz, S. Sieste, M. Cenić, I. M. Oppel, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 6389-6393; e) P.-F. Li, C.-F. Chen, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 9250-9259; f) Y.-X. Ma, Z. Meng, C.-F. Chen, *Synlett* **2015**, *26*, 6-30.
- [213] a) M. E. Rogers, B. A. Averill, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3308-3314; b) I. Mori, T. Kadosaka, Y. Sakata, S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 1649-1652; c) J. Chmiel, I. Heesemann, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammer, N. W. Mitzel, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 3897-3907.
- [214] a) D. Peña, A. Cobas, D. Pérez, E. Guitián, *Synthesis* **2002**, *2002*, 1454-1458; b) M. Ishizaki, K. Ozaki, A. Kanematsu, T. Isoda, O. Hoshino, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3877-3885.
- [215] Y. Li, R. Cao, S. J. Lippard, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5052-5055.
- [216] S. Y. T. Fukushima, *Triptycene derivative useful as material for forming self-assembled film, method for producing said derivative, film produced using said derivative and method for producing said film*, Patentschrift WO2014111980, Japan, **2014**.
- [217] R. Huisgen, W. Mack, L. Möbius, *Tetrahedron* **1960**, *9*, 29-39.
- [218] a) J. F. W. McOmie, M. L. Watts, D. E. West, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 2289-2292; b) C. Sousa, P. J. Silva, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 5195-5199.
- [219] a) J. C. Duff, E. J. Bills, *J. Chem. Soc.* **1932**, 1987-1988; b) J. C. Duff, E. J. Bills, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1305-1308; c) J. C. Duff, *J. Chem. Soc.* **1941**, 547-550.
- [220] J. W. Ledbetter, *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 54-59.
- [221] a) M. J. Turner, J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 1804-1813; b) M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, P. R. Spackman, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *Crystal Explorer 17*; <http://hirshfeldsurface.net>, University of Western Australia, **2017**.
- [222] a) G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim (Deutschland), **2004**. b) P. W. Atkins, J. d. Paula, *Physikalische Chemie*, VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim (Deutschland), **2006**.
- [223] J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J. A. Ripmeester, H. Lao, C. Detellier, *Comprehensive Supramolecular Chemistry. Volume 8: Physical Methods in Supramolecular Chemistry*, Pergamon, Oxford (UK), **1996**.
- [224] a) R. Eisenschitz, F. London, *Z. Phys.* **1930**, *60*, 491-527; b) F. London, *Z. Phys.* **1930**, *63*,

- 245-279; c) F. London, *J. Chem. Soc. Faraday Tra.* **1937**, 33, 8b-26.
- [225] J. E. Lennard-Jones, *Proc. Phys. Soc.* **1931**, 43, 461.
- [226] M. Thommes, K. Kaneko, V. Neimark Alexander, P. Olivier James, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, S. W. Sing Kenneth in *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*, Vol. 87 **2015**, p. 1051.
- [227] F. R. J. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, Cambridge (USA), **2014**.
- [228] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, 40, 1361-1403.
- [229] Die Herleitung der BET-Gleichung und der Entwurf zu Abbildung 24 wurden mit Hilfe des Skriptst zum *Physikalisch-Chemischen Praktikum II der Leibniz-Universität Hannover* konzipiert; Online zu finden unter: <https://www.pci.uni-hannover.de/fileadmin/institut/pdf/PC-F-Skript.pdf>; Zugriff am 27.03.2018 um 20.52 Uhr.
- [230] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309-319.
- [231] a) J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, 160, 49-56; b) T. Keii, T. Takagi, S. Kanetaka, *Anal. Chem.* **1961**, 33, 1965-1965.
- [232] G. Halsey, *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, 931-937.
- [233] a) J. H. de Boer, B. G. Linsen, T. J. Osinga, *J. Catal.* **1965**, 4, 643-648; b) J. H. de Boer, B. G. Linsen, T. van der Plas, G. J. Zondervan, *J. Catal.* **1965**, 4, 649-653.
- [234] M. M. Dubinin, L. V. Radushkevich, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1947**, 55, 331.
- [235] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 373-380.
- [236] G. Horvath, K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Jap.* **1983**, 16, 470-475.
- [237] A. Saito, H. C. Foley, *AIChE J.* **1991**, 37, 429-436.
- [238] a) V. N. Alexander, I. R. Peter, V. Aleksey, *J. Phys.: Condens. Matter* **2003**, 15, 347; b) J. Landers, G. Y. Gor, A. V. Neimark, *Colloids Surf. A* **2013**, 437, 3-32.
- [239] D. G. Lev, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan, M. Sliwinska-Bartkowiak, *Rep. Prog. Phys.* **1999**, 62, 1573.
- [240] P. I. Ravikovitch, S. C. O. Domhnaill, A. V. Neimark, F. Schueth, K. K. Unger, *Langmuir* **1995**, 11, 4765-4772.
- [241] A. V. Neimark, Y. Lin, P. I. Ravikovitch, M. Thommes, *Carbon* **2009**, 47, 1617-1628.
- [242] G. Y. Gor, M. Thommes, K. A. Cychosz, A. V. Neimark, *Carbon* **2012**, 50, 1583-1590.
- [243] W. Yang, A. Greenaway, X. Lin, R. Matsuda, A. J. Blake, C. Wilson, W. Lewis, P. Hubberstey, S. Kitagawa, N. R. Champness, M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14457-14469.
- [244] a) J. Tóth, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1995**, 55, 1-239; b) J. Tóth, *Adsorption: Theory, Modeling, and Analysis*, Dekker, New York (USA), **2002**.

- [245] A. L. Myers, J. M. Prausnitz, *AIChE J.* **1965**, *11*, 121-127.
- [246] a) R. Sips, *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 1024-1026; b) R. Sips, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 490-495.
- [247] a) J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1304-1315; b) B. Chen, X. Zhao, A. Putkham, K. Hong, E. B. Lobkovsky, E. J. Hurtado, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6411-6423; c) B. Zheng, J. Bai, J. Duan, L. Wojtas, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 748-751.
- [248] a) G. R. Desiraju, R. Parthasarathy, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8725-8726; b) V. R. Pedireddi, D. S. Reddy, B. S. Goud, D. C. Craig, A. D. Rae, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1994**, 2353-2360; c) T. T. T. Bui, S. Dahaoui, C. Lecomte, G. R. Desiraju, E. Espinosa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3838-3841; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3896-3899.
- [249] S. M. Elbert, F. Rominger, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16707-16720.
- [250] a) T. Hasell, M. Schmidtman, C. A. Stone, M. W. Smith, A. I. Cooper, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4689-4691; b) S. Bera, A. Basu, S. Tothadi, B. Garai, S. Banerjee, K. Vanka, R. Banerjee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2123-2126; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 2155-2158.
- [251] a) Y. Jin, B. A. Voss, R. D. Noble, W. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6348-6351; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6492-6495; b) M. Liu, M. A. Little, K. E. Jelfs, J. T. A. Jones, M. Schmidtman, S. Y. Chong, T. Hasell, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7583-7586.
- [252] X.-Y. Hu, W.-S. Zhang, F. Rominger, I. Wacker, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8616-8619.
- [253] A. Pictet, T. Spengler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, *44*, 2030-2036.
- [254] a) E. D. Cox, J. M. Cook, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1797-1842; b) J. Royer, M. Bonin, L. Micouin, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2311-2352.
- [255] a) S. Hanessian, J. Pan, A. Carnell, H. Bouchard, L. Lesage, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 465-473; b) G. Stork, P. C. Tang, M. Casey, B. Goodman, M. Toyota, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16255-16262.
- [256] a) M. E. Kuehne, F. Xu, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7490-7497; b) M. E. Kuehne, F. Xu, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9427-9433; c) Y. Kaburagi, H. Tokuyama, T. Fukuyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10246-10247.
- [257] a) A. K. Mandadapu, M. Saifuddin, P. K. Agarwal, B. Kundu, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 2796-2803; b) M. Tasiar, M. Chotkowski, D. T. Gryko, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 6106-6109.
- [258] J. Wei, B. Han, Q. Guo, X. Shi, W. Wang, N. Wei, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8209-8213; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8385-8389..
- [259] a) J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 734-736; b) J. E. Baldwin, R. C. Thomas, L. I. Kruse, L. Silberman, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3846-3852.
- [260] S. W. Youn, J. H. Bihn, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4598-4601.
- [261] a) M. Akula, J. P. Sridevi, P. Yogeewari, D. Sriram, A. Bhattacharya, *Monatsh. Chem.* **2014**, *145*, 811-819; b) M. Akula, Y. Thigulla, C. Davis, M. Jha, A. Bhattacharya, *Org. Biomol.*

- Chem.* **2015**, *13*, 2600-2605; c) M. Akula, Y. Thigulla, A. Nag, A. Bhattacharya, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 74539-74540; d) M. Akula, Y. Thigulla, A. Nag, A. Bhattacharya, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 57231-57234.
- [262] S. M. Elbert, P. Wagner, T. Kanagasundaram, F. Rominger, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 935-945.
- [263] a) N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 866-867; b) N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437-3440; c) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
- [264] a) T. Chatterjee, M. G. Choi, J. Kim, S.-K. Chang, E. J. Cho, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 4203-4206; b) B. J. Stokes, B. Jovanović, H. Dong, K. J. Richert, R. D. Riell, T. G. Driver, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3225-3228.
- [265] a) M. S. Carpenter, W. M. Easter, T. F. Wood, *J. Org. Chem.* **1951**, *16*, 586-617; b) A. V. Nizovtsev, A. Scheurer, B. Kosog, F. W. Heinemann, K. Meyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 2538-2548.
- [266] J. Tummatorn, S. Krajangsri, K. Norseeda, C. Thongsornkleeb, S. Ruchirawat, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 5077-5081.
- [267] J. K. Augustine, A. Bombrun, P. Alagarsamy, A. Jothi, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 6280-6287.
- [268] B. Berionni Berna, S. Nardis, P. Galloni, A. Savoldelli, M. Stefanelli, F. R. Fronczek, K. M. Smith, R. Paolesse, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3318-3321.
- [269] Y. Zhu, H. Zhao, Y. Wei, *Synthesis* **2013**, *45*, 952-958.
- [270] a) A. Loudet, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891-4932; b) R. Ziessel, G. Ulrich, A. Harriman, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 496-501; c) G. Ulrich, R. Ziessel, A. Harriman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1184-1201; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1202-1219; d) N. Boens, V. Leen, W. Dehaen, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1130-1172; e) A. Kamkaew, S. H. Lim, H. B. Lee, L. V. Kiew, L. Y. Chung, K. Burgess, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 77-88; f) D. Frath, J. Massue, G. Ulrich, R. Ziessel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2290-2310; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2322-2342.
- [271] a) M. Baruah, W. Qin, N. Basarić, W. M. De Borggraeve, N. Boens, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4152-4157; b) M. Benstead, G. H. Mehl, R. W. Boyle, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 3573-3601.
- [272] A. Treibs, F.-H. Kreuzer, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *718*, 208-223.
- [273] a) H. Falk, O. Hofer, H. Lehner, *Monatsh. Chem.* **1974**, *105*, 169-178; b) E. V. de Wael, J. A. Pardoën, J. A. van Koevinge, J. Lugtenburg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1977**, *96*, 306-309; c) H. J. Worries, J. H. Koek, G. Lodder, J. Lugtenburg, R. Fokkens, O. Driessen, G. R. Mohn, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1985**, *104*, 288-291.
- [274] F. J. Monsma, A. C. Barton, H. Chol Kang, D. L. Brassard, R. P. Haugland, D. R. Sibley, *J. Neurochem.* **1989**, *52*, 1641-1644.
- [275] a) H. Lu, J. Mack, Y. Yang, Z. Shen, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4778-4823; b) S. M. Yuriy, V. S. Alexey, S. T. Alexander, V. R. Evgeniy, *Curr. Med. Chem.* **2017**, *24*, 1-28.

- [276] a) S. M. Barbon, V. N. Staroverov, J. B. Gilroy, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 5226-5235; b) Y. Fu, F. Qiu, F. Zhang, Y. Mai, Y. Wang, S. Fu, R. Tang, X. Zhuang, X. Feng, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5298-5301; c) C. Glotzbach, N. Godeke, R. Frohlich, C.-G. Daniliuc, S. Saito, S. Yamaguchi, E.-U. Wurthwein, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 9659-9671; d) Q. Lin, S. Xiao, R. Li, R. Tan, S. Wang, R. Zhang, *Dyes Pigm.* **2015**, *114*, 33-39; e) Q. Liu, X. Wang, H. Yan, Y. Wu, Z. Li, S. Gong, P. Liu, Z. Liu, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 2953-2959; f) R. R. Maar, S. M. Barbon, N. Sharma, H. Groom, L. G. Luyt, J. B. Gilroy, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 15589-15599; g) Y. Meesala, V. Kavala, H.-C. Chang, T.-S. Kuo, C.-F. Yao, W.-Z. Lee, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 1120-1129; h) D. Suresh, C. S. B. Gomes, P. S. Lopes, C. A. Figueira, B. Ferreira, P. T. Gomes, R. E. Di Paolo, A. L. Maçanita, M. T. Duarte, A. Charas, J. Morgado, D. Vila-Viçosa, M. J. Calhorda, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 9133-9149; i) Y. Wu, H. Lu, S. Wang, Z. Li, Z. Shen, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 12281-12289; j) C. Yu, E. Hao, T. Li, J. Wang, W. Sheng, Y. Wei, X. Mu, L. Jiao, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 13897-13905; k) Q. Liu, C. Zhang, X. Wang, S. Gong, W. He, Z. Liu, *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 202-206; l) T. Nakamura, S. Furukawa, E. Nakamura, *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 2016-2020; m) T. M. H. Vuong, J. Weimmerskirch-Aubatin, J.-F. Lohier, N. Bar, S. Boudin, C. Labbe, F. Gourbilleau, H. Nguyen, T. T. Dang, D. Villemin, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 6070-6076; n) S. Wang, R. Tan, Y. Li, Q. Li, S. Xiao, *Dyes Pigm.* **2016**, *132*, 342-346; o) J. Bartelmess, M. Baldrighi, V. Nardone, E. Parisini, D. Buck, L. Echegoyen, S. Giordani, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 9727-9732; p) B. Basumatary, A. Raja Sekhar, R. V. Ramana Reddy, J. Sankar, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 4257-4267; q) B. Basumatary, R. V. Ramana Reddy, S. Bhandary, J. Sankar, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 20817-20821; r) C. Caltagirone, M. Arca, A. M. Falchi, V. Lippolis, V. Meli, M. Monduzzi, T. Nylander, A. Rosa, J. Schmidt, Y. Talmon, S. Murgia, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 23443-23449; s) J. H. Gibbs, H. Wang, N. V. S. D. K. Bhupathiraju, F. R. Fronczek, K. M. Smith, M. G. H. Vicente, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *798*, Part 1, 209-213; t) L. A. Juárez, A. Barba-Bon, A. M. Costero, R. Martínez-Mañez, F. Sancenón, M. Parra, P. Gaviña, M. C. Terencio, M. J. Alcaraz, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 15486-15490; u) S. Knippenberg, M. V. Bohnwagner, P. H. P. Harbach, A. Dreuw, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 1323-1331; v) A. N. Kursunlu, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 1873-1877; w) M. Malachowska-Ugarte, C. Sperduto, Y. V. Ermolovich, A. L. Sauchuk, M. Jurášek, R. P. Litvinovskaya, D. Straltsova, I. Smolich, V. N. Zhabinskii, P. Drašar, V. Demidchik, V. A. Khripach, *Steroids* **2015**, *102*, 53-59; x) N. I. Shlyakhtina, A. V. Safronov, Y. V. Sevryugina, S. S. Jalisatgi, M. F. Hawthorne, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *798*, Part 1, 234-244; y) T. Sun, X. Guan, M. Zheng, X. Jing, Z. Xie, *ACS Med. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 430-433; z) M. R. Topka, P. H. Dinolfo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 8053-8060; aa) M. Ucuncu, E. Karakus, M. Emrullahoglu, *New J. Chem.* **2015**, *39*, 8337-8341; ab) F. Wang, Y. Zhu, L. Zhou, L. Pan, Z. Cui, Q. Fei, S. Luo, D. Pan, Q. Huang, R. Wang, C. Zhao, H. Tian, C. Fan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7349-7353; ac) Z.-X. Zhang, X.-F. Guo, H. Wang, H.-S. Zhang, *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 3989-3995; ad) N. Zhao, S. Xuan, F. R. Fronczek, K. M. Smith, M. G. H. Vicente, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 8377-8383.
- [277] a) D. A. Anthony, F. Abdellah, F. Frédéric, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* **2015**, *6*, 015009; b) S. Guieu, J. Pinto, V. L. M. Silva, J. Rocha, A. M. S. Silva, *Eur. J. Org. Chem.*

- 2015**, *2015*, 3423-3426; c) P.-H. Lanoë, B. Mettra, Y. Y. Liao, N. Calin, A. D'Aléo, T. Namikawa, K. Kamada, F. Fages, C. Monnereau, C. Andraud, *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 2128-2136; d) S. Mo, C. Xu, J. Xu, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 1767-1777.
- [278] a) S. Hachiya, D. Hashizume, H. Ikeda, M. Yamaji, S. Maki, H. Niwa, T. Hirano, *J. Photochem. Photobiol., A*; b) U. Balijapalli, S. K. Iyer, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 5089-5098; c) G. G. Dias, B. L. Rodrigues, J. M. Resende, H. D. R. Calado, C. A. de Simone, V. H. C. Silva, B. A. D. Neto, M. O. F. Goulart, F. R. Ferreira, A. S. Meira, C. Pessoa, J. R. Correa, E. N. da Silva Junior, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9141-9144; d) L. Fan, L. Wu, M. Ke, *J. Chem. Res.* **2015**, *39*, 442-444; e) A. Kilic, F. Alcay, M. Aydemir, M. Durgun, A. Keles, A. Baysal, *Spectrochim. Acta, Part A* **2015**, *142*, 62-72; f) Y. Kubota, K. Kasatani, H. Takai, K. Funabiki, M. Matsui, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 3326-3341; g) H. S. Kumbhar, B. L. Gadilohar, G. S. Shankarling, *Spectrochim. Acta, Part A* **2015**, *146*, 80-87; h) H. S. Kumbhar, G. S. Shankarling, *Dyes Pigm.* **2015**, *122*, 85-93; i) C.-W. Liao, R. Rao M, S.-S. Sun, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2656-2659; j) E. V. Nosova, T. N. Moshkina, G. N. Lipunova, I. V. Baklanova, P. A. Slepukhin, V. N. Charushin, *J. Fluorine Chem.* **2015**, *175*, 145-151; k) D.-E. Wu, X.-L. Lu, M. Xia, *New J. Chem.* **2015**, *39*, 6465-6473; l) G. F. Wu, Q. L. Xu, L. E. Guo, T. N. Zang, R. Tan, S. T. Tao, J. F. Ji, R. T. Hao, J. F. Zhang, Y. Zhou, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 5034-5038; m) Z. Zhang, Z. Wu, J. Sun, B. Yao, G. Zhang, P. Xue, R. Lu, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 4921-4932; n) J. Zheng, F. Huang, Y. Li, T. Xu, H. Xu, J. Jia, Q. Ye, J. Gao, *Dyes Pigm.* **2015**, *113*, 502-509; o) J. Zheng, Y. Li, Y. Cui, J. Jia, Q. Ye, L. Han, J. Gao, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 3802-3809; p) K. Benelhadj, J. Massue, G. Ulrich, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 5877-5884; q) A. M. Grabarz, A. D. Laurent, B. Jędrzejewska, A. Zakrzewska, D. Jacquemin, B. Ośmiałowski, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 2280-2292.
- [279] J. F. Chandler, B. Dobinson, E. Johnston, M. E. B. Jones, R. J. Martin, B. P. Stark, *Br. Polym. J.* **1969**, *1*, 208-212.
- [280] F. Umland, E. Hohaus, K. Brodte, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 2427-2437.
- [281] D. Frath, S. Azizi, G. Ulrich, P. Retailleau, R. Ziessel, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3414-3417.
- [282] J. Chen, A. Burghart, A. Derecskei-Kovacs, K. Burgess, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2900-2906.
- [283] R.-Z. Ma, Q.-C. Yao, X. Yang, M. Xia, *J. Fluorine Chem.* **2012**, *137*, 93-98.
- [284] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539-541.
- [285] a) X. Yang, M. Xia, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2011**, *67*, o1049; b) J. Feng, B. Liang, D. Wang, L. Xue, X. Li, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4437-4440.
- [286] a) Y. Zhou, Y. Xiao, S. Chi, X. Qian, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 633-636; b) M.-X. Zhang, S. Chai, G.-J. Zhao, *Org. Electron.* **2012**, *13*, 215-221.
- [287] A. S. Zektzer, M. J. Quast, G. S. Linz, G. E. Martin, J. D. McKenney, M. D. Johnston, R. N. Castle, *Magn. Reson. Chem.* **1986**, *24*, 1083-1088.
- [288] J. L. Brédas, G. B. Street, B. Thémans, J. M. André, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1323-1329.
- [289] a) M. Domagała, S. J. Grabowski, K. Urbaniak, G. Mlostoń, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2730-2736; b) M. Domagała, S. J. Grabowski, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5683-5688.

- [290] V. R. Thalladi, H.-C. Weiss, D. Bläser, R. Boese, A. Nangia, G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8702-8710.
- [291] a) F. B. Mallory, C. W. Mallory, W. M. Ricker, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 457-461; b) S. C. F. Kui, N. Zhu, M. C. W. Chan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1628-1632; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1666-1670.
- [292] a) A. Palmgren, A. Thorarensen, J.-E. Bäckvall, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3764-3768; b) N. Kuhnert, G. M. Rossignolo, A. Lopez-Periago, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 1157-1170; c) T. Kretz, W. Bats Jan, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Z. Naturforsch.* **2007**, *62*, 66; d) S. Akine, T. Taniguchi, T. Nabeshima, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15765-15774.
- [293] a) N. Tian, A. Thiessen, R. Schiewek, O. J. Schmitz, D. Hertel, K. Meerholz, E. Holder, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2718-2725; b) E. Heyer, P. Retailleau, R. Ziessel, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2330-2333; c) J. L. Brusso, O. D. Hirst, A. Dadvand, S. Ganesan, F. Cicoira, C. M. Robertson, R. T. Oakley, F. Rosei, D. F. Perepichka, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2484-2494.
- [294] W.-W. Li, H.-L. Mu, J.-Y. Liu, Y.-S. Li, *J. Organomet. Chem.* **2017**, 836-837, 34-43.
- [295] a) B. Valeur, I. Leray, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *205*, 3-40; b) G. W. Gokel, W. M. Leevy, M. E. Weber, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2723-2750.
- [296] a) J. J. S. Lamba, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11723-11736; b) F. Maya, J. M. Tour, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 81-92.
- [297] a) M. M. Payne, S. R. Parkin, J. E. Anthony, C.-C. Kuo, T. N. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4986-4987; b) Y. Qiao, Z. Wei, C. Risko, H. Li, J.-L. Bredas, W. Xu, D. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 1313-1325; c) M. D. Curtis, J. Cao, J. W. Kampf, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4318-4328; d) F. Paulus, B. D. Lindner, R. F. Rominger, A. Leineweber, Y. Vaynzof, H. Sirringhaus, U. H. F. Bunz, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 1604-1609; e) J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4971-5004.
- [298] a) L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1486-1493; b) J. A. Barker, R. O. Watts, *Mol. Phys.* **1973**, *26*, 789-792; c) R. O. Watts, *Mol. Phys.* **1974**, *28*, 1069-1083.
- [299] a) E. Lippert, *Z. Naturforsch.* **1955**, *10a*, 541-545; b) M. Noboru, K. Yozo, K. Masao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1956**, *29*, 465-470; c) E. Lippert, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1957**, *61*, 962-975.
- [300] a) H. Shao, X. Chen, Z. Wang, P. Lu, *J. Lumin.* **2007**, *127*, 349-354; b) M. A. Rauf, S. Hisaindee, J. P. Graham, M. Nawaz, *J. Mol. Liq.* **2012**, *168*, 102-109; c) A. Fukazawa, H. Osaki, S. Yamaguchi, *Asian J. Org. Chem.* **2014**, *3*, 122-127; d) E. Yamaguchi, C. Wang, A. Fukazawa, M. Taki, Y. Sato, T. Sasaki, M. Ueda, N. Sasaki, T. Higashiyama, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4539-4543; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4622-4626.
- [301] D. Frath, S. Azizi, G. Ulrich, R. Ziessel, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4774-4777.
- [302] a) Y. Sagara, T. Kato, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 605-610; b) C. Wang, Z. Li, *Materials Chemistry Frontiers* **2017**.
- [303] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525-5534.
- [304] a) Z. V. Todres, *J. Chem. Res.* **2004**, *2004*, 89-93; b) G. Zhang, J. Lu, M. Sabat, C. L. Fraser,

- J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2160-2162.
- [305] a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789; b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100; c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372-1377; d) J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9982-9985.
- [306] C. Kuhakarn, N. Surapanich, S. Kamtonwong, M. Pohmakotr, V. Reutrakul, *Eur. J. Med. Chem.* **2011**, *2011*, 5911-5918.
- [307] J.-H. Cheng, A. M. Huang, T.-C. Hour, S.-C. Yang, Y.-S. Pu, C.-N. Lin, *Eur. J. Med. Chem.* **2011**, *46*, 1222-1231.
- [308] M. Reinschmidt, *Thermische Cyclisierung zu fluoreszierenden π -erweiterten Phenanthridinen*, Bachelorarbeit, Universität Heidelberg, Heidelberg (Deutschland), **2017**.
- [309] M. Kasha, *Faraday Discuss.* **1950**, *9*, 14-19.
- [310] S. M. Elbert, M. Reinschmidt, K. Baumgartner, F. Rominger, M. Mastalerz, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, *2018*, 532-536.
- [311] V. K. Shalaev, E. V. Getmanova, V. R. Skvarchenko, *Zh. Org. Khim.* **1976**, *12*, 191-197.
- [312] a) H. Tanida, R. Muneyuki, *Tetrahedron Lett.* **1964**, *5*, 2787-2790; b) H. Tanida, R. Muneyuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4794-4804; c) M. W. Galley, R. C. Hahn, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2006-2009.
- [313] R. Bholra, P. Payamyar, D. J. Murray, B. Kumar, A. J. Teator, M. U. Schmidt, S. M. Hammer, A. Saha, J. Sakamoto, A. D. Schlüter, B. T. King, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14134-14141.
- [314] a) N. Harada, Y. Tamai, H. Uda, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 506-511; b) K. Yamamura, K. Nakasuji, I. Murata, S. Inagaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 396-397; c) H.-D. Martin, B. Mayer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 283-314; d) I. Murata, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 323-330; e) K. Ohno, T. Ishida, Y. Naitoh, Y. Izumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8082-8086; f) N. Harada, H. Uda, K. Nakasuji, I. Murata, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1989**, 1449-1453; g) K. Kawasumi, T. Wu, T. Zhu, H. S. Chae, T. Van Voorhis, M. A. Baldo, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11908-11911.
- [315] a) T. Yamana, Y. Mizukami, A. Tsuji, Y. Yasuda, K. Masuda, *Chem. Pharm. Bul.* **1972**, *20*, 881-891; b) A. D. Delman, A. A. Stein, B. B. Simms, *J. Macromol. Sci.* **1967**, *1*, 147-178.
- [316] a) K. Brewster, R. A. Chittenden, J. M. Harrison, T. D. Inch, C. Brown, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1976**, 1291-1296; b) H. Singh, S. K. Aggarwal, N. Malhotra, *Synthesis* **1983**, *1983*, 791-793; c) J. Larsen, K. A. Jorgensen, D. Christensen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1991**, 1187-1190; d) G.-i. An, M. Kim, J. Y. Kim, H. Rhee, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2183-2186; e) J. Gao, G.-W. Wang, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2955-2958; f) Y. H. Cho, C.-Y. Lee, D.-C. Ha, C.-H. Cheon, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 2992-2996; g) Y.-H. Cho, C.-Y. Lee, C.-H. Cheon, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 6565-6573; h) H.-A. Seo, Y.-H. Cho, Y.-S. Lee, C.-H. Cheon, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 11993-11998.
- [317] P. J. Waller, S. J. Lyle, T. M. Osborn Popp, C. S. Diercks, J. A. Reimer, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15519-15522.
- [318] X. Han, J. Huang, C. Yuan, Y. Liu, Y. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 892-895.

- [319] a) B. O. Lindgren, *Svensk Papperstid.* **1971**, *75*, 57; b) B. O. Lindgren, T. Nilsson, *Svensk Papperstid.* **1972**, *75*, 161; c) B. O. Lindgren, T. Nilsson, *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 888-890; d) G. A. Kraus, B. Roth, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4825-4830; e) G. A. Kraus, M. J. Taschner, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1175-1176; f) E. Dalcanale, F. Montanari, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 567-569; g) B. S. Bal, W. E. Childers, H. W. Pinnick, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 2091-2096.
- [320] M. A. Mohamed, K.-i. Yamada, K. Tomioka, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 3436-3438.
- [321] K. S. Goh, C.-H. Tan, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 5536-5538.
- [322] J. P. Bayle, F. Perez, J. Courtieu, *Bull. Soc. Chim. France* **1990**, 595-567.
- [323] a) P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *46*, 194-201; b) A. Spek, *Acta Cryst.* **2009**, *65*, 148-155.
- [324] A. Bhat, *laufende Dissertation unter Prof. Dr. M. Mastalerz*, Universität Heidelberg, Heidelberg (Deutschland).
- [325] a) R. Nishiyabu, Y. Kubo, T. D. James, J. S. Fossey, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1124-1150; b) K. Severin, *Dalton Trans.* **2009**, 5254-5264; c) N. Fujita, S. Shinkai, T. D. James, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1076-1091; d) S. Akine, D. Kusama, Y. Takatsuki, T. Nabeshima, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 4880-4884.
- [326] M. Ballester, J. Riera-Figueras, J. Castaner, C. Badfa, J. M. Monso, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2215-2225.
- [327] a) H. C. Brown, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4979-4987; b) C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165-195.
- [328] a) H. Gilman, W. Langham, F. W. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 2327-2335; b) K. Green, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4325-4326.
- [329] V. Snieckus, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 879-933.
- [330] G. W. Klumpp, M. J. Sinnige, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2247-2250.
- [331] K. Durka, K. N. Jarzemska, R. Kamiński, S. Luliński, J. Serwatowski, K. Woźniak, *Crystal Growth & Design* **2012**, *12*, 3720-3734.
- [332] K. Durka, P. Kurach, S. Luliński, J. Serwatowski, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 4325-4332.
- [333] a) H. G. Kuivila, J. F. Reuwer Jr, J. A. Mangravite, *Can. J. Chem.* **1963**, *41*, 3081-3090; b) H. J. Frohn, N. Y. Adonin, V. V. Bardin, V. F. Starichenko, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2834-2838.
- [334] T. Hasell, X. Wu, T. A. JonesJames, J. Bacsá, A. Steiner, T. Mitra, A. Trewin, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Nat Chem* **2010**, *2*, 750-755.
- [335] a) W. Sutherland, *Philosophical Magazine* **1905**, *9*, 781-785; b) A. Einstein, *Annalen der Physik* **1905**, *322*, 549-560; c) M. von Smoluchowski, *Ann. Phys.* **1906**, *326*, 756-780; d) G. A. Morris in *Diffusion-Ordered Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Ltd., Hoboken (USA) **2007**; e) A. Macchioni, G. Ciancaleoni, C. Zuccaccia, D. Zuccaccia, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 479-489; f) B. Antalek, *Concepts Magn. Reson. Part A* **2002**, *14*, 225-258.

- [336] A. Gierer, K. Wirtz, *Z. Naturforsch.*, **1953**, 8, 532.
- [337] H. C. Chen, S. H. Chen, *J. Phys. Chem. A* **1984**, 88, 5118-5121.
- [338] a) T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **2007**, 13, 291-296; b) O. Hassel, K. O. Strømme, *Acta Chem. Scand.* **1958**, 12, 1146; c) G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 2478-2601; d) L. C. Gilday, S. W. Robinson, T. A. Barendt, M. J. Langton, B. R. Mullaney, P. D. Beer, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 7118-7195; e) O. Hassel, *Science* **1970**, 170, 497-502.
- [339] a) C. Yang, X. Wang, M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 15454-15455; b) C. Yang, X. Wang, M. A. Omary, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 2538-2543; c) M. Pagliaro, R. Ciriminna, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 4981-4991; d) D.-P. Liu, Q. Chen, Y.-C. Zhao, L.-M. Zhang, A.-D. Qi, B.-H. Han, *ACS Macro Letters* **2013**, 2, 522-526; e) Z. Hulvey, E. H. L. Falcao, J. Eckert, A. K. Cheetham, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 4307-4309; f) P. Pachfule, C. Dey, T. Panda, R. Banerjee, *CrystEngComm* **2010**, 12, 1600-1609; g) T.-H. Chen, I. Popov, W. Kaveevivitchai, Y.-C. Chuang, Y.-S. Chen, A. J. Jacobson, O. Š. Miljanić, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 13902-13906; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 14108-14112. h) T.-H. Chen, I. Popov, O. Zenasni, O. Daugulis, O. S. Miljanic, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6846-6848.
- [340] C. Yang, U. Kaipa, Q. Z. Mather, X. Wang, V. Nesterov, A. F. Venero, M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 18094-18097.
- [341] T.-H. Chen, W. Kaveevivitchai, A. J. Jacobson, O. S. Miljanic, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 14096-14098.
- [342] H. Takemura, N. Kon, M. Yasutake, H. Kariyazono, T. Shinmyozu, T. Inazu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 959-961.
- [343] J. C. Lauer, W. S. Zhang, F. Rominger, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 1816-1820.
- [344] a) L. Canali, D. C. Sherrington, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 85-93; b) C. Baleizão, H. Garcia, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 3987-4043; c) N. S. Venkataramanan, G. Kuppuraj, S. Rajagopal, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1249-1268; d) P. G. Cozzi, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 410-421; e) T. Katsuki, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 140, 189-214; f) D. J. Darensbourg, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2388-2410.
- [345] a) C. J. Whiteoak, G. Salassa, A. W. Kleij, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 622-631; b) A. Dalla Cort, P. De Bernardin, G. Forte, F. Yafteh Mihan, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 3863-3874; c) P. A. Vigato, S. Tamburini, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1717-2128.
- [346] A. Combes, *C. R. Acad. Fr.* **1889**, 108, 1252.
- [347] a) W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2801-2803; b) E. N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7063-7064.
- [348] a) R. Irie, K. Noda, Y. Ito, N. Matsumoto, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 7345-7348; b) R. Irie, K. Noda, Y. Ito, N. Matsumoto, T. Katsuki, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2, 481-494; c) T. Katsuki, *Synlett* **2003**, 2003, 0281-0297.

- [349] T. Linker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2060-2062.
- [350] a) K. Hamachi, R. Irie, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4979-4982; b) A. Nishinaga, H. Yamato, T. Abe, K. Maruyama, T. Matsuura, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 6309-6312.
- [351] T. Fukuda, T. Katsuki, *Synlett* **1995**, *1995*, 825-826.
- [352] a) M. Palucki, P. Hanson, E. N. Jacobsen, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7111-7114; b) D. R. Reddy, E. R. Thornton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 172-173; c) W. Adam, R. T. Fell, V. R. Stegmann, C. R. Saha-Möllner, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 708-714; d) S. Caori, N. Kiyohiko, K. Masaaki, F. Junnosuke, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 1318-1324.
- [353] a) M. Zintl, F. Molnar, T. Urban, V. Bernhart, P. Preishuber-Pflügl, B. Rieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3458-3460; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3508-3510; b) M. Mandal, D. Chakraborty, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2016**, *54*, 809-824; c) S. I. Vagin, R. Reichardt, S. Klaus, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14367-14369; d) K. Nakano, G. Tatsumi, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15116-15117.
- [354] a) R. Martín, A. W. Kleij *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1259-1263; b) Y. Ren, J. Chen, C. Qi, H. Jiang, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 1535-1538; c) A. Decortes, A. W. Kleij, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 831-834.
- [355] a) A. W. Kleij, *Dalton Trans.* **2009**, 4635-4639; b) E. C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz, A. W. Kleij, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4233-4237; c) F. Castro-Gómez, G. Salassa, A. W. Kleij, C. Bo, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6289-6298; d) M. Taherimehr, A. Decortes, S. M. Al-Amsyar, W. Lueangchaichaweng, C. J. Whiteoak, E. C. Escudero-Adan, A. W. Kleij, P. P. Pescarmona, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 2231-2237; e) M. Kuil, I. M. Puijk, A. W. Kleij, D. M. Tooke, A. L. Spek, J. N. H. Reek, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 50-57.
- [356] a) A. C. W. Leung, M. J. MacLachlan, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2007**, *17*, 57-89; b) N. E. Borisova, M. D. Reshetova, Y. A. Ustynyuk, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 46-79.
- [357] S. Akine, T. Taniguchi, T. Nabeshima, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8861-8864.
- [358] J. K. H. Hui, M. J. MacLachlan, *Chem. Commun.* **2006**, 2480-2482.
- [359] a) A. J. Gallant, J. H. Chong, M. J. MacLachlan, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5248-5250; b) P. D. Frischmann, G. A. Facey, P. Y. Ghi, A. J. Gallant, D. L. Bryce, F. Lelj, M. J. MacLachlan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3893-3908; c) T. Nabeshima, H. Miyazaki, A. Iwasaki, S. Akine, T. Saiki, C. Ikeda, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 3328-3333.
- [360] P. D. Frischmann, S. H. M. Mehr, B. O. Patrick, F. Lelj, M. J. MacLachlan, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3443-3453.
- [361] a) S. Akine, Z. Varadi, T. Nabeshima, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 5987-5998; b) S. Akine, F. Utsuno, T. Nabeshima, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1029-1031; c) Y. Sakata, S. Kobayashi, S. Akine, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 6363-6366; d) P. D. Frischmann, J. Jiang, J. K. H. Hui, J. J. Grzybowski, M. J. MacLachlan, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1255-1258.
- [362] a) S. Akine, D. Hashimoto, T. Saiki, T. Nabeshima, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 4225-4227; b) A. J. Gallant, J. K. H. Hui, F. E. Zahariev, Y. A. Wang, M. J. MacLachlan, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7936-7946; c) A. J. Gallant, M. Yun, M. Sauer, C. S. Yeung, M. J. MacLachlan,

- Org. Lett.* **2005**, *7*, 4827-4830; d) S. Akine, S. Sunaga, T. Taniguchi, H. Miyazaki, T. Nabeshima, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2959-2961; e) S. Akine, S. Sunaga, T. Nabeshima, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6853-6861; f) B. N. Boden, J. K. H. Hui, M. J. MacLachlan, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 8069-8072; g) K. E. Shopsowitz, D. Edwards, A. J. Gallant, M. J. MacLachlan, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 8113-8119; h) J. K. H. Hui, P. D. Frischmann, C.-H. Tso, C. A. Michal, M. J. MacLachlan, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2453-2460.
- [363] a) S. Akine, S. Piao, M. Miyashita, T. Nabeshima, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 6541-6544; b) S. Akine, M. Miyashita, S. Piao, T. Nabeshima, *Inorg. Chem. Front.* **2014**, *1*, 53-57.
- [364] S. Akine, M. Miyashita, T. Nabeshima, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4631-4634.
- [365] A. J. Gallant, B. O. Patrick, M. J. MacLachlan, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8739-8744.
- [366] a) M. Mastalerz, H.-J. S. Hauswald, R. Stoll, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 130-132; b) D. Anselmo, G. Salassa, E. C. Escudero-Adan, E. Martin, A. W. Kleij, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7962-7970.
- [367] a) K. Chichak, U. Jacquemard, Neil R. Branda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002*, 357-368; b) C. F. Works, C. J. Jocher, G. D. Bart, X. Bu, P. C. Ford, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3728-3739; c) G. Venkatachalam, N. Raja, D. Pandiarajan, R. Ramesh, *Spectrochim. Acta, Part A* **2008**, *71*, 884-891; d) C. Wang, Y. Chen, W.-F. Fu, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 14483-14493.
- [368] a) M. Amirnasr, K. J. Schenk, A. Gorji, R. Vafazadeh, *Polyhedron* **2001**, *20*, 695-702; b) A. A. Khandar, B. Shaabani, F. Belaj, A. Bakhtiari, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 3255-3264.
- [369] a) C. E. White, F. Cuttitta, *Anal. Chem.* **1959**, *31*, 2083-2087; b) A. Nehra, D. S. Yarramala, V. K. Hinge, K. Samanta, C. P. Rao, *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 9344-9351; c) Z. Guo, W.-L. Tong, M. C. W. Chan, *Chem. Commun.* **2009**, 6189-6191; d) C.-M. Che, C.-C. Kwok, S.-W. Lai, A. F. Rausch, W. J. Finkenzeller, N. Zhu, H. Yersin, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 233-247; e) W. Wu, J. Sun, S. Ji, W. Wu, J. Zhao, H. Guo, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 11550-11561; f) L. Zhou, Y. Feng, J. Cheng, N. Sun, X. Zhou, H. Xiang, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 10529-10536; g) W.-L. Tong, S.-M. Yiu, M. C. W. Chan, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7114-7124; h) L. Zhou, C.-C. Kwok, G. Cheng, H. Zhang, C.-M. Che, *Opt. Lett.* **2013**, *38*, 2373-2375.
- [370] a) F. Cuttitta, C. E. White, *Anal. Chem.* **1959**, *31*, 2087-2090; b) F. Corazza, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, S. Ciurli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2341-2345; c) R. Hernández-Molina, A. Mederos, P. Gili, S. Domínguez, P. Núñez, G. Germain, T. Debaerdemaeker, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *256*, 319-325.
- [371] a) K. Baumgärtner, A. L. Meza Chinchá, A. Dreuw, F. Rominger, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15594-15598; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 15823-15827; b) B. Kohl, F. Rominger, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6051-6056; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6149-6154.
- [372] a) E. C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz, A. W. Kleij, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7265-7267; b) R. M. Haak, A. M. Castilla, M. Martínez Belmonte, E. C. Escudero-Adan, J. Benet-Buchholz, A. W. Kleij, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3352-3364; c) H. Houjou, M. Kamura, Y. Nagano, M. Ito, S. Aomori, M. Oh-e, *Org. Electron.* **2013**, *14*, 3472-3476.
- [373] H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. Royal Soc. A* **1937**, *161*, 220-235.

- [374] C. R. Martinez, B. L. Iverson, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2191-2201.
- [375] J.-R. Li, J. Yu, W. Lu, L.-B. Sun, J. Sculley, P. B. Balbuena, H.-C. Zhou, **2013**, *4*, 1538.
- [376] J. A. Johnson, S. Chen, T. C. Reeson, Y.-S. Chen, X. C. Zeng, J. Zhang, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 7632-7637.
- [377] C.-C. Chang, M.-C. Liao, T.-H. Chang, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7418-7420; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7584-7586.
- [378] M. Mastalerz, I. M. Oppel, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 5971-5980.
- [379] M. E. Germain, T. R. Vargo, B. A. McClure, J. J. Rack, P. G. Van Patten, M. Odoi, M. J. Knapp, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6203-6211.
- [380] a) H. Houjou, M. Ito, K. Araki, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10703-10707; b) H. Houjou, M. Ito, K. Araki, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5298-5306.
- [381] a) R. Kitaura, G. Onoyama, H. Sakamoto, R. Matsuda, S.-i. Noro, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2684-2687; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2738-2741; b) M. Oh, C. A. Mirkin, *Nature* **2005**, *438*, 651-654; c) S.-H. Cho, B. Ma, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, T. E. Albrecht-Schmitt, *Chem. Commun.* **2006**, 2563-2565; d) M. Oh, C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5492-5494; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5618-5620 e) J. Heo, Y.-M. Jeon, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7712-7713; f) Y.-M. Jeon, J. Heo, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7480-7481; g) Y.-M. Jeon, G. S. Armatas, J. Heo, M. G. Kanatzidis, C. A. Mirkin, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2105-2110; h) S. Jung, M. Oh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2049-2051; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2079-2081 i) A. Bhunia, P. W. Roesky, Y. Lan, G. E. Kostakis, A. K. Powell, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10483-10485; j) S. Jung, W. Cho, H. J. Lee, M. Oh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1459-1462; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1487-1490; k) G. Li, C. Zhu, X. Xi, Y. Cui, *Chem. Commun.* **2009**, 2118-2120; l) G. Yuan, C. Zhu, W. Xuan, Y. Cui, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6428-6434; m) F. Song, C. Wang, J. M. Falkowski, L. Ma, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15390-15398; n) A. Bhunia, Y. Lan, V. Mereacre, M. T. Gamer, A. K. Powell, P. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12697-12704; o) J. M. Falkowski, C. Wang, S. Liu, W. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8674-8678; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8833-8837; p) Y. Huang, T. Liu, J. Lin, J. Lü, Z. Lin, R. Cao, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2191-2198; q) P. W. Roesky, A. Bhunia, Y. Lan, A. K. Powell, S. Kureti, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2035-2037; r) F. Song, C. Wang, W. Lin, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8256-8258; s) C. Wang, M. Zheng, W. Lin, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *2*, 1701-1709; t) J. M. Falkowski, S. Liu, C. Wang, W. Lin, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6508-6510; u) C. Zhu, G. Yuan, X. Chen, Z. Yang, Y. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8058-8061; v) Y. Ren, Y. Shi, J. Chen, S. Yang, C. Qi, H. Jiang, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 2167-2170.
- [382] a) C. E. Dahm, D. G. Peters, *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 3117-3123; b) R. P. Kingsborough, T. M. Swager, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1100-1104; c) M. Vilas-Boas, C. Freire, B. de Castro, P. A. Christensen, A. R. Hillman, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4919-4929; d) R. P. Kingsborough, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8825-8834; e) A. C. W. Leung, J. H. Chong, B. O. Patrick, M. J. MacLachlan, *Macromolecules* **2003**, *36*, 5051-5054; f) A. C. W. Leung, M. J. MacLachlan, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1923-1932; g) R.-M. Wang, E.-X. Hao, G.-R. Shen, Y.-F. He, Z.-Q. Lei, *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *111*, 1999-2005; h) S. Sun, W.-L. Tong,

- M. C. W. Chan, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 1965-1969; i) H. Li, B. Xu, X. Liu, S. A. C. He, H. Xia, Y. Mu, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 14108-14114.
- [383] a) Y. Dai, T. J. Katz, D. A. Nichols, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2109-2111; b) Y. Dai, T. J. Katz, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1274-1285.
- [384] a) A. C. W. Leung, J. K. H. Hui, J. H. Chong, M. J. MacLachlan, *Dalton Trans.* **2009**, 5199-5210; b) K. Yagi, M. Ito, H. Houjou, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 540-544; c) J. Wang, W. Huang, L. Pan, H. Wang, C. Zhang, X. Liu, *Macromol. Res.* **2015**, *23*, 309-312.
- [385] a) X. Han, Q. Xia, J. Huang, Y. Liu, C. Tan, Y. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8693-8697; b) L.-H. Li, X.-L. Feng, X.-H. Cui, Y.-X. Ma, S.-Y. Ding, W. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6042-6045.
- [386] L. Henry, *C. R. Acad. Sci.* **1895**, *120*, 1265-1268.
- [387] W. Seo, K. L. Carpenter, J. A. Gaugler, W. Shao, K. A. Werling, P. M. Fournier, D. S. Lambrecht, A. Star, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2017**, *55*, 1095-1101.
- [388] D. Secci, A. Bolasco, M. D'Ascenzio, F. d. Sala, M. Yáñez, S. Carradori, *J. Heterocycl. Chem.* **2012**, *49*, 1187-1195.
- [389] N. M. Logacheva, V. E. Baulin, A. Y. Tsivadze, E. N. Pyatova, I. S. Ivanova, Y. A. Velikodny, V. V. Chernyshev, *Dalton Trans.* **2009**, 2482-2489.
- [390] E. J. Granite, H. W. Pennline, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 5470-5476.
- [391] J. M. Simmons, H. Wu, W. Zhou, T. Yildirim, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2177-2185.
- [392] A. Ö. Yazaydin, R. Q. Snurr, T.-H. Park, K. Koh, J. Liu, M. D. LeVan, A. I. Benin, P. Jakubczak, M. Lanuza, D. B. Galloway, J. J. Low, R. R. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18198-18199.
- [393] R. Banerjee, H. Furukawa, D. Britt, C. Knobler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3875-3877.
- [394] D. Britt, H. Furukawa, B. Wang, T. G. Glover, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 20637-20640.
- [395] P. D. C. Dietzel, R. E. Johnsen, H. Fjellvag, S. Bordiga, E. Groppo, S. Chavan, R. Blom, *Chem. Commun.* **2008**, 5125-5127.
- [396] C. Volkringer, T. Loiseau, M. Haouas, F. Taulelle, D. Popov, M. Burghammer, C. Riekel, C. Zlotea, F. Cuevas, M. Latroche, D. Phanon, C. Knöfelv, P. L. Llewellyn, G. Férey, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5783-5791.
- [397] a) E. Oko, M. Wang, A. S. Joel, *Int. J. Coal. Sci. Technol.* **2017**, *4*, 5-14; b) H. Yang, Z. Xu, M. Fan, R. Gupta, R. B. Slimane, A. E. Bland, I. Wright, *J. Environ. Sci.* **2008**, *20*, 14-27.
- [398] W. R. Lee, H. Jo, L.-M. Yang, H. Lee, D. W. Ryu, K. S. Lim, J. H. Song, D. Y. Min, S. S. Han, J. G. Seo, Y. K. Park, D. Moon, C. S. Hong, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3697-3705.
- [399] J. P. Sculley, W. M. Verdegaal, W. Lu, M. Wriedt, H.-C. Zhou, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3957-3961.
- [400] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923-2925.

- [401] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512-7515.
- [402] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- [403] Cambridge Isotope Laboratories *NMR Solvent Data Chart*, online abrufbar unter: http://www2.chem.umd.edu/nmr/reference/isotope_solvent.pdf; abgerufen am 27.3.2018, 21.39 Uhr.
- [404] C. Würth, M. Grabolle, J. Pauli, M. Spieles, U. Resch-Genger, *Nat. Protocols* **2013**, *8*, 1535-1550.
- [405] G. M. Sheldrick, *SADABS 2012/1: Program for Absorption Correction; Bruker Analytical X-ray Division: Madison (USA)*, **2012**.
- [406] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112-122.
- [407] T. Kanagasundaram, *Synthese komplexierfähiger Moleküle mit ausgedehntem π -Rückgrat*, Bachelorarbeit, Universität Heidelberg, Heidelberg (Deutschland), **2015**.
- [408] N. I. Regenauer, *Synthese und Charakterisierung boronesertbasierter [4+6]-Käfigverbindungen*, Bachelorarbeit, Universität Heidelberg, Heidelberg (Deutschland), **2017**.
- [409] D. G. Lloyd, R. B. Hughes, D. M. Zisterer, D. C. Williams, C. Fattorusso, B. Catalanotti, G. Campiani, M. J. Meegan, *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 5612-5615.
- [410] M. Roberti, D. Pizzirani, M. Recanatini, D. Simoni, S. Grimaudo, C. Di, V. Abbadessa, N. Gebbia, M. Tolomeo, *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 3012-3018.
- [411] M. Kienle, A. J. Wagner, C. Dunst, P. Knochel, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 517-523.
- [412] J. D. McKenney, R. N. Castle, *J. Heterocycl. Chem.* **1987**, *24*, 1525-1529.
- [413] C.-C. Zeng, J. Y. Becker, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1053-1059.
- [414] T. Doornbos, J. Strating, *Org. Prep. Proc.* **1969**, *1*, 287-303.
- [415] G. Lahm, A. Stoye, T. Opatz, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 6620-6623.
- [416] A. S. Ogunlaja, W. Chidawanyika, E. Antunes, M. A. Fernandes, T. Nyokong, N. Torto, Z. R. Tshentu, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13908-13918.

IV Anhang

1. NMR-Spektren

Im folgenden Abschnitt finden sich die NMR-Spektren der bislang nicht publizierten literaturunbekannten Verbindungen. Die NMR-Spektren der in dieser Arbeit hergestellten bereits publizierten Verbindungen finden sich in folgenden Publikationen:

- Spektren der Verbindungen **64** und **96** in Referenz [249].
- Spektren der Verbindungen **110a-d**, **111a-d**, **118a-d** und **142-145** in Referenz [262].
- Spektren der Verbindungen **149-151** in Referenz [310].

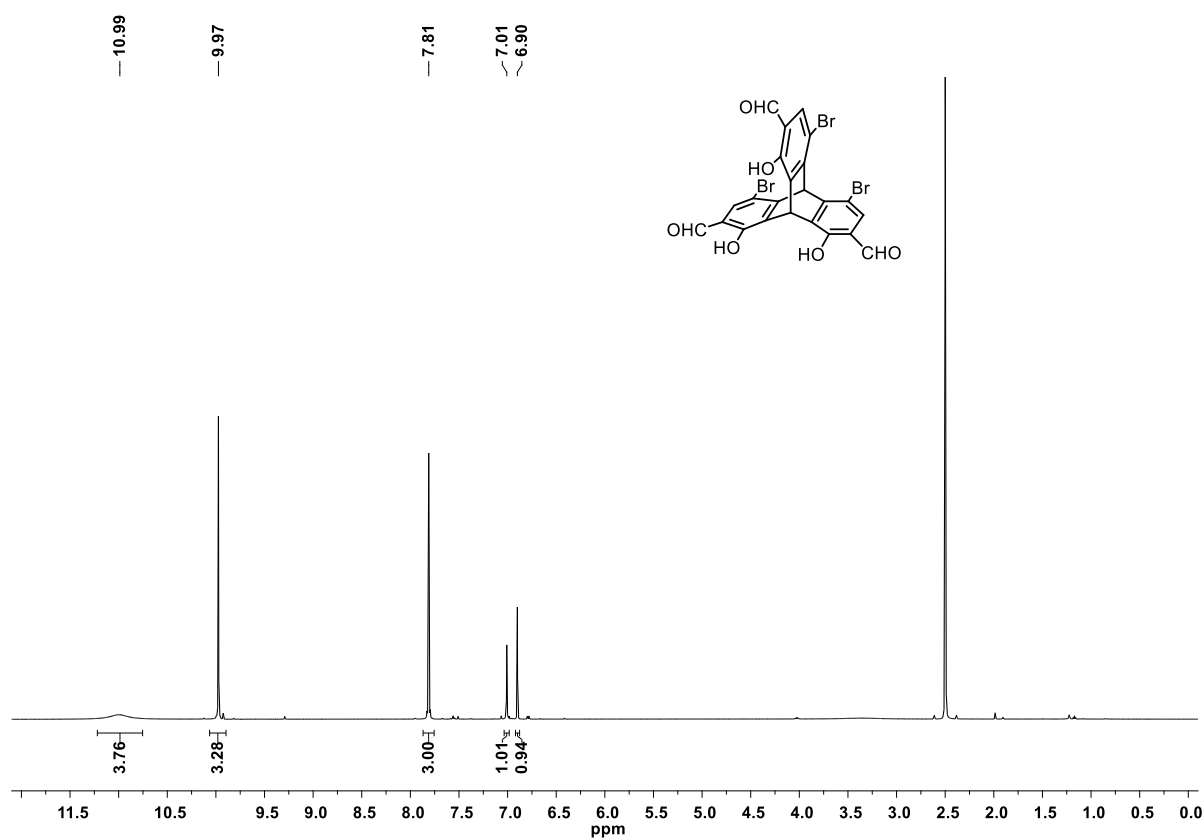


Abbildung 110: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **97** (DMSO-*d*₆, 600 MHz).

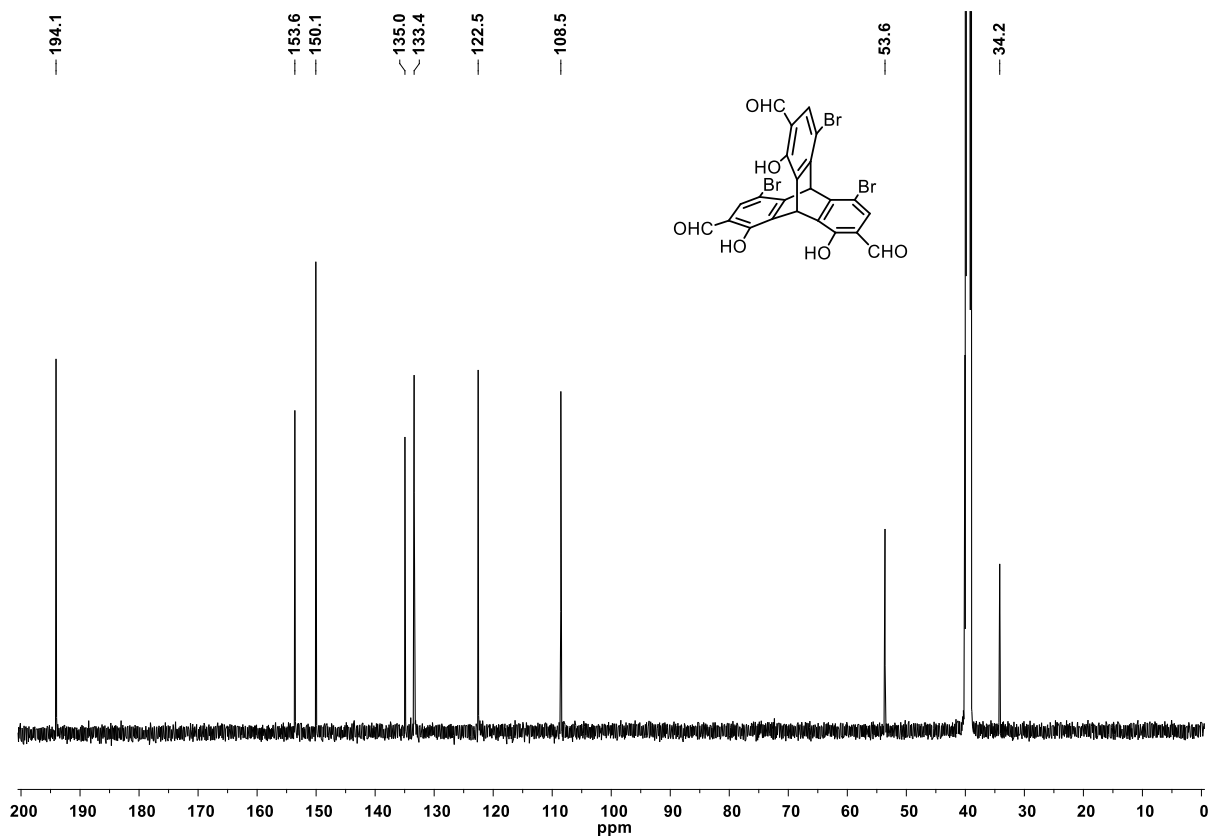


Abbildung 111: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung 97 (DMSO- d_6 , 151 MHz).

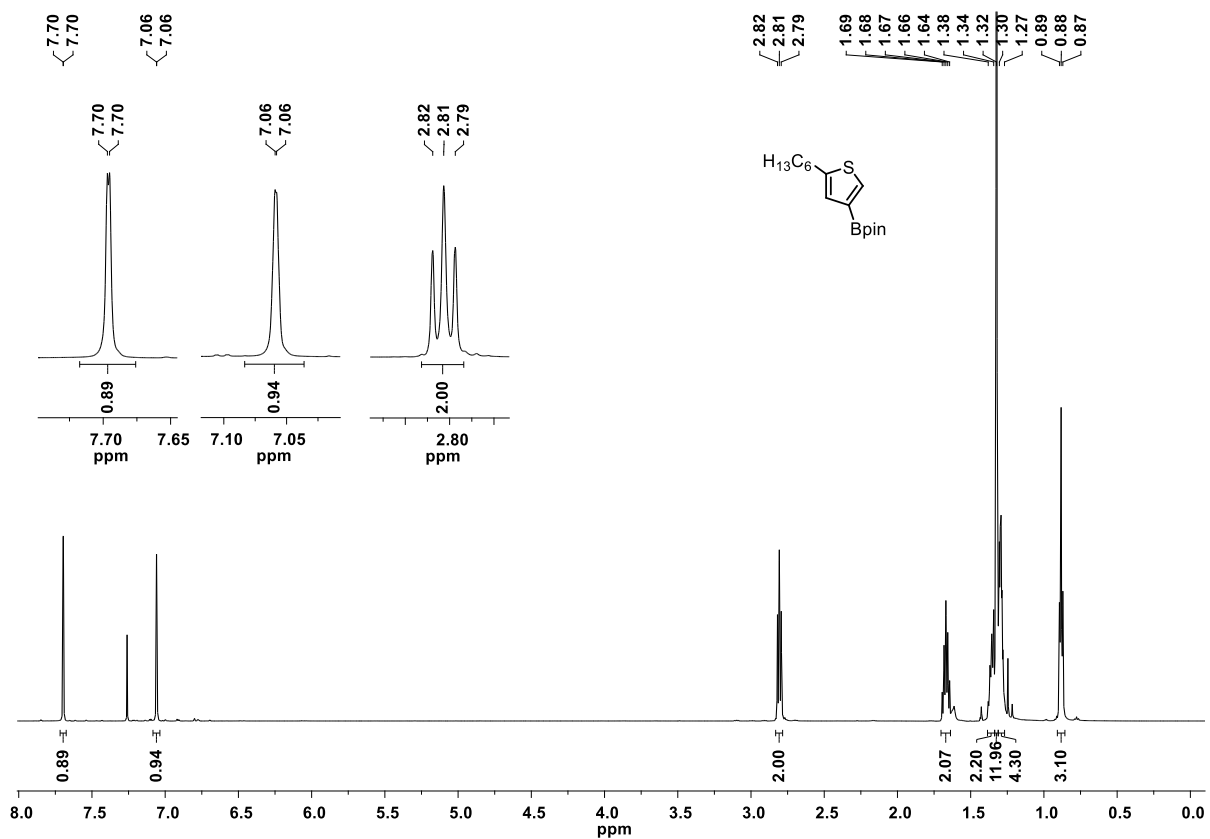
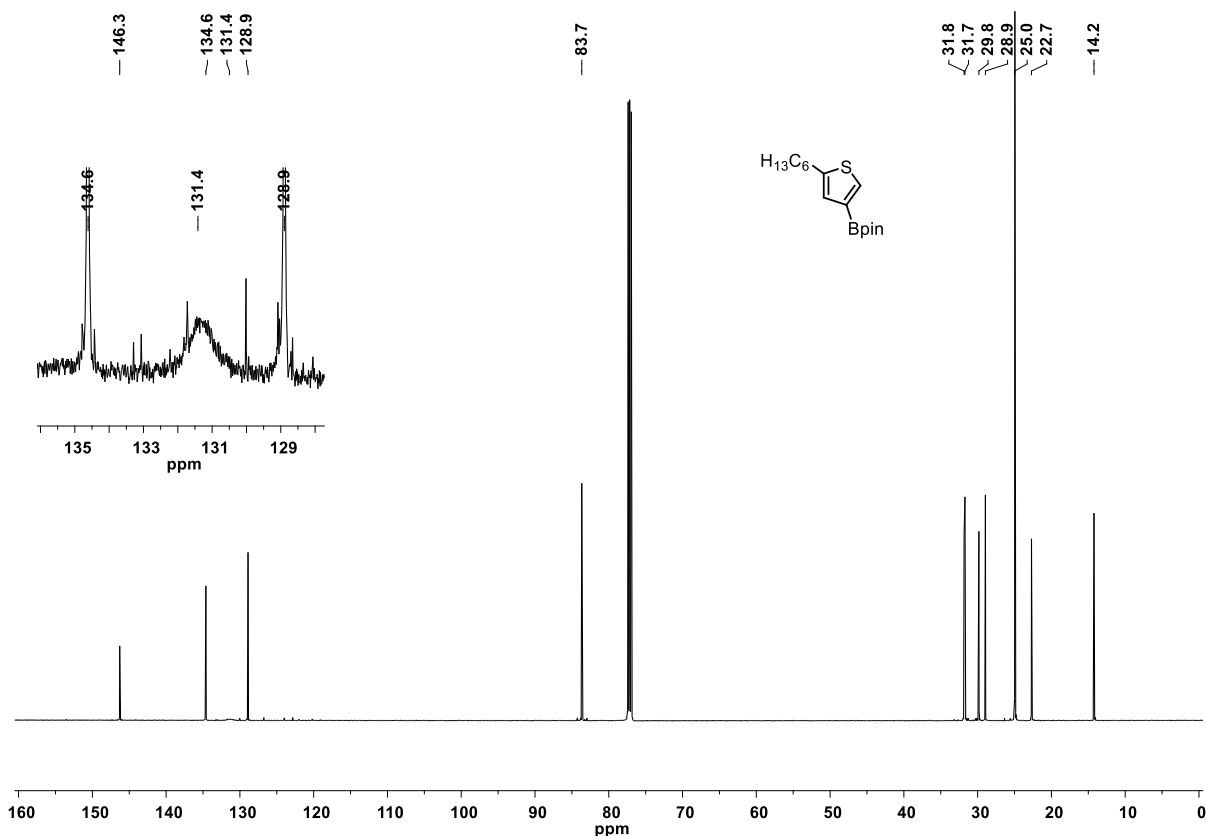
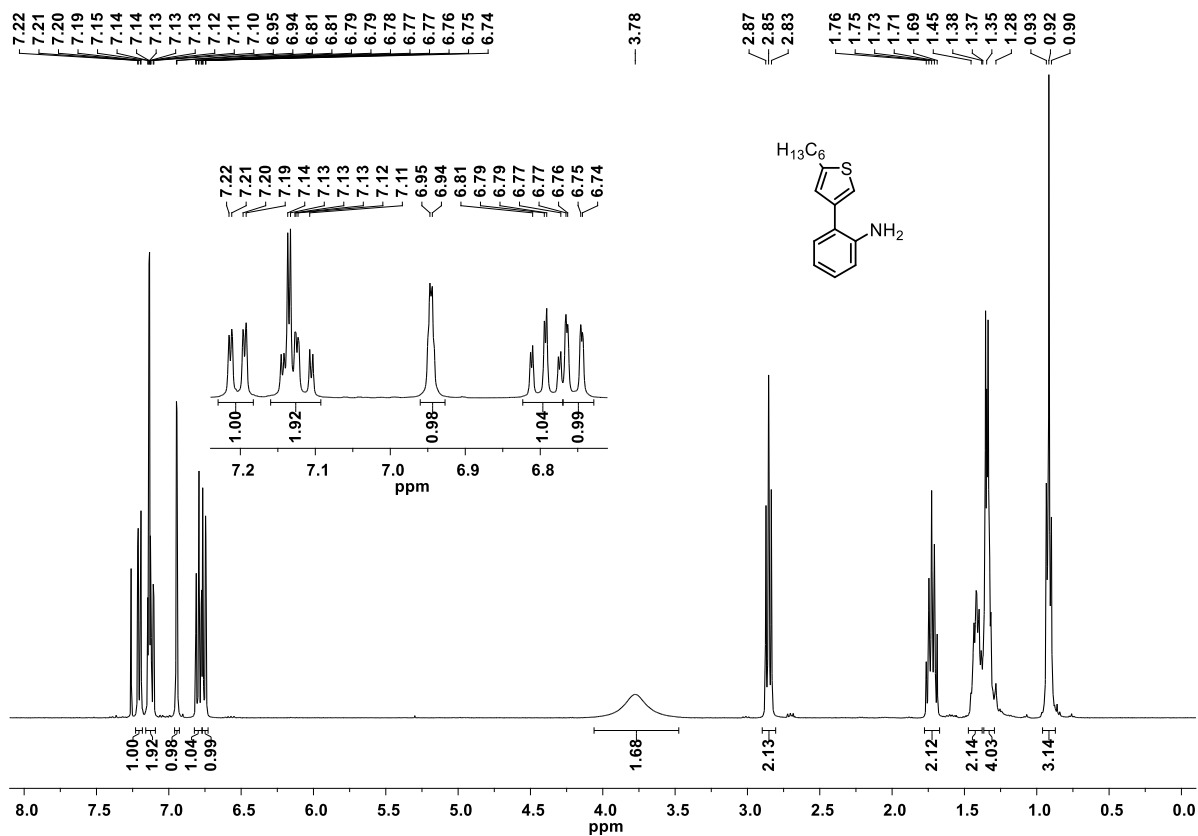
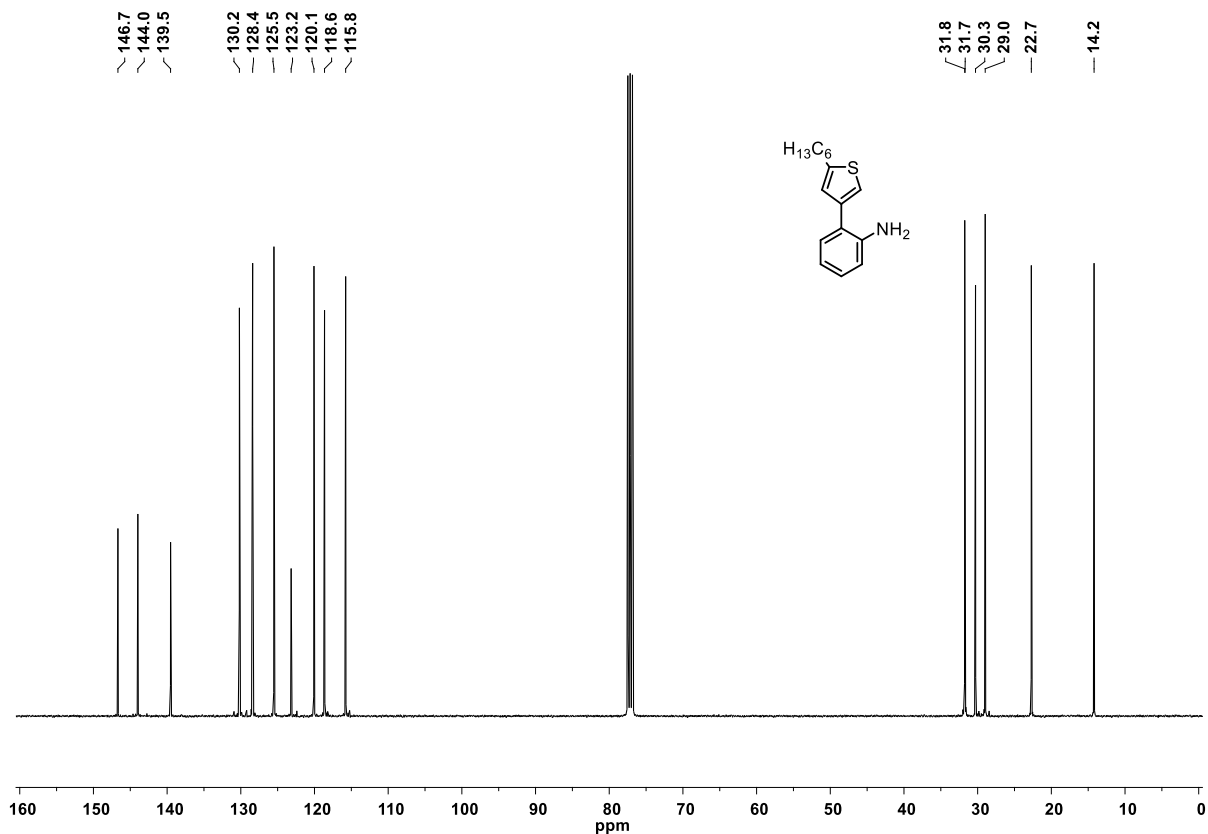
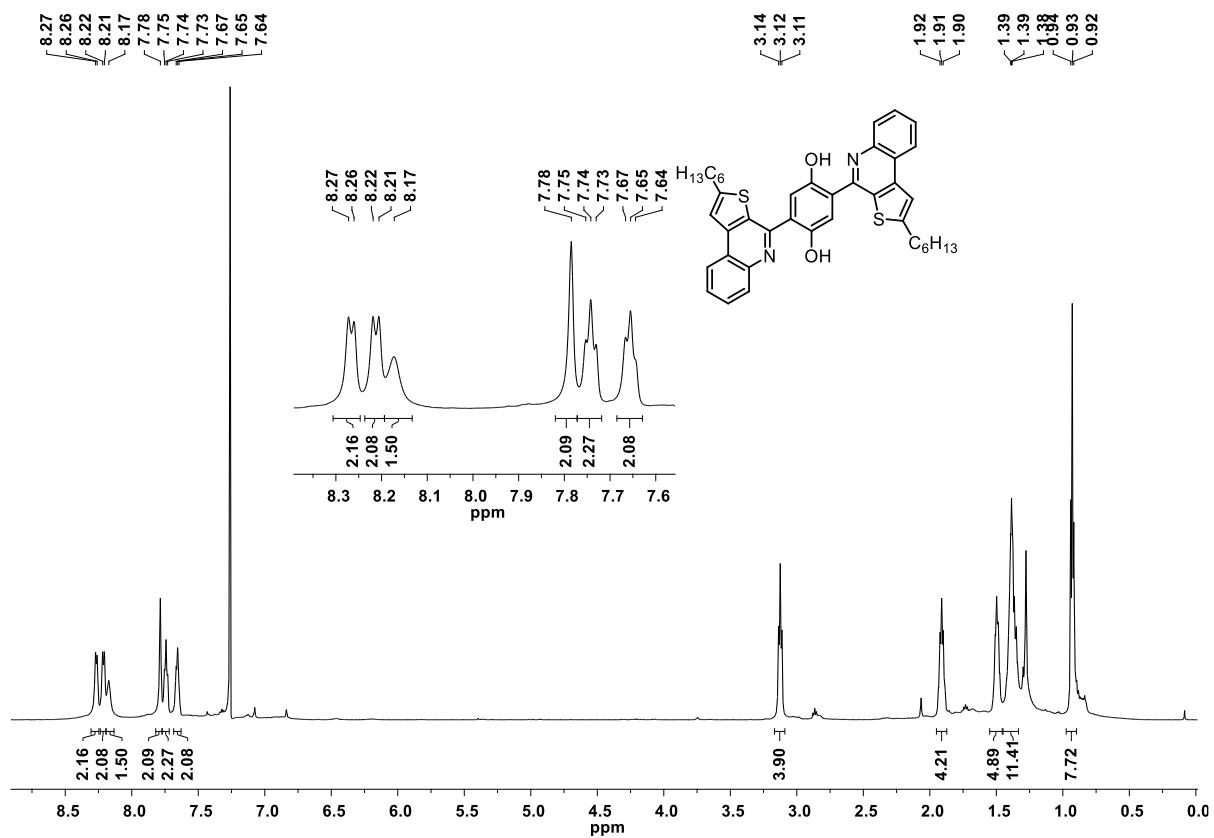
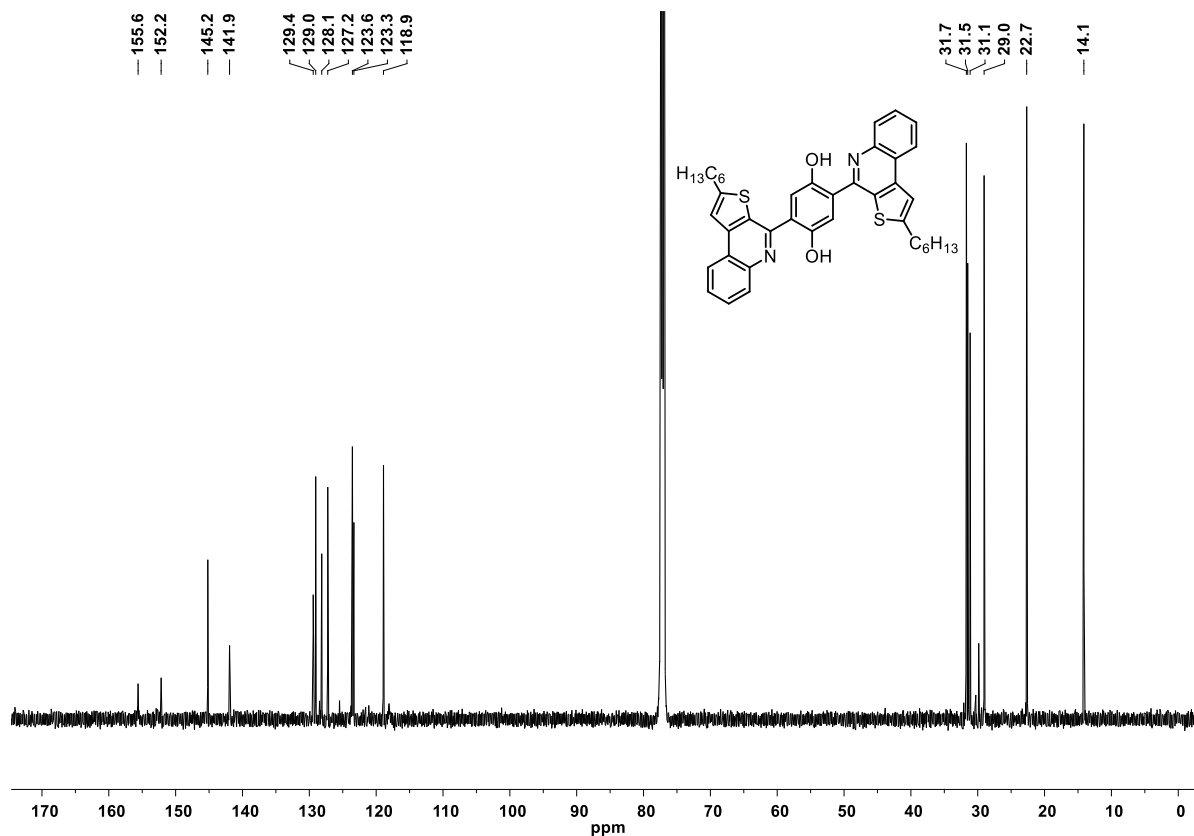
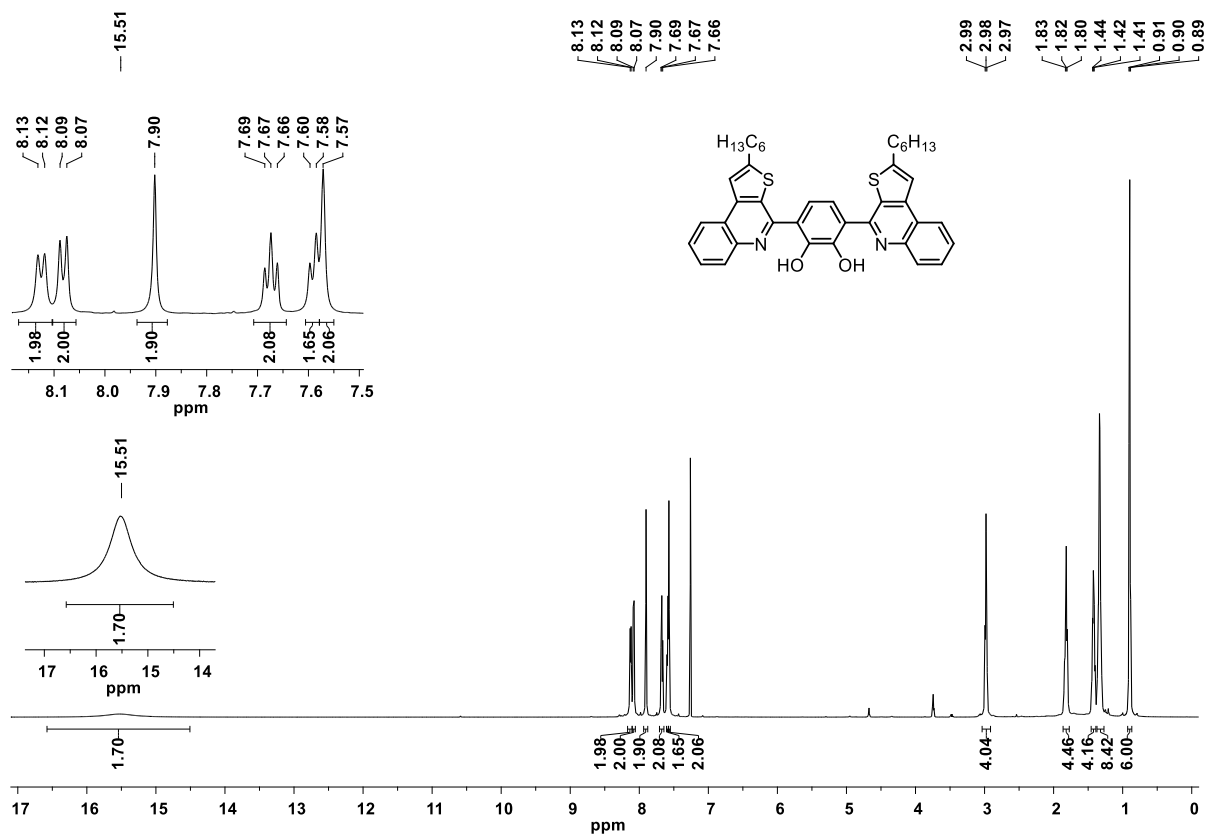
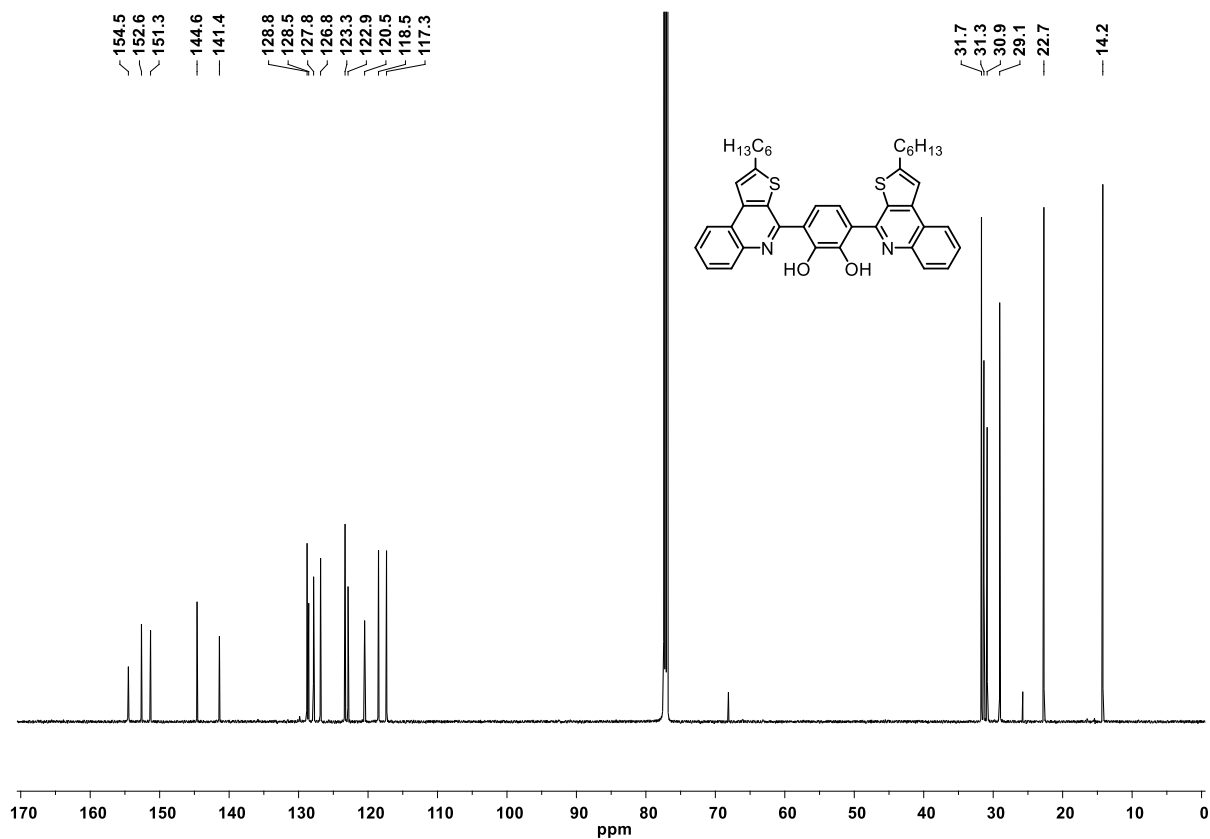
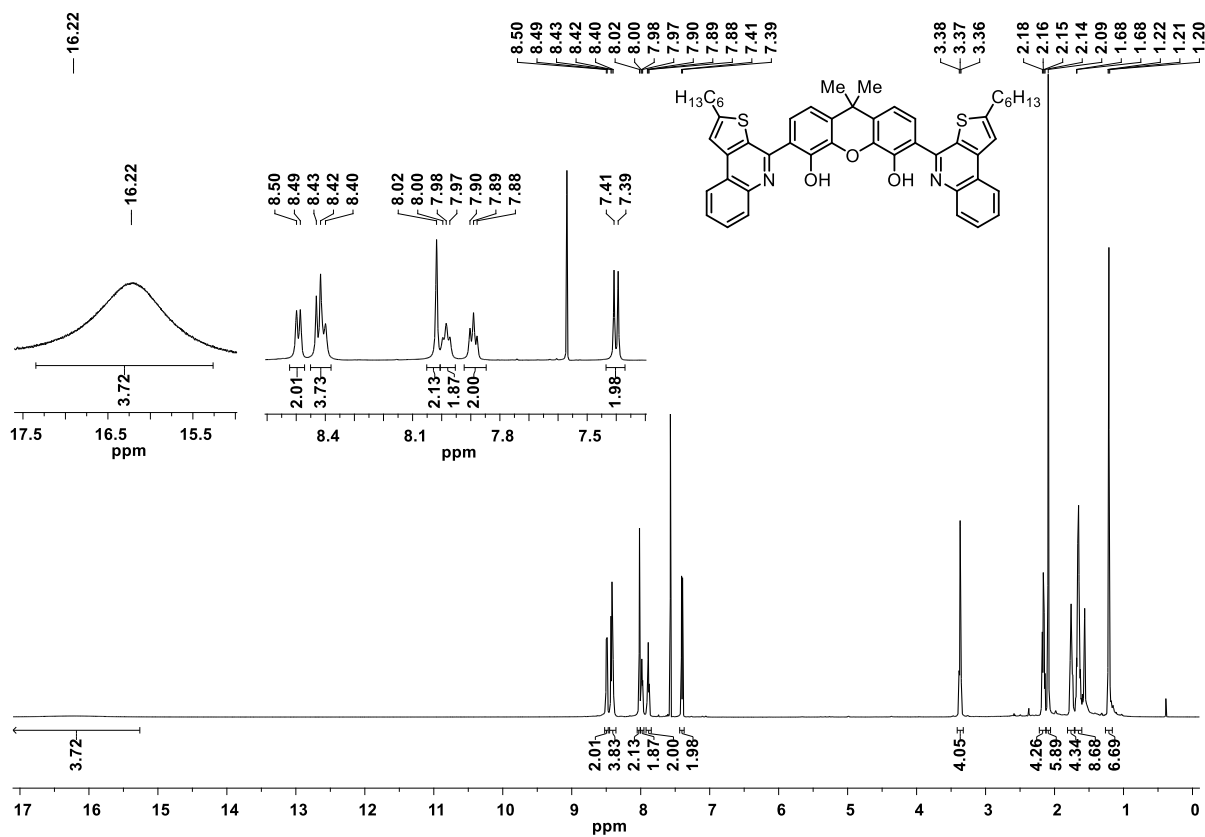


Abbildung 112: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung 130 (CDCl_3 , 400 MHz).

Abbildung 113: ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **130** (CDCl_3 , 101 MHz).Abbildung 114: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **131** (CDCl_3 , 400 MHz).

Abbildung 115: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **131** (CDCl_3 , 101 MHz).Abbildung 116: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **133** (CDCl_3 , 600 MHz, 55 °C).

Abbildung 117: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung 133 (CDCl_3 , 151 MHz, 55 °C).Abbildung 118: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung 134 (CDCl_3 , 600 MHz).

Abbildung 119: ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **134** (CDCl_3 , 151 MHz).Abbildung 120: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **135** (CDCl_3 , 600 MHz).

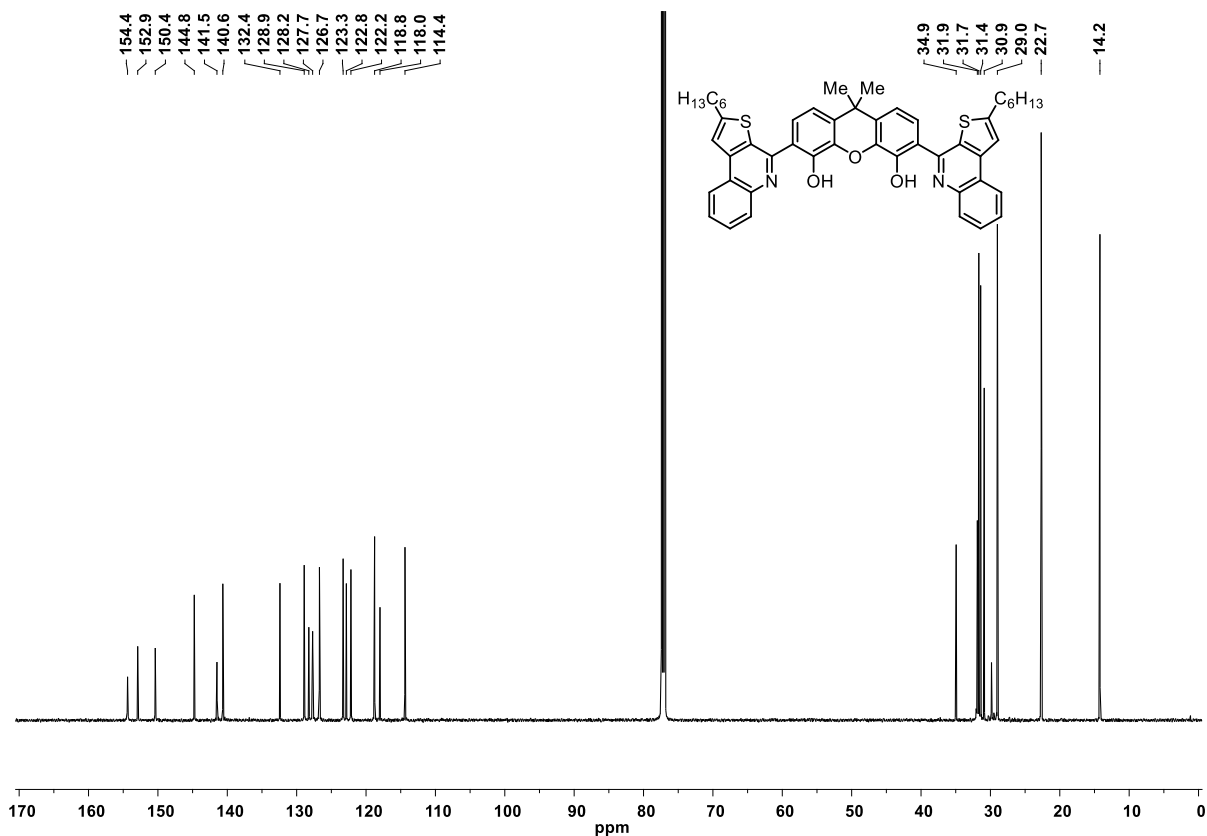


Abbildung 121: ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung 135 ($CDCl_3$, 151 MHz).

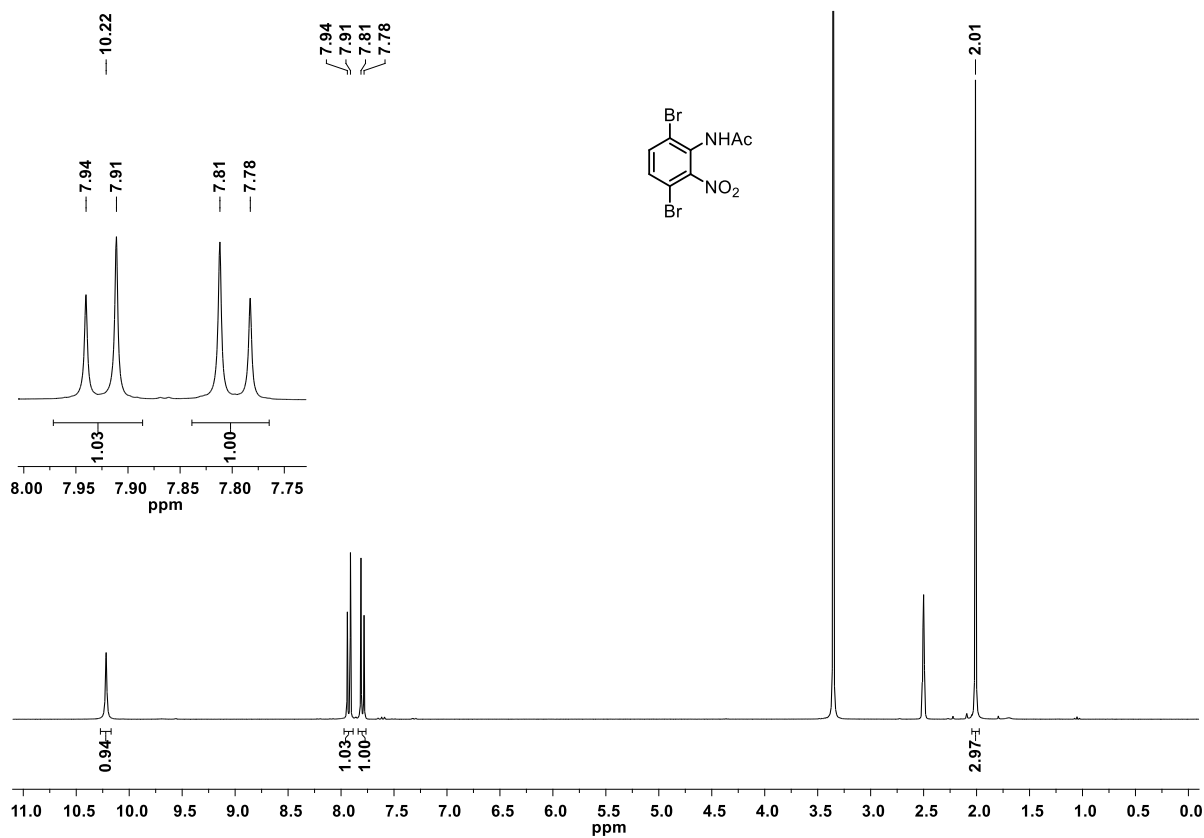


Abbildung 122: 1H -NMR-Spektrum der Verbindung 139 ($DMSO-d_6$, 300 MHz).

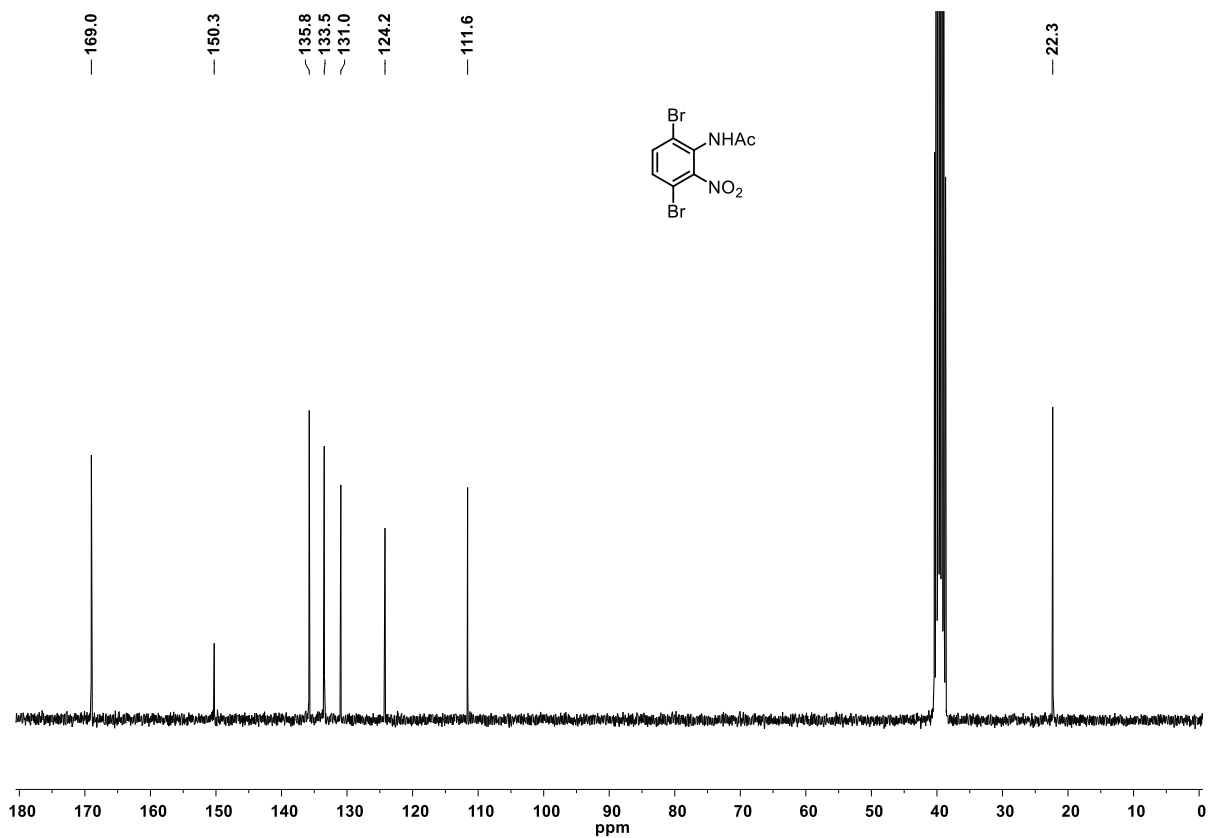


Abbildung 123: ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **139** (DMSO- d_6 , 75 MHz).

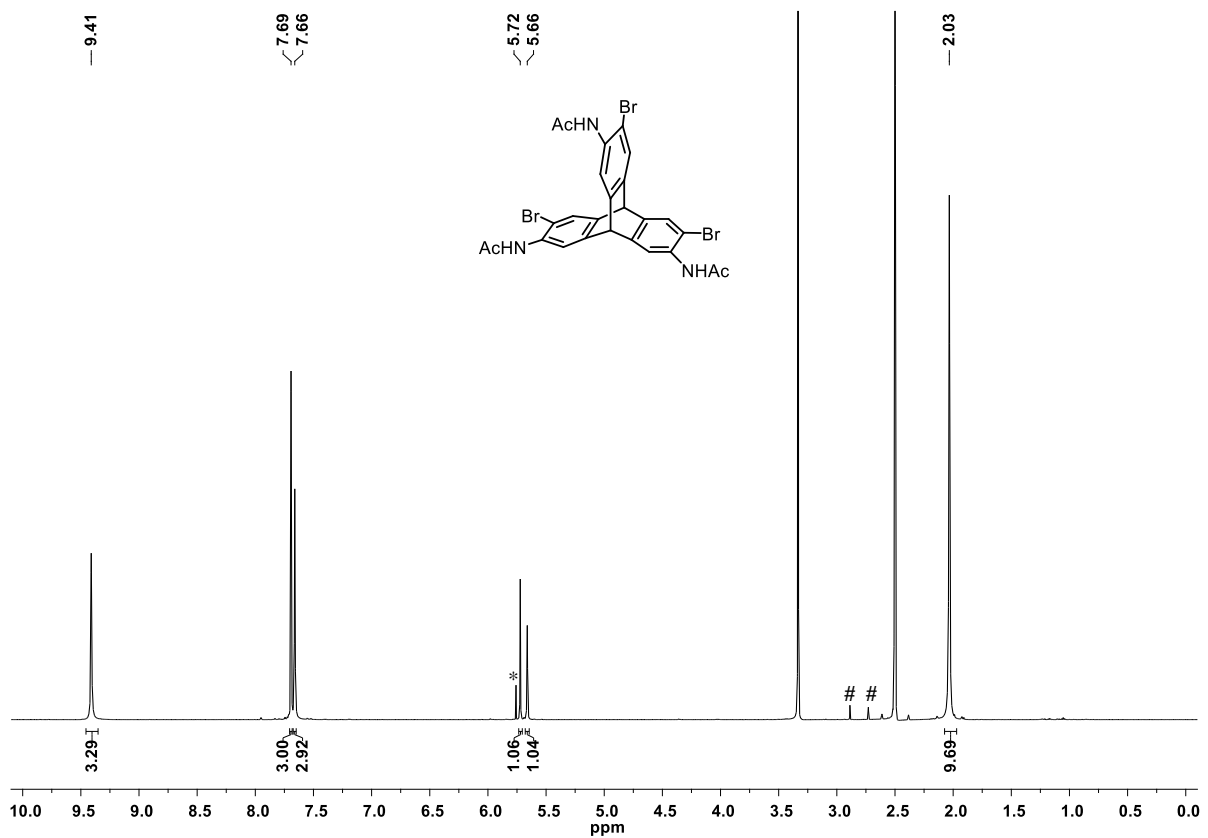


Abbildung 124: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **153** (DMSO- d_6 , 600 MHz). Signale von Lösungsmittelresten: *: CH_2Cl_2 ; #: DMF.

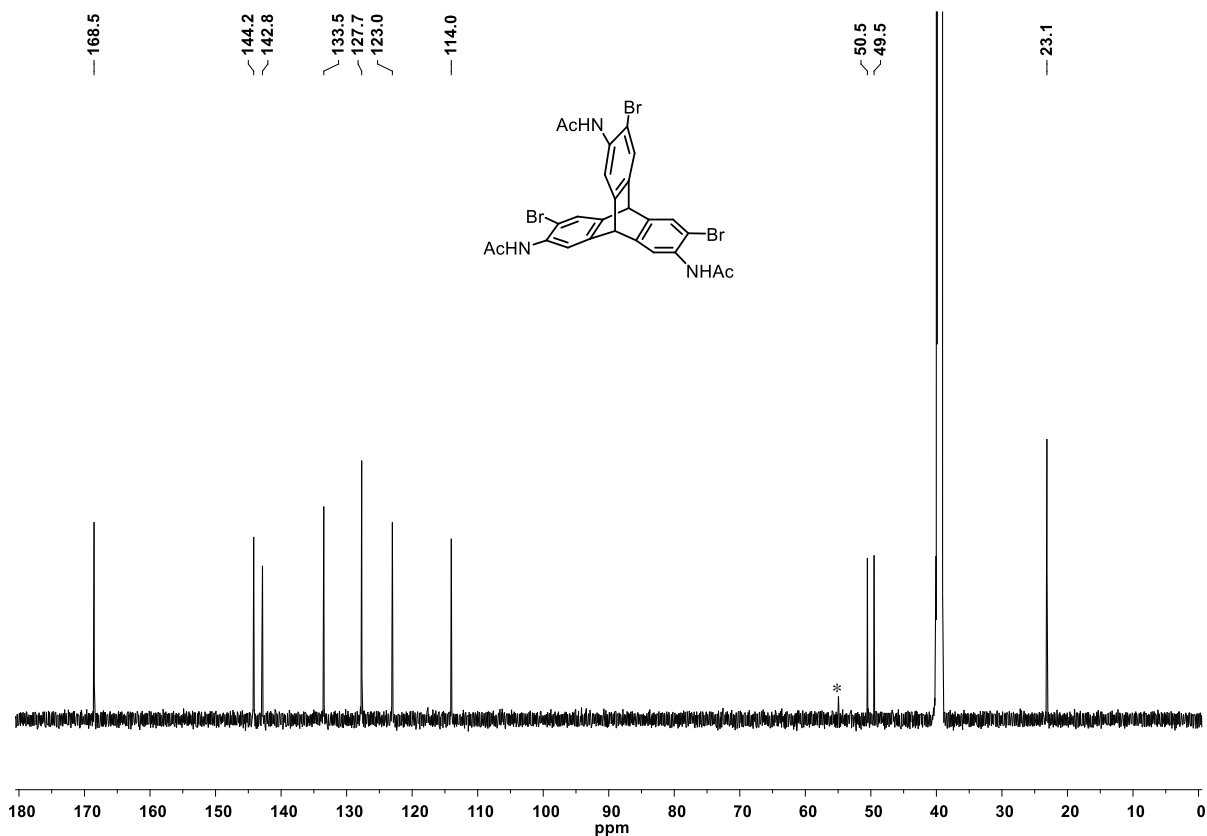


Abbildung 125: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **155** ($\text{DMSO-}d_6$, 151 MHz). Signale von Lösungsmittelresten: *: CH_2Cl_2 .

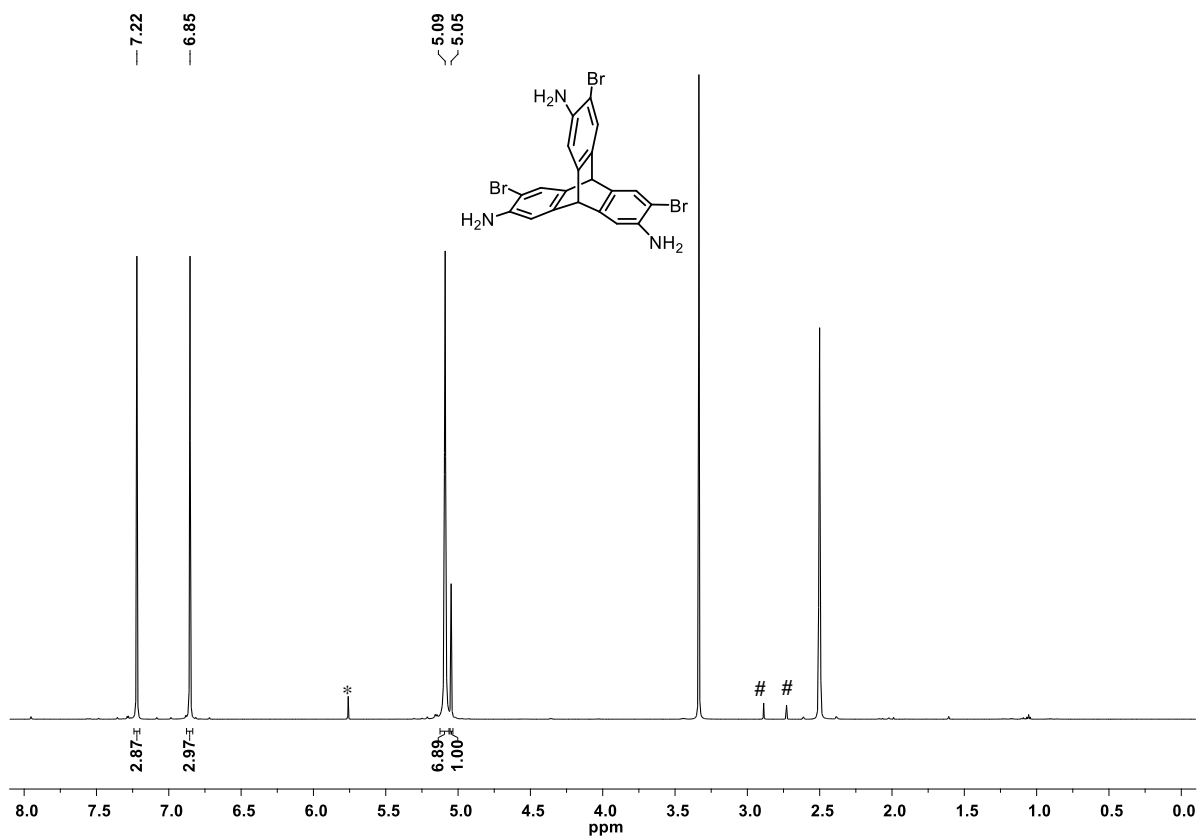


Abbildung 126: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **154** ($\text{DMSO-}d_6$, 600 MHz). Signale von Lösungsmittelresten: *: CH_2Cl_2 ; #: DMF.

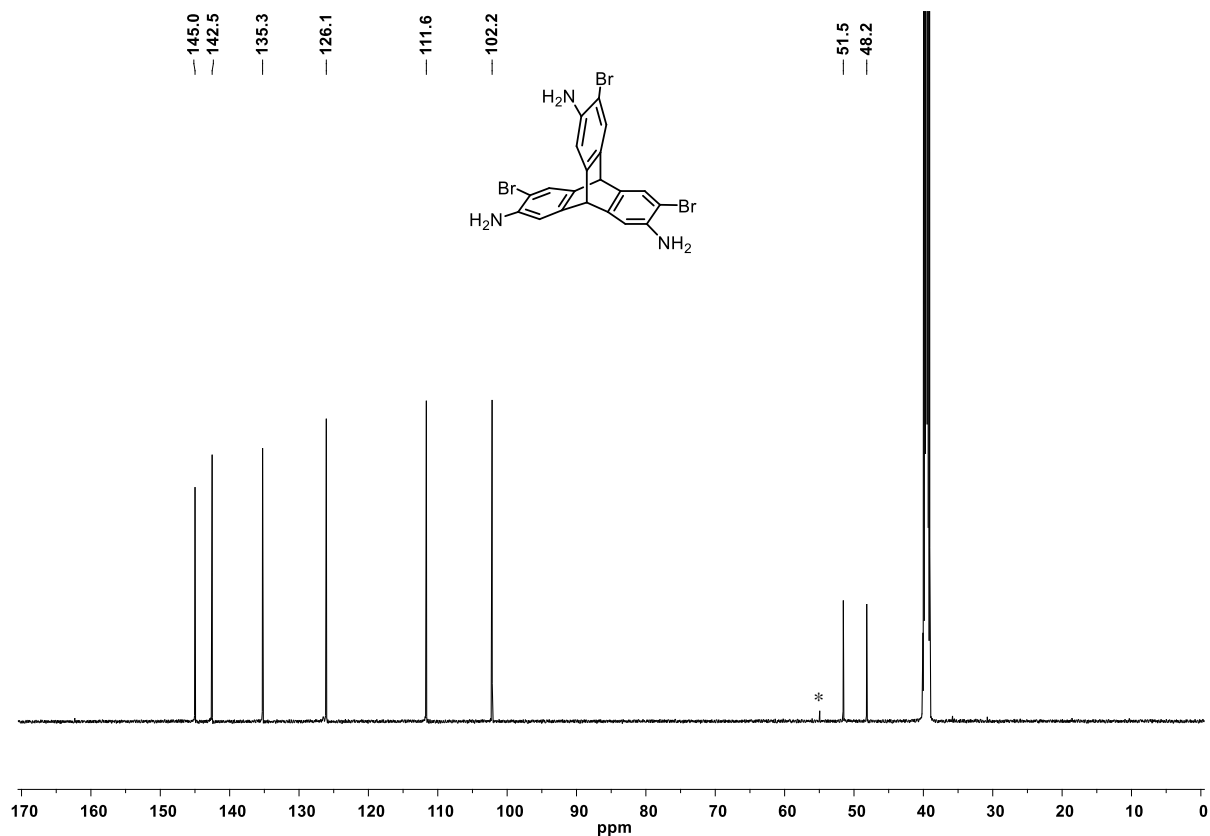


Abbildung 127: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **154** ($\text{DMSO-}d_6$, 150 MHz). Signale von Lösungsmittelresten: *: CH_2Cl_2 .

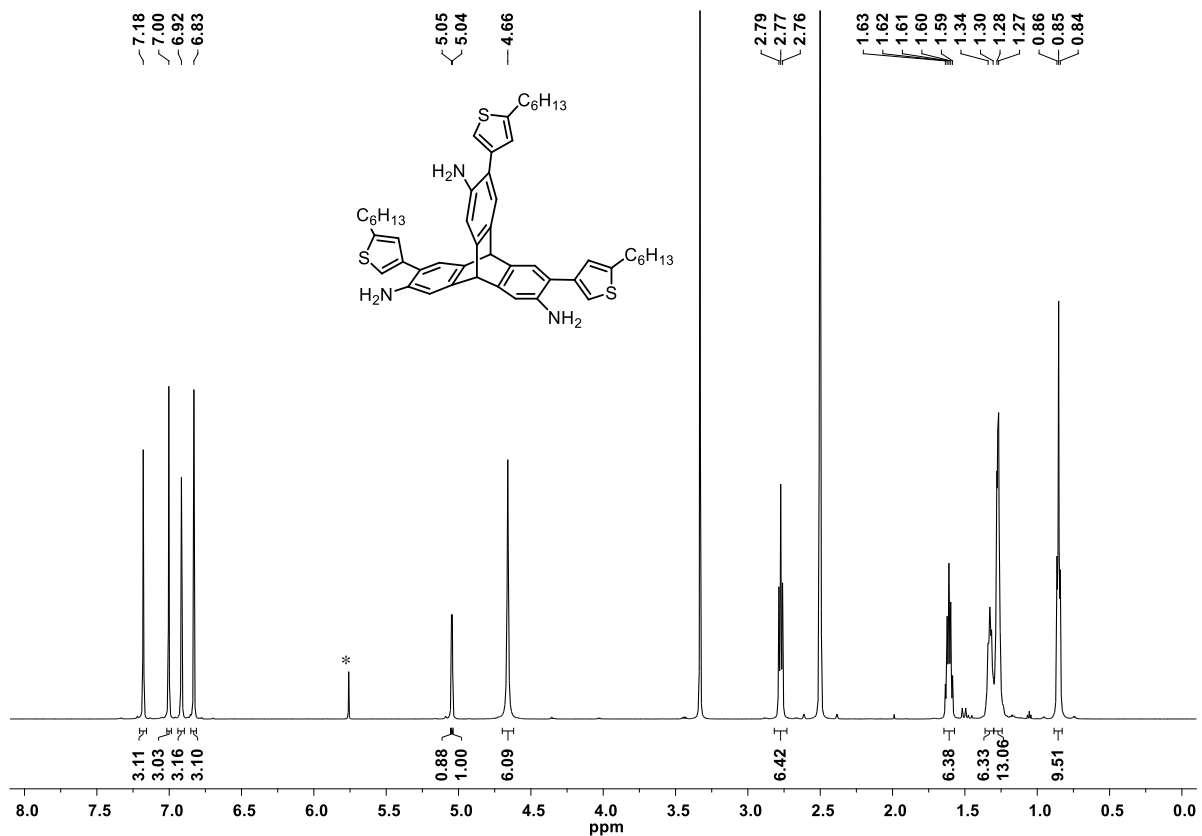


Abbildung 128: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **155** ($\text{DMSO-}d_6$, 600 MHz). Signale von Lösungsmittelresten: *: CH_2Cl_2 .

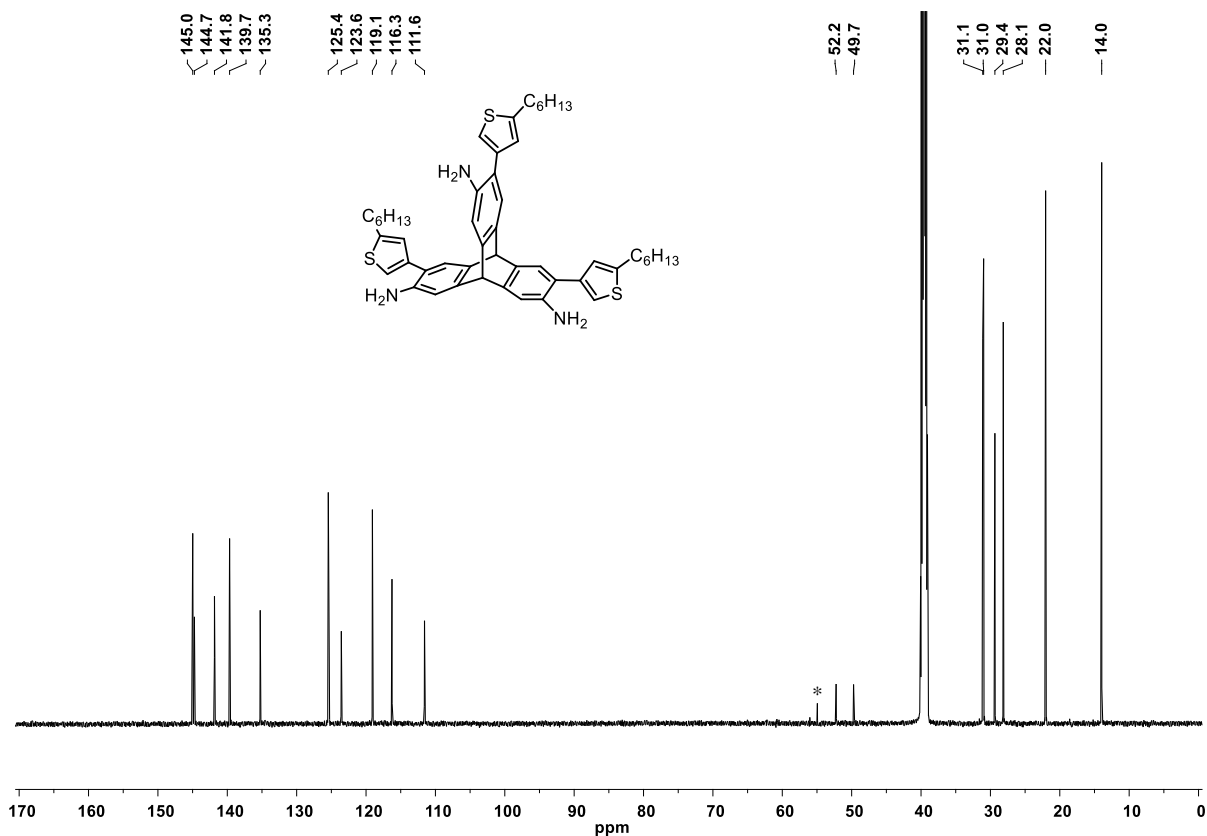


Abbildung 129: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **155** (DMSO-*d*₆, 151 MHz). Signale von Lösungsmittelresten:

*: CH₂Cl₂.

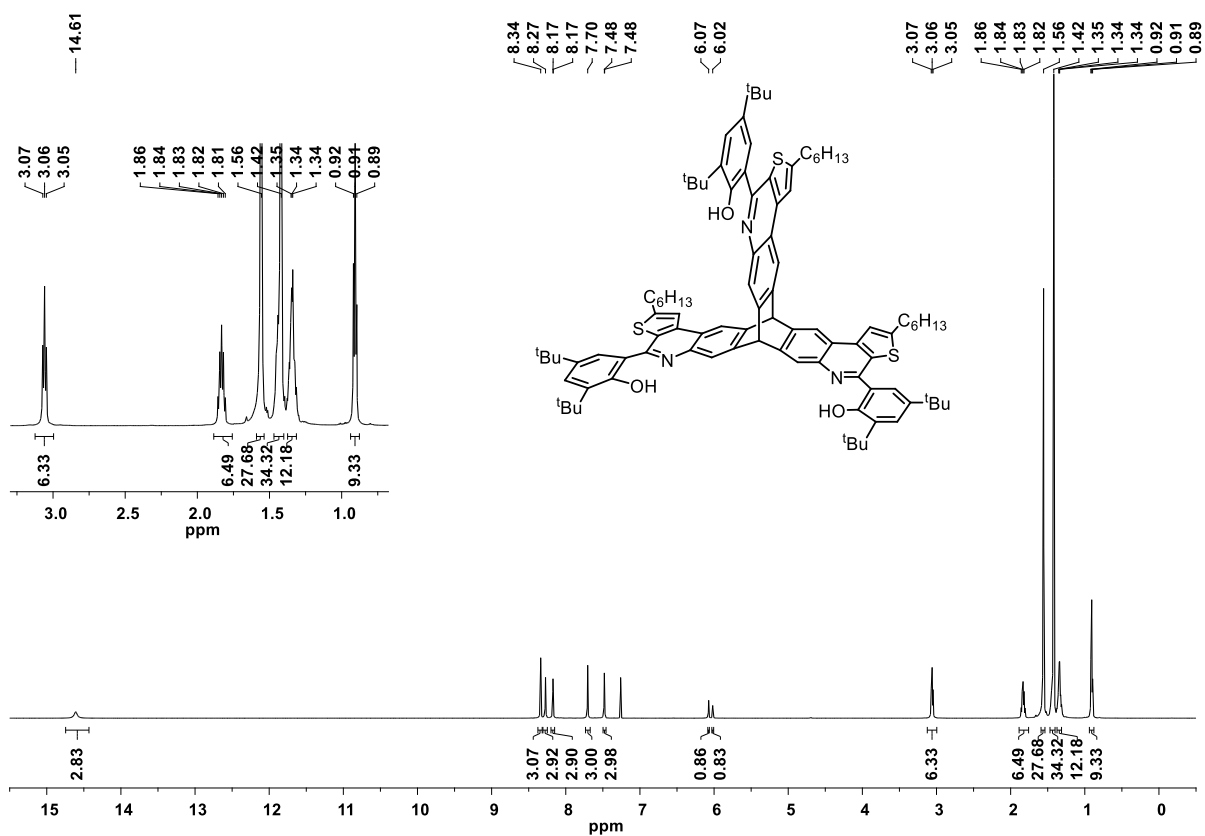


Abbildung 130: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **156** (CDCl₃, 600 MHz).

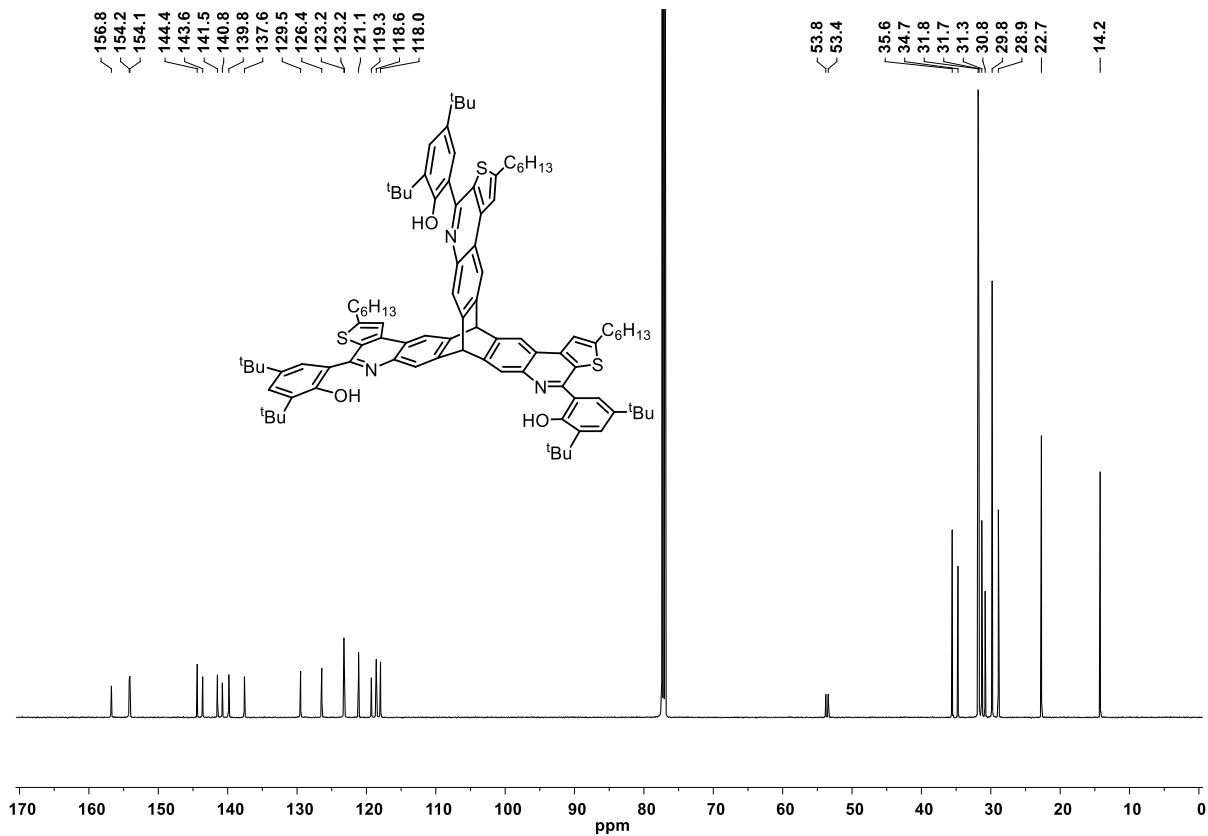


Abbildung 131: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 156 (CDCl₃, 151 MHz).

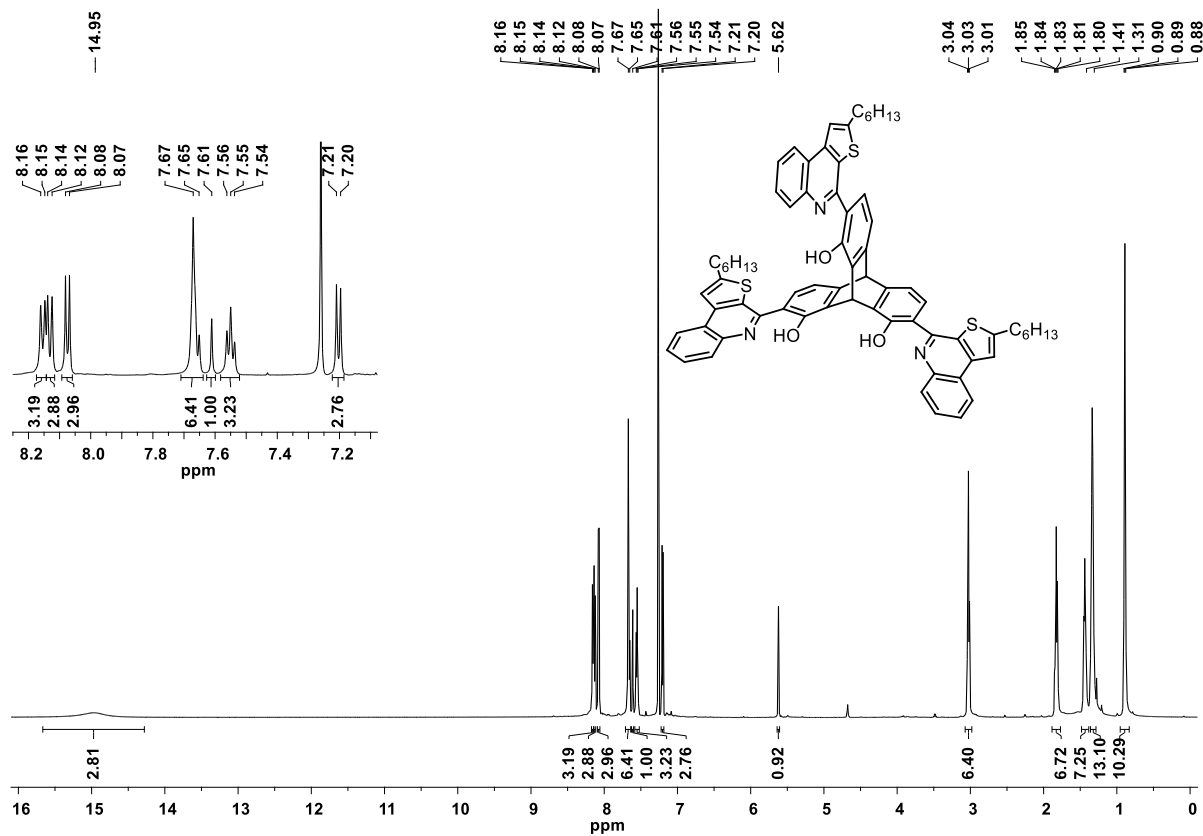


Abbildung 132: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 157 (CDCl₃, 600 MHz).

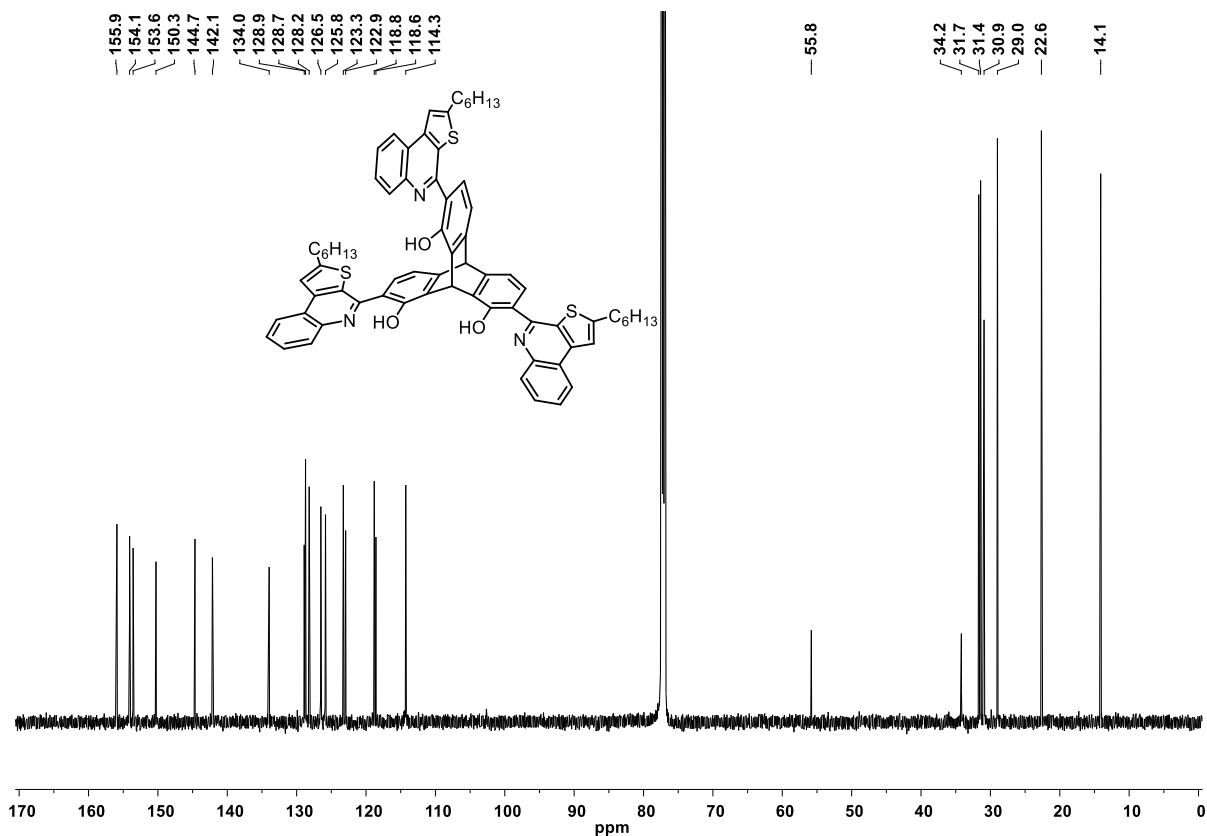


Abbildung 133: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **157** ($CDCl_3$, 151 MHz).

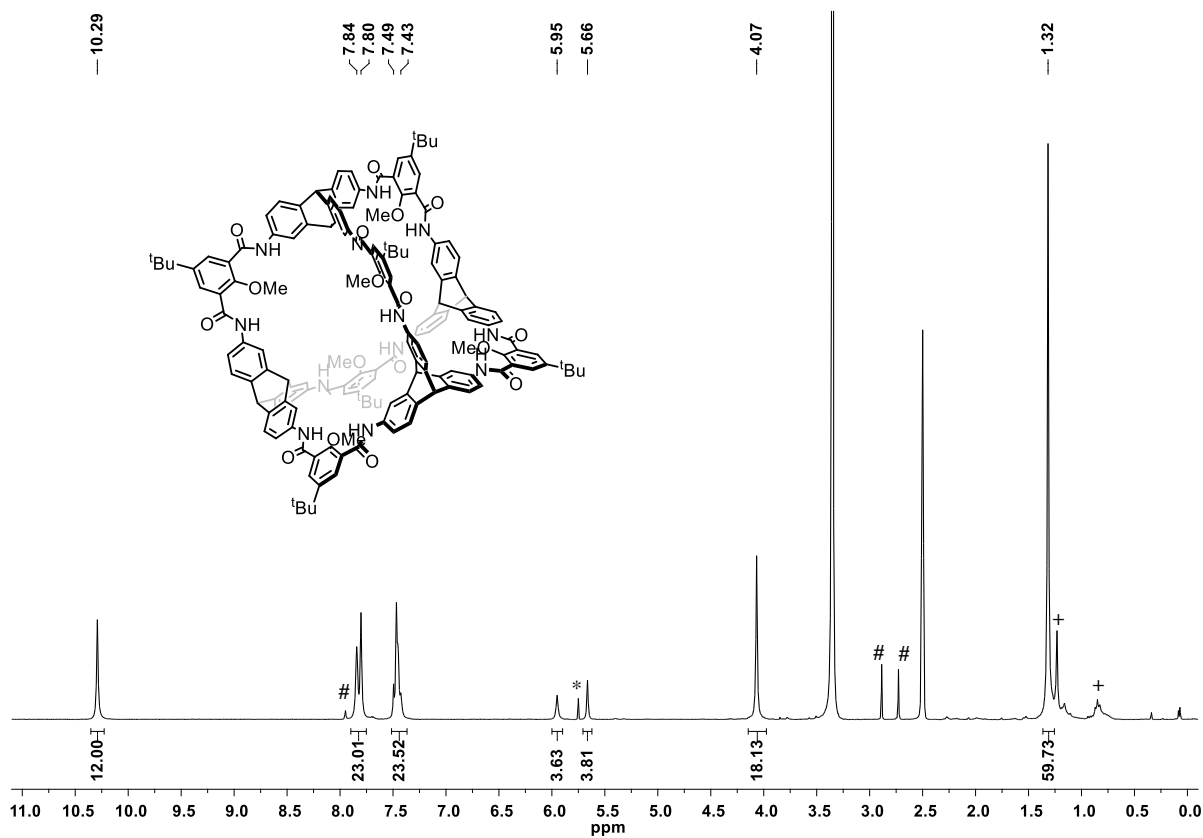


Abbildung 134: 1H -NMR-Spektrum der Verbindung **167** ($DMSO-d_6$, 300 MHz). Signale von Lösungsmittelresten:

*: CH_2Cl_2 ; #: DMF; +: Fette, Alkane.

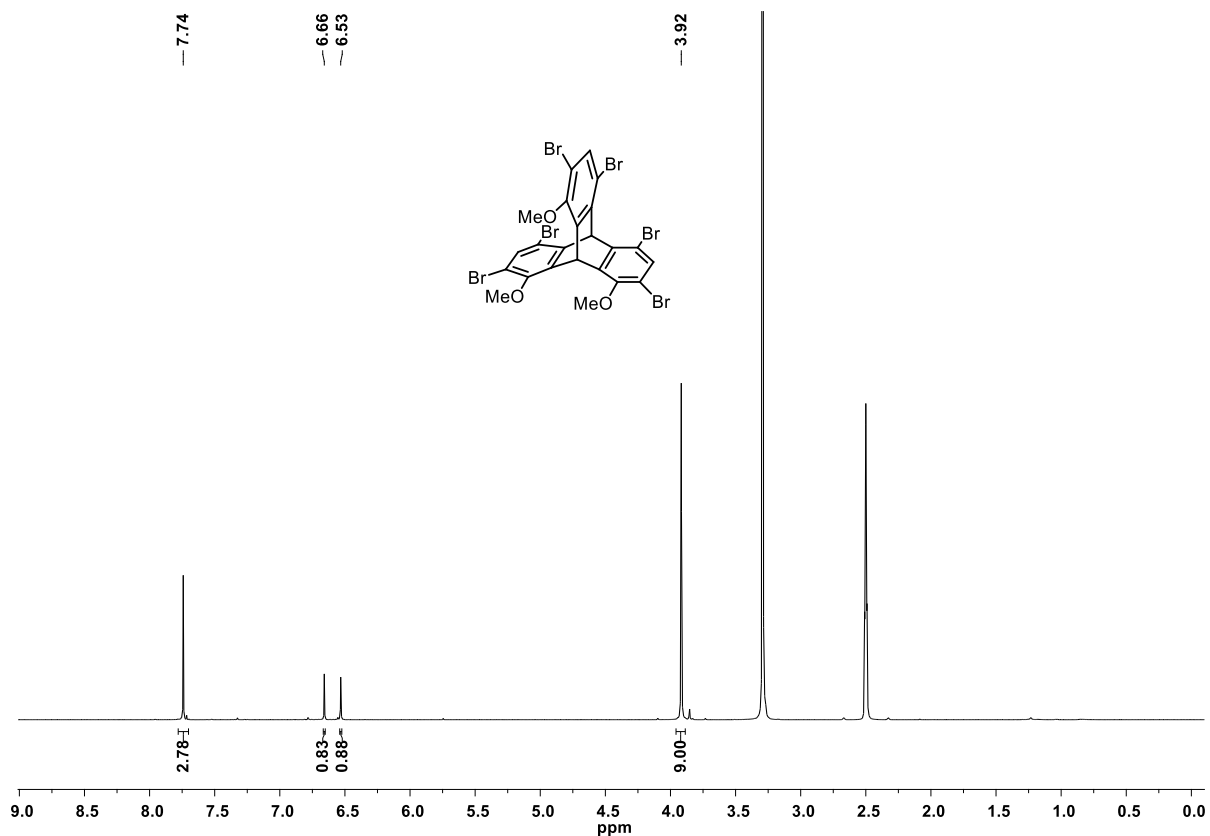


Abbildung 135: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **168** (DMSO-*d*₆, 400 MHz).

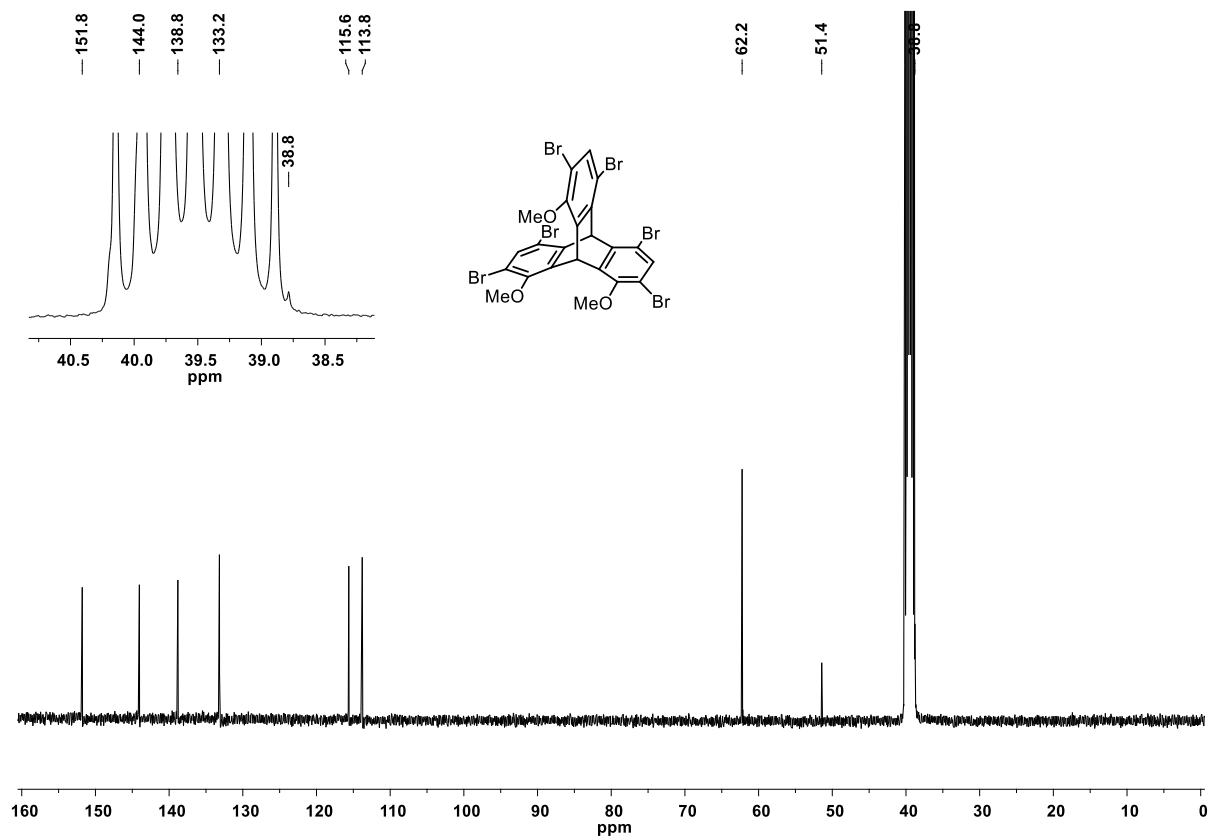


Abbildung 136: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **168** (DMSO-*d*₆, 101 MHz).

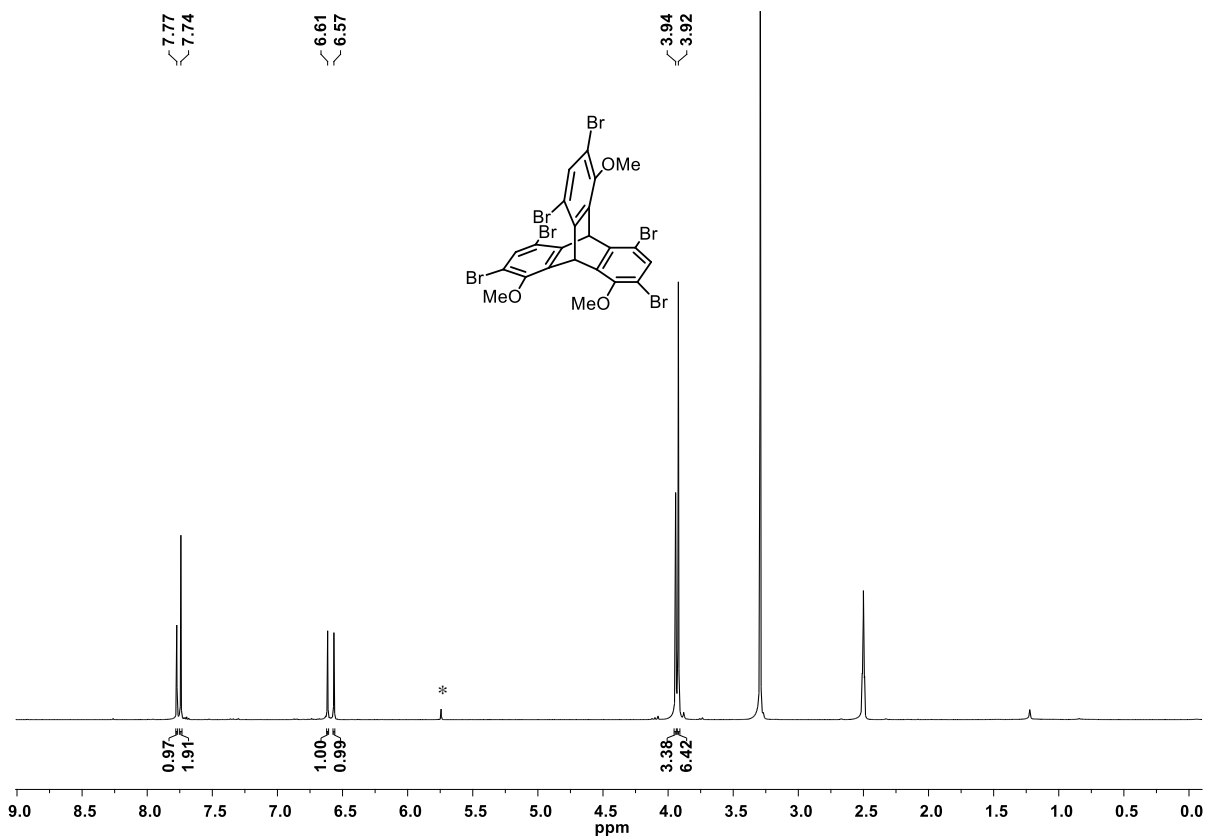


Abbildung 137: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **169** (DMSO-*d*₆, 400 MHz). Signale von Lösungsmittelresten:

*: CH₂Cl₂.

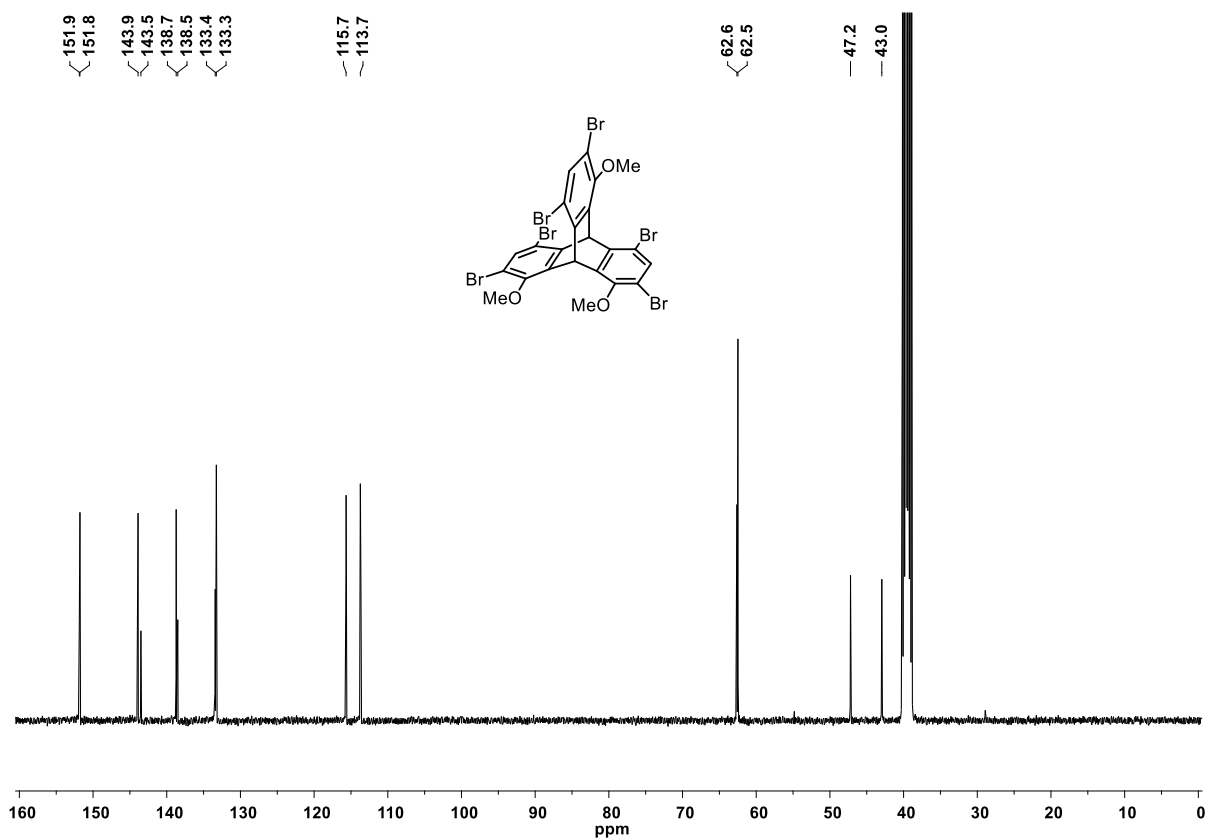


Abbildung 138: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **169** (DMSO-*d*₆, 101 MHz).

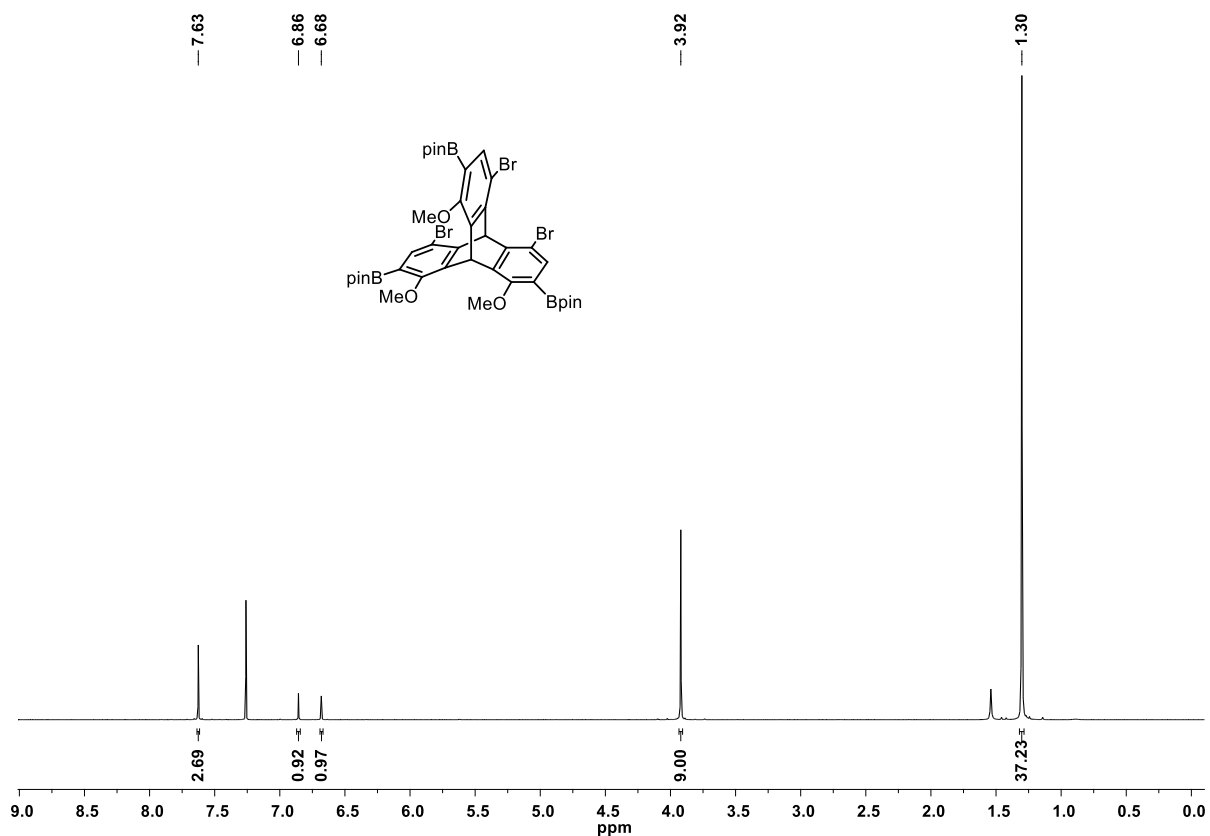


Abbildung 139: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **170** (CDCl_3 , 400 MHz).

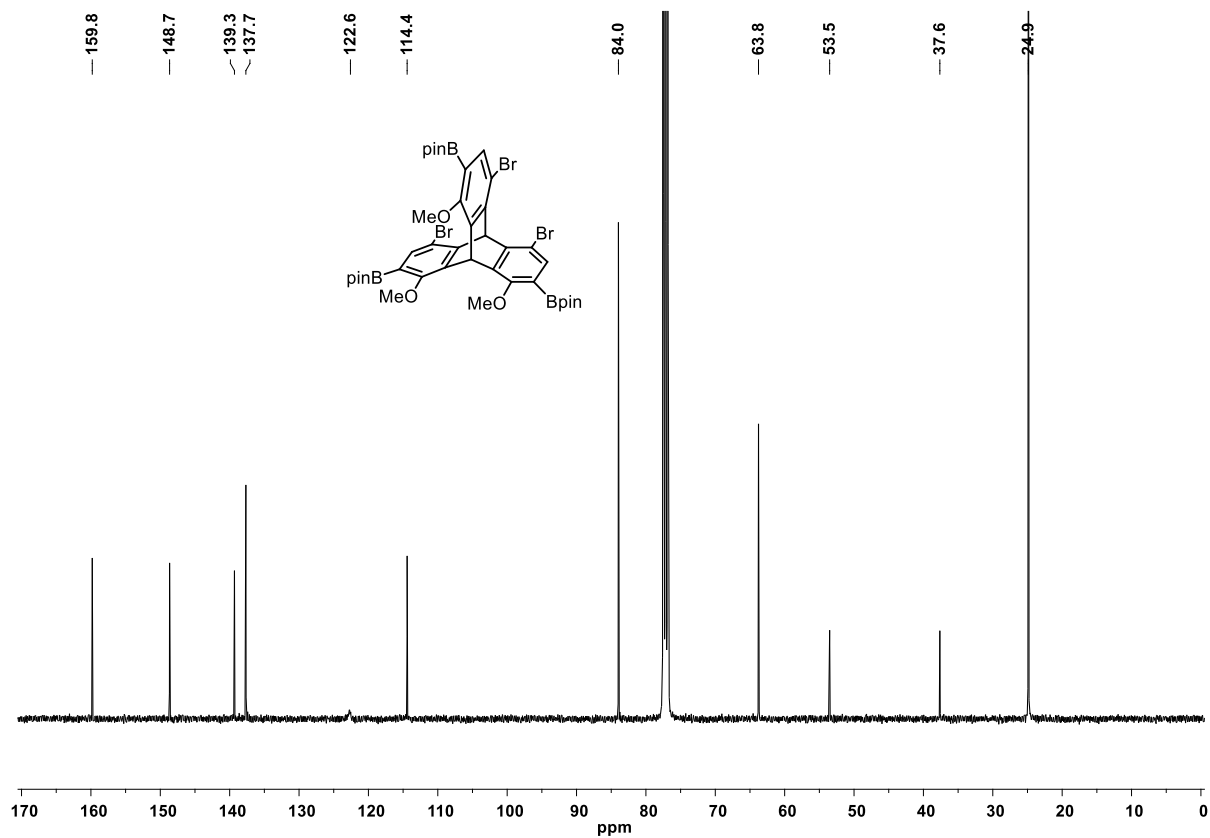


Abbildung 140: ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **170** (CDCl_3 , 101 MHz).

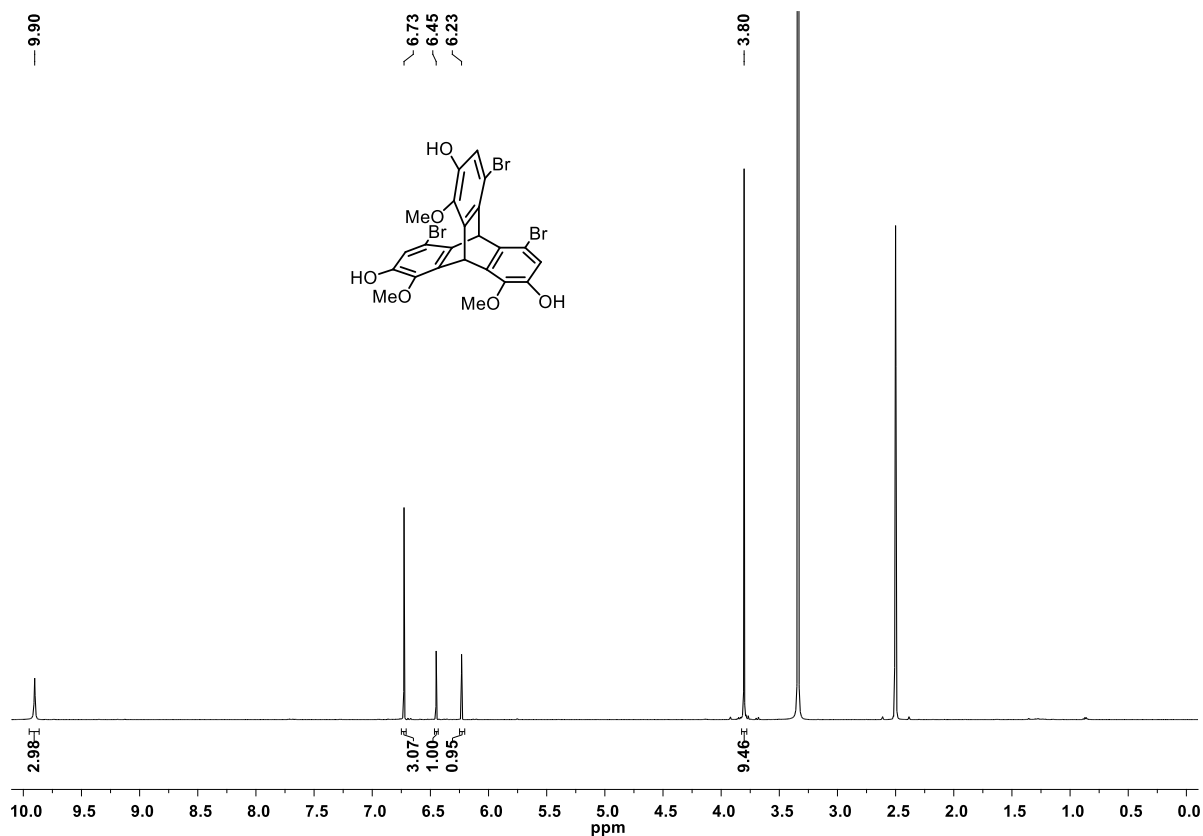


Abbildung 141: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **171** (DMSO-*d*₆, 600 MHz).

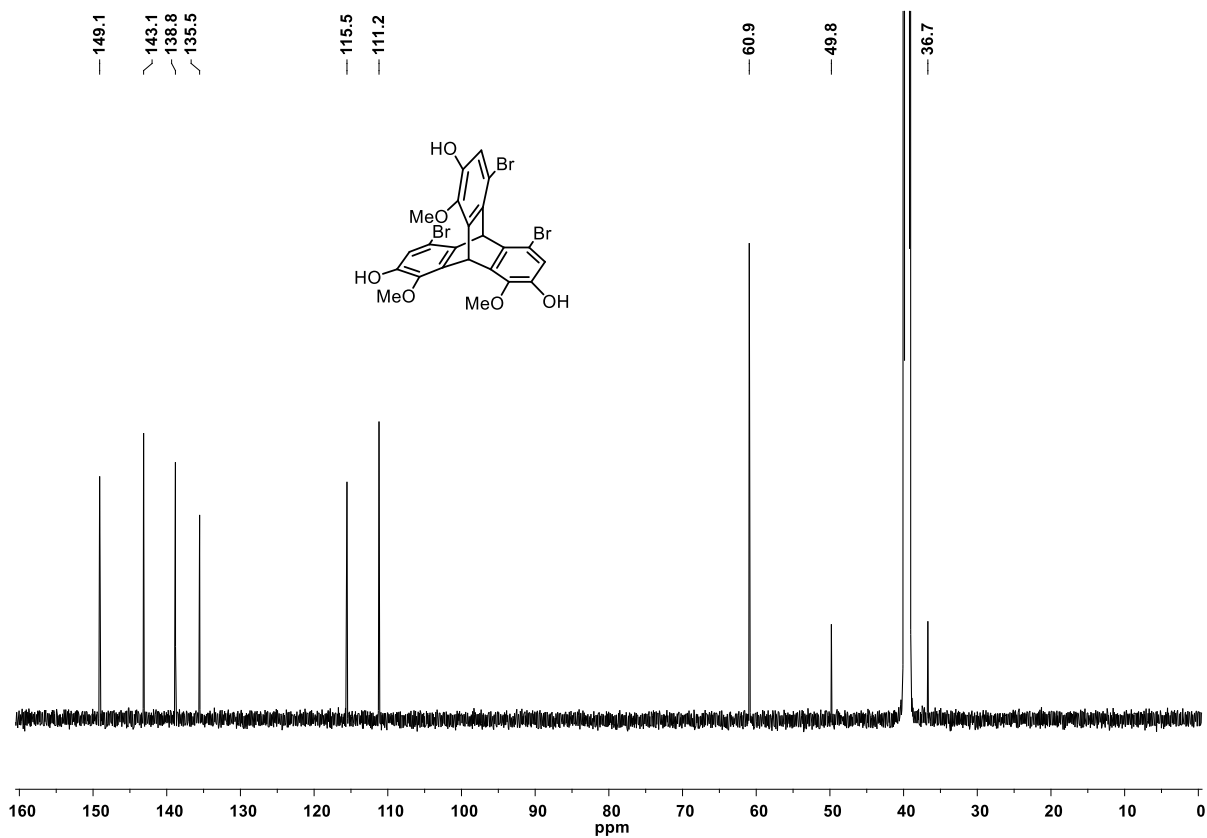


Abbildung 142: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **171** (DMSO-*d*₆, 151 MHz).

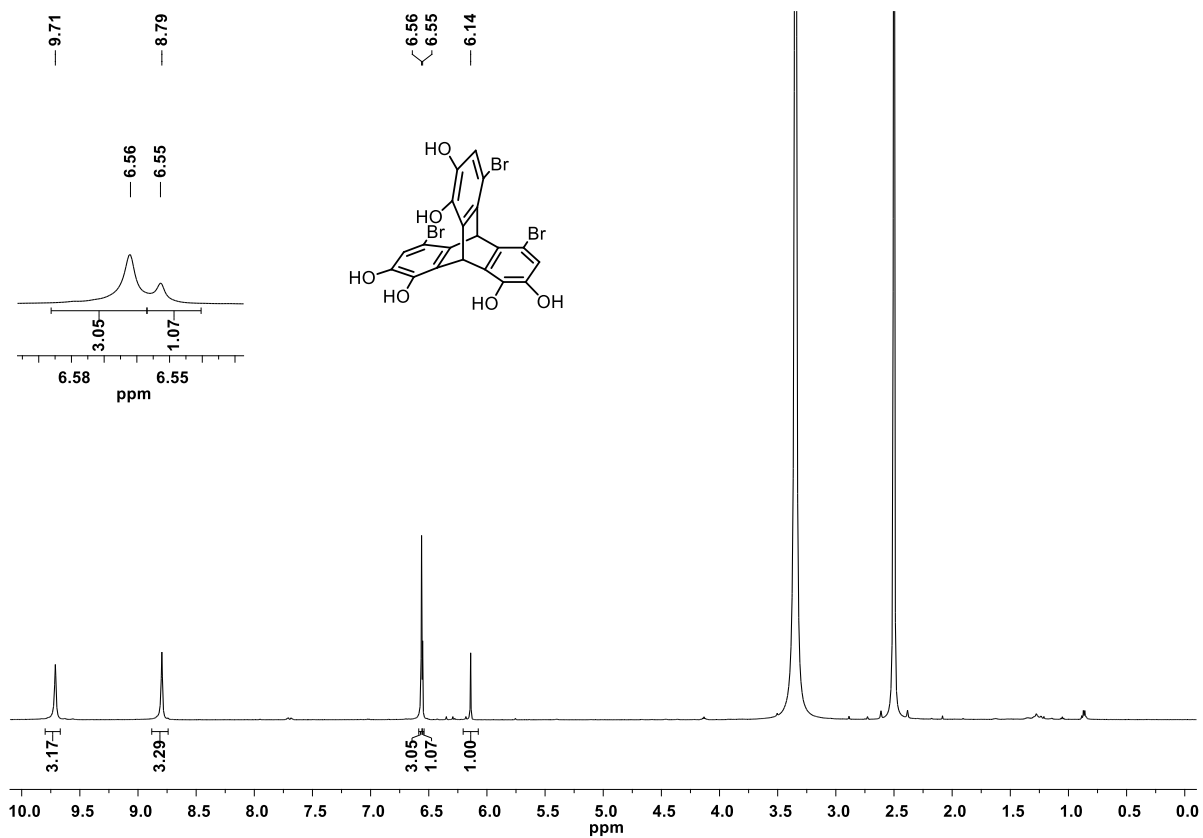


Abbildung 143: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **172** (DMSO- d_6 , 600 MHz).

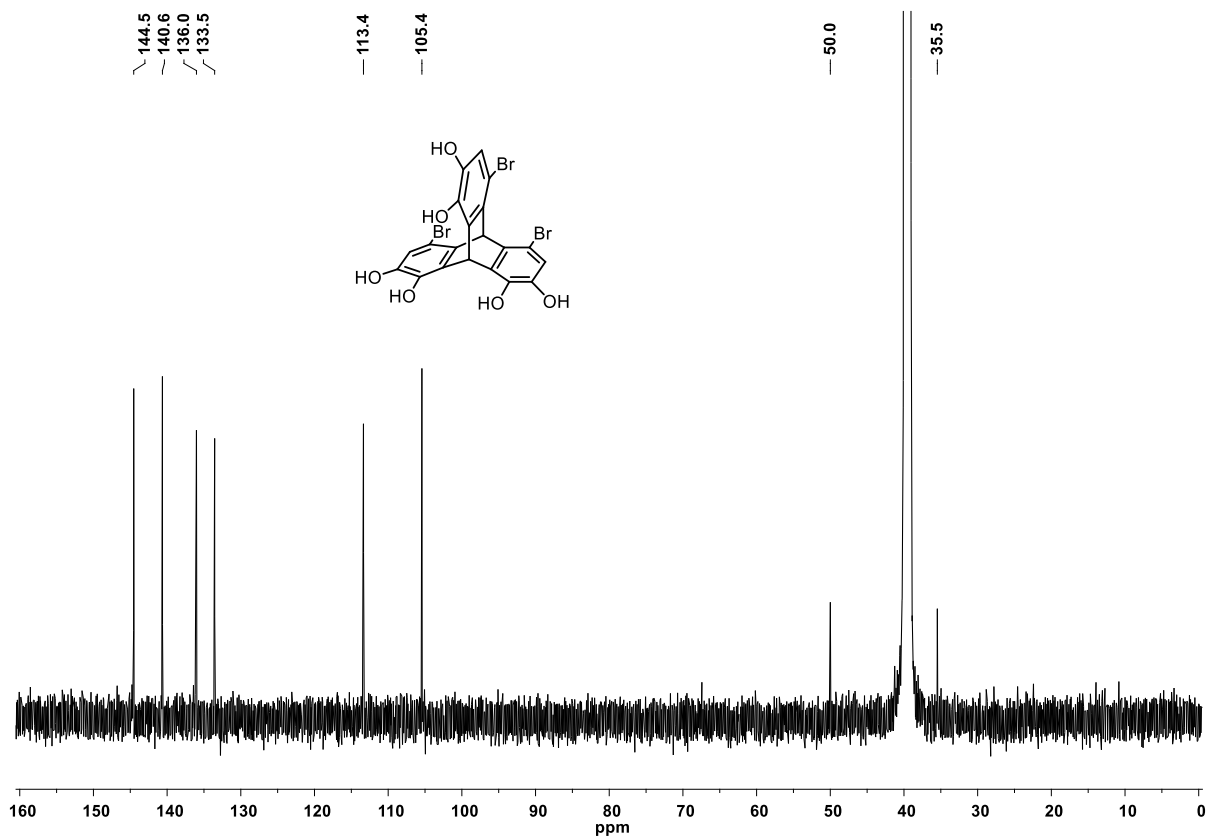


Abbildung 144: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **172** (DMSO- d_6 , 151 MHz).

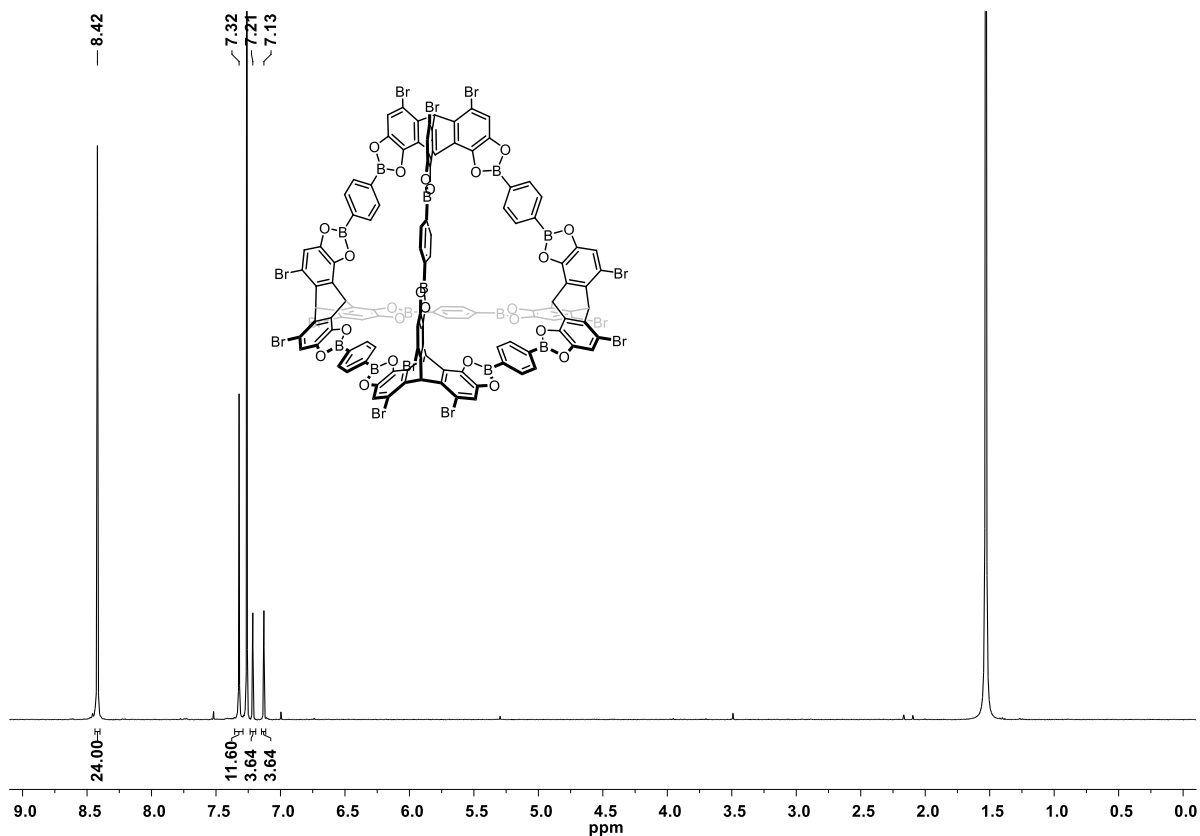


Abbildung 145: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **183** (CDCl_3 , 600 MHz).

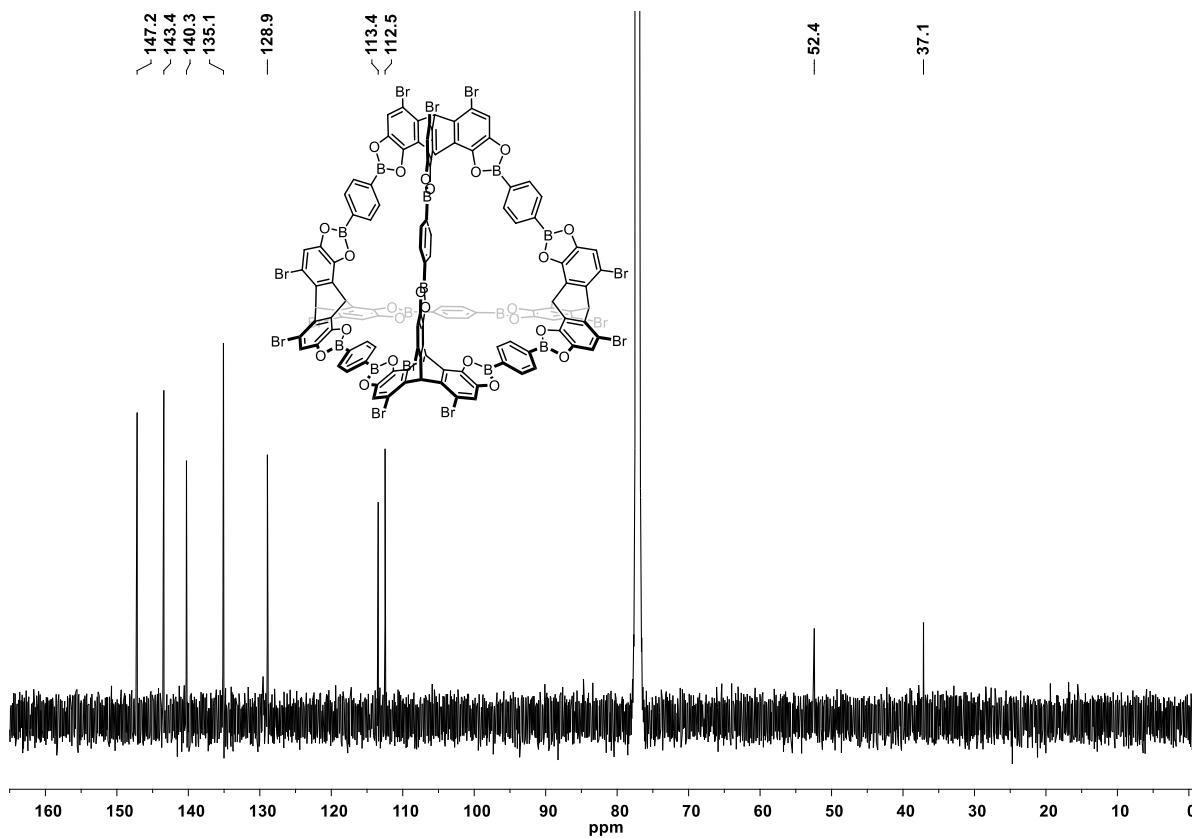


Abbildung 146: ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **183** (CDCl_3 , 151 MHz).

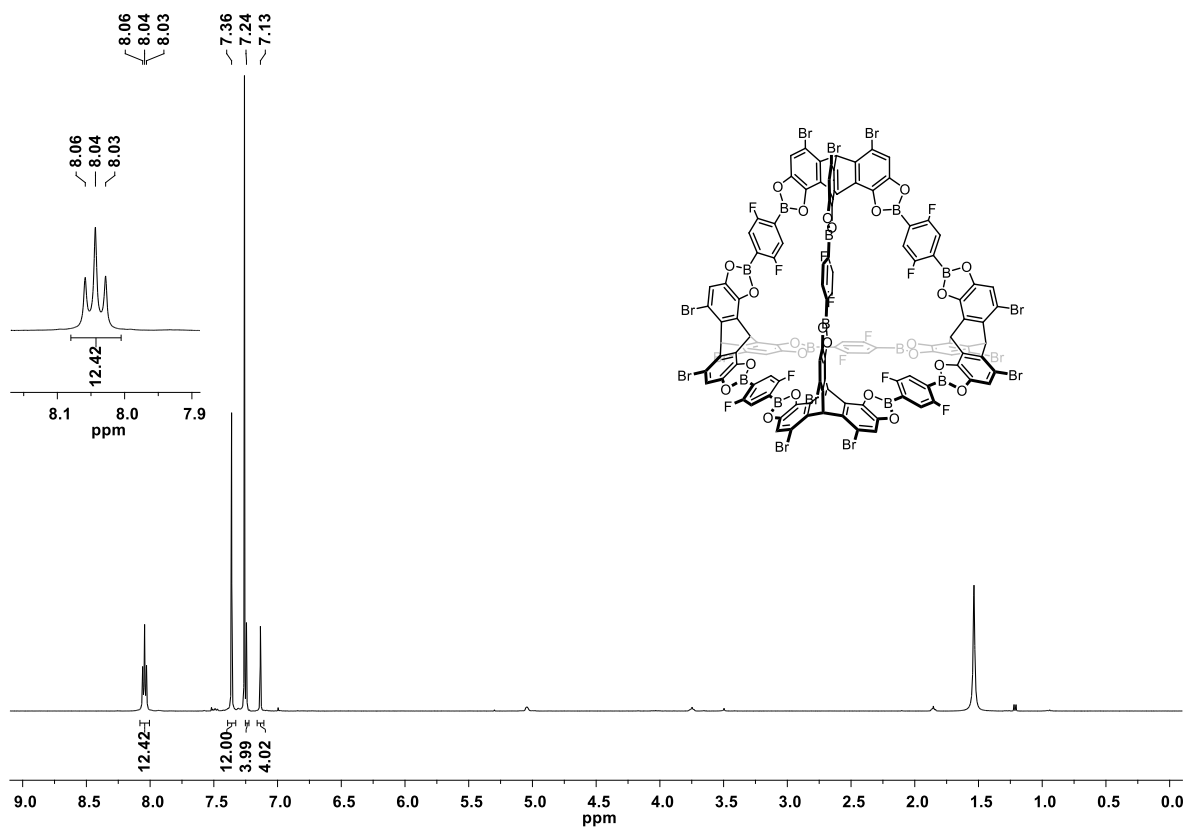


Abbildung 147: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **184** (CDCl_3 , 400 MHz).

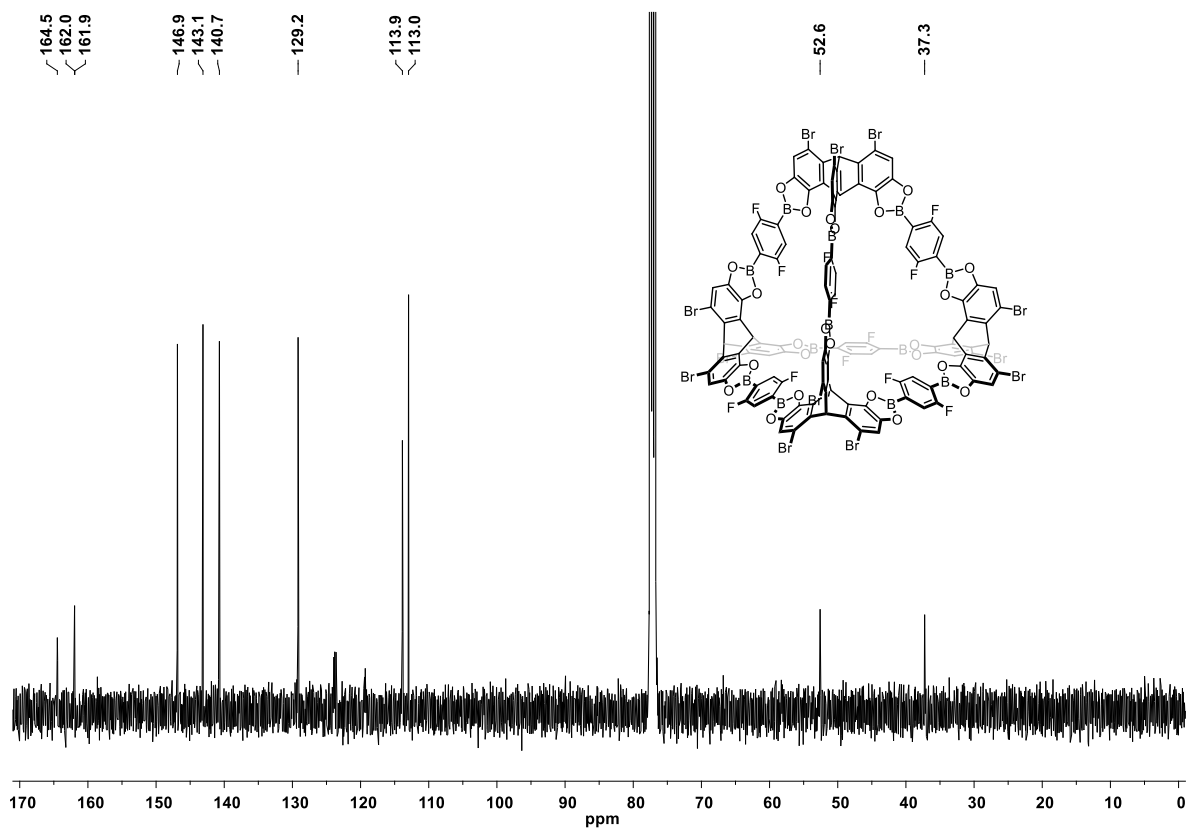


Abbildung 148: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **184** (CDCl_3 , 100 MHz).

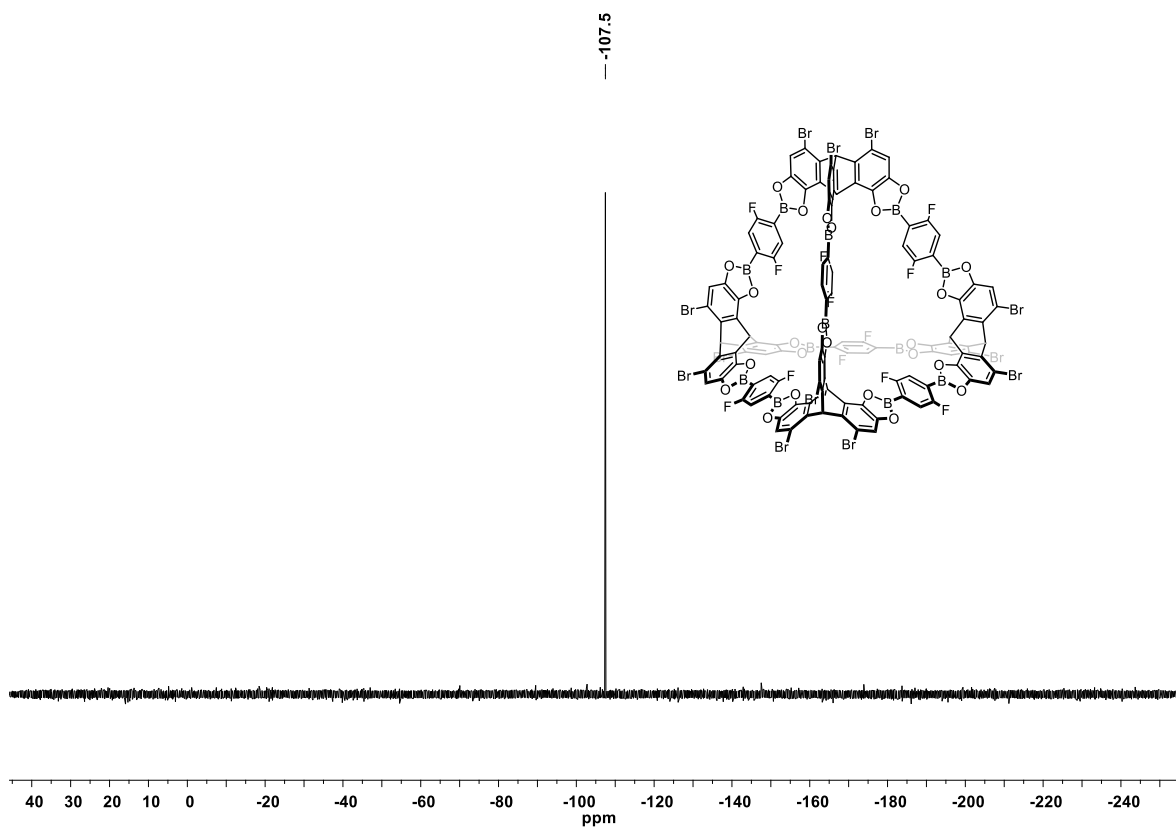


Abbildung 149: ^{19}F -NMR-Spektrum der Verbindung **184** (CDCl_3 , 283 MHz).

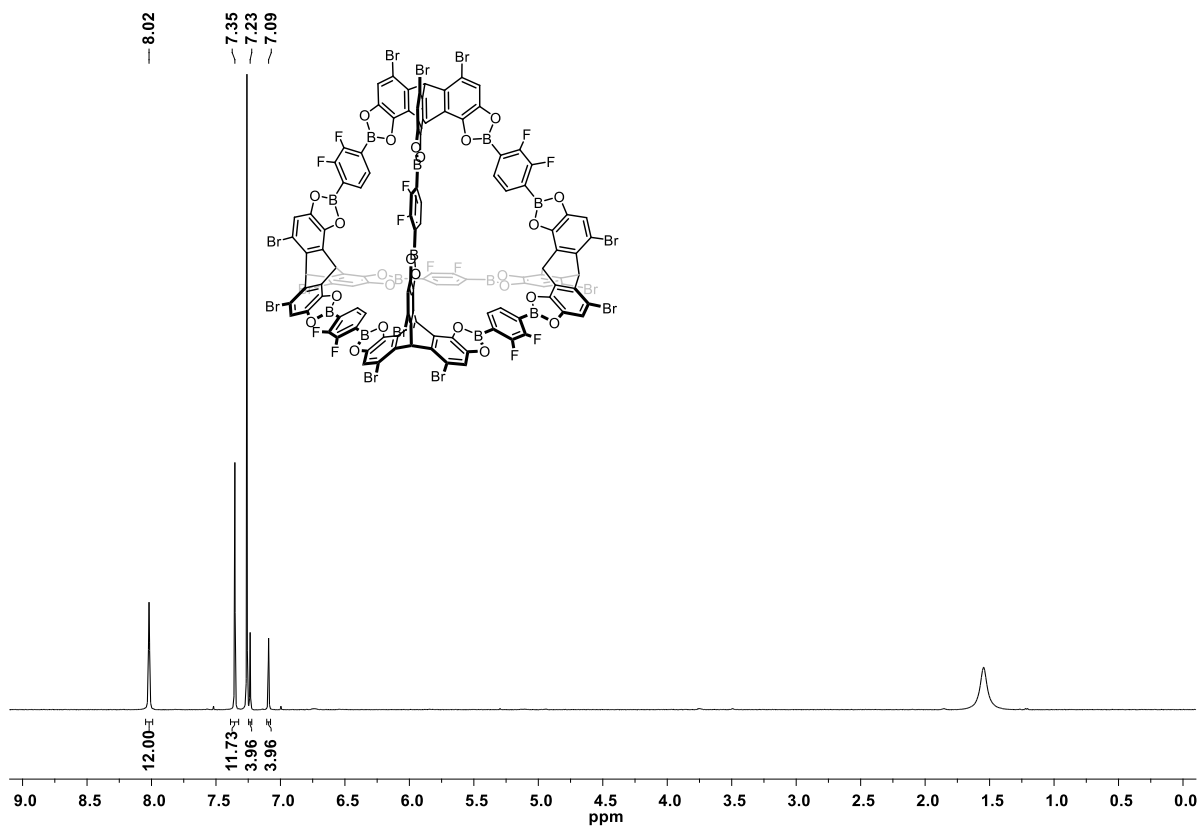


Abbildung 150: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **185** (CDCl_3 , 400 MHz).

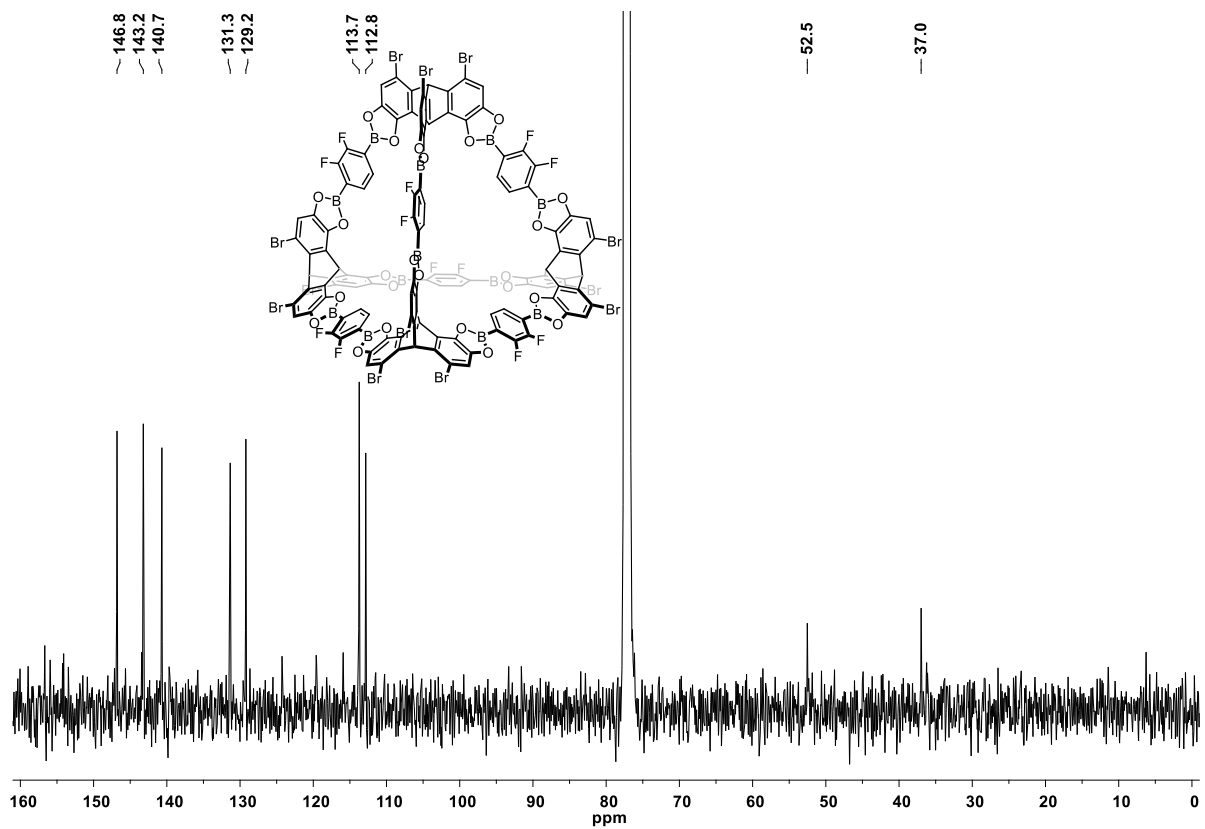


Abbildung 151: ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **185** (CDCl_3 , 101 MHz).

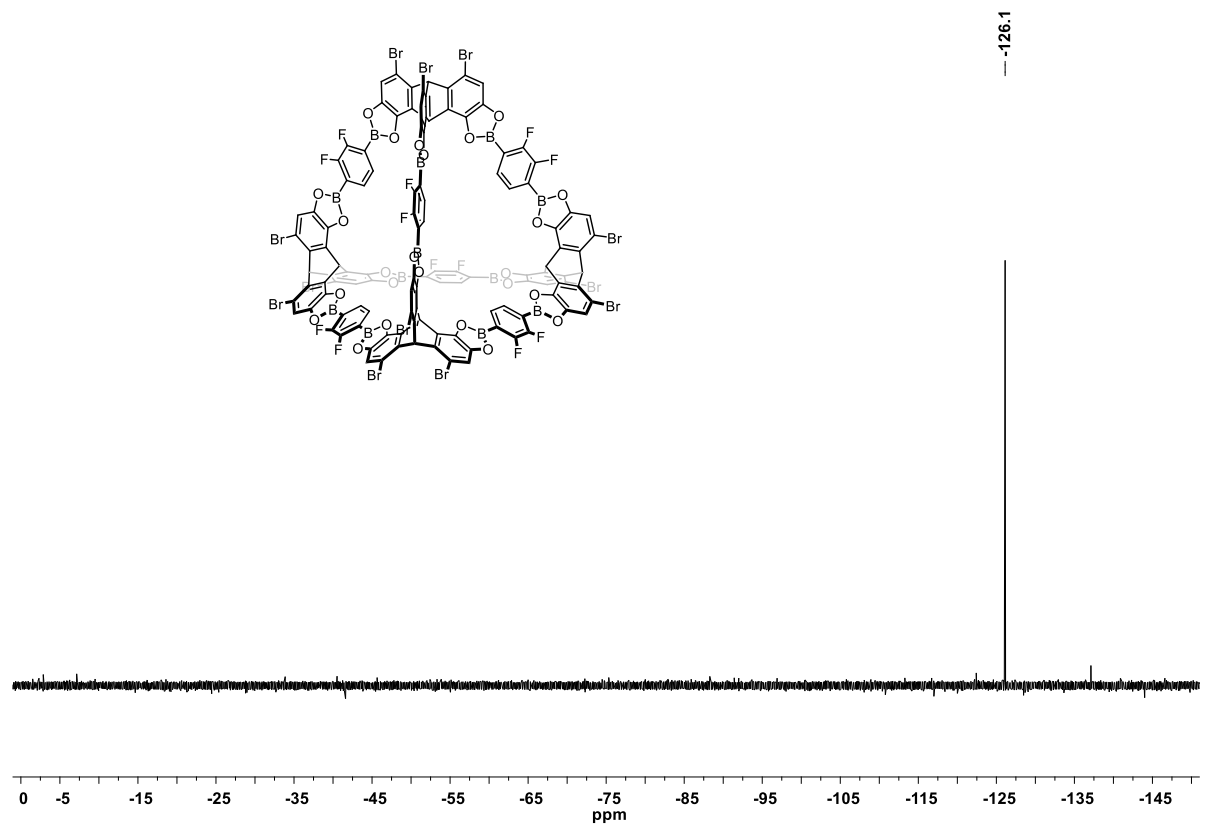


Abbildung 152: ^{19}F -NMR-Spektrum der Verbindung **185** (CDCl_3 , 283 MHz).

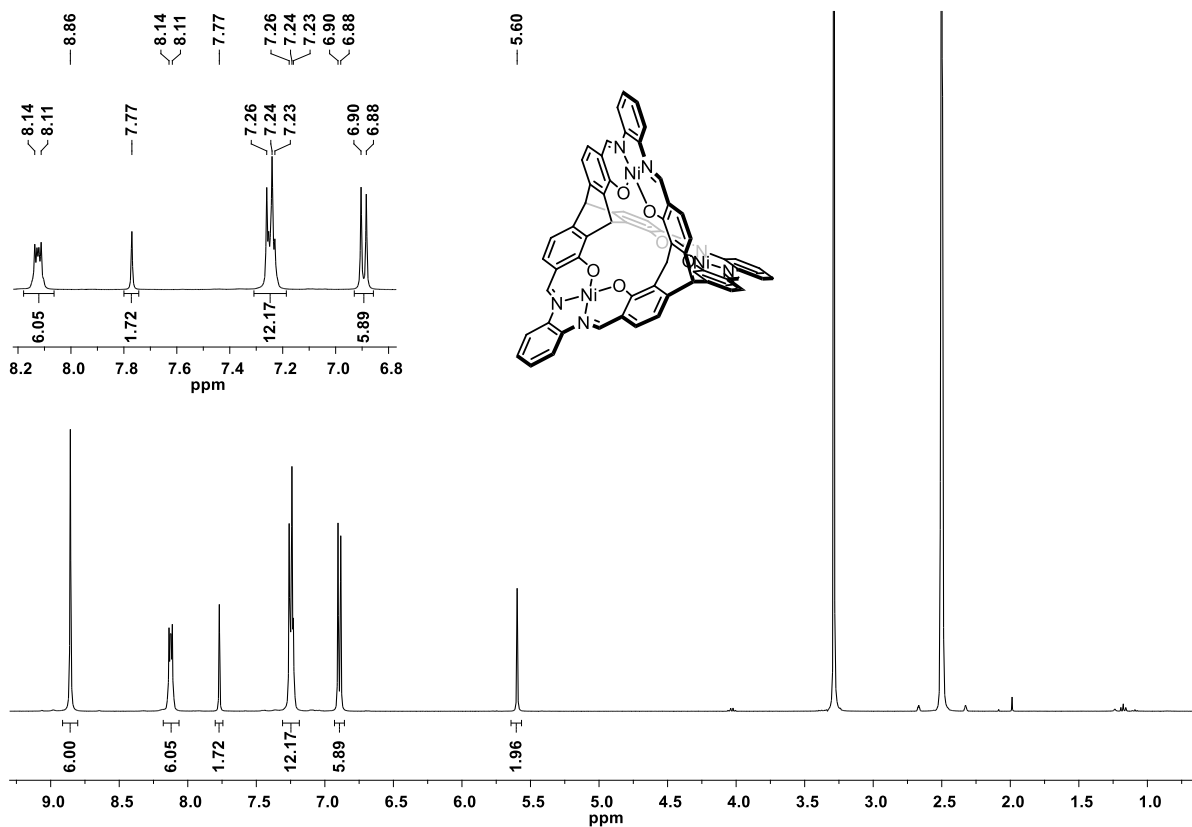


Abbildung 153: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **198** ($\text{DMSO-}d_6$, 400 MHz).

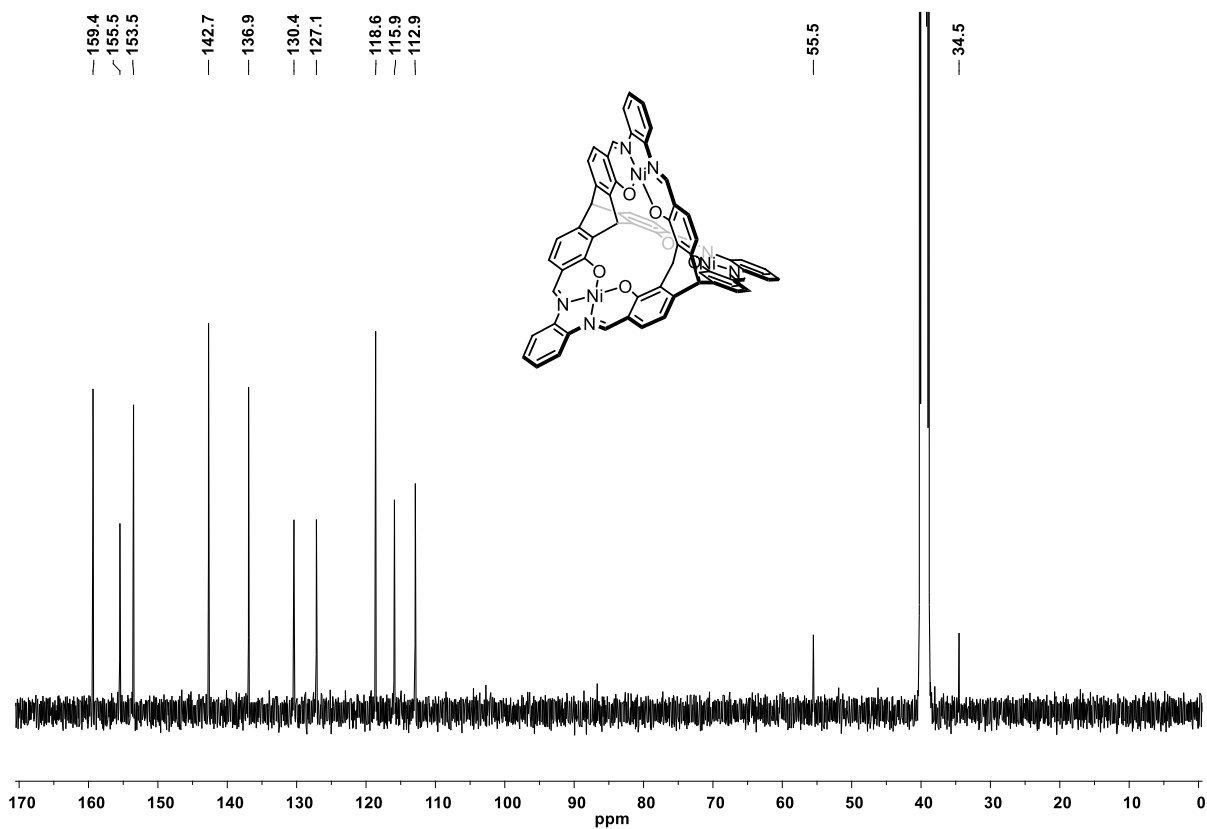


Abbildung 154: ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **198** ($\text{DMSO-}d_6$, 101 MHz).

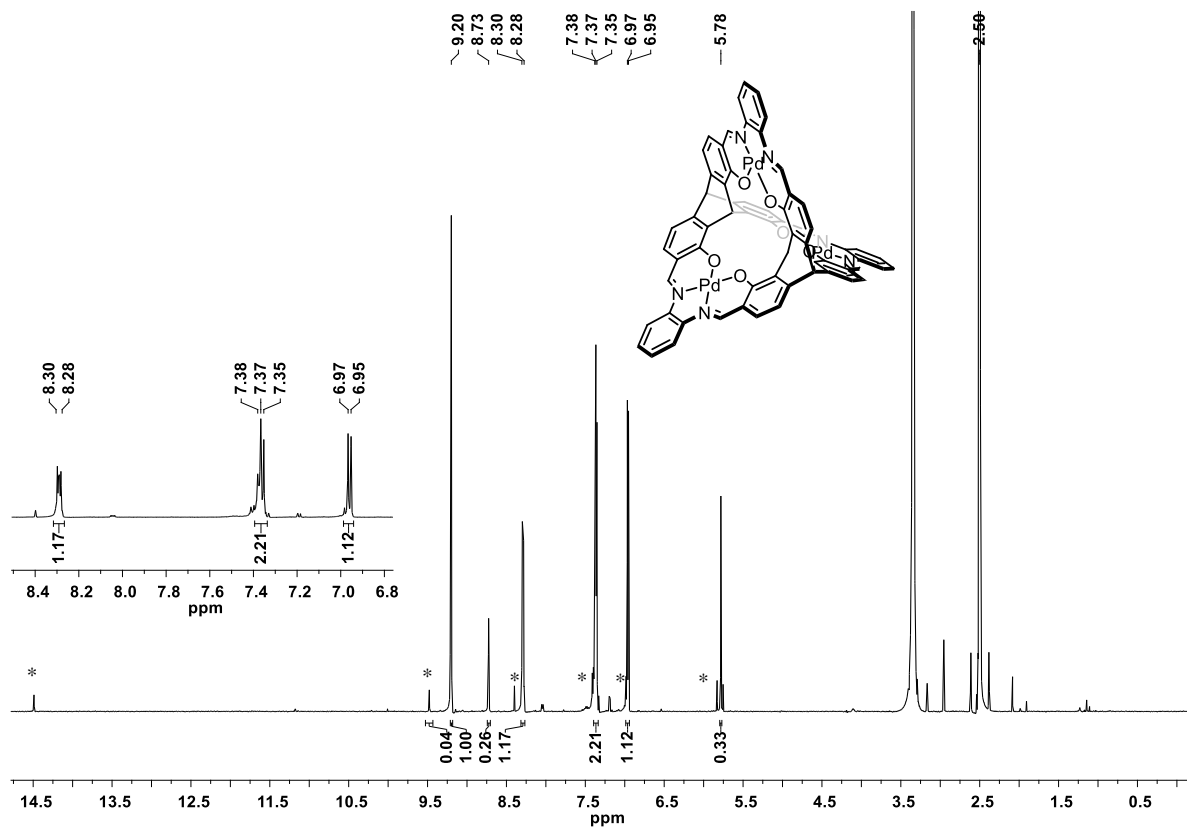


Abbildung 155: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **200** (DMSO-*d*₆, 600 MHz). *: Nebenprodukt; siehe Diskussion.

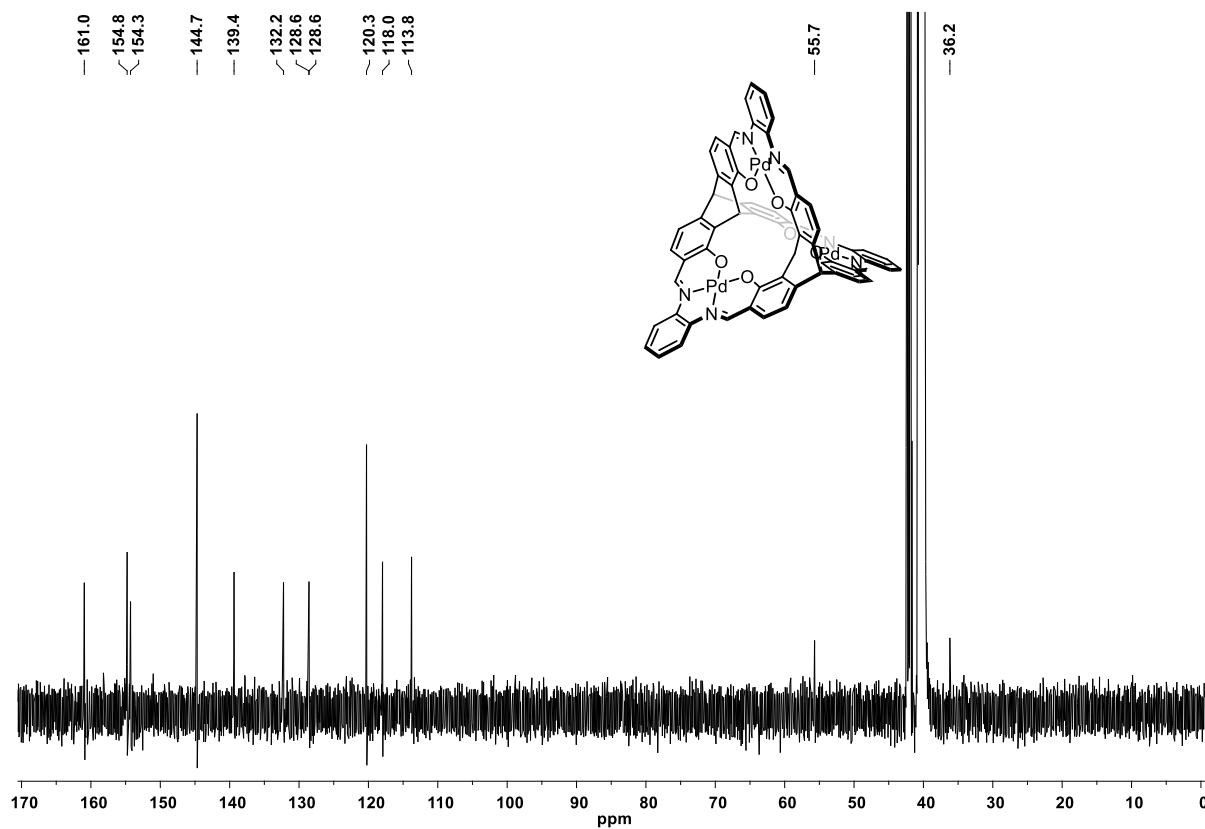


Abbildung 156: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **200** (DMSO-*d*₆, 151 MHz).

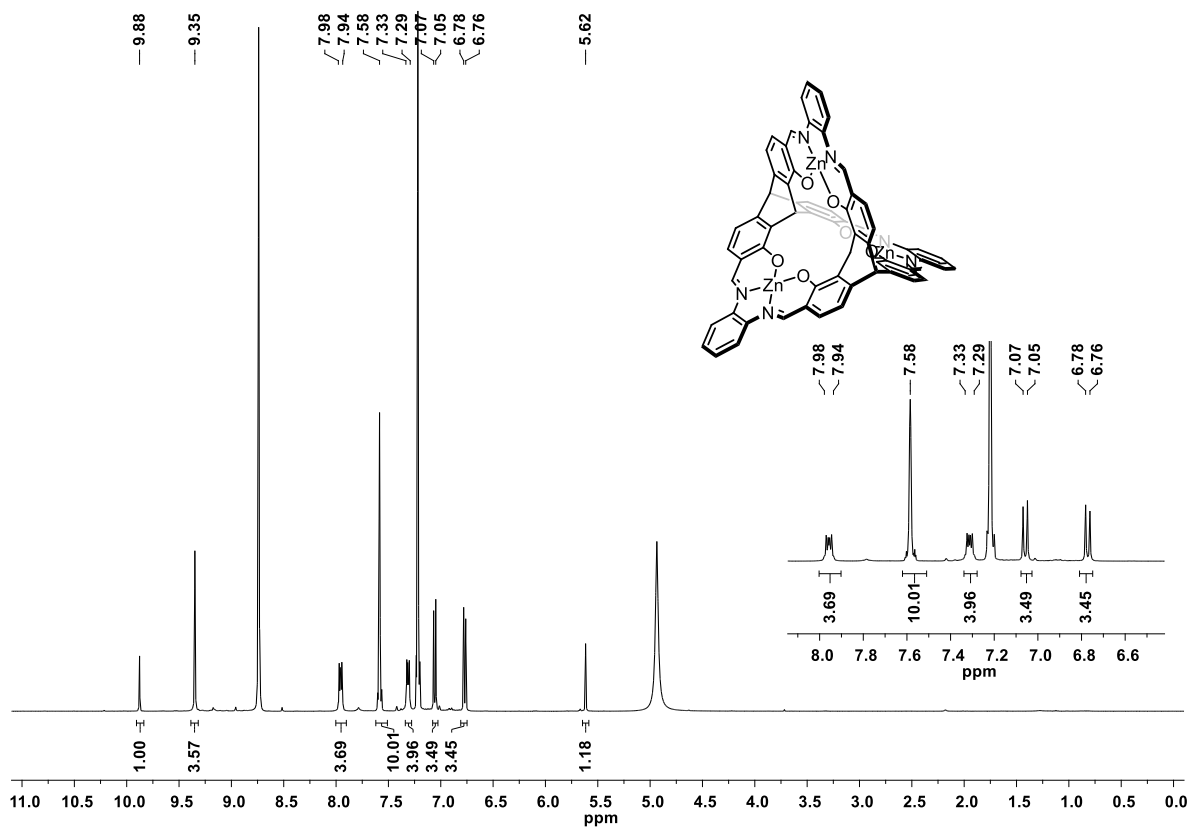


Abbildung 157: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **201** (Pyridin- d_5 , 400 MHz).

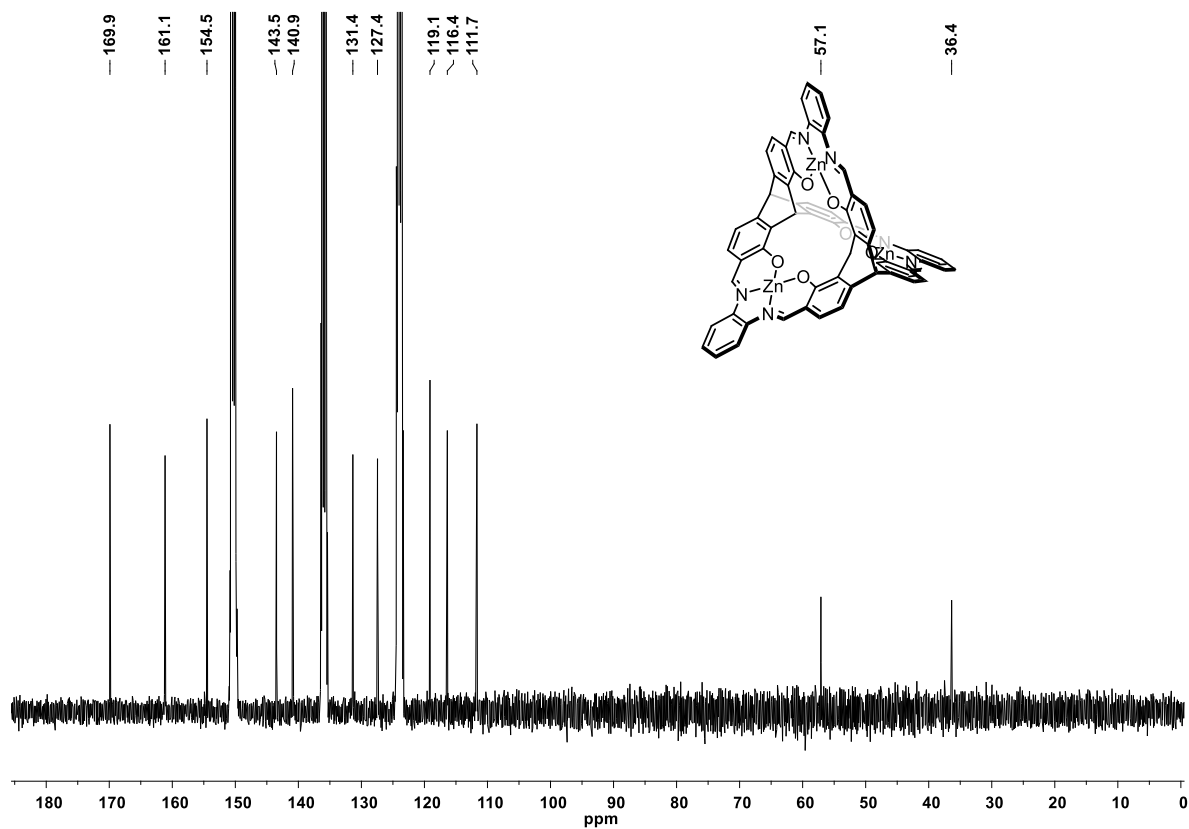


Abbildung 158: ^{13}C -NMR-Spektrum von **201** (Pyridin- d_5 , 101 MHz).

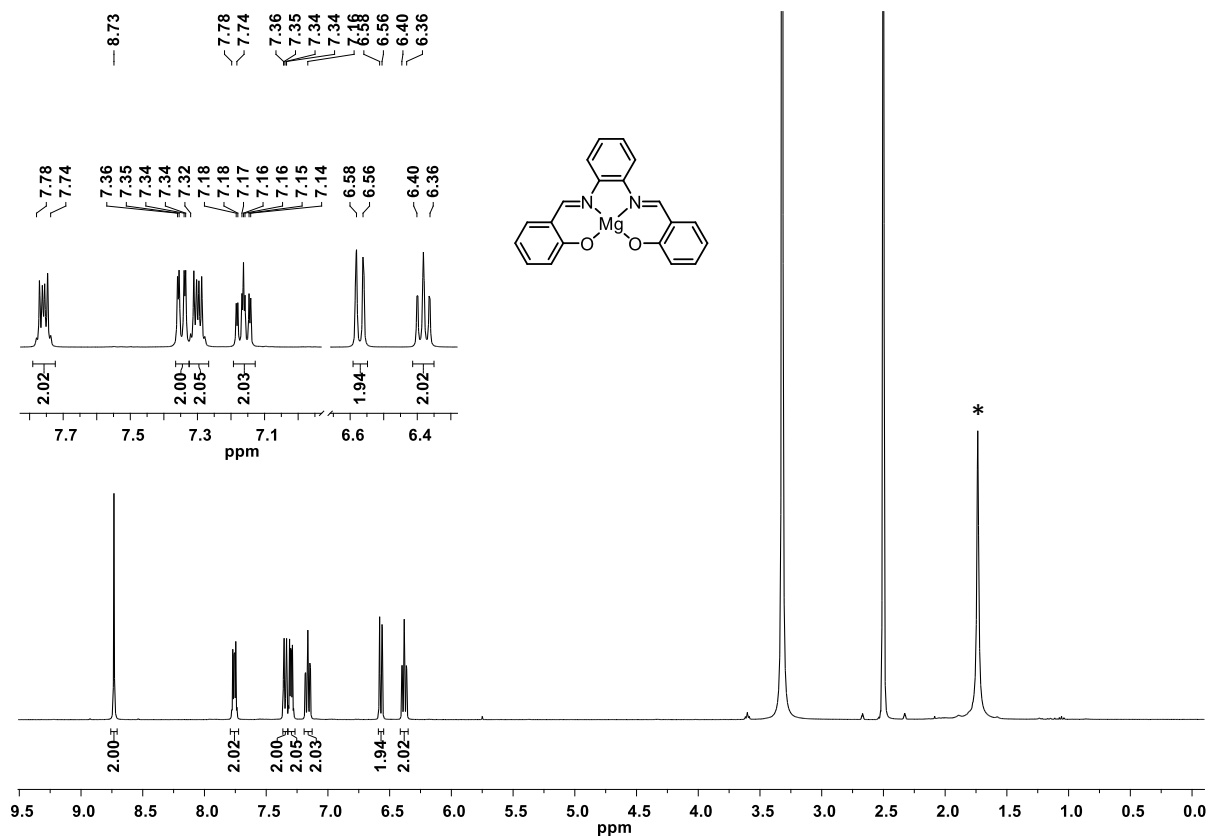


Abbildung 159: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **207** (DMSO-*d*₆, 400 MHz). Das *-Symbol markiert zurückgebliebenes Acetat.

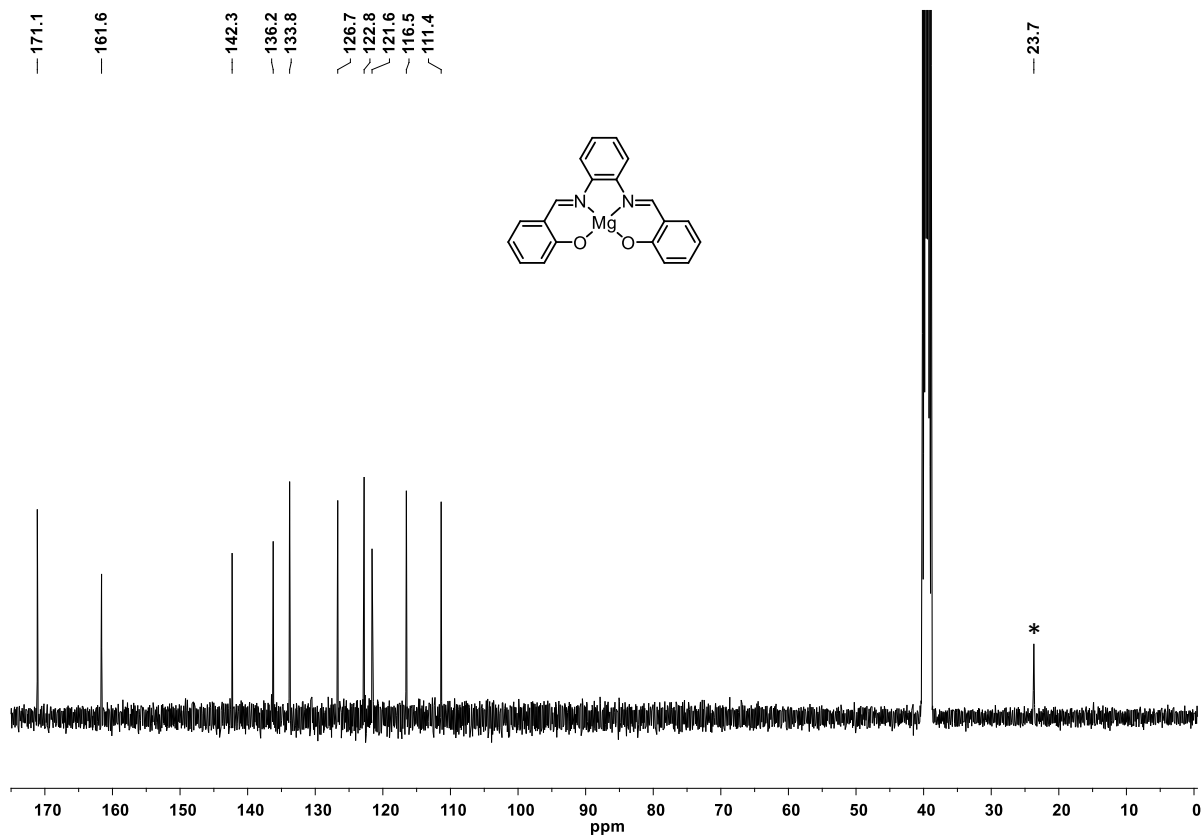


Abbildung 160: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **207** (DMSO-*d*₆, 100 MHz). Das *-Symbol markiert zurückgebliebenes Acetat. Das zweite Signal des Acetats ($\delta = 178.0$ ppm) war nur in HMBC-Messungen sichtbar.

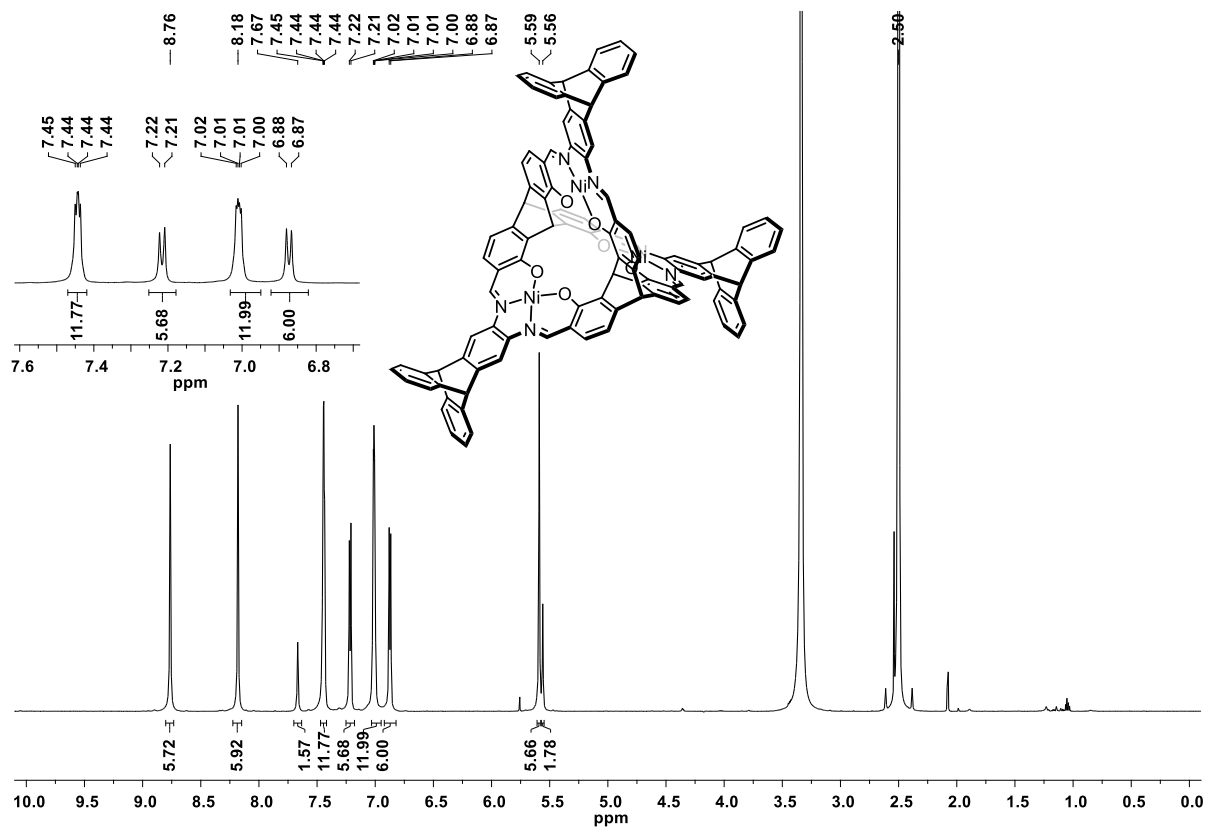


Abbildung 161: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **214** (DMSO- d_6 , 600 MHz).

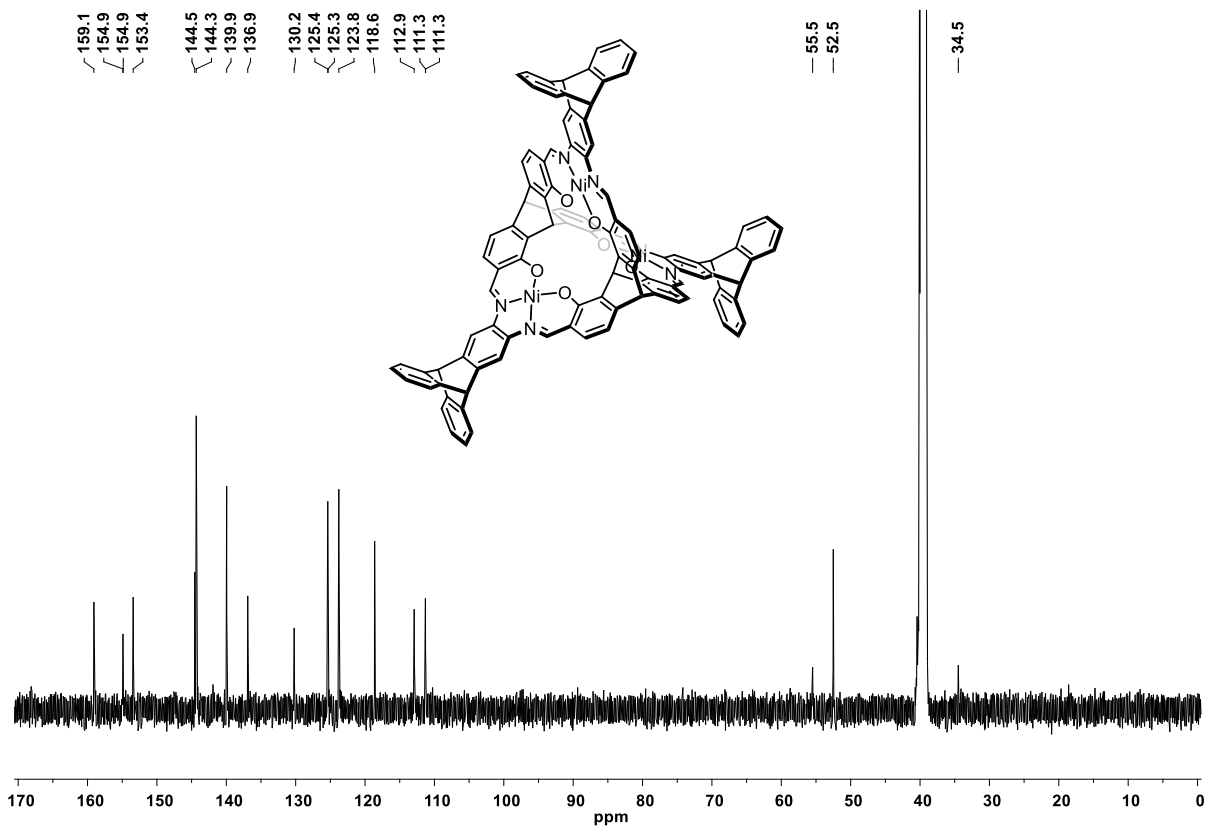


Abbildung 162: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der **214** (DMSO- d_6 , 150 MHz).

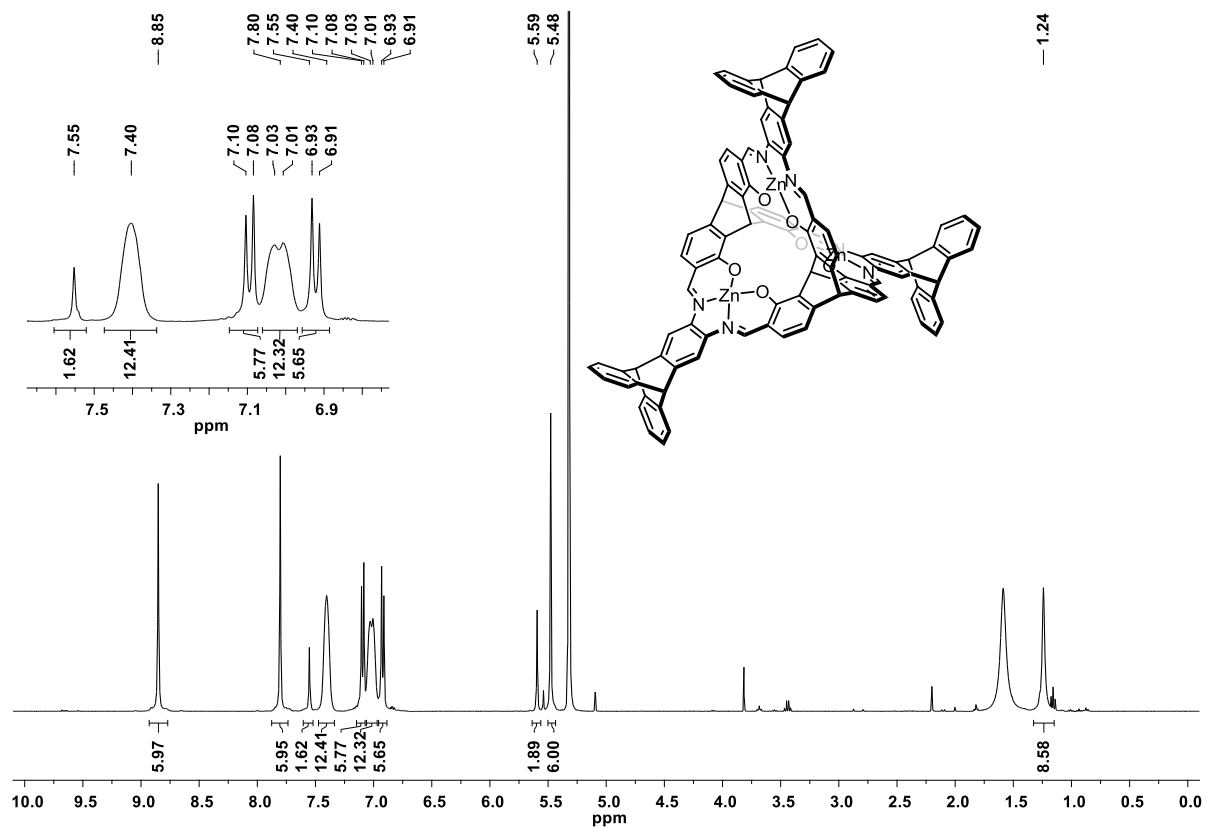


Abbildung 163: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **217**·3 KOAc (CD₂Cl₂, 400 MHz).

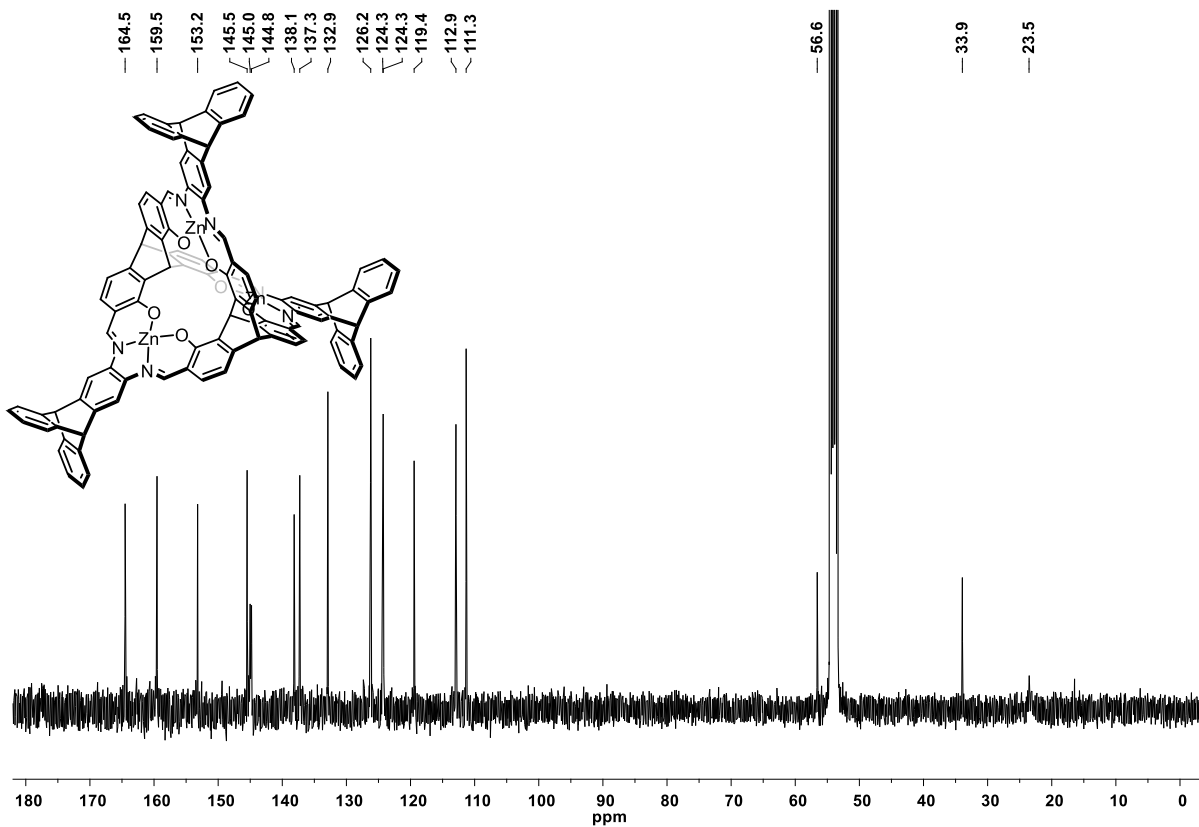


Abbildung 164: ¹³C-NMR-Spektrum der **217**·3 KOAc (CD₂Cl₂, 101 MHz).

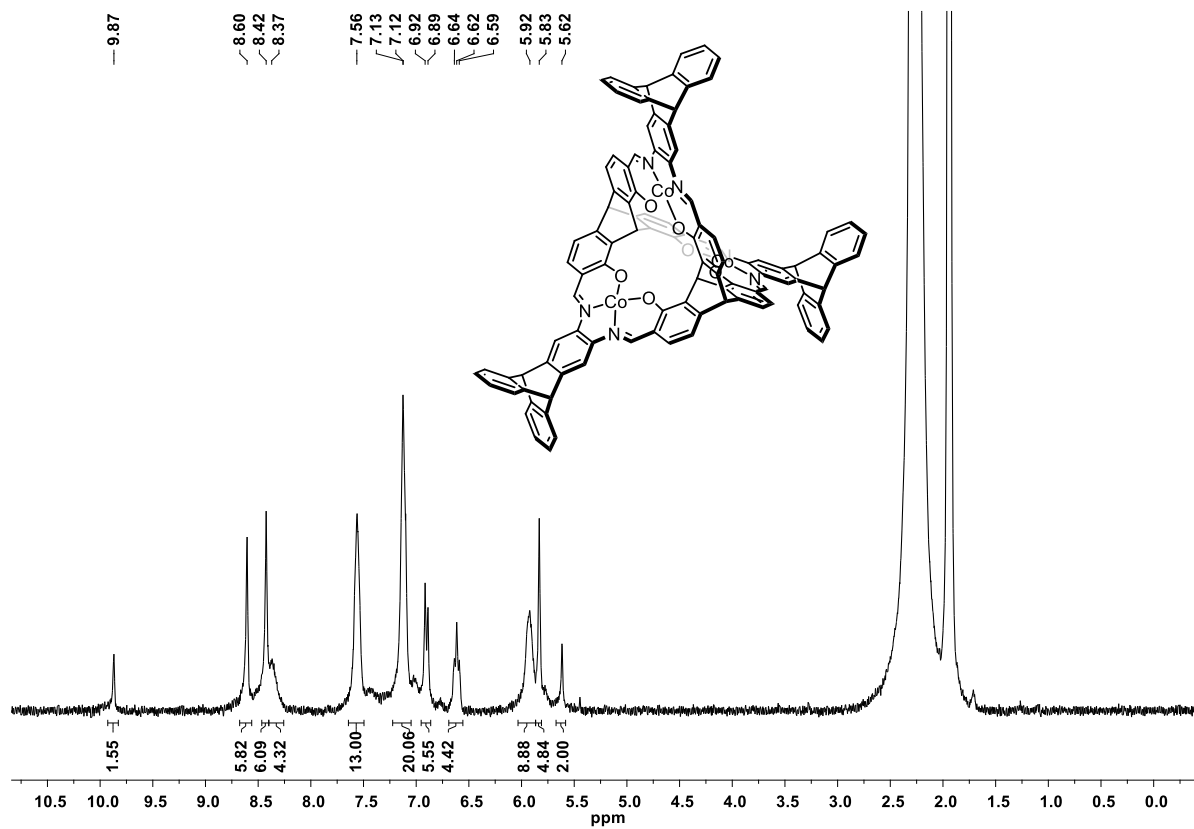


Abbildung 165: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **218**·6 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ·3 BF_4 (Acetonitril- d_3 , 400 MHz).

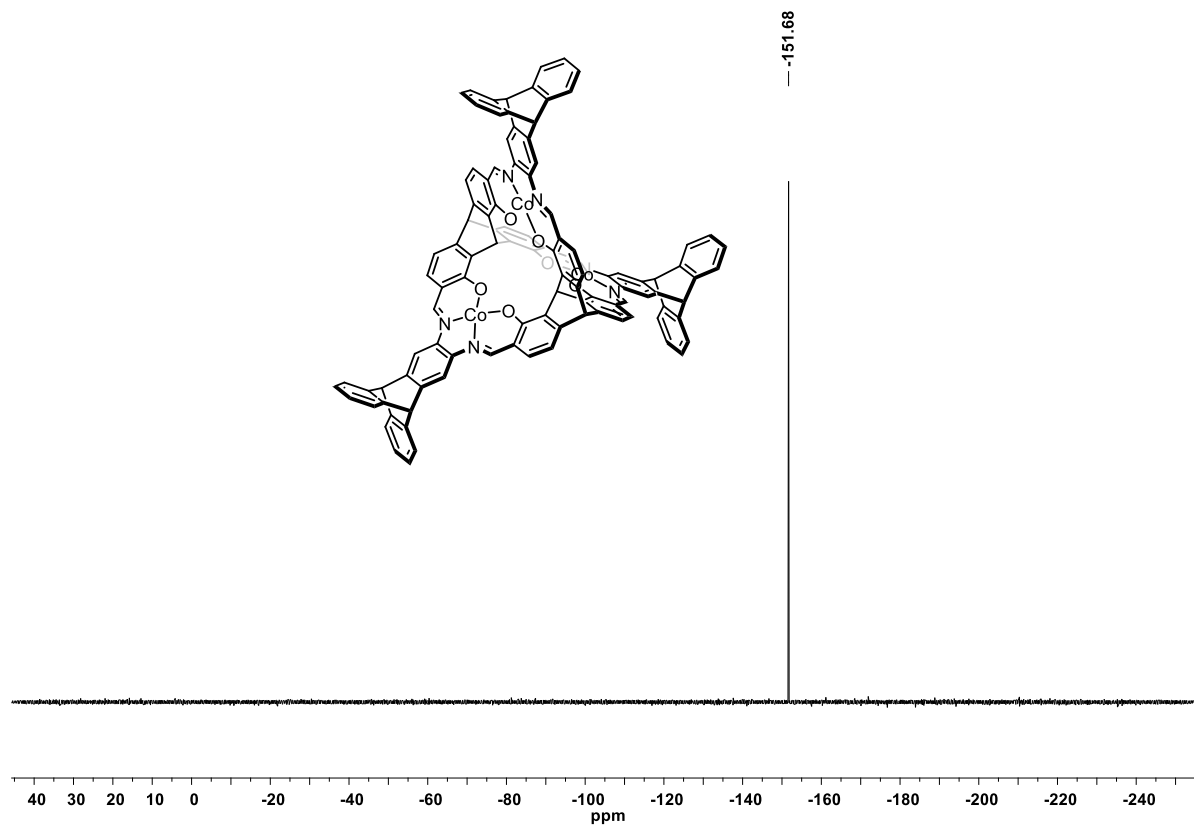


Abbildung 166: ^{19}F -NMR-Spektrum der Verbindung **233**·6 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ·3 BF_4 (Acetonitril- d_3 , 283 MHz).

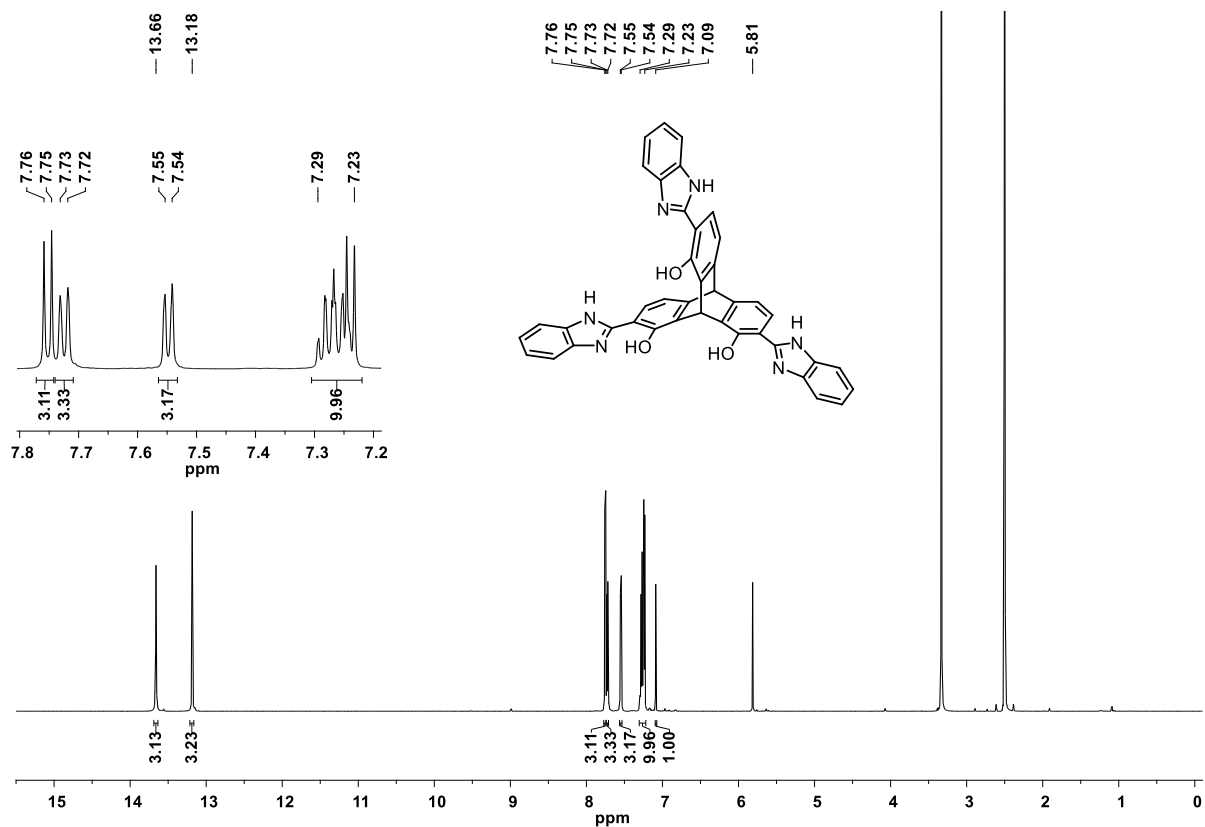


Abbildung 167: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **231** (DMSO-*d*₆, 600 MHz).

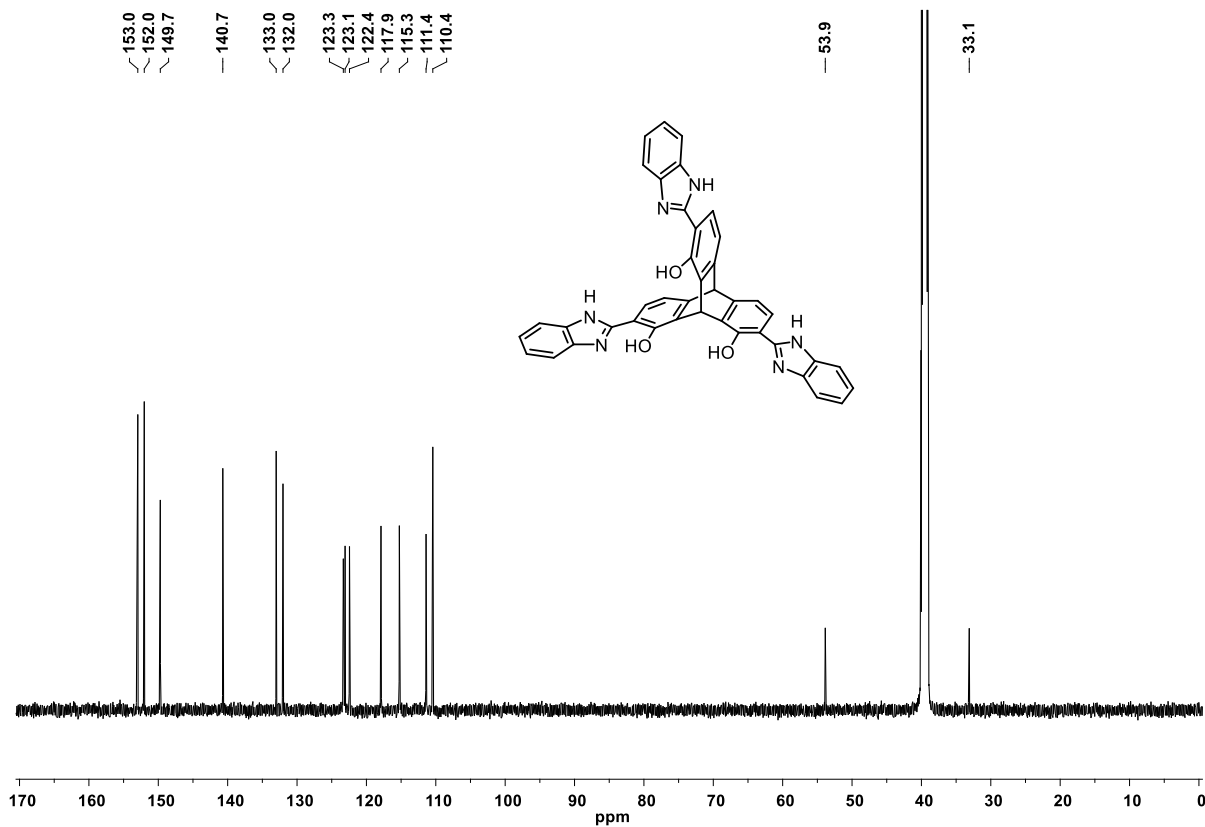


Abbildung 168: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **231** (DMSO-*d*₆, 151 MHz).

2. IR-Spektren

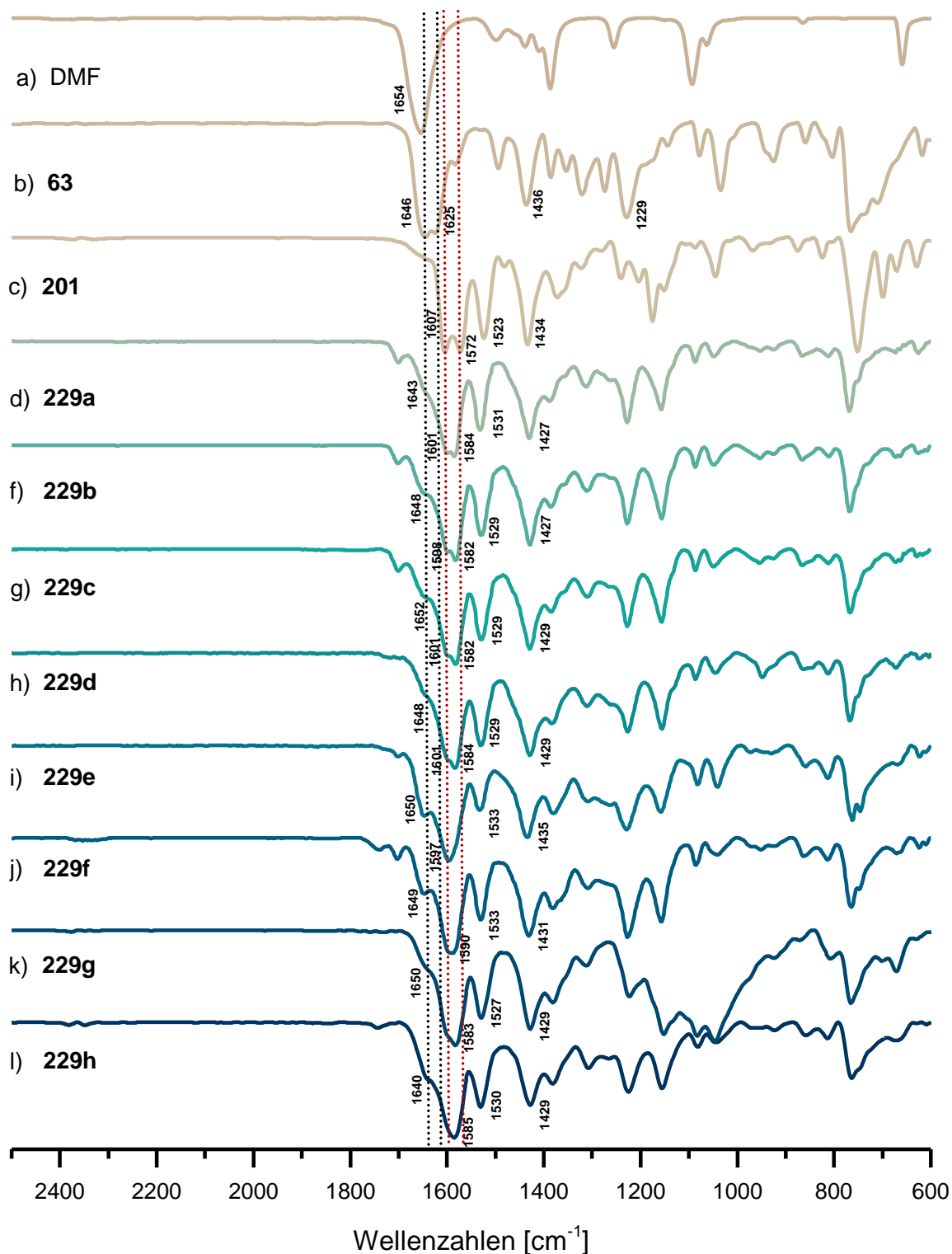


Abbildung 169: Vergleich der IR-spektroskopischen Untersuchungen der nach Kapitel 3.5.2.1. Schema 44 und Tabelle 14 hergestellten Zink-haltigen MaSOFs **229a-h** (d-k), DMF (a), Trissalicylaldehyd **63** (b) und Komplex **201** (c). Die gestrichelten Linien markieren zwei prägnante Banden des Aldehyds **63** mit $\tilde{\nu} = 1625$ und 1646 cm^{-1} in schwarz bzw. die charakteristischen Banden des Komplexes **201** mit $\tilde{\nu} = 1607$ und 1572 cm^{-1} in rot.

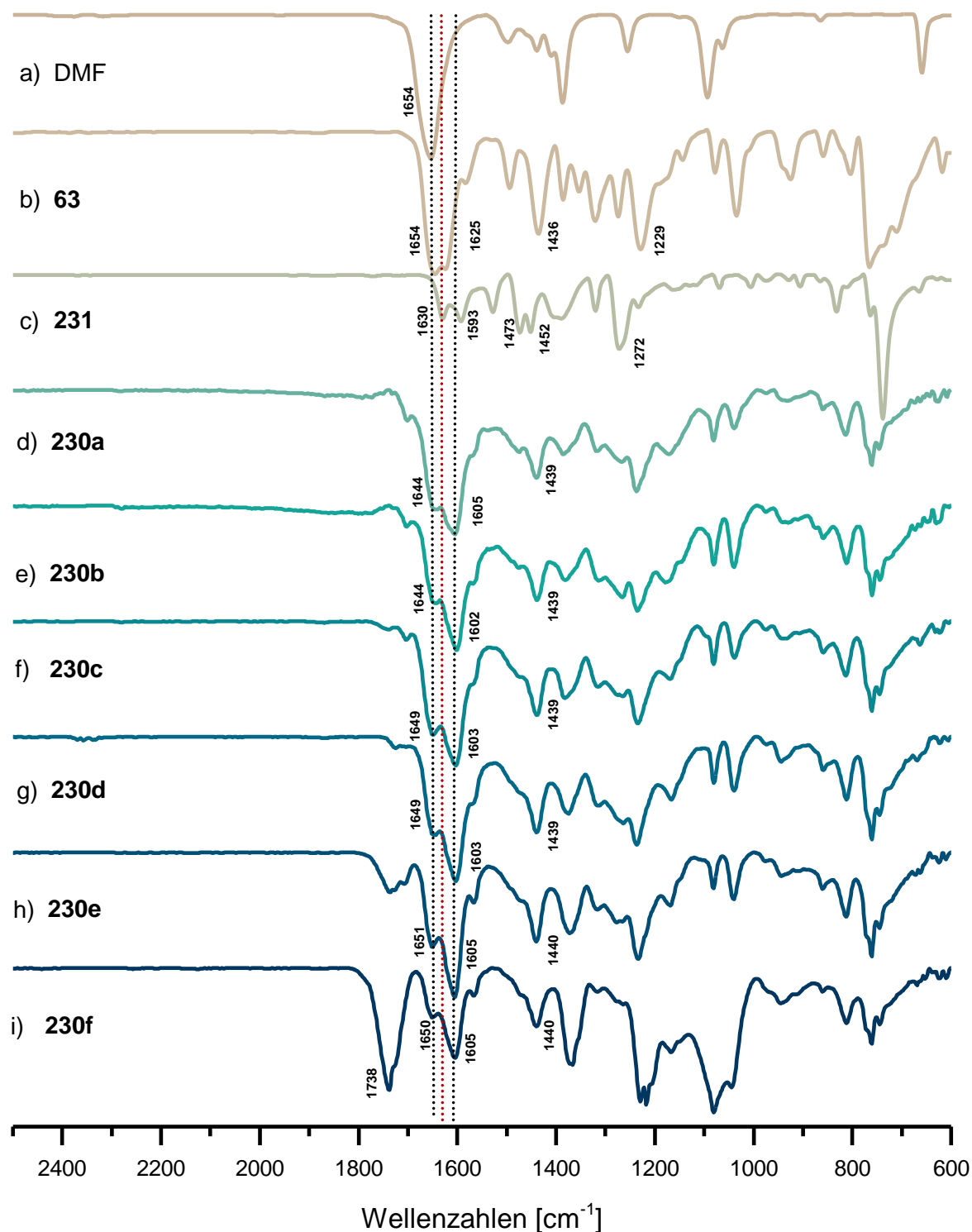


Abbildung 170: Vergleich der IR-spektroskopischen Untersuchungen der nach Kapitel 3.5.2.1. Schema 44 und Tabelle 14 hergestellten metallfreien Materialien **230a-f** (d-i) mit DMF (a), Trissalicylaldehyd **63** (b) und Benzimidazol **231** (c). Die gestrichelten Linien markieren zwei prägnante Banden des Aldehyds **63** mit $\tilde{\nu} = 1625$ und 1646 cm^{-1} in schwarz bzw. die charakteristische Bande des Benzimidazols **231** mit $\tilde{\nu} = 1630 \text{ cm}^{-1}$ in rot.

3. Kristallstrukturdaten

Im Folgenden sind die wichtigsten Strukturparameter der in dieser besprochenen Festkörperstrukturen aufgelistet. Die Lösungen der Strukturen der bereits publizierten Verbindungen können in der Cambridge Structural Database (CSD) und den in Tabelle 22 angegebenen CCDC Nummern gefunden werden (jeweilige Publikation ist ebenfalls gegeben).

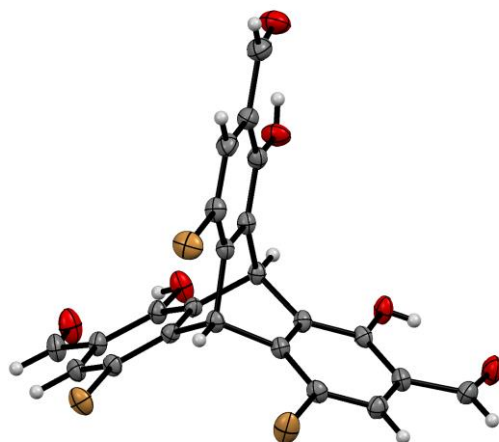
Ausgewählte Kristallstrukturen wurden in Zusammenarbeit mit B. Sc. Thines Kanagasundaram^[407] und B. Sc. Nicolas I. Regenauer^[408] in von mir betreuten Bachelorarbeiten erhalten.

Tabelle 22: CDCC-Nummern sowie Referenz der bereits publizierten Kristallstrukturen.

Verbindung	CCDC-Nummer	Referenz
96	1017932	[249]
110a	1503734	[262]
110b	1503735	[262]
110c	1503736	[262]
110d	1503737	[262]
111a	1503738	[262]
111b	1503739	[262]
111c	1503740	[262]
111d	1503741	[262]
118a	1503742	[262]
118b	1503743	[262]
118c	1503744	[262]
118d	1503745	[262]
143	1503746	[262]
144	1503747	[262]
145	1503748	[262]
146	1585348	[310]

Kristallstrukturdaten der Verbindung 97

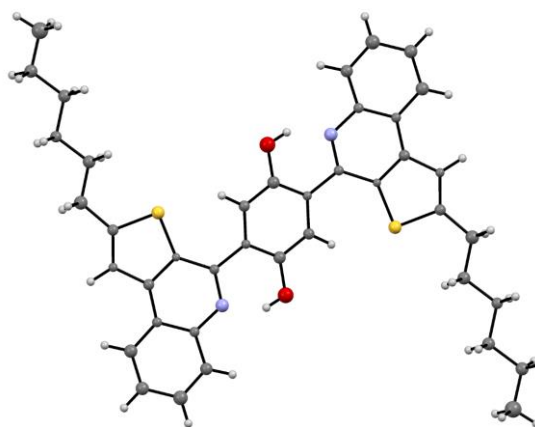
Zur Untersuchung geeignete Kristalle von **97** konnten durch Abdampfen einer gesättigten Ethylacetat-Lösung erhalten werden.



Verbindung	97
Summenformel	$C_{27}H_{19}Br_3O_8$
Molmasse	711.15
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Z	8
Gitterkonstanten	$a = 11.8654(4)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 27.8763(10)$ Å $\beta = 108.1042(6)^\circ$ $c = 16.8601(6)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$5300.6(3)$ Å ³
Dichte (berechnet)	1.782 g/cm ³
Absorptionskoeffizient μ	4.616 mm ⁻¹
Kristallform	Rhombus
Kristallgröße	$0.210 \times 0.150 \times 0.110$ mm ³
Kristallfarbe	farblos
Gemessener Theta-Bereich	1.936 bis 30.069°
Indexgrenzen	$-16 \leq h \leq 16, -37 \leq k \leq 39, -23 \leq l \leq 23$
Gemessene Reflexe	48936
Unabhängige Reflexe	7780 ($R(\text{int}) = 0.0415$)
Beobachtete Reflexe	6017 ($I > 2\sigma(I)$)
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.69 and 0.53
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	7780 / 0 / 357
Goodness-of-fit an F^2	1.01
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.033, wR2 = 0.075$
Max/min Restelektronendichte	0.62 und -0.47 eÅ ⁻³

Kristallstrukturdaten der Verbindung 133

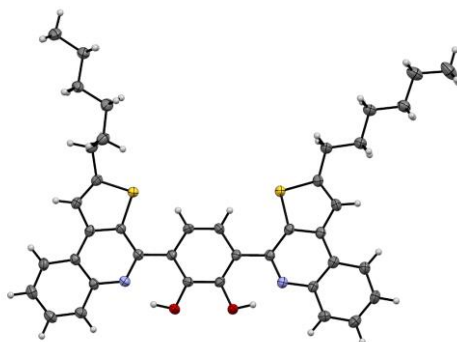
Zur Untersuchung geeignete Kristalle von **133** konnten durch thermisches Umkristallisieren aus Chloroform/Ethanol erhalten werden.



Verbindung	133
Summenformel	$C_{40}H_{40}N_2O_2S_2$
Molmasse	644.86
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Z	1
Gitterkonstanten	a = 9.122(9) Å $\alpha = 67.83(2)^\circ$ b = 9.319(8) Å $\beta = 69.32(2)^\circ$ c = 10.125(9) Å $\gamma = 88.36(2)^\circ$
Zellvolumen	740.3(12) Å ³
Dichte (berechnet)	1.45 g/cm ³
Absorptionskoeffizient μ	0.22 mm ⁻¹
Kristallform	Nadel
Kristallgröße	0.500 x 0.050 x 0.040 mm ³
Kristallfarbe	rot
Gemessener Theta-Bereich	2.3 bis 19.8°
Indexgrenzen	$-8 \leq h \leq 8, -8 \leq k \leq 8, -9 \leq l \leq 8$
Gemessene Reflexe	1862
Unabhängige Reflexe	1294 ($R(\text{int}) = 0.0617$)
Beobachtete Reflexe	866 ($I > 2\sigma(I)$)
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.96 und 0.58
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	1294 / 0 / 93
Goodness-of-fit an F^2	1.25
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.155, wR2 = 0.357$
Max/min Restelektronendichte	1.47 und -1.32 eÅ ⁻³

Kristallstrukturdaten der Verbindung 134

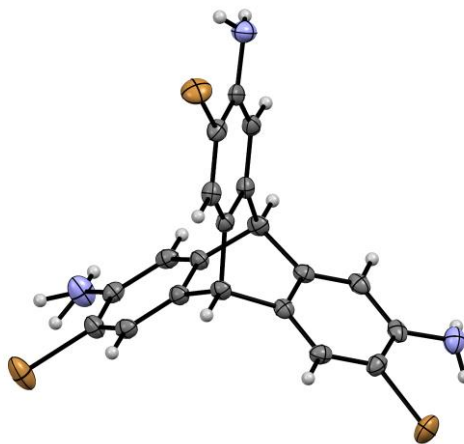
Zur Untersuchung geeignete Kristalle konnten durch Abdampfen einer Dichlormethan/Ethylacetat-Lösung von **134** erhalten werden.



Verbindung	134
Summenformel	$C_{40}H_{40}N_2O_2S_2$
Molmasse	644.86
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Z	2
Gitterkonstanten	a = 10.1217(4) Å $\alpha = 78.605(1)^\circ$ b = 10.3599(4) Å $\beta = 72.7665(10)^\circ$ c = 16.5853(6) Å $\gamma = 87.5808(10)^\circ$
Zellvolumen	1628.06(11) Å ³
Dichte (berechnet)	1.32 g/cm ³
Absorptionskoeffizient μ	0.20 mm ⁻¹
Kristallform	Plättchen
Kristallgröße	0.160 x 0.110 x 0.080 mm ³
Kristallfarbe	gelb
Gemessener Theta-Bereich	1.3 bis 25.1°
Indexgrenzen	$-12 \leq h \leq 12, -12 \leq k \leq 12, -19 \leq l \leq 19$
Gemessene Reflexe	28121
Unabhängige Reflexe	5770 ($R(\text{int}) = 0.0450$)
Beobachtete Reflexe	4428 ($I > 2\sigma(I)$)
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.96 und 0.89
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	5770 / 0 / 425
Goodness-of-fit an F^2	1.03
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.042, wR2 = 0.093$
Max/min Restelektronendichte	0.24 und -0.26 eÅ ⁻³

Kristallstrukturdaten der Verbindung 154

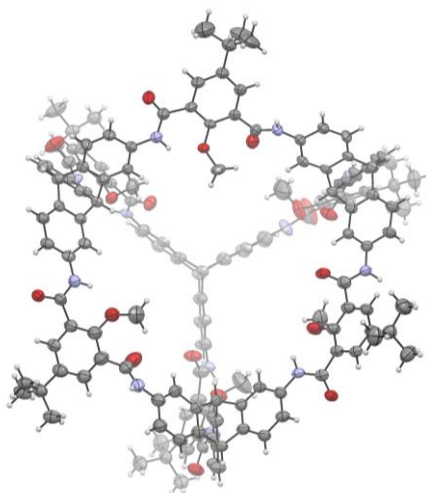
Zur Untersuchung geeignete Kristalle von **154** konnten durch thermisches Umkristallisieren aus DMF/Ethanol erhalten werden.



Verbindung	154
Summenformel	$C_{23}H_{21}Br_3N_4O$
Molmasse	609.17
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/m$
Z	4
Gitterkonstanten	a = 10.4406(6) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 16.0361(9) Å $\beta = 95.3760(9)^\circ$ c = 13.5747(7) Å $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	2262.8(2) Å ³
Dichte (berechnet)	1.79 g/cm ³
Absorptionskoeffizient μ	5.37 mm ⁻¹
Kristallform	Oktaeder
Kristallgröße	0.150 x 0.120 x 0.100 mm ³
Kristallfarbe	farblos
Gemessener Theta-Bereich	1.5 bis 28.3°
Indexgrenzen	$-13 \leq h \leq 13, -21 \leq k \leq 21, -18 \leq l \leq 18$
Gemessene Reflexe	18142
Unabhängige Reflexe	5808 ($R(\text{int}) = 0.0404$)
Beobachtete Reflexe	4194 ($I > 2\sigma(I)$)
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.68 und 0.56
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	5808 / 184 / 389
Goodness-of-fit an F^2	1.02
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.036, wR2 = 0.073$
Max/min Restelektronendichte	0.71 und -0.90 eÅ ⁻³

Kristallstrukturdaten der Verbindung 167

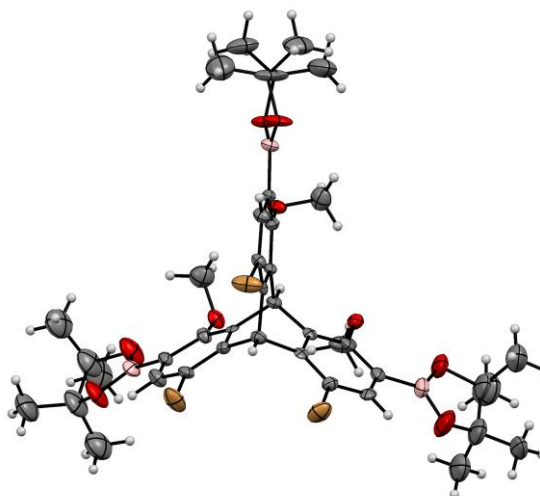
Zur Untersuchung geeignete Kristalle konnten durch Gasphasendiffusion von Methanol in eine DMF-Lösung von **167** erhalten werden.



Verbindung	167
Summenformel	$C_{158}H_{140}N_{12}O_{18}$
Molmasse	2494.81
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	1.54178 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$
Z	2
Gitterkonstanten	a = 17.2742(3) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 25.1899(6) Å $\beta = 98.889(1)^\circ$ c = 24.0144(4) Å $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	10324.0(4) Å ³
Dichte (berechnet)	0.80 g/cm ³
Absorptionskoeffizient μ	0.42 mm ⁻¹
Kristallform	Nadeln
Kristallgröße	0.340 x 0.030 x 0.020 mm ³
Kristallfarbe	farblos
Gemessener Theta-Bereich	2.9 bis 66.6°
Indexgrenzen	$-12 \leq h \leq 20, -26 \leq k \leq 29, -27 \leq l \leq 28$
Gemessene Reflexe	73877
Unabhängige Reflexe	31400 ($R(\text{int}) = 0.0765$)
Beobachtete Reflexe	23019 ($I > 2\sigma(I)$)
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	1.85 und 0.47
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	31400 / 3214 / 1693
Goodness-of-fit an F^2	1.05
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.067, wR2 = 0.173$
Max/min Restelektronendichte	0.28 und -0.28 eÅ ⁻³

Kristallstrukturdaten der Verbindung 170

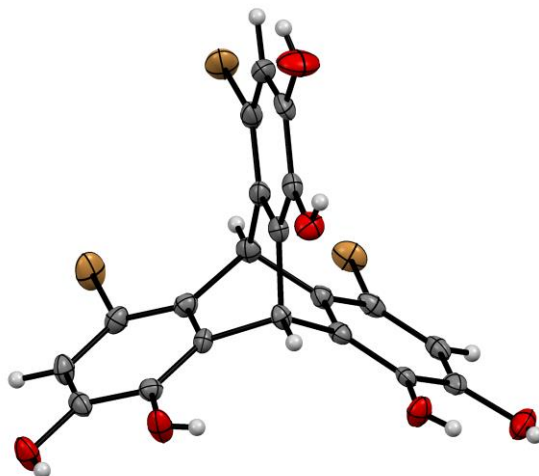
Zur Untersuchung geeignete Kristalle konnten durch Gasphasendiffusion von *n*-Pentan in eine Dichlormethan-Lösung von **170** erhalten werden.



Verbindung	170
Summenformel	$C_{41}H_{50}B_3Br_3O_9$
Molmasse	958.97
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Z	8
Gitterkonstanten	$a = 42.567(9)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 12.984(3)$ Å $\beta = 97.272(7)^\circ$ $c = 19.232(4)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$10544(4)$ Å ³
Dichte (berechnet)	1.21 g/cm ³
Absorptionskoeffizient μ	2.34 mm ⁻¹
Kristallform	Plättchen
Kristallgröße	0.160 x 0.100 x 0.030 mm ³
Kristallfarbe	farblos
Gemessener Theta-Bereich	1.0 bis 21.5°
Indexgrenzen	$-43 \leq h \leq 43$, $-13 \leq k \leq 13$, $-19 \leq l \leq 19$
Gemessene Reflexe	21581
Unabhängige Reflexe	6045 ($R(\text{int}) = 0.1685$)
Beobachtete Reflexe	3023 ($I > 2\sigma(I)$)
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.95 und 0.79
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	6045 / 2181 / 724
Goodness-of-fit an F^2	1.01
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.071$, $wR2 = 0.146$
Max/min Restelektronendichte	0.48 und -0.41 eÅ ⁻³

Kristallstrukturdaten der Verbindung 172

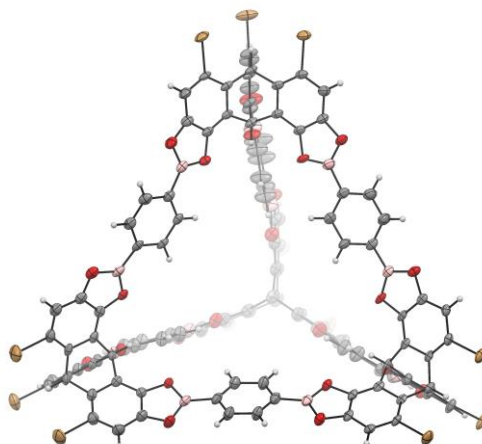
Zur Untersuchung geeignete Kristalle konnten aus einem zweiphasigen System aus Wasser und einer Dichlormethan-Lösung von **187** erhalten werden.



Verbindung	172
Summenformel	$C_{20}H_{11}Br_3O_3 \cdot 3 H_2O$
Molmasse	958.97
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
Z	4
Gitterkonstanten	$a = 8.9946(2)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 15.2074(4)$ Å $\beta = 90^\circ$ $c = 15.2301(4)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$2083.24(9)$ Å ³
Dichte (berechnet)	2.04 g/cm ³
Absorptionskoeffizient μ	5.86 mm ⁻¹
Kristallform	Nadeln
Kristallgröße	$0.290 \times 0.050 \times 0.040$ mm ³
Kristallfarbe	braun
Gemessener Theta-Bereich	1.9 bis 27.6°
Indexgrenzen	$-11 \leq h \leq 11, -19 \leq k \leq 19, -19 \leq l \leq 19$
Gemessene Reflexe	44860
Unabhängige Reflexe	4826 ($R(\text{int}) = 0.0560$)
Beobachtete Reflexe	4258 ($I > 2\sigma(I)$)
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.83 und 0.57
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	4826 / 33 / 325
Goodness-of-fit an F^2	1.07
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.032, wR2 = 0.068$
Max/min Restelektronendichte	1.23 und -0.63 eÅ ⁻³

Kristallstrukturdaten der Verbindung 183

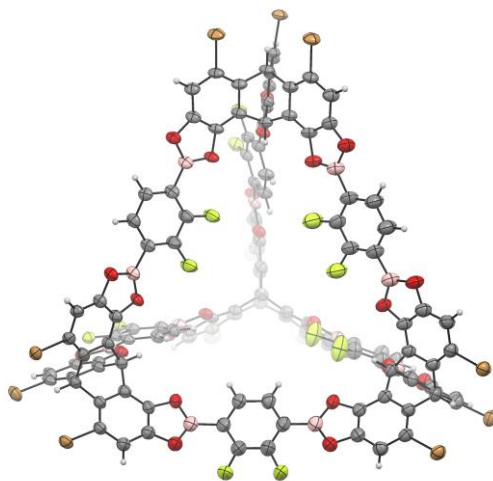
Zur Untersuchung geeignete Kristalle von **183** konnten durch Übersichten einer CDCl_3 -Lösung von **198** mit *n*-Hexan erhalten werden.



Verbindung	183
Summenformel	$\text{C}_{116}\text{H}_{44}\text{B}_{12}\text{Br}_{12}\text{O}_{24}$
Molmasse	2910.15
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Z	4
Gitterkonstanten	a = 24.635(2) Å α = 90° b = 22.3101(17) Å β = 93.898(2)° c = 32.056(2) Å γ = 90°
Zellvolumen	17577(2) Å ³
Dichte (berechnet)	1.10 g/cm ³
Absorptionskoeffizient μ	2.78 mm ⁻¹
Kristallform	Oktaeder
Kristallgröße	0.220 x 0.210 x 0.180 mm ³
Kristallfarbe	farblos
Gemessener Theta-Bereich	0.8 bis 23.3°
Indexgrenzen	-27 ≤ h ≤ 27, -24 ≤ k ≤ 23, -30 ≤ l ≤ 35
Gemessene Reflexe	94653
Unabhängige Reflexe	25242 ($R(\text{int}) = 0.0772$)
Beobachtete Reflexe	16211 ($I > 2\sigma(I)$)
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.58 und 0.50
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	25242 / 5022 / 1477
Goodness-of-fit an F ²	1.03
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.061, wR2 = 0.157
Max/min Restelektronendichte	1.64 und -0.44 eÅ ⁻³

Kristallstrukturdaten der Verbindung 185

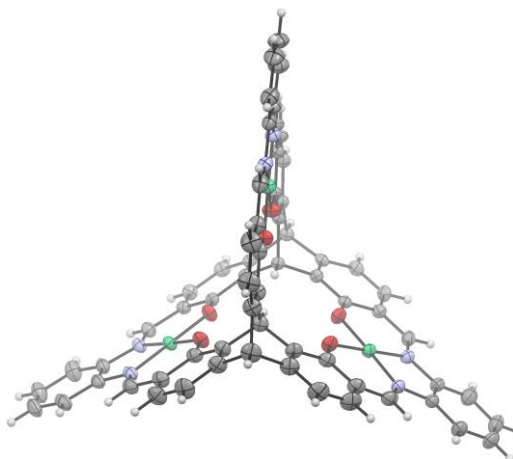
Zur Untersuchung geeignete Kristalle von **185** konnten durch Gasphasendiffusion von *n*-Hexan in eine Chloroform-Lösung von **185** erhalten werden.



Verbindung	185
Summenformel	$C_{58}H_{16}B_6Br_6F_6O_{12}$
Molmasse	1563.03
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	1.54178 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Z	4
Gitterkonstanten	$a = 20.6749(5)$ Å $\alpha = 67.218(2)^\circ$ $b = 21.1707(5)$ Å $\beta = 87.315(2)^\circ$ $c = 26.0201(6)$ Å $\gamma = 61.313(2)^\circ$
Zellvolumen	$9074.5(4)$ Å ³
Dichte (berechnet)	1.144 g/cm ³
Absorptionskoeffizient μ	3.655 mm ⁻¹
Kristallform	Polyeder
Kristallgröße	$0.090 \times 0.080 \times 0.060$ mm ³
Kristallfarbe	farblos
Gemessener Theta-Bereich	2.616 bis 68.243°
Indexgrenzen	$-24 \leq h \leq 24, -25 \leq k \leq 17, -31 \leq l \leq 29$
Gemessene Reflexe	93217
Unabhängige Reflexe	32563 ($R(\text{int}) = 0.0834$)
Beobachtete Reflexe	21892 ($I > 2\sigma(I)$)
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	2.26 und 0.43
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	32563 / 1824 / 1604
Goodness-of-fit an F^2	1.05
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.063, wR2 = 0.162$
Max/min Restelektronendichte	2.25 und -0.99 eÅ ⁻³

Kristallstrukturdaten der Verbindung 198

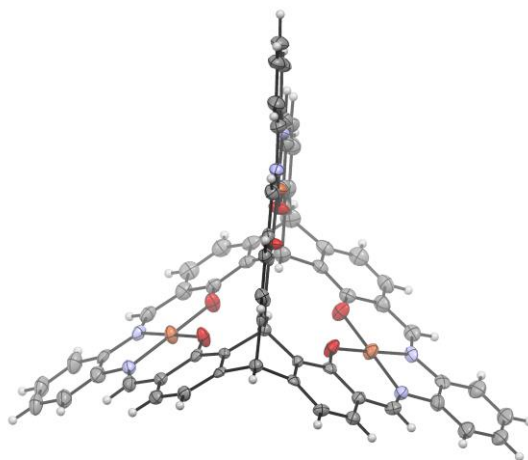
Zur Untersuchung geeignete Kristalle von **198** konnten durch Gasphasendiffusion von Methanol in eine DMSO-*d*₆-Lösung von **198** mit erhalten werden.



Verbindung	213
Summenformel	$C_{64}H_{34}N_6Ni_3O_6$
Molmasse	1180.47
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P\bar{3}:H$
Z	6
Gitterkonstanten	a = 19.4841(15) Å α = 90° b = 19.4841(15) Å β = 90° c = 29.403(2) Å γ = 120°
Zellvolumen	9666.8(17) Å ³
Dichte (berechnet)	1.22 g/cm ³
Absorptionskoeffizient μ	0.94 mm ⁻¹
Kristallform	Polyeder
Kristallgröße	0.150 x 0.150 x 0.130 mm ³
Kristallfarbe	rot
Gemessener Theta-Bereich	1.4 bis 28.8°
Indexgrenzen	-26 ≤ h ≤ 26, -26 ≤ k ≤ 26, -39 ≤ l ≤ 39
Gemessene Reflexe	52381
Unabhängige Reflexe	5600 (R(int) = 0.0772)
Beobachtete Reflexe	4137 (I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.95 und 0.87
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	5600 / 0 / 240
Goodness-of-fit an F ²	1.03
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.045, wR2 = 0.108
Max/min Restelektronendichte	0.51 und -0.48 eÅ ⁻³

Kristallstrukturdaten der Verbindung 199

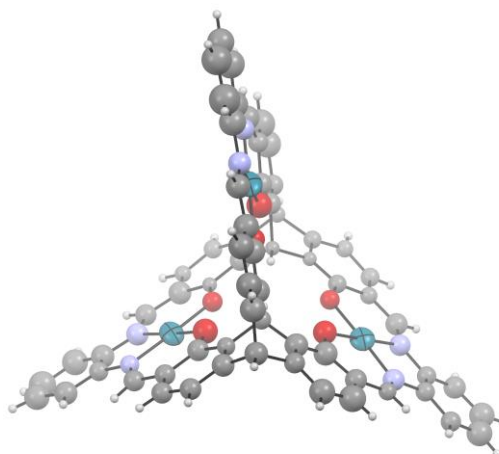
Zur Untersuchung geeignete Kristalle von **199** konnten durch Gasphasendiffusion von Methanol in eine DMSO -Lösung von **199** mit erhalten werden.



Verbindung	199
Summenformel	$C_{64}H_{34}Cu_3N_6O_6 \cdot 6 \text{ DMSO}$
Molmasse	1642.36
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}:H$
Z	6
Gitterkonstanten	a = 19.647(4) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 19.647(4) Å $\beta = 90^\circ$ c = 29.805(6) Å $\gamma = 120^\circ$
Zellvolumen	9963(4) Å ³
Dichte (berechnet)	1.64 g/cm ³
Absorptionskoeffizient μ	1.21 mm ⁻¹
Kristallform	Plättchen
Kristallgröße	0.080 x 0.050 x 0.040 mm ³
Kristallfarbe	rot
Gemessener Theta-Bereich	1.4 bis 20.9°
Indexgrenzen	$-19 \leq h \leq 19, -19 \leq k \leq 19, -29 \leq l \leq 29$
Gemessene Reflexe	19724
Unabhängige Reflexe	2352 (R(int) = 0.1700)
Beobachtete Reflexe	1465 ($I > 2\sigma(I)$)
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.96 und 0.75
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	2352 / 627 / 327
Goodness-of-fit an F ²	1.03
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.080, wR2 = 0.199
Max/min Restelektronendichte	0.70 und -1.09 eÅ ⁻³

Kristallstrukturdaten der Verbindung 200

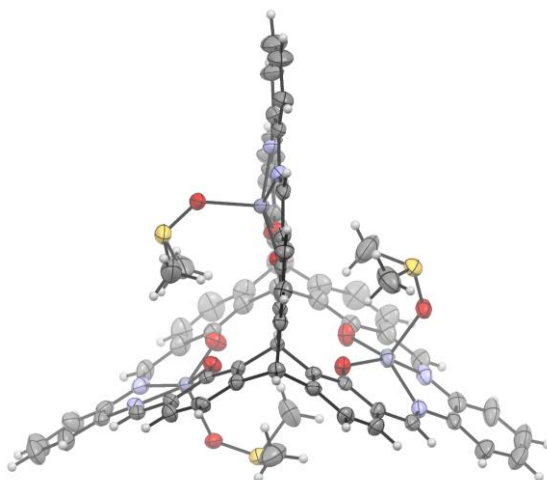
Zur Untersuchung geeignete Kristalle von **200** konnten durch Gasphasendiffusion von Methanol in eine DMSO-Lösung von **200** mit erhalten werden.



Verbindung	200
Summenformel	$C_{64}H_{34}N_6O_6Pd_3$
Molmasse	1302.17
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Z	12
Gitterkonstanten	a = 24.260(3) Å $\alpha = 85.511(4)^\circ$ b = 30.999(4) Å $\beta = 80.280(3)^\circ$ c = 31.041(4) Å $\gamma = 85.352(3)^\circ$
Zellvolumen	22883(5) Å ³
Dichte (berechnet)	1.13 g/cm ³
Absorptionskoeffizient μ	0.74 mm ⁻¹
Kristallform	Nadeln
Kristallgröße	0.160 x 0.060 x 0.050 mm ³
Kristallfarbe	rot
Gemessener Theta-Bereich	0.7 bis 15.9°
Indexgrenzen	$-18 \leq h \leq 18, -23 \leq k \leq 23, -23 \leq l \leq 23$
Gemessene Reflexe	104824
Unabhängige Reflexe	21785 (R(int) = 0.2265)
Beobachtete Reflexe	10666 ($I > 2\sigma(I)$)
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.96 und 0.86
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	21785 / 28440 / 1987
Goodness-of-fit an F ²	0.98
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.073, wR2 = 0.167
Max/min Restelektronendichte	0.68 und -0.77 eÅ ⁻³

Kristallstrukturdaten der Verbindung 201

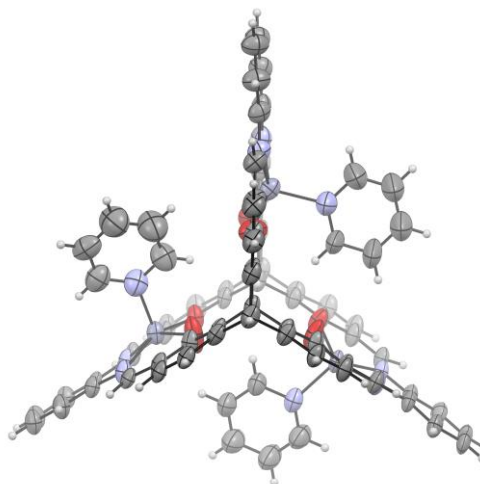
Zur Untersuchung geeignete Kristalle von **201** konnten durch Gasphasendiffusion von Methanol in eine DMSO-Lösung von **201** mit erhalten werden.



Verbindung	201
Summenformel	$C_{64}H_{34}Zn_3N_6O_6 \cdot 3 \text{ DMSO}$
Molmasse	1921.29
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}cH$
Z	12
Gitterkonstanten	a = 19.9544(8) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 19.9544(8) Å $\beta = 90^\circ$ c = 74.155(3) Å $\gamma = 120^\circ$
Zellvolumen	25571(2) Å ³
Dichte (berechnet)	1.50 g/cm ³
Absorptionskoeffizient μ	1.14 mm ⁻¹
Kristallform	Plättchen
Kristallgröße	0.170 x 0.110 x 0.050 mm ³
Kristallfarbe	orange
Gemessener Theta-Bereich	1.3 bis 23.8 °
Indexgrenzen	$-22 \leq h \leq 22$, $-22 \leq k \leq 20$, $-83 \leq l \leq 84$
Gemessene Reflexe	46974
Unabhängige Reflexe	4381 (R(int) = 0.1250)
Beobachtete Reflexe	2952 ($I > 2\sigma(I)$)
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.95 und 0.87
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	4381 / 482 / 420
Goodness-of-fit an F ²	1.07
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.080, wR2 = 0.210
Max/min Restelektronendichte	1.19 und -0.83 eÅ ⁻³

Kristallstrukturdaten der Verbindung 201

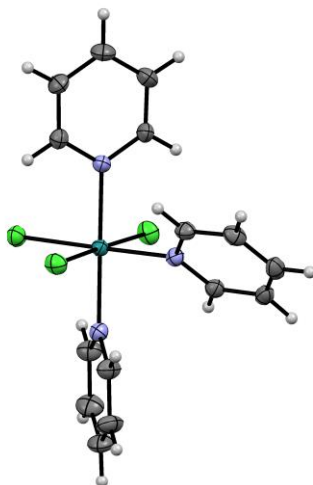
Zur Untersuchung geeignete Kristalle konnten durch Abdampfen einer Pyridin-*d*₅-Lösung von **201** erhalten werden.



Verbindung	201
Summenformel	$C_{64}H_{34}Zn_3N_6O_6 \cdot 3 C_5H_5N$
Molmasse	1677.68
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Z	2
Gitterkonstanten	a = 13.628(2) Å α = 96.889(4)° b = 14.791(2) Å β = 92.989(4)° c = 21.688(3) Å γ = 116.834(3)°
Zellvolumen	3844.9(10) Å ³
Dichte (berechnet)	1.45 g/cm ³
Absorptionskoeffizient μ	1.00 mm ⁻¹
Kristallform	Plättchen
Kristallgröße	0.170 x 0.110 x 0.020 mm ³
Kristallfarbe	orange
Gemessener Theta-Bereich	1.0 bis 21.5°
Indexgrenzen	-14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -22 ≤ l ≤ 22
Gemessene Reflexe	34789
Unabhängige Reflexe	8821 (R(int) = 0.0936)
Beobachtete Reflexe	5313 (I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.97 und 0.80
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	8821 / 2547 / 1194
Goodness-of-fit an F ²	1.03
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.082, wR2 = 0.212
Max/min Restelektronendichte	0.91 und -0.58 eÅ ⁻³

Kristallstrukturdaten der Verbindung 206

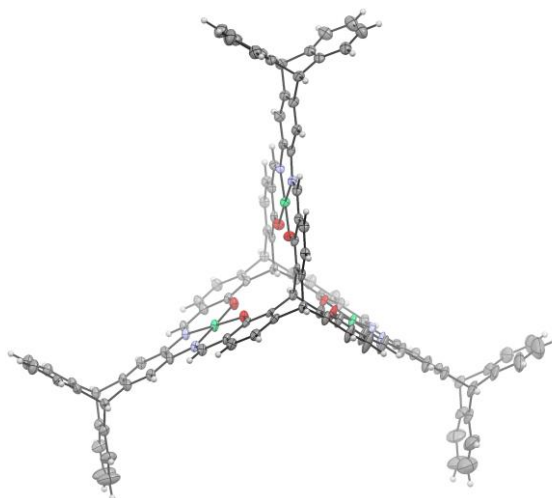
Zur Untersuchung geeignete Kristalle von **206** konnten aus der Rohsubstanz einer Reaktion zum nicht isolierbaren Ruthenium Komplex **206** erhalten werden.



Verbindung	206
Summenformel	$C_{15}H_{15}Cl_3N_3Ru$
Molmasse	444.72
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Z	4
Gitterkonstanten	a = 9.0496(2) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 12.4345(3) Å $\beta = 91.3592(17)^\circ$ c = 15.4501(4) Å $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	1738.07(7) Å ³
Dichte (berechnet)	1.70 g/cm ³
Absorptionskoeffizient μ	1.36 mm ⁻¹
Kristallform	Polyeder
Kristallgröße	0.090 x 0.070 x 0.060 mm ³
Kristallfarbe	orange
Gemessener Theta-Bereich	2.1 bis 31.1°
Indexgrenzen	$-12 \leq h \leq 7, -18 \leq k \leq 18, -22 \leq l \leq 22$
Gemessene Reflexe	16350
Unabhängige Reflexe	5563 (R(int) = 0.0503)
Beobachtete Reflexe	3922 ($I > 2\sigma(I)$)
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.94 und 0.83
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	5563 / 0 / 199
Goodness-of-fit an F ²	1.02
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.040, wR2 = 0.070
Max/min Restelektronendichte	0.60 und -0.67 eÅ ⁻³

Kristallstrukturdaten der Verbindung 214

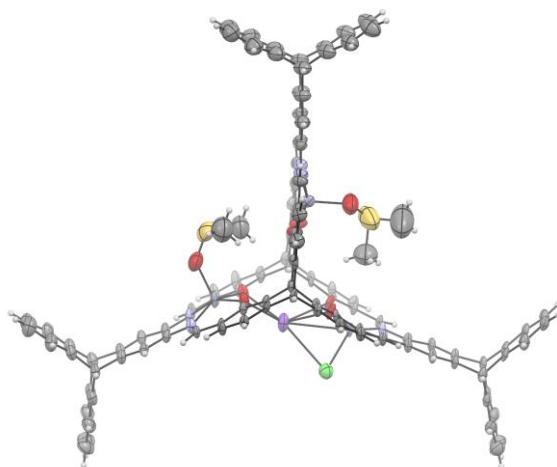
Zur Untersuchung geeignete Kristalle von **214** konnten durch thermisches Umkristallisieren aus DMSO-*d*₆ erhalten werden.



Verbindung	214
Summenformel	C ₁₀₆ H ₅₈ N ₆ Ni ₃ O ₆ · 20 DMSO
Molmasse	3266.26
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Z	2
Gitterkonstanten	a = 17.4064(12) Å α = 91.1493(17)° b = 19.3238(12) Å β = 101.9218(17)° c = 26.8609(18) Å γ = 115.7169(16)°
Zellvolumen	7902.5(9) Å ³
Dichte (berechnet)	1.37 g/cm ³
Absorptionskoeffizient μ	0.69 mm ⁻¹
Kristallform	Polyeder
Kristallgröße	0.250 x 0.180 x 0.160 mm ³
Kristallfarbe	rot
Gemessener Theta-Bereich	0.8 bis 25.1 °
Indexgrenzen	-20 ≤ h ≤ 20, -23 ≤ k ≤ 23, -31 ≤ l ≤ 32
Gemessene Reflexe	75683
Unabhängige Reflexe	28076 (R(int) = 0.0713)
Beobachtete Reflexe	16736 (I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.91 und 0.80
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	28076 / 10632 / 2300
Goodness-of-fit an F ²	1.04
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.111, wR2 = 0.286
Max/min Restelektronendichte	1.53 und -1.38 eÅ ⁻³

Kristallstrukturdaten der Verbindung 217

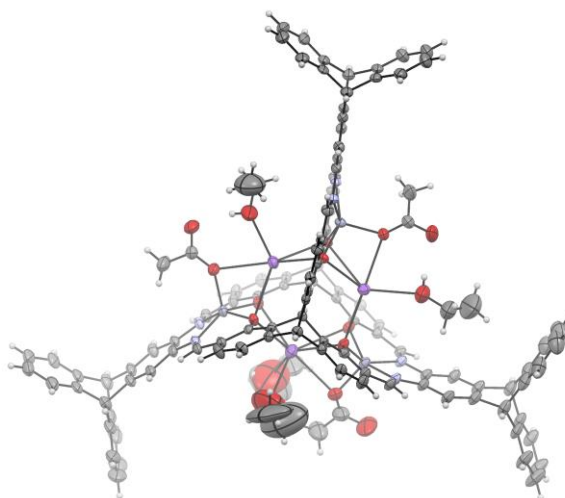
Zur Untersuchung geeignete Kristalle von **217** konnten durch thermisches Umkristallisieren aus DMSO-*d*₆ erhalten werden.



Verbindung	217
Summenformel	C ₁₀₆ H ₅₈ N ₆ Zn ₃ O ₆ · KCl · 2 DMSO
Molmasse	4438.58
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Z	2
Gitterkonstanten	a = 14.9083(16) Å α = 73.925(3)° b = 22.510(3) Å β = 88.558(3)° c = 31.351(3) Å γ = 70.880(3)°
Zellvolumen	9527.0(18) Å ³
Dichte (berechnet)	1.55 g/cm ³
Absorptionskoeffizient μ	0.86 mm ⁻¹
Kristallform	Polyeder
Kristallgröße	0.190 x 0.170 x 0.140 mm ³
Kristallfarbe	orange
Gemessener Theta-Bereich	0.7 bis 21.1°
Indexgrenzen	-15 ≤ h ≤ 15, -22 ≤ k ≤ 22, -31 ≤ l ≤ 31
Gemessene Reflexe	63043
Unabhängige Reflexe	20622 (R(int) = 0.1200)
Beobachtete Reflexe	11543 (I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.90 und 0.72
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	20622 / 4762 / 1217
Goodness-of-fit an F ²	1.08
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.104, wR2 = 0.305
Max/min Restelektronendichte	0.94 und -0.61 eÅ ⁻³

Kristallstrukturdaten der Verbindung 217

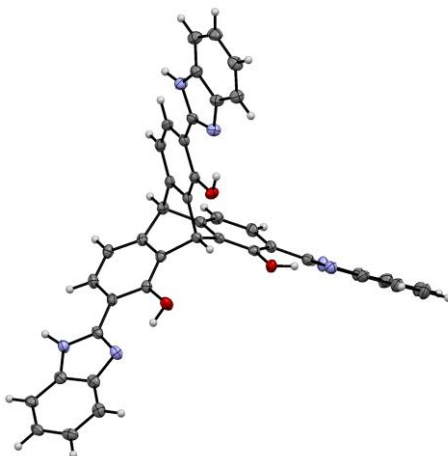
Zur Untersuchung geeignete Kristalle von **217** konnten durch thermisches Umkristallisieren aus DMSO-*d*₆ erhalten werden.



Verbindung	217
Summenformel	$C_{106}H_{58}N_6Zn_3O_6 \cdot 3 KOAc \cdot 4 EtOH$
Molmasse	2186.39
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Z	4
Gitterkonstanten	$a = 14.6253(5)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 31.3794(10)$ Å $\beta = 90.5436(10)^\circ$ $c = 32.3559(11)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$14848.5(9)$ Å ³
Dichte (berechnet)	0.98 g/cm ³
Absorptionskoeffizient μ	0.61 mm ⁻¹
Kristallform	Polyeder
Kristallgröße	$0.170 \times 0.130 \times 0.110$ mm ³
Kristallfarbe	orange
Gemessener Theta-Bereich	0.9 bis 25.0°
Indexgrenzen	$-17 \leq h \leq 17, -36 \leq k \leq 37, -38 \leq l \leq 38$
Gemessene Reflexe	95265
Unabhängige Reflexe	26283 ($R(\text{int}) = 0.0834$)
Beobachtete Reflexe	16270 ($I > 2\sigma(I)$)
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.95 und 0.84
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	26283 / 2076 / 1372
Goodness-of-fit an F^2	1.01
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.058, wR2 = 0.132$
Max/min Restelektronendichte	0.50 und -0.46 eÅ ⁻³

Kristallstrukturdaten der Verbindung 231

Zur Untersuchung geeignete Kristalle von **231** konnten durch Kristallisation aus THF erhalten werden.



Verbindung	231
Summenformel	$C_{41}H_{26}N_6O_3 \cdot 3 \text{ THF}$
Molmasse	866.99
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	1.54178 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$
Z	4
Gitterkonstanten	$a = 13.0804(5) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 22.2175(8) \text{ Å}$ $\beta = 103.647(3)^\circ$ $c = 15.4142(5) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$4353.1(3) \text{ Å}^3$
Dichte (berechnet)	1.323 g/cm^3
Absorptionskoeffizient μ	0.704 mm^{-1}
Kristallform	Plächen
Kristallgröße	$0.120 \times 0.100 \times 0.020 \text{ mm}^3$
Kristallfarbe	farblos
Gemessener Theta-Bereich	3.559 bis 76.279°
Indexgrenzen	$-16 \leq h \leq 16, -27 \leq k \leq 27, -12 \leq l \leq 19$
Gemessene Reflexe	56466
Unabhängige Reflexe	17253 ($R(\text{int}) = 0.0674$)
Beobachtete Reflexe	13945 ($I > 2\sigma(I)$)
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	1.74 und 0.34
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	17253 / 1 / 1219
Goodness-of-fit an F^2	1.08
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.052, wR2 = 0.119$
Max/min Restelektronendichte	0.64 und -0.31 eÅ^{-3}

4. Gassorptionsdaten

Die folgenden Tabellen listen die Affinitätskonstanten K (in 1/bar), Maximalbeladungen q_{\max} (in mmol/g), Tóth-Exponenten t (dimensionslos), Bestimmtheitsmaße R^2 , sowie Henrykonstanten K_H der MaSOFs auf. Die Werte wurden über die Anpassung der nicht-linearen Tóthisotherme an die jeweiligen experimentellen Isothermen mittels der Software „DynaSym“ (Quantachrome, Version 1.1.0.6, 2016) bestimmt und dienen als Grundlage für die IAST-Berechnungen.

Tabelle 23: Parameter der Anpassungen nicht-linearer Tóth-Isothermen an die experimentellen Daten von Gassorptionsmessungen der MaSOF-Materialien, sowie deren Bestimmtheitsmaße und entsprechende Henry-Konstanten.

Vbg.	T [K]	Gas	Affinitätskonstante [1/bar]	Maximalbeladung [mmol/g]	Tóth- Exponent	R^2	K_H [mmol/g/bar]
228c*	273	CO ₂	11.894586	8.785546	0.298	0.999881	104.5004
		CH ₄	0.677977	3.373243	0.5871	0.999965	2.3021
		N ₂	0.259358	1.302437	1.4013	0.999904	0.3378
228c*	298	CO ₂	1.6256	13.830311	0.287	0.999622	22.4826
		CH ₄	0.518273	1.195555	1.0475	0.999639	0.6196
		N ₂	-	-	-	-	-
228c* gewaschen	273	CO ₂	7.318353	9.215986	0.3194	0.99986	67.4458
		CH ₄	0.637755	4.257293	0.5462	0.999935	2.7378
		N ₂	0.272819	1.398569	1.5432	0.999944	0.3816
228c* gewaschen	298	CO ₂	6.24785	14.307937	0.2819	0.999902	89.3938
		CH ₄	0.504661	1.648434	0.8626	0.999852	0.8319
		N ₂	0.428153	0.988955	2.9998	0.997421	0.4234
229c*	273	CO ₂	5.803356	13.538098	0.2974	0.999884	78.5664
		CH ₄	0.528686	4.463951	0.6022	0.999932	2.3600
		N ₂	0.208336	1.903023	1.2413	0.999939	0.3965
229c* gewaschen	273	CO ₂	6.247850	14.307937	0.2819	0.999635	88.3938
		CH ₄	0.45016	5.528992	0.5661	0.999889	2.2393
		N ₂	0.428153	0.988955	2.998	0.999742	0.4234
232	273	CO ₂	4.397078	12.234204	0.3591	0.999982	53.7947
		CH ₄	0.515373	5.325405	0.5783	0.999982	2.7446
		N ₂	0.206715	1.929775	1.288	0.999929	0.3989
232	298	CO ₂	0.788997	20.241438	0.3343	0.99983	15.9704
		CH ₄	0.438795	1.96718	1.0798	0.99978	0.8632
		N ₂	-	-	-	-	-
232 gewaschen	273	CO ₂	2.228986	32.315430	0.3092	0.999902	72.0306
		CH ₄	0.375566	10.625260	0.5819	0.999965	3.39905
		N ₂	0.399341	1.974562	2.2385	0.999929	0.78852
232 gewaschen	298	CO ₂	0.636692	16.636987	0.3967	0.999826	10.5926
		CH ₄	0.456590	2.042699	1.1660	0.999854	0.9329
		N ₂	-	-	-	-	-

Tabelle 24: Parameter der Anpassungen nicht-linearer Tóth-Isothermen an die experimentellen Daten von Gassorptionsmessungen der MaSOF-Materialien, sowie deren Bestimmtheitsmaße und entsprechende Henry-Konstanten (Fortsetzung).

Vbg.	T [K]	Gas	Affinitätskonstante [1/bar]	Maximalbeladung [mmol/g]	Tóthexponent	R ²	K _H [mmol/g/bar]
233	273	CO ₂	CO ₂	10.060598	6.328802	0.3246	0.999906
		CH ₄	CH ₄	0.495344	2.882494	0.6347	0.999832
		N ₂	N ₂	0.399234	0.640838	2.0959	0.99858
233 gewaschen	273	CO ₂	5.408465	57.80052	0.1884	0.999115	312.6120
		CH ₄	0.271048	11.008652	0.4879	0.999763	2.9839
		N ₂	0.755522	0.822405	10.7877	0.999788	0.6213
234	273	CO ₂	6.446298	16.639434	0.2682	0.999115	107.2628
		CH ₄	0.424402	5.242511	0.5791	0.999763	2.2249
		N ₂	0.450155	0.880287	2.5305	0.999788	0.3963
234 gewaschen	273	CO ₂	38.365686	38.365686	0.2002	0.999267	260.0832
		CH ₄	0.299763	8.784911	0.5105	0.999883	2.6334
		N ₂	0.221641	2.650139	1.5054	0.999842	0.5874

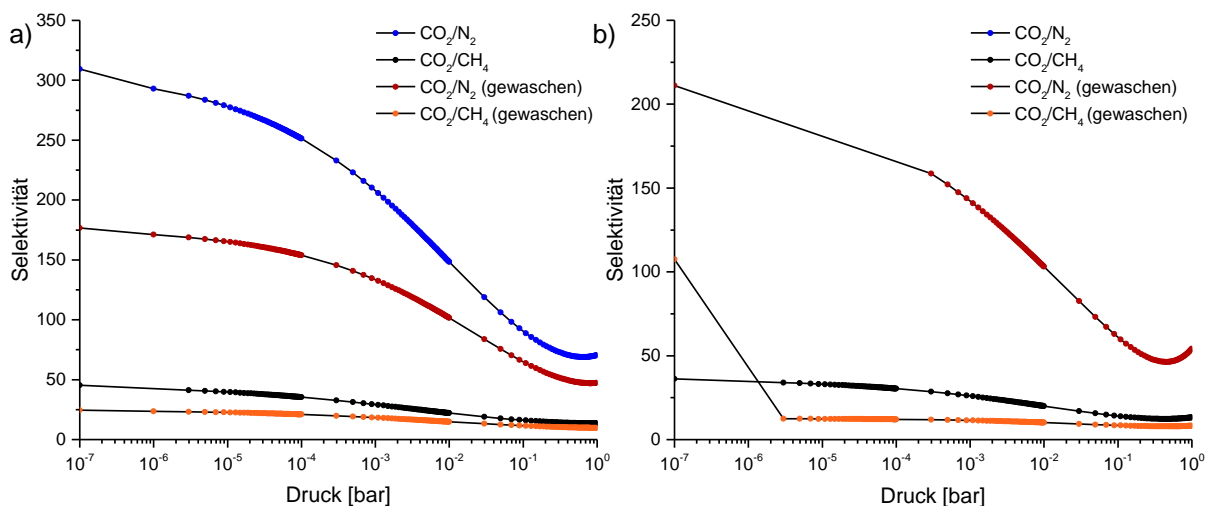


Abbildung 171: Druckabhängigkeit der IAST-Selektivitäten des Nickel-MaSOFs 228c* bei 273 K (a) und 298 K (b).

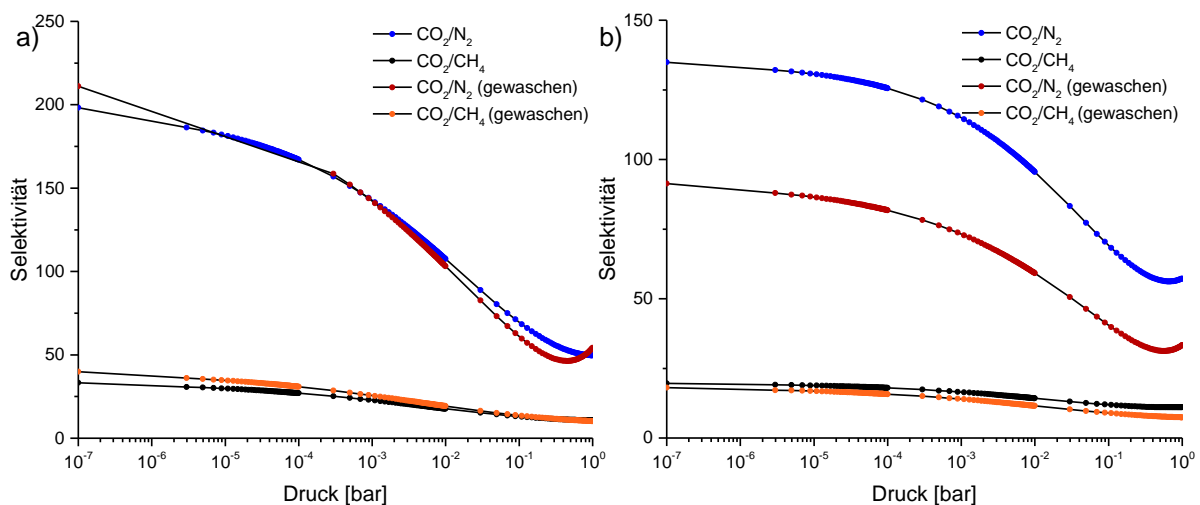


Abbildung 172: Druckabhängigkeit der IAST-Selektivitäten des Zink-MaSOFs 229c* (a) und des Kupfer-MaSOFs 232 (b) bei 273 K.

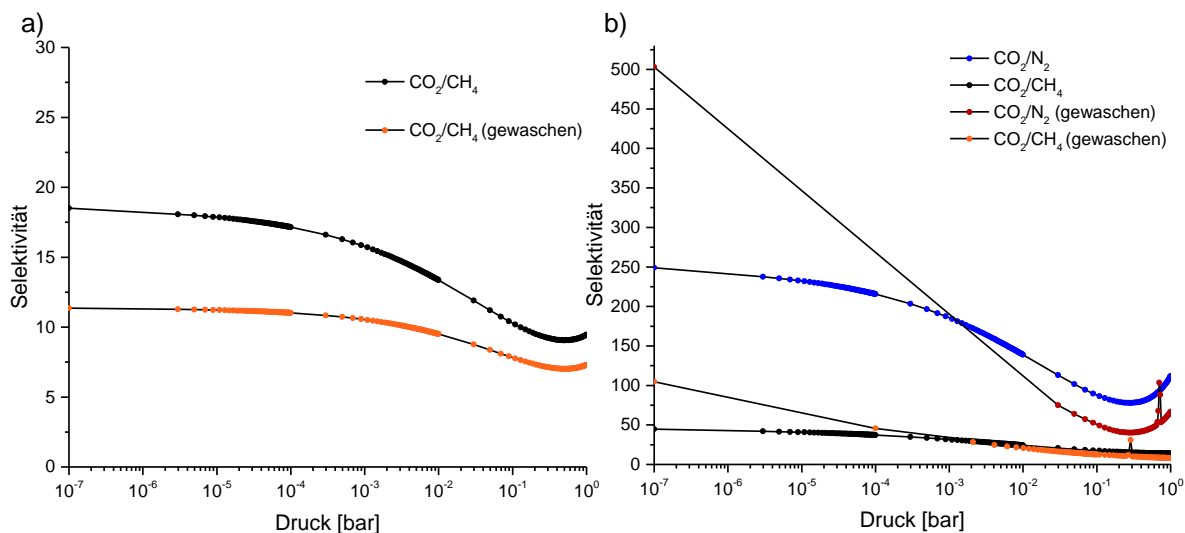


Abbildung 173: Druckabhängigkeit der IAST-Selektivitäten des Kupfer -MaSOFs **232** bei 298 K (a) und des Palladium MaSOFs **233** (b) bei 273 K.

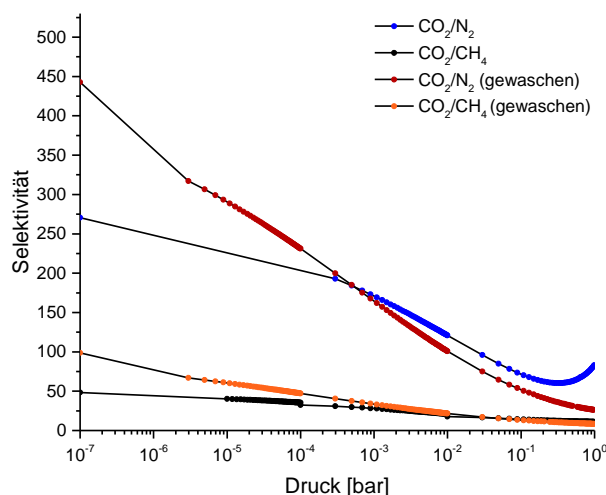


Abbildung 174: Druckabhängigkeit der IAST-Selektivitäten des Cobalt-MaSOFs **232** bei 273 K.

Tabelle 25: Virial-Koeffizienten und Bestimmtheitsmaße der zur Berechnung der isosterischen Adsorptionswärmen Q_{st} herangezogenen Anpassungsfunktionen..

Vbg.	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	b_0	b_1	R^2
228c*	-4282.55749	1039.3523	-265.03002	98.30296	-14.67857	18.6162	-1.62008	0.99998
228c*-g.	-3465.98126	808.02414	-238.19226	92.64836	-14.0829	15.90364	-1.06523	0.99998
229c*	-3726.65997	700.64308	-159.94473	42.92982	-4.39974	16.52586	-0.98782	0.99997
229c*-g.	-3232.43266	714.34005	-150.01624	49.7028	-7.08747	15.0515	-1.06098	0.99997
232	-3799.35557	674.27384	-159.08849	43.55569	-4.43033	17.00142	-1.01072	0.99994
232-g.	-3920.9914	395.44067	-44.63434	7.36678	-0.49291	17.43199	-0.69141	0.99998
233	-4056.67904	1259.57093	-493.93291	247.50274	-46.75905	18.06752	-1.83244	0.99997
233-g.	-2796.39252	644.51326	-47.0453	5.29024	-0.80623	13.35609	-1.17399	0.99994
234	-4421.91048	1038.04345	-192.04234	59.27973	-7.47414	19.25464	-2.04149	0.99998
234-g.	-3124.73548	783.69881	-96.4308	22.41528	-3.19663	14.55019	-1.39597	0.99997

Die gewaschenen Proben sind mit „g.“ markiert.

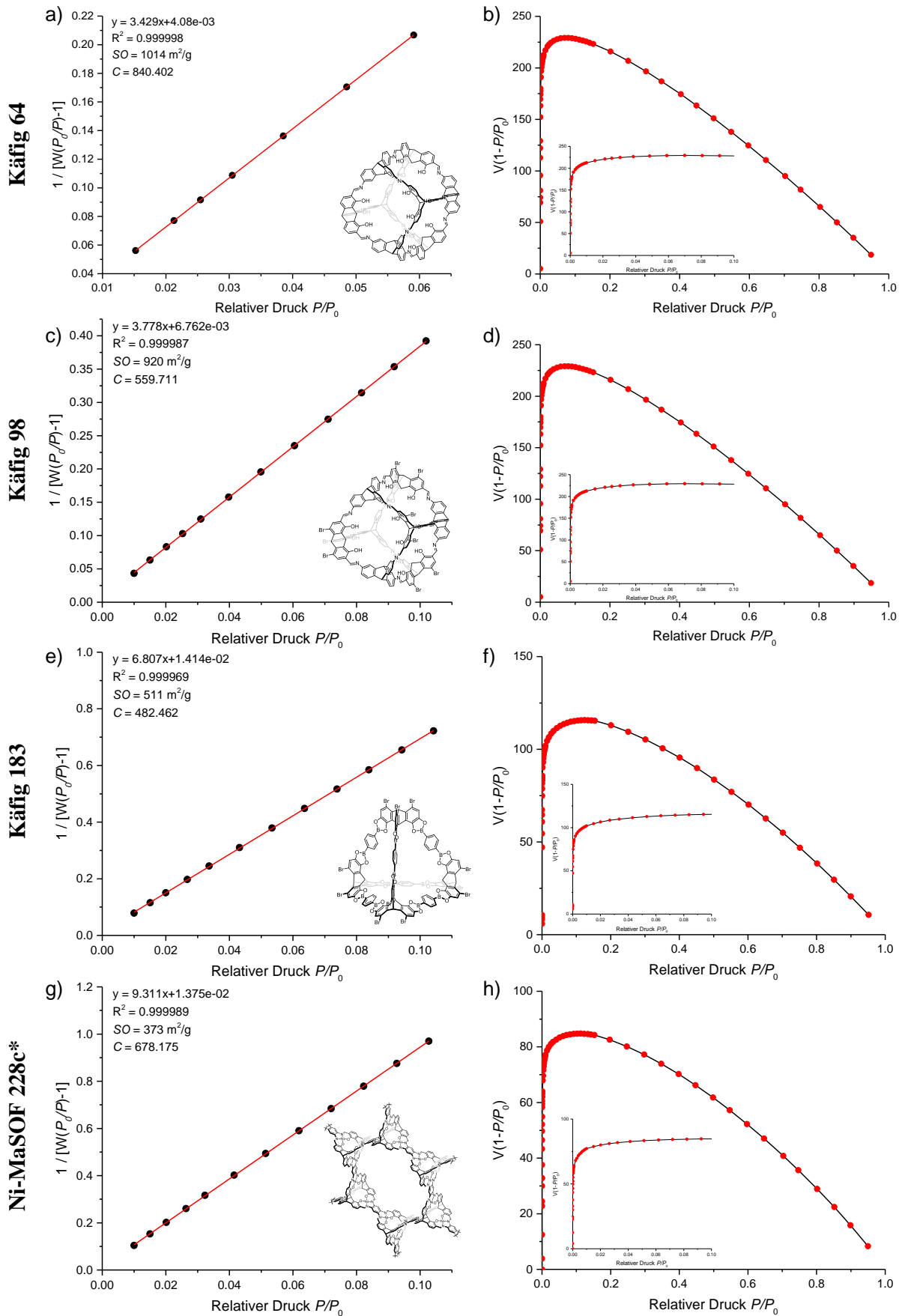


Abbildung 175: BET-(links) und Rouquerol-Darstellungen (rechts) der in dieser Arbeit diskutierten porösen Materialien mit spezifischen Oberflächen größer $100 \text{ m}^2/\text{g}$.

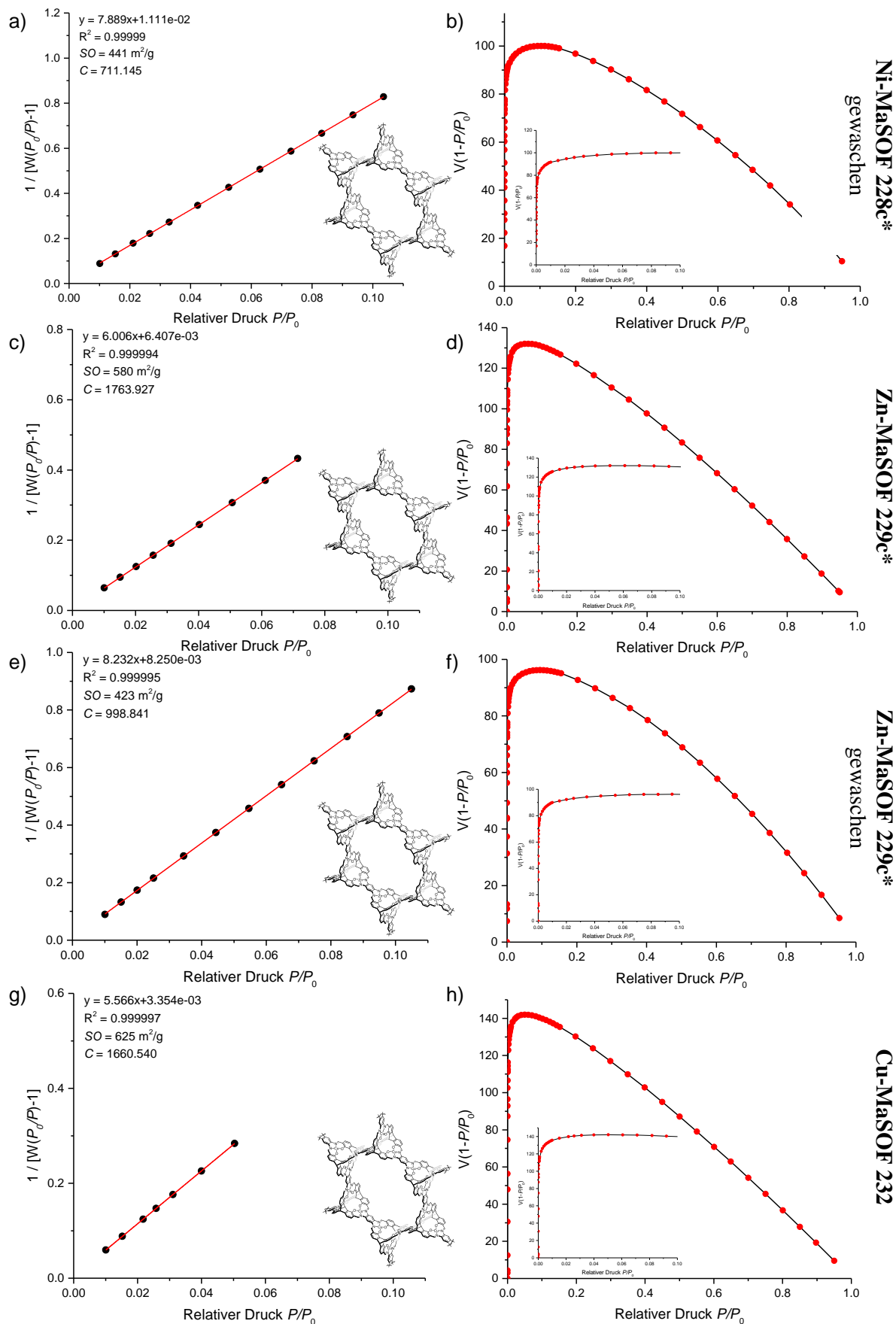


Abbildung 176: BET-(links) und Rouquerol-Darstellungen (rechts) der in dieser Arbeit diskutierten porösen Materialien mit spezifischen Oberflächen größer $100 \text{ m}^2/\text{g}$ (Fortsetzung).

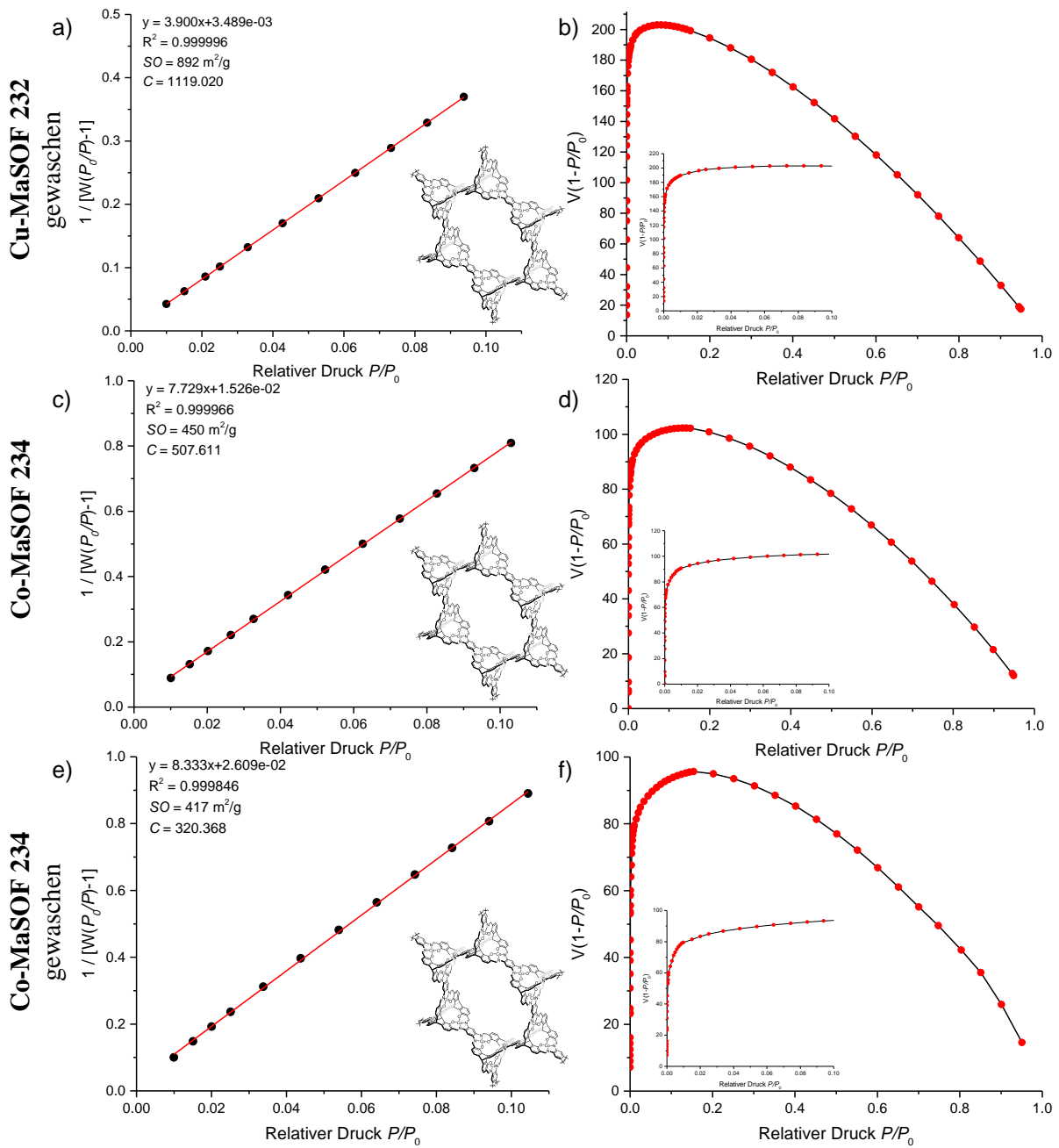


Abbildung 177: BET-(links) und Rouquerol-Darstellungen (rechts) der in dieser Arbeit diskutierten porösen Materialien mit spezifischen Oberflächen größer $100 \text{ m}^2/\text{g}$ (Fortsetzung).

5. Röntgen-Pulverdiffraktogramme

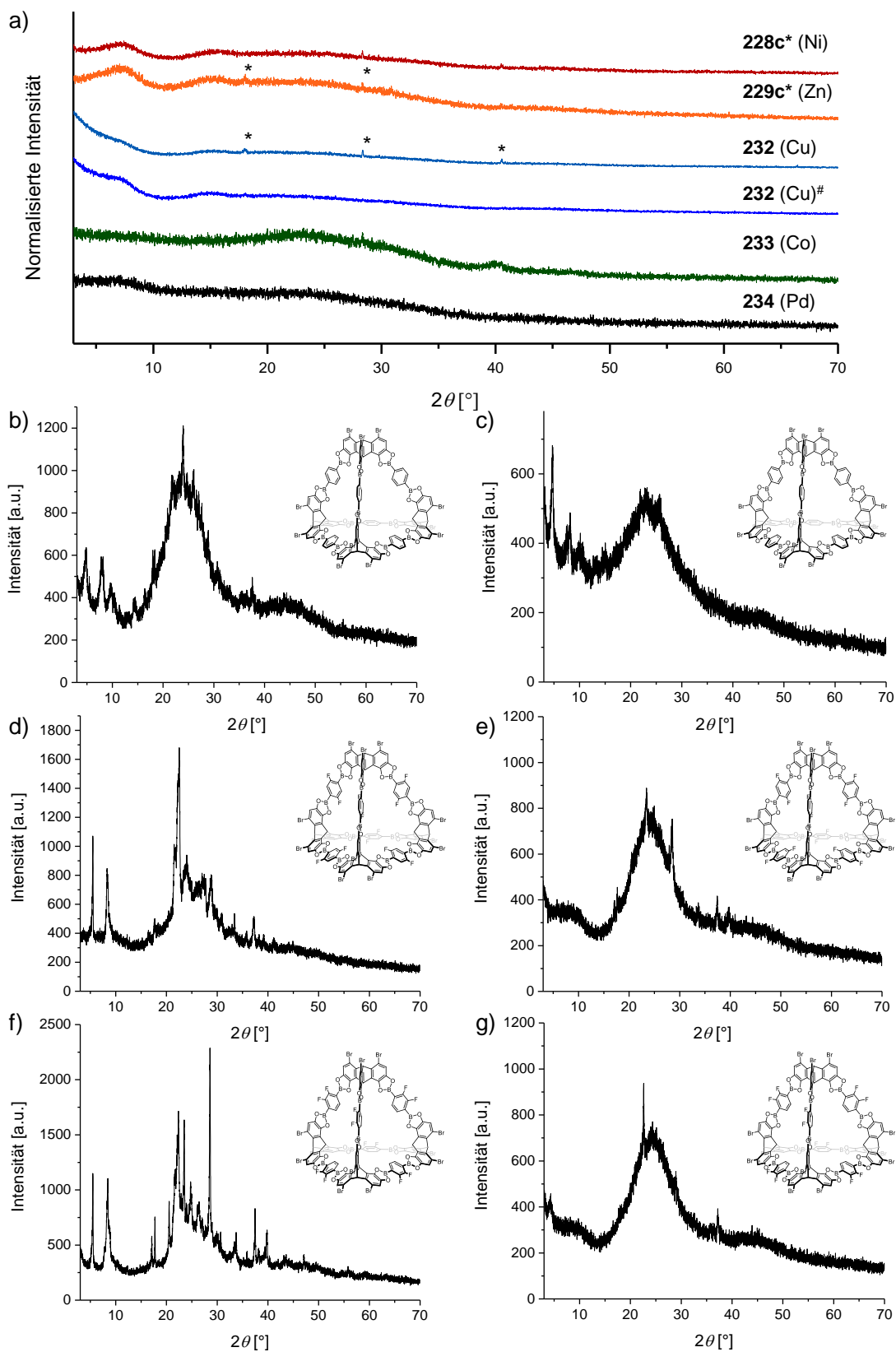


Abbildung 178: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der MaSOF-Materialien (a), sowie der Käfigverbindungen **183-185** nach Behandlung gemäß Methode I (links) bzw. Methode II (rechts). Das Sternchen-Symbol in Abbildung a markiert KCl und die Raute eine gewaschene Probe.

6. Thermogravimetrische Analysen

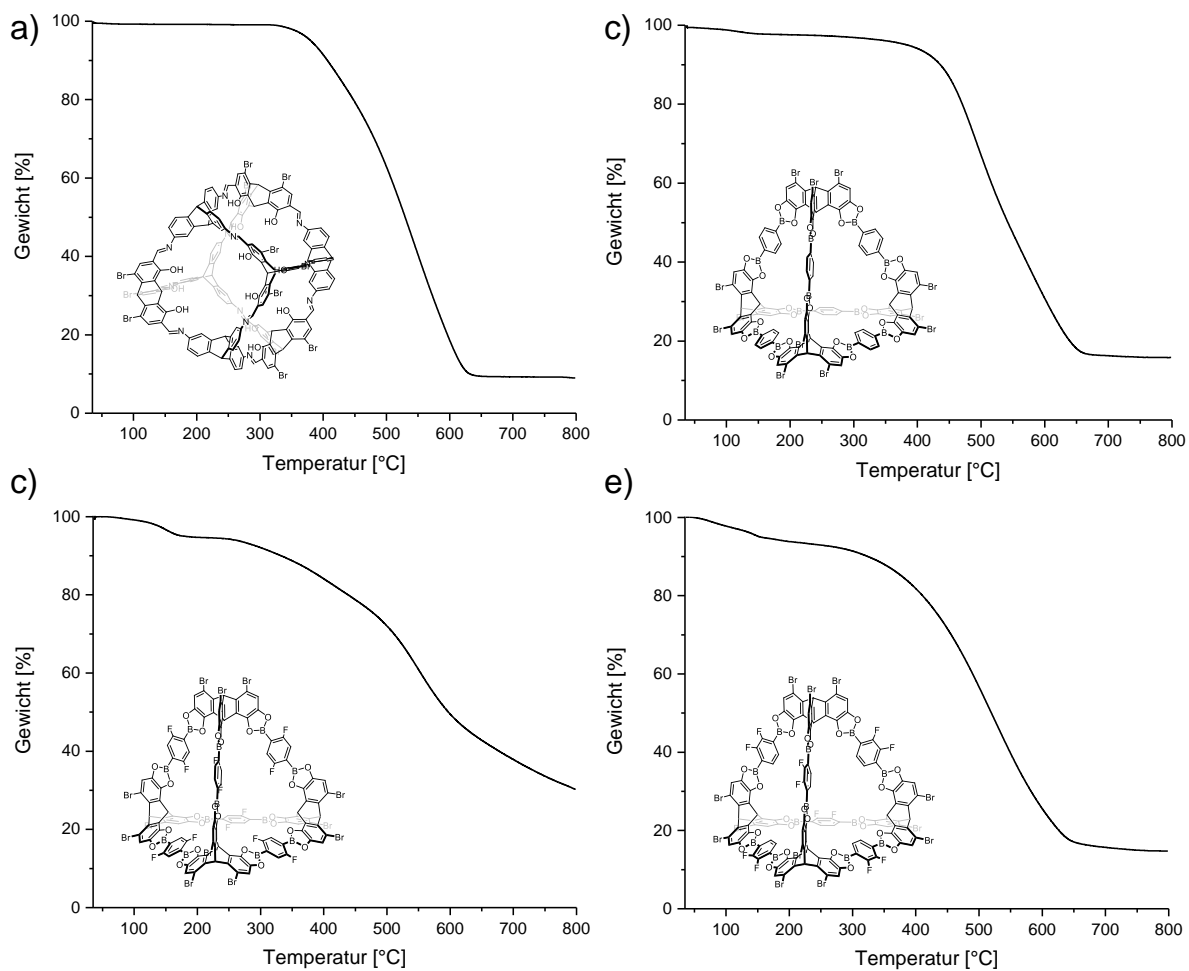


Abbildung 179: Thermogravimetrische Analysen (TGA) der Käfigverbindungen **98** (a), **183** (b), **184** (c), sowie **185** (d) gemessen bei 10 K/min unter Stickstoff mit einer Flussrate von 20 mL/min

7. Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
µm	Mikrometer
Å	Ångström
Abs	Absorption
Ac	Acetyl
AM1	Austin Model 1
Äq.	Äquivalente
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (<i>engl. attenuated total reflection</i>)
b	breit (<i>engl.: broad</i>)
BET	Modell nach Brunauer, Emmett und Teller
BHT	Butylhydroxytoluol
BJH	Modell nach Barrett, Joyner und Halenda
BODIPY	<i>boron-dipyrromethene</i>
BTC	1,3,5-Benzoltricarboxylat
BTT	1,3,5-Benzenetristetrazolat
bzw.	beziehungsweise
Calcd.	berechnet (<i>engl.: calculated</i>)
CC	kovalente Käfigverbindung (<i>engl.: covalent cage</i>)
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
cm ⁻¹	reziproke Zentimeter
CMP	konjugiertes mikroporöses Netzwerk (<i>engl.: conjugated microporous framework</i>)
COF	kovalent-organische Netzwerkverbindung (<i>engl.: covalent organic framework</i>)
CP-MAS	kreuzpolarisierte Drehung im magischen Winkel (<i>engl.: cross polarized magic angle spinning</i>)
CPO	<i>Coordination Polymer of Oslo</i>
CSD	Cambridge-Struktur-Datenbank
d	Distanz
d	Tag (<i>engl.: day</i>)
DART	<i>Direct analysis in real time</i>
dba	Dibenzylidenaceton
DCC	dynamisch kovalente oder dynamisch kombinatorische Chemie (<i>engl.: dynamic covalent chemistry</i> oder <i>dynamic combinatorial chemistry</i>)
DCTB	<i>trans-2-[3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malononitril</i>
dd	Dublett vom Dublett
ddd	Dublett vom Dublett vom Dublett
dec.	Zersetzung (<i>engl.: decomposition</i>)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMAc	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DME	Dimethoxyethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dobdc	2,5-Dioxido-1,4-Benzoldicarboxylat
DOM	gerichtete <i>ortho</i> -Metallierung (<i>engl.: directed ortho metallation</i>)

DOSY	<i>diffusion-ordered spectroscopy</i>
EI	Elektronenstoßionization
Em	Emission
engl.	englisch
eq.	Äquivalente (engl.: <i>equivalents</i>)
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	und andere (lat.: <i>et alii</i>)
EtOAc	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
eV	Elektronenvolt
Ex	Anregung (engl.: <i>excitation</i>)
FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking</i>
FCTF	fluoriertes kovalentes Triazin Netzwerk (engl.: <i>fluorinated covalent triazine framework</i>)
FD	<i>field desorption</i>
g	Gramm
GAI	generalisierte Adsorptionsisothermengleichung
GBL	γ -Butyrolacton
Gew.-%	Gewichtsprozent
Gl.	Gleichung
GP	Allgemeine Versuchsvorschrift (engl.: <i>general procedure</i>)
h	Stunde
HKUST	<i>Hong Kong University of Science and Technology</i>
HMDS	1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan
HMTA	Hexamethylentetraamin
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (engl.: <i>highest occupied molecular orbital</i>)
HP-DEC	<i>high performance decoupling</i>
HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i>
HRMS	hochaufgelöste Massenspektrometrie (engl.: <i>high resolution mass spectrometry</i>)
Hz	Hertz
IAST	<i>ideal adsorbed solution theory</i>
IMFV	internes molekulares freies Volumen
iPr	<i>iso</i> -Propyl
IR	<i>isorecticular</i>
IR	Infrarot
IUPAC	Internationale Union für reine und angewandte Chemie (engl.: <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
IZA	Internationalen Zeolith-Vereinigung (engl.: <i>International Zeolite Association</i>)
JLU	Jilin Universität
K	Kelvin
kg	kilogramm
kHz	Kilohertz
kJ	Kilojoule
KO	<i>Knock Out</i>

konz.	konzentriert
KPG	Kerngezogenes Präzisions-Glasgerät
LDA	Lithiumdiisopropylamid
Lit.:	Literatur
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl.: <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
LYP	Lee, Yang, Parr
m	Meter
M	molar
m	Multipllett
m	mittel (engl.: <i>medium</i>)
MALDI	Matrix-assistierte Laser-Desorptions-Ionisierung
MaSOF	<i>metal-assisted salphen organic framework</i>
max	maximal
mbar	Millibar
MC	Monte Carlo
MC	Mechanochrom
MCM	<i>Mobil Crystalline Materials</i>
MD	Moleküldynamik
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MFI	<i>ZSM-Five</i>
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
MIL	<i>Matériaux de l'Institut Lavoisier</i>
min	minimal
mL	Milliliter
MLCT	<i>metal to ligand charge transfer.</i>
MM2	<i>Molecular Mechanics 2</i>
MOF	Metall-organischen Netzwerkverbindung (engl.: <i>metal organic framework</i>)
MOP	Metall-organischen Polyeder
mPa	Megapascal
MS	Massenspektrometrie
ms	Millisekunde
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
<i>n</i> BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NLDFT	nicht lokale Dichtefunktionaltheorie
nm	Nanometer
NMR	nuklearmagnetische Resonanz
NOTT	<i>University of Nottingham</i>
NPN	Nitroso Polymernetzwerk (engl.: <i>nitroso polymer network</i>)
ns	Nanosekunden
NU	<i>North-Western-University</i>
o. Ä.	oder Ähnliches
<i>o</i> DCB	ortho-Dichlorbenzol
OLED	organischen Licht-emittierenden Dioden

OMIM	organische Moleküle mit intrinsischer Mikroporosität
ORTEP	<i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot</i>
PAF	poröses aromatisches Netzwerk (engl.: <i>porous aromatic framework</i>)
PCN	poröses Koordinationsnetzwerk (engl.: <i>porous coordination network</i>)
Ph	Phenyl
PhMe	Toluol
PIM	Polymere intrinsischer Mikroporosität (engl.: <i>polymers of intrinsic microporosity</i>)
pin	Pinakol
PM6	parametrisiertes Model 6
PNC	nanoporöse Phtalocyanin-Kristalle (engl.: <i>phtalocyanine nanoporous crystals</i>)
ppm	Teilchen pro einer Million (engl.: <i>parts per million</i>)
PPN	poröse Polymernetzwerke (engl.: <i>porous polymer networks</i>)
PSA	Druckwechsel-Adsorption (engl.: <i>pressure swing adsorption</i>)
PXRD	pulverdiffraktometrische Untersuchungen (engl.: <i>powder X-ray diffraction</i>)
Pyr	Pyridin
QSDFT	<i>quenched solid density functional theory</i>
Q_{st}	isosterische Adsorptionswärme
quant.	quantitativ
r	Radius
Ref.	Referenz
REM	Rasterelektronenmikroskopie
R_f	Retentionsfaktor
RP	Umkehrphase (engl.: <i>reversed phase</i>)
rpm	Umdrehungen pro Minute (engl. <i>rounds per minute</i>)
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde
s	Singulett
S	Oberfläche (engl.: <i>surface</i>)
s	stark (engl.: <i>strong</i>)
S	Selektivität
Sat.	saturated
SBA	<i>Santa Barbara Amorphous</i>
S_{EAr}	elektrophile aromatische Substitution
SEC	Größenausschlusschromatographie (engl.: <i>size Eexclusion chromatography</i>)
SIFSIX	SiF_6^{2-} -Anion
SO	spezifische Oberfläche
sog.	sogenannt
SR	Versuchsreihe (engl.: <i>screening reactions</i>)
SSA	spezifische Oberfläche (engl.: <i>specific surface area</i>)
t	Zeit (engl.: <i>time</i>)
T	Temperaturen
t	statistische Dicke (engl.: <i>thickness</i>)
t	Triplet

'Bu	<i>tertiär</i> -Butyl
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
<i>tert/t</i>	<i>tertiär</i>
Tf	Triflat
TFA	Trifluoressigsäure
TGA	Thermogravimetrische Analysen
THF	Tetrahydrofuran
TLC	Dünnschichtchromatographie (engl.: <i>thin layer chromatography</i>)
TMEDA	<i>N, N, N', N'</i> -Tetramethylethylendiamin
TMS	Trimethylsilyl
TOF	Flugzeit (engl.: <i>time of flight</i>)
TPP	Tris-(<i>o</i> -phenylendioxy)cyclophosphazen
trig	trigonal
TSA	Temperaturwechsel-Adsorption (engl.: <i>temperature swing adsorption</i>)
TTBI	Triptycentrisbenzimidazol
UMCM	<i>University of Michigan Crystalline Material</i>
UPLC	<i>Ultra high performance liquid chromatography</i>
UV	ultraviolett
V	Volt
V	Volumen
vgl.	vergleiche
Vis	sichtbar (engl.: <i>visible</i>)
Vol.-%	Volumenprozent
VSA	<i>vacuum swing adsorption</i>
w	schwach (engl.: <i>weak</i>)
XPS	Röntgenelektronenmikroskopie (engl.: <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
z.B.	zum Beispiel
ZIF	zeolithischen Imidazol-Netzwerke (engl.: <i>zeolitic imidazolate frameworks</i>)
ZSM	<i>Zelite Socony Mobil</i>

Danksagung

Allen Personen, die mich in meiner Doktorarbeit unterstützt haben, danke ich von ganzem Herzen.

Ich danke meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Michael Mastalerz für das herausfordernde und spannende Thema meiner Doktorarbeit, welches mich seit Tag eins und noch bis heute fesselt. Des Weiteren danke ich ihm für die zahlreichen hilfreichen Gespräche in denen er mir stets mit Erfahrung und Rat weiterhalf. Zudem danke ich ihm für das Vertrauen, welches er mir durch die Auftragung verschiedenster Herausforderungen erwies.

Der Studienstiftung des deutschen Volkes gebührt mein Dank für die dreijährige finanzielle Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. Uwe H. F. Bunz danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats sowie dafür, dass er mich seit meinem ersten Tag in Heidelberg wie einen der Seinen behandelt hat.

Ich bedanke mich beim gesamten Arbeitskreis Mastalerz; allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern, die mir ein äußerst angenehmes Arbeitsumfeld ermöglichten und mich auch in den stressigsten Situationen ertragen konnten. Hier möchte ich besonders Kevin Baumgärtner, Bernd Kohl, Dennis Reinhard und Pierre-Emmanuel Francis Georges Thierry Frankreich Alexandre danken, welche sich zu weit mehr als „nur“ Kollegen entwickelten.

Zu größtem Dank bin ich unseren ehemaligen Post-Docs Dr. Gang Zhang und Dr. Daniel Beaudoin verpflichtet, von denen ich sehr viel lernen durfte.

Ein besonderer Dank gilt „meinen“ Studenten, die ich über die Jahre betreuen durfte: Lucas Ueberricke, Rebecca Schäfer, Daniel Nikitka, Phillipe Wagner, Thines Kanagasundaram, Dorothee Schindler, Nicolas Regenauer, Martin Reinschmidt, Dennis Popp und Robin Troiville, in deren Betreuung ich nicht nur Wissen vermitteln konnte, sondern auch selbst enorm viel gelernt habe.

Dem Arbeitskreis Bunz danke ich dafür, dass sie mir stets das Gefühl gegeben haben, als wäre ich einer von ihnen; sei es durch die Bereitstellung von Laborgeräten, Schlüsseln, chemischen Diskussionen oder privaten Gesprächen. Hier möchte ich besonders Andrea Uptmoor und Jan Freundenberg nennen, denen ich für mehr danke als „nur“ der chemischen Zusammenarbeit.

Ich danke meinen Koooperationspartnerinnen Dr. Wen-Shan Zhang und JProf. Dr. Yana Yaynzof für die gute Zusammenarbeit, dem Zugang zu SEM- und XPS-Methoden und den anregenden Gesprächen über meine Forschung.

Mein Dank gilt im besonderen Maße den guten Seelen unserer Abteilung, Eva-Maria Waldherr, Ute Gärtner und Irene Gruber ohne die wir Doktoranden mehr als einmal sehr aufgeschmissen gewesen wären.

Ich danke ebenfalls den Angestellten des Organisch-Chemischen Instituts, mir so oft mit Rat und Tat geholfen haben. Hier sind besonders Dr. Frank Rominger, Sonja Pfrommer und Sarah Götz (Kristallstrukturanalyse), Dr. Jürgen Gross und Mitarbeiter (Massenspektrometrie), Dr. Jürgen Graf

und Mitarbeiter (NMR-Spektroskopie) zu nennen. Auch den Mitarbeitern der Elementaranalyse sowie den Feinmechanikern, Elektrikern, Schlossern und Installateuren (besonders German und Frank) sowie Peter Helm und Kurt Maurer danke ich herzlich.

Weltmeisterin Sonja Pfrommer danke ich zudem für das Lösen von nicht wenigen Alltagsproblemen.

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut danke ich allen Kollegen für die freundliche Unterstützung und hierbei besonders Hendrik Herrmann sowie Anna Widera aus dem Arbeitskreis Himmel für unzählige PXRD-Aufnahmen.

Ich danke Dr. Carsten Blum, Dr. Martin Wickenheisser sowie Dr. Andreas Möller aus dem Hause Quantachrome für die gute Zusammenarbeit und die Hilfestellungen bezüglich der Gassorptionsanalytik.

Für das Korrekturlesen meiner Arbeit danke ich Andrea Uptmoor, Mercedes Schmidt, Dr. Jan Freudenberg, Dennis Reinhard und Kevin Baumgärtner, die sich mit den Folgen meiner schwäbischen Herkunft herumärgern durften (mussten).

Ich möchte mich auch vielfach bei Herrn Prof. Dr. Hans-Ullrich Siehl bedanken, der mein Chemiestudium an der Universität Ulm wie kein Zweiter prägte und in mir die Leidenschaft für die organische Chemie entfacht hat.

Ich danke meinen Freunden, ohne die ich all das nie geschafft hätte: Anna, Corinna, Jakob, Andi, Moritz, Reto, Marian, Perry, der Kashizzle Crew, den ganzen Ulmern, Merci, Anne, Carina, meinen Berg-liebenden Freunden (besonders Gunda für das ständige Asyl in IBK), meiner Boulder-Crew; welche mir alle auch in den stressigsten Zeiten zur Seite standen und mir immer wieder aufs Neue klarmachten, dass alles Chemie ist, Chemie aber nicht alles...

Ich danke meiner Freundin Kira von ganzem Herzen für alles, was sie in mein Leben gebracht hat und dafür, dass sie mich gleichzeitig beruhigt sowie im selben Moment anspricht wie es noch nie jemand zuvor geschafft hat.

Zu guter Letzt gehört mein größter Dank meiner Familie. Meinen Eltern für die Unterstützung, den Rückhalt und das Vertrauen, dass ich meinen Weg gehen werde. Zudem dafür, dass sie alles daran gesetzt haben, dass ich schaffe was ich schaffen will.

Besonders danke ich meinem größten Vorbild; meinem Bruder Heiko. Auch wenn er irgendwie Jurist geworden ist, wollte ich schon als kleines Kind immer nur das tun, was mein großer Bruder tat. Sein eigentlicher Berufswunsch – Chemiker zu werden – verankerte sich wohl tiefer in meinem damals 7-jährigen Unterbewusstsein, als es sich irgendjemand hätte träumen lassen. Zudem danke ich Tania und Fynn, dass sie immer für ihn da sind (und für mich).

**Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der Universität Heidelberg**

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema
„1,8,13-Trisubstituierte Triptycene als molekulare Bausteine für poröse Materialien“
handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.
2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.
3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.
5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

Ort und Datum

Unterschrift