

**Von Triptycen-basierten polycyclischen  
Kohlenwasserstoffen und porösen  
Metall-assistierten Salphen-organischen  
Komplexen und Materialien**

**Dennis Reinhard**

**Dissertation**

Heidelberg

2020



# Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von  
Dipl.-Chem. Dennis Reinhard  
aus Weinheim

Mai 2020

Tag der mündlichen Prüfung: 26.06.2020



**Von Triptycen-basierten polycyclischen  
Kohlenwasserstoffen und porösen Metall-  
assistierten Salphen-organischen  
Komplexen und Materialien**

Gutachter: Prof. Dr. Michael Mastalerz  
Prof. Dr. Milan Kivala



Die praktischen Arbeiten zu dieser Dissertationsschrift wurden im Zeitraum von März 2014 bis Juli 2018 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Michael Mastalerz am Organisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt. Die schriftliche Abhandlung wurde bis Mai 2020 angefertigt.

**Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:**

D. Reinhard, F. Rominger, M. Mastalerz, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 9342-9348: „**Synthesis of Triphenylene-Based Triptycenes via Suzuki-Miyaura Cross-Coupling and Subsequent Scholl Reaction**“

D. Reinhard, W.-S. Zhang, Y. Vaynzof, F. Rominger, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 2781-2790: „**Triptycene-Based Porous Metal-Assisted Salphen Organic Frameworks: Influence of the Metal Ions on Formation and Gas Sorption**“

D. Reinhard, W.-S. Zhang, F. Rominger, R. Curticean, I. Wacker, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 11433-11437: „**Discrete Triptycene-based Hexakis-(metalsalphenes) - Extrinsic Soluble Porous Molecules of Isostructural Constitution**“.

**Während der Promotionszeit veröffentlichter Artikel, dessen Inhalt jedoch nicht in dieser Arbeit thematisiert wird:**

D. Reinhard, L. Schöttner, V. Brosius, F. Rominger, M. Mastalerz, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 3274-3285: „**Synthesis of *para*-Aryl-Substituted Salicyldialdehydes**“

**Poster:**

D. Reinhard, F. Rominger, M. Mastalerz, *Conference on Conjugated Oligomers and Polymers (KOPO)*, (27.-30.09.) **2015**, Würzburg: „**Triphenylene based Triptycenes via Suzuki-Miyaura Cross-Coupling and Subsequent Scholl Reaction**“.

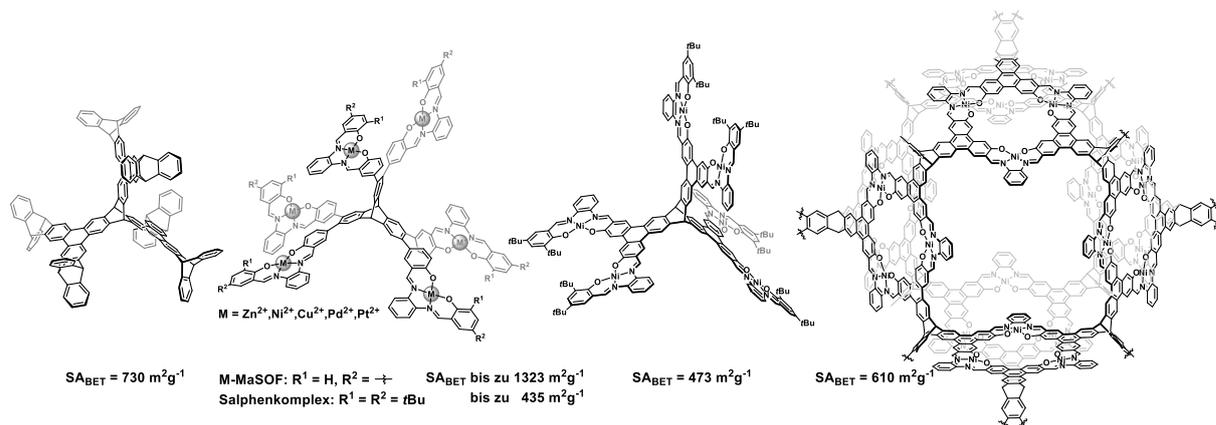


## Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit thematisiert die Darstellung und Charakterisierung von Verbindungen, die unter Nutzung des zentralen, starren,  $D_{3h}$ -symmetrischen Triptycylen-Strukturmotivs in peripher ausgedehnten diskreten Molekülen mit intrinsischer Mikroporosität und in porösen Salphen-Netzwerkmaterialien realisiert wurden.

Nach sechsfacher Bromierung von Triptycylen an dessen 2,3,6,7,12,13-Positionen und C-C-Kreuzkupplungsreaktionen konnten verschiedene Hexaaryltriptycene mit *ortho*-Terphenyl-Substrukturen generiert werden, welche durch Cyclodehydrierungsreaktionen vom Scholl-Typ in hohen Ausbeuten und ohne aufwendige Reinigungsoperationen in ausgedehnte Triphenylen-basierte Triptycene (TBTs) überführt wurden; darunter auch ein intrinsisch mikroporöses Supertriptycylen-kongener, welches eine spezifische Oberfläche von  $S_{\text{BET}} = 730 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  zeigte. Zum genaueren Verständnis dieser Reaktion wurden zudem weitere Cyclodehydrierungs-Studien an einfachen *ortho*-Terphenyl-Derivaten mit variierenden elektronischen Eigenschaften durchgeführt.

Ebenfalls unter Verwendung der initialen C-C-Kreuzkupplungsreaktion konnte ein sechsfacher Salicylaldehyd als flexibler Baustein für iminbasierte Salphenmaterialien erhalten werden. In diesem Kontext konnten Reihen isostruktureller Metallsalphenkomplexe sowie Metall-assistierter Salphen-organischer Netzwerke (kurz: MaSOFs; mit  $M = \text{Zn, Ni, Cu, Pd}$  und  $\text{Pt}$ ) synthetisiert und miteinander verglichen werden. Spezifische Oberflächen von bis zu  $S_{\text{BET}} = 1323 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , Kapazitäten von 18.6 Gew.-% für  $\text{CO}_2$  und 2.19 Gew.-% für  $\text{CH}_4$  bei 273 K und IAST-Selektivitätswerte von bis zu  $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2}^{\text{IAST}} = 56$  und  $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}^{\text{IAST}} = 10$  demonstrieren das große Potenzial der MaSOF-Netzwerke.



Durch Kombination der Erkenntnisse aus den beiden Themengebieten konnte in einer neunstufigen Synthese ein rigider TBT-Salicylaldehyd-Baustein in 13%-iger Gesamtausbeute realisiert werden. Ein daraus resultierender mikroporöser Nickel-Salphenkomplex sowie das korrespondierende Nickel-Salphenpolymer zeigten spezifische Oberflächen, die mit  $S_{\text{BET}} = 473 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  bzw.  $610 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  quantifiziert werden konnten.

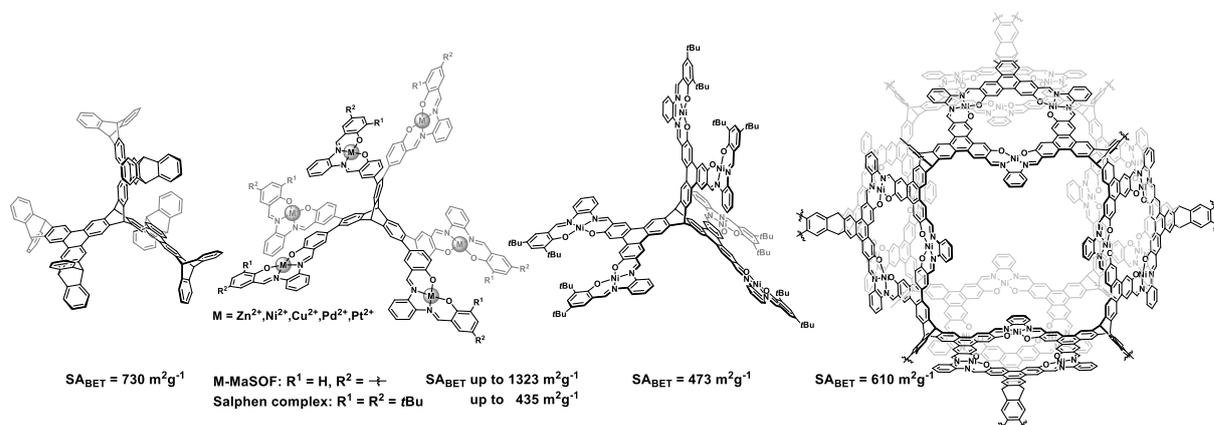


## Abstract

This thesis covers the synthesis and characterization of compounds that have been realized using the central, rigid,  $D_{3h}$ -symmetric triptycene structural motif in peripheral extended molecules with intrinsic microporosity as well as in porous salphen network materials.

After sixfold bromination of triptycene at its 2,3,6,7,12,13-positions and C-C cross-coupling reactions, various hexaaryltriptycenes with *ortho*-terphenyl substructures could be generated, which have been converted in high yields and without extensive purification operations into extended triphenylene-based triptycenes (TBTs) by cyclodehydrogenation reactions of the Scholl type; among others, also into an intrinsically microporous supertriptycene, which showed a specific surface area of  $S_{\text{BET}} = 730 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . For a more detailed understanding of this reaction, further cyclodehydrogenation studies have been carried out on simple *ortho*-terphenyls with varying electronic properties.

Also using the initial C-C cross-coupling reaction, a sixfold salicylaldehyde could be generated as a flexible building block for imine-based salphen materials. In this context, a series of isostructural metal salphen complexes as well as metal-assisted salphen organic networks (short: MaSOFs; with  $M = \text{Zn, Ni, Cu, Pd}$  and  $\text{Pt}$ ) have been synthesized and compared with each other. Specific surfaces of up to  $S_{\text{BET}} = 1323 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , gas capacities of 18.6 wt % for  $\text{CO}_2$  and 2.19 wt % for  $\text{CH}_4$  at 273 K and IAST selectivities of up to  $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2}^{\text{IAST}} = 56$  and  $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}^{\text{IAST}} = 10$  demonstrate the potential of these MaSOF networks.



By combining the results of both research fields, a rigid TBT-salicylaldehyde building block has been realized in a nine-step synthesis with a total yield of 13% and the resulting microporous Nickel salphen complex as well as the corresponding Nickel salphen polymer could be generated. After gas sorption measurements, their specific surface areas could be quantified with  $S_{\text{BET}} = 473 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  and  $610 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  respectively.



---

# Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>THEORETISCHER TEIL</b>	<b>1</b>
<b>1.</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Poröse Materialien und deren anorganische Vertreter	1
1.2	Koordinationspolymere - Metal Organic Frameworks	4
1.3	Poröse (kovalente) organische Polymere	8
1.3.1	Amorph-poröse kovalente Polymere	8
1.3.2	Kristalline COF-Materialien	12
1.4	Molekular-poröse Materialien	17
1.4.1	Permanent extrinsisch poröse Materialien	18
1.4.2	Intrinsisch poröse Materialien	19
1.4.3	Triptyceni-basierte OMIM-Materialien	20
1.5	Ausgedehnte $\pi$ -Systeme durch Cyclodehydrierungsreaktionen	22
<b>2.</b>	<b>Zielsetzung</b>	<b>26</b>
<b>3.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>28</b>
3.1	Ausgedehnte Triptycene	28
3.1.1	Synthese von Hexabromtriptyceni	29
3.1.2	Synthese der hexaarylsubstituierten Triptyceni-derivate	30
3.1.3	Cyclodehydrierung zu ausgedehnten Triptyceni	32
3.1.4	Supertriptyceni	38
3.1.5	Gassorptionsanalyse von Feststoffen: Physikalisch-chemische Grundlagen	44
3.1.5.1	Oberflächen- und Porositätsmessungen	47
3.1.5.2	Bestimmung von Adsorptionswärmen	53
3.1.5.3	Selektivitäten	54
3.1.6	Gassorption der ausgedehnten Triptyceni	55
3.1.7	Das Regioselektivitätsproblem der Scholl-Reaktion am Beispiel eines ausgewählten ausgedehnten Triptyceni	58
3.1.8	Zusammenfassung	65
3.2	Untersuchungen zur Scholl-Reaktion an <i>ortho</i> -Terphenylen	66
3.2.1	Exkurs - Mechanistische Vorschläge zur Scholl-Reaktion	66
3.2.2	Synthese der Terphenylverbindungen	72
3.2.3	Scholl-Reaktionen der <i>ortho</i> -Terphenyle zu Triphenylenen	76
3.2.4	Zusammenfassung	84

---

3.3	Triptycenbasierte hexanukleare Salphenkomplexe .....	86
3.3.1	Synthese der Salicylaldehyd-Präkursoren .....	89
3.3.2	Hexanukleare Salphenkomplexe der Metalle Zn, Ni, Cu, Pd und Pt .....	92
3.3.3	Absorptionsspektroskopie der hexanuklearen Salphenkomplexe .....	102
3.3.4	Gassorptionseigenschaften der hexanuklearen Salphenkomplexe .....	104
3.3.5	Zusammenfassung .....	114
3.4	Metall-assistierte Salphen-organische Gerüstverbindungen (MaSOFs) mit Triptycenkern .....	115
3.4.1	Synthese der MaSOF-Materialien .....	116
3.4.2	Gassorptionseigenschaften der MaSOF-Materialien .....	129
3.4.3	Kristalline Cu-MaSOF-Polymere .....	139
3.4.4	Zusammenfassung .....	154
3.5	Salphenverbindungen mit ausgedehntem Triptycenkern .....	155
3.5.1	Synthesen der rigiden Präkursorverbindungen .....	158
3.5.2	Synthese und Charakterisierung des rigiden MaSOF-Salphenkomplexes und eines entsprechenden Salphenpolymers .....	178
3.5.3	Zusammenfassung .....	185
4.	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>187</b>
<b>II EXPERIMENTELLER TEIL / EXPERIMENTAL SECTION .....</b>		<b>191</b>
1.	<b>General Remarks .....</b>	<b>191</b>
1.1	Analytical methods .....	191
1.2	Solvents .....	194
1.3	Chemicals and Reagents .....	196
1.4	Gases for Gas Sorption Experiments .....	198
1.5	General Procedures .....	198
2.	<b>Syntheses .....</b>	<b>200</b>
2.1	Compounds of Chapter 3.1: Extended Triptycenes .....	200
2.2	Compounds of Chapter 3.2: Investigations on the Scholl reaction of <i>ortho</i> -terphenyl compounds ..	227
2.3	Compounds of Chapter 3.3: Triptycene based Salphen Compounds .....	238
2.4	Compounds of Chapter 3.4: MaSOF Compounds .....	247
2.5	Compounds of Chapter 3.5: Rigid Salphen Compounds .....	251
<b>III LITERATURVERZEICHNIS .....</b>		<b>270</b>
<b>IV ANHANG .....</b>		<b>293</b>
1.	<b>NMR-Spektren .....</b>	<b>293</b>

---

2.	IR-Spektren .....	340
3.	Kristallstrukturdaten.....	346
4.	Pulverdiffraktogramme .....	366
5.	Absorptions- und emissionsspektroskopische Daten.....	368
6.	Gassorptionsdaten.....	369
7.	Abkürzungsverzeichnis.....	387
 <b>DANKSAGUNG .....</b>		<b>390</b>



# I Theoretischer Teil

## 1. Einleitung

### 1.1 Poröse Materialien und deren anorganische Vertreter

In ihren Empfehlungen zur Charakterisierung poröser Festkörper definiert die IUPAC (kurz für: engl.: *International Union of Pure and Applied Chemistry*) die Porosität als dimensionslose Größe  $\varepsilon = V_p/V$ , die das Verhältnis des gesamten Hohlraum- bzw. Porenvolumens  $V_p$  zum augenscheinlichen Gesamtvolumen  $V$  eines Partikels oder Pulvers beschreibt.<sup>[1]</sup> Da es nahezu unmöglich ist, ein vollkommen nicht-poröses Material in der Natur vorzufinden, und es mit hohem Aufwand verbunden ist, selbiges synthetisch zu erzeugen, ist die Porosität ein fast omnipräsentes Attribut von Festkörpern. Sedimente (Lehm, Sand, etc.) und deren verfestigte Gesteine, Diatomeenerde, Eierschalen oder Pollen sind nur einige Vertreter natürlich vorkommender poröser Materialien. Gleichzeitig umgeben uns synthetische Stoffe mit Poren auf unterschiedlichen Größenskalen in Gegenständen unseres täglichen Lebens, wie etwa Bau- und Dämmschäume auf Polyurethanbasis mit Poren im Millimeterbereich, Membranen in Funktionswäsche im Mikrometerbereich, Silicagele mit Nanometer-Poren als Trockenmittelbeilage feuchtigkeitsempfindlicher Waren oder Zeolithe als Ionenaustauscher in Waschmitteln mit Porendurchmessern im Ångstrom-Bereich.<sup>[2]</sup> Entsprechend der jeweiligen Porendurchmesser  $d_p$  wurde 1972 von der IUPAC die folgende Klassifizierung eingeführt:<sup>[3]</sup>

- 1) Mikroporen:  $2.0 \text{ nm} \geq d_p$
- 2) Mesoporen:  $2.0 \text{ nm} < d_p \leq 50 \text{ nm}$
- 3) Makroporen:  $d_p > 50 \text{ nm}$

Ebenso können Materialien anhand ihrer Porengrößenverteilungen als mikro-, meso- oder makroporös eingeordnet werden, wie Abbildung 1 anhand ausgewählter anorganischer Materialien illustriert:

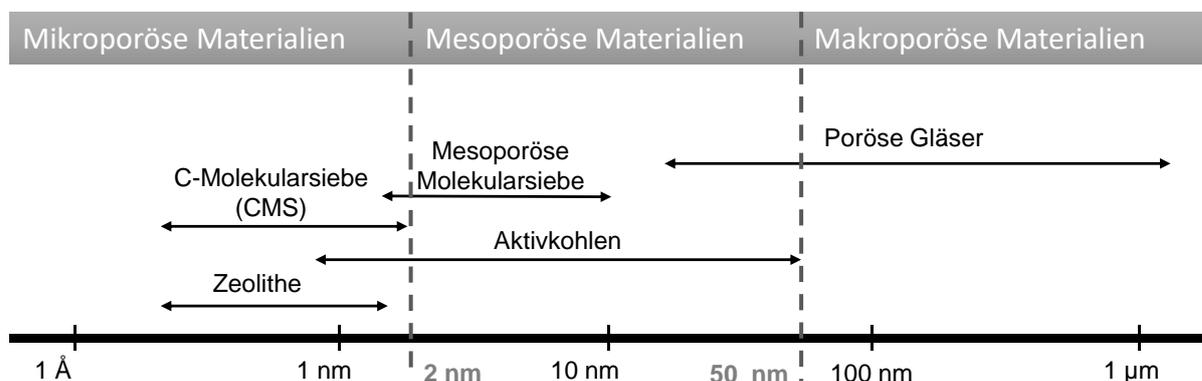
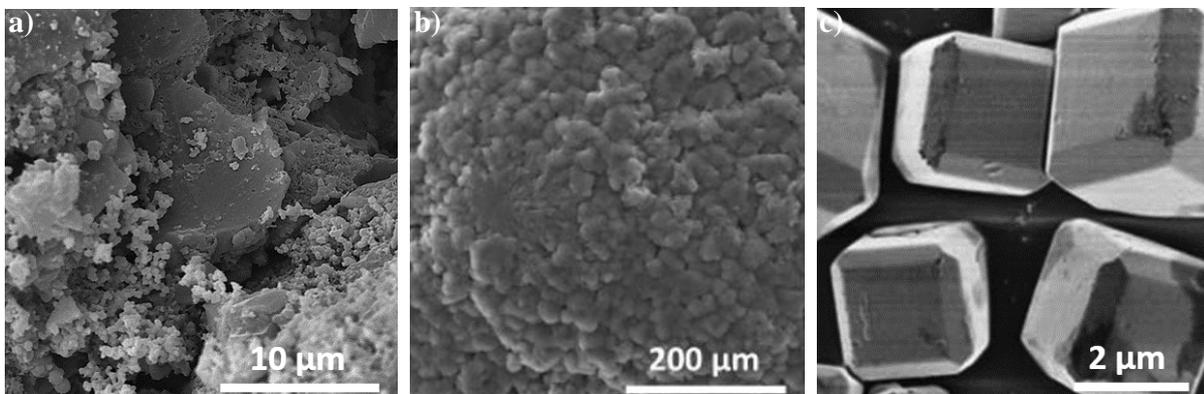


Abbildung 1: Porengrößenverteilungen ausgewählter anorganisch-poröser Materialien.

Es gibt zahlreiche anorganische poröse Materialien, welche basierend auf ihrer Porengröße und Adsorptionsfähigkeit verschiedenste Anwendungen finden. Makroporöse Festkörper, die in ihrer Porengröße nach oben nicht limitiert sind, wie beispielsweise poröse Alkaliborosilikatgläser,<sup>[4]</sup> spielen in diesem Zusammenhang eine untergeordnete Rolle. Geordnete Mesoporöse Siliziumdioxid-Nanopartikel, wie beispielsweise das MCM41-Material (kurz für: *Mobil Crystalline Materials*),<sup>[5]</sup> das große, gleichförmige Porenstrukturen mit Durchmessern von 15-100 Å zeigt, die anhand der Reaktionsparameter kontrolliert werden können,<sup>[6]</sup> oder SBA-15 (kurz für: *Santa Barbara Amorphous*),<sup>[7]</sup> welches größere Poren bis zu 300 Å aufweist und thermisch, mechanisch sowie chemisch beständiger ist, finden beispielsweise Anwendungen als Katalysatormaterialien<sup>[8]</sup> und im Feld der Biomedizin.<sup>[9]</sup>

Als ungeordnete poröse Materialien zeigen Aktivkohlen eine äußerst breite Porengrößenverteilung, die über den gesamten Bereich der Mesoporen bis hin zu Makroporen reicht (Abbildung 2a). Der überwiegende Teil (bis zu 95%) der Oberfläche wird jedoch von schlitzförmigen Mikroporen<sup>[10]</sup> bestimmt. Zur Herstellung von Aktivkohlen werden kohlenstoffhaltige Ausgangsmaterialien mittels Erhitzen unter Luftausschluss karbonisiert, und in einem weiteren Schritt zumeist durch Wasserdampf oder Kohlendioxid bei 800-1000 °C aktiviert. Durch thermische Behandlung unter Zugabe von Reduktions- oder Oxidationsmitteln kann die Oberfläche funktionalisiert und deren Hydrophobie bzw. -philie eingestellt werden.<sup>[2]</sup>

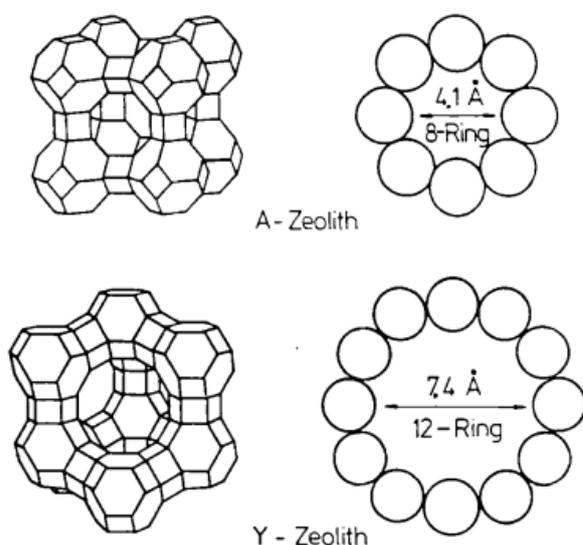


**Abbildung 2:** a) Rasterelektronenmikroskopische (kurz: REM) Aufnahme von amorpher Aktivkohle (Abbildung unter CC BY-SA 3.0-Lizenz).<sup>[11]</sup> b) REM-Aufnahme von CMS-18; modifizierte Abbildung entnommen aus Ref.<sup>[12]</sup> mit freundlicher Genehmigung von Elsevier Ltd., © 2017. c) REM-Aufnahme von Zeolith-A-Kristallen; modifizierte Abbildung entnommen aus Ref.<sup>[13]</sup> mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry, © 2014.

Molekulare Siebe auf Kohlenstoffbasis (engl.: *Carbon Molecular Sieve(s)*, kurz: CMS) können durch Carbonisierung verschiedener Arten von organischen Polymervorläufern unter Vakuum- oder Inertgasatmosphäre dargestellt werden und zeichnen sich durch ihre simple Herstellung und hohe thermische und chemische Stabilität aus.<sup>[14]</sup> Die so hergestellten amorphen Materialien (Abbildung 2b) weisen im Rückgrat Mikroporen mit Durchmessern zwischen  $d_p = 0.7$  und  $2.0$  nm auf, welche durch Ultramikroporen mit  $d_p < 0.7$  nm verbunden sind. In Membranform wurden sie genutzt um Gase und Lösungsmittelgemische wie beispielsweise  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  bzw.  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ,<sup>[15]</sup> Propylen/Propan<sup>[12]</sup> oder Wasser/Ethanol<sup>[16]</sup> zu trennen.<sup>[17]</sup>

Die weitaus bekanntesten, prototypischen Vertreter mikroporöser, rein anorganischer Materialien sind die Zeolithe. Bereits 1756 berichtete der schwedische Mineraloge A. Cronsted von einem zeolithischen Mineral (Stilbit), welches beim Erhitzen Wasserdampf freisetzte.<sup>[18]</sup> Diese Eigenschaft führte zur Bezeichnung der Stoffklasse als Zeolithe (Griechisch für: „siedende Steine“) und beruht physikalisch auf der Fähigkeit der Materialien, je nach Aluminiumgehalt, Kristallwasser aufnehmen und abgeben zu können. Der reversible Ablauf dieses Vorgangs ohne Beeinträchtigung der Morphologie des Materials wurde zuerst von A. Damour im Jahr 1840 beschrieben.<sup>[19]</sup>

Die kristallinen, hoch geordneten Alumosilikat-Zeolithe besitzen eine offene dreidimensionale Grundstruktur aus  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{AlO}_4$ -Tetraedern, welche über Oxidbrücken miteinander verbunden sind. Der daraus resultierende negative Ladungsüberschuss der  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder wird durch Alkali- und Erdalkalitionen ( $\text{M}^{n+}$ ), wie Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium ausgeglichen, die sich innerhalb der Aluminat-Tetraeder befinden. Unter Einbeziehung des Kristallwassers kann die allgemeine Zusammensetzung der Zeolithe als  $(\text{M}^+, \text{M}_{0,5}^{2+})_x [(\text{AlO}_2)_x \cdot (\text{SiO}_2)_y] \cdot z\text{H}_2\text{O}$  beschrieben werden,<sup>[20]</sup> wobei  $y/x \geq 1$  sein muss.<sup>[21]</sup> Das Si/Al-Verhältnis kann dabei beliebig hohe Werte annehmen. Aufgrund der Verknüpfungen der Tetraeder bilden die jeweiligen Zeolithe charakteristische Porensysteme mit einheitlichen Porendurchmessern und -weiten aus und können anhand der am Porenquerschnitt beteiligten Tetraeder in engporige (8-



**Abbildung 3:** Zeolith Y. Abbildung entnommen aus Ref.<sup>[22]</sup> mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons; Copyright 2016.

Ring-), mittelporige (10-Ring-) und weitporige Zeolithe (12-Ring-Poren) eingeteilt werden.<sup>[23]</sup> Beispielsweise zählt Zeolith A mit einem Porendurchmesser von 4,1 Å zu den engporigen Vertretern seiner Stoffklasse, während Zeolith Y mit 7,4 Å zu den weitporigen Zeolithen gehört (Abbildung 3). Die synthetische Darstellung der heutzutage im Megatonnenmaßstab produzierten Alumosilikate beruhen großteilig auf Arbeiten von R. Barrer, der 1948 den ersten künstlichen Zeolith beschrieb.<sup>[24]</sup> Voraussetzung für die Synthese eines Zeoliths ist dabei die Bildung eines reaktionsfähigen Gels aus al-

kalisch-wässrigen Lösungen reaktionsfähiger Silicium- und Aluminiumverbindungen.<sup>[23]</sup>

Zeolithe finden aufgrund ihrer Fähigkeit, (Erd-)Alkaliionen gegen andere Kationen tauschen zu können, Anwendung als Ionenaustauscher<sup>[25]</sup> (Zeolith A in Waschmittel)<sup>[20]</sup> und ihre herausragenden Adsorptionseigenschaften befähigen sie zum Einsatz als Trockenmittel für Erdgase,<sup>[26]</sup> Lösungsmittel<sup>[23]</sup> sowie zur Gasseparation.<sup>[27]</sup> Die definierten Poren in Kombination mit sauren Zentren am Aluminium ermöglichen für einige Zeolithe die Verwendung als Katalysator-

en<sup>[22]</sup> für großtechnische Prozesse, wie beispielsweise (Hydro-)Crack- (Zeolith Y)<sup>[28]</sup> sowie Isomerisierungsverfahren (ZSM-5)<sup>[29]</sup> oder den MTG-Prozess (engl. für: „*Methanol to Gasoline*“).<sup>[30]</sup>

## 1.2 Koordinationspolymere - Metal Organic Frameworks

Im Feld der mikroporösen, geordneten Materialien haben sich seit dem Ende des 19. Jahrhunderts die Metallorganischen-Gerüstverbindungen (engl.: „*Metal Organic Frameworks*“, kurz: MOFs)<sup>[31]</sup> als Hybride zwischen klassischen, anorganischen sowie den neuartigen und leichten organischen Netzwerkmaterialien etabliert. Diese Koordinationspolymere bestehen aus zwei zentralen Komponenten: Zum einen Metallzentren, die als Ionen oder Metallcluster vorliegen können und zum anderen organischen Liganden, die mindestens zwei Positionen zur Ausbildung der Koordinationsbindungen besitzen. Beispielsweise kommen dazu rigide, aromatische Amin-, Pyridyl-, Cyano-, Carboxylat-, Thiolat- oder Phosphatliganden zum Einsatz. Bedingt durch die je nach Metallzentrum variierende Koordinationsgeometrie, sowie der Struktur und Konnektivität der Liganden, sind vielfältige Struktur motive für Koordinationsnetzwerke möglich. Die im Vergleich zu kovalenten Bindungen schwachen koordinativen Wechselwirkungen bewirken, dass die Gleichgewichtsreaktionen unter hauptsächlich solvothermalen<sup>[32]</sup> Bedingungen in Richtung der thermodynamisch stabilsten und zumeist kristallinen Produkte streben.

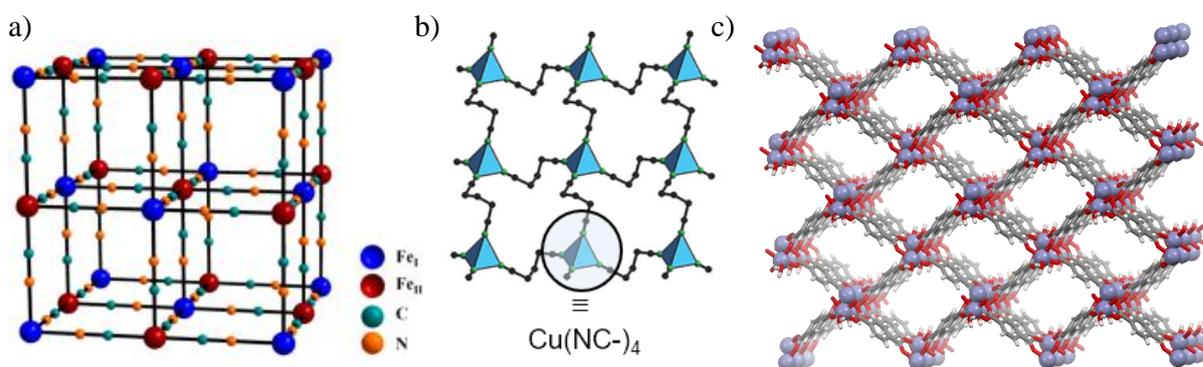
Als archetypisches Koordinationspolymer kann das im frühen 18. Jahrhundert von den Berliner Farbenmachern J. Diesbach und J. Dippel entdeckte Berliner Blau<sup>[33]</sup> mit der chemischen Zusammensetzung  $\text{Fe}_4^{3+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  betrachtet werden.<sup>[34]</sup> Es besteht aus alternierend angeordneten  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen, die durch Cyanidionen verbrückt sind (Abbildung 4b).<sup>[35]</sup> Die auf diese Weise aufgebauten Strukturen sind porös: Beispielsweise zeigten strukturanaloge, mikroporöse Hexacyanocobaltat(III)-Koordinationspolymere unter Verwendung des BET<sup>1</sup>-Modells<sup>[36]</sup> spezifische Oberflächen (engl.: *surface area*, kurz: SA) von bis zu  $S_{\text{BET}} = 870 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  und waren in der Lage, Wasserstoff mit Adsorptionenthalpien von  $5.3\text{-}7.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  zu physisorbieren.<sup>[37]</sup>

Ende der 1950er Jahre konnten Saito et al. bei Färbeversuchen von Polyacrylnitril-Fasern die ersten Bis(alkylnitrilo)kupfer(I)-Strukturen nachweisen,<sup>[38]</sup> in welchen  $\text{Cu}(\text{CN})_4$ -Tetraeder über organische Einheiten variierender Länge<sup>[39]</sup> verbunden sind. 1995 synthetisierte O. Yaghi eine diamantoide Struktur mit 1,4-Bipyridyl-verknüpften Kupferzentren und prägte den Begriff der MOFs,<sup>[31a]</sup> wonach 1998 der Durchbruch auf dem Forschungsfeld der Koordinationspolymere gelang, als erstmals von einem permanent mikroporösen Netzwerk berichtet wurde, dessen Oberfläche und Porenvolumen nach Entfernung der inclathrierten Lösungsmittelmoleküle bestimmt werden konnte.<sup>[40]</sup>

---

<sup>1</sup> kurz für Brunauer-Emmett-Teller. Siehe Kap. I3.1.5.1

Hauptstrukturmerkmal dieses als MOF-2 bezeichneten Zink-(BDC)(H<sub>2</sub>O) (mit BDC = 1,4-Benzoldicarboxylat) sind die Terephthalat-verbrückten Zink-Zentren, die in Schaufelrad-artigen sekundären Baueinheiten (engl.: „*Secondary Building Units*“, kurz: SBU) der Formeleinheit Zn<sub>2</sub>(-COO)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> angeordnet sind (Abbildung 4c). Vernetzt durch die Terephthalat-„Linker“ resultiert daraus eine aus zweidimensionalen Schichten aufgebaute Packung mit eindimensionalen Poren der Größenordnung 5 Å. Obwohl mit der thermischen Aktivierung bzw. Desolvatisierung des Materials eine Transformation der kristallinen Phase zum Zn(BDC) stattfindet, konnten anhand von Stickstoffsorptionsmessungen spezifische Oberflächen (nach dem Modell von Langmuir) von  $SA_{\text{Langmuir}} = 270\text{-}310 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  berechnet werden.



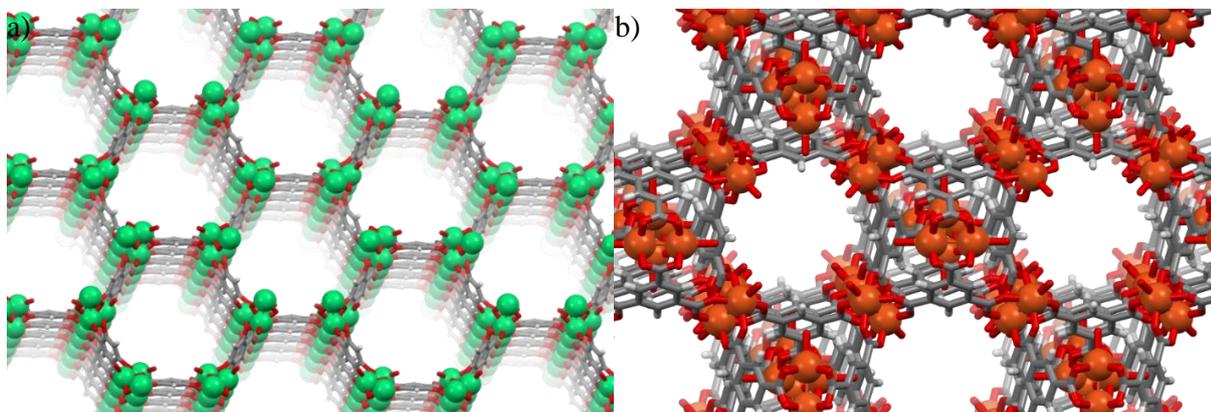
**Abbildung 4:** a) Schematische Darstellung des idealen Berliner-Blau-Netzwerks; entnommen aus Ref.<sup>[35]</sup> mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society; Copyright 2016. b) Zweidimensionale Netzstruktur von Bis(glutarnitrilo)kupfer(I). Modifizierte Darstellung entnommen aus Ref.<sup>[38]</sup> mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons; Copyright 2016. c) Ausschnitt des Gitters von MOF-2 anhand kristallographischer Daten aus Ref.<sup>[40]</sup>, wobei Zinkzentren kugelförmig dargestellt sind. Farbgebung: Grau: Kohlenstoff, weiß: Wasserstoff, rot: Sauerstoff, schieferblau: Zink.

Mit MOF-5,<sup>[41]</sup> einem weiteren Zink-Terephthalat-Netzwerk, jedoch mit der zugrundeliegenden Formeleinheit Zn<sub>4</sub>O(BDC)<sub>3</sub>, konnte schließlich ein Material mit der zu dieser Zeit (1999) ausgeprägtesten Porosität synthetisiert werden,<sup>[38]</sup> welches eine spezifische Oberfläche von  $SA_{\text{Langmuir}} = 2900 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  aufwies und somit die bis dato bekannten Zeolithe, Silicate und porösen Kohlenstoffmaterialien bei weitem übertraf. Zum heutigen Zeitpunkt liegt der höchste ermittelte Wert für spezifische Oberflächen kristalliner MOF-Materialien bei  $SA_{\text{BET}} = 7839 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  für das mesoporöse zinkhaltige Koordinationspolymer DUT-60<sup>[42]</sup> (kurz für: *Dresden University of Technology*) mit trigonalen 1,3,5-Tris(4'-carboxy[1,1'-biphenyl]-4-yl)benzol-Liganden (bbc<sup>3-</sup>).

Seit den ersten Synthesen dieser Carboxylat-verknüpften Netzwerke entwickelte sich die MOF-Forschung so rasant, dass bereits Anfang 2017 fast 9% aller Festkörperstrukturen der Cambridge Kristallstruktur-Datenbank (engl. *Cambridge Structural Database*, kurz: CSD) die Kristallstruktur von MOF-Einkristallen beschrieben.<sup>[43]</sup> Viele der synthetisierten porösen Netzwerke wurden nicht nur anhand von Stickstoffsorptionsmessungen bezüglich ihrer Porosität untersucht, sondern auch auf ihre Sorptions- bzw. Speicherfähigkeit wichtiger Gase, wie beispielsweise den Energieträgern Wasserstoff und Methan, welche in Zeiten des Klimawandels,<sup>[44]</sup> und angesichts des stetig steigenden Energiebedarfs eine wichtige Rolle spielen. In diesem Kontext

ist die Verringerung der Treibhausgas-Emissionen durch Verwendung alternativer Energieträger ebenso eine Option, wie auch die Reduktion des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes bei der konventionellen, verbrennungsbasierten Energiegewinnung.

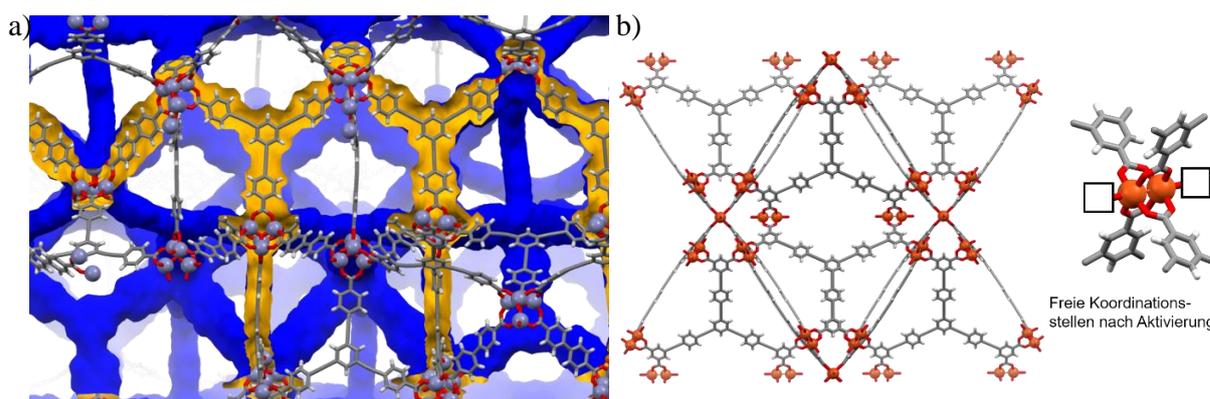
Eine der Vorreiter-Verbindungen bei der Untersuchung zur Wasserstoffspeicherung war das mikroporöse und kubische MOF-5,<sup>[45]</sup> welches bei 77 K und 40 bar 7.1 Gew.-% H<sub>2</sub> sorbiert und rechnerisch bei 100 bar sogar 10.0 Gew.-% H<sub>2</sub> aufzunehmen vermag.<sup>[46]</sup> Letzteres entspricht 66 g·L<sup>-1</sup>, was nahe am Wert der Dichte für flüssigen Wasserstoff von  $\rho(\text{H}_2) = 71 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  bei 20.4 K und 1 bar liegt<sup>[47]</sup> und hängt damit zusammen, dass die Poren in Zn<sub>4</sub>O(BDC)<sub>3</sub> mit einem Durchmesser von  $d_p = 10 \text{ \AA}$  optimal für die Wasserstoffsorption dimensioniert sind.<sup>[48]</sup> Eine ähnliche Kapazität zeigt auch Zn<sub>4</sub>O(BTB)<sub>2</sub> (MOF-177, BTB<sup>3-</sup> = 1,3,5-Benzoltribenzoat),<sup>[49]</sup> welches bei 77 K und 70 bar 7.5 Gew.-% Wasserstoff aufnehmen kann, oder auch MOF-210 mit gemessenen 8.6 Gew.-% H<sub>2</sub>-Aufnahme bei 77 K und 80 bar.<sup>[50]</sup> Von praktischer Bedeutung im Kontext emissionsfreier Mobilität ist jedoch die Wasserstoffspeicherung unter STP-bedingungen (273 K, 1013 mbar). In diesem Zusammenhang konnten Long et al. im Jahr 2018 die Hochtemperatur-Studien zur Gassorption der MOF-Verbindung Ni<sub>2</sub>(*m*-dobdc) (mit *m*-dobdc = 4,6-Dioxido-1,3-Benzoldicarboxylat) präsentieren (Abbildung 5), welche bei Temperaturen bis zu 75 °C in einem Druckbereich von 5-100 bar eine bis zu 55% höhere H<sub>2</sub>-Kapazität zeigt als komprimierter Wasserstoff bei 25 °C.<sup>[51]</sup> Der Höchstwert von 11.9 g H<sub>2</sub> pro Liter Kristall und die signifikant höhere volumetrische Kapazität als in H<sub>2</sub>-Druckgas qualifizieren Ni<sub>2</sub>(*m*-dobdc) als Füllmaterial für Wasserstoff-Druckbehälter.



**Abbildung 5:** Ausschnitt der kristallinen Packung von a) Ni<sub>2</sub>(*m*-dobdc) sowie b) HKUST-1 anhand kristallographischer Daten der entsprechenden Referenzen.<sup>[51-52]</sup> wobei die jeweiligen Metallzentren kugelförmig dargestellt sind. Farbgebung: Grau: Kohlenstoff, weiß: Wasserstoff, rot: Sauerstoff, grün: Nickel, orange-rot: Kupfer.

Aufbauend auf dem Strukturmotiv des MOF-5 präsentierten Yaghi et al. 2002 eine Reihe von IRMOF-Koordinationspolymeren (IR: kurz für engl. *isoreticular*), deren Poren durch die Wahl entsprechender „Linker“-Liganden sowohl funktionalisiert als auch erweitert werden konnten.<sup>[53]</sup> IR-MOF-6, ein Vertreter dieser Verbindungen, setzte zu diesem Zeitpunkt in Bezug auf die Methan-Speicherfähigkeit der Koordinationsnetzwerke mit 240 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> bei 25 °C und 36 bar neue Maßstäbe. Das Kupfer-Koordinationspolymer HKUST-1 (kurz für: *Hong Kong University of Science and*

Technology;  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ ; mit  $\text{BTC} = 1,3,5\text{-Benzoltricarboxylat}$ )<sup>[52]</sup> zeigt vergleichbare Werte mit  $264\text{-}267\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  und  $65\text{ bar}$ <sup>[54]</sup> und gehört bis heute zu den leistungsfähigsten Materialien zur  $\text{CH}_4$ -Sorption, ähnlich wie MOF-210 (Abbildung 6a) mit  $264\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  und  $80\text{ bar}$ .<sup>[50]</sup> MOF-210 ist aber auch gleichzeitig dazu in der Lage, bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  und  $50\text{ bar}$   $2396\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  Kohlendioxid (74.2 Gew.-%) zu adsorbieren, was dem höchsten bisher gemessenen Wert eines Koordinationspolymers entspricht.<sup>[50, 55]</sup> Auf ähnlich hohem Niveau liegt die Hochdruck- $\text{CO}_2$ -Kapazität des Cu-MOFs NU-100 (kurz für: *Northwestern University*) mit trigonalem Hexacarbonsäure-„Linker“ mit 69.8 Gew.-% bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  und  $40\text{ bar}$ .<sup>[56]</sup>



**Abbildung 6:** a) Ausschnitt des Festkörperstruktur von MOF-210 anhand kristallographischer Daten von Ref.<sup>[50]</sup>, wobei Hohlräume (blau dargestellt) mithilfe der Connolly-Oberfläche (siehe Kap. I3.1.5) für ein Adsorptiv mit dem Radius  $1.2\text{ \AA}$  hervorgehoben sind. b) Ausschnitt der kristallinen Packung von NU-100 anhand kristallographischer Daten von Ref.<sup>[56]</sup> Metallzentren kugelförmig dargestellt. Farbgebung: Grau: Kohlenstoff; weiß: Wasserstoff; rot: Sauerstoff, schieferblau: Zink; orange-rot: Kupfer.

Adsorptionsmaterialien für Kohlenstoffdioxid sind zur selektiven Entfernung der  $\text{CO}_2$ -Anteile aus Verbrennungsabgasen oder  $\text{CO}_2$ -Verunreinigungen in Erdgasen von großem ökologischem und ökonomischen Interesse. Das Quadrupolmoment ( $1.4 \cdot 10^{-39}\text{ Cm}^2$ ) und der geringe kinetische Durchmesser des  $\text{CO}_2$ -Moleküls ( $3.30\text{ \AA}$ ) können dabei ausgenutzt werden, indem es in Materialien mit flexiblen Poren Kanäle zu öffnen vermag, die für andere Gase wie  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  oder  $\text{CH}_4$  verschlossen bleiben.<sup>[57]</sup> Zudem zeigen Netzwerke mit offenen Koordinationsstellen,<sup>[58]</sup> wie beispielsweise die nach thermischer Aktivierung koordinativ ungesättigten Kupferzentren in NU-100<sup>[56]</sup> (Abbildung 6b), bevorzugte Adsorption für  $\text{CO}_2$  im Bereich niedriger Drücke und somit hohe Selektivitäten gegenüber konkurrierenden Gasen.<sup>[59]</sup> Dies spiegelt sich in Adsorptionenthalpien von  $Q_{\text{CO}_2} > 25\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  wider.<sup>[60]</sup> Anhand einer Serie von isostrukturellen  $\text{M}_2(\text{dobdc})$ -Netzwerken (M-MOF-74;  $\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ;  $\text{dobdc}^{4-} = 2,5\text{-Dioxido-}1,4\text{-Benzoldicarboxylat}$ ) konnte gezeigt werden, dass die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der Metallzentren einen großen Einfluss auf die  $\text{CO}_2$ -Kapazität und die Adsorptionenthalpien ausüben.<sup>[61]</sup> Bei einer Beladung von  $0.1$  Molekülen  $\text{CO}_2$  pro  $\text{M}^{2+}$ -Ion folgen die Wärmetönungen dem Trend:  $\text{Mg} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu}$  mit Werten  $Q_{\text{CO}_2} = 22.1$  (Cu) bis  $43.5$  (Mg)  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Mg-MOF-74 zeigt bei einer Kapazität von  $37.8\text{ Gew.}\%$ <sup>[62]</sup>  $\text{CO}_2$  (unter Normalbedingungen) gleichzeitig auch die

höchste Selektivität von Kohlendioxid gegenüber Stickstoff mit  $S_{CO_2/N_2} = 148$  bei einer für Verbrennungsabgase typischen Temperatur von 50 °C,<sup>[63]</sup> berechnet nach der IAST-Methode (kurz für engl.: *Ideal Adsorbed Solution Theory*).<sup>[64]</sup>

## 1.3 Poröse (kovalente) organische Polymere

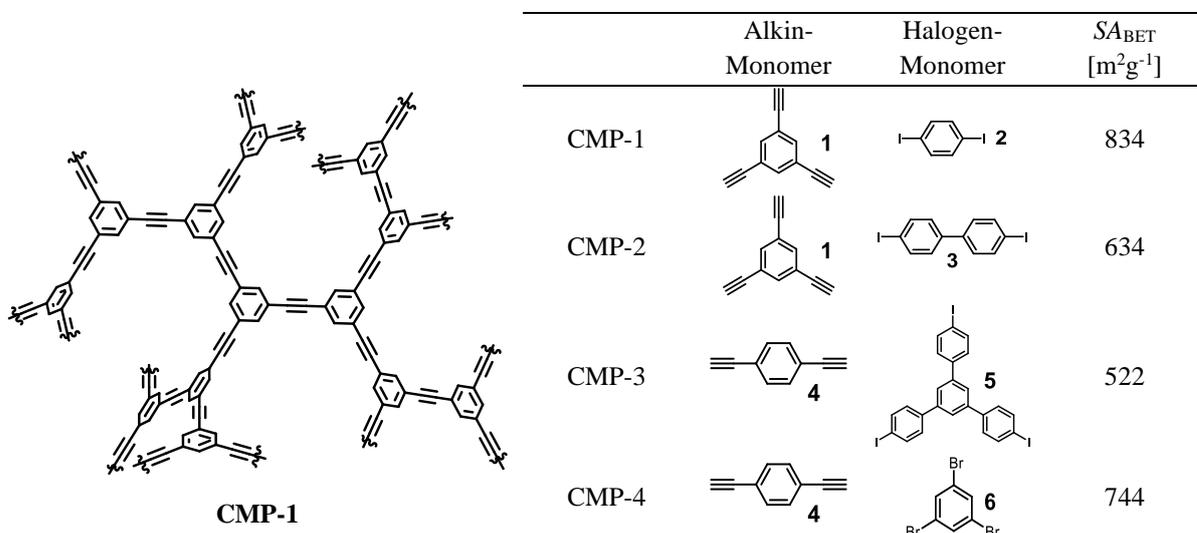
In dem weiten Feld der Materialwissenschaften konkurrieren poröse anorganische Poly- und Alumosilicate, Kohlenstoffmaterialien und Koordinationspolymere um die Vorreiterrolle. Während anorganische (Zeolith-)Materialien aufgrund der stabilen, leicht verfügbaren und günstigen Ausgangsmaterialien bevorzugt in industriellen Hochtemperaturprozessen eingesetzt werden, sind ihre Strukturen und somit auch Anwendungsmöglichkeiten aufgrund der mangelnden Funktionalisierbarkeit stark begrenzt.<sup>[65]</sup> Im Gegensatz dazu sind MOFs, als wichtigste Stellvertreter der Koordinationspolymere, leicht durch die Wahl geeigneter „Linker“ funktionalisierbar und zeigen außerordentlich hohe spezifische Oberflächen. Gleichzeitig sind Koordinationsbindungen nicht unempfindlich gegenüber atmosphärischen Bedingungen, was die Anwendungsbandbreite der MOFs stark limitiert.<sup>[66]</sup>

Poröse organische Polymere (kurz: POPs)<sup>[67]</sup> besitzen ein Rückgrat, das ausschließlich durch kovalente Verknüpfungen zwischen organischen Bausteinen unterschiedlicher Bindungsgeometrien und -topologien aufgebaut ist. Generell können die POPs dabei entsprechend dem Grad der Fernordnung ihrer Strukturen in zwei verschiedene Kategorien unterteilt werden:<sup>[68]</sup> Zum einen die amorphen Vertreter, wie beispielsweise die konjugierten mikroporösen Polymere (engl.: *Conjugated Microporous Polymers*, kurz: CMPs),<sup>[67b, 67c, 69]</sup> HCPs (Kurz für: engl., *Hypercrosslinked Polymers*)<sup>[70]</sup>, Polymere intrinsischer Mikroporosität (engl.: *Polymers of Intrinsic Microporosity*, kurz: PIMS)<sup>[71]</sup> oder poröse aromatische Netzwerke (engl.: *Porous Aromatic Frameworks*, kurz: PAFs)<sup>[72]</sup> und zum anderen die kristallinen kovalenten organischen Gerüstverbindungen (engl.: *Covalent Organic Frameworks*; kurz: COFs).<sup>[73]</sup> Über alle Klassen hinweg wurde eine Vielzahl poröser dreidimensionaler Strukturen unterschiedlicher Bindungsmotive mithilfe von verschiedenartigen Polymerisationsbedingungen, von klassischen Kondensationen unter Eliminierung von Wasser bis hin zu Übergangsmetall-katalysierten C-C-Kreuzkupplungen, realisiert, wodurch Materialien mit spezifischen Oberflächen von bis zu 5000 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> realisiert werden konnten.<sup>[72, 74]</sup>

### 1.3.1 Amorph-poröse kovalente Polymere

Konjugierte mikroporöse Polymere (CMPs) weisen zumeist ein komplett konjugiertes Kohlenwasserstoffgerüst auf. Zu diesem Zweck können aromatische und heteroaromatische Bausteine unter-

schiedlichster Geometrien und Dimensionen verwendet werden. Die Poly(arylenethinyl)-Netzwerke von Cooper et al. sind die Archetypen dieser Stoffklasse.<sup>[75]</sup> Diese wurden mithilfe polymerisierender Sonogashira-Hagihara-Kreuzkupplungsreaktionen<sup>[76]</sup> von aromatischen Di- oder Trihalogeniden (**2,3,5,6**) an Bis- oder Trisalkinylarylverbindungen (**1,4**) aufgebaut (Abbildung 7).

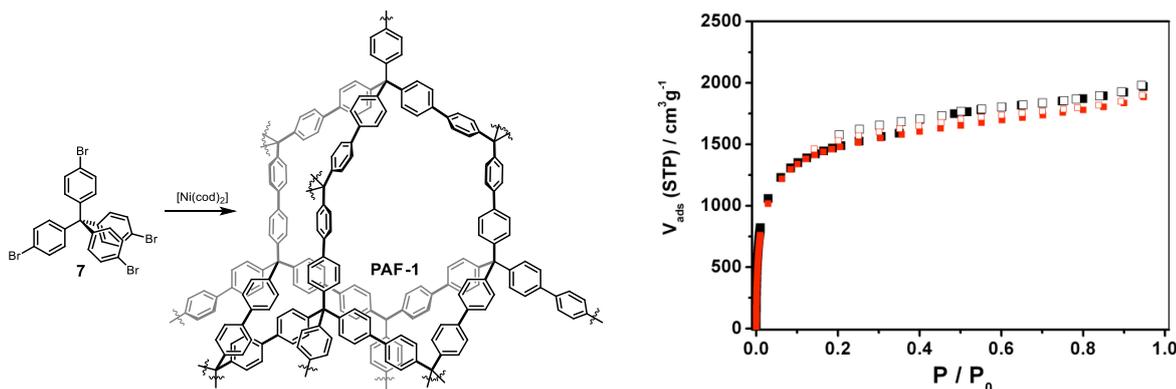


**Abbildung 7:** Schematischer Strukturausschnitt von CMP-1/CMP-4 und Übersicht der verwendeten Bausteine. Tabelle unter Modifikation reproduziert aus Ref.<sup>[75]</sup> mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons; Copyright 2008.

Die auf diese Weise verknüpften Polymere zeigen spezifische Oberflächen von  $S_{\text{BET}} = 522$ – $834 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , wobei die Porosität von der Länge der Verbindungen zwischen den Knotenstellen abhängt. Dieses Phänomen wird allgemein bei CMP-Verbindungen beobachtet. Als Ursache dafür wird eine erhöhte Interpenetration bei zunehmender Porenweite angenommen.<sup>[77]</sup> Aber auch der Gehalt an Verunreinigungen oder Katalysatorrückständen im Polymer hat einen großen Einfluss auf die Gassorptionseigenschaften des Materials. So konnten unter Kupfer-freien Kreuzkupplungsbedingungen CMP-1-Polymere synthetisiert werden, die mit  $S_{\text{BET}} = 1720 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  eine mehr als doppelt so hohe spezifische Oberfläche aufwiesen als unter Verwendung von Cu-Additiven. Außerdem konnten sie  $2.53 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1} \text{ CO}_2$  (273 K, 1 bar) sowie 1.36 Gew.-%  $\text{H}_2$  bei 77 K und 1 bar physisorbieren.<sup>[78]</sup> Durch den Einbau von  $\text{COOH}$ -,  $\text{NH}_2$ -,  $\text{OH}$ - oder  $\text{CH}_3$ -Gruppen in CMP-1 können zudem die  $\text{CO}_2$ -Adsorptionseenthalpien eingestellt werden.<sup>[79]</sup>

Auf dem gleichen Verknüpfungstyp beruht auch die Reihe der phenylenbasierten  $\text{A}_6$ -CMPs, in welchen die spezifischen Oberflächen anhand der Länge und Konnektivität (2-6 Halogenidgruppen bzw. terminale Alkinylgruppen) der Bausteine kontrolliert wird.<sup>[80]</sup> Dadurch konnten die spezifischen Oberflächen zwischen  $S_{\text{BET}} = 571$  und  $1115 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  eingestellt werden und das leistungsfähigste Material dieser Reihe war in der Lage,  $1218 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1} \text{ CO}_2$  bei  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  und 60 bar zu adsorbieren. Zudem konnten bei 273 K und 1 bar (Henry-)Selektivitäten von  $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 48$  ermittelt werden. Neben der Anwendung als Gasspeichermaterialien können CMPs auch als Katalysatoren zur Darstellung von Singulett-Sauerstoff,<sup>[81]</sup> zur Photokatalyse<sup>[82]</sup>, als Lichtsammelkomplexe<sup>[83]</sup>, Kondensatormaterial<sup>[84]</sup> und zu zahlreichen weiteren Zwecken dienlich sein.<sup>[67c]</sup>

Poröse aromatische Netzwerke (PAFs) werden zwar hauptsächlich auch mittels irreversibler Transformationen wie C-C-Kreuzkupplungsreaktionen synthetisiert, im Gegensatz zu den CMPs ist ihr aromatisches Rückgrat jedoch durch  $sp^3$ -hybridisierte Kohlenstoffzentren oder Heteroatome verknüpft, sodass keine durchgängige Konjugation vorhanden ist. Aufgrund der Irreversibilität der Reaktion, der freien Rotation der polyedrischen Monomere und der damit einhergehenden unkorrigierten Orientierung der Oligomere bilden sich Netzwerk-Defekte und somit eine ungleichförmige Struktur.<sup>[85]</sup>



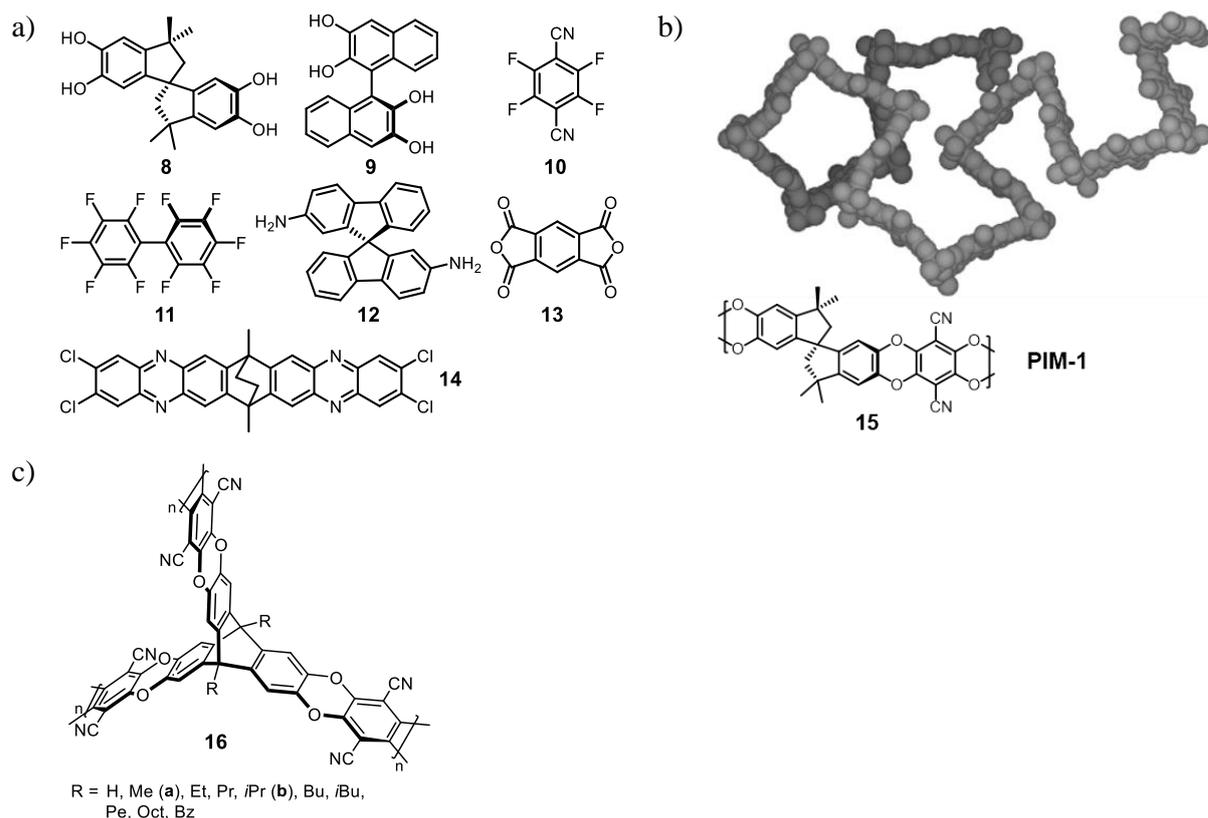
**Abbildung 8:** Schematische Abbildung der Synthese von PAF-1 sowie  $N_2$ -Isothermen bei 77 K entnommen aus Ref.<sup>[72]</sup> unter freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons; Copyright 2009. Schwarz: PAF-1 nach der Synthese; rot: nach Erhitzen in  $H_2O$  auf 100 °C für 7 d.

Inspiziert von der Diamantstruktur und ihrer inhärenten Stabilität, in welcher jedes  $sp^3$ -hybridisierte Kohlenstoffatom tetraedrisch von vier weiteren Kohlenstoffatomen umgeben ist, synthetisierten Ben et al. 2009 das erste poröse aromatische Netzwerk PAF-1, welches unter Luft bis zu einer Temperatur von 520 °C stabil ist und eine außerordentlich hohe spezifische Oberfläche von rekordhaften  $S_{ABET} = 5600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  für rein organische Materialien aufweist (Abbildung 8).<sup>[72]</sup> Mit einer Aufnahme von 7.0 Gew.-%  $H_2$  (77 K, 48 bar) liegt die Wasserstoffkapazität im Bereich der leistungsfähigsten MOF-Materialien. Zudem kann das Material bei 25 °C und 40 bar auch bis zu  $1300 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  Kohlendioxid aufnehmen. Die Herstellung von PAF-1 erfolgte dabei mittels Nickel-mediierter Yamamoto-Kupplung<sup>[86]</sup> von Tetrakis(4-bromphenyl)methan **7**. Mit derselben Synthesestrategie können auch PAFs mit quadrikovalenten Silicium- (PAF-3) und Germaniumzentren (PAF-4) erhalten werden, die ihrerseits spezifische Oberflächen von bis zu  $S_{ABET} = 2932 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  zeigten.<sup>[87]</sup> Durch nachträgliche Carbonisierung von PAF-1 konnte ein Material erhalten werden, dass sehr hohe IAST-Selektivitäten (273 K, 1bar) für  $CO_2$  gegenüber  $N_2$  ( $V_{CO_2}:V_{N_2} = 15:85$ ) bzw.  $H_2$  ( $V_{CO_2}:V_{H_2} = 20:80$ ) von  $S_{CO_2/N_2} = 209$  und 392 aufweist.<sup>[88]</sup> Aufgrund ihrer hervorragenden Gassorptionseigenschaften eignen sich PAF-Verbindungen zur Gasspeicherung<sup>[85]</sup> und auch in heterogenen Katalysen.<sup>[89]</sup> Als Beispiel einer praktischen Anwendung als Chemosensor ist die kolorimetrische Detektion von Cu-Ionen mittels hochgradig Thioether-funktionalisierter PAF-Netzwerke erwähnenswert, welche selektiv Kupferionen aus wässrigen Medien und biologischen Flüssigkeiten binden und in Kombination mit dem kolorimetrischen Indikator

8-Hydroxychinolin ein günstiges diagnostisches Werkzeug zur Metaldetektion aus Körperflüssigkeiten darstellen.<sup>[90]</sup> Zudem wurden PAFs auch als Uran-Extraktionsmittel<sup>[91]</sup> eingesetzt.

Hypervernetzte Polymere (HCPs) und Polymere mit intrinsischer Mikroporosität (PIMs) unterscheiden sich grundlegend von den ebenfalls amorphen CMP- oder PAF-Materialien, deren Porosität auf zwei- oder dreidimensionalen Netzwerkstrukturen mit darin befindlichen Poren beruht. Die ursprünglich linearen und in Friedel-Crafts-Reaktionen nachträglich hochgradig vernetzten Polystyrolketten der HCPs<sup>[70a, 92]</sup> schwellen in geeigneten Lösungsmitteln auf. Hierbei werden die Polymerketten durch die Lösungsmittelmoleküle entwirrt, sodass mikroporöse Materialien mit völlig ungeordneter Struktur resultieren. Nach Aktivierung und in Abhängigkeit von der Polymerzusammensetzung sowie des verwendeten Vernetzungskatalysators zeigen die HCP-Materialien hohe spezifische Oberflächen von bis zu  $SA = 2090 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .

PIM-Strukturen bestehen aus rigiden und verdrillten Polymerketten, deren Rückgrate beständige Hohlräume und Poren verursachen, indem sie eine effiziente Packung der strukturgebenden Polymerstränge dauerhaft verhindern. Abbildung 9 illustriert dies am Beispiel von PIM-1.



**Abbildung 9:** a) Monomere zur Darstellung von Polymeren mit intrinsischer Mikroporosität und b) Ausschnitt aus einem molekularen Modell für PIM-1, entnommen aus Ref.<sup>[93]</sup> mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry; Copyright 2003. c) Triptycenbasierte PIMs **16**.

Die zum Aufbau solcher Strukturen verwendeten Bausteine dienten anfangs zur Synthese von Dibenzodioxinen mit spezifischen Oberflächen bis zu  $SA_{\text{BET}} = 1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ,<sup>[94]</sup> wie beispielsweise das 1,1-Spirobisindan-basierte Dioxinpolymer **15** (PIM-1), welches 2004 von McKeown et al. vorgestellt wurde.<sup>[93]</sup> Die Polykondensation von (R,S)-1,1'-Binaphthyl **9** und Perfluorbiphenyl **11** liefert

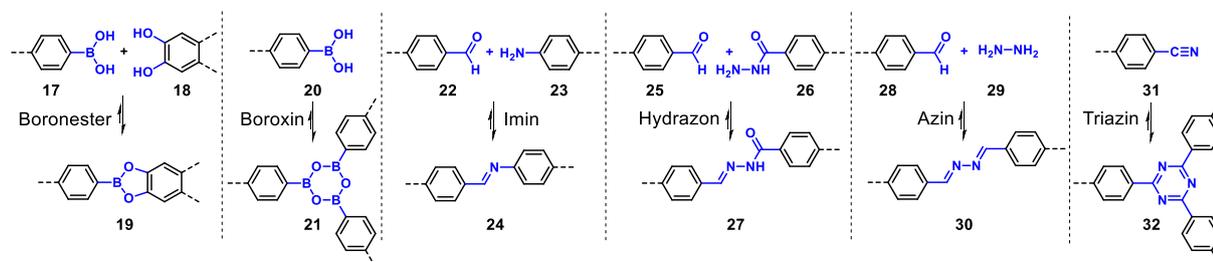
PIM-5. Weitere Struktur motive für PIM-Polymere sind unter anderem das 9,9-Spirobisfluoren **12** in Polyimidketten,<sup>[95]</sup> oder 9,10-Ethanoanthracen **14** in Bisphenazinpolymeren.<sup>[96]</sup>

Auch Triptycen-basierte PIM-Verbindungen (Abbildung 9c) konnten synthetisiert werden und zeigten je nach Substituent an den Triptycen-Brückenkopffositionen spezifische Oberflächen von bis zu  $S_{\text{ABET}} = 1760 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (**16a**) und eine  $\text{H}_2$ -Kapazität von maximal 1.83 Gew.-% (**16b**).<sup>[97]</sup>

Die in gelöster Form prozessierbaren mikroporösen PIM-Materialien können vorrangig zu Anwendungen im Bereich der Gasspeicherung,<sup>[71a, 98]</sup> der Membranfiltration<sup>[99]</sup> und zur membranbasierten Separation von Gasen genutzt werden.<sup>[100]</sup>

### 1.3.2 Kristalline COF-Materialien

Als weitere Stoffklasse, deren Verbindungen den porösen organischen Polymeren untergeordnet und als leichte, rein organische Analoga zu den MOFs betrachtet werden können, werden die kovalenten organischen Netzwerkmaterialien (COFs) – im Gegensatz zu den meisten amorphen porösen organischen Materialien – unter reversiblen Bedingungen (solvo- und ionothermal)<sup>[32, 101]</sup> synthetisiert. Mithilfe des Konzepts der dynamisch kovalenten bzw. kombinatorischen Chemie (engl.: *Dynamic Covalent Chemistry* oder *Dynamic Combinatorial Chemistry*; kurz: DCC)<sup>[102]</sup> nach J.-M. Lehn konnten Struktur motive, wie unter anderem Boronester **19** bzw. Boroxine **21**,<sup>[103]</sup> Imine **22**,<sup>[73a]</sup> Hydrazone<sup>[104]</sup> **23** sowie (Tri-)<sup>[105]</sup>Azine<sup>[106]</sup> (**32** bzw. **30**) zum Aufbau thermodynamisch stabiler Netzwerke genutzt werden (Abbildung 10).<sup>[107]</sup>



**Abbildung 10:** Beispiele für DCC-Bindungsmotive in COF-Materialien.

Diese dynamischen Gleichgewichtsreaktionen ermöglichen reversible Bindungsknüpfungen, die über Selbstorganisation und Selbstheilungsprozesse fehlverknüpfter Bindungen zum letztendlich thermodynamisch stabilsten Produkt führen.<sup>[108]</sup> Gleichzeitig werden durch die starren Bausteine mit definierten Geometrien Struktur motive eingeführt, die auch im Polymer erhalten bleiben.

Wie bereits bei den MOF-Verbindungen geschehen, prägten zuerst O. Yaghi und Mitarbeiter den Begriff der kovalent organischen Netzwerke, als sie 2005 die zweidimensionalen, kristallinen und porösen Verbindungen COF-1 und COF-5 präsentierten (Abbildung 11).<sup>[103a]</sup>

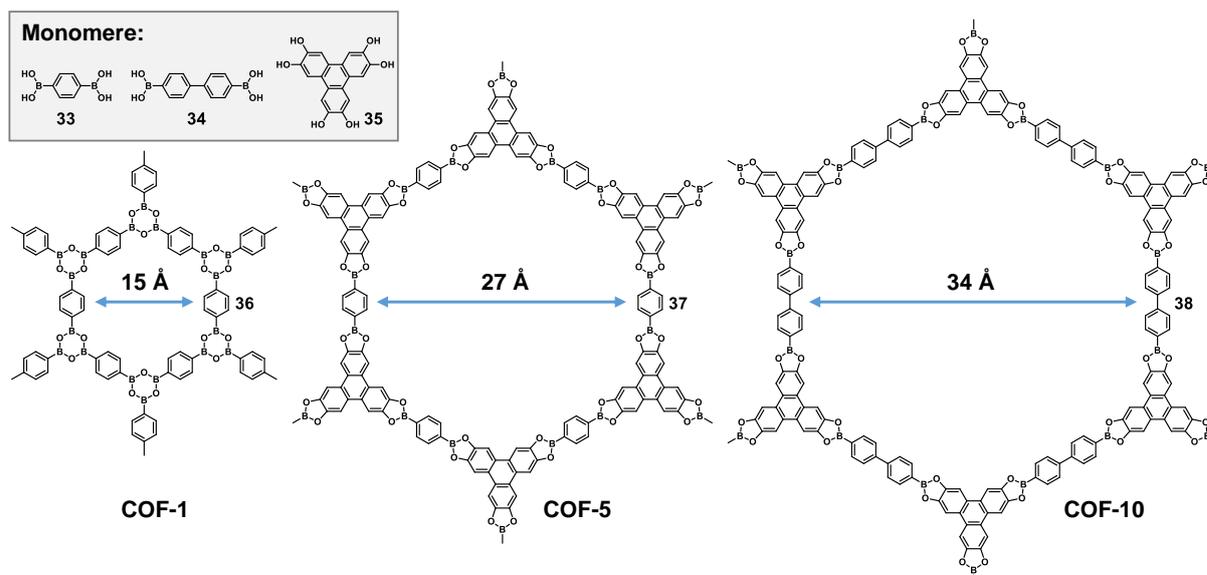
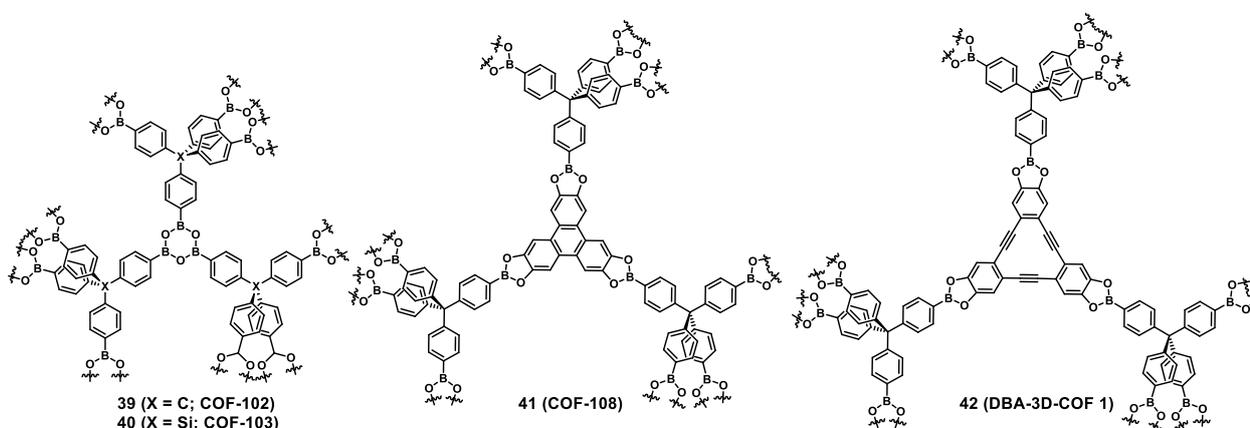


Abbildung 11: Monomere **33-35** und Boroxin- bzw. Boronester-COF-Verbindungen nach Yaghi et al.<sup>[103a, 109]</sup>

Die entweder durch Selbstkondensation von 1,4-Phenyldiboronsäure **33** zum Boroxin-Polymer **36** oder durch Kondensation von **33** mit Hexahydroxytriphenylen (kurz: HHTP) **35** zum Polyboronester **37** synthetisierten COF-1- und COF-5-Materialien bilden im Festkörper Honigwaben-artige makrocyclische Sechsringstrukturen mit Durchmessern von 15 bzw. 27 Å aus, die entweder gestaffelt (COF-1) oder ekliptisch (COF-5) in Schichten angeordnet sind. Durch die gestaffelte Anordnung verringert sich die Porengröße im permanent mikroporösen COF-1, sodass eine spezifische Oberfläche von  $S_{\text{ABET}} = 711 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  resultiert, während mesoporöses COF-5 einen mehr als doppelt so hohen Wert von  $S_{\text{ABET}} = 1590 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  aufweist.<sup>[103a]</sup> Unter Verwendung von 4,4'-Biphenyldiboronsäure **34** und HHTP **35** konnte COF-10 (**38**) mit einem Durchmesser des Sechsring-Strukturmotivs von 34 Å bei ekliptischer Anordnung der Schichten und einer spezifischen Oberfläche von  $S_{\text{Langmuir}} = 2080 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  realisiert werden.<sup>[110]</sup> Durch den hohen Anteil an Lewis-aciden Borzentren im Material ist COF-10 zudem in der Lage, Lewis-basische Gastmoleküle zu binden. In diesem Kontext gelang Yaghi et al. die reversible Speicherung von 15 mmol Ammoniak in einem Gramm COF-10 bei 25 °C und 1 bar, was zu diesem Zeitpunkt dem Höchstwert aller darauf untersuchter porösen Materialien entsprach. Durch Erhitzen auf 200 °C kann das gasförmige und korrosive  $\text{NH}_3$  wieder freigesetzt werden.<sup>[109]</sup>

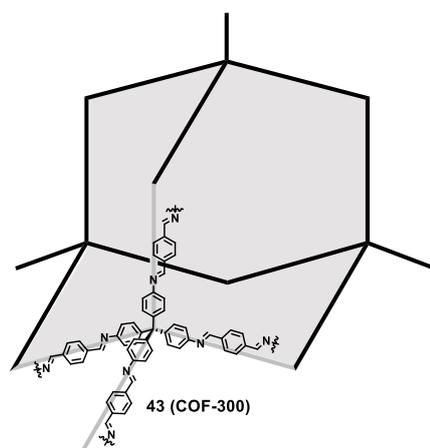
Die Reversibilität der B-O-Bindung ist die entscheidende Voraussetzung zur Synthese von Boroxin- und Boronester-COF-Materialien. Gleichzeitig bewirkt die Reversibilität jedoch eine ausgeprägte Hydrolyse-Labilität und schränkt die Anwendungsbandbreite der Boronsäureester-Verbindungen stark ein.<sup>[111]</sup> Während die Cyclisierung von aromatischen Nitrilen **31** zu Triazinen **32** vorwiegend unter harschen Bedingungen einen reversiblen Verlauf zeigt und daher seltener zur Synthese von COF-Verbindungen genutzt wurde,<sup>[112]</sup> spielen Polyimin-Netzwerke **24**, die aus Schiffchen-Basenreaktionen von aromatischen Aldehyden **22** und Aminen **23** bei vergleichsweise milden Bedingungen resultieren, im Bereich der COFs eine herausragende Rolle. Nach den ersten

Synthesen einer Reihe dreidimensionaler COFs auf Basis tetraedrischer Tetraboronsäuren im Jahr 2007,<sup>[113]</sup> wie beispielsweise COF-108 **41**, welches eine für kristalline Materialien und zu diesem Zeitpunkt rekordhaft niedrige Dichte von  $\rho = 0.17 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (vgl. Diamant mit  $\rho = 3.50 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) aufwies, oder COF-102 **39** bzw. 103 **40**, welche außerordentlich hohe spezifische Oberflächen von bis zu  $S_{\text{BET}} = 4210 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (**40**) sowie  $\text{H}_2$ -Aufnahmekapazitäten bis zu  $40.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  (**39**) bei 100 bar zeigen und somit im Bereich der leistungsfähigsten MOF-Materialien liegen,<sup>[114]</sup> stellten McGrier und Mitarbeiter 2016 mit dem Netzwerk DBA-3D-COF 1 (**42**), das aus trigonal mit Dehydrobenzo-[12]-annulenen (kurz: DBA) verknüpften Tetraphenylboronat-Tektonen<sup>[115]</sup> aufgebaut ist, den aktuellen Rekord der spezifischen Oberfläche für COF-Materialien mit  $S_{\text{BET}} = 5083 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , bei gleichzeitig niedrigster Dichte von  $\rho = 0.13 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , auf (Abbildung 12).<sup>[74]</sup>



**Abbildung 12:** Strukturen der dreidimensionalen COF-102- (**39**), -103- (**40**), -108- (**41**) bzw. DBA-3D-COF-1-Verbindungen (**42**).

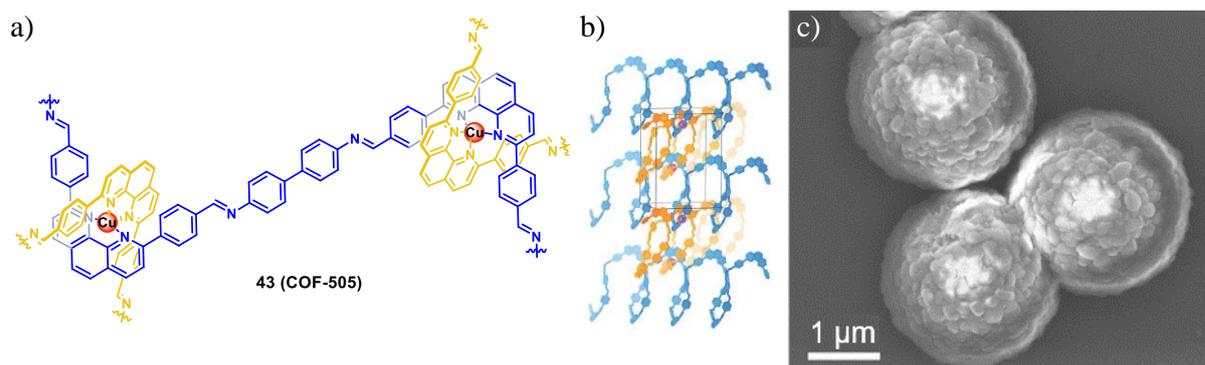
Im Verlauf der Entwicklung der kovalenten Netzwerke präsentierten Yaghi et al. das iminbasierte und mikroporöse COF-300 **43**, welches aufgrund seiner diamantoiden Struktur und den darin enthaltenen Poren eine spezifische Oberfläche von  $S_{\text{BET}} = 1360 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  zeigt (Abbildung 13).<sup>[73a]</sup>



**Abbildung 13:** COF-300 nach Yaghi et al.

Ein weiteres prominentes Beispiel dieses Verknüpfungsmotivs ist El-Kaderi's mesoporöses ILCOF-1<sup>[116]</sup> welches eine für 2D-COFs zu diesem Zeitpunkt unerreichte spezifische Oberfläche von  $S_{\text{BET}} = 2723 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  besitzt und in der Lage ist bei 298 K und 40 bar bis zu  $656 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  Kohlenstoffdioxid zu adsorbieren.

Zudem konnte im Jahr 2016 erstmals ein verwobenes Imin-Netzwerk (COF-505) **43** präsentiert werden (Abbildung 14), das Cu(I)-Templat-basiert synthetisiert wurde und sich nach Demetallierung (KCN in Wasser/Methanol) durch seine hohe Elastizität auszeichnet.<sup>[117]</sup>



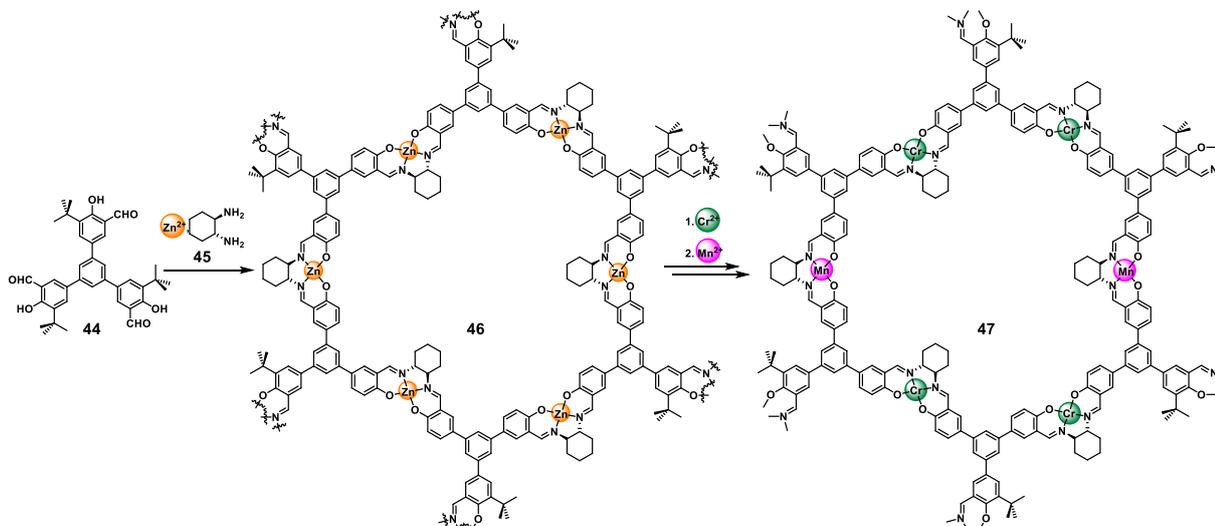
**Abbildung 14:** a) Struktur sowie b) Anordnung der Helices im Festkörper und c) eine REM-Aufnahme von COF-505 43. Reproduziert aus Ref.<sup>[117]</sup> mit freundlicher Genehmigung der American Association for the Advancement of Science; Copyright 2016.

Die üblicherweise anhand von pulverdiffraktometrischen Daten durch Abgleich mit modellierten Strukturen ermittelten Anordnungen im Festkörper<sup>[118]</sup> konnten hierbei mithilfe der 3D-Elektronendiffraktions-Tomographie (kurz: 3D-EDT)<sup>[119]</sup> von Submikrometer-Kristallen des COF-505 ergänzt werden, sodass genaue Parameter der Einheitszelle erhalten werden konnten. In Kombination mit Datensätzen der hochaufgelösten Tunnelelektronenmikroskopie (kurz: TEM) konnte die Raumgruppe *Cc2a* ermittelt und die Struktur optimiert werden (Übereinstimmungsfaktoren:<sup>[120]</sup>  $R = 0.0435$ ,  $wR = 0.0623$ ).

Ebenso wie die MOF-Gerüstverbindungen zeichnen sich die zudem leichteren COF-Verbindungen besonders in Bezug auf ihre Gassorptionseigenschaften aus. Die in Netzwerken mit den höchsten Porositäten zusätzlich auftretenden Mesoporenanteile in den Porengrößenverteilung führen zu großen spezifischen Oberflächen jenseits der Marke von  $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Beispielsweise können mesoporöse Tertiär-Amin-funktionalisierte Polyimid-basierte PI-COF-Netzwerke reversibel bis zu 40 Gew.-% Schwefeldioxidgas adsorbieren.<sup>[121]</sup> Dies beruht auf Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen freien Elektronenpaaren an den tertiären Aminofunktionen mit den sauren  $\text{SO}_2$ -Molekülen. Wesentlich bedeutender ist jedoch die potentielle Anwendung der COFs zur Separation von Gasgemischen und vor allem als selektive Speichermaterialien für  $\text{CO}_2$ .<sup>[122]</sup> So konnten Zhu et al. das dreidimensionale Tetraphenylmethanboronat-basierte MCOF-1 synthetisieren, das mit einer einheitlichen Porengröße von  $d_p = 0.64 \text{ nm}$  dazu in der Lage ist, Ethylen und Ethan selektiv von Methan zu separieren und in diesem Kontext eines der leistungsfähigsten Adsorbentien überhaupt darstellt.<sup>[123]</sup> Obwohl die Kapazitäten und Selektivitäten der COF-Materialien bezüglich Kohlenstoffdioxid nicht an die der MOFs heranreichen, was hauptsächlich durch das Fehlen freier Koordinationsstellen und nicht exakt abgestimmten Porengrößen zur  $\text{CO}_2$ -Bindung in den COFs zurückzuführen ist, konnten Liu et al. aus 1,3,5-Triformylbenzol und Hydrazin das Azin-verbrückte 2D-Netzwerk ACOF-1 herstellen, welches bei einer spezifischen Oberfläche von  $S_{\text{ABET}} = 1176 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  eine  $\text{CO}_2$ -Aufnahme von  $177 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  (17.7 Gew.-%) leistete und somit viele vergleichbare COFs übertraf.<sup>[124]</sup> Gleichzeitig zeigte es eine hohe Selektivität für  $\text{CO}_2$  gegenüber  $\text{N}_2$  und  $\text{CH}_4$  mit  $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 40$  bzw.  $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 37$  und eine

Adsorptionsenthalpie von  $Q_{\text{st}} = 27.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}$  bei Nulllagenbedeckung. Ein Grund dafür ist neben den kleineren Porendurchmessern bei hoher Oberfläche auch der vergleichsweise große Anteil an Stickstoffatomen im Polymer, deren freie Elektronenpaare  $\text{CO}_2$  polarisieren und somit in attraktive Wechselwirkung treten können. Wesentlich selektiver zeigte sich in diesem Kontext jedoch FCTF-1-600, ein fluoriertes kovalentes Triazin-Netzwerk, das mit 24.3 Gew.-%  $\text{CO}_2$  bei 273 K und 1 bar eine rekordhafte Kapazität mit einer außerordentlich hohen Selektivität von  $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 152$  aufweisen konnte.<sup>[125]</sup>

Neben Anwendungen im Bereich der Speicherung und Trennung von Gasen, wurden COFs auch auf deren Verwendung in heterogenen Katalysen untersucht. COFs zeichnen nicht nur als poröse Materialien aus, sondern auch durch ihre vielfältigen Funktionalisierungsmöglichkeiten. Nach Postmodifikation des 2D-Iminnetzwerks COF-LZU1, welches durch Polykondensation von 1,3,5-Triformylbenzol mit 1,4-Diaminobenzol erhalten werden konnte, nutzen Wang et al. erstmals ein COF-Material in der heterogenen Katalyse.<sup>[126]</sup> Dazu wurde das Material durch Rühren in einer  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -haltigen Lösung mit Palladium beladen. Anschließend zeigte es eine hohe Aktivität in Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungsreaktion mit hohen Ausbeuten (96-98%) und niedriger Katalysatorbeladung. Seither wurden COFs für zahlreiche katalytische Anwendungen untersucht, wie beispielsweise die  $\text{CO}_2$ -Fixierung in cyclischen Carbonaten,<sup>[127]</sup> die elektrochemische Reduktion von  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CO}$ ,<sup>[128]</sup> die photokatalytische Wasserspaltung<sup>[129]</sup> oder zur stereoselektiven kaskadenartigen Epoxidierung von Alkenen mit anschließender Amminolyse,<sup>[130]</sup> um nur einige wenige zu nennen. Letztere wurde durch die Verwendung von 2D-Salen-COF-Netzwerken **46-47** realisiert (Schema 1), die in Eintopfsynthesen aus Trityl-tris-salicylaldehyd **44**, enantiomerenreinem 1,2-Diaminohexan **45** und  $\text{Zn}(\text{OAc})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  unter solvothermalen Bedingungen hergestellt, und nachträglich transmetalliert wurden.<sup>[130]</sup>



**Schema 1:** Synthese des Salen-COF **46** und dessen Metallierung **47**.

Weitere Anwendungen fanden COFs unter anderem auch als Chemosensoren,<sup>[131]</sup> als Transportvehikel für medizinische Wirkstoffe,<sup>[132]</sup> in Lichtsammelkomplexen<sup>[133]</sup> oder Lithium-Batterien.<sup>[134]</sup>

## 1.4 Molekular-poröse Materialien

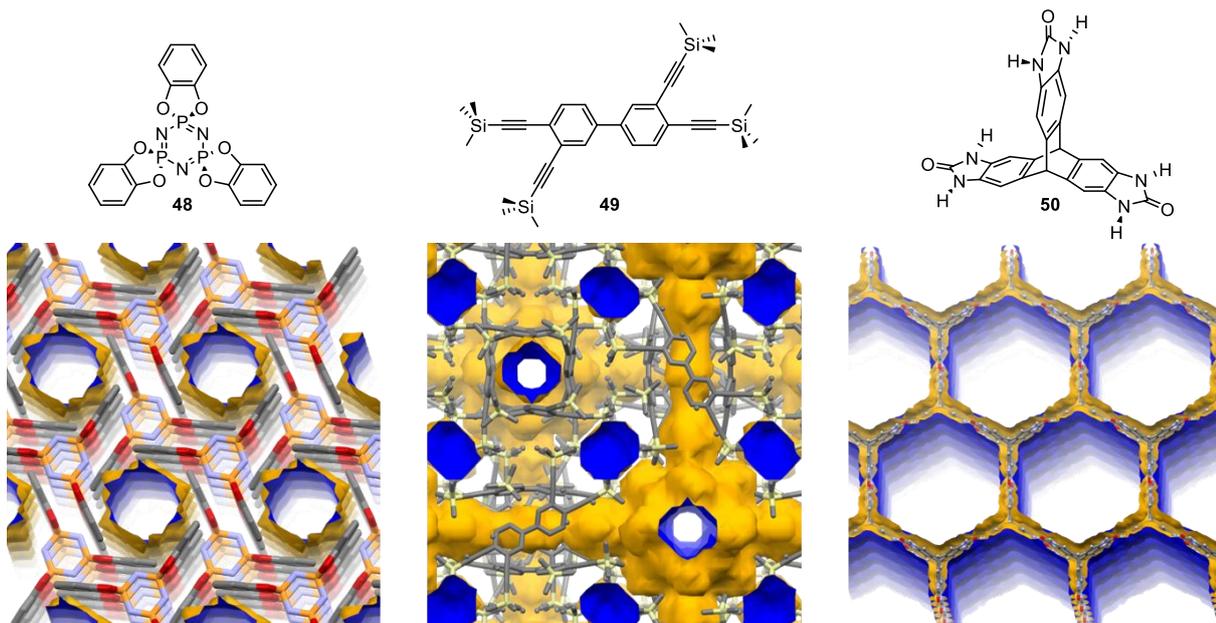
Poröse Materialien, die ausschließlich aus diskreten Molekülen bestehen, sind zwar im Vergleich zu porösen organischen Polymeren oder gegenüber dem noch viel größeren Forschungsgebiet der Metallorganischen Gerüstverbindungen eine vergleichsweise überschaubare Substanzklasse, jedoch bieten sie im Vergleich zu diesen Materialien Vorteile in Bezug auf die Prozessierbarkeit und Charakterisierung in gelöster Form sowie das gezielte Design für spezifische Anwendungen unter Verwendung von „Crystal-Engineering“-Techniken.<sup>[135]</sup>

Der Beginn der Entwicklung molekular-poröser Materialien kann auf die Entdeckung von Clathraten der Dianin-Verbindung<sup>[136]</sup> mit verschiedenen Gasen und kurzkettigen Kohlenwasserstoffen<sup>[137]</sup> im Jahr 1976 zurückdatiert werden.<sup>[138]</sup> Mit den Untersuchungen von Sozzani et al. zur permanenten Porosität von cyclischem Tris-(*ortho*-phenylendioxy)phosphazen<sup>[139]</sup> (kurz: TPP) **48** mittels Laser-polarisierter <sup>129</sup>Xe-NMR-Spektroskopie wurde der erste experimentelle Beweis für ein extrinsisch poröses Material erbracht.<sup>[140]</sup> Nach der Entdeckung der ersten amorphen und intrinsisch porösen organischen Käfigverbindung, die unter dem Namen *Noria* im Jahr 2009 durch die Gruppe um Atwood präsentiert wurde und eine spezifische Oberfläche von  $S_{\text{BET}} = 280\text{--}350 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  aufwies,<sup>[141]</sup> gefolgt von Cooper et. al., die im gleichen Jahr kristalline iminverknüpfte Käfigverbindungen mit spezifischen BET-Oberflächen von bis zu  $624 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  beschrieben, begann eine rasante Entwicklung auf dem Forschungsgebiet der porösen Materialien auf Basis diskreter Moleküle.<sup>[142]</sup>

Die Unterscheidung zwischen *extrinsischer* und *intrinsischer Porosität* beruht dabei auf der Fähigkeit des jeweiligen Materials entweder nur in der kristallinen Phase Porosität zu zeigen oder auch im amorphen Zustand völlig ungeordneter molekularer Bausteine. Materialien, deren molekulare Bausteine keine augenscheinlichen Poren oder interne molekulare freie Volumina (kurz: IMFV)<sup>[143]</sup> besitzen, aber in der festen Phase Porosität zeigen, werden als extrinsisch porös bezeichnet. Die extrinsische Porosität ist nur dann von permanenter Natur, wenn die intermolekularen Wechselwirkungen im Inneren des Kristalls stark genug sind, um auch nach der Entfernung inclathrierter Lösungsmittel- oder Gastmoleküle (beispielsweise bei der thermischen Aktivierung zur Gassorptionsanalyse) die strukturelle Integrität des Materials und somit die Poren aufrecht zu erhalten. Als intrinsisch porös werden folglich Materialien bezeichnet, deren Moleküle bereits Hohlräume, Poren oder IMFVs aufweisen und somit sowohl im amorphen als auch im kristallinen Feststoff Porosität innehaben.<sup>[138, 144]</sup>

### 1.4.1 Permanent extrinsisch poröse Materialien

Nach der Entdeckung der extrinsischen Porosität im TPP-Festkörper **48** durch Sozzani<sup>[139]</sup> und der darauffolgenden Bestimmung der spezifischen Oberfläche von  $SA_{\text{Langmuir}} = 240 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  anhand von Gassorptionsmessungen,<sup>[145]</sup> wurde begonnen, in der Cambridge Strukturdatenbank (CSD) mögliche extrinsisch poröse Festkörperstrukturen unter bestimmten Kriterien, wie beispielsweise geringer Dichte ( $\rho < 0.9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), Rigidity der molekularen Bausteine und Anwesenheit von Mikroporen mit einem Durchmesser  $d_p < 10 \text{ \AA}$ , zu recherchieren.<sup>[146]</sup> Dabei fanden McKeown et al. 3,3',4,4'-Tetra(trimethylsilylethynyl)biphenyl **49** als möglichen Kandidaten und konnten nach Synthese und Kristallisation eine spezifische Oberfläche von  $SA_{\text{BET}} = 278 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  bestimmen (Abbildung 15, mitte). Anhand dieser Kriterien identifizierten Mastalerz und Oppel zunächst die von Whitesides beschriebenen 2-Benzimidazolone<sup>[147]</sup> aufgrund ihrer 2D-Bandstrukturen als mögliche Motive zum Aufbau eines stabilen kristallinen Verbunds für ein extrinsisch poröses Material und synthetisierten ein entsprechendes Triptycentrisbenzimidazol **50** (TTBI).<sup>[148]</sup> In der von den Autoren beschriebenen kristallinen Phase ordnen sich die Moleküle nur durch Wasserstoffbrücken zwischen den Imidazoloneinheiten an, sodass in Kombination mit der ausgeprägten und durchgängigen Porenstruktur ideale Bedingungen zur Sorption von Gasen resultieren. In diesem Kontext konnte eine für extrinsisch poröse Materialien bis dato nicht erreichte spezifische Oberfläche von  $SA_{\text{BET}} = 2796 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  ermittelt werden und gleichzeitig sorbierte **50** zudem 2.2 Gew.-%  $\text{H}_2$  sowie 15.9 Gew.-%  $\text{CO}_2$ . Eine hexagonale Modifikation von TTBI **50** (Abbildung 15, rechts) zeigte darüber hinaus mit  $SA_{\text{BET}} = 3425 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  die bisher höchste gemessene spezifische Oberfläche in dieser Kategorie von Materialien.<sup>[149]</sup>

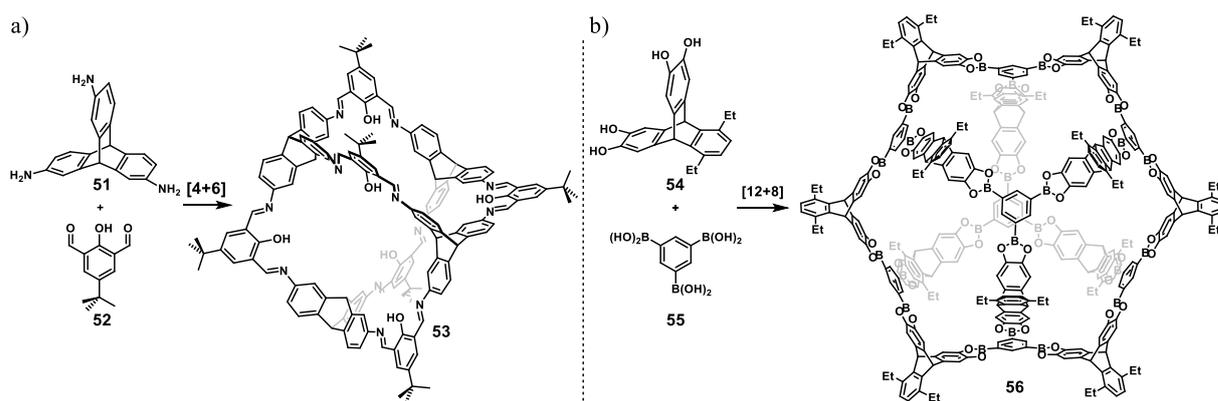


**Abbildung 15:** Strukturen der molekularen Bausteine der extrinsisch porösen Materialien **48-50** mit den jeweils korrespondierenden Ausschnitten der Packungen anhand der in den Referenzen<sup>[140a, 146, 149]</sup> hinterlegten Strukturen, wobei Hohlräume (blau dargestellt) mithilfe der Connolly-Oberfläche für ein Adsorptiv mit dem Radius 1.2 Å hervorgehoben wurden. Farbgebung der Atome: Grau: Kohlenstoff; weiß: Wasserstoff; blau: Stickstoff; rot: Sauerstoff; orange: Phosphor; gelb: Silizium.

## 1.4.2 Intrinsisch poröse Materialien

Intrinsisch poröse Materialien besitzen gegenüber den extrinsischen porösen Materialien den Vorteil, dass die Porosität, unabhängig davon, ob eine amorphe oder kristalline Phase vorliegt, auch nach der Aktivierung bzw. Entfernung der Gastmoleküle erhalten bleibt, und sogar beim Kollaps der Struktur zu einer dichten Packung möglicherweise noch Poren erhalten bleiben.<sup>[138]</sup> Materialien, die diese Eigenschaften aufweisen, benötigen im Inneren der Moleküle zugängliche und formstabile Hohlräume. Idealerweise liegen deren Moleküle in einem Packungsmotiv vor, in welchem die intrinsischen Kavitäten im Gitter durchgängige Poren bzw. Kanäle formen, die von Gasmolekülen durchdrungen werden können.

Moleküle, in deren Inneren sich zugängliche Hohlräume befinden, sind beispielsweise oligomere Makrocyclen<sup>[150]</sup>, Cucurbiturile,<sup>[151]</sup> Pillar[n]arene<sup>[152]</sup> oder Calixarene<sup>[153]</sup> und, als wichtigste Vertreter, formstabile organische Käfigverbindungen.<sup>[154]</sup> Die von den zweidimensionalen Kronenethern<sup>[155]</sup> in die dritte Dimension übertragenen Cryptanden<sup>[156]</sup> von J.-M. Lehn et al., F. Vögtles Arbeiten an Amid-Siderophoren<sup>[157]</sup> sowie D. Crams Carceranden<sup>[158]</sup> legten die Grundsteine für Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der organischen Käfigmoleküle, deren Synthesen zunächst hauptsächlich von irreversiblen Reaktionstypen und niedrigen Ausbeuten geprägt waren.<sup>[154c]</sup> Dies änderte sich als reversible Schiffsche Basenreaktion zur Synthese von molekularen Käfigen eingesetzt wurden. Unter den ersten Vertretern waren die 1988 von MacDowell et al. vorgestellten [2+3]-Iminkäfige, die unter Verwendung von tripodalem Tris(2-aminoethyl)amin (kurz: TREN) mit Isophthalaldehyd und analogen Heteroaromaten synthetisiert wurden.<sup>[159]</sup> Inzwischen wurden zahlreiche Imin- aber auch Boronesterkäfige mithilfe der DCC-Reaktionsführung realisiert.<sup>[160]</sup>



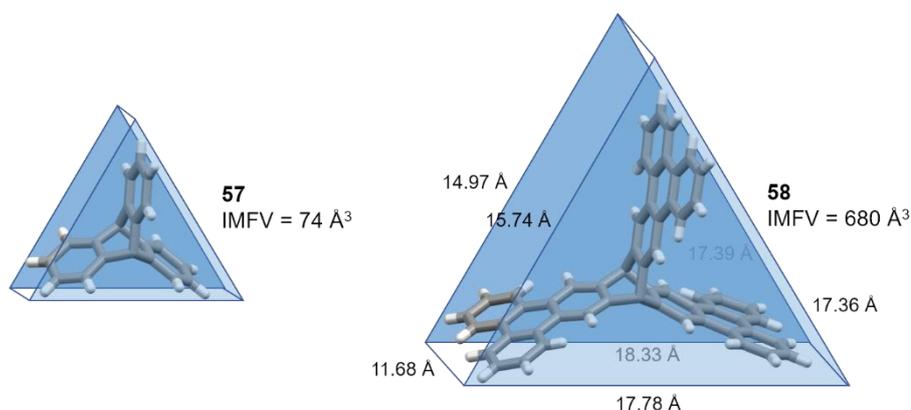
**Schema 2:** Synthesen der [4+6]-Imin- und [12+8]-Boronsäureesterkäfige a) **53** und b) **56** nach Mastalerz et al.

Sowohl der von Mastalerz et al. beschriebene [4+6]-Iminkäfig<sup>[161]</sup> **53** (Schema 2a) auf Basis von Triptycentriamin **51** in Kombination mit *tert*-Butylsalicylaldehyd **52**, der in kristalliner Form eine spezifische Oberfläche von  $S_{\text{ABET}} = 2071 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  aufwies,<sup>[162]</sup> als auch der [12+8]-Boronatkäfig<sup>[163]</sup> **56** derselben Arbeitsgruppe, welcher aus der Kondensation von Triptycentetraol **54** mit Phenyl-

1,3,5-triboronsäure **55** resultierte (Schema 2b) und eine spezifische Oberfläche von  $S_{\text{BET}} = 3758 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  zeigte, setzten neue Maßstäbe für poröse organische Käfigmoleküle.

Ebenfalls intrinsisch porös können Materialien sein, die zwar keine internen und Gastmolekül-zugänglichen Hohlräume besitzen, jedoch aufgrund ihrer zugrundeliegenden Molekülgeometrien interne molekulare freie Volumina aufspannen,<sup>[143]</sup> welche eine dichte Packung der Moleküle verhindern und somit Hohlräume im Festkörper hervorrufen. Dazu sind raumerfüllende zentrale Substrukturen, wie beispielsweise Spirobisindane oder -fluorene, Biphenyle, Ethanoanthracene oder Triptycene, notwendig.<sup>[164]</sup>

Entsprechend einer Definition von Swager et al. ist das IMFV „die Differenz des Volumens zwischen dem das durch die Geometrie der Struktur und der Struktur an sich hervorgerufen wird.“<sup>[143]</sup> Hierfür beschrieben Swager,<sup>[143]</sup> King<sup>[165]</sup> und MacLachlan<sup>[166]</sup> am Beispiel verschiedener Triptycenenverbindungen mathematische Methoden zur Abschätzung der IMFV, indem jeweils geometrische Körper (im Fall der Triptycene trigonale Prismen) mit den Außenmaßen des zu untersuchenden Moleküls konstruiert wurden, von dessen Volumen anschließend das Van-der-Waals-Volumen des betrachteten Moleküls abgezogen wurde.<sup>[166]</sup> Letzteres wurde entweder anhand röntgenstrukturanalytischer Daten oder anhand von Modellen ermittelt.<sup>[167]</sup> So konnten King et al. für das IMFV von unsubstituiertem Triphenylen-basiertem Triptycenen (kurz: TBT) **58** einen Wert von  $680\text{--}720 \text{ \AA}^3$  (Abbildung 16) berechnen,<sup>[165]</sup> welcher somit eine Zehnerpotenz höher liegt als das IMFV von Triptycenen **57** mit  $74 \text{ \AA}^3$ .<sup>[165]</sup>



**Abbildung 16:** IMFV-Abschätzung anhand der Konstruktion von trigonalen Prismen um Triptycenen **57** und TBT **58**. Darstellung von **58** rekonstruiert anhand von Kristallstrukturdaten hinterlegt in Ref.<sup>[165]</sup> mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society; Copyright 2009.

Mikroporöse Materialien, die auf diskreten Molekülen mit ausgeprägten IMFV basieren, werden als organische Moleküle mit intrinsischer Mikroporosität (kurz: OMIMs) zusammengefasst.<sup>[164]</sup>

### 1.4.3 Triptycenenbasierte OMIM-Materialien

Triptycene mit ausgedehnten konjugierten  $\pi$ -Ebenen entlang der drei zur  $C_3$ -Hauptdrehachse orthogonalen  $C_2$ -Symmetrieachsen sind aufgrund ihrer Rigidität prädestiniert zum Aufbau ausgedehnter oder supramolekularer Struktur motive, die eine  $120^\circ$ -Anordnung der Bausteine aufweisen.

Im Triptycenenmolekül wird zwischen den drei Aryl-, „Schaufeln“ ein konkaves IMFV aufgespannt, das lateral auch die Brückenkopfpositionen umfasst und daher eine effiziente Packung im Festkörper verhindert. Auf diese Weise können molekulare Bausteine ohne eigene Kavitäten im amorphen Festkörper zu hoher Porosität führen. Ein Beispiel dafür ist McKeowns OMIM-5-Verbindung<sup>[168]</sup> **59** (Abbildung 17), welches verursacht durch das große IMFV hochporös ist und eine spezifische Oberfläche von  $SA_{\text{BET}} = 702 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  zeigt. Auch die von Mastalerz vorgestellte tQPP-Verbindung (engl., kurz für: *tris(quinoxalinophenanthrophenazin)*)<sup>[169]</sup> **60** wies aufgrund ihres Triptycenen-Strukturmotivs und der daraus resultierenden Hohlräume um die Brückenkopfpositionen eine spezifische Oberfläche von  $SA_{\text{BET}} = 754 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  auf.

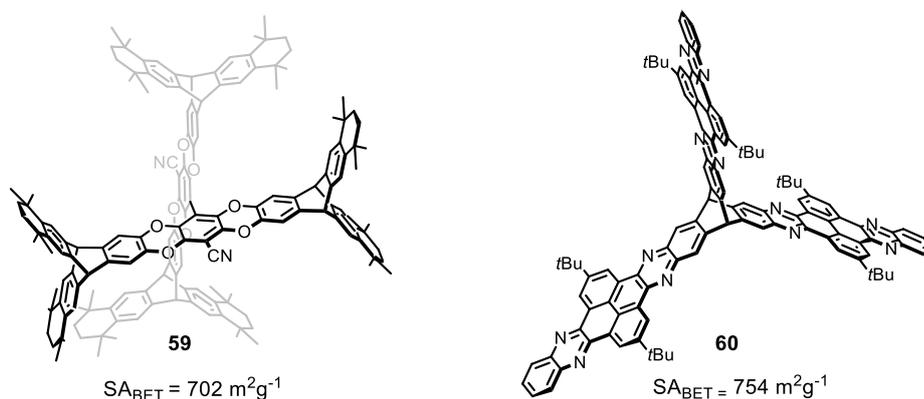


Abbildung 17: McKeowns OMIM-5<sup>[168]</sup> **59** (links) sowie die tQPP-Struktur<sup>[169]</sup> **60** von Mastalerz et al. (rechts).

In Arbeiten der Gruppe um MacLachlan wurden triptycenenbasierte Salicyliminliganden unter Nickelkoordination entlang der Triptycenen-schaufeln zu mono- bis trinuklearen Metallkomplexen **61-66** erweitert.<sup>[166]</sup> Die in Abbildung 18 abgebildete Serie verdeutlicht die Korrelation zwischen den IMFV und den spezifischen Oberflächen der jeweiligen Komplexverbindungen.

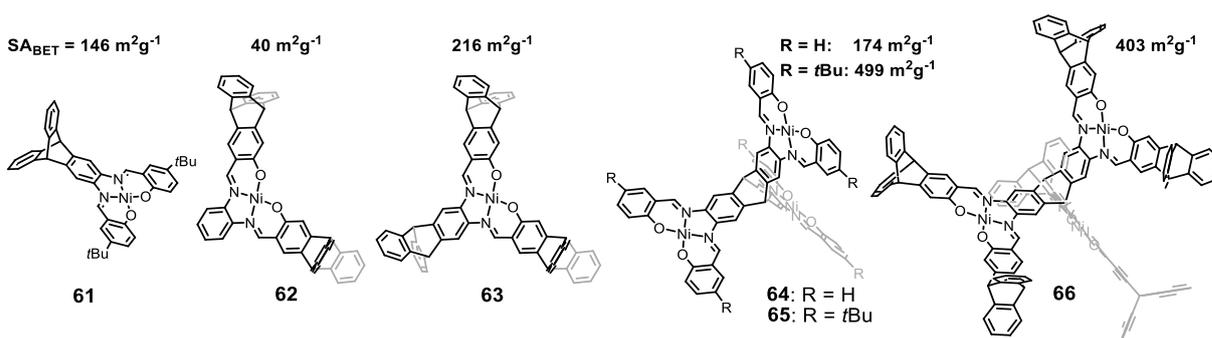


Abbildung 18: Nickelsalphen-basierte OMIM-Strukturen von MacLachlan et al.<sup>[166]</sup>

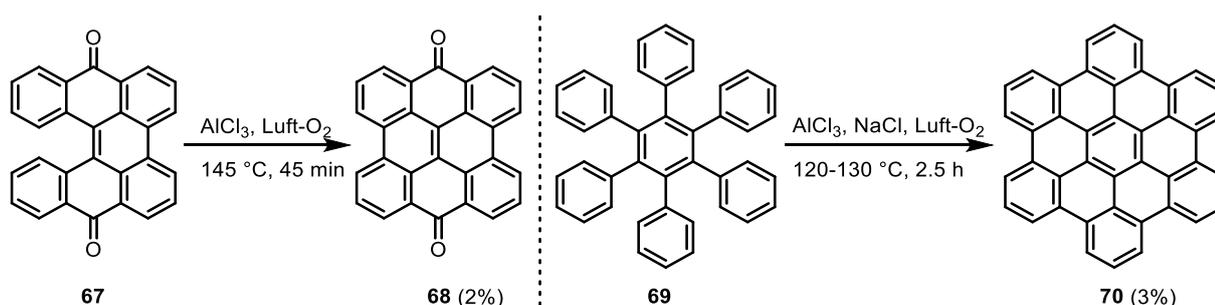
Je nach Substituent und Größe der Salphenkomplexe konnten mittels Stickstoffsorption spezifische Oberflächen im amorphen Festkörper von bis zu  $SA_{\text{BET}} = 499 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  sowie Wasserstoffsorptionskapazitäten von bis zu 1.1 Gew.-% gemessen werden.<sup>[166, 170]</sup>

Die geringere spezifische Oberfläche der mit sechs Triptycenen-Endgruppen versehenen und somit größer dimensionierten Verbindung **66** im Gegensatz zum *tert*-Butyl-substituierten Triptycenen **65** kann dadurch erklärt werden, dass die voluminösen Triptycenenyl-Endgruppen im Festkörper die

jeweiligen IMFV der benachbarten Moleküle durchdringen und somit kleinere Poren resultieren. Dies erklärt auch die höhere Kapazität für Wasserstoffgas im Triptycenylnaphthalen **66** gegenüber **65**, da H<sub>2</sub> einen geringeren kinetischen Durchmesser als N<sub>2</sub> besitzt und somit auch kleinere Poren durchdringen kann. Das Triptycenen-Salphen-Strukturmotiv wurde von Kleij et al. später erneut aufgegriffen, indem strukturanaloge trinukleare Triptycenen-Zinksalphenkomplexe als Lewis-Säure-Katalysatoren zur Synthese organischer Carbonate eingesetzt wurden.<sup>[171]</sup>

## 1.5 Ausgedehnte $\pi$ -Systeme durch Cyclodehydrierungsreaktionen

Das weite Feld der gezielten Synthese polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (abgekürzt: PAKs) durch Cyclodehydrierungsreaktionen wurde Anfang des 20. Jahrhunderts von Scholl<sup>[172]</sup> und später von Clar<sup>[173]</sup> erschlossen. Bereits 1910 berichtete Scholl vom oxidativen Ringschluss des *meso*-Benzdianthron **67** zum *meso*-Naphthodianthron **68** nach Erhitzen auf 145 °C in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid und Luftsauerstoff (Schema 3).<sup>[172a]</sup>



**Schema 3:** Links: Cyclodehydrierung von **67** zum *meso*-Naphthodianthron **68** nach Scholl;<sup>[172a]</sup> rechts: Darstellung von Hexa-*peri*-benzocoronenen **70** von Halleux und Mitarbeitern.<sup>[174]</sup>

Dieser Reaktionstyp einer Lewis-Säure-katalysierten intramolekularen oxidativen Cyclodehydrierung wird gemeinhin als Scholl-Reaktion bezeichnet. Obwohl die Scholl-Reaktion aufgrund ihres teils unvorhersehbaren Reaktionsverlaufs eine begrenzte Anwendungsbandbreite besitzt, wurde sie seit ihrer Entdeckung stetig weiterentwickelt.

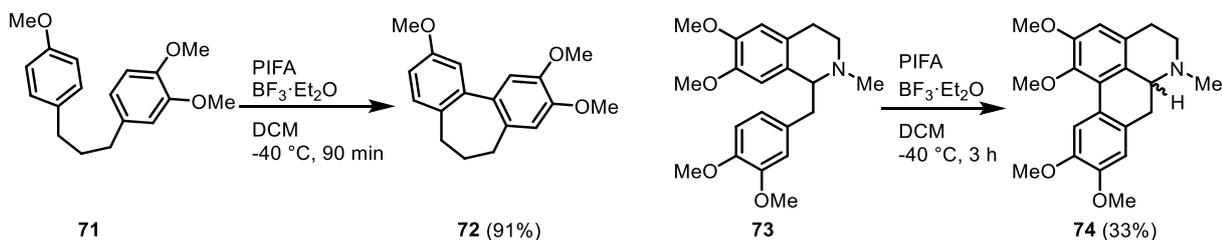
So führten Ende der 1950er Jahre zeitgleiche Arbeiten von Halleux,<sup>[174]</sup> und Clar<sup>[175]</sup> zur Synthese von Hexabenzocoronenderivaten, wie beispielsweise die Cyclodehydrierung des Hexaphenylbenzols **69** zum Hexa-*peri*-benzocoronenen **70** (kurz: HBC) in einer Aluminiumchlorid/Kochsalz-Schmelze (Schema 3, rechts). Die Reaktionsbedingungen dieser Cyclodehydrierungsreaktionen waren allerdings harsch und die Substratbandbreite stark begrenzt, da die Verwendung von Aluminiumchlorid gleichzeitig zu Nebenreaktionen wie Dealkylierungen oder Alkylgruppenmigration an aromatischen Systemen führte,<sup>[176]</sup> sodass die Ausbeuten im Allgemeinen gering ausfielen.<sup>[177]</sup> Diese Methodik wurde später von Kovacic und Mitarbeitern erneut aufgegriffen und maßgeblich verbessert, indem sie Benzol unter Verwendung von Kupfer(II)-chlorid/Aluminiumchlorid und wesentlich milderen Reaktionsbedingungen bei 35-37 °C zu Poly-*para*-phenylen reagieren

ließen.<sup>[178]</sup> Die Verwendung von Eisen(III)-chlorid<sup>[179]</sup> und Molybdän(V)-chlorid,<sup>[180]</sup> welche gleichzeitig als Lewis-Säure und als Oxidationsmittel fungieren, ermöglichten schließlich die Darstellung des selben Polymers ohne Zugabe von Aluminiumchlorid.

Mit der Verwendung von Hexaalkoxytriphenylenen und langkettig alkylierter HBC-Verbindungen als Flüssigkristallverbindungen rückte die Scholl-Reaktion weiter in den Anwendungs-Fokus. Die bereits beschriebene Problematik der Dealkylierung und weiterer Nebenreaktionen unter Verwendung von Aluminiumchlorid bei Scholl-Reaktionen konnte in den 1990er Jahren von der Gruppe um Müllen durch Verwendung milderer Oxidationsmittel in den entsprechenden HBC-Synthesen gelöst werden.<sup>[181]</sup> So konnten in Cyclodehydrierungen von Hexaarylbenzolen mit  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})_2/\text{AlCl}_3$  in Kohlenstoffdisulfid bei Raumtemperatur Nebenreaktionen an den Alkylgruppen effektiv verhindert werden.<sup>[182]</sup> Jedoch tolerierte diese Methode keine weiteren funktionellen Gruppen. Erst durch die Verwendung von Eisen(III)-chlorid in Nitromethan konnte schließlich eine Scholl-Reaktionsvariante gefunden werden, in welcher auch bromierte und somit weiter funktionalisierbare Hexaarylbenzole zu den entsprechenden HBC's umgesetzt werden konnten.<sup>[183]</sup> Als Folge dieser von Müllen et al. eingeführten milden Cyclodehydrierungsmethode konnte die Chemie ausgedehnter PAKs und Nanographenmaterialien seitdem große Fortschritte verzeichnen.<sup>[176, 184]</sup>

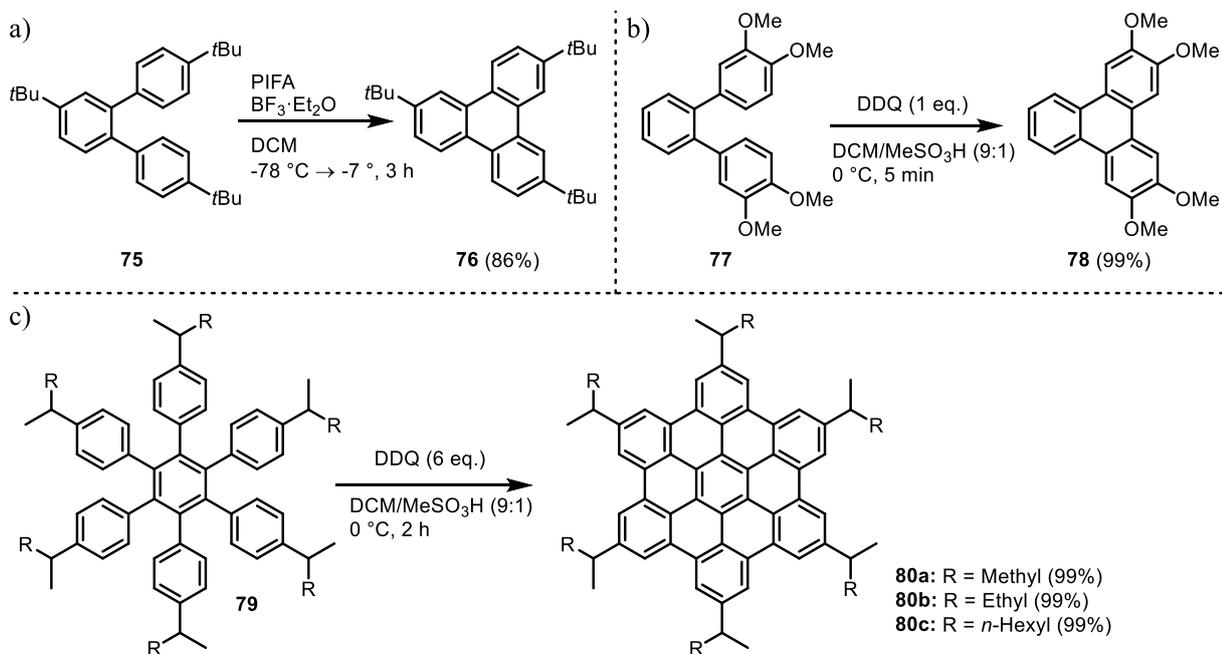
Neben den anorganischen und komplexen Lewis-Säure-/Oxidationsreagenzien, wie den bereits erwähnten Cu(II)-/ $\text{AlCl}_3$ -Kombinationen<sup>[182]</sup>, Molybdän(V)-pentachlorid<sup>[180, 185]</sup>, Eisen(III)-chlorid<sup>[183]</sup> (auch katalytisch mit *meta*-Perbenzoesäure (*m*CPBA)<sup>[186]</sup> als Cooxidans) sowie Meerwein-Salz ( $\text{EtO}_3 \cdot \text{SbCl}_6$ ),<sup>[187]</sup> Blei(IV)-acetat<sup>[188]</sup> mit Trifluorborat-Etherat ( $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ), Thallium(III)-trifluoracetat<sup>[189]</sup>, Mangan(IV)-oxid<sup>[190]</sup> oder Natriumnitrit<sup>[191]</sup> unter Zusatz von Trifluoressigsäure, gibt es zudem elektrochemische Scholl-Reaktionsmethoden<sup>[192]</sup> und starke organische Oxidationsmittel wie beispielsweise Dichlordicyano-*para*-chinon (DDQ)<sup>[193]</sup> oder hypervalente Iod(III)-Reagenzien<sup>[194]</sup> welche in Kombination mit (Lewis-)Säuren in polar aprotischen Lösungsmitteln eingesetzt werden können, um HBC-Verbindungen und Triphenylene zu synthetisieren. Dabei zeichnen sich diese organischen Reagenzien dadurch aus, dass bei vergleichbarer Reaktivität, die mit der Verwendung von Eisen(III)-chlorid einhergehende Generierung chlorierter Nebenprodukte nicht stattfindet.<sup>[176]</sup> So verwendeten Kita et al. die hypervalente Iod(III)-Verbindung Phenyliod(III)bis(trifluoracetat) (kurz: PIFA) in oxidativen Kupplungsreaktionen zur Synthese von Biarylen, wie beispielsweise Verbindung **72** (Schema 4).<sup>[194a, 194b]</sup> Sie stellten fest, dass sich die Effizienz der Reaktion durch Zusatz von  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  signifikant erhöhte und begründeten dies mit der Aktivierung des Iod(III)-Reagenzes durch Komplexierung der Trifluoracetoxy-Liganden mit der Lewis-Säure.<sup>[194a]</sup> Zudem nutzten Lee et al. PIFA in Kombination mit Trifluorborat-Etherat als Alternative zu den sonst dafür verwendeten Schwermetall-Reagenzien auf Vanadium(V)-,<sup>[195]</sup> Cr(VI)-<sup>[196]</sup> und Pb(IV)-Basis<sup>[197]</sup> zur

intramolekularen Cyclisierung in der Synthese des entzündungshemmenden Wirkstoffs ( $\pm$ )-Glaucin **74** aus dem entsprechenden Tetrahydroisochinolin **73**.<sup>[198]</sup>



**Schema 4:** Oxidative Arylkupplungsreaktionen unter Verwendung von Phenyliod-(III)bis(trifluoracetat) (PIFA).

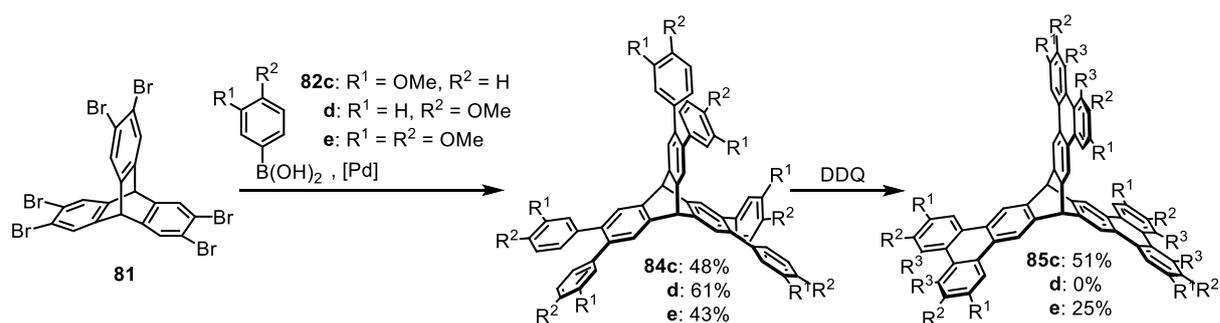
Die Gruppe um B. King, welche sich ausgiebig mit mechanistischen Überlegungen der Scholl-Reaktion auseinandersetzte, nutze PIFA schließlich zur Synthese von substituierten Triphenylenen, unsubstituiertem HBC **70** und kleineren PAK-Verbindungen.<sup>[199]</sup> So konnte beispielsweise 2,6,11-Tri-*tert*-butyltriphenylen **76** mithilfe von PIFA in einer Ausbeute von 86 % aus der entsprechenden *ortho*-Terphenylverbindung **75** gewonnen werden (Schema 5a).



**Schema 5:** Triphenylensynthesen aus den entsprechenden *ortho*-Terphenylen bzw. Hexaarylbenzolen nach a) King und b) Rathore sowie die korrespondierende Cyclodehydrierung zu den HBC-Verbindungen **80a-c**.

Eine vergleichbare Reaktivität an *ortho*-Terphenylsubstraten kann auch bei der Verwendung von DDQ-Trifluormethansulfonsäure als Oxidationsmittel beobachtet werden. Rathore et al. beschreiben in diesem Kontext die oxidative Cyclodehydrierung verschiedener elektronenreicher *ortho*-Terphenyle und HBC-Systeme.<sup>[193a]</sup> Im Optimalfall, wie beispielsweise bei der oxidativen Cyclodehydrierung des 1,2-Bisveratrolbenzols **77** zum korrespondierenden Triphenylen **78** (Schema 5b) oder der Synthese der Hexabenzocoronene-Derivate **80a-c** können die Produkte nach kurzen Reaktionszeiten in oftmals nahezu quantitativen Ausbeuten gewonnen werden.

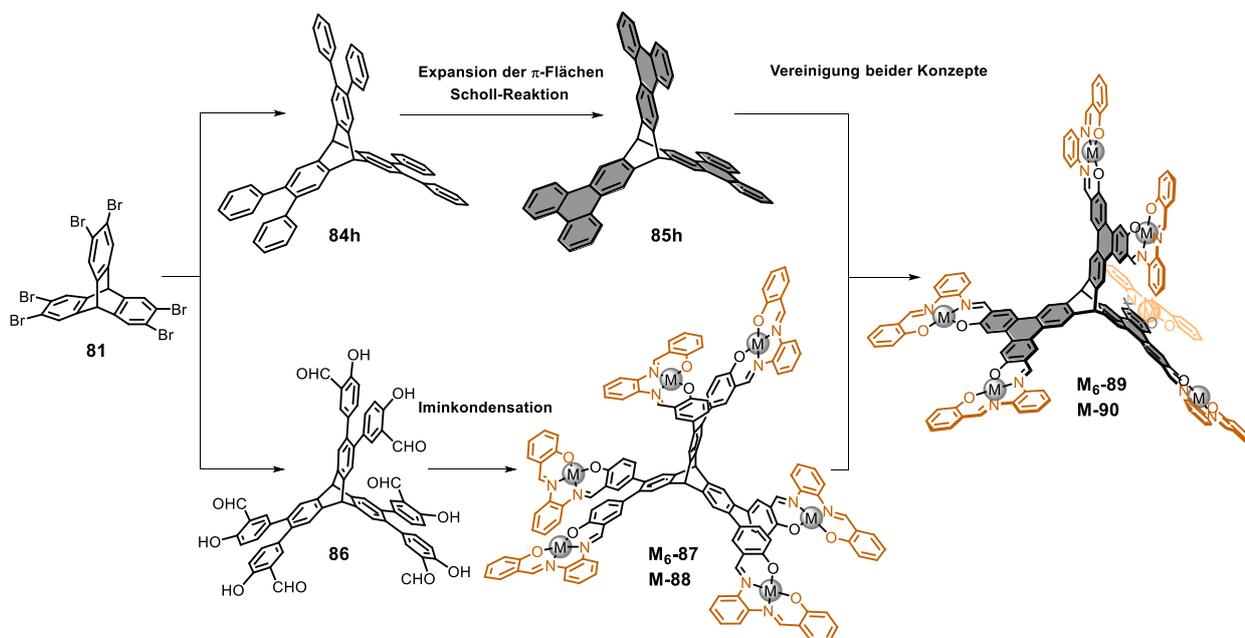
In vorab durchgeführten Studien während meiner Diplomarbeit gelang es, das Konzept der oxidativen Cyclodehydrierung zum Triphenylen entsprechend der Methode von Rathore et al. auf ein Hexaaryltriptycensystem zu übertragen. Ausgehend von 2,3,6,7,12,13-Hexabromtriptycen **81** wurden durch Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktionen mit entsprechenden Anisyl- und Veratryl-Boronsäuren **82c-e** drei Methoxy-substituierte Hexaaryltriptycene **84c-e** erhalten, die in ersten Versuchen zur Scholl-Reaktion die entsprechenden Hexa- und Dodecamethoxy-TBT-Verbindungen **84c** und **84e** in 51%- bzw. 25%-iger Ausbeute lieferten und somit eine neue Syntheseroute zu ausgedehnten Triptycenen erschlossen (Schema 6).<sup>[200]</sup>



**Schema 6:** Erste Syntheseversuche zu ausgedehnten Triphenylen-basierten Triptycenen (TBT).

## 2. Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, die Synthese und systematische Untersuchung von diskreten Molekülen sowie strukturanalogen porösen organischen Polymerverbindungen (POPs)<sup>[67]</sup> zu entwickeln, die sich durch große interne molekulare freie Volumina (IMFV)<sup>[143]</sup> auszeichnen und daher intrinsische Porosität aufweisen. Als zentrales Strukturmotiv wurde hierbei das rigide  $D_{3h}$ -symmetrische Triptycens gewählt, welches mittels elektrophilen Substitutionsreaktionen funktionalisiert und expandiert werden kann. Anhand von Erkenntnissen vorangegangener Arbeiten, soll dazu 2,3,6,7,12,13-Hexabromtriptycens **81** durch Kreuzkupplung mit entsprechenden Boronsäure-substraten sechsfach aryliert und anschließend die  $\pi$ -Flächen des Hexaaryltriptycens **84h** mittels oxidativen Cyclodehydrierungsreaktionen ausgedehnt werden. Parallel dazu soll der Triptycens-basierte Salicylaldehyd **86** im größeren Maßstab hergestellt werden, um ihn als Baustein für Salphen-organische Materialien zu verwenden (Schema 7).



**Schema 7:** Zielstellung der Synthesen dieser Arbeit.

Die Ausdehnung des Triptycens- $\pi$ -Systems exklusiv durch C-C-Bindungsknüpfungen ist selten und wurde in der in Schema 7 beschriebenen Form vor dieser Arbeit noch nicht praktiziert. Die gleichzeitige und symmetrische Expansion des Triptycens in Richtung seiner drei „Triptycenschaufeln“ benötigt eine Reaktionsführung, die durch hohe Selektivitäten und Ausbeuten gekennzeichnet ist. Dabei stellt die oxidative Cyclodehydrierungsreaktion den Schlüsselschritt dieser Sequenz dar. Durch gezielte Funktionalisierungen am Triptycens-, aber auch am kleineren und daher als Modell verwendbaren *ortho*-Terphenylsystem, sollte das Substratspektrum für den oxidativen Ringschluss zweier *ortho*-ständiger Arylgruppen erweitert und deren Regioselektivität untersucht werden.

Eine weiterer Themenschwerpunkt dieser Arbeit ist die Anwendung des triptycenbasierten sechsfachen Salicylaldehyds **86** als Baustein für Salphenmaterialien, die nach Iminkondensationen mit *ortho*-Phenylendiamin unter Metallkomplexierung erhalten werden können. Zur Untersuchung der Struktur und analytischen Eigenschaften soll zunächst eine Reihe hexanuklearer Salphen-Metallkomplexe **M<sub>6</sub>-87** dargestellt werden. Die anhand dieser Modellverbindungen gewonnenen Erkenntnisse sollen anschließend auf dreidimensionale Netzwerkstrukturen übertragen werden, in welchen die Salphenfunktionen in einem porösen unlöslichen Material immobilisiert vorliegen. Es wird vermutet, dass diese Metall-assistierten Salphen-organischen Gerüstverbindungen (MaSOFs) mit unterschiedlichen Metallzentren **M-88** aufgrund ihres gleichgearteten Rückgrats isostrukturell sind und sie somit prädestiniert zur Untersuchung des Einflusses der jeweiligen Metallzentren auf die Gassorptionseigenschaften, wie beispielsweise Oberfläche, Kapazität und Selektivität, sind.

Schließlich sollen diese beiden Themenkomplexe zusammengeführt werden, indem mithilfe der Resultate aus den Studien der Scholl-Reaktionen ein Zugang zu einem starren, ausgedehnten Triptycensalicylaldehyd **167** gefunden werden soll, der letztlich zur Synthese rigider Salphenkomplexe **M<sub>6</sub>-89** und Salphenpolymere **M-90** genutzt werden soll. Es stellt sich die Frage, inwiefern sich dieser rigide Salicylaldehyd-Baustein vorteilhaft auf die Porosität und somit Gassorptionseigenschaften der resultierenden Salphen-organischen Verbindungen auswirkt.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Ausgedehnte Triptycene

Ausgedehnte konjugierte Triptycene, wie beispielsweise Hart's Triptycylen<sup>[201]</sup> **92**, die exklusiv durch C-C-Bindungen aufgebaut sind, sind rar gesät. Zumeist wurden zur Ausdehnung von Triptycen- $\pi$ -Systemen entlang der drei Triptycenschaukeln Kondensationsreaktionen genutzt, beispielsweise durch Umsetzung von 2,3,6,7,12,13-Hexaaminotriptycylen zu Verbindungen mit 1,4-Pyrazinuntereinheiten<sup>[169a]</sup> **93** oder Phenanthrolin-erweiterten Triptycylen **94**.<sup>[202]</sup> Von herausragender Größe, jedoch nicht auf ihre Porosität untersucht, sind die etwa fünf Nanometer messenden und bis zu  $6600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  schweren dreidimensionalen Graphennanostrukturen **95** von Sisto und Mitarbeitern,<sup>[203]</sup> in welcher jeder Triptycenflügel drei anellierte Perylendiimideinheiten trägt, die zuvor mittels Kreuzkupplungsreaktionen mit anschließender Photocyclisierung eingeführt wurden, oder die pyrenverbrückten *N*-Heteroacene von Baumgarten et al. mit Durchmessern bis zu 10.88 nm.<sup>[204]</sup>

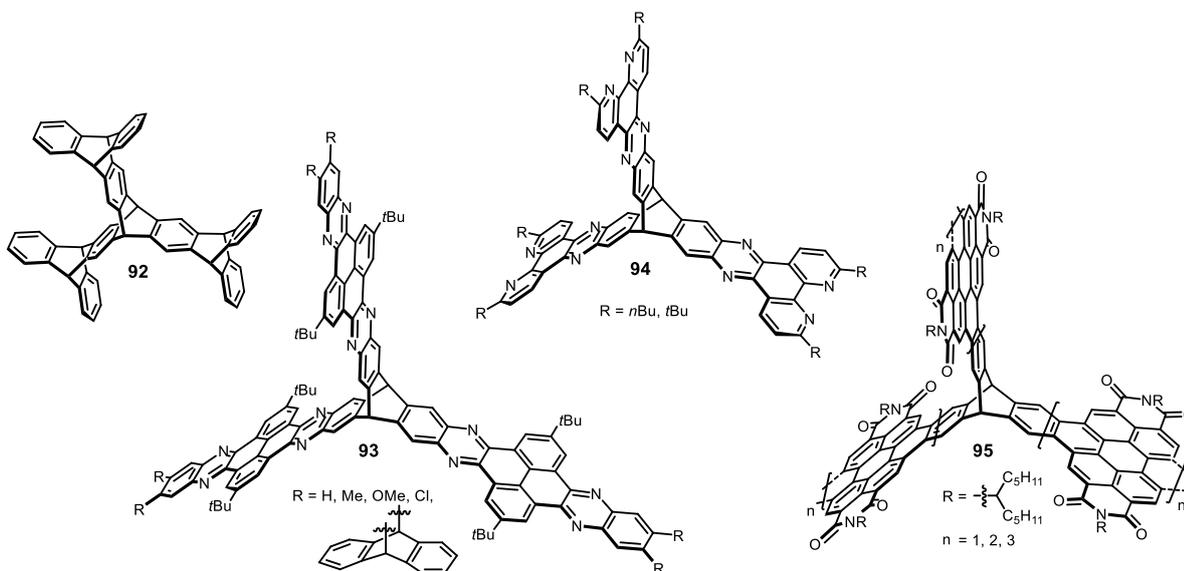
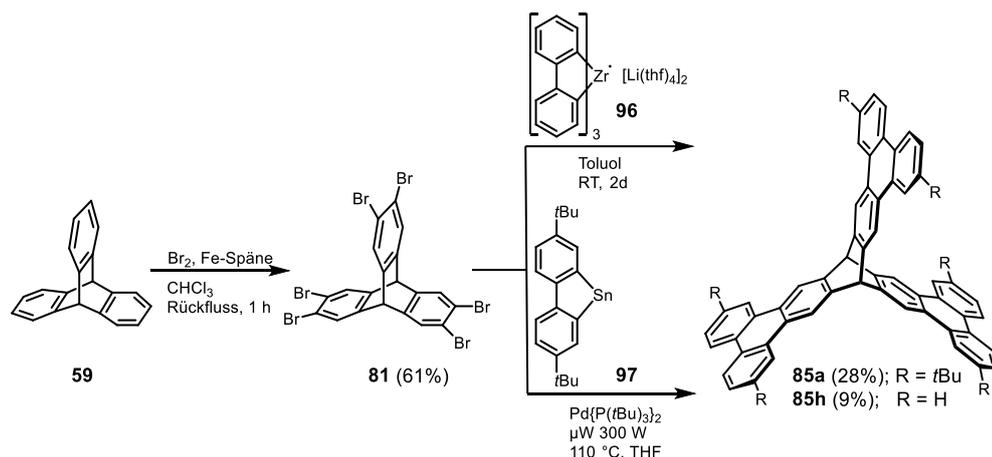


Abbildung 19: Beispiele für ausgedehnte Triptycene.

Ebenfalls unter Verwendung von C-C-Kreuzkupplungsreaktionen wurde 2009 von der Gruppe um King eine Synthesever variante für gleichseitig ausgedehnte Triptycene vorgestellt, in welcher triphenylenbasierte Triptycene (TBT) **85a,h** ausgehend von 2,3,6,7,12,13-Hexabromtriptycylen **81** synthetisiert wurden. Durch palladiumkatalysierte Kreuzkupplung mit dem biphenylischen Zirconiumreagenz<sup>[165]</sup> **96** konnte dabei das unsubstituierte TBT **85h** in 9%-iger Ausbeute und unter Verwendung von Bis-(*tert*-butyl)-biphenylstannan<sup>[205]</sup> **97** das *tert*-Butyl-Kongener **85a** in 28%-iger Ausbeute hergestellt werden (Schema 8). Diese Methodik ist jedoch nur auf wenige Substrate begrenzt und liefert die Produkte lediglich in geringen Ausbeuten. Zudem sind die verwendeten organometallischen Kupplungsreagenzien aufwendig zu synthetisieren und im Fall des Zirconium-biphenyls **96** chemisch labil.<sup>[206]</sup>

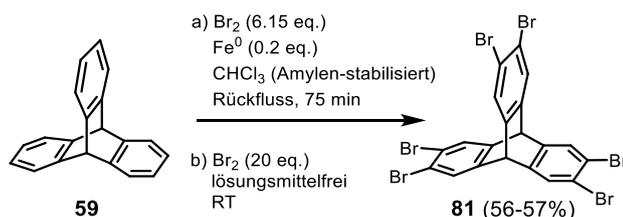


**Schema 8:** Synthesen der ausgedehnten, triphenylenbasierten Triptycene **85a,h** nach King et al.<sup>[165, 205-206]</sup>

Die Cyclodehydrierung unter Verwendung von organischen oder metallbasierten Oxidationsmitteln wie DDQ oder FeCl<sub>3</sub> stellen einen alternativen Zugang zu den TBT-Strukturen dar.<sup>[207]</sup> Durch Anwendung dieses Konzepts auf das Triptycensystem sollten geeignete Tris-Terphenyl-Vorläuferverbindungen zu gleichseitig ausgedehnten triphenylenbasierten Triptycenen cyclisiert werden.

### 3.1.1 Synthese von Hexabromtriptycen

Da reines Hexabromtriptycen **81** maßgebend für die Darstellung sechsfacher Kreuzkupplungsprodukte ist, stellte dessen elementaranalyse-reine Darstellung eine der Grundlagen der Arbeiten zu ausgedehnten Triptycenen und triptycenenbasierter Salphenmaterialien dar. Zunächst wurde **81** im Grammmaßstab durch Bromierung von Triptycen **59**, welches zuvor anhand der Vorschrift von Friedman und Logullo synthetisiert wurde,<sup>[208]</sup> unter Zusatz von Eisenpulver als Katalysator dargestellt (Schema 9). Bei Verwendung der von King et al. beschriebenen Synthesevorschrift (unter Zugabe von 6.3 Äquivalenten Brom und 13 mol-% Eisenspänen) konnte allerdings nur bedingt sauberes Hexabromtriptycen **81** erhalten werden,<sup>[165]</sup> welches auch nach mehrfacher Umkristallisation aus Aceton noch Spuren von vermutlich überbromierten Verunreinigungen aufwies, die nicht entfernt werden konnten. Erst später stellten King et al. in einer weiteren Veröffentlichung klar, dass zu einem erfolgreichen Reaktionsablauf die Verwendung von nicht Ethanol-stabilisiertem Chloroform notwendig war.<sup>[209]</sup>



**Schema 9:** Synthese von Hexabromtriptycen **81** ausgehend von Triptycen **59** mittels elektrophiler aromatischer Substitution.

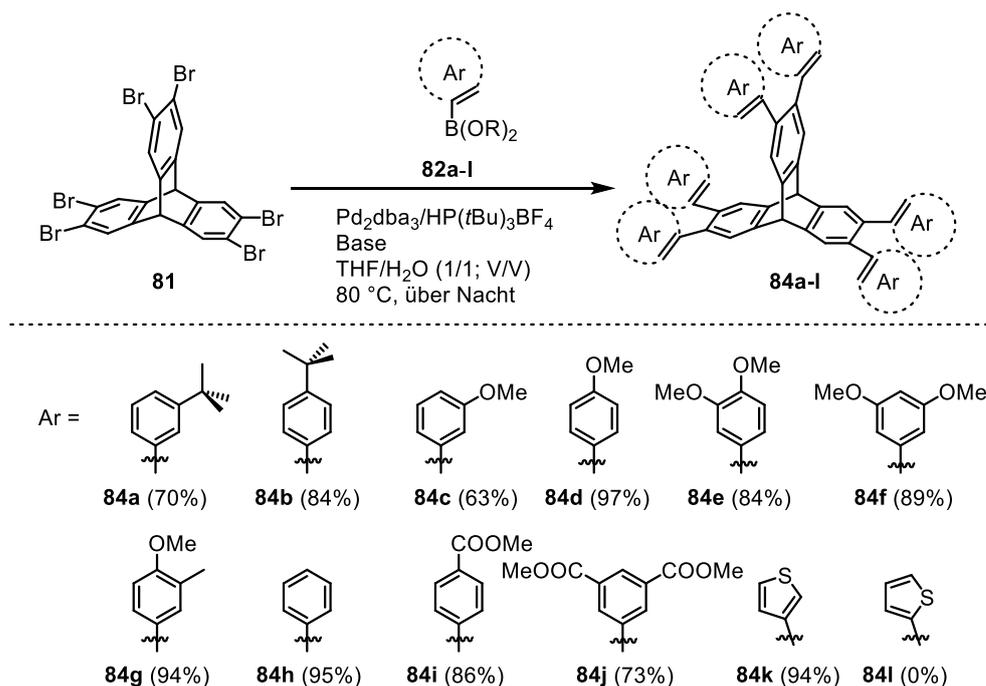
Anhand NMR-spektroskopischer und massenspektrometrischer Analysen stellte sich heraus, dass bei der Verwendung von 6.15 Äquivalenten Brom ein Produktgemisch mit einem geringen Anteil niedriger bromierter Triptycenderivate entsteht, welches nach Umkristallisation aus siedendem Aceton im Ultraschallbad Hexabromtriptycen **81** in einer Gesamtausbeute von 57% liefert.

In einer alternativen und lösungsmittelfreien Methode nach Raymond<sup>[210]</sup> wurde Triptycen **59** lediglich mit einem Überschuss Brom überschichtet und über Nacht reagieren gelassen. Das hieraus resultierende Rohprodukt wurde nach Aufarbeitung wiederum aus heißem Aceton umkristallisiert und lieferte **81** im Multigrammaßstab mit Ausbeuten von maximal 56%.

### 3.1.2 Synthese der hexaarylsubstituierten Triptycenderivate

Die Darstellung der TBT-Verbindungen erforderte zunächst die sechsfache Palladium-katalysierte Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung<sup>[211]</sup> von Hexabromtriptycen **81** zu den entsprechenden Tris-*ortho*-terphenylen **84a** bis **84l** (Schema 10). Im Vergleich zu den Versuchen, die bereits während meiner Diplomarbeit unternommen wurden, konnten die Ausbeuten der Reaktionen unter anderem durch optimierte Reaktionsbedingungen und Aufarbeitungsschritte deutlich erhöht und das Produktspektrum auch auf elektronenarme Hexaaryltriptycene sowie die Thienylverbindung **84k** erweitert werden.<sup>[200]</sup>

Zur Umsetzung des Hexabromtriptycens **81** mit den entsprechenden Arylboronsäuren **82a-l** bzw. des Arylboronsäurepinakolesters **82j** wurde das PdP(*t*Bu)<sub>3</sub>-Katalysatorsystem nach Fu<sup>[212]</sup> verwendet und die Reaktionen in einem 1:1-Gemisch aus THF und einmolarer Kaliumcarbonatlösung bei 80 °C durchgeführt.

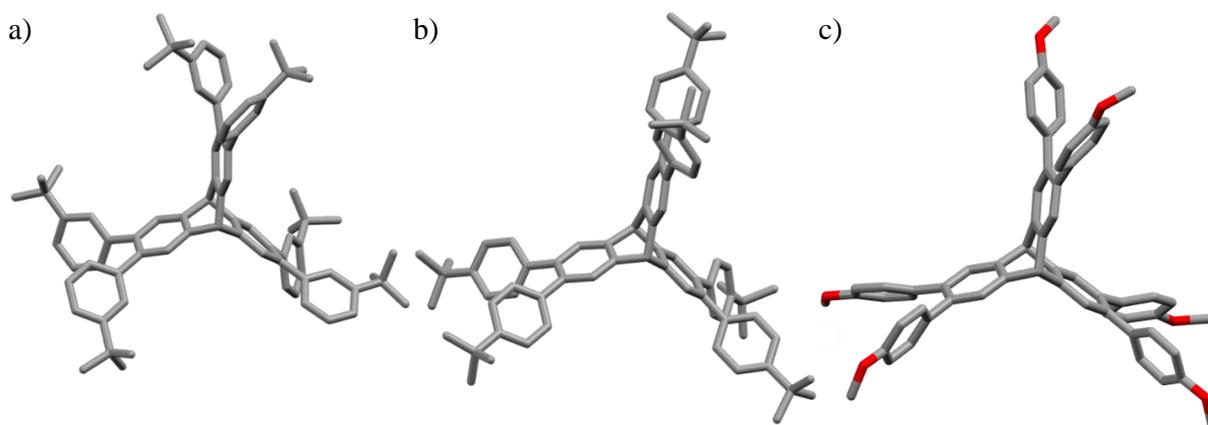


Schema 10: Sechsfache Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung zu den Hexaaryltriptycenen **84a-k**.

Die hexaarylierten Triptycene **84a-k** konnten dabei in Ausbeuten zwischen 63 und 97% dargestellt werden und bedurften mit Ausnahme der Dodecamethoxyverbindung **84f** keiner säulenchromatographischen Aufreinigung. Die farblosen Kreuzkupplungsprodukte wurden in Methanol dispergiert, gewaschen und schließlich aus Chloroformlösung mit Methanol gefällt.

Bezüglich des Einflusses der elektronischen oder sterischen Eigenschaften der entsprechend Schema 10 eingeführten Substituenten auf die jeweilige Produktausbeute kann nicht von einem ausgeprägten Effekt gesprochen werden. Die *para*-funktionalisierten Arylsubstituenten **84b** und **84d** bewirkten eine um maximal 34% höhere Ausbeute als die entsprechenden *meta*-Analoga **84a** und **84c**. Generell zeigten alle elektronenreich substituierten Arylboronsäuren hohe Ausbeuten in den Palladium-katalysierten Umsetzungen. Auffällig ist jedoch, dass unter Verwendung des an 2-Position borylierten Thiophens und der genannten Bedingungen kein Produkt **84i** nach der Umsetzung mit Hexabromtriptycenen **81** detektiert wurde, während die 3-Thienylverbindung **84k** fast quantitativ dargestellt werden konnte.

Neben den jeweiligen NMR-Spektren und massenspektrometrischen Daten konnte der Strukturbeweis für die Bildung der Hexaaryltriptycene exemplarisch anhand der Datensätze dreier mittels Röntgenspektroskopie untersuchter Einkristalle von **84a**, **84b** sowie **84d** erbracht werden (Abbildung 20).

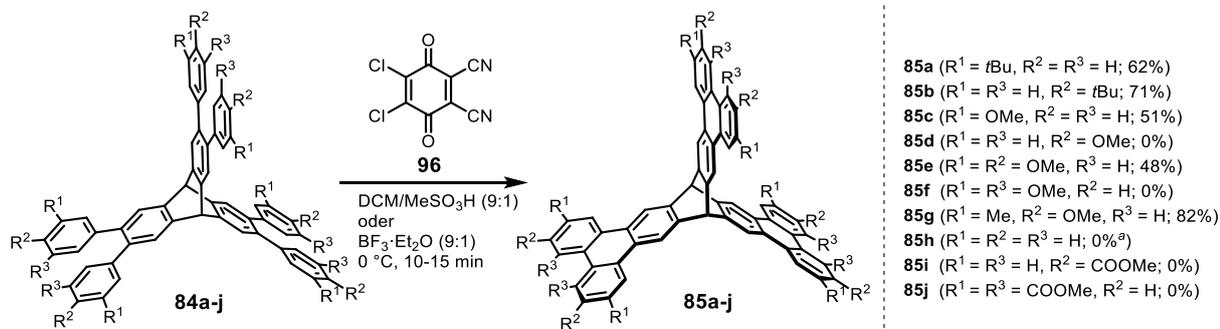


**Abbildung 20:** Festkörperstrukturen der hexaarylierten Triptycene **84a** (a), **84b** (b) und **84d** (c), dargestellt als Stabmodelle. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Farbgebung: Grau: Kohlenstoff; rot: Sauerstoff.

Die Verbindungen **84a** und **84b** kristallisierten dabei aus *n*-Hexan im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Molekülen je Elementarzelle. Sowohl im Festkörper von **84a** als auch beim Regioisomer **84b** befinden sich die Arylsubstituenten mit einem Torsionswinkel von 40-60° gedreht zur Triptycenen-Flügelenebene. Ferner wird in beiden Festkörpern die Packung durch CH- $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen *tert*-Butylgruppen und Triptycenenkernen benachbarter Moleküle verursacht, wobei **84a** aufgrund der kompakteren Anordnung eine um 14% höhere Dichte als **84b** aufweist. Nach Kristallisation aus heißem Ethanol konnte zudem auch Verbindung **84d** einkristalldiffraktometrisch untersucht werden. Dessen Festkörperstruktur kann durch ein triklines Kristallsystem mit der Raumgruppe  $P\bar{1}$  und zwei Molekülen je Elementarzelle beschrieben werden.

### 3.1.3 Cyclodehydrierung zu ausgedehnten Triptycenen

In Analogie zu Untersuchungen der Scholl-Reaktion an *ortho*-Terphenylen zu den korrespondierenden Triphenylenen wurden die Tris-*ortho*-terphenyle **84a** bis **84j** und das Hexathienyl-triptycenen **84k** unter Verwendung der Methode von Rathore et al. der Oxidationsreaktion zugeführt (Schema 11).<sup>[193b]</sup>



**Schema 11:** Cyclodehydrierungsreaktion der Hexaaryltriptycene **84a** bis **84j** zu den korrespondierenden Tris-Triphenylenen **85a** bis **85j**. **85h** wurde zwar mittels <sup>1</sup>H-NMR als Hauptprodukt identifiziert, konnte jedoch unter Verwendung herkömmlicher Methoden nicht isoliert werden.

Dabei wurden Lösungen der Hexaaryltriptycene in Dichlormethan unter Eiskühlung tropfenweise mit Methansulfonsäure bzw. Trifluorboran-Etherat versetzt und anschließend mit DDQ **96** umgesetzt. Die Reaktion wurde jeweils nach 10-15 Minuten mittels gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung beendet.

Bereits im Fall von Verbindung **85a** wurde deutlich, dass die hier thematisierte Syntheseroute zu ausgedehnten Triptycenen mit einer Ausbeute von 43% über alle Stufen signifikant höher ist als die der zuvor publizierten Zirconium/Stannyl-Route von King et al.<sup>[165, 206]</sup> Ähnlich verhält es sich bei der Synthese des lateral *tert*-butylsubstituierten Regioisomers **85b**, welches unter denselben Bedingungen in einer Ausbeute von 71% erhalten werden konnte. Dies steht im Einklang mit der ebenfalls von King und Mitarbeitern gemachten Beobachtung, dass die Position der *tert*-Butylgruppe nur einen nachrangigen Effekt auf die Ausbeute der Scholl-Reaktion hat, diese jedoch gleichzeitig aufgrund ihres sterischen Anspruchs die vicinale oder intermolekulare C-C-Bindungsknüpfung unterdrückt.<sup>[199b]</sup>

Der Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Tris-terphenyl-Edukte **84a-b** und Triphenylen-Produkte **85a-b** (Abbildung 21) sowie die Daten der MALDI-Massenspektrometrie bestätigen die Strukturvorschläge der Produktmoleküle. Anhand der *m/z*-Werte von *m/z* = 1046.671 für **84a** und *m/z* = 1046.672 für **84b** (berechnet jeweils: *m/z* = 1046.672) im Vergleich zu den Werten von *m/z* = 1040.62 für **85a** und *m/z* = 1040.64 für **85b** (nicht hochaufgelöst; berechnet jeweils *m/z* = 1040.63) wird der Verlust von sechs Wasserstoffatomen pro Molekül beim Oxidationsprozess deutlich.

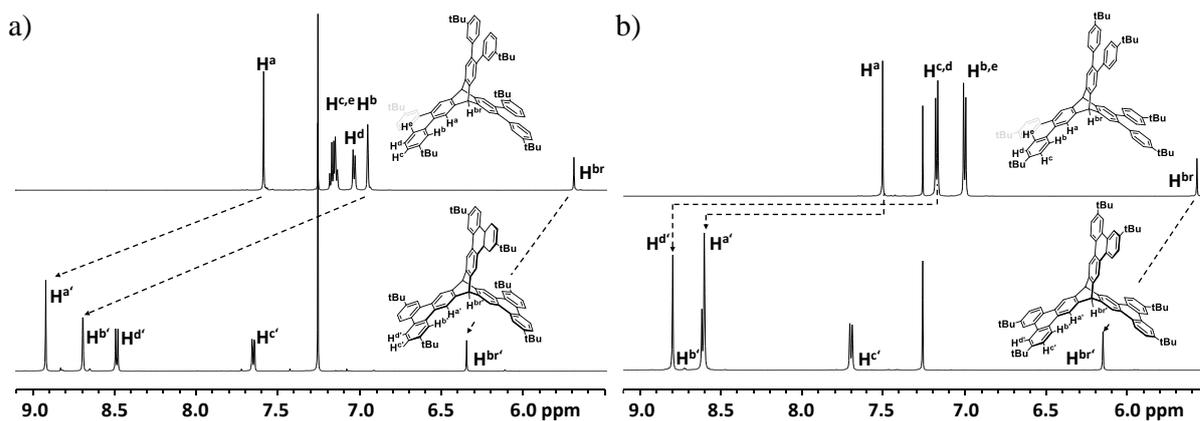
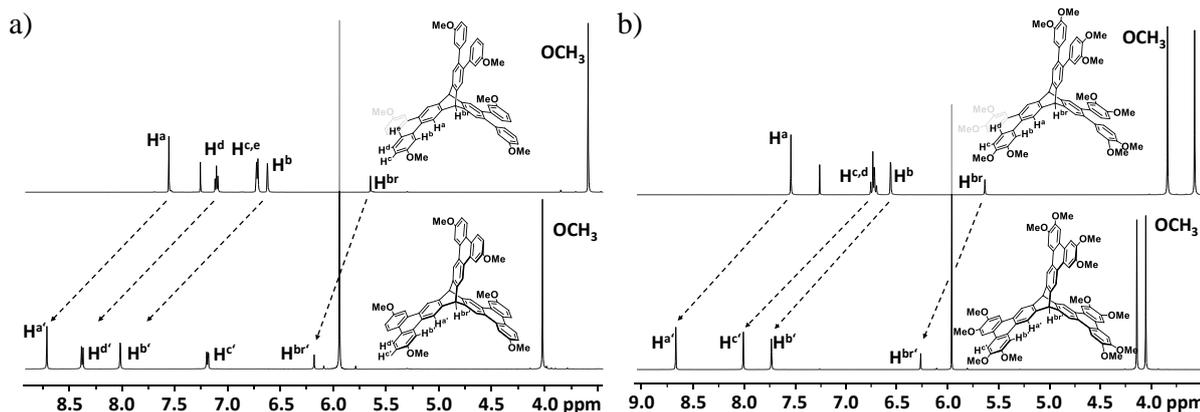


Abbildung 21: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) der Verbindungen a) **84a** und **85a** sowie b) **84b** und **85b**.

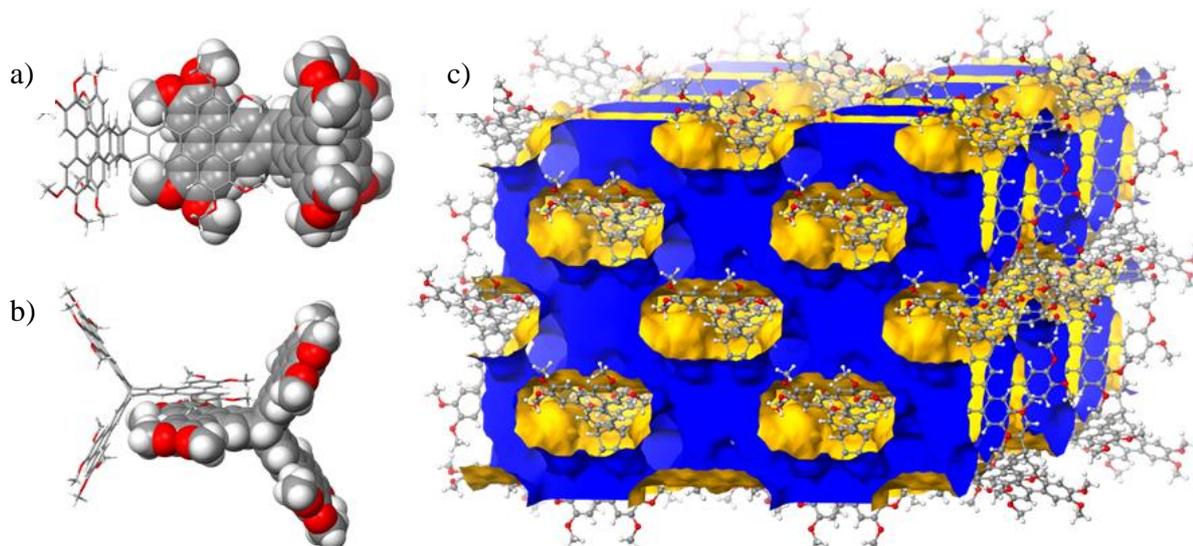
Sowohl bei **85a** als auch bei **85b** erfahren die Signale der cyclisierten Verbindungen eine deutliche Tieffeldverschiebung im Vergleich zu den Signalsätzen der entsprechenden Edukte. Im Fall von **88a** verschiebt sich das Singulett der sogenannten „Bucht“-Protonen<sup>[173b, 213]</sup>  $\text{H}^{\text{a}'}$  im Gegensatz zu  $\text{H}^{\text{a}}$  der nicht cyclisierten Form von  $\delta = 7.58$  ppm ( $\text{H}^{\text{a}}$ ) nach 8.93 ppm ( $\text{H}^{\text{a}'}$ ). Ein weiteres „Bucht“-Proton  $\text{H}^{\text{b}'}$  verursacht ein Dublett bei  $\delta = 8.71$  ppm mit einer  $^4J$ -Kopplung (1.5 Hz) zum Dublett vom Dublett  $\text{H}^{\text{c}'}$  bei  $\delta = 7.66$  ppm. Letzteres koppelt über drei Bindungen ( $^3J = 8.7$  Hz) mit dem Dublett  $\text{H}^{\text{d}'}$  bei  $\delta = 8.49$  ppm. Auch die Brückenkopfprotonen erfahren eine starke Tieffeldverschiebung von  $\Delta\delta = 0.66$  ppm im Vergleich zum Hexaaryltrityphenyl **84a**. Ähnlich verhält es sich im Fall von **85b**. Dessen Brückenkopfprotonensignale liegen nach der oxidativen Cyclisierung bei  $\delta = 6.15$  ppm und das Singulettsignal der sechs Wasserstoffatome  $\text{H}^{\text{a}}$  am Triptycenkern verschiebt sich von  $\delta = 7.51$  ppm nach  $\delta = 8.60$  ppm ( $\text{H}^{\text{a}'}$ ).

Neben Edukten, die durch induktive Effekte elektronenschiebende Alkylsubstituenten tragen, eignen sich auch Substrate mit Alkoxygruppen zur oxidativen C-C-Kupplung und liefern in manchen Fällen Produkte in bis zu quantitativen Ausbeuten.<sup>[193b]</sup> Während das sechsfache *meta*-Anisyltrityphenyl **84c** und das Veratrol-Derivat **84e** bei der Reaktion unter Scholl-Bedingungen das jeweilige Produkt in 51% bzw. 48% Ausbeute lieferten, führten die analogen Umsetzungen von **84d** und **84f** nicht zu den entsprechenden cyclisierten Produkten (Schema 11). Wegen der höheren Polarität in der Molekül-Peripherie bei gleichzeitig starrem Triptycenkern konnten **85c** und **85e** nur in der Siedehitze in Chloroform gelöst werden, sodass die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren dieser Verbindungen in deuteriertem 1,1,2,2-Tetrachlorethan aufgenommen wurden (Abbildung 22). In identischer Weise zu den *tert*-butylsubstituierten Triphenylenyltrityphenylenen **85a** und **85b** zeigt sich auch in den Signalsätzen der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der cyclisierten Verbindungen **85c** und **85e** eine deutliche Tieffeldverschiebung der jeweils korrespondierenden Protonen von Hexaarylsubstrat und TBT-Produkt. Im Spektrum von **85e** sind aufgrund der jeweils isolierten Wasserstoffatome nur noch Singulettsignale der aromatischen Protonen bei  $\delta = 8.67$  ( $\text{H}^{\text{a}'}$ ), 8.01 ( $\text{H}^{\text{c}'}$ ) und 7.73 ppm ( $\text{H}^{\text{b}'}$ ) sowie  $\delta = 6.27$  ppm der Brückenkopfprotonen  $\text{H}^{\text{br}'}$  neben den Methoxy-Protonen sichtbar.



**Abbildung 22:** Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) der Verbindungen a) **84c** und b) **84e** mit denen ihrer Oxidationsprodukte **85c** sowie **85e** in deuteriertem 1,1,2,2-Tetrachlorethan.

Zudem konnte **85e** bereits im Rahmen meiner Diplomarbeit aus Dichlormethan kristallisiert werden. Nach erneuter Kristallisation aus Chloroform konnten Einkristalle von hoher Qualität erhalten und der röntgenstrukturanalytischen Untersuchung zugeführt werden (Abbildung 23), deren Ergebnis den postulierten Strukturvorschlag bestätigte.



**Abbildung 23:** Festkörperstruktur des ausgedehnten Triptycens **85e**. a) und b) Anordnung zweier benachbarter Moleküle mittels  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung. c) Hohlräume (blau) in der Packung des Kristalls beschrieben mit der Connolly-Oberfläche für ein Adsorptiv mit dem Radius 1,2 Å. Eingelagerte Chloroformmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit in der Darstellung nicht abgebildet. Abbildung reproduziert aus Ref. <sup>[214]</sup> unter freundlicher Genehmigung der American Chemical Society.

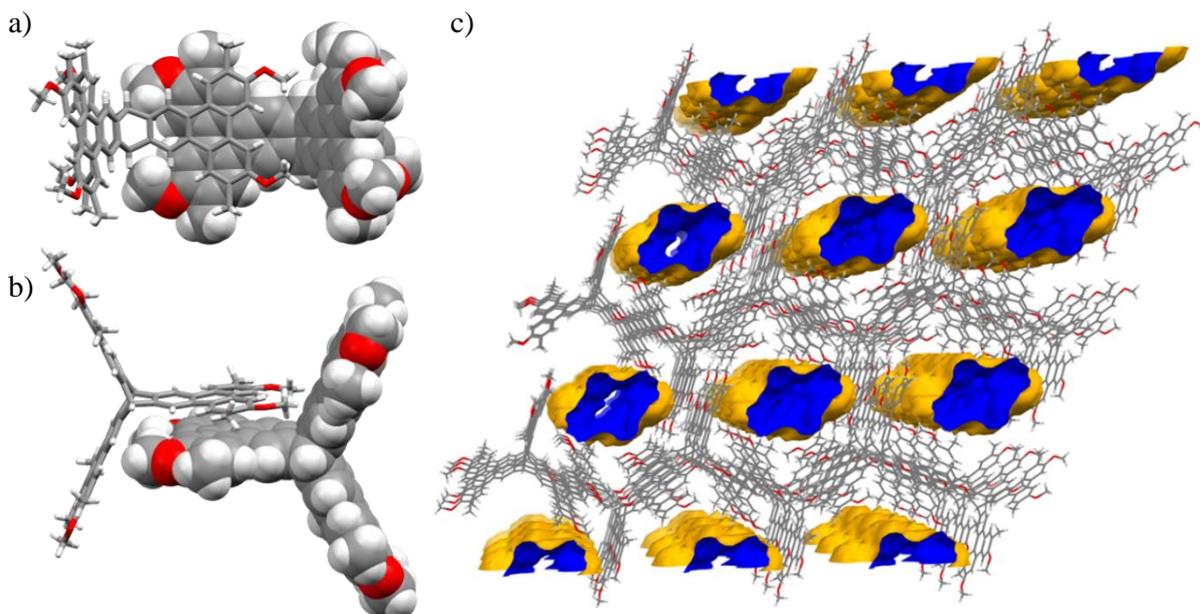
**85e** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $C2/m$  mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Während die Methylreste der innenständigen Methoxygruppen mit den Triphenylenflächen der Nachbarmoleküle über C-H- $\pi$ -Wechselwirkungen mit Abständen von etwa  $d = 2,9 \text{ \AA}$  in Kontakt stehen, verursacht die  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung<sup>[215]</sup> der Triphenylen-Ebenen mit dem geringsten Ebenenabstand von  $d = 3,55 \text{ \AA}$  eine honigwabenartige Packung, in welcher unter Vernachlässigung von inclathrierten Lösungsmittelmolekülen dreidimensionale Hohlräume ausgebildet werden.

Nachdem Rathore et al. von der Scholl-Reaktion *meta* zur auszubildenden C-C-Bindung mit einer Ausbeute von 60% berichteten,<sup>[193b]</sup> wurde auch das Substrat **84d** unter Scholl-

Bedingungen eingesetzt. Obwohl das Edukt vollständig abreagierte, konnte kein dreifach cyclodehydriertes Produkt **85d** detektiert werden. Auch die Verwendung von Trifluorboran-Etherat als Säurekomponente neben DDQ oder wasserfreiem Eisen(III)-chlorid in Nitromethan als Oxidationsmittel lieferte nicht das gewünschte Produkt, sondern lediglich unidentifizierbare Oligo- und Polymerprodukte. Dies bestätigt die Annahmen zur Regioselektivität der Reaktion.<sup>[199b]</sup>

Ähnlich verhielt es sich im Fall des 3,5-Dimethoxyphenyl-Substrats **84f**. Während bei der Umsetzung mit Methansulfonsäure und DDQ ein unidentifizierbares Produktgemisch resultierte, konnte das Substrat unter Verwendung von Trifluorboran-Etherat mit DDQ vollständig zurückgewonnen werden, obwohl King et al. von einer erfolgreichen Umsetzung des analogen *ortho*-Terphenyls unter Verwendung von Molybdän(V)-chlorid als Oxidationsmittel in 30%-iger Ausbeute berichteten.<sup>[199b]</sup>

Hingegen konnte das sechsfache 3-Methyl-4-methoxysubstrat **85g** unter Scholl-Bedingungen in 82%-iger Ausbeute nach säulenchromatographischer Aufreinigung und Präzipitation erhalten werden. Zudem konnte der Strukturvorschlag mittels Röntgenstrukturanalyse nach Kristallisation von **85g** durch langsames Verdampfen von Chloroform untermauert werden (Abbildung 24).

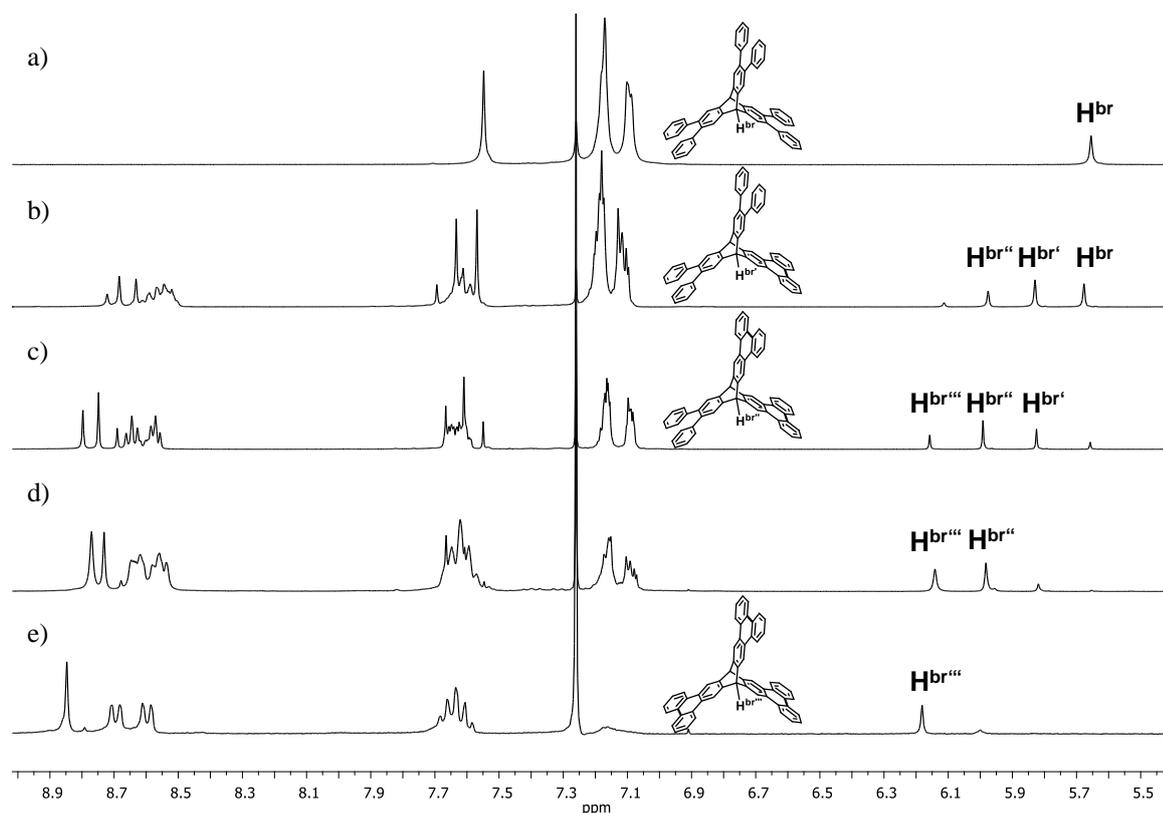


**Abbildung 24:** Festkörperstruktur des ausgedehnten Triptycens **85g**. a) und b) Anordnung zweier benachbarter Moleküle mittels  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung. c) Hohlräume (blau dargestellt) in der Packung des Kristalls beschrieben mit der Connolly-Oberfläche für ein Adsorptiv mit dem Radius 1.2 Å. Wie bereits in Abbildung 23 wurden eingelagerte Chloroformmoleküle aus Gründen der Übersichtlichkeit in der Darstellung nicht abgebildet. Farbgebung: Grau: Kohlenstoff; rot: Sauerstoff; weiß: Wasserstoff.

Die ausgedehnte Triptycenenbindung **85g** kristallisierte dabei im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P1 mit zwei Molekülen pro Elementarzelle. Hierbei kommen sich die Triphenylen-Ebenen der  $\pi$ - $\pi$ -Stapel mit den geringsten Abständen von  $d = 3.30$  Å nahe. Dadurch, und durch C-H- $\pi$ -Wechselwirkungen der innenständigen Methoxygruppen mit den Triphenylenflächen der Nachbarmoleküle mit Abständen von ungefähr  $d = 2.75$ – $3.00$  Å, resultiert, wie schon im Fall der Festkörperstruktur von Verbindung **85e**, eine honigwabenartige Packung. In dieser werden dreidimensionale Hohlräume in Form durchgängiger Kanäle ausgebildet, die einen minimalen

Durchmesser von ca. 13 Å aufweisen. Wie schon zuvor bei **85e**, sind diese Hohlräume mit Lösungsmittelmolekülen besetzt.<sup>2</sup>

Bei der oxidativen Cyclodehydrierung des unsubstituierten Hexaphenyltritypcens **85h** konnte das dreifache Cyclisierungsprodukt zwar im Reaktionsgemisch identifiziert, aber nicht vollständig von den Nebenprodukten isoliert werden. Die vollständige Reaktion scheint möglicherweise aufgrund der schlechten Löslichkeit von **85h** und den entsprechenden Intermediaten im Dichlormethan-Reaktionsmedium gehindert zu sein. Es zeigte sich anhand von <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Rohproduktgemische, dass bei der Reaktion mit Methansulfonsäure und DDQ eine längere Reaktionszeit die Produktverhältnisse im Gemisch zugunsten der Zielverbindung **85h** veränderte, diese aber im Zeitfenster zwischen vier und 24 Stunden zum Erliegen kam (Abbildung 25). Als Sonde zur Beschreibung des Reaktionsfortschritts der Scholl-Reaktion wurden die Signale der Brückenkopfprotonen der Ausgangsverbindung ( $H^{br}$ ) und der Intermediate ( $H^{br'}$ ,  $H^{br''}$ ) sowie des Produkts ( $H^{br''''}$ ) betrachtet.



**Abbildung 25:** Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der Ausgangsverbindung **84h** a) und der Rohproduktgemische nach b) 2 Stunden, c) 4 Stunden und d) 24 Stunden Reaktionszeit. e) zeigt die sauberste Fraktion der Zielverbindung **85h**, die nach mehreren Aufarbeitungsschritten erhalten werden konnte. Die Brückenkopfprotonen des Edukts, der Intermediate und des Produkts wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit wie folgt bezeichnet: Edukt **84h** -  $H^{br}$ ; monocyclisiertes Zwischenprodukt -  $H^{br'}$ ; bicyclisiertes Intermediat -  $H^{br''}$ ; Zielverbindung **85h** -  $H^{br''''}$ .

<sup>2</sup> Es sei angemerkt, dass die Qualität der Daten aus der Diffraktometriemessung mit schwachen Reflexen und einer maximalen Auflösung von 1.40 Å zwar als Strukturbeweis legitim sind, jedoch exakte Aussagen über die Anordnung der Moleküle im Gitter nicht möglich sind.

Abbildung 25 zeigt dazu die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren a) der Ausgangsverbindung **84h**, der mittels Spritzenfilter filtrierten Rohproduktgemische nach b) zwei, c) vier und d) 24 Stunden Reaktionszeit sowie ein Spektrum e) der Produktfraktion im Vergleich. Die Signalintensität der Brückenkopfatome  $\text{H}^{\text{br}}$  des Substrats bei  $\delta = 5.65$  ppm sinkt im Laufe der Reaktionszeit zugunsten der entsprechenden Signale der mono- und bicyclisierten Zwischenprodukte bei  $\delta = 5.83$  ppm und  $\delta = 6.00$  ppm sowie der Zielverbindung **85h** bei  $\delta = 6.17$  ppm. Während nach zwei Stunden Edukt und monocyclisiertes Zwischenprodukt zu jeweils etwa 30% im Produktgemisch enthalten sind, ist das Ausgangsmaterial nach 16 Stunden (nicht abgebildet) bzw. 24 Stunden (d) vollständig konsumiert und die Brückenkopf-Signale des bicyclisierten Zwischenprodukts  $\text{H}^{\text{br''}}$  und des Produkts  $\text{H}^{\text{br'''}}$  zeigen als Hauptbestandteile des Produktgemischs etwa die gleiche Intensität.

Trotz wiederholter Reinigungsversuche mittels Säulenchromatographie und Präzipitation konnte **85h** nicht vollständig isoliert werden. Daher scheint es, als wäre die Methode von King et al. unter Verwendung von Zirconium-Biphenylkomplexen zur Darstellung des unsubstituierten TBT **85h**, trotz der ebenfalls geringen Ausbeute von 9%, der dreifachen Scholl-Reaktion vorzuziehen.<sup>[165]</sup> Unter anderem auch deshalb, da bei der Methode nach King keine intermolekulare oxidative Kupplung auftreten kann, die zu oligomeren Nebenprodukten führt.<sup>[199b]</sup>

Die Substrate mit elektronenziehenden Methylestergruppen **84i-j** zeigten erwartungsgemäß keine Scholl-Reaktivität. Weiterhin konnte auch die sechsfache Hexathienylverbindung **85k** mit DDQ und Methansulfonsäure nicht vollständig cyclodehydriert werden, sondern lieferte nur ein unidentifizierbares Produktgemisch. Dies geschah auch im Fall des elektronenreich substituierten Hexaanisyltriptycens **84d**. Die dort auftretende Regioselektivitätsproblematik wird in Kapitel 3.1.7 noch einmal separat diskutiert.

Anhand von Untersuchungen der optischen Eigenschaften konnte gezeigt werden, dass die Oxidation der farblosen Substrate zu den korrespondierenden Cyclodehydrierungsprodukten eine Rotverschiebung der jeweiligen Absorptionsmaxima bewirkt (Abbildung 26).

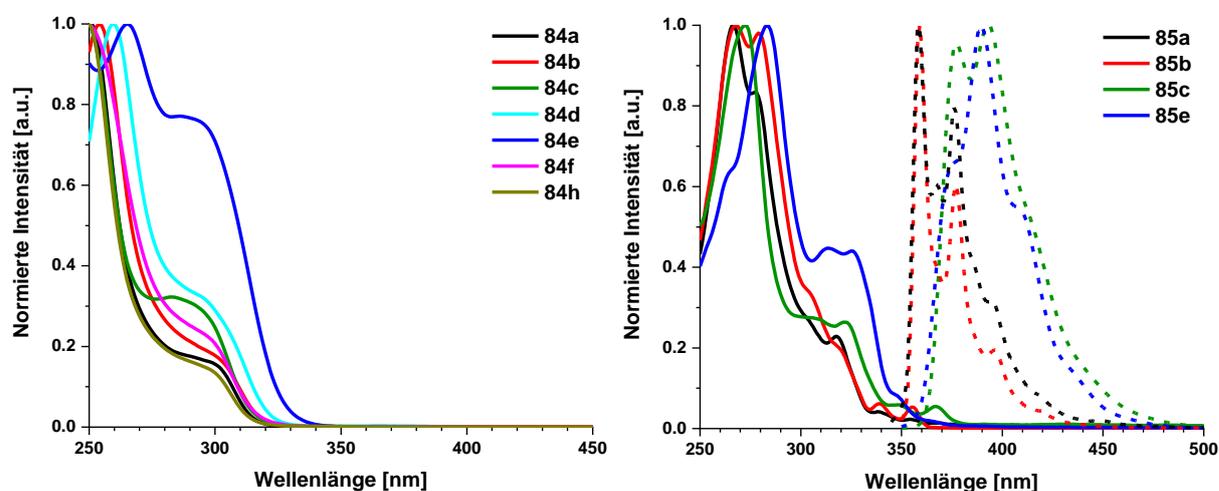
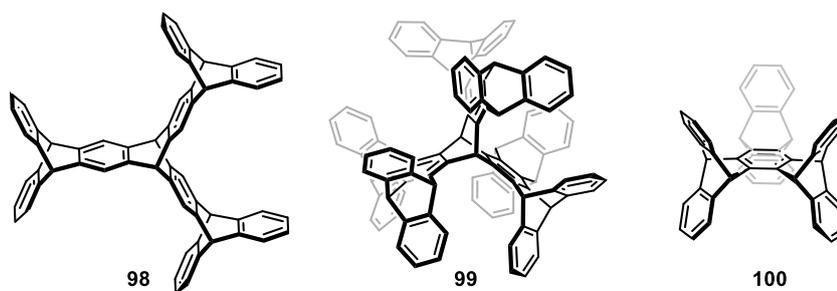


Abbildung 26: Links: Vergleich der Absorptionsspektren der Tristerphenylverbindungen **84a-c,e**; rechts: Absorptions- und Emissionsspektren der korrespondierenden Tristriphenylverbindungen **85a-c,e**.

Die Absorptionsspektren der farblosen Tris-Terphenylverbindungen **84a-f,h** zeigen in den jeweiligen Spektren die ausgeprägtesten Absorptionsbanden im UV-Bereich bei  $\lambda_{\text{Abs}} < 265$  nm welche von  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergängen innerhalb des allen Verbindungen gemeinsamen Hexaaryltritypcengerüsts herühren. Die geringfügig unterschiedlichen Absorptionsmaxima der einzelnen Verbindungen können dabei auf die Substitutionsmuster und Art der Substituenten der Arylgruppen zurückgeführt werden. Die Absorptions- und Emissionsspektren der korrespondierenden und schwach im blauen Bereich des elektromagnetischen Strahlungsspektrums fluoreszierenden TBT-Verbindungen **85a-c,e** weisen Maxima zwischen  $\lambda_{\text{Abs}} = 266$  nm (**85b**) und  $\lambda_{\text{Abs}} = 283$  nm (**85e**) auf. Die entsprechenden Emissionsmaxima liegen im langwelligen UV-Bereich zwischen  $\lambda_{\text{Em}} = 358$  nm (**85a**) und  $\lambda_{\text{Em}} = 394$  nm (**85c**) mit Stokes-Verschiebungen von  $\Delta\tilde{\nu} = 9661$   $\text{cm}^{-1}$  (**85a**) bis  $11384$   $\text{cm}^{-1}$  (**85c**).

### 3.1.4 Supertritypcen

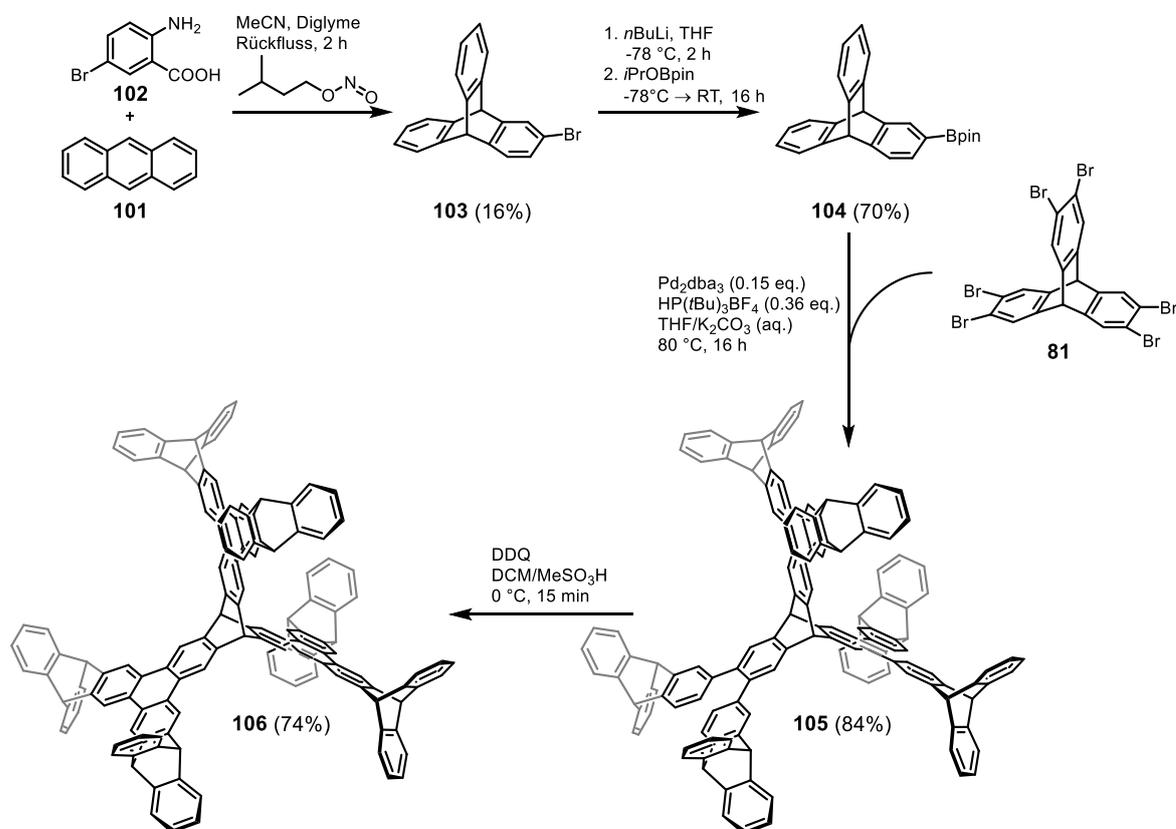
Die Reaktionsfolge von sechsfacher Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung und dreifacher oxidativer Cyclodehydrierung kann auch zum effizienten Aufbau komplexer Struktur motive genutzt werden. Die in der literaturbekannten Synthesen zu ausgedehnten Triptycengerüsten, wie die in Abbildung 27 exemplarisch dargestellten Iptycene **98**, **99** und **100**, sind zumeist aufwendig und durch geringe Gesamtausbeuten gekennzeichnet.<sup>[216]</sup> Zum konventionellen Aufbau der Triptycengerüsten [2.2.2]-Brückenkopfgeometrien dienten seit der Entdeckung der einstufigen Synthese durch Wittig im Jahr 1956 Diels-Alder-[4+2]-Cycloadditionen als Schlüsselschritte in den Reaktionssequenzen.<sup>[217]</sup>



**Abbildung 27:** Linear ausgedehntes Tritriptycengerüst **98**, Hart's Supertritypcen **99** und angular ausgedehntes Heptiptycengerüst **100**.

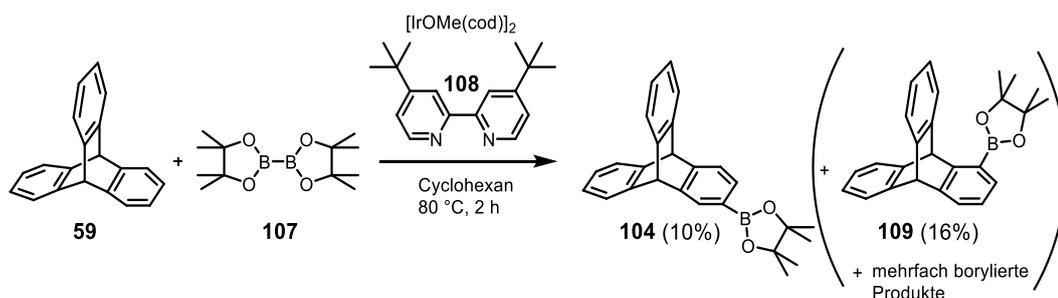
Die beiden von der Gruppe um Hart synthetisierten ausgedehnten  $D_{3h}$ -symmetrischen Triptycene, Tritriptycengerüst<sup>[201, 218]</sup> **98** und Supertritypcen<sup>[219]</sup> **99** wurden in zehn- bzw. elfstufigen Sequenzen ausgehend von Anthracen in Gesamtausbeuten von 8 bzw. 23-30% dargestellt. Beide Routen sind geprägt von Cycloadditions- und (Re-)Aromatisierungsschritten und somit umfangreichen synthetischen Prozessen. Das zuerst von Huebner et al. als „Byzantin“ beschriebene angular ausgedehnte Heptiptycengerüst<sup>[220]</sup> **100** konnte als eines der Produkte der Umsetzung eines dibenzoannelierten Chlorbarrelens mit Butyllithium erhalten und in 20%-iger Gesamtausbeute in einer zweistufigen Synthese ausgehend von Anthracen **101** dargestellt werden.

Im Gegensatz zu den Strukturen **98** und **99** von Hart et al. konnte unter Verwendung der zuvor beschriebenen Syntheseroute zu ausgedehnten Triptycenen die Struktur des Supertriptycenen-Kongeners **106** in lediglich vier Synthesestufen realisiert werden (Schema 12).



**Schema 12:** Syntheseroute zum Supertriptycenen **106** ausgehend von 2-Bromtriptycenen **103** und Hexabromtriptycenen **81**.

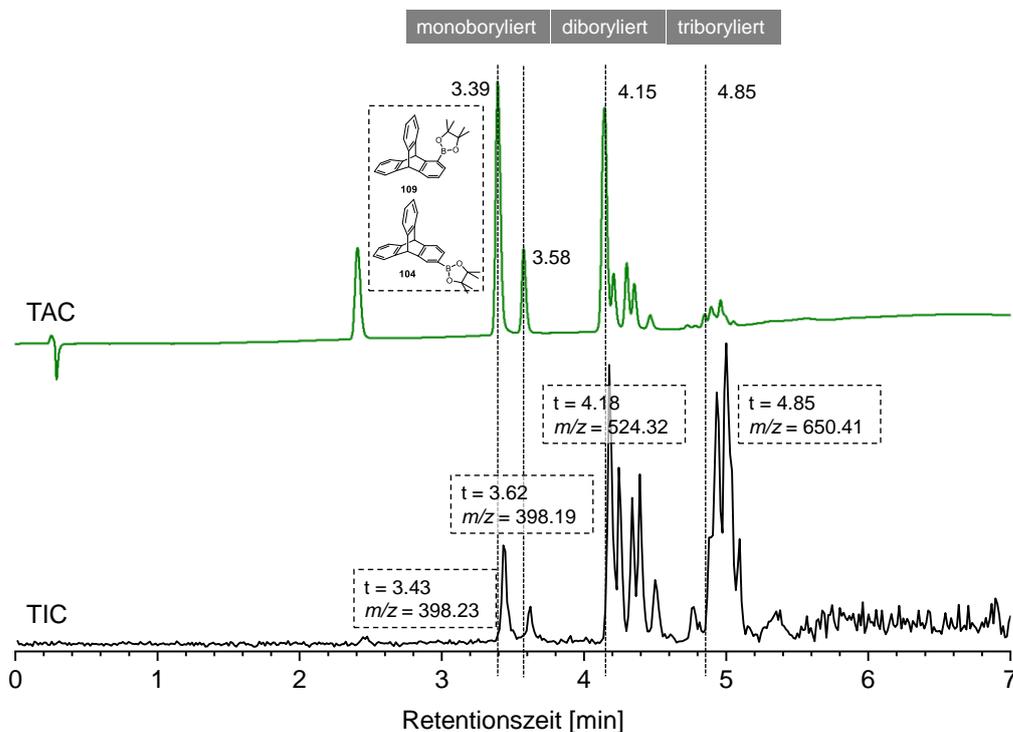
Neben dem zentralen hexabromierten Triptycenenbaustein **81** stellt die monoborylierte Triptycenenkomponente **104** den zweiten strukturellen Baustein dar. Daher wurde zunächst versucht, 2-Bromtriptycenen **103** entsprechend der Vorschrift von Swager et al. durch Monobromierung von Triptycenen **59** zu synthetisieren.<sup>[221]</sup> Allerdings gestaltete sich die Auftrennung des Reaktionsgemisches, das etwa zu gleichen Teilen mono- und dibromierte Produkte sowie unreactiertes Triptycenen enthielt, als zu aufwendig, da alle Spezies nur geringe Polaritätsunterschiede aufwiesen und somit schwer trennbar waren. Daher wurde versucht **59** via C-H-Aktivierung zu borylieren (Schema 13).



**Schema 13:** Versuch zur Darstellung von **104** mittels Iridium-katalysierter C-H-Aktivierung.

Unter Adaption der Methode von Marder et al., welche mittels Ir-katalysierter C-H-Borylierung 2- und 2,7-funktionalisierte Pyrene dargestellt hatten, wurde Triptycenen **59** mit Bis-Pinakoldiboran **107**

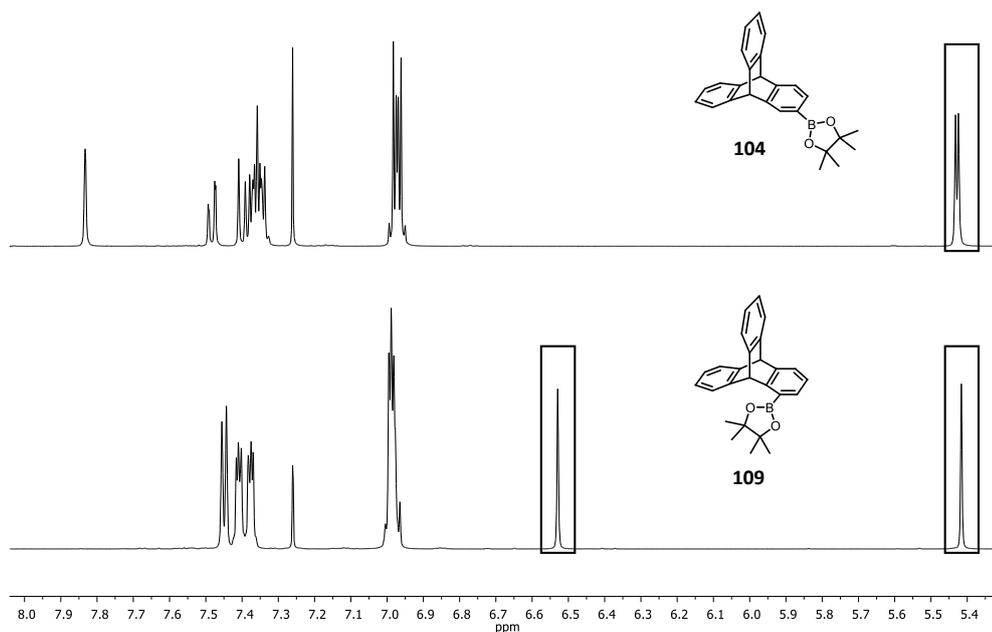
umgesetzt.<sup>[222]</sup> Unter Verwendung des Katalysatorsystems aus  $[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})]_2$ , Di-*tert*-butylbipyridin (DTBPy) **108** und Bispinacolatodiboran **107** konnten sowohl nach einer als auch nach 24 Stunden Reaktionszeit Produktgemische ähnlicher Zusammensetzung gefunden werden. In den Chromatogrammen der UPLC-MS-Analytik (Abbildung 28) werden die UV-Absorptionssignale (TAC) und Signale des Totalionenstroms (TIC) des Rohprodukts der Iridium-katalysierten C-H-Aktivierung sichtbar.



**Abbildung 28:** UPLC-MS-Chromatogramm des Rohproduktes der C-H-Borylierungsreaktion zu **104** und **109**.

Neben den zwei Signalen der einfach borylierten Isomere **104** und **109** nach einer Retentionszeit von  $t = 3.39$  min bzw.  $t = 3.58$  min, erscheinen ab  $t = 4.15$  min die Signale der zweifach borylierten Triptycene und ab 4.85 min die dreifachen C-H-Aktivierungsprodukte in den UV-Absorptionsspuren und, bedingt durch den Aufbau des Messinstruments, auch zeitversetzt die entsprechenden Ionenströme des Massendetektors im Chromatogramm. Dabei können den jeweiligen Produkten (genauer: deren Addukte mit  $\text{NH}_4^+$ )  $m/z$ -Werte von 398.23, 524.32 und 650.41, je nach Borylierungsgrad zugeordnet werden.

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnten das 1-Triptycenpinakolboronat **110** (16%) und das an 2-Position borylierte Isomer **105** (10%) isoliert werden. Neben den Molekülionensignalen von  $m/z = 398.229$   $[\text{M}+\text{NH}_4]$  für das 1-Isomer und  $m/z = 398.231$   $[\text{M}+\text{NH}_4]$  für das an 2-Position monoborylierte Triptycen **105** im hochaufgelösten DART-Massenspektrum liefern die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren weitere Belege für die Strukturvorschläge von **104** und **109** (Abbildung 29).

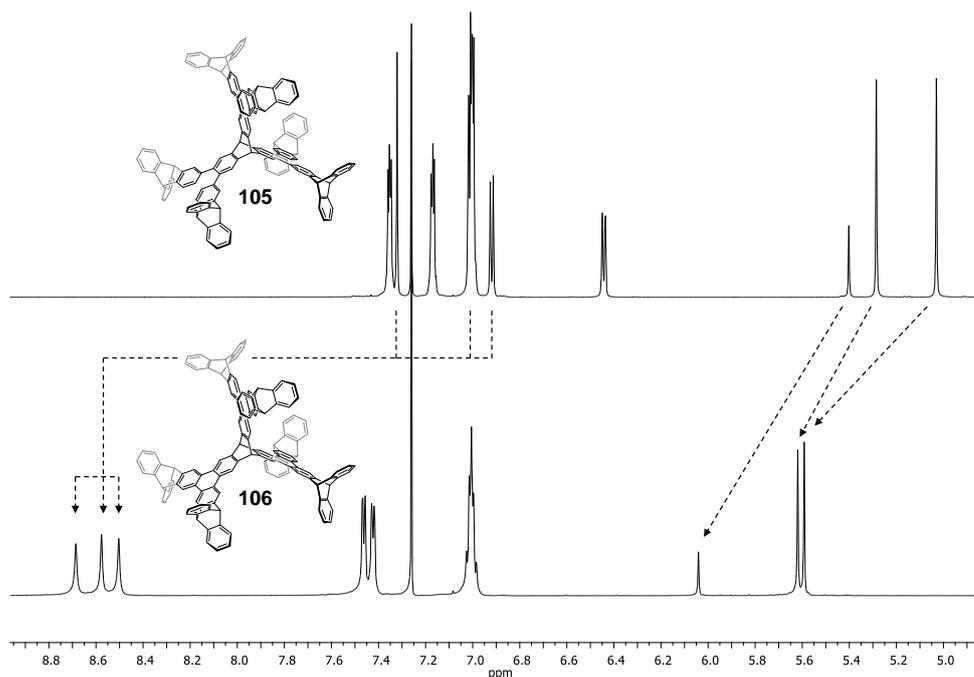


**Abbildung 29:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) der 1- und 2-monoborylierten Triptycene **109** und **104**. Die für beide Regioisomere charakteristischen Singulettssignale der Brückenkopfprotonen sind jeweils durch Rahmen kenntlich gemacht.

Die Strukturvorschläge stützen sich vor allem auf die Lage der beiden Singulettssignale der Brückenkopfprotonen von **104** und **109** mit jeweils unsymmetrischer chemischer Umgebung. Es wird deutlich, dass es sich im oberen Spektrum um jenes des in 2-Position borylierten Isomers **104** handelt, da beide Singulettssignale bei fast identischer chemischer Verschiebung von  $\delta = 5.43$  ppm auftreten. Ursächlich hierfür ist, dass beide Brückenköpfe kaum vom peripheren Boronsäureester beeinflusst werden. Im unteren Spektrum hingegen erscheinen die Brückenkopf-Singulettssignale mit deutlich unterschiedlichen chemischen Verschiebungen von  $\delta = 6.53$  und  $5.42$  ppm, die durch die räumliche Nähe der Boronsäureester-Gruppe zu einem der beiden Brückenkopfprotonen hervorgerufen werden. In Kombination mit den restlichen Protonensignalen des Spektrums spricht dies für den Strukturvorschlag **109**.

Entsprechend der Annahme, dass sterische Effekte die Regioselektivität des C-H-Borylierungsprodukts bestimmen, sollte kaum 1-boryliertes Produkt in der Produktmischung zu finden sein. Beispielsweise werden bei monosubstituierten Benzolderivaten als C-H-Borylierungs substraten üblicherweise keine *ortho*-Produkte, sondern nur *meta*- und *para*-Produkte im Verhältnis 2:1 beobachtet.<sup>[223]</sup> Bei 1,2-Xylol und anderen 1,2-disubstituierten Benzolen beschreiben Miyaura und Hartwig die Bildung nur eines Regioisomers nach erfolgter Ir-katalysierter C-H-Borylierung, welches *meta* bzw. *para* zu den Substituenten steht.<sup>[224]</sup> Übertragen auf das unsubstituierte Triptycen, sollten nur die an den lateralen 2,3,6,7,12,13-Positionen befindlichen Wasserstoffatome substituiert werden. Es wird vermutet, die 1-Position aufgrund ihres elektronenärmeren Charakters die C-H-Aktivierung unterstützt. Diese Reaktivität sollte zukünftig genauer untersucht werden, da hierdurch einfache Zugänge zu neuartig substituierten Triptycenen geschaffen werden könnten.

Zur selektiven Darstellung des an 2-Position borylierten Triptycens **104** wurde Monobromtriptycens **103** daher mittels Diels-Alder-[4+2]-Cycloaddition dargestellt.<sup>[225]</sup> Die Umsetzung des aus 5-Brom-anthranilsäure **102** *in-situ* freigesetzten Bromarins mit Anthracen **101** lieferte 2-Bromtriptycens **103** in einer Ausbeute von 16%. Durch Isolierung des zur Anthranilsäure **102** korrespondierenden Diazoniumsalzes konnte die Diels-Alder-Reaktion zu **103** in der Folge optimiert werden,<sup>3</sup> sodass wesentlich höhere Ausbeuten realisiert werden konnten.<sup>[226]</sup> Nach Halogen-Lithium-Austausch und schneller Zugabe des Borylierungsreagenzes **107** konnte **104** in 70%-iger Ausbeute dargestellt werden. Die anschließende sechsfache Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung unter Verwendung dieser borylierten Spezies mit Hexabromtriptycens **81** lieferte Hexatriptycenytriptycens **105** in einer Ausbeute von 84%, welches im letzten Schritt mithilfe von DDQ in Dichlormethan/Methansulfonsäure (V:V; 9:1) regioselektiv zum Supertriptycenkongener **106** cyclodehydriert wurde. Die beiden letzten Schritte kommen zudem ohne zeitaufwendige Säulenchromatographie zur Produktreinigung aus. Die Positionselektivität der Cyclisierung liegt dabei im „fused-*ortho*-Effekt“ begründet, welcher eine oxidative Bindungsbildung *ortho* zu den Brückenkopfatomn unterdrückt.<sup>[227]</sup>



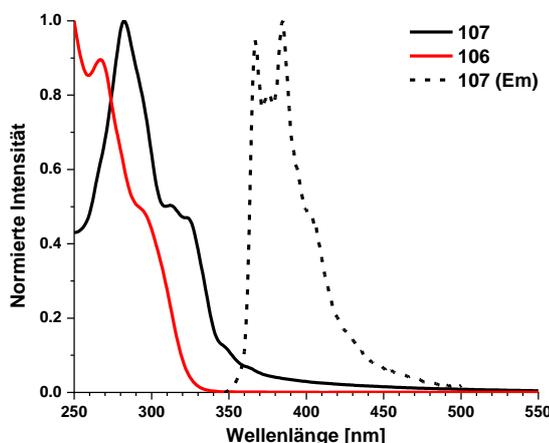
**Abbildung 30:** Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von **105** und dem cyclodehydrierten Folgeprodukt **106**.

Während die Daten der (MALDI-)Massenspektren den Verlust von sechs Wasserstoffatomen bei der Scholl-Reaktion von  $m/z = 1767.69$  ( $[\mathbf{105}+\text{H}]^+$ ) nach  $m/z = 1761.64$  ( $[\mathbf{106}+\text{H}]^+$ ) aufzeigen, können die Strukturvorschläge für beide Verbindungen anhand des Vergleichs der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in Abbildung 30 untermauert werden. Als Folge der oxidativen Cyclisierungsreaktion

<sup>3</sup> Durchgeführt von K. Baumgärtner und A. L. Meza Chinchu im Arbeitskreis von Prof. Dr. Mastalerz (Organisch-Chemisches Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg).

reduziert sich die Anzahl der Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **106**. Neben einer Tieffeldverschiebung der Signale der beiden zentralen Brückenkopfprotonen von  $\delta = 5.40$  ppm nach  $\delta = 6.04$  ppm sowie der insgesamt zwölf lateralen Brückenkopfprotonen von  $\delta = 5.03$  ppm bzw.  $5.29$  ppm nach  $\delta = 5.59$  ppm bzw.  $5.62$  ppm, zeigen vor allem die drei Singulett-Signale mit jeweiligem Integralwert sechs im chemischen Verschiebungsbereich der sogenannten „Bucht“-Protonen von  $\delta = 8.50$  bis  $8.70$  ppm die Ausbildung des ausgedehnten aromatischen Triptycenkerns im Supertriptycen-Kongener **106** an.

Ein Vergleich der Absorptionsspektren des flexiblen Hexaarylsubstrats **106** und des rigiden **107** zeigt die Rotverschiebung des Maximums nach  $\lambda_{\text{Abs}} = 282$  nm im Spektrum der vollständig konjugierten Spezies (Abbildung 31).



**Abbildung 31:** Absorptionsspektren von **105** und **106** (durchgezogene Linien) sowie dessen Emissionsspektrum (kurze Striche) in  $\text{CHCl}_3$ .

Zudem emittiert **106** in  $\text{CHCl}_3$  schwach mit Maxima bei  $\lambda_{\text{Em}} = 367$  nm,  $375$  nm und  $385$  nm im langwelligen UV-Bereich an der Grenze zum sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Wellenspektrums.

Obwohl die Dimension dieses Moleküls (**106**) größer ist als die des bereits in den 1990er Jahren von Hart et al. beschriebenen Supertriptycens **99** demonstriert es aufgrund der einfachen Synthese bei zugleich hoher Ausbeute das Potential der angewendeten Synthesestrategie aus sechsfacher Kreuzkupplung mit anschließender Scholl-Reaktion.

Zudem ist Supertriptycen auch ein potenzielles OMIM-Material und sollte deshalb per Gassorptionsanalytik diskutiert werden, deren Grundlagen im Folgenden beschrieben werden.

### 3.1.5 Gassorptionsanalyse von Feststoffen: Physikalisch-chemische Grundlagen

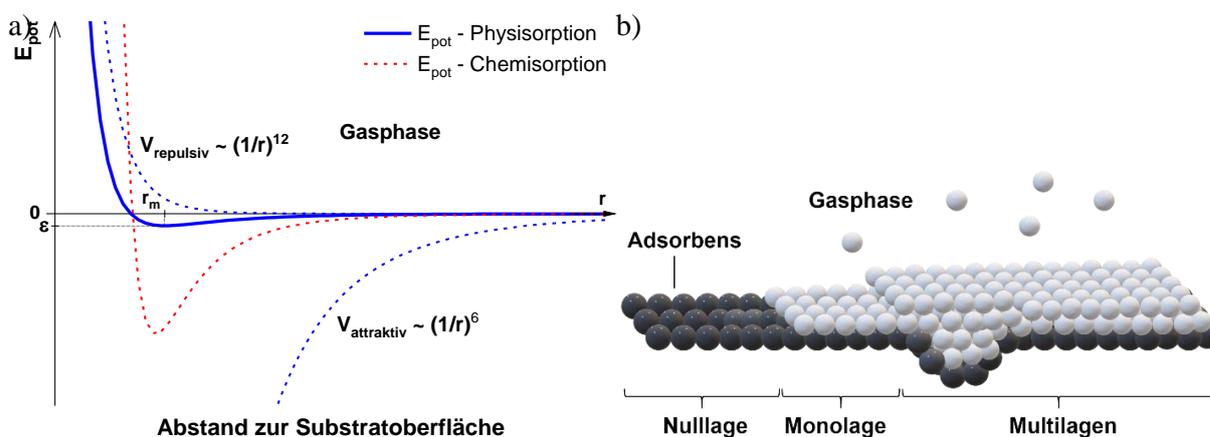
Die Gassorptionsanalytik unter Verwendung verschiedener Analytgase ist ein weitverbreitetes Instrument zur Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit von Materialien und ermöglicht die Bestimmung von spezifischen Oberflächen, Porengrößen (-verteilungen), Porenvolumina und physikalischer Parameter weiterer Gas-Festkörper-Wechselwirkungen. Die Analysen können prinzipiell sowohl gravimetrisch, durch Messung der Veränderung der Probenmasse während der Adsorptions- und Desorptionsvorgänge, als auch volumetrisch erfolgen, wobei eine definierte Gasmenge in eine Probenkammer injiziert wird und die detektierte Druckänderung die entsprechenden Informationen liefert.

Als *Adsorption* wird dabei im Allgemeinen die Anreicherung von Molekülen, Atomen oder Ionen an Grenzflächen (hier: zwischen Gas- und Festphase) definiert.<sup>[10, 228]</sup> Der entgegengesetzte Vorgang wird dementsprechend als *Desorption* bezeichnet. Gasmoleküle, die sich durch attraktive Wechselwirkungen dem adsorbierenden Substrat, dem *Adsorbens*, nähern, werden als *Adsorptiv*, der gesamte Komplex als *Adsorbat* bezeichnet. Entsprechend der Ausprägung der zugrundeliegenden Attraktion von Adsorbens zu Adsorptiv werden Adsorptionsprozesse in zwei Kategorien, entweder physikalisch (*Physisorption*) oder chemisch (*Chemisorption*), eingeteilt. In Chemisorptionsprozessen führen starke intermolekulare Wechselwirkungen zwischen der gasförmigen und festen Phase zur Ausbildung kovalenter oder dativer Bindungen mit exothermen Bindungsenthalpien der Größenordnungen von Reaktionswärmen oder Dissoziationsenergien bis > 400 kJ·mol<sup>-1</sup>.<sup>[229]</sup> Die Ausbildung der chemischen Bindungen bewirkt eine starke Verringerung der Translationsfreiheitsgrade des Adsorptivs, sodass maximal eine vollständige Monolagenbedeckung erreicht werden kann. Im Gegensatz dazu wird mit dem Begriff der Physisorption ein generelles Phänomen bezeichnet, das immer dann auftritt, wenn ein Adsorptiv in Kontakt mit einer Oberfläche tritt. Diese Oberfläche ist dabei nicht etwa die Van-der-Waals-Oberfläche des Substrats, sondern die sogenannte *Connolly-* bzw. *Solvens-zugängliche-Oberfläche*, die definiert ist als das Areal, das durch ein ideal-sphärisches Modellmolekül beschrieben wird, das über die Van-der-Waals-Oberfläche des Feststoffs rollt.<sup>[228]</sup> Die hierbei vornehmlich zugrundeliegenden attraktiven Dispersions-Wechselwirkungen<sup>[230]</sup> der Größenordnung um 40 kJ·mol<sup>-1</sup> wirken weitreichend und umgekehrt proportional zum Abstand von Adsorptiv und Adsorbens mit  $V \sim \left(\frac{1}{r}\right)^6$ . Am Ort des Gleichgewichtsabstands wirken dem entgegengesetzt repulsive elektrostatische Wechselwirkungen kurzer Reichweite mit  $V \sim \left(\frac{1}{r}\right)^n$  (hier  $n = 12$ ), sodass der Physisorptionsprozess energetisch anhand des Lennard-Jones-(12, 6)-Potentials beschrieben werden kann.<sup>[231]</sup>

In diesem Fall kann das Lennard-Jones-Potential (Abbildung 32a) wie folgt ausgedrückt werden:

$$V = 4\varepsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (1)$$

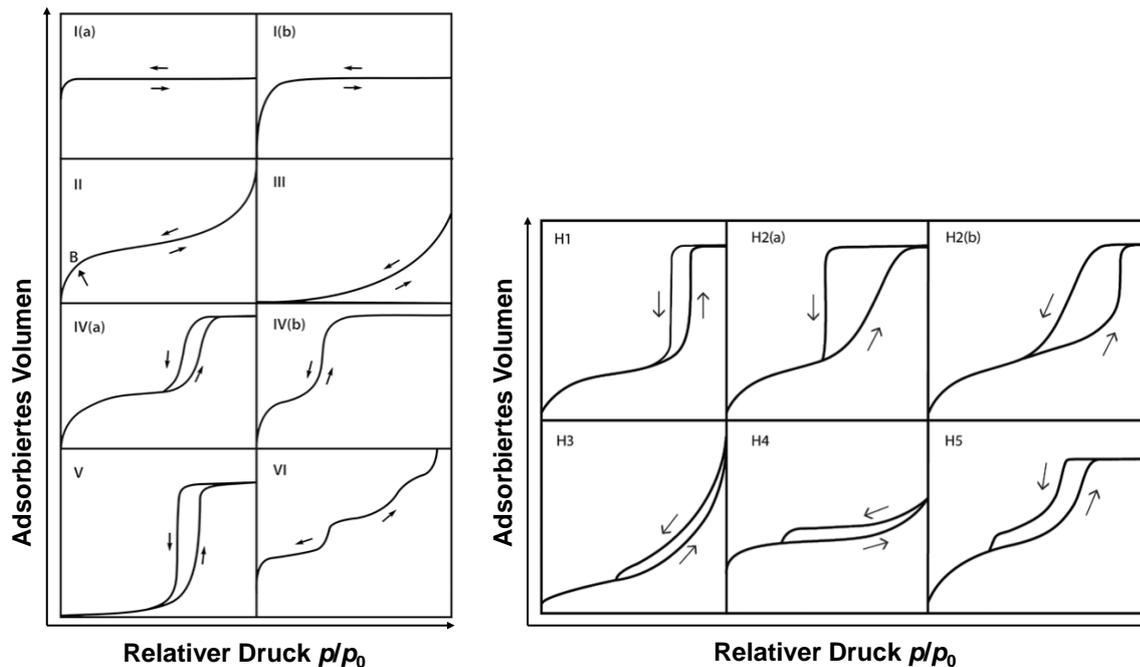
wobei  $\varepsilon$  die Tiefe der Potentialmulde,  $r$  den Abstand des Teilchens zur Oberfläche und  $\sigma$  den Abstand bei dem das Potential  $V(r = \sigma) = 0$  ist beschreibt. Im Gegensatz zur Chemisorption wird bei der reversiblen Physisorption die Oberfläche strukturell nicht verändert und die Porenvolumina können vollständig durch Analytgasmoleküle ausgefüllt werden. Dabei werden bei der Einstellung des dynamischen Gleichgewichtszustands auch Multilagen gebildet, die bis hin zur Kapillarkondensation führen können (Abbildung 32b).



**Abbildung 32:** a) Lennard-Jones-Potentiale für Physisorption (blau) und Chemisorption (rot). b) Schematisches Modell der Bedeckung von Substratoberflächen.

Die Gleichgewichtsdaten der Physisorptionsprozesse wurden in dieser Arbeit volumetrisch bestimmt. In der Messapparatur mit Proben- und Referenzzelle wird dazu schrittweise eine definierte Gasmenge in die Referenzzelle injiziert und anschließend in die Probenkammer expandiert. Dabei wird bei konstanter Temperatur und äquilibriertem Dampfdruck die Menge des Analytgases, welches auf der Festkörperoberfläche kondensiert, anhand der Druckänderung in Proben- und Referenzzelle gemessen. Für die Messungen zur spezifischen Oberfläche und Porenanalyse wurde hierbei entsprechend der gängigsten Methoden Stickstoffgas verwendet, während die Probe auf 77 K gekühlt wurde.

Das Verhältnis der adsorbierten Menge und der Zusammensetzung der Gasphase (ausgedrückt durch den Partialdruck) unter Gleichgewichtsbedingungen bei konstanter Temperatur wird als *Adsorptionsisotherme*,<sup>[232]</sup> oder generell, bei Einbeziehung von Adsorption und Desorption, als *Sorptionsisotherme* bezeichnet. Anhand der graphischen Darstellung dieser Isothermen, lassen sich mehrere charakteristische Kurvenverläufe erkennen, welche wiederum erste Anhaltspunkte über die Porenstruktur des Adsorbens liefern. Daher wurden die Sorptionsisothermen von der IUPAC entsprechend sechs unterschiedlicher Verläufe eingeteilt und zusätzlich eine Klassifizierung der Hysteresen vorgenommen (Abbildung 33).



**Abbildung 33:** Klassifizierung der Physisorptions-Isothermen (links) und -Hysteresen (rechts) nach IUPAC. Modifizierte Abbildungen aus Ref.<sup>[228]</sup>.

Die – im Fall der in dieser Arbeit untersuchten Materialien – relevanten reversiblen Typ-I(a,b)-Isothermen (Abbildung 33) treten bei mikroporösen Materialien mit relativ kleinen äußeren Oberflächen auf, wie beispielsweise Aktivkohle oder molekulare Siebe. Mit dem Füllen der Mikroporen bei geringen Drücken geht ein steiler Anstieg der Isotherme einher, welche dann in einen Plateaubereich der Sättigung übergeht. Während Typ-Ia-Isothermen bei Materialien mit engen Mikroporen ( $\sim 1$  nm) beobachtet werden, können Materialien mit breiteren Porengrößenverteilungen bis zu kleinen Mesoporen ( $< \sim 2.5$  nm) Typ-Ib-Kurvenverläufe bedingen. Typ-II-Isothermen treten hingegen bei den meisten nicht-mikroporösen und makroporösen Materialien auf, bei welchen eine uneingeschränkte Monolagen-Multilagenadsorption bis zu hohen Drücken  $p/p_0$  stattfindet. Ab dem Punkt B (Abbildung 33, links, II), welcher bei den Typ-III-Isothermen ebenfalls nicht-poröser und makroporöser Substrate nicht mehr auszumachen ist, beginnt ein Plateaubereich, der üblicherweise mit der vollständigen Bedeckung einer Monolage einhergeht. Typ-IV-Isothermen werden von mesoporösen Adsorbentien verursacht, die in Wechselwirkung mit dem Adsorptiv treten. Im Anfangsbereich ähneln sie der Typ-II-Isotherme. Hinzu kommen jedoch auch noch Interaktionen zwischen Molekülen im kondensierten Zustand. Diese Kapillarkondensation in den Poren zeigt sich in Form einer Hysterese (Typ-IVa) und tritt vor allem bei Materialien mit größeren Mesoporen auf, während kleinere Mesoporen ein vollständig reversibles Isothermenverhalten (Typ-IVb) bedingen. Typ-V- und sehr selten auftretende Typ-VI-Isothermenverläufe werden von schwachen Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen oder nicht poröse, aber einheitliche Oberflächen verursacht.

*Hysteresen* treten dann auf, wenn Sorptionsprozesse nicht vollständig reversibel sind, also Adsorptions- und Desorptionsprozess nicht identisch verlaufen. Die Ursache permanenter und

reproduzierbarer Hysterese im Bereich der Multilagenbedeckung liegt zumeist in Kapillarkondensationen (Abbildung 33, rechts, Typ-H1) oder strukturellen Veränderungen des Adsorbens während des Physisorptionsvorgangs (Typ-H2), sodass Adsorptions- und Desorptionsprozesse versetzt stattfinden und sich das thermodynamische Gleichgewicht bei einem der beiden Vorgänge nicht einstellen kann. Eine weitere häufige Hystereseform ist Typ-H4 (Abbildung 33, rechts), welche vor allem bei mesoporösen Zeolithen und mikro- bis mesoporösen Kohlenstoffverbindungen auftritt und im Adsorptionsbereich einem Hybrid aus Typ-I- und Typ-II-Isotherme ähnelt, wobei die starke Steigung bei niedrigen Drücken dem Ausfüllen der Mikroporen geschuldet ist.

### 3.1.5.1 Oberflächen- und Porositätsmessungen

Nach einer ersten Einschätzung der Porosität des zu untersuchenden Materials anhand der Isothermenform können zur genaueren Charakterisierung hinsichtlich der spezifischen Oberfläche und der Porengrößen(-Verteilung) verschiedene Modelle angewendet werden, wovon die Methoden von Langmuir<sup>[233]</sup> sowie Brunauer, Emmett und Teller<sup>[36]</sup> in der Literatur am häufigsten verwendet werden.<sup>[229]</sup>

#### *Die Theorie nach Langmuir zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche*

Das Phänomen der Adsorption wird aus kinetischen Überlegungen von Langmuir mithilfe folgender grundlegender Vereinfachungen beschrieben:<sup>[234]</sup>

1. Adsorption und Desorption befinden sich im dynamischen Gleichgewicht.
2. Die Adsorption führt maximal zu einer Monolagenbedeckung.
3. Die Adsorptionenthalpie ist für alle Adsorptionsplätze gleich, unabhängig vom Bedeckungsgrad.
4. Zwischen den adsorbierten Teilchen bestehen keine Wechselwirkungen.

Unter diesen Bedingungen gilt für einen Sorptionsprozess eines Adsorptivs (A) an der Substratoberfläche (S) mit den Geschwindigkeitskonstanten des Adsorptions- und Desorptionsprozesses  $k_{\text{Ads}}$  bzw.  $k_{\text{Des}}$  der Form



folgende, vom Bedeckungsgrad  $\theta$  abhängige Beziehung, wenn Adsorption und Desorption im Gleichgewicht stehen:

$$k_{\text{Ads}} \cdot p \cdot (1-\theta) = k_{\text{Des}} \cdot \theta \quad (3)$$

Da die Gleichgewichtskonstante  $K$  der Reaktion (2) als Quotient der Geschwindigkeitskonstanten  $K = \frac{k_{\text{Ads}}}{k_{\text{Des}}}$  beschrieben werden kann, ergibt sich folgende Gleichung, die auch *Langmuir-Isotherme* bezeichnet wird:

$$\theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \quad (4)$$

wobei der Bedeckungsgrad  $\theta$  als Funktion der Gleichgewichtskonstante  $K$  in Abhängigkeit vom Druck  $p$  ausgedrückt wird, dessen Grenzwerte wie folgt liegen:

$$\lim_{p \rightarrow \infty} \theta = 1 \quad \text{bzw.} \quad \lim_{p \rightarrow 0} \theta = 0 \quad (5)$$

Der Bedeckungsgrad  $\theta$  kann wiederum als Quotient der Anzahl adsorbierter Teilchen  $N$  zur Gesamtzahl aller Adsorptionsplätze der Monolage  $N_M$  ausgedrückt werden, sodass für (4) folgt:

$$N = \frac{N_M \cdot K \cdot p}{1 + K \cdot p} \quad \text{bzw.} \quad \frac{p}{N} = \frac{1}{KN_M} + \frac{p}{N_M} \quad (6)$$

In dieser Form kann die Anzahl aller Adsorptionsplätze  $N_M$  durch graphische Auftragung von  $\frac{p}{N}$  als Funktion von  $p$  bestimmt werden und anhand der Querschnittsfläche der adsorbierten Moleküle  $A_{\text{Analytgas}}$  und der Probenmasse  $m_{\text{Probe}}$  die spezifische Oberfläche  $SA_{\text{Langmuir}}$  bestimmt werden:

$$SA_{\text{Langmuir}} = \frac{N_M \cdot A_{\text{Analytgas}}}{m_{\text{Probe}}} \quad (7)$$

*Die Theorie nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche*

Da das Modell von Langmuir die Ausbildung von Multilagen während den Physisorptionsprozessen nicht berücksichtigt, kann es prinzipiell nur für Typ-I-Isothermen angewendet werden, da dort davon ausgegangen wird, dass sich nur eine Monolage ausbildet. Daher ist für die genauere Betrachtung der Gassorptionseigenschaften von Proben, welche aufgrund von Multilagenadsorption andere Isothermenverläufe zeigen, das BET-Modell<sup>[36]</sup> besser geeignet. Zusätzlich zu den Voraussetzungen für das Langmuir-Modell beruht die BET-Gleichung auf der Annahme, dass die Langmuir-Adsorptionsisotherme für jede einzelne Multischicht gilt und sich dabei die Adsorptionswärmen der ersten Schicht von denen der weiteren Lagen unterscheiden. Daher muss die Gleichgewichtslage für jede Schicht definiert werden. Da für diese folgenden Schichten eine dichteste Packung der adsorbierten Moleküle angenommen wird, entspricht die Adsorptionswärme der Kondensationswärme des Gases.<sup>[235]</sup>

Die Gesamtzahl aller Adsorptionsstellen  $N$  ergibt sich als Summe über alle freien Adsorptionsstellen der jeweiligen Schichten  $N_i$  und der Substratoberfläche mit  $i = 0$ :

$$N = N_0 + N_1 + N_2 + \dots = \sum_{i=0}^n S_i \quad (8)$$

Im Gleichgewichtsfall gilt für die erste Schicht  $N_1$  (wobei  $N_0$  die Substratoberfläche repräsentiert):

$$k_{\text{Ads},1} \cdot p \cdot N_0 = k_{\text{Des},1} \cdot N_1 \quad (9)$$

wobei das Verhältnis von  $k_{\text{Ads}}$  zu  $k_{\text{Des},1}$  wieder wie folgt beschrieben werden kann:

$$K = \frac{k_{\text{Ads},1}}{k_{\text{Des},1}} \quad (10)$$

Da der Desorptionsprozess der Lagen  $> N_1$  als Verdampfung betrachtet wird, entsprechen die Desorptionsenthalpien  $\Delta H_{\text{Des},i}$  dort der Kondensations-/Verdampfungsenthalpie  $\Delta H_V$ , während im Fall der ersten Schicht die Desorptionsenthalpie  $\Delta H_{\text{Des},1}$  der Adsorptionsenthalpie  $\Delta H_{\text{Ads}}$  entspricht. Daher gelten folgende Proportionalitäten:

$$k_{\text{Des},i} \propto e^{\frac{\Delta H_V}{RT}} \quad \text{bzw.} \quad k_{\text{Ads},1} \propto e^{\frac{\Delta H_{\text{Ads}}}{RT}} \quad (11)$$

Damit gilt für alle Schichten  $i > 1$ :

$$k_{\text{Ads},2} \cdot p \cdot N_1 = k_{\text{Des},2} \cdot N_2 \dots k_{\text{Ads},i} \cdot p \cdot N_{i-1} = k_{\text{Des},i} \cdot N_i \quad (12)$$

und

$$N_{i-1} = \left( \frac{k_{\text{Ads},i}}{k_{\text{Des},i}} \cdot p \right) \cdot N_{i-2} \dots N_i = \left( \frac{k_{\text{Ads},i}}{k_{\text{Des},i}} \cdot p \right) N_{i-1} \quad (13)$$

wobei für  $\frac{k_{\text{Ads},i}}{k_{\text{Des},i}} = K_i$  genutzt werden kann, sodass

$$N_i = (K_i \cdot p) N_{i-1} \quad (14)$$

erhalten wird. Da sich das Verhältnis  $\frac{N_i}{N_{i-1}}$  ebenfalls konstant verhält, kann es durch  $x$  ersetzt werden und es ergibt sich aus Gleichung (14):

$$\frac{N_i}{N_{i-1}} = K_i \cdot p = x = \frac{p}{p_0} \quad (15)$$

Bei einer reinen kondensierten Phase entspricht der Druck der Gasphase  $p$  dem Sättigungsdampfdruck  $p_0$  und somit kann  $x$  weiterhin definiert werden als das Verhältnis  $\frac{p}{p_0}$ .

Da die Beziehungen in Gleichung (15) nur für bedeckte Oberflächen  $i > 1$  gelten und nicht für die unbedeckte Oberfläche mit  $i = 0$  wird dort eine Konstante  $c$  eingeführt, die abhängig von  $x$  ist:

$$\frac{N_1}{N_0} = K \cdot p = x \cdot c \quad (16)$$

Mit  $c = \frac{K}{K_i}$  können alle  $N_i$  in Abhängigkeit von  $N_0$  ausgedrückt werden:

$$N_i = N_{i-1} \cdot x = N_{i-2} \cdot x^2 \dots = N_0 \cdot c \cdot x^i \quad (17)$$

sodass folgt:

$$\sum_{i=0}^{\infty} N_i = N_0 \cdot (1 + cx + cx^2 + cx^3 \dots) = N_0 + N_0 c x \cdot (1 + x + x^2 + \dots) \quad (18)$$

Da  $0 \leq x \leq 1$  kann durch Substitution der Summen durch die geometrische Reihen

$$\sum_{i=1}^{\infty} x^i = x \cdot (1+x+x^2+\dots) = \frac{x}{1-x} \quad (19)$$

die Gesamtzahl aller Adsorptionsplätze der Monolage  $N_M$  als Summe der  $N_i$  ausgedrückt werden als:

$$N_M = \sum_{i=0}^{\infty} N_i = N_0 + N_0 c x \cdot (1+x+x^2+\dots) = N_0 \cdot \left(1 + \frac{c x}{1-x}\right) \quad (20)$$

Beim BET-Modell entspricht der Bedeckungsgrad  $\theta$  dem Verhältnis aller adsorbierter Moleküle  $N$  zur Gesamtzahl der Adsorptionsplätze der Monolage  $N_0$ :

$$\theta = \frac{N}{N_M} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i N_i}{\sum_{i=0}^{\infty} N_i} \quad (21)$$

Daher muss zusätzlich der Term für  $N$  entwickelt werden mithilfe der geometrischen Reihe:

$$\sum_{i=1}^{\infty} i x^i = x \cdot \frac{d}{dx} \sum_{i=1}^{\infty} x^i = x \cdot \frac{d}{dx} \left( \frac{x}{1-x} \right) = \frac{x}{(1-x)^2} \quad (22)$$

Daraus folgt für  $N$ :

$$N = \sum_{i=0}^{\infty} i N_i = N_0 c x \cdot (1+2x+3x^2+\dots) = N_0 \cdot \frac{N_0 c x}{(1-x)^2} \quad (23)$$

Somit kann der Bedeckungsgrad  $\theta$  formuliert werden als:

$$\theta = \frac{N}{N_M} = \frac{c x}{(1-x)[1+(c-1)x]} \quad (24)$$

Und mit  $x = \frac{p}{p_0}$  kann schließlich der Ausdruck für die *BET-Isotherme* erhalten werden:

$$\theta = \frac{N}{N_M} = \frac{c p}{(p_0 - p) \left[ 1 + (c-1) \frac{p}{p_0} \right]} \quad (25)$$

Unter Verwendung der linearisierten BET-Isotherme,

$$\frac{1}{N} \cdot \frac{p}{(p_0 - p)} = \frac{1}{c N_M} + \frac{c-1}{c N_M} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (26)$$

wobei  $\frac{1}{N} \cdot \frac{p}{(p_0 - p)}$  gegen  $\frac{p}{p_0}$  aufgetragen wird, kann über den Abszissenabschnitt  $\frac{1}{c N_M}$  und die Steigung der BET-Geraden  $N_M$  die Konstante  $c$  ermittelt und analog zur Berechnung der spezifischen Oberfläche nach Langmuir zur Berechnung der spezifischen Oberfläche

$$SA_{\text{BET}} = \frac{N_M \cdot A_{\text{Analytgas}}}{m_{\text{Probe}}} \quad (27)$$

verwendet werden. Da der Bedeckungsgrad  $\theta$  auch anhand der adsorbierten Volumina  $V$  und adsorbierten Massen  $W$  als

$$\theta = \frac{N}{N_M} = \frac{V}{V_M} = \frac{W}{W_M} \quad (28)$$

ausgedrückt werden kann, gilt für die spezifische Oberfläche  $SA_{\text{BET}}$  weiterhin:

$$SA_{\text{BET}} = \frac{V_M \cdot N_A \cdot A_{\text{Analytgas}}}{V_{\text{mol}} \cdot m_{\text{Probe}}} = \frac{W_M \cdot N_A \cdot A_{\text{Analytgas}}}{M \cdot m_{\text{Probe}}} \quad (29)$$

Die BET-Isotherme nimmt bei mikroporösen Materialien nur bei niedrigen Drücken  $\frac{p}{p_0} \leq 0.1$  einen linearen Verlauf an. Daher können zumeist nur anhand von Isothermendaten in diesem Druckbereich spezifische Oberflächen ermittelt werden. Genauer spezifiziert die IUPAC, dass die Anwendung der BET-Gleichung nur in dem Bereich angewendet werden soll, in welchem der Term  $N \cdot \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)$  kontinuierlich mit  $\frac{p}{p_0}$  ansteigt. Dieser kann anhand des Rouquerol-Plots ermittelt werden (Abbildung 34).<sup>[236]</sup>

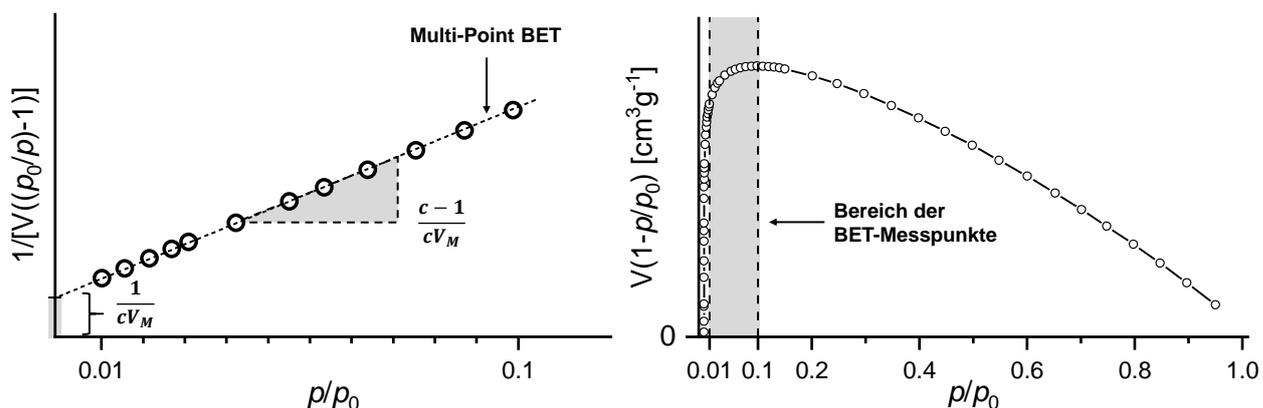


Abbildung 34: Links: Linearisierte Form der BET-Isotherme. Rechts: Rouquerol-Plot.

### Porenformen und -größenverteilungen

Anhand der experimentell gemessenen Isothermendaten (in dieser Arbeit:  $N_2$  bei 77 K) können nicht nur die Oberflächen berechnet, sondern auch Informationen zur Porenform erhalten und Größenverteilungen ermittelt werden. Zur Analyse des Mikroporenanteils des Gesamtporenvolumens und der Gesamtoberfläche eines Substrats hat sich die  $t$ -Plot-Methode bewährt,<sup>[237]</sup> wonach das adsorbierte Volumen  $V$  gegen die statistische Dicke  $t$  aufgetragen wird. Der Wert für  $t$  (in Å) kann generell anhand von

$$t(\text{Å}) = a \cdot \left[ \frac{1}{\ln\left(\frac{p_0}{p}\right)} \right]^{\frac{1}{b}} \quad (30)$$

mit  $a$  und  $b$  als Analytgas-abhängigen Parametern oder über die sogenannte *de-Boer-Gleichung*<sup>[238]</sup>

$$t(\text{Å}) = \left[ \frac{13.99}{\log\left(\frac{p_0}{p}\right) + 0.034} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (31)$$

erhalten werden. Nach Auftragung der gemessenen Adsorptionsvolumina  $V$  gegen  $t$  im Plateaubereich der Isotherme (bei Typ-I-Isothermen zumeist ab  $\frac{p}{p_0} > 0.1$ ) wird eine Gerade erhalten,

anhand welcher nach Extrapolation gegen die y-Achse und Multiplikation des positiven Ordinatenabschnitts  $i$  mit einem Umwandlungsfaktor (zur Berechnung des Volumens einer adsorbierten Flüssigkeit aus dem Gasvolumen) das Mikroporenvolumen  $V_{\text{Mikro}}$  ( $\text{cm}^3$ ) berechnet werden kann:

$$V_{\text{M}} = i \cdot 0.001547 \quad (32)$$

Dabei repräsentieren positive Ordinatenabschnitte Mikroporenvolumina, und es gilt für die Mikroporenoberfläche  $S_{\text{Mikro}}$ :

$$S_{\text{Mikro}} = S_{\text{A}_{\text{BET}}} - S_{\text{t}} \quad (33)$$

wobei  $S_{\text{t}}$  der Gesamtoberfläche entspricht, die anhand der Steigung des  $t$ -Plots berechnet wird. Sind keine Mikroporen vorhanden, dann gilt:

$$S_{\text{t}} = S_{\text{A}_{\text{BET}}} \quad (34)$$

Die Ermittlung der Porengrößenverteilung kann ausgehend von verschiedenen Modellen durchgeführt werden, die auf der Kelvin-Gleichung beruhen und in welchen die Durchmesser als zylindrisch angenommener Poren anhand der Adsorption von kondensiertem Gas in ebendiesen berechnet werden.<sup>[239]</sup> Ein Beispiel hierfür ist die BJH-Methode (nach Barrett, Joyner und Halenda).<sup>[240]</sup> Dieses Modell ist jedoch nur für Mesoporen anwendbar.<sup>[237]</sup> Im Bereich der mikroporösen Materialien werden dazu vornehmlich auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT) basierende Methoden, wie die nicht lineare NL-<sup>[241]</sup> oder QSDFT<sup>[241b, 242]</sup> (kurz für (engl.): *quenched solid*) genutzt, da sie vielseitiger sind und auch die Füllung von engen Meso- und Mikroporen berücksichtigen. Die ursprünglich 1989 für schlitzförmige Poren (von Aktivkohle) entwickelte NLDFT-Methode wurde schnell erweitert und konnte für verschiedene Porenstrukturen, Morphologien sowie Adsorbate angewendet werden.<sup>[241b]</sup> Generell wird zur Bestimmung der Porengrößenverteilung die experimentell gemessene Adsorptionsisotherme  $N_{\text{exp}} \cdot \left(\frac{p}{p_0}\right)$  als Lösung der integrierten Adsorptionsgleichung ausgedrückt:

$$N_{\text{exp}} \cdot \left(\frac{p}{p_0}\right) = \int_{D_{\text{p,min}}}^{D_{\text{p,max}}} N_{\text{DFT}} \cdot \left(\frac{p}{p_0}, D_{\text{p}}\right) f(D_{\text{p}}) dD_{\text{p}} \quad (35)$$

wobei  $N_{\text{exp}}$  die experimentell ermittelte Menge Gas beim Druck  $\frac{p}{p_0}$  und  $f(D_{\text{p}})$  die Porengrößenverteilungs-Funktion ist. Der Term  $N_{\text{DFT}} \cdot \left(\frac{p}{p_0}, D_{\text{p}}\right)$  repräsentiert die Summe über alle theoretischen Isothermen einzelner Poren in den Grenzen der minimalen und maximalen Porengröße  $D_{\text{p}}$ , auch Kernel genannt.<sup>[241b]</sup>

Wenngleich die NLDFT-Methode sehr gut zur Berechnung der Porengrößenverteilung verhältnismäßig glatter Oberflächen geeignet ist, wurde sie zur QSDFT-Methode erweitert, welche auch raue und chemisch inhomogene Oberflächen in amorphen porösen Oberflächen beschreiben kann. Daher werden nicht nur die Adsorptiv-Adsorbat und Adsorbat-Adsorbens-Wechsel-

wirkungen, sondern zusätzlich auch die Feinheiten und Inhomogenitäten der Porenform quantitativ mit einbezogen.<sup>[242]</sup>

### 3.1.5.2 Bestimmung von Adsorptionswärmern

Zum Vergleich des Gassorptionsverhaltens unterschiedlicher Substrate gegenüber Analytgasen werden häufig die isosterischen Adsorptionswärmern  $Q_{st}$  verwendet. Sie repräsentieren die mittleren Bindungsenergien der Adsorptive an den jeweiligen Adsorbentien.<sup>[54b]</sup> Die Werte für  $Q_{st}$  werden als Funktion der adsorbierten Gasmengen  $N$  unter Anwendung der Clausius-Clapeyron-Gleichung ermittelt.<sup>[243]</sup>

$$-Q_{st} = RT^2 \cdot \left( \frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_N \quad (36)$$

Es soll angemerkt werden, dass es sich bei dieser Methode zwar um eine grundsätzlich sinnvolle Abschätzung der Adsorptionseenthalpien durch iterative Verfahren, jedoch nicht um eine exakte Bestimmung handelt,<sup>[244]</sup> da zunächst die (bei mindestens zwei verschiedenen Temperaturen) experimentell bestimmten Isothermen mithilfe eines mathematischen Modells ausgedrückt werden müssen, welches es ermöglicht, interpolierte Werte für den Gasdruck zu erhalten, die den gleichen adsorbierten Gasmengen bei den unterschiedlichen Messtemperaturen entsprechen. Bei porösen Materialien wird zur Berechnung der Adsorptionseenthalpien häufig die Virialentwicklung verwendet,<sup>[245]</sup> obwohl die verwendeten Parameter der Virialgleichung keine physikalische Entsprechung haben.<sup>[246]</sup> So lautet die Virialgleichung,<sup>[245a]</sup>

$$\ln p = \ln N + \frac{1}{T} \cdot \sum_{i=0}^m a_i N^i + \sum_{i=0}^n b_i N^i \quad (37)$$

in welcher die Parameter  $p$  (in Torr) den Druck,  $N$  die Menge an adsorbiertem Gas und  $T$  die Temperatur der betrachteten Isotherme ausdrücken. Somit werden für alle Isothermen identische Virialkoeffizienten  $a_i$  und  $b_i$  erhalten. Die Endwerte  $m$  und  $n$  repräsentieren die Anzahl der Terme, die notwendig sind, um die experimentell bestimmte Isotherme angemessen zu beschreiben. Die daraus resultierenden Koeffizienten  $a_i$  können dann anhand folgender Gleichung zur Berechnung der Adsorptionseenthalpien herangezogen werden,

$$Q_{st} = -R \cdot \sum_{i=0}^m a_i N^i \quad (38)$$

wobei  $R$  die allgemeine Gaskonstante ist. Üblicherweise wird die Adsorptionseenthalpie bei einer nicht-bedeckten Oberfläche, also Nulllage, angegeben.<sup>[55]</sup>

$$Q_{st} = -R \cdot a_0 \quad (39)$$

### 3.1.5.3 Selektivitäten

In Gassorptionsmessungen unter Verwendung unterschiedlicher Analytgase kann anhand von Adsorptionenthalpien die Stärke der Physisorption durch das jeweilige Adsorbens quantifiziert werden. In analoger Weise können sie auch dazu dienen, poröse Materialien in Bezug auf ihre Fähigkeit zur Trennung von Gasgemischen zu untersuchen. Dazu werden mathematische Modelle genutzt, die Selektivitäten auf Basis von Reinstoffisothermen berechnen.

Eine erste, mathematisch einfache, rudimentäre Methode zur Abschätzung der Selektivitäten ohne Differenzierung der unterschiedlichen Affinitäten von Analytgas zu Substrat ist der Vergleich der adsorbierten Gasmengen  $N_i$  zum Partialdruck  $p_i$  der Komponenten  $i$ ,<sup>[55]</sup>

$$S = \frac{N_A/N_B}{p_A/p_B} \quad (40)$$

auf den in dieser Arbeit aber nicht näher eingegangen werden soll. Hingegen kommt die Henry-Selektivität den realen Verhältnissen näher, da dort auch die Affinitäten der Adsorptive zum Adsorbens betrachtet werden.<sup>[247]</sup> Die Henry-Konstanten, die zuvor unter anderem mithilfe der nicht-linearen Tóth-Isothermengleichung<sup>[248]</sup> bestimmt werden können, werden hierbei miteinander verglichen. Für die Tóth-Gleichung gilt:

$$N = \frac{N_S \cdot b^n \cdot p}{(1 + (bp)^n)^{\frac{1}{n}}} \quad (41)$$

Analog zur Virialgleichung werden die experimentell bestimmten Isothermen hier mithilfe des Tóth-Modells ausgedrückt, wobei die adsorbierte Gasmenge  $N$ , neben den Substrat- und Analytgas-spezifischen Parametern  $b$  und  $n$ , durch die adsorbierte Menge Analytgas bei Sättigungsdampfdruck  $N_S$  und Druck  $p$  ausgedrückt wird.

Für die Henry-Selektivität  $S_{A/B}$  zweier Gase A und B gilt anhand der Henry-Konstanten  $K_H$

$$K_H = \lim_{p \rightarrow 0} \left( \frac{dN}{dp} \right) = b^n N_S \quad (42)$$

folglich

$$S_{A/B} = \frac{K_{H, A}}{K_{H, B}} \quad (43)$$

Beiden Methoden ist gemein, dass zwei isolierte Gase bzw. deren Koeffizienten miteinander verglichen werden. Die IAST-Methode (engl. *ideal adsorbed solution theory*)<sup>[64]</sup> stellt eine weitere Möglichkeit zur Berechnung von Selektivitäten dar, die im Gegensatz dazu ein binäres System aus Reinstoffisothermen in Korrelation setzt, in welchem auch die Konkurrenz um Adsorptionsstellen mit einbezogen werden und somit den realen Verhältnissen näherkommen sollte.

So kann die IAST-Selektivität  $S_{2/1}$  für ein Gas 2 über einem Gas 1 mithilfe der Gleichung

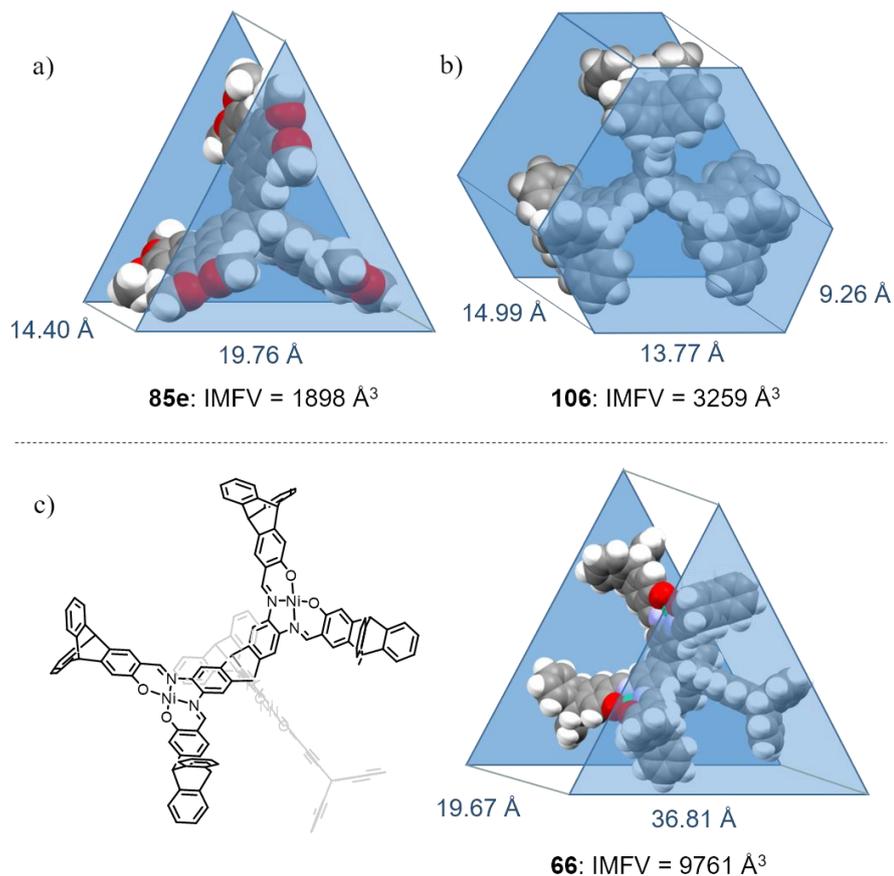
$$S_{2/1} = \frac{P_2}{P_1} = \frac{x_1 y_1}{x_2 y_2} \quad (44)$$

ausgedrückt werden, wobei  $P$  den Gesamtdruck der Gasphase beschreibt und die Variablen  $x_i$  und  $y_i$  den Stoffmengenanteil der adsorbierten Phase bzw. Gasphase der Komponente  $i$  definieren.<sup>[64]</sup> Wiederum müssen die experimentell bestimmten Isothermen durch iterativ anpassbare Isothermen ausgedrückt werden. Auf diese Weise können die Selektivitäten sowohl bei variablen Drücken als auch bei variablen Gaszusammensetzungen berechnet werden.

### 3.1.6 Gassorption der ausgedehnten Triptycene

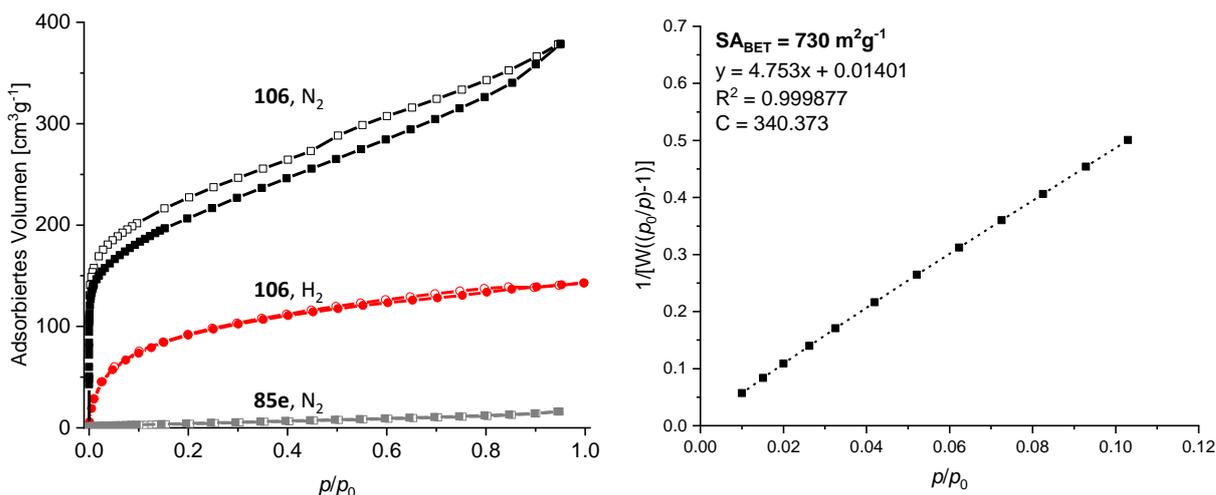
Es ist bekannt, dass Systeme wie die von McKeown beschriebenen mikroporösen OMIM-Verbindungen<sup>[164a]</sup> **57** oder Mastalerz' QPP-Triptycene **58** (siehe Abbildung 17) aufgrund großer interner freier molekularer Volumina (IMFV)<sup>[143]</sup> hohe spezifische Oberflächen im Festkörper aufweisen. Diese konnten anhand röntgenstrukturanalytischer Daten des Dodecamethoxy-TBT **85e** bzw. nach Modellierung und PM3-Geometrieoptimierung des Supertriptycens **106** abgeschätzt werden. Beide Moleküle besitzen, aufgrund ihrer trigonal angeordneten Triphenyleneinheiten und der sterischen Abschirmung durch die Brückenköpfe, große interne molekulare freie Volumina von etwa 1898 Å<sup>3</sup> bzw. 3259 Å<sup>3</sup> (Abbildung 35), während das von King et al. bestimmte IMFV für das unsubstituierte TBT **60** lediglich 710 Å<sup>3</sup> beträgt (Abbildung 16).

Wie bereits von MacLachlan diskutiert, liefert diese simple Methode zur Bestimmung der IMFV nur grobe Schätzwerte, betrachtet nicht mögliche intermolekulare Wechselwirkungen im Festkörper und führt vor allem bei kleinen und vornehmlich zweidimensional ausgedehnten Molekülen zu unrealistisch hohen Werten für das IMFV.<sup>[166]</sup> Zudem bedingt auch die Wahl der geometrischen Körper (hier: Prismen), die der IMFV-Schätzung zugrunde liegen, dass die Werte bei verschieden gearteten Ausdehnungen der betrachteten Moleküle nur bedingt vergleichbar sind, was anhand des Vergleichs des IMFV-Wertes von **106** mit dem des strukturell ähnlichen Salphenkomplexes **66** in Abbildung 35 deutlich wird: Trotz geringfügig größerer Ausdehnung von **66** entspricht das IMFV, welches anhand des um das Molekül konstruierten dreiseitigen Prismas berechnet wurde, mit 9761 Å<sup>3</sup> dem dreifachen IMFV-Wert des Supertriptycens **106**, welches mithilfe eines dreifach gekappten trigonalen Prismas berechnet wurde.



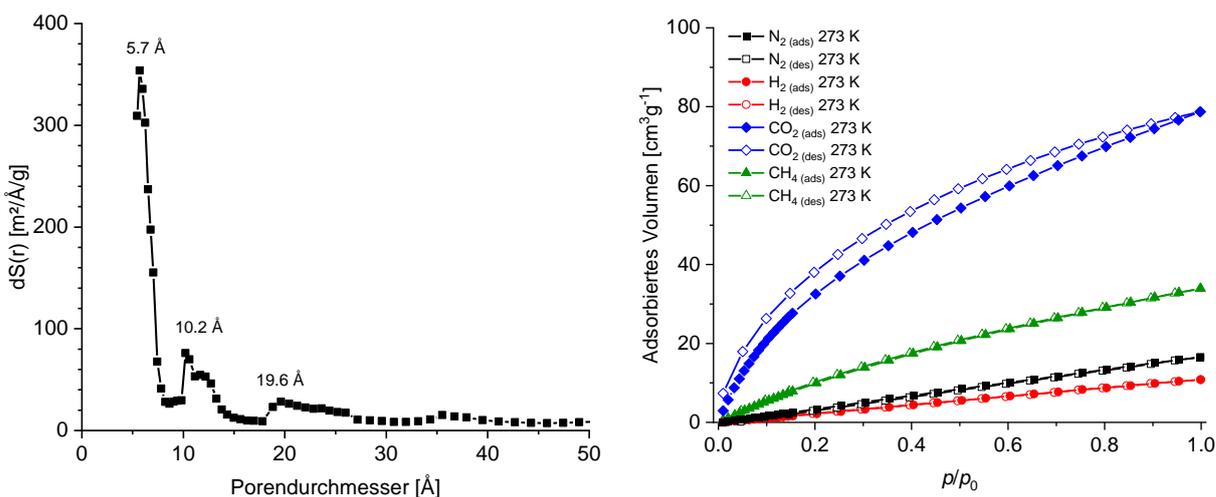
**Abbildung 35:** Konstruktion der geometrischen Körper um die Moleküle a) **85e** und b) **106** zur Bestimmung der internen freien molekularen Volumina. Im Vergleich dazu das von MacLachlan et al. beschriebene trinukleare Triptycensalphen **66**.<sup>[166]</sup>

Aufgrund ihrer IMFV sollten daher auch die TBT-Verbindungen in der Lage sein, nach thermischer Aktivierung, das heißt Entfernung etwaiger Reste des Lösungsmittels oder substanzgebundener Feuchtigkeit durch Erhitzen der jeweiligen Substanzprobe unter Vakuum auf  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ , Analytgas zu physisorbieren. Während Supertriptycen **106** bei  $77 \text{ K}$  anhand von Berechnungen unter Verwendung des BET-Modells eine Adsorbat-Oberfläche von  $S_{\text{BET}} = 730 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  aufzeigt und somit als poröses Material klassifizierbar ist, zeigt Dodecamethoxy-TBT **85e** im amorphen Zustand eine spezifische Oberfläche von  $S_{\text{A}} = 11 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  und kann somit trotz des signifikanten IMFV als weitestgehend nicht-porös bezeichnet werden (Abbildung 36). Der hohe Oberflächenwert, der durch das IMFV hervorgerufen wird, lässt auf eine „frustrierte“ Packung<sup>[97a, 249]</sup> im Festkörper von **107** schließen und liegt beispielsweise 80% höher als die spezifische Oberfläche von MacLachlans Triptycens-tris-Salphen **66** mit  $S_{\text{BET}} = 403 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  und im Bereich der von McKeown oder Mastalerz beschriebenen OMIM-Verbindungen **57** und **58** in Abbildung 17. Im Fall des Dodecamethoxy-TBT **85e** wird klar, dass das ermittelte IMFV nicht Packungseffekte im Festkörper berücksichtigt, die in diesem Beispiel als  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Triphenylenflügeln der jeweiligen Moleküle auftreten. Diese können die Adsorptiv-zugängliche Oberfläche erheblich reduzieren.



**Abbildung 36:** Links:  $\text{N}_2$ -Isothermen von **85e** (grau) und **106** (schwarz),  $\text{H}_2$ -Isotherme von **106** (rot) bei jeweils 77 K. Rechts: BET-Plot berechnet aus  $\text{N}_2$ -Adsorptionsdaten (77 K) von Supertriptycenen **106**.

Die Stickstoffisotherme des Supertriptycens **106** bei 77 K beschreibt prinzipiell den Verlauf einer Typ-I-Isotherme eines mikroporösen Materials mit enger Porengrößenverteilung (bestimmt anhand der NLDFT-Methode) mit Maxima bei 5.7 und 10.2 Å (Abbildung 37). Sie zeigt jedoch auch eine Hysterese für Adsorption und Desorption, die zumindest teilweise auf ein Aufquellen des Materials beim Adsorptionsvorgang und somit eine verlangsamte Desorption zurückzuführen sein könnte.<sup>[10, 170, 228]</sup> Supertriptycenen **106** ist zudem in der Lage, bei 77 K und 1 bar 1.28 Gew.-% Wasserstoff zu adsorbieren und liegt damit im Bereich der MaSOF-Materialien von Mastalerz et al (siehe auch Kapitel 3.4.2).<sup>[250]</sup> Neben der Gassorptionsanalytik von Stickstoff und Wasserstoff wurden auch die Sorptionseigenschaften bezüglich Kohlenstoffdioxid und Methan bei  $T = 263$  und 273 K untersucht.



**Abbildung 37:** Links: Mittels NLDFT-Methodik berechnete Porengrößenverteilung für **106** ( $\text{N}_2$  auf Kohlenstoff-Modell, 77 K; für schlitz- und zylinderförmige Poren). Rechts: Isothermen (273 K) unter Verwendung von  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$ .

Abbildung 37 zeigt die Isothermen der Gassorptionsmessungen bei 273 K unter Verwendung von  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  als Adsorptiv. Bei 273 K nimmt **106** 2.4 Gew.-%  $\text{CH}_4$  und 15.5 Gew.-%  $\text{CO}_2$  sowie 2.1 Gew.-%  $\text{N}_2$  auf (Tabelle 1).

**Tabelle 1:** Übersicht der mittels Gassorptionsanalytik gewonnenen Daten des Supertritypcens **106**.

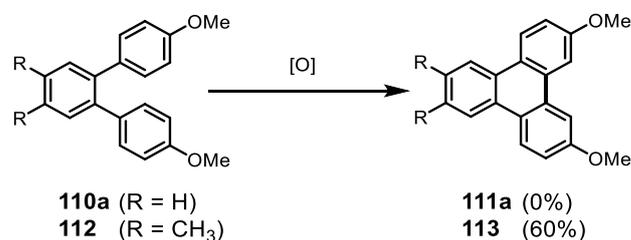
S <sub>ABET</sub> [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	Ads. Gasmengen in mmol·g <sup>-1</sup> (Gew.-%) <sup>a</sup>				Q <sub>st</sub> [kJ mol <sup>-1</sup> ] <sup>b</sup>		Henry-Selektivitäten (273 K) <sup>c</sup>		IAST-Selektivitäten <sup>d</sup>	
	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
730	0.7 (2.1)	0.5 (0.1)	1.5 (2.4)	3.5 (15.5)	21.7	31.9	11	42	3.8	-

<sup>a</sup> bei 1 bar und 273 K. <sup>b</sup> Q<sub>st</sub> = Isosterische Adsorptionswärme; Werte angegeben für eine adsorbatfreie Oberfläche. <sup>c</sup> Henry-Selektivitäten S für Gas A relativ zu Gas B. <sup>d</sup> IAST-Selektivitäten für hypothetische Gasmischungen CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (0.5:0.5) und CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (0.2:0.8) bei 0.1 bar.

Da Supertritypcen **106** ein nicht-funktionalisiertes Kohlenwasserstoffmolekül darstellt, steht die geringe Henry-Selektivität für Kohlendioxid über Methan von  $S_{CO_2/CH_4} = 11$  bzw. die ebenfalls geringe IAST-Selektivität mit  $S_{CO_2/CH_4}^{IAST} = 3.8$  im Einklang mit der Annahme, dass eine höhere Selektivität durch das Vorliegen polarisierbarer/polarisierender Gruppen verursacht wird, was bei **106** nicht der Fall ist. Die Adsorptionswärmen  $Q_{st}$  mit Werten von 21.7 für CH<sub>4</sub> bzw. 31.9 kJ·mol<sup>-1</sup> für CO<sub>2</sub> bei hypothetischer Nullbeladung des Adsorbens liegen, trotz der nur etwa halb so großen Henry-Selektivitätswerte, im Bereich derer der MaSOF-Netzwerkverbindungen.

### 3.1.7 Das Regioselektivitätsproblem der Scholl-Reaktion am Beispiel eines ausgewählten ausgedehnten Triptycens

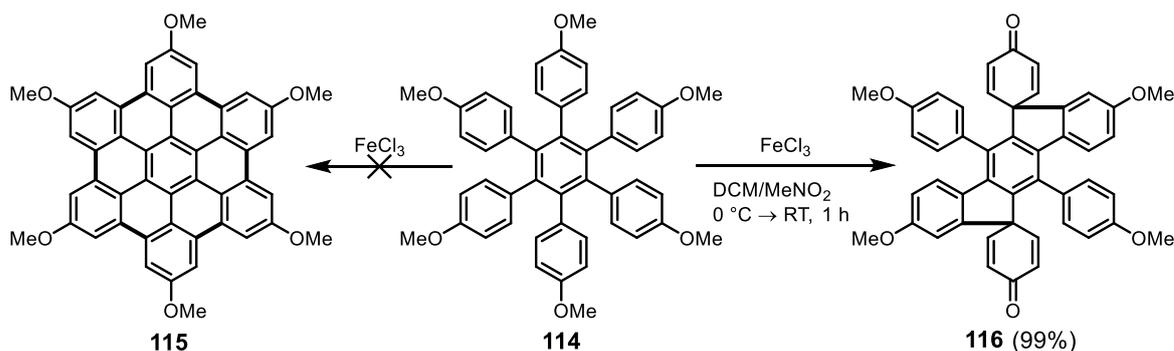
Wie nachfolgend in Kapitel 3.2.1 anhand der Scholl-Reaktionen von Mono-*ortho*-Terphenylen noch genauer diskutiert werden wird, führen bestimmte Substituenten und deren Anordnung in den benachbarten und am Ringschluss beteiligten Phenylringen zu Problemen bei der Realisierbarkeit der Cyclodehydrierung. Dazu gehören Terphenylverbindungen, welche Methoxygruppen in *meta*-Position zur auszubildenden C-C-Bindung tragen, wie die von Rathore beschriebene Verbindung **112** (Schema 14).<sup>[193b, 199b]</sup> Die Position der Methoxysubstituenten entweder *ortho-para* oder *para-para* zur auszubildenden C-C-Bindung sollte generell ausschlaggebend zur Bildung der intramolekularen Cyclodehydrierungsprodukte sein.



**Schema 14:** Untersuchungen zur Cyclodehydrierung von Dimethoxyterphenylen **110a** und **112** zu den Triphenylenen **111a** sowie **113**.<sup>[193b]</sup>

Während **113** ausgehend von Rathore et al. in einer Scholl-Reaktion unter Verwendung von DDQ und Methansulfonsäure in Dichlormethan dargestellt wurde,<sup>[193b]</sup> konnte Verbindung **111a** weder von King und Mitarbeitern unter Verwendung von Molybdän(V)-chlorid oder PIFA/BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O,<sup>[199b]</sup> noch in Untersuchungen, die im Rahmen dieser Doktorarbeit unter Anwendung von Rathores

Methode durchgeführt wurden, synthetisiert werden. Rathore et al. beschrieben zudem selbst eine vergleichbare Problematik bei der Synthese der Hexamethoxyhexabenzocoronon-Verbindung **114** aus der entsprechenden Hexaanisyl-benzolverbindungen **115** (Schema 15).<sup>[251]</sup> Beim Versuch der oxidativen Cyclodehydrierung von **114** mithilfe von Eisen(III)-chlorid in Dichlormethan/Nitromethan konnte anstatt des HBCs **115** nur die zweifach demethylierte Indenofluorenverbindung **116** in 99%-iger Ausbeute isoliert werden. Auch mit DDQ-Trifluoressigsäure als Oxidationsmittel kamen die Autoren zum gleichen Ergebnis.<sup>[251]</sup>

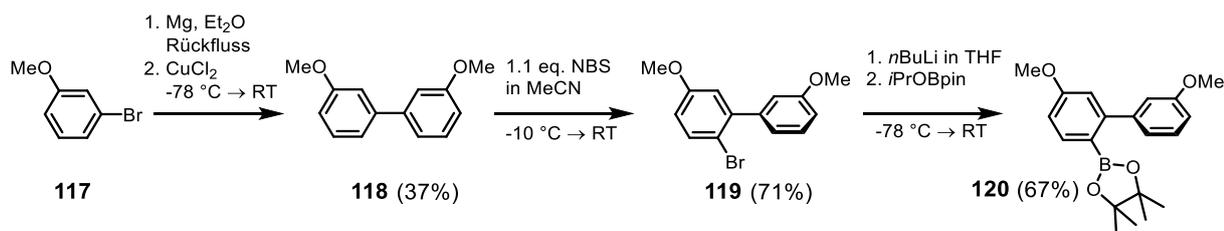


**Schema 15:** Regioselektivitätsproblematik der Scholl-Reaktion bei der Darstellung von Hexamethoxy-HBCs **115**.

Zur Umgehung dieses Problems musste eine neue Synthesestrategie entwickelt werden, um letztlich zu den Triptycen-basierten Zielverbindungen **85d** (in Schema 11) zu gelangen. Dabei wurden zwei Alternativen in Betracht gezogen: Zum einen die Wahl von geeigneten Edukten zur Scholl-Reaktion, in welchen die Regioselektivität der oxidativen Cyclodehydrierung mit dem Substitutionsmuster der Vorläuferverbindungen in Einklang gebracht werden kann und zum anderen ein photochemischer Ansatz, in welchem die entsprechende *ortho*-Terphenylverbindung nach dem photochemisch induzierten Übergang in den angeregten Zustand unter Anwesenheit von Iod als mildem Oxidationsmittel cyclodehydriert wird.

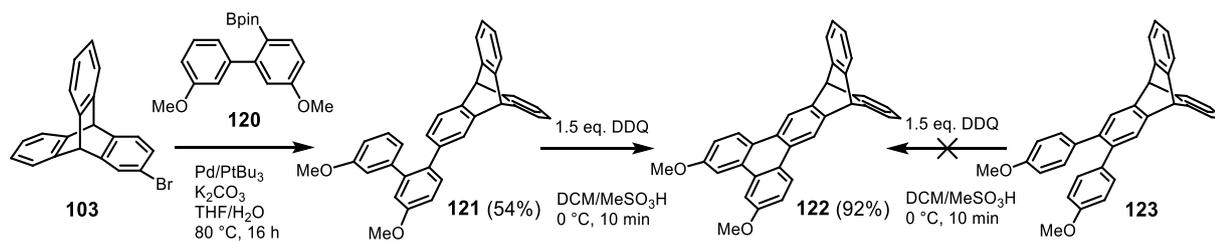
Zunächst wurde der oxidative Ringschluss anhand des Monotriphenyltriptycens **122** untersucht (Schema 17). Nachdem auch dort die Scholl-Reaktion von 2,3-Dianisyltriptycen **123** unter Verwendung von DDQ/Methansulfonsäure in Dichlormethan nicht die gewünschten Resultate lieferte, wurde die Einführung einer Biphenylgruppe mit Methoxy-Substituenten *para* zum Ort des Ringschlusses, ähnlich der Methodik von Wadumethrige und Rathore bei der Synthese des Hexaalkoxy-HBCs **115**, realisiert.<sup>[251]</sup> Dazu sollte Monobromtriptycen **103** zunächst mit dem Biphenylboronsäureester **120** in einer Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion zum Biphenyltriptycen **121** umgesetzt und anschließend cyclisiert werden (Schema 17).

Die hierzu benötigte Boronesterkomponente **120** wurde zuvor ausgehend von 3-Bromanisol synthetisiert (Schema 16).



**Schema 16:** Synthese der Boronesterkomponente **120** für die Kreuzkupplungsreaktionen zum Aufbau von **121** und **122**.

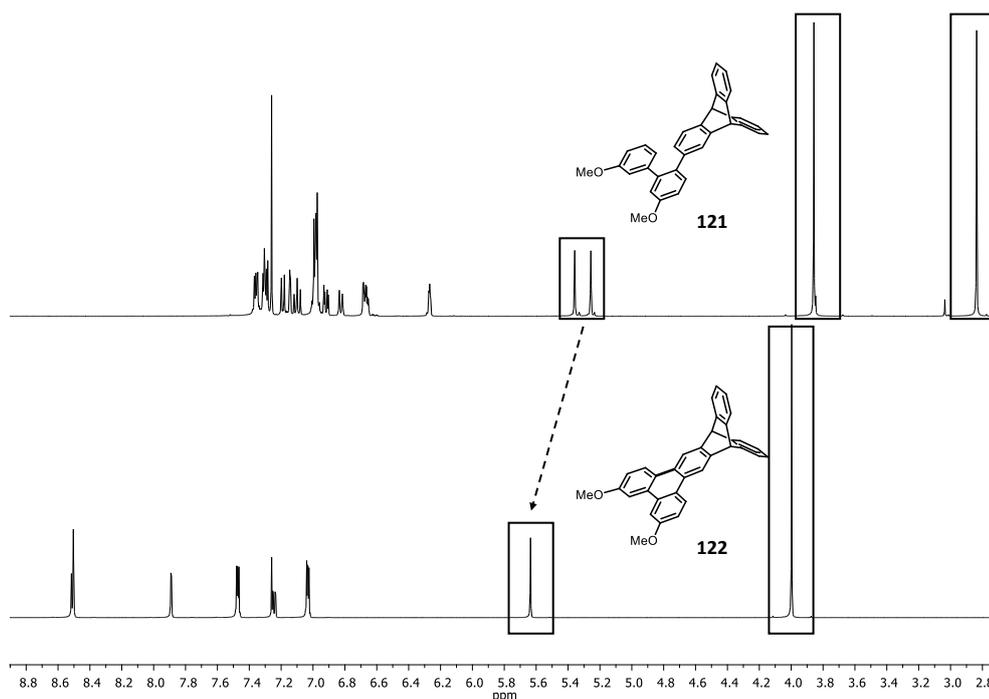
Nach Darstellung des 2,2'-Dimethoxybiphenyls aus **117** unter Verwendung der korrespondierenden Grignardverbindung wurde **118** entsprechend einer Vorschrift von Valášek et al. bei Raumtemperatur mit NBS in Acetonitril bromiert, sodass das Monobromdimethoxybiphenyl **119** in einer Ausbeute von 71% erhalten werden konnte.<sup>[252]</sup> Dieses wurde säulenchromatographisch aufgereinigt und anschließend in einer zweiten Stufe nach Halogen-Lithium-Austausch mit *n*-Butyllithium und Abfangen der lithiierten Spezies mit Isopropoxy-pinakolboran zu **120** umgesetzt. Dabei konnte der Biphenylboronester **120** in einer Ausbeute von 67% erhalten und anschließend der palladiumkatalysierten Kreuzkupplung mit Monobromtriptycen **103** zugeführt werden. Daraus resultierte Monobiphenyltriptycen **121**, welches nach säulenchromatographischer Aufreinigung in einer Ausbeute von 54% isoliert werden konnte.



**Schema 17:** Synthese des Monotriphenyltriptycens **122**.

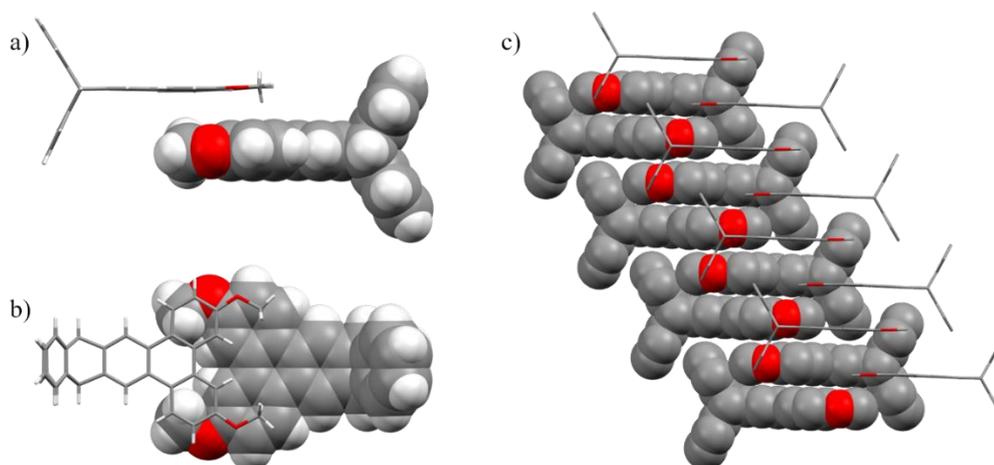
In der darauffolgenden oxidativen Cyclodehydrierung zum dimethoxytriphenylenbasierten Triptycens **122** wurde **121** mit 1.5 Äquivalenten DDQ in einer 9:1-Mischung aus Dichlormethan und Methansulfonsäure umgesetzt, sodass **123** in 92%-iger Ausbeute erhalten werden konnte.

Beim Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wird die höhere Symmetrie ( $C_{2v}$ ) im Produkt **122** anhand der geringeren Anzahl von Signalen im Vergleich zum Substrat **121** deutlich (Abbildung 38). Der stärkere Ringstromeffekt im Triphenylenflügel des Triptycenderivats **122** bewirkt chemische Verschiebungen der dort lokalisierten Protonen im Tieffeldbereich von  $\delta = 7.24$  bis  $8.51$  ppm mit den jeweiligen Integralwerten zwei. Im Vergleich dazu liegen die Signale der entsprechenden aromatischen Wasserstoffkerne der flexiblen  $C_1$ -symmetrischen Vorläuferverbindung **121** zwischen  $\delta = 6.26$  und  $7.37$  ppm. Als eindeutige Indikatoren bezüglich der erfolgreichen Scholl-Reaktion kann zudem die Reduzierung der Resonanzen der chemisch nicht äquivalenten Brückenkopfprotonen in **121** zu einem Signal bei  $\delta = 5.64$  ppm und die der Methoxygruppen zum Signal bei  $\delta = 4.00$  ppm des Produkts **122** betrachtet werden.



**Abbildung 38:** Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (400 bzw. 600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) des Substrats **121** und der cyclodehydrierten Verbindung **122**. Die Signale der Protonen der Methoxygruppen und Brückenkopffpositionen wurden jeweils umrahmt.

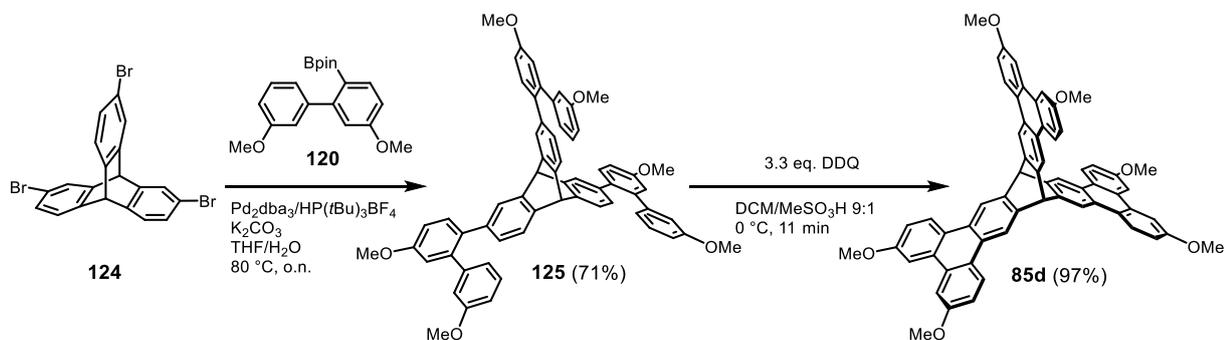
Neben dem Molekülionensignal bei  $m/z = 464.179$  im hochaufgelösten MALDI-Massenspektrum einer Substanzprobe von Verbindung **122**, was einem Verlust von 2 a.u. im Vergleich zum Molekülionensignal der Ausgangsverbindung **121** bei  $m/z = 466.193$  entspricht, konnte der direkte Strukturbeweis mithilfe der Einkristall-Röntgendiffraktometrie erbracht werden (Abbildung 39).



**Abbildung 39:** Festkörperstruktur des ausgedehnten Triptycens **122** in Stab- und Kalottenmodell-Darstellung. a) und b) Anordnung zweier benachbarter Moleküle mittels C-H- $\pi$ -Stapelung. c) Anordnung der Schichten; die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Farbgebung: Grau: Kohlenstoff, rot: Sauerstoff, weiß: Wasserstoff.

Triphenylenyltriptycen **122** kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  im triklinen Kristallsystem mit zwei Molekülen je Elementarzelle. Die Gitterstruktur wird dabei vor allem durch C-H- $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Methoxygruppen und benachbarten Triphenylen-Untereinheiten bedingt (Abbildung 39a, b). Der Abstand zweier benachbarter  $\pi$ -Ebenen beträgt  $d = 3.56 \text{ \AA}$ , wobei die Ebenen nicht direkt überlappen. Zusätzlich treten laterale Wechselwirkungen zwischen den Sauerstoffatomen und Triptycenkernen benachbarter Schichten auf.

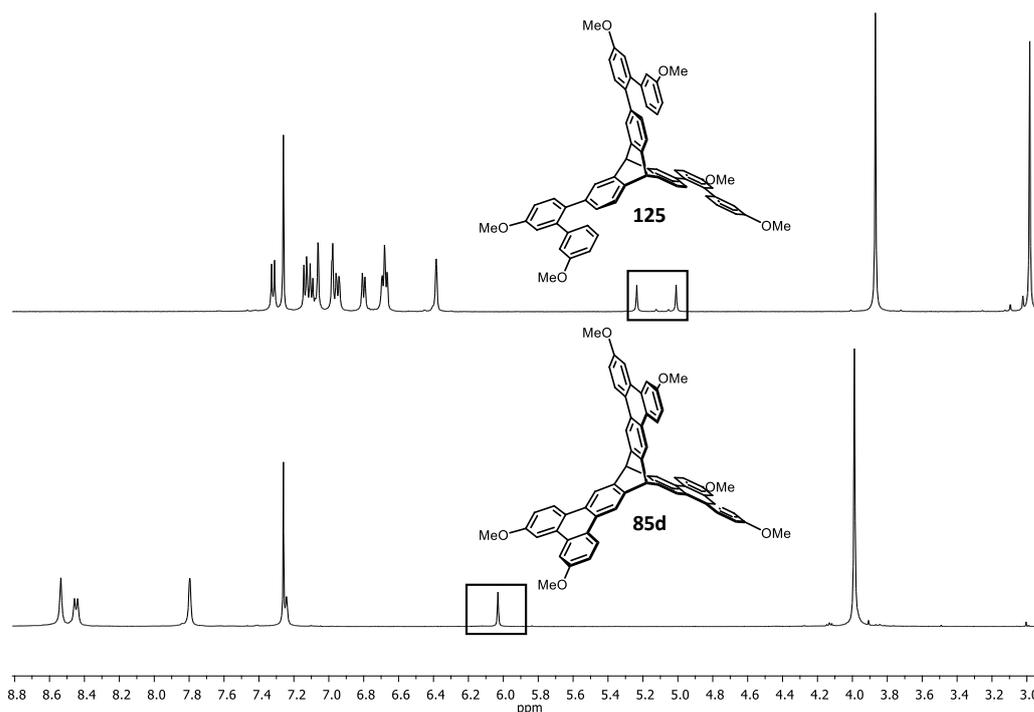
Die Anhand der Synthese des Monotriphenyltrityptycens **122** gewonnenen Erkenntnisse wurden auf die Darstellung des dreifachen Analogons übertragen. Die zur Scholl-Reaktion benötigte Vorläuferverbindung **125** wurde aus  $C_{3v}$ -symmetrischem 2,7,12-Tribromtrityptycen **124**, welches zuvor entsprechend einer Vorschrift von Chen et al. mittels Sandmeyerreaktion aus 2,7,12-Triaminotriptycen synthetisiert wurde,<sup>[253]</sup> und der biphenylischen Boronesterkomponente **120** dargestellt (Schema 18).



**Schema 18:** Darstellung des ausgedehnten Triptycenderivats **85d** mittels einer Sequenz aus Suzuki- und Scholl-Reaktion.

Die Reaktion lieferte das entsprechende Kreuzkupplungsprodukt **125** in einer Ausbeute von 71%. Die Aufreinigung erfolgte wie auch bei den hexaarylsubstituierten Triptycenen mittels Fällung mit Methanol aus der entsprechenden Chloroformlösung. Anschließend konnte **85d** durch Umsetzung des biphenylierten Triptycenderivats **125** in einer Mischung aus Dichlormethan/Methansulfonsäure unter Zugabe von 3.3 Äquivalenten DDQ in einer Ausbeute von 97% dargestellt werden.

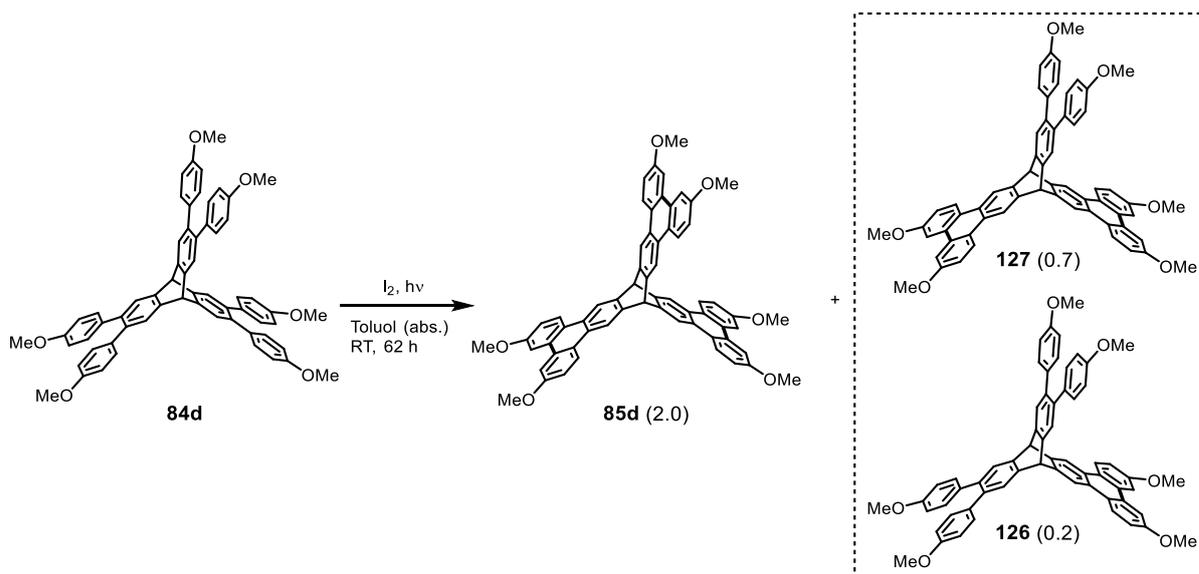
Der Strukturvorschlag für **85d** konnte anhand NMR-spektroskopischer und massenspektrometrischer Daten bestätigt werden.



**Abbildung 40:** Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (600 MHz) des biphenylierten Triptycens **125** und des TBT **85d** in  $\text{CDCl}_3$ . Die Signale der Brückenkopfprotonen wurden jeweils durch Rahmen kenntlich gemacht.

Dies konnte zum einen anhand des Vergleichs der exakten Massen von Verbindung **125** und **85d** gezeigt werden: Die Molekülionensignale aus MALDI-HRMS-Untersuchungen von **125** mit  $m/z = 890.362$  und **85d** mit  $m/z = 884.316$  unterscheiden sich um 6 a.u., was einem Verlust von sechs Wasserstoffatommassen entspricht. Andererseits verdeutlicht der Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren beider Verbindungen die höhere Symmetrie im Endprodukt und die somit verringerte Anzahl von Signalen im Spektrum von **85d** (Abbildung 40).

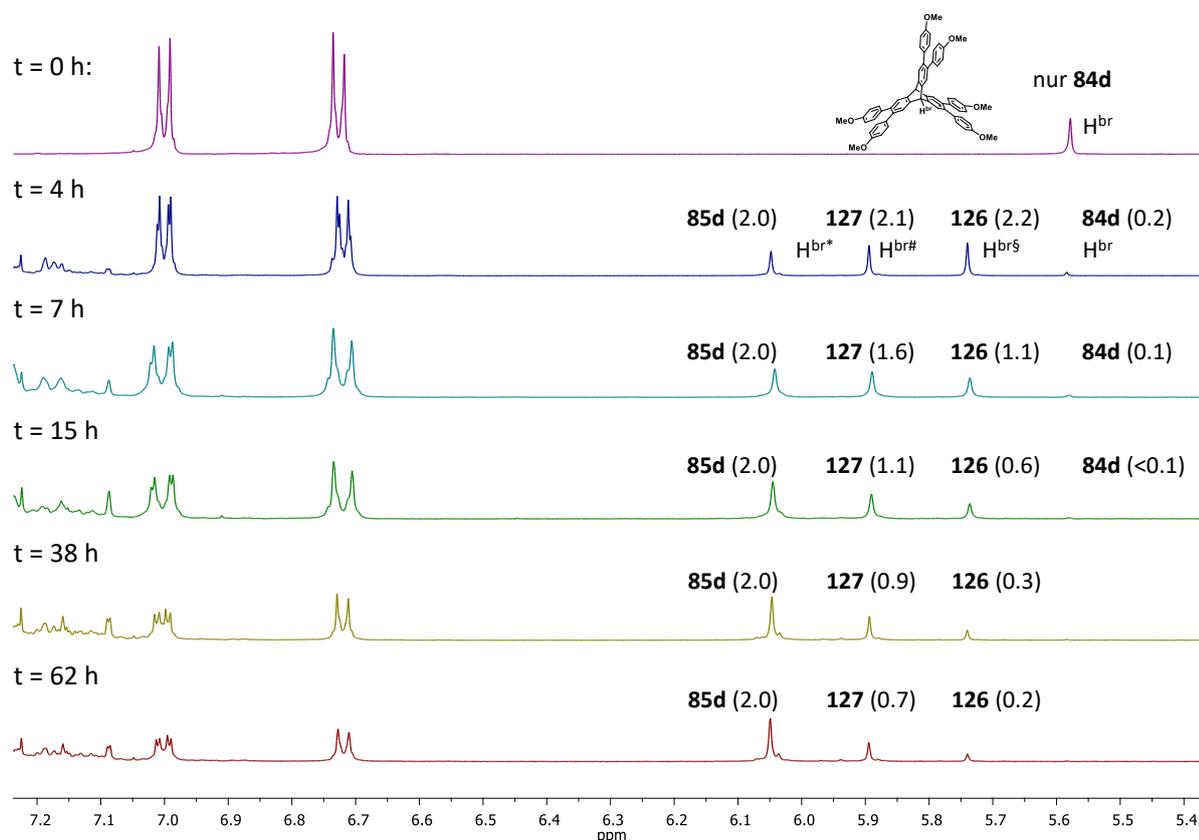
Eine weitere Möglichkeit, um das Selektivitätsproblem des oxidativen Cyclodehydrierungsschritts zu lösen, besteht in einer photochemischen Reaktionsführung. Die Photocyclisierung von *ortho*-Terphenylen in Gegenwart eines milden Oxidationsmittels wie beispielsweise Iod,<sup>[254]</sup> kann zu diesem Zweck direkt auf das hexaarylierte Triptycylen übertragen werden. In Analogie zu der Umsetzung eines Dihexyloxyterphenylderivats nach Meier et al.,<sup>[255]</sup> wurde die dreifache Cyclodehydrierungsreaktion des Hexaanisyltriptycylens **84d** in Toluol im 0.5 mmol-Maßstab unter photochemischen Bedingungen und Iodzugabe durchgeführt (Schema 19).



**Schema 19:** Photochemische Cyclodehydrierung von **84d** zum Hauptprodukt **85d** und den unvollständig cyclisierten Nebenprodukten **126** und **127**. In Klammern: Integralverhältnis der zugehörigen Brückenkopf-H-Atome im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

Hierzu wurde eine Photoreaktor mit 500 mL Fassungsvermögen inklusive einer Breitband-Hg-Mitteldrucktauchlampe verwendet, die Emissionsmaxima überwiegend zwischen  $\lambda = 250\text{-}300 \text{ nm}$  bzw. bei  $\lambda = 370, 405, 440, 550$  und  $590 \text{ nm}$  aufweist. Der Reaktionsmischung wurden zu mehreren Zeitpunkten Proben entnommen, um die Umwandlung von **84d** zum Produkt **85d** anhand des Vergleichs der charakteristischen Signale in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zu verfolgen. Beim Vergleich der Spektren von Substanzproben nach verschiedenen Bestrahlungszeiten in Abbildung 41 wird deutlich, dass die Reaktion sukzessive über das einfach- (**126**) bzw. zweifach oxidierte Zwischenprodukt **127** hin zum vollständig oxidierten Produkt **85d** verläuft (Schema 19). Die Brückenkopfprotonen der monooxidierten Zwischenstufen **126** ( $\text{H}^{\text{br}\S}$ ) und des zweifach cyclisierten Intermediats **127** ( $\text{H}^{\text{br}\#}$ ) erscheinen bei  $\delta = 5.74 \text{ ppm}$  ( $2\text{H}^{\text{br}\S}$ ) sowie  $\delta = 5.89 \text{ ppm}$  ( $2\text{H}^{\text{br}\#}$ ) und liegen

damit zwischen den chemischen Verschiebungen des Edukts **84d** bei  $\delta = 5.57$  ppm (2H) und des dreifach cyclodehydrierten Produkts **85d** bei  $\delta = 6.03$  ppm (2H\*).



**Abbildung 41:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektren (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) des Rohproduktgemisches der Photoreaktion zu **85d** nach verschiedenen Reaktionszeiten. Die Integralverhältnisse der Brückenkopf-H-Atome  $H^{br}$ ,  $H^{br\#}$ ,  $H^{br\$}$  und  $H^{br*}$  des Edukts und der Produkte sind dargestellt.

Der zeitliche Verlauf der Produktbildung kann jedoch nicht als zwangsläufig linear angesehen werden: Während nach vier Stunden ein Integralverhältnis der Brückenkopf-Wasserstoffatome von 0.2 (Edukt **84d**) : 2.2 (**126**) : 2.1 (**127**) : 2.0 (**85d**) vorliegt, welches sich nach sieben bzw. 15 Stunden mit < 0.1 (**84d**) : 0.6 (**126**) : 1.1 (**127**) : 2.0 (**85d**) weiter in Richtung der höher oxidierten Produkte verlagert, ändern sich die Integralverhältnisse nach 38 und 62 Stunden nicht mehr signifikant, sodass sich eine Sättigung einstellt. Schließlich konnte das Produkt als Reinfraction in einer Ausbeute von 38% isoliert werden.

Während die Synthese von **85d** ausgehend von **125** das Regioselektivitätsproblem der Scholl-Reaktion trotz der umständlich zu synthetisierenden Biphenyl- und Tribromtritypcen-substrate **120** und **124** auf elegante Weise umgeht, stellt die Photocyclisierung des leicht zugänglichen Hexaanisyltritypcens **84d** den einfacheren Zugang zur Tristriphenylenylverbindung **85d** dar; allerdings zum Preis einer aufwendigen Aufreinigung des finalen Produktgemischs.

### 3.1.8 Zusammenfassung

Die sechsfache Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung an 2,3,6,7,12,13-Hexabromtriptycen **81** führte zu einer Reihe verschiedenartig substituierter Hexaaryltriptycene **84a-k**, welche größtenteils unter Scholl-Reaktionsbedingungen mit DDQ umgesetzt wurden. Daraus resultierten, je nach Substitutionseffekt, die entsprechenden ausgedehnten triphenylenbasierten Triptycene **85a-c,e,g**, die vollständig charakterisiert und im Fall von drei Strukturen auch mittels Einkristallspektroskopischer Daten bestätigt werden konnten. Ferner wurden die optischen Eigenschaften der Verbindungen untersucht.

Im Fall des ausgedehnten Hexamethoxy-TBT **85d** wurden zwei alternative Synthesestrategien umgesetzt, um die aufgrund des Substitutionsmusters im Edukt nicht zur intramolekularen Scholl-Reaktion führende Regioselektivität zu umgehen und mittels Photocyclisierung bzw. DDQ-mediierter Cyclisierung eines tris-Biphenylsubstrats **125** die Darstellung der Zielverbindung **85d** zu realisieren.

Zudem konnte ein neuartiges Supertriptycen-Kongener **106** in einer zweistufigen Synthese ausgehend von Hexabromtriptycen **81** mit einer Gesamtausbeute von 62% dargestellt werden. Dieses zeigte aufgrund seines ausgeprägt hohen IMFV eine spezifische Oberfläche von  $S_{\text{ABET}} = 730 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  und war in der Lage bei 77 K bis zu 1.28 Gew.-% Wasserstoff zu adsorbieren, während beispielsweise Dodecamethoxy-TBT **85e** aufgrund der höheren Interpenetrationsneigung in die internen freien Volumina keine Porosität aufweist.

## 3.2 Untersuchungen zur Scholl-Reaktion an *ortho*-Terphenylen

Im Zuge der Reaktionen zu TBT-Verbindungen **85** stellte sich die Frage, ob das Regioselektivitätsproblem der Scholl-artigen Cyclodehydrierungen unter Verwendung alternativer Reaktionsbedingungen möglicherweise geringer ausgeprägt wäre und ob weitere Substituenten im Substrat die Cyclisierung in *meta*-Position zu einer elektronenschiebenden Gruppe, wie beispielsweise Alkoxy-Funktionen, ermöglichen. Dies konnte in Synthesen zu ausgedehnten TBT-Verbindungen bereits gezeigt werden, in welchen 3,4-Dimethoxy- (**85e**) sowie 4-Methoxy-3-Methyl-Terphenylsubstrukturen (**85g**) erfolgreich oxidativ cyclisiert wurden. Diverse, gleichzeitig mit Elektronen-schiebenden als auch -ziehenden Gruppen substituierte *ortho*-Terphenyle sollten daher als Modellverbindungen das Substratspektrum erweitern und zunächst anhand der einfachen Scholl-Reaktion untersucht werden. Anhand dessen könnte nicht nur ein Zugang zu neuartigen Molekülen mit ausgedehnten  $\pi$ -Systemen ermöglicht, sondern auch Informationen über potentielle Substrate gesammelt werden, die bei der Synthese zum einem rigiden, TBT-basierten Salphenmaterial hilfreich sein würden.

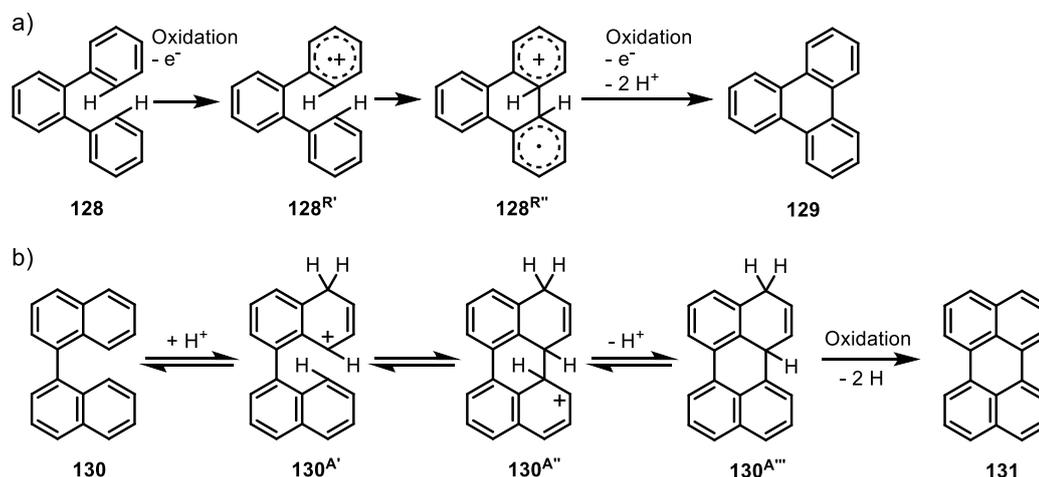
### 3.2.1 Exkurs - Mechanistische Vorschläge zur Scholl-Reaktion

Den hier diskutierten und im weitläufigen Sinn als Scholl-Reaktionen betrachteten oxidativen Cyclodehydrierungen liegen prinzipiell zwei verschiedenartige mechanistische Vorschläge zugrunde, welche in den vergangenen Jahrzehnten vornehmlich zwischen zwei Arbeitsgruppen kontrovers diskutiert wurden: Während King und Mitarbeiter einen Areniumionen-Mechanismus für wahrscheinlicher halten und in ihren Arbeiten Indizien dafür präsentierten,<sup>[199, 256]</sup> diskutierten Rathore et al. einen Radikalkationen-Mechanismus als zutreffendste Variante für Ether- sowie alkylsubstituierte Substrate und untermauerten diese These anhand von abgefangenen radikalischen Intermediaten.<sup>[193, 251]</sup> Dabei müssen deren Untersuchungen und Indizien zunächst einmal im Kontext der Oxidationsmittel, Reaktionsbedingungen und Substratauswahl betrachtet werden.

In Bezug auf die Substrate kann festgestellt werden: Bei Cyclodehydrierungsreaktionen von unsubstituiertem *ortho*-Terphenyl **128** oder analogen, weniger elektronenreichen Verbindungen mit entsprechenden 1,2-Bisphenyluntereinheiten sprechen viele Argumente für einen Areniumionenmechanismus (Schema 20b), wenngleich erste Untersuchungen diesbezüglich zunächst nur einen Radikalkationenmechanismus nahelegten (Schema 20a).

Die 1935 von Baddeley und Kenner aufgestellte These, dass radikalkationische Intermediate bei der Homokupplung von Naphthalin zu 1,1'-Binaphthalin in Gegenwart von AlCl<sub>3</sub> auftreten,<sup>[257]</sup> wurde später von Pink und Rooney erneut aufgegriffen, als sie von der Bildung von Radikalkationen bei Reaktionen aromatischer Substrate mit Lewis-Säuren, im Speziellen AlCl<sub>3</sub>,

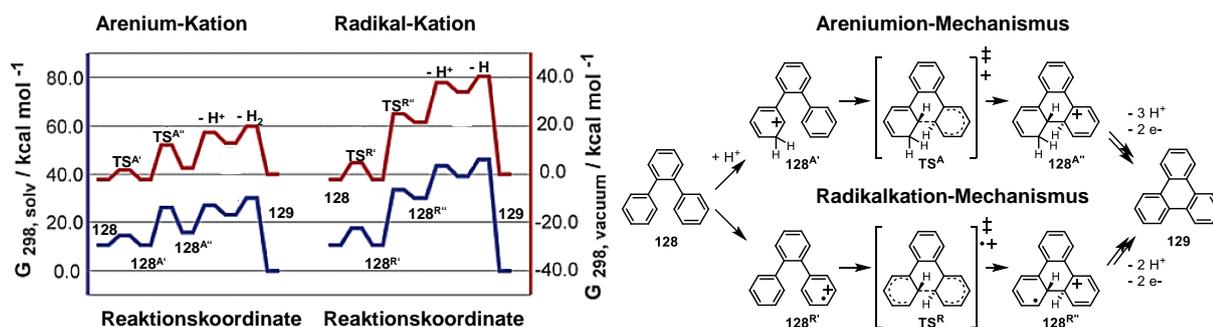
berichtet.<sup>[258]</sup> Bei Umsetzungen von Anthracen und Chrysen in CS<sub>2</sub> oder CHCl<sub>3</sub> mit frisch sublimiertem und gepulvertem AlCl<sub>3</sub> konnten radikalkationische Spezies analog zu **128<sup>R'</sup>** oder **128<sup>R''</sup>** (in Schema 20a) mittels Elektronenspin-Resonanz-Spektroskopie (ESR) in den charakteristisch gefärbten Lösungen nachgewiesen werden. Umfangreiche Arbeiten von Parker et al. im Zusammenhang mit dem elektrochemischen Ansatz von Cyclisierungsreaktionen untermauerten diese These weiter.<sup>[259]</sup>



**Schema 20:** Mechanistische Vorschläge zur Scholl-Reaktion. a) Radikalkationen-Mechanismus (vereinfacht). b) Areniumionen-Mechanismus. Modifizierte Schemata aus Ref.<sup>[207]</sup> mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons; © 2013.

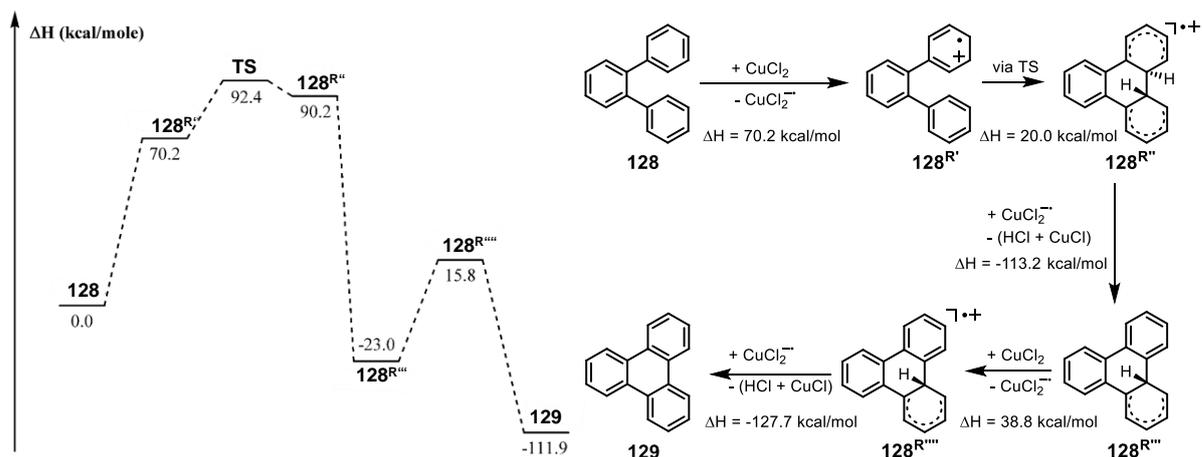
Hingegen postulierten Balaban und Nenitzescu 1958 erstmals einen Areniumkationen-Mechanismus für Scholl- und verwandte Reaktionen,<sup>[260]</sup> welcher am Beispiel der Cyclodehydrierung zum Perylen **131** in Schema 20b gezeigt wird. Hierbei bildet sich nach erfolgtem elektrophilem Angriff der Lewis-Säure oder Protonierung des Substrats ein  $\sigma$ -Komplex **130<sup>A'</sup>**, welcher nach intramolekularem Angriff unter C-C-Bindungsbildung durch den benachbarten Phenylring zum Dihydro-Intermediat **130<sup>A''</sup>** und schließlich nach oxidativer Wasserstoffeliminierung zum cyclisierten Produkt **131** umgesetzt wird.<sup>[207]</sup> Diese Hypothese wird durch die Notwendigkeit protonierender Reagenzien im Reaktionsgemisch untermauert. Brønstedt-Säuren, welche immer auch als Begleiterscheinung von Lewis-Säuren auftreten, werden bei der Scholl-Reaktion freigesetzt und beschleunigen diese zugleich.<sup>[261]</sup>

Auch theoretische Studien der Reaktionsmechanismen in den 2000er Jahren liefern kein einheitliches Bild des Ablaufs der Scholl-Reaktion und verwandten Umsetzungen: Während Rempala und King einen Radikalkationenmechanismus bei Phenolkupplungsreaktionen als hinreichend wahrscheinlich ansehen, diskutierten sie 2004 anhand des *ortho*-Terphenyl-Modellsystems **128** die mittels Dichte-Funktional-Theorie (Abk.: DFT; B3LYP-Funktional, 6-31G(d)-Basissatz) berechneten Energieverlaufdiagramme für den Arenium- als auch Radikalkationenmechanismus. Dabei kamen sie zu dem Schluss, dass im Fall der unsubstituierten Substrate der Areniumionenmechanismus energetisch deutlich bevorzugt ist (Abbildung 42).<sup>[256]</sup>



**Abbildung 42:** Links: Energiediagramm (rot: Vakuum; blau: in Lösung) für Areniumionen- und Radikalkationen-Mechanismus bei der *ortho*-Terphenylkondensation. Rechts: Zugehöriges Schema beider Reaktionsmechanismen. Modifizierte Abbildungen entnommen aus Ref.<sup>[256]</sup> mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2004.

Bei gleicher energetischer Gesamtbilanz der Reaktion fallen die berechneten Aktivierungsbarrieren  $\text{TSA}^{\text{A}}$  und Zwischenstufen  $128^{\text{A}}$  beim Areniumionenmechanismus sowohl in der Gasphase als auch in Lösung energetisch niedriger aus als beim radikalkationischen Analogon. Zudem erfordert der radikalkationische Reaktionspfad starke Oxidationsmittel, da das Substrat *ortho*-Terphenyl **128** ein hohes erstes Ionisierungspotenzial von 7.99 eV aufweist.<sup>[262]</sup> Weiter argumentierten sie, dass die Stärke der zugesetzten Säure einen entscheidenden Einfluss auf den Verlauf und die Geschwindigkeit der Reaktion hat, da stärkere Säuren die intermediär gebildeten Areniumionen stabilisieren. Zudem zeigt sich am Beispiel der sechsfachen Cyclodehydrierung des Hexaphenylbenzols **69** zum HBC **70** ein schrittweiser Reaktionsverlauf, der einem Dominoeffekt (engl.: *slippery slope*) gleicht: Nach erfolgter Protonierung, elektrophilem Angriff und Deprotonierung findet jeweils der Oxidationsschritt statt. Je mehr C-C-Bindungen geformt werden, umso exergonischer wird der nächste Cyclodehydrierungsschritt. Dies wird der Zunahme an Resonanzenergie pro  $\pi$ -Elektron nach jedem erfolgten Aromatisierungsschritt zugeschrieben und erklärt somit auch den guten Zugang zu großen, ausgedehnten polyaromatischen Kohlenwasserstoffen unter Verwendung der Scholl-Methodik. Hingegen berechneten Müllen et al. kurz darauf in einer weiteren theoretischen Studie Gasphasen-Reaktionsmechanismen unter Annahme initial gebildeter radikalkationischer Spezies für die oxidativen Cyclodehydrierungen von wiederum *ortho*-Terphenyl **128** und Hexaphenylbenzol **69** unter Verwendung von  $\text{AlCl}_3$  als Katalysator und  $\text{CuCl}_2$  als Oxidationsmittel.<sup>[263]</sup> Die Autoren führen an, dass der Aspekt, dass Cyclodehydrierungen auch unter elektrochemischen Bedingungen stattfinden können, als weiterer Hinweis für einen Radikalkationen-Mechanismus angesehen werden kann.<sup>[263]</sup> Während die gesamte Umsetzung aufgrund der freiwerdenden Resonanzenergie ein exothermes Energieprofil aufweist, zeigen die Berechnungen jedoch, dass die Bildung des initialen Radikals  $128^{\text{R}}$  – ohne Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten – einen endothermen Prozess darstellt, wie am Beispiel des Energiediagramms der Cyclodehydrierung von *ortho*-Terphenyl **128** in Abbildung 43 dargestellt.

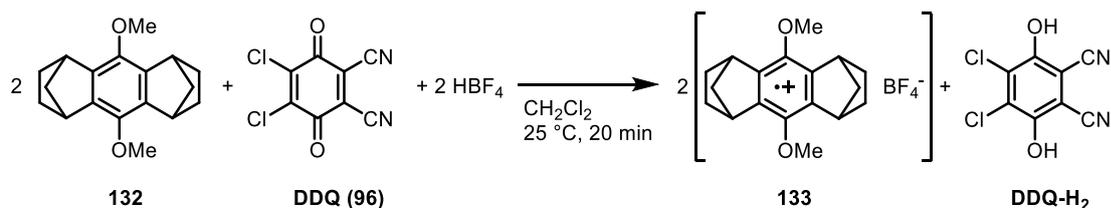


**Abbildung 43:** Energieprofil der Cyclodehydrierung von *ortho*-Terphenyl **128** anhand eines radikal-kationischen Reaktionsmechanismus. Modifizierte Abbildung entnommen aus Ref.<sup>[263]</sup> mit freundlicher Genehmigung von Elsevier, Copyright 2005.<sup>4</sup>

Obwohl die Endothermie der Radikalbildung mit größer werdender molekularer Komplexität ansteigt, was beispielsweise bei der stufenweisen Bildung von HBC **70** aus Hexaphenylbenzol **69** der Fall wäre und hierbei anhand des wachsenden sterischen Anspruchs bei den sukzessiven Cyclisierungen erklärt wird, sinkt sie gleichzeitig, je größer die Delokalisation des ungepaarten Elektrons im radikalischen Intermediat ist. Lösungsmittelstabilisierung und stärkere Oxidationsmittel können sogar einen exothermen Oxidations- bzw. Radikalbildungsschritt bedingen, sodass in diesen Fällen die Bildung der cyclisierten Zwischenstufe **128R<sup>••••</sup>** den tatsächlichen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt.

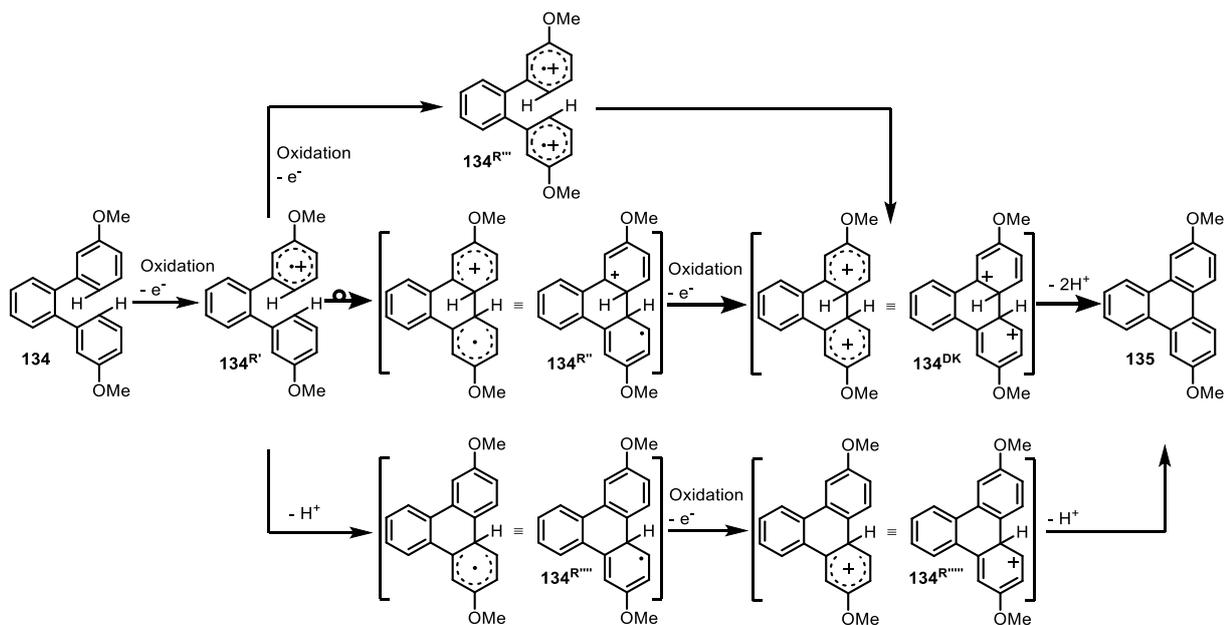
Im Kontext der Umsetzung elektronenreicher (Arylether-)Substrate zu cyclisierten polyaromatischen Verbindungen positioniert sich beispielsweise die Gruppe um Rathore deutlich hinsichtlich des allgemein akzeptierten Radikal-Kationenmechanismus.<sup>[264]</sup> Im Zuge ihrer Arbeiten zur Cyclisierung verschiedenartig elektronenreich substituierter *ortho*-Terphenyle oder Hexaphenylbenzolverbindungen unter Verwendung von Dichlordicyano-*para*-benzoquinon (DDQ) als Oxidationsmittel<sup>[193]</sup> führten sie umfangreiche Untersuchungen zum Mechanismus der Reaktion durch und legten sich dabei auf den Radikalkationenmechanismus als plausibelste Erklärung fest. Sie stellten fest, dass DDQ ( $E_{\text{Red}} = +0.60$  V gegen SCE) in Gegenwart von (Lewis- oder Brønstedt-)Säuren eine Vielzahl aromatischer Verbindungen mit Oxidationspotenzialen bis zu  $E_{\text{Ox}} = +1.7$  V (gegen SCE) oxidieren kann. Ohne Säurezugabe bildeten sich zwar farbige Elektron-Donor-Akzeptor-Komplexe aus DDQ und aromatischem Substrat, aber der stark endotherme Elektronentransfer und somit die Bildung der radikalischen Intermediate erfordern zwingend die Anwesenheit einer Säure, was die Autoren exemplarisch anhand der Isolierung eines stabilen Hydrochinonether-Radikals **133** (Schema 21) gezeigt haben.<sup>[265]</sup>

<sup>4</sup> Es sei angemerkt, dass die hier verwendete Darstellung des Intermediats **128R<sup>••••</sup>** als Radikalkation der Originalliteratur entnommen wurde. Eine Darstellung als einfaches Kation wie in Schema 20 ist gleichsam plausibel.



**Schema 21:** Säurekatalysierte Generierung eines Hydrochinonether-Radikals **133** unter Verwendung von DDQ nach Rathore et al.<sup>[265]</sup>

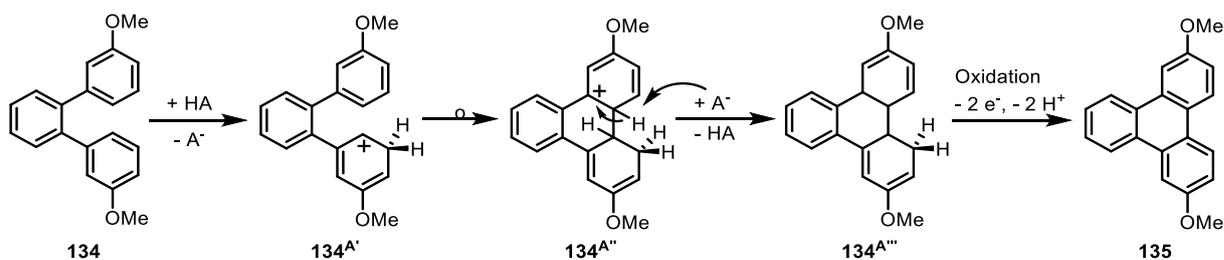
Gleichzeitig führten sie an, dass die Einwirkung einer starken Säure allein auf das aromatische Substrat auch nicht zur Bildung cyclodehydrierter Produkte führt. Aus diesen Gründen formulierten sie einen Vorschlag für einen radikalkationischen Reaktionsmechanismus für die intramolekulare Scholl-Reaktion an 1,2-diarylsubstituierten Benzolen (Schema 22). Dabei betrachteten die Autoren verschiedene mögliche Zwischenstufen, so auch das cyclisierte Radikal **134<sup>R''''</sup>** bzw. Monokation **134<sup>R''''</sup>**. Als wahrscheinlichstes Intermediat gilt dabei das cyclisierte Dikation **134<sup>DK</sup>**, welches nach einem 1-Elektron-Oxidationsschritt aus dem cyclisierten Radikalkation **134<sup>R''</sup>** oder durch Cyclisierung des dimeren Diradikalkations **134<sup>R''''</sup>** gebildet wird.



**Schema 22:** Radikalkationenmechanismus für die Scholl-Reaktion nach Rathore et al.<sup>[193b]</sup> Die hervorgehobenen Reaktionspfeile zeigen den von den Autoren als plausibelsten betrachteten Reaktionspfad.

Die Beteiligung einer dikationischen Zwischenstufe wird dadurch gestützt, dass die intramolekulare Cyclisierung mittels chemischer (mit NO<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> oder Meerwein-Salzen) sowie elektrochemischer 2-Elektronen-Oxidation bereits kristallographisch nachgewiesen werden konnte.<sup>[266]</sup>

Drei Jahre zuvor kamen King et al. bei ihren Untersuchungen zur Scholl-Reaktion am elektronenreichen, 3,3''-Dimethoxyterphenyl **134**, wie auch bei den unsubstituierten Kongeneren, zu dem Schluss, dass dieser Reaktion ein Areniumionenmechanismus zugrunde liegt (Schema 23).<sup>[199b]</sup>



**Schema 23:** Areniumionenmechanismus für die Scholl-Reaktion nach King et al.<sup>[199b]</sup>

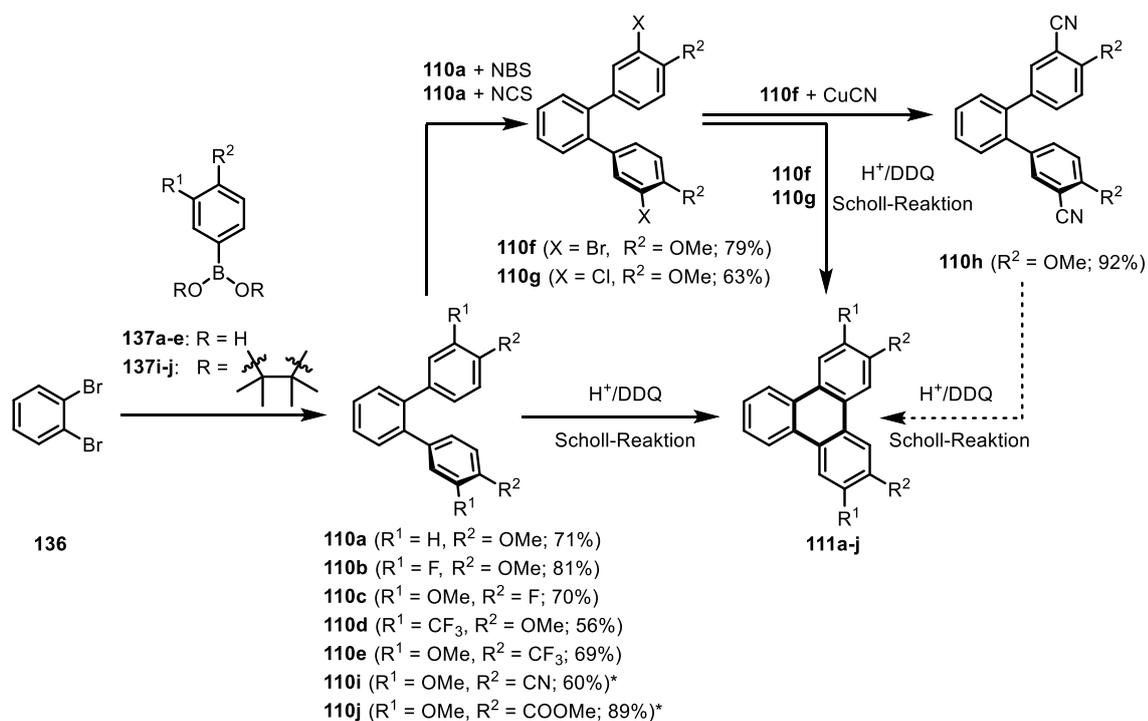
Diese Hypothese wurde allerdings von Rathore et al. in Frage gestellt. Die säurebedingte Beschleunigung der Reaktion müsste im Verlauf der Reaktion zunehmen, also zeitabhängig sein, da nach jeder Cyclisierung zwei Äquivalente Protonen freigesetzt werden, die wiederum selbst die Reaktion beschleunigen würden.<sup>[193b]</sup> Weiterhin argumentierten sie, dass im Fall eines Areniumionenmechanismus kein starkes Oxidationsmittel notwendig wäre, um im letzten Schritt des Reaktionsverlaufs das cyclisierte Dihydro-Intermediat **134A'''** zum Triphenylen **135** zu aromatisieren. Dies könnte bereits durch Luftsauerstoff oder Iod bewerkstelligt werden.

Im Zusammenhang der Kontroverse dieser grundlegend verschiedenen mechanistischen Vorschläge zu Scholl- und verwandten Reaktionen diskutierten Butenschön et al., ob die Gleichsetzung von klassischer Scholl-Reaktion und oxidativer (phenolischer oder Arylether-) Kupplungsreaktion überhaupt legitim ist.<sup>[207]</sup> Hierbei unterschieden sie neben der Natur der Substrate auch die Wahl des Oxidationsmittels. Auf der einen Seite die klassischen Scholl-Bedingungen unter Verwendung von  $\text{AlCl}_3$  sowie Luftsauerstoff und auf der anderen Seite Ein-Elektron-Oxidationsmittel bei oxidativen aromatischen Kupplungsreaktionen. Sie kamen zu dem Schluss, dass mit der starken Lewis-Säure Aluminiumchlorid Substrate umgesetzt werden können, welche wesentlich elektronenärmer als die in der oxidativen aromatischen Kupplung sein können. Unter diesen Bedingungen ( $\text{AlCl}_3$ , 120-160 °C) legten sich die Autoren auf einen Areniumionen-Mechanismus fest, während sie bei Reaktionen von elektronenreichen Substraten mit 1-Elektron-Oxidationsmitteln wie Eisen-(III)-chlorid oder Molybdän-(V)-chlorid und milden Temperaturen zu einem Radikal-Kationenmechanismus tendierten.

Generell können die bei Scholl- und verwandten Reaktionen involvierten diamagnetischen Carbokationen und paramagnetischen Radikalkationen unter den hier relevanten Reaktionsbedingungen gleichzeitig auftreten und ineinander übergehen, sogar wenn lediglich nicht-oxidierendes  $\text{AlCl}_3$  zugegen ist.<sup>[258]</sup> Zudem sind die meisten der hierbei verwendeten (Lewis-)Säuren gleichzeitig auch Oxidationsmittel, welche eine Differenzierung der Mechanismen nahezu unmöglich macht.<sup>[207]</sup>

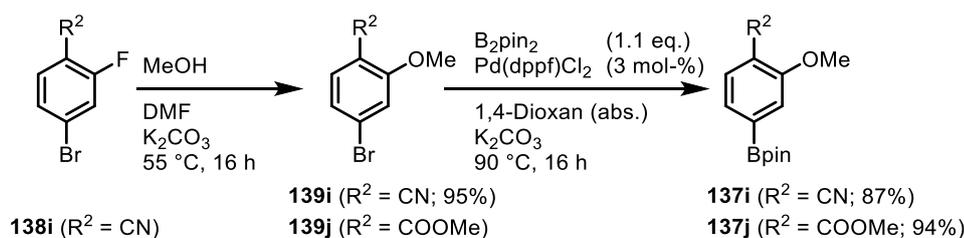
### 3.2.2 Synthese der Terphenylverbindungen

Zur Untersuchung der Regioselektivität der Scholl-Reaktion wurden zunächst eine Reihe von *ortho*-Terphenylen synthetisiert. Dazu wurde 1,2-Dibrombenzol **136** mittels palladiumkatalysierter Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion unter Anwesenheit der jeweiligen aromatischen Boronsäure bzw. deren Pinakolester **137a-e,i-j** zu den entsprechenden 1,2-Diarylbenzolen **110a-j** umgesetzt (Schema 24).



**Schema 24:** Darstellung der *ortho*-Terphenyl-Vorläuferverbindungen für Reaktionen zur Triphenylensynthese. \*Durchgeführt von K. Hengefeld im Rahmen seiner Bachelorarbeit.

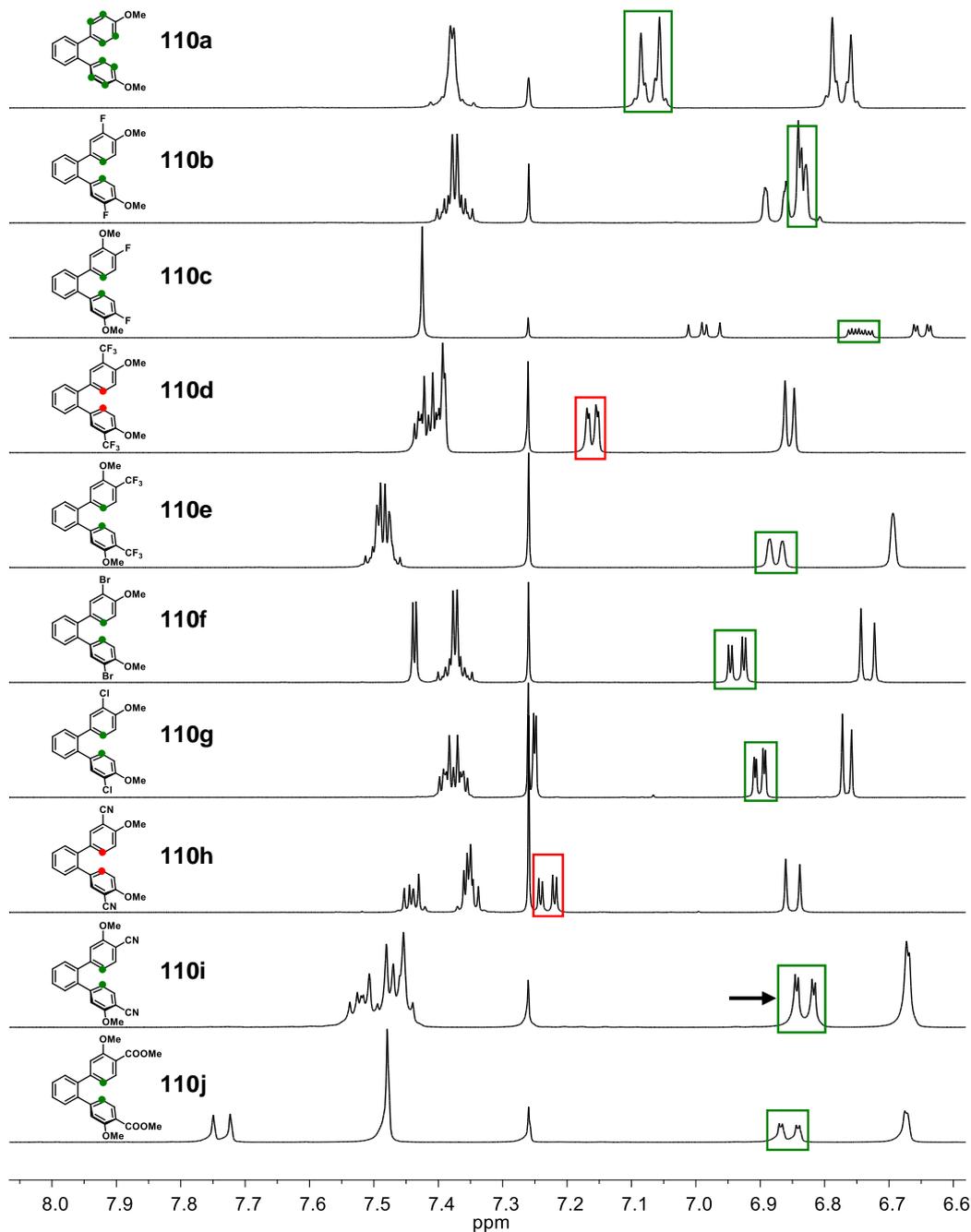
Neben der Verwendung von 1,2-Dibrombenzol **136** und den entsprechenden Arylboronsäuren **137a-e** bzw. deren Pinakolester **137i-j** als Substrate wurde wiederum auf das Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>/HP(*t*Bu)<sub>3</sub>BF<sub>4</sub>-(Prä-)-Katalysatorsystem nach Fu<sup>[212]</sup> et al. zurückgegriffen und die Reaktionen in zweiphasigem Medium aus THF/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (aq., 1M) bei 80 °C unter Argonatmosphäre durchgeführt. Nach wässriger Aufarbeitung, Filtration über Kieselgur und anschließender säulenchromatographischer Auftrennung bzw. Umkristallisation aus heißem Ethanol konnten die *ortho*-Terphenyle **110a-j** in Ausbeuten zwischen 56 und 89% dargestellt werden. Die Synthesen von **110i** und **j** wurden von K. Hengefeld im Rahmen einer Bachelorarbeit durchgeführt. Zunächst wurden die dafür benötigten Arylboronsäureester **137i** und **j** unter Anwendung und Modifikation der Miyaura-Borylierung<sup>[267]</sup> entsprechend literaturbekannter Methoden in Ausbeuten von 87% bzw. 94% synthetisiert (Schema 25).<sup>[268]</sup> Das Substrat **139i** wurde zuvor selbst aus der fluorierten Vorläuferverbindung **138i** mittels nucleophiler aromatischer Substitution gewonnen.<sup>[269]</sup>



**Schema 25:** Darstellung der substituierten Phenylboronsäurepinakolester **139i** und **j**. Durchgeführt von K. Hengefeld.

Die an 3- und 3''-Position chlorierten bzw. bromierten *ortho*-Terphenyle **110f** und **110g** wurden ausgehend vom 4,4''-Dimethoxyterphenyl **110a** durch Umsetzung mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) respektive *N*-Chlorsuccinimid (NCS) unter Modifizierung einer Vorschrift von Mitchell et al. dargestellt.<sup>[270]</sup> Dazu wurde **110a**, je nach Halogenierungsreagenz, unter Lichtausschluss mit 2.4-2.5 Äquivalenten NBS oder NCS versetzt und bei Temperaturen von 25-40 °C zwei Tage gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung und Umkristallisation aus heißem Ethanol konnten die beiden Reinsubstanzen in 79 bzw. 63%-iger Ausbeute erhalten werden. In einem weiteren Schritt wurde 3,3''-Dibrom-4,4''-dimethoxy-1,1':2',1''-terphenyl **111f** in wasserfreiem *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) mit vier Äquivalenten Kupfer(I)-cyanid zur Dicyanoverbindung **110h** umgesetzt. Die zweifache Rosenmund-von-Braun-Reaktion<sup>[271]</sup> lieferte **110h** nach wässriger Aufarbeitung und Waschen mit Methanol/Wasser sowie *n*-Pentan in einer Ausbeute von 92%.

Die <sup>1</sup>H-Kernresonanzspektren aller Verbindungen zeigen das für diese Terphenyle typische Signalmuster des 1,2-disubstituierten Benzolkerns (Abbildung 44), in welchem die aromatischen Protonen H-3'-6' aufgrund ihrer ähnlichen chemischen Verschiebungen ein Multiplettsignal (im Fall der Cyanoverbindungen **110h,i** auch zwei Multiplettsignale) im Bereich von  $\delta = 7.35\text{-}7.55$  ppm mit einem Integralwert von vier aufweisen. Zudem können die chemischen Verschiebungen der Protonen der Arylsubstituenten an H-6 und H-6''-Position als erste Indikatoren für die Realisierbarkeit der nachfolgenden Scholl-Reaktion betrachtet werden. Diese Wasserstoffkerne würden im Falle einer erfolgreichen Cyclodehydrierung aus dem *ortho*-Terphenyl-System eliminiert werden, sodass der Ringschluss und die Rearomatisierung zum entsprechenden Triphenylen stattfinden kann (Abbildung 44; grün markiert). Eine geringe Elektronendichte, die eine magnetische Abschirmung und somit Verschiebung der Protonenresonanzen zum Tieffeldbereich bewirkt, sollte für die Cyclodehydrierungsreaktion nicht von Vorteil sein (Abbildung 44; rot markiert): Beide in diesem Zusammenhang hauptsächlich diskutierten Vorschläge zum Reaktionsmechanismus, zum einen via Arenium-Kationen<sup>[207, 257, 261, 263, 272]</sup> bei unsubstituierten Substraten und zum anderen unter Bildung eines intermediären Radikalkations<sup>[207, 258, 264, 273]</sup> vornehmlich bei Phenylethersubstraten, erfordern eine Stabilisierung der intermediären positiven Ladung an der elektrophilen Position des Ringschlusses.

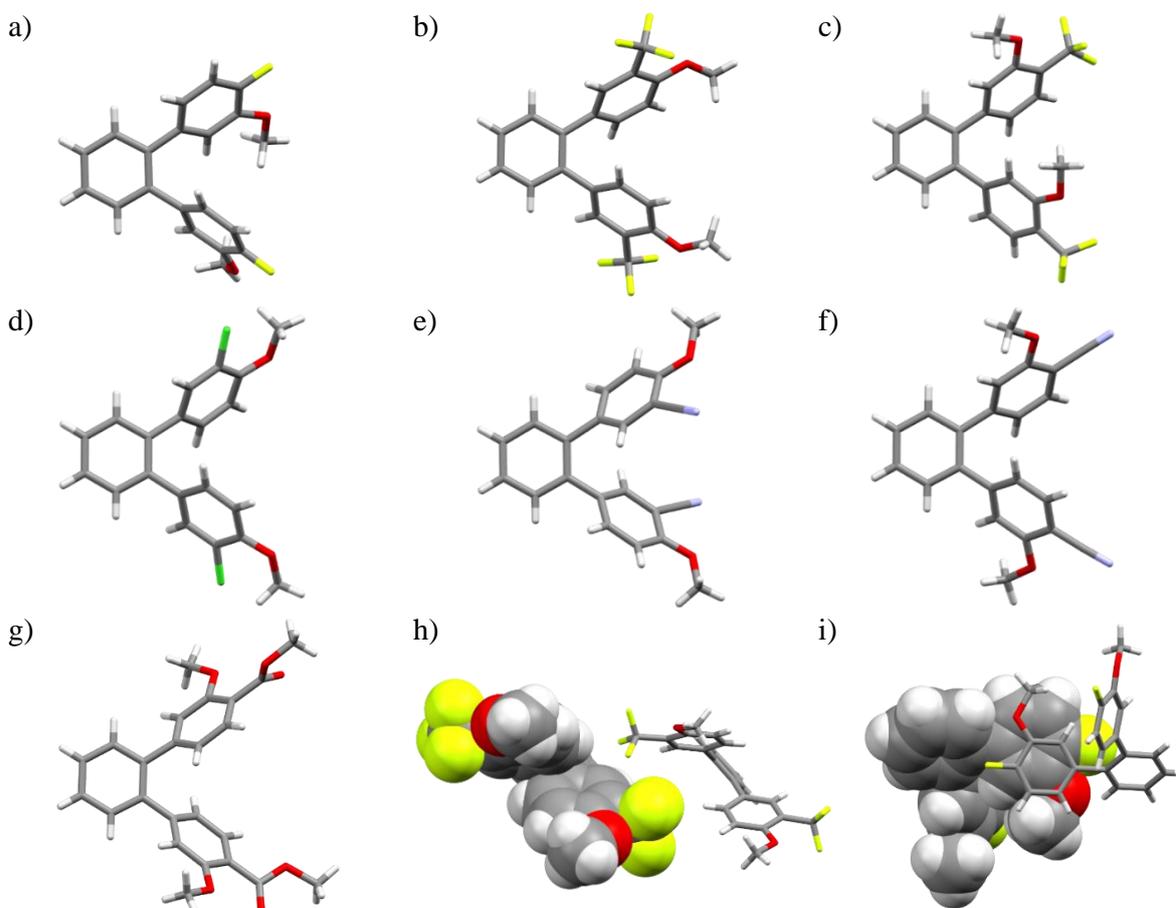


**Abbildung 44:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (400-600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) der dargestellten *ortho*-Terphenyle **110a-j**. Die umrahmten Signale sind den Protonen zuzuordnen (fett markiert), die beim oxidativen Ringschluss zum entsprechenden Triphenylen eliminiert werden. Grüne/rote Markierung: Terphenylsystem tendenziell zur Scholl-Reaktion befähigt/nicht befähigt.

Wie King et al. detailliert beschreiben,<sup>[199b]</sup> sollte daher eine Reaktion über den Areniumkation-Mechanismus unter Protonierung *ortho* zur neuen Bindung des Ringschlusses die niedrigste Aktivierungsenergie benötigen. Aufgrund des schnellen Gleichgewichts der intermediär äquilibrierenden Tautomere greift in diesem Fall das Curtin-Hammett-Prinzip, wonach die Reaktion eduktähnlich und somit über den Weg der geringsten Aktivierungsenergie abläuft.<sup>[274]</sup> Ferner sollten elektronenziehende Gruppen wie bspw. Nitro-, Trifluormethyl- oder Nitrilgruppen sowohl die Bildung von Areniumkationen als auch deren intramolekularen Angriff durch einen benachbarten

Phenylring unterdrücken. Bei der Betrachtung der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der verschiedenen *ortho*-Terphenyle fallen hierbei besonders die elektronenarm substituierten Verbindungen **110d** und **110h** auf, bei welchen die chemischen Verschiebungen der Wasserstoffatome an den zu cyclisierenden Positionen mit Werten von  $\delta > 7.15$  ppm wesentlich weiter im Tieffeld liegen, als jene ihrer elektronenreicher substituierten Analoga. Es ist daher zu erwarten, dass besonders diese Verbindungen eine wenig ausgeprägte Cyclodehydrierungsneigung aufzeigen.

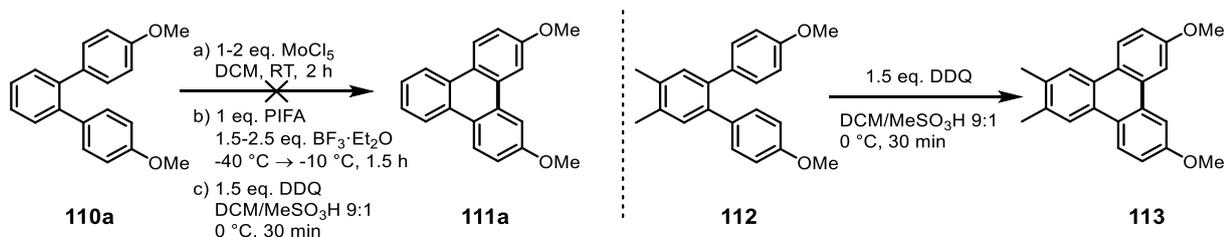
Der direkte Strukturbeweis für die Verbindungen **110c-e,g-j** konnte nach Einkristall-Röntgenstrukturanalysen erbracht werden (Abbildung 45). Ein Großteil der 1,2-Terphenyle zeigte dabei eine hohe Kristallisationsneigung aus heißem Ethanol; **110d** konnte aus *n*-Pentan kristallisiert werden. Alle Festkörperstrukturen bis auf die Bisfluorverbindung **110c** beinhalten jeweils vier Moleküle pro Elementarzelle. Die farblosen Verbindungen kristallisierten dabei vornehmlich im monoklinen Kristallsystem in primitiven (*P*) oder basiszentrierten (*C*) Bravais-Gittern, aber auch im triklinen (**110c**) und orthorhombischen Kristallsystem (**110i**). In den Packungen der Terphenylfestkörper bestimmen vor allem Wechselwirkungen zwischen elektronegativen Atomen der Substituenten (O, N, Halogene) und CH-Untereinheiten der aromatischen Ringe bzw. Seitenketten die Packung im Molekülkristall.



**Abbildung 45:** Festkörperstrukturen der *ortho*-Terphenyle **110c,g,j** (a, d, g), **110d,h** (b, e), **110e,i** (c,f) dargestellt als Stabmodelle. Zur Visualisierung der Wechselwirkungen zwischen benachbarten Molekülen im Festkörper von **110d** (h) und **110h** (i) wurden die Molekülpaare im Kalotten- und Stabmodell dargestellt. Farbgebung: Kohlenstoff: grau; Wasserstoff: weiß; Sauerstoff: rot; Stickstoff: blau; Fluor: hellgrün; Chlor: grün.

### 3.2.3 Scholl-Reaktionen der *ortho*-Terphenyle zu Triphenylenen

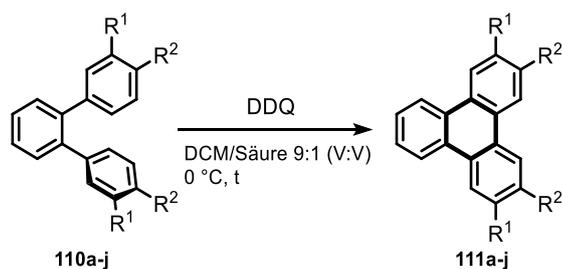
Die Untersuchungen zur Reaktivität unterschiedlich substituierter *ortho*-Terphenylsubstrate (**110a-j**) in Scholl-Reaktionen (Schema 27) sollen im Zusammenhang mit den beiden hauptsächlich diskutierten reaktionsmechanistischen Vorschläge, dem Areniumkationen-Mechanismus<sup>[256]</sup> und dem Radikalkationen-Mechanismus<sup>[263]</sup>, durchgeführt werden. Trotz der unterschiedlichen mechanistischen Postulate sollten gemäß King et al. bei Scholl-Reaktionen keine neuen C-C-Bindungen *meta* zu *ortho,para*-aktivierenden Gruppen in den an der Cyclodehydrierungsreaktion beteiligten Arylgruppen ausgebildet werden, was anhand der Nicht-Realisierbarkeit der Scholl-Reaktionen zum 3,6-Dimethoxytriphenylen **111a** unter Verwendung von MoCl<sub>5</sub> oder [Bis(trifluoroacetoxy)iodo]benzol (PIFA) als Oxidationsmittel gezeigt wurde (Schema 26, links).<sup>[199b]</sup> Dies steht im Gegensatz zur Beobachtung von Rathore et al., wonach ein analoges 2,3-Dimethyl-7,10-dimethoxytriphenylen **113** aus dem entsprechenden *ortho*-Terphenyl **112** unter Verwendung von DDQ in Methansulfonsäure in 60%-iger Ausbeute erhalten werden konnte (Schema 26).<sup>[193b]</sup>



**Schema 26:** Syntheseveruche zu den Dimethoxyterphenylenen **111a** (King)<sup>[199b]</sup> und **113** (Rathore).<sup>[193b]</sup>

Auch in Syntheseversuchen, die im Rahmen dieser Doktorarbeit durchgeführt wurden, konnte unter Verwendung von DDQ in einem 9:1-Gemisch aus Dichlormethan und Methansulfonsäure kein Triphenylen **111a** aus dem 4,4'-Dimethoxyterphenylsubstrat synthetisiert werden (Schema 26c). Unter identischen Reaktionsbedingungen zu denen von Rathore et al. konnte zwar ein vollständiger Umsatz des Edukts **110a** beobachtet werden, jedoch lieferte die Auswertung der kernsresonanzspektroskopischen und massenspektrometrischen Daten keine Hinweise auf das Vorliegen von **111a** im Reaktionsgemisch. Stattdessen deutet das großteilig unlösliche Produkt auf die Bildung oligo- bzw. polymerer Produkte hin, was für die Bevorzugung eines intermolekularen Reaktionspfades gegenüber der intramolekularen Cyclodehydrierung spricht.

In den Versuchen mit 3,3',4,4'-disubstituierten *ortho*-Terphenylsubstraten **111b-j** stellte sich heraus, dass die Gegenwart von elektronenziehenden Gruppen im Molekül allein nicht die Scholl-Reaktion inhibiert. Die von King postulierte These, dass Methoxysubstituenten *para* zur auszubildenden C-C-Bindung stehen müssen, traf in diesem Fall allerdings zu. Generell zeigten an 3,3'-Position methoxysubstituierte Substrate sowohl mit -I,+M- und -I-Substituenten in 4,4'-Position als auch Edukte, welche in 3,3'-Position Gruppen tragen, die einen -I,+M-Effekt ausüben und in 4,4'-Position methoxysubstituiert sind, eine ausgeprägte Scholl-Reaktivität (Schema 27).



- 111a** ( $R^1 = H, R^2 = OMe$ ; 0%)  
**111b** ( $R^1 = F, R^2 = OMe$ ; 89%)  
**111c** ( $R^1 = OMe, R^2 = F$ ; 92%)  
**111d** ( $R^1 = CF_3, R^2 = OMe$ ; 0%)  
**111e** ( $R^1 = OMe, R^2 = CF_3$ ; 82%)  
**111f** ( $R^1 = Br, R^2 = OMe$ ; 83%)  
**111g** ( $R^1 = Cl, R^2 = OMe$ ; 77%)  
**111h** ( $R^1 = CN, R^2 = OMe$ ; 0%)  
**111i** ( $R^1 = OMe, R^2 = CN$ ; n.b.)\*  
**111j** ( $R^1 = OMe, R^2 = COOMe$ ; 0%)\*

**Schema 27:** Scholl-Reaktionen an *ortho*-Terphenylen **110a-j** zu den korrespondierenden Triphenylenen **111a-j**. \*Durchgeführt von K. Hengefeld im Rahmen seiner Bachelorarbeit.

Die oxidativen Cyclodehydrierungsreaktionen der halogenierten Substrate in einem 9:1-Gemisch (V:V) aus Dichlormethan und Methansulfonsäure durchgeführt. Nach Zugabe von 1.3 Äquivalenten DDQ als Oxidationsmittel konnte in allen Fällen eine unmittelbare und intensive grüne Färbung der Reaktionsmischung festgestellt werden, was wiederum im Einklang zu den Beobachtungen von Rathore et al. steht.<sup>[193b]</sup> Die Reaktionen konnten nach 15 Minuten durch Zugabe von gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung beendet werden (Tabelle 2).

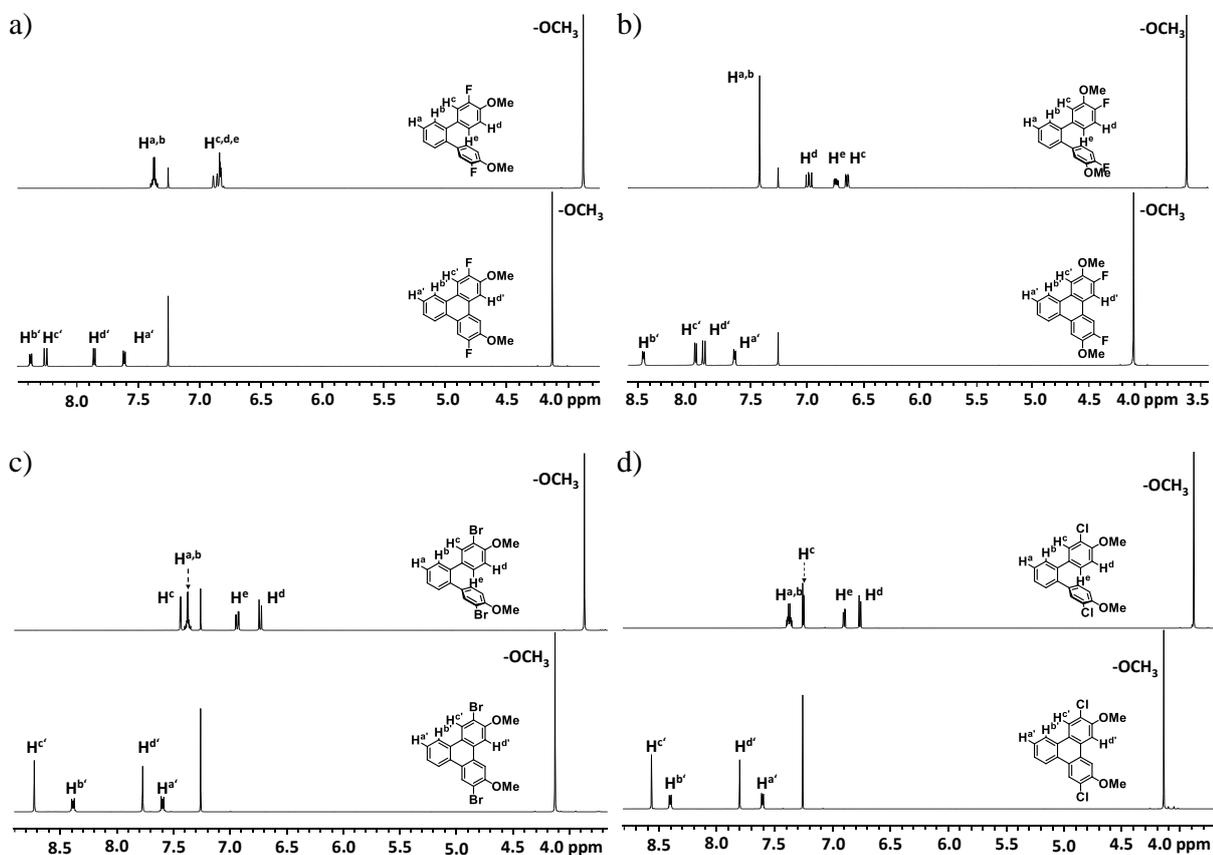
**Tabelle 2:** Reaktionsbedingungen der in Schema 27 dargestellten Scholl-Reaktionen zu Triphenylen **111a-j**.

Verbindung	Oxidationsmittel (Eq.)	Säure	t [min]	T [°C]	Ausbeute
<b>111a</b>	DDQ (1.3)	MeSO <sub>3</sub> H	15	0	0% (100% Umsatz)
	DDQ (1.3)	MeSO <sub>3</sub> H	30	0	0% (100% Umsatz)*
<b>111b</b>	DDQ (1.3)	MeSO <sub>3</sub> H	15	0	89
<b>111c</b>	DDQ (1.3)	MeSO <sub>3</sub> H	15	0	92
<b>111d</b>	DDQ (1.3)	MeSO <sub>3</sub> H	30	0	0% (98% Edukt)
	DDQ (1.3)	TfOH	20	0	-
<b>111e</b>	DDQ (1.7)	MeSO <sub>3</sub> H	15	0	0% (95% Edukt)
<b>111e</b>	DDQ (1.3)	TfOH	18	0	82
<b>111f</b>	DDQ (1.3)	MeSO <sub>3</sub> H	15	0	83
<b>111g</b>	DDQ (1.3)	MeSO <sub>3</sub> H	15	0	77
<b>111h</b>	DDQ (1.3)	MeSO <sub>3</sub> H	15	0	- (98% Edukt)
	DDQ (1.3)	TfOH	20	0	-
<b>111i</b>	DDQ (1.3)	MeSO <sub>3</sub> H	15	0	- (88% Edukt) <sup>§</sup>
	DDQ (1.15)	TfOH	30	0	(78) <sup>#</sup>
	DDQ (1.15)	TfOH	120	0	(76) <sup>#</sup>
<b>111j</b> <sup>§</sup>	DDQ (1.15)	MeSO <sub>3</sub> H	40	0	-\$
	DDQ (1.15)	MeSO <sub>3</sub> H	72 h	0	-\$
	DDQ (1.15)	TfOH	72 h	0	-\$
	PIFA (1.1)	BF <sub>3</sub> ·Et <sub>2</sub> O	240	-48	(34) <sup>§,#</sup>

\* entsprechend der Vorschrift von Rathore et al. für die darin beschriebene Verbindung **1e**.<sup>[193b]</sup> § Durchgeführt von K. Hengefeld im Rahmen einer Abschlussarbeit.<sup>[275]</sup> # Umsätze angegeben als relativer Produktanteil, welcher anhand von <sup>1</sup>H-NMR-Spektren durch Vergleich der Integralwerte der Protonen der Methoxygruppen von Produkt **111i,j** zu Edukt **110i,j** ermittelt wurde.

Im Fall der bisfluorierten Regioisomere **111b** und **111c** zeigte sich, dass die Position der Fluoratome mit ihrem stark negativen induktiven aber gleichzeitig positiv mesomeren Effekt keinerlei Auswirkung auf die Scholl-Reaktion hat. Sowohl in *para*- als auch *meta*-Stellung zu ebendieser inhibieren sie nicht die Ausbildung der neuen C-C-Bindung. Mit Ausbeuten von 89% bzw. 92% als kristalline Feststoffe nach Sublimation kann die Umsetzung als nahezu quantitativ angesehen werden. Während alle anderen Substrate unter Verwendung des DDQ/Methansulfonsäure-Systems keine Scholl-Reaktivität zu den gewünschten Triphenylenen oder anderen Produkten aufwiesen, wurden auch die bromierten und chlorierten Kongenere **110f** und **110g** vollständig umgesetzt. Die korrespondierenden Triphenylene **111f** und **111g** konnten so in Ausbeuten von 83% und 77% nach Sublimation erhalten werden.

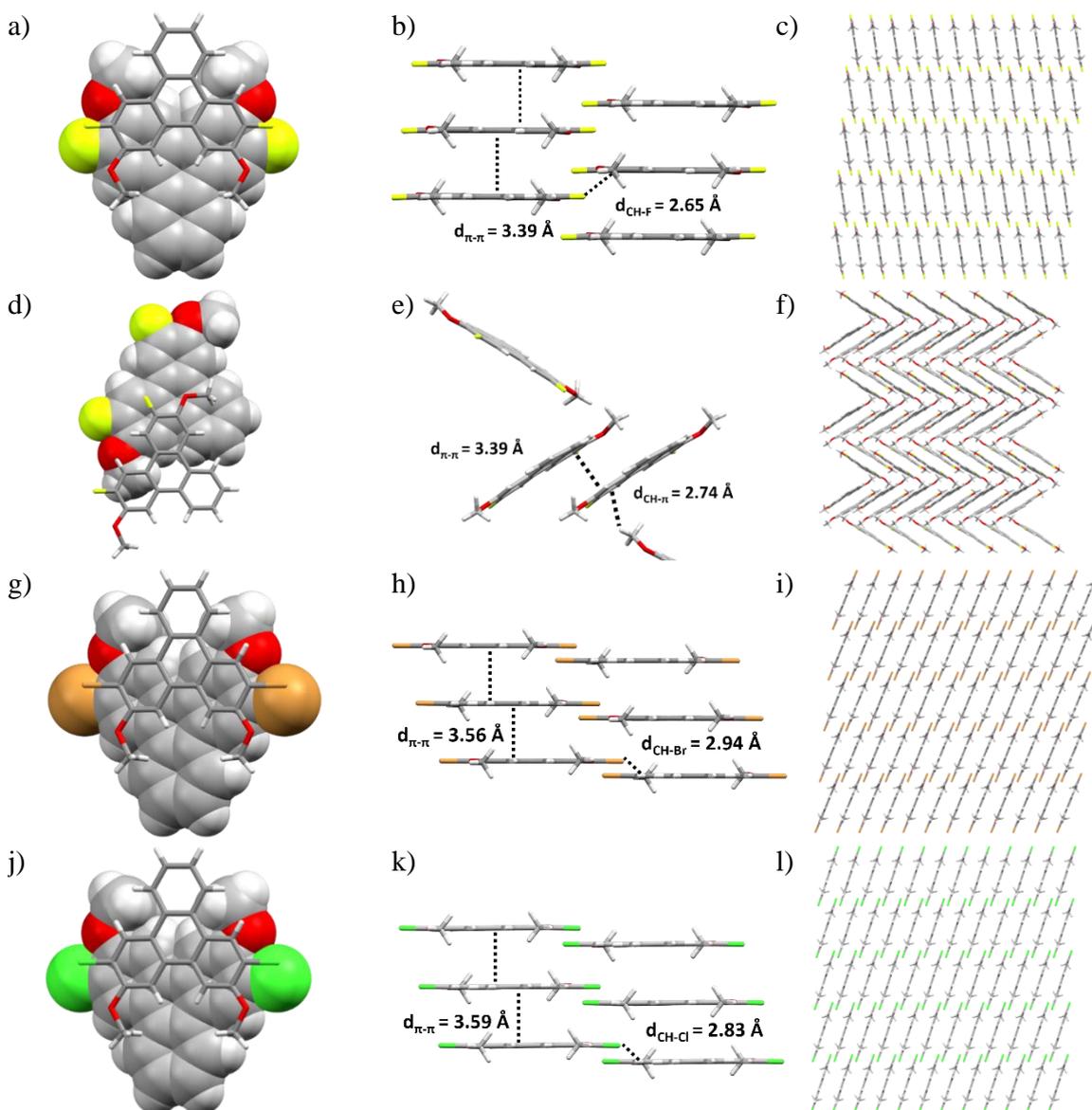
Anhand von massenspektrometrischen Daten, welche mittels der DART-Ionisationsmethode (engl.: *Direct Analysis in Real Time*) erhalten wurden, kann der Verlust von zwei Wasserstoffatomen je Molekül nach erfolgter Cyclodehydrierung bestätigt werden. Die entsprechende Massendifferenz wird am Beispiel der bromierten und chlorierten Triphenylene **111g-f** mit Massenzahlen  $m/z = 445.933$  bzw.  $m/z = 356.036$  im Gegensatz zu den Werten der Substrate **110g-f** mit  $m/z = 447.950$  und  $m/z = 358.052$  deutlich. Beim Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Abbildung 46) weist die ausgeprägtere Tieffeldverschiebung der Signale, hervorgerufen durch stärkere Ringstromeffekte, auf die Ausdehnung des aromatischen Systems in den Produkten hin.



**Abbildung 46:**  $^1\text{H-NMR}$ -Vergleichsspektren ( $\text{CDCl}_3$ ; 400 bzw. 600 MHz) der halogenierten Triphenylene a) **111b**, b) **111c**, c) **111f** und d) **111g** (jeweils unten), sowie deren *ortho*-Terphenylderivate **110b-c,f-g** (jeweils oben).

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des 2,7-Difluor-3,6-dimethoxytriphenylens **111b** zeigt nur noch vier Signale im Tieffeldbereich im Vergleich zum Spektrum des *ortho*-Terphenylsubstrats **110b**. Die beiden Protonen  $\text{H}^c$  und  $\text{H}^d$  der fluorsubstituierten Ringe verursachen Dublettsignale bei  $\delta = 8.26$  ppm und  $\delta = 7.86$  ppm, deren Aufspaltung von 13.3 Hz bzw. 8.2 Hz durch  $^3J$ - bzw.  $^4J$ -Kopplung mit den benachbarten  $^{19}\text{F}$ -Kernen hervorgerufen wird. Analog dazu präsentiert sich das Spektrum der regioisomeren Verbindung **111c**. In den beinahe identischen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der bromierten und chlorierten Dimethoxytriphenylene **111f** und **111g** erfahren die „Bucht“-Protonen  $\text{H}^c$  eine stärkere Tieffeldverschiebung als bei den fluorierten Kongeneren **111b** und **111c**.

Die direkten Strukturbeweise für die Triphenylenverbindungen **111b-c,f-g** konnten mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erbracht werden. Kristalle der entsprechenden Verbindungen konnten durch Sublimation im Kugelrohrföfen erhalten werden (Abbildung 47).



**Abbildung 47:** Festkörperstrukturen der Triphenylene **111b** (a-c), **111c** (d-f), **111f** (g-i) und **111g** (j-l) abgebildet als Stabmodelle. a,d,g,j: Ansicht orthogonal zur  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung (a,g,i: entlang der kristallographischen c-Achse). b,e,h,k: Seitenansichten der  $\pi$ - $\pi$ -Stapel (b,h,k: entlang der kristallographischen b-Achse). Abbildungen c, f, i, l: Kristalline Packungen. Farbgebung: grau: Kohlenstoff; weiß: Wasserstoff; rot: Sauerstoff, hellgrün: Fluor; hellbraun: Brom, grün: Chlor.

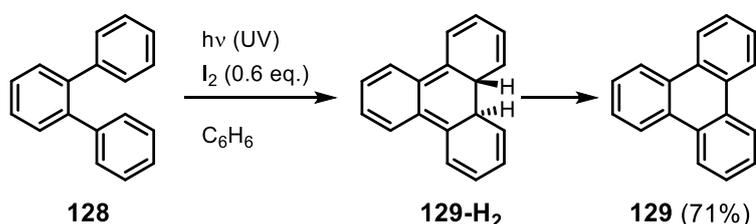
Die Festkörperstrukturen der Triphenylenverbindungen werden hauptsächlich von  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen bestimmt. Die an 2,7-Position bishalogenierten Dimethoxytriphenylene **111b,f,g** kristallisieren dabei jeweils im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $C2/c$  mit vier Molekülen pro Elementarzelle.  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Halogenmethoxy-Domänen der Triphenylene bewirken säulenartige Formationen im Festkörper mit Molekülebenenabständen zwischen  $d_{\pi-\pi} = 3.39$  (**111b**) und  $d_{\pi-\pi} = 3.59$  Å (**111g**). Die jeweiligen  $\pi$ -Stapel interagieren untereinander über laterale CH-Halogen-Wechselwirkungen mit Distanzen im Bereich von  $d_{\text{CH-F}} = 2.65$  Å bis  $d_{\text{CH-Br}} = 2.94$  Å. Die Festkörperstruktur von **111c**, welches in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit vier Molekülen je Elementarzelle kristallisierte, zeigt hingegen eine stark versetzte Stapelung der  $\pi$ -Ebenen benachbarter Triphenylene.

Die von Rathore et al. beschriebenen Reaktionsbedingungen zur oxidativen Cyclodehydrierung (DDQ in Dichlormethan/Methansulfonsäure unter Eiskühlung) führten im Fall der weiteren untersuchten Substrate **110d-e,h-j** nicht zu den korrespondierenden Triphenylenen. Hingegen konnten durch die Wahl der stärkeren Trifluormethansulfonsäure neben dem Oxidationsmittel DDQ auch elektronenärmere Triphenylene wie beispielsweise **111e** und **111i** erhalten werden. Bei diesen Verbindungen spielt jedoch die Position der -I- bzw. -M-Substituenten eine entscheidende Rolle in Bezug auf die Scholl-Reaktivität: Sowohl im Fall der bis-trifluormethylsubstituierten Regioisomere **110d** und **110e** als auch den Nitrilverbindungen **110h** sowie **110i** (welches zuvor von K. Hengefeld im Rahmen einer Abschlussarbeit synthetisiert wurde) konnten jeweils die an 2,7-Positionen methoxysubstituierten Triphenylene **111e** in einer Ausbeute von 82% und die analoge Cyanoverbindung **111i** mit einem relativen Produktanteil von über 70%<sup>5</sup> gegenüber dem Substrat erhalten werden, während die 3,6-Regioisomere unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nur unidentifizierbare Stoffgemische lieferten. Wie bereits von K. Hengefeld gezeigt wurde, finden am Diester-Substrat **110j** bei Umsetzungen unter Scholl-Bedingungen mit DDQ als Oxidationsmittel vermehrt Nebenreaktionen statt:<sup>[275]</sup> Massenspektrometrische und kernresonanzspektroskopische Daten lieferten Hinweise auf eine partielle Demethylierung der Estergruppen anstatt des oxidativen Ringschlusses zum entsprechenden Triphenylen, welche vermehrt bei langen Reaktionszeiten stattfanden. Es ist bekannt, dass DDQ in wasserhaltigen organischen Lösungsmitteln, wie beispielsweise Benzol oder Dichlormethan, dazu in der Lage ist, Estergruppen bei Raumtemperatur mit hoher Effizienz zu entschützen.<sup>[276]</sup> Unter Verwendung von PIFA als Oxidationsmittel konnte dieses Problem umgangen werden, sodass im Rohproduktgemisch von **111j** nach vierstündiger Reaktion bei -48 °C ein 34%-iger Anteil des Produkts relativ zum Edukt detektiert werden konnte.

---

<sup>5</sup> Umsätze angegeben als relativer Produktanteil, welcher anhand von <sup>1</sup>H-NMR-Spektren durch Vergleich der Integralwerte der Protonen der Methoxygruppen von Produkt **111e,i** zu Edukt **110e,i** ermittelt wurde.

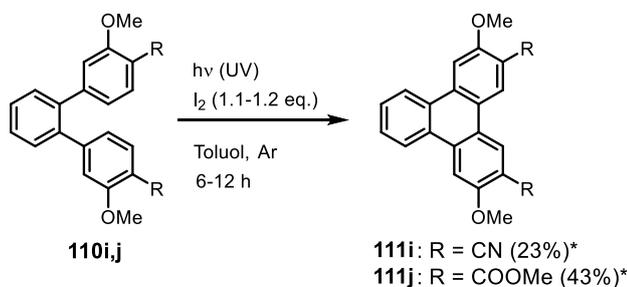
Das Problem der unerwünschten Nebenreaktionen bei der Synthese des Diestertriphenylens **111j** unter Scholl-Bedingungen, und generell die Regioselektivitäts-Problematik bei der oxidativen Cyclodehydrierung entsprechender *ortho*-Terphenyle, kann umgangen werden, indem ein photochemischer Reaktionsansatz verfolgt wird. Photoinduzierte  $6\pi$ -Elektrocyclisierungsreaktionen gehören zu den grundlegenden Reaktionstypen photochemischer Reaktionen zur Ausbildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen, vor allem im Kontext der Synthese polyaromatischer Strukturen.<sup>[254, 277]</sup> Die Synthese von Triphenylen **129** durch Elektrocyclisierung wurde bereits in den 1960er Jahren von Kharasch et al. erstmalig beschrieben.<sup>[278]</sup> Unter Verwendung von elementarem Iod als Oxidationsmittel konnte *ortho*-Terphenyl in Benzol nach Bestrahlung mit ultraviolettem Licht in 71%-iger Ausbeute zum Triphenylen **129** umgesetzt werden (Schema 28).



**Schema 28:** Photochemische Triphenylensynthese nach Kharasch et. al.<sup>[278]</sup>

Die Verwendung von Iod ist notwendig, um das während der nichtadiabatischen Photoreaktionen gebildete kurzlebige Dihydrotriphenylen-Intermediat **129-H<sub>2</sub>**, dessen Lebensdauer im Nanosekundenbereich liegt, zum aromatischen Triphenylen zu oxidieren.<sup>[279]</sup> Weitere Untersuchungen zeigten, dass auch *ortho*-Terphenyle mit CH<sub>3</sub>-, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-, Br-, Cl-, F-, OCH<sub>3</sub>-, COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>- und CN-Substituenten als Substrate in Photocyclisierungen geeignet sind.<sup>[280]</sup>

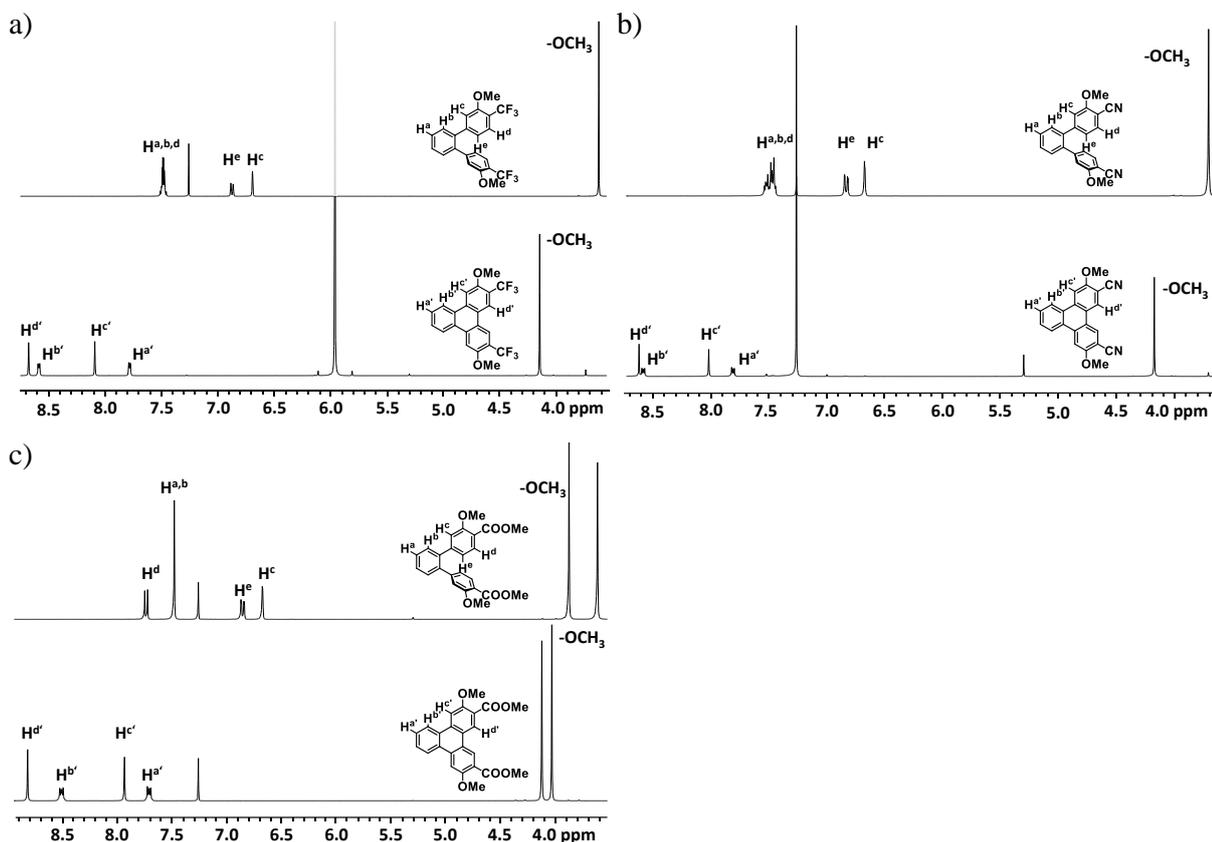
In den von K. Hengefeld durchgeführten Photoreaktionen konnten die Nitril- und Methyl-ester-substituierten *ortho*-Terphenyle **110i** und **110j** in Toluol und Gegenwart von jeweils 1.1 Äquivalenten Iod unter Verwendung einer UV-Mitteldruck-quecksilberdampfampe in Ausbeuten von 23% bzw. 43% in die jeweiligen Triphenylene überführt werden (Schema 29). Zum Abfangen des während der Reaktion freigesetzten Iodwasserstoffs wurde dem Gemisch Propylenoxid zugesetzt.



**Schema 29:** Photoreaktionen der *ortho*-Terphenyle **110i** und **110j** zu den entsprechenden Triphenylenverbindungen. \*Durchgeführt von K. Hengefeld im Rahmen seiner Bachelorarbeit.

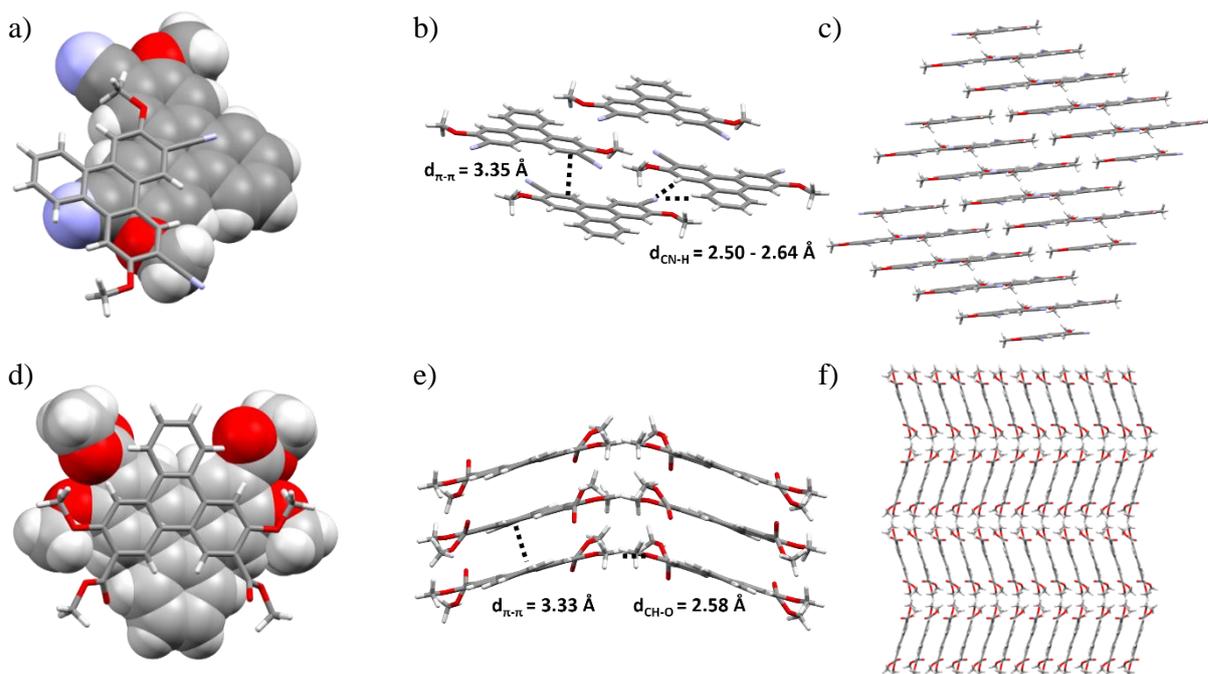
In beiden Fällen schied sich das Produkt aufgrund der jeweils wesentlich schlechteren Löslichkeit relativ zur Ausgangsverbindung an der Glaswandung des Tauchstrahlers ab und konnte mechanisch

entfernt werden. Das Reinprodukt wurde jeweils nach kurzer Chromatographiesäule (Kieselgel; Dichlormethan/Ethylacetat) und Waschen des resultierenden farblosen Feststoffs mit Methanol isoliert. In den jeweiligen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der cyclisierten Produkte (Abbildung 48) liefern die charakteristischen Signalsätze mit starker Tieffeldverschiebung der Protonen des ausgedehnten aromatischen Systems deutliche Belege für den gegebenen Strukturvorschlag. Analog zu den Spektren der anderen Triphenylenverbindungen zeigen die Singulettensignale der aromatischen „Bucht“-Protonen  $\text{H}^d$  die ausgeprägteste Verschiebung ins Tieffeld mit Werten von  $\delta = 8.68$  ppm für **111e** über  $\delta = 8.62$  ppm für **111i** und  $\delta = 8.82$  ppm im Fall der Diesterverbindung **111j**, wobei beachtet werden muss, dass das Spektrum von **111e** aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht aus deuteriertem Chloroform sondern in deuteriertem 1,1,2,2-Tetrachlorethan bei  $70^\circ\text{C}$  aufgenommen wurde. Die Singulettensignale der zu den Methoxygruppen benachbarten Protonen  $\text{H}^c$  spüren den positiven mesomeren Effekt ebendieser und zeigen daher mit Werten zwischen  $\delta = 8.09$  und  $7.92$  ppm deutlich geringere chemische Verschiebungen.



**Abbildung 48:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 bzw. 600 MHz) der Triphenylene **111e,i-j** und deren Substrate. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **111e** in  $\text{CDCl}_3$  wurde das korrespondierende Spektrum bei  $70^\circ\text{C}$  in deuteriertem 1,1,2,2-Tetrachlorethan aufgenommen.

Im Fall von **111i** sowie **111j** konnten die Strukturbeweise anhand der jeweiligen Festkörperstrukturen nach Kristallisation aus Chloroform erbracht werden (Abbildung 49).



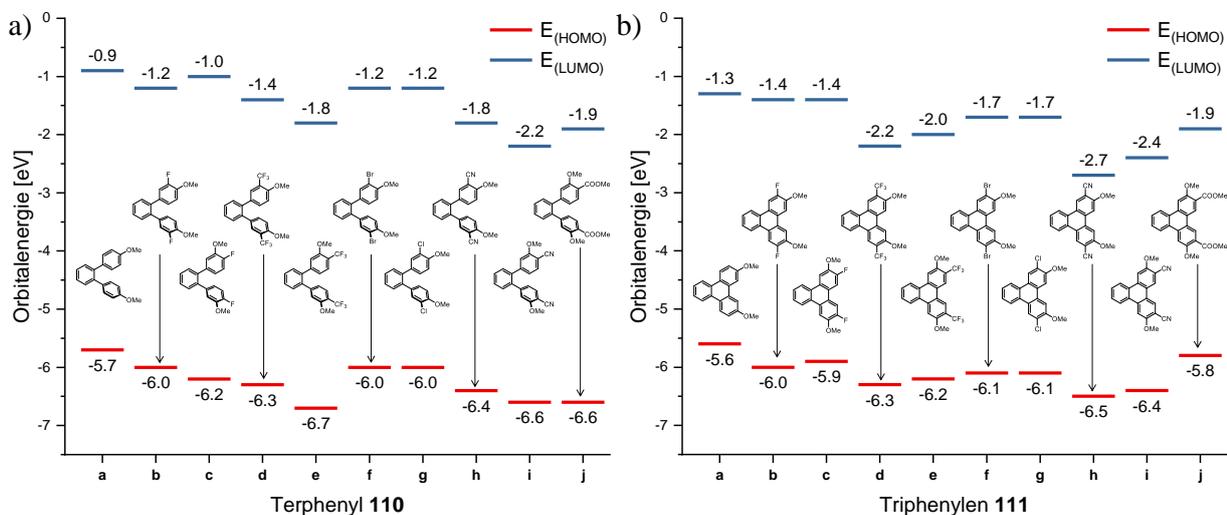
**Abbildung 49:** Festkörperstrukturen der Triphenylene **111i** (a-c) und **111j** (d-f) abgebildet als Stabmodelle. a,d: Ansicht orthogonal zur  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung (d: entlang der kristallographischen b-Achse). b,e: Seitenansichten der  $\pi$ - $\pi$ -Stapel (e: entlang der kristallographischen a-Achse). Die Abbildungen c und f zeigen die jeweiligen kristallinen Packungen. Farbgebung: grau: Kohlenstoff; weiß: Wasserstoff; rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff.

Während die Festkörperstruktur von **111j** als monoklines Kristallsystem mit vier Molekülen je Elementarzelle in der Raumgruppe  $P2_1/n$  beschrieben werden kann, in welchem großflächige Überlappungen der  $\pi$ -Systeme übereinander angeordneter Triphenylene mit einem mittleren Abstand von  $d_{\pi-\pi} = 3.33 \text{ \AA}$  dominieren, wird im triklinen Kristallsystem von **111i** der Versatz der  $\pi$ -Ebenen mit jeweils geringer Überlappung bei einem Abstand von  $d_{\pi-\pi} = 3.35 \text{ \AA}$  deutlich. Die Schichtanordnung der Moleküle wird zudem durch periphere Wechselwirkungen zwischen den Stickstoffatomen der Nitrilgruppen und benachbarten CH-Einheiten mit Abständen von  $d_{\text{CN-H}} = 2.50-2.64 \text{ \AA}$  aufrecht gehalten.

Aufgrund der simplen Reaktionsführung kann festgehalten werden, dass der photochemische Reaktionsansatz im Fall der EWG-substituierten *ortho*-Terphenylsubstrate **111i** und **111j** als mindestens gleichwertige Alternative zur Cyclodehydrierung vom Scholl-Typ angesehen werden kann. Zudem könnten damit Produkte wie beispielsweise die Triphenylene **111d** und **111h** realisiert werden, die aufgrund der Regioselektivität der Scholl-Reaktion nicht aus den entsprechenden Terphenyl-Substraten cyclisiert werden konnten.

Zur Diskussion der Reaktivität der *ortho*-Terphenyle **110a-j** in Reaktionen vom Scholl-Typ wurden zudem quantenchemische Berechnungen durchgeführt. DFT-Berechnungen der Grenzorbitalenergien der modellierten *ortho*-Terphenyl- und Triphenylenverbindungen zeigen unter Verwendung des B3LYP-Austauschkorrelationsfunktionals mit dem G-311++G\*\*,-Basissatz, dass sich bei der Verteilung des HOMOs und LUMOs über das gesamte Triphenylenmolekül die Bandlücke signifikant um  $\Delta E_g = 0.2 \text{ eV}$  im Fall von **111b** bis hin zu  $\Delta E_g = 0.8 \text{ eV}$  für **111d,h,j**

gegenüber den Werten der *ortho*-Terphenyle verkleinert (Abbildung 50a,b), wobei die Triphenylenverbindungen mit starken -M-Substituenten (-CN, -COOMe) **111h-j** eine kleinere Bandlücke von  $E_g = 3.8 - 4.0$  eV aufweisen als die -I-substituierten Triphenylene.



**Abbildung 50:** Grenzorbitalenergien der geometrieoptimierten a) Terphenylverbindungen **110a-j** und b) Triphenylene **111a-j** anhand von DFT-Berechnungen (B3LYP/G-311++G\*\*).

Die berechneten Energiewerte für die höchsten besetzten Orbitale der *ortho*-Terphenyle  $E_{(HOMO)}$ , welche zur Untersuchung der Oxidationsneigung der Moleküle von Relevanz sind, liegen dabei in einem Bereich von -6.6 bis -5.7 eV (Abbildung 50a). Während die 4,4'-Dimethoxyverbindung **110a** mit  $E_{(HOMO)} = -5.7$  eV aufgrund der hohen Elektronendichte den höchsten Wert zeigt, lieferten die Berechnungen der zusätzlich  $CF_3$ -,  $COOMe$ - und  $CN$ -gruppentragenden Terphenyle, wie zu erwarten, die negativsten Energiewerte der HOMOs und somit die geringste Oxidationsneigung. Trotz des geringeren berechneten HOMO-Energien konnten die *ortho*-Terphenyle **110d** und **110h** mit den diskutierten Oxidationsmethoden nicht cyclodehydriert werden, während ihre Regioisomere **110e** und **110i** zumindest partiell die entsprechenden Triphenylene lieferten. Daher können anhand einer simplen Betrachtung der Grenzorbitalenergien der Substrate keine Vorhersagen über die potenzielle Cyclisierbarkeit gemacht werden.

### 3.2.4 Zusammenfassung

Bei den Untersuchungen zu Scholl-Reaktionen an *ortho*-Terphenylen sollten genauere Erkenntnisse zu Reaktionsbedingungen sowie zum Ablauf der Reaktion und Informationen über mögliche Substrate gesammelt werden, die auch bei der Synthese zu einem rigiden Salphenmaterial hilfreich sein würden.

Die Synthese der dazu benötigten *ortho*-Terphenyle, die gleichzeitig elektronenschiebende und -ziehende bzw. neutrale Substituenten trugen, konnte unter Verwendung der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung ausgehend von 1,2-Dibrombenzol **136** und entsprechenden aromatischen Boronsäuren sowie -estern mithilfe des Fu-Katalysatorsystems<sup>[212]</sup> in hohen Ausbeuten realisiert werden.

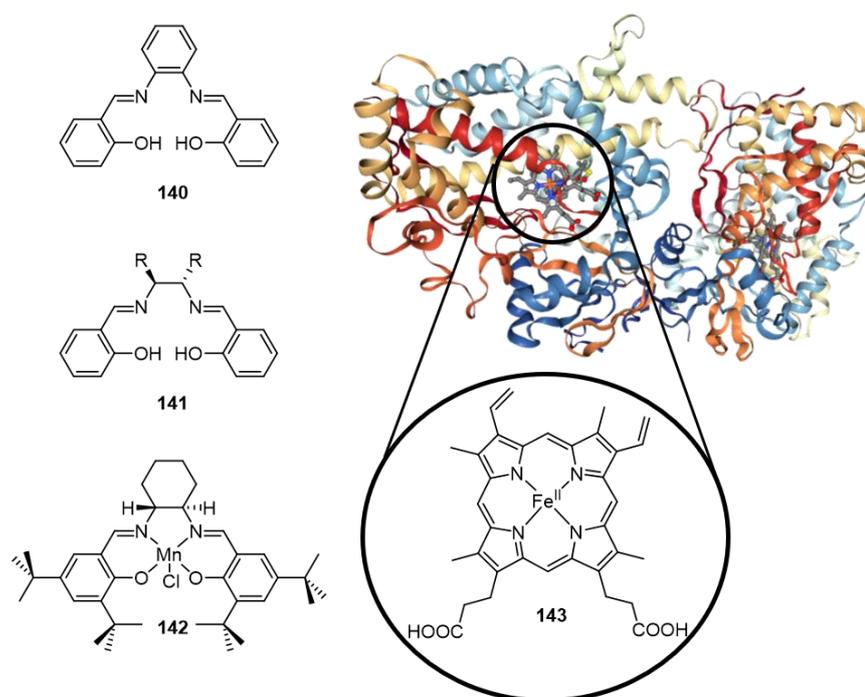
In den Scholl-Reaktionen der so erhaltenen 1,2-Terphenylsubstrate zeigte sich, dass die in  $S_EAr$ -Reaktionen *ortho*- und *para*-dirigierenden +M-Halogenidsubstituenten in gleicher Weise wie die Methoxygruppen dazu in der Lage sind, den oxidativen Ringschluss auf der ihnen gegenüberliegenden Position des aromatischen Sechsrings zu forcieren. Somit konnten sowohl 3,6-dihalogenierte als auch 4,5-dihalogenierte Dimethoxytriphenylene dargestellt werden. Oxidative Cyclodehydrierungen solcher Systeme wurden bis zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht beschrieben.

Unter Verwendung des DDQ/Säure/DCM-Oxidationsmediums stellte sich heraus, dass die Wahl der Säure und somit die Acidität einen entscheidenden Einfluss auf den Erfolg der Reaktion hat: Elektronisch nicht zur Scholl-Reaktion prädestinierte 1,2-Terphenyle, wie die -I- und -M-Substituenten tragenden Verbindungen **110e** und **110i** cyclisierten unter Verwendung von Trifluormethansulfonsäure anstatt Methansulfonsäure großteilig zu den entsprechenden Triphenylenen. Hingegen konnten deren Regioisomere **110d** und **110h** mit vertauschten Positionen der jeweiligen Methoxy- und elektronenziehenden Gruppen unter keiner der gewählten Bedingungen cyclisiert werden. Die nahezu vollständige Rückgewinnung der Edukte bestätigt dabei die von King et al. formulierte These, dass die Cyclodehydrierung nicht *meta* zu aktivierenden Methoxygruppen bzw. *para* zu den deaktivierenden EWG-Substituenten stattfinden kann.<sup>[199b]</sup>

### 3.3 Triptycenbasierte hexanukleare Salphenkomplexe

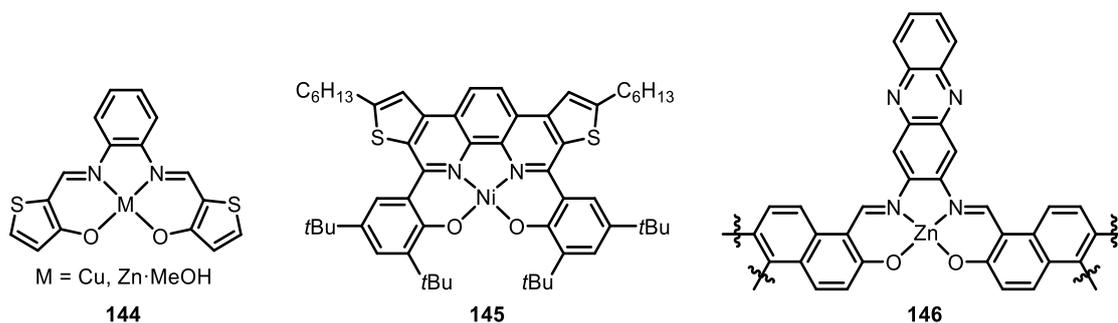
Salphene sind organische, quadratisch planare  $N_2O_2$ -Chelatliganden, deren Oxo- und Iminfunktionen – letztere werden auch als Schiffsche Basen bezeichnet – drei aromatische Phenylringe miteinander verbinden und gleichzeitig als starke  $\sigma$ -Donoren für Übergangsmetallzentren fungieren. Reagieren zwei Äquivalente Salicylaldehyd mit einem Äquivalent Phenylendiamin, so resultiert aus dieser doppelten Iminkondensation der Salphenligand **140** (Abbildung 51). Analog dazu wird nach Umsetzung von Ethylendiamin mit zwei Äquivalenten Salicylaldehyd das prominentere Salen<sup>[281]</sup> **141** erhalten, welches seit den 1990er Jahren durch seine Verwendung als chiraler, quadratisch-planarer Ligand in der nach Jacobsen<sup>[282]</sup> und Katsuki<sup>[283]</sup> benannten enantioselektiven Epoxidierungsreaktion *Z*-substituierter Olefine mittels Mangan(III)-Komplexen (z.B. **142**) Verwendung findet.

Das tetradentate Bindungsmotiv der Salen- und Salphenliganden erinnert stark an das Porphyringerüst **143** in Häm-basierten oxidierenden Enzymen und wurde inspiriert vom Sauerstofftransfermechanismus wie er beispielsweise im Fall des Enzyms Cytochrom P-450 angenommen wird.<sup>[284]</sup> Zuerst beschrieben wurde ein salenartiges Strukturmotiv jedoch im Jahr 1889 vom französischen Chemiker Alphonse Combes bei der Umsetzung von Aminen mit Ketonen in Gegenwart von Kupfer(II)-Salzen, wobei sich ein Ethylendiimin-verbrückter Kupfer(II)-acetylacetonatkomplex (Acacen) bildete.<sup>[285]</sup>



**Abbildung 51:** Salphen **140**, Salen **141** und Mangan(III)-Katalysatorvorläufer **142** der Jacobsen-Katsuki-Epoxidierung sowie ein Strukturausschnitt mit hervorgehobener Häm-Gruppe **143** aus Cytochrom P-450 2D6. Abbildung der Struktur-ID: 3QM4<sup>[286]</sup> der Proteindatenbank RCSB PDB ([www.rcsb.org](http://www.rcsb.org)), erstellt mit dem NGL viewer.<sup>[287]</sup>

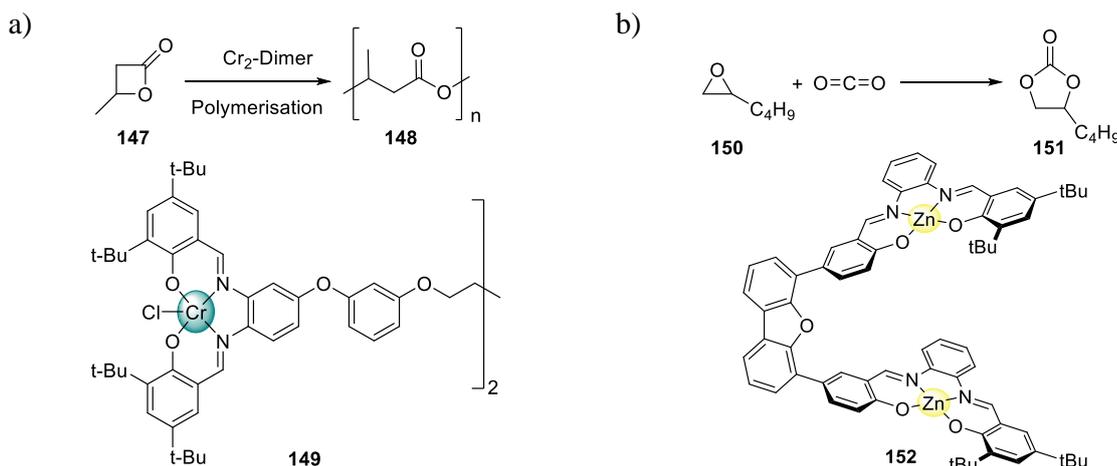
Salphenliganden müssen dabei nicht notwendigerweise auf ihre Grundform als iminverbrückte Triaryle reduziert sein:



**Abbildung 52:** Verschiedene Komplexe mit zentralem Salphen-Strukturmotiv.<sup>[288-290]</sup>

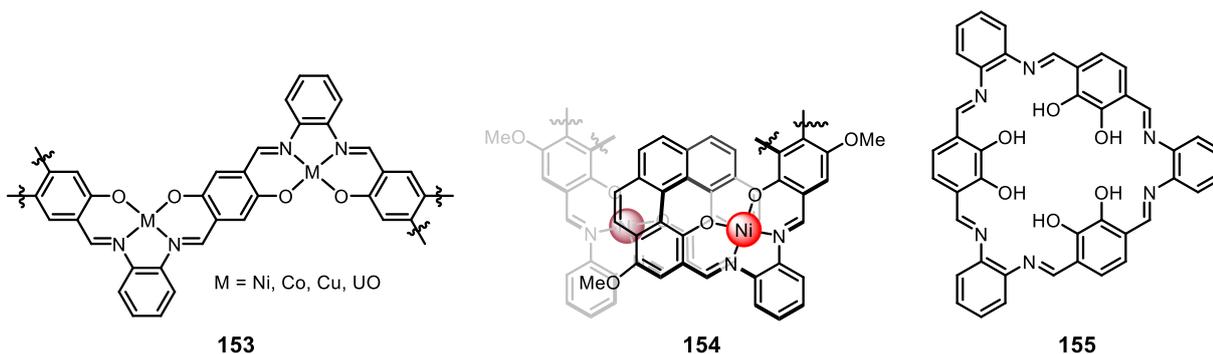
Thiophenbasierte Cu- und Zn-Salphenkomplexe, wie die Verbindungen **144** in Abbildung 52, konnten in hohen Ausbeuten aus dem via Iminkondensaten zugänglichen Liganden dargestellt werden und zeigten neben engen  $\pi$ - $\pi$ -Packungen im Festkörper auch hohe Lochmobilitäten auf Dünnschichten.<sup>[288]</sup> Aber auch starre Liganden mit ausgedehnten  $\pi$ -Flächen können effizient zweiwertige 3d-Metallionen koordinieren, wie beispielsweise der von Mastalerz et al. beschriebene Nickelsalphen-artige Komplex **145** mit Heteropicen-Rückgrat zeigt, welcher nach Metallkoordination in 83%-iger Ausbeute dargestellt werden konnte.<sup>[289]</sup> Nach Kondensation eines Phenacin-*ortho*-Diamins mit Naphthalinsalicylaldehyd in Gegenwart von Zn(II)-Salzen konnten Liu et al. ein eindimensionales Polymer **146** erhalten, welches ein hohes Maß an Kristallinität aufwies. Dies bewog die Autoren zu der Annahme, dass das ausgedehnte aromatische Phenacin-Rückgrat für die Packung der Polymerketten verantwortlich ist.<sup>[290]</sup>

Obwohl Salphenkomplexe per se aufgrund der fehlenden Chiralität nicht zum Einsatz in enantio- oder diastereoselektiven Umsetzungen geeignet sind und deshalb im Schatten der Salenkomplexe stehen, können sie aufgrund der freien Koordinationsstellen der komplexierten Metallionen in Katalysen eingesetzt werden, wie beispielsweise die durch das Cr(III)-Cr(III)-Dimer **149** (Schema 30a) katalysierte Ringöffnungspolymerisation (engl.: *ring opening polymerization*, kurz: ROP) von Lactonen zeigt.<sup>[291]</sup> Ein weiteres Anwendungsfeld, besonders im Fall von Zinksalphenkomplexen, ist die Synthese cyclischer Carbonate aus Epoxiden unter Fixierung von CO<sub>2</sub> (Schema 30b). Diese Katalysatorverbindungen, wie beispielsweise das Dibenzofuran-verbrückte Bis-Salphen<sup>[292]</sup> **152**, binden und aktivieren Kohlenstoffdioxid am Lewis-sauren Zink(II)-ion bei vergleichsweise niedrigen Drücken ( $p_{\text{CO}_2} < 10$  bar) in Gegenwart von quartären Ammoniumsalzen mit hohen Umsatz-Raten von bis zu 14800 h<sup>-1</sup>. Dabei bewirkt die cofaciale Orientierung der Zn-Salphen-Untereinheiten aufgrund günstiger Winkel und Bindungsabstände synergistische Effekte auf die Katalysatorreaktivität.



**Schema 30:** Ringöffnungspolymerisation (a) von  $\beta$ -Butyrolacton **147** sowie die Herstellung cyclischer Carbonate **151** (b) unter Verwendung der Metallsalphenkomplexe **149** und **152**.

Der Anwendungsfokus der rigiden, nahezu vollständig planaren Salpheneneinheiten liegt jedoch nicht nur im Bereich der Katalyse, sondern auch als strukturgebendes Motiv beim Aufbau eindimensionaler Oligo- bzw. polynuklearer Polymere, zweidimensionaler Makrozyklen, Schichtpolymere sowie dreidimensionaler Strukturen.<sup>[293]</sup>

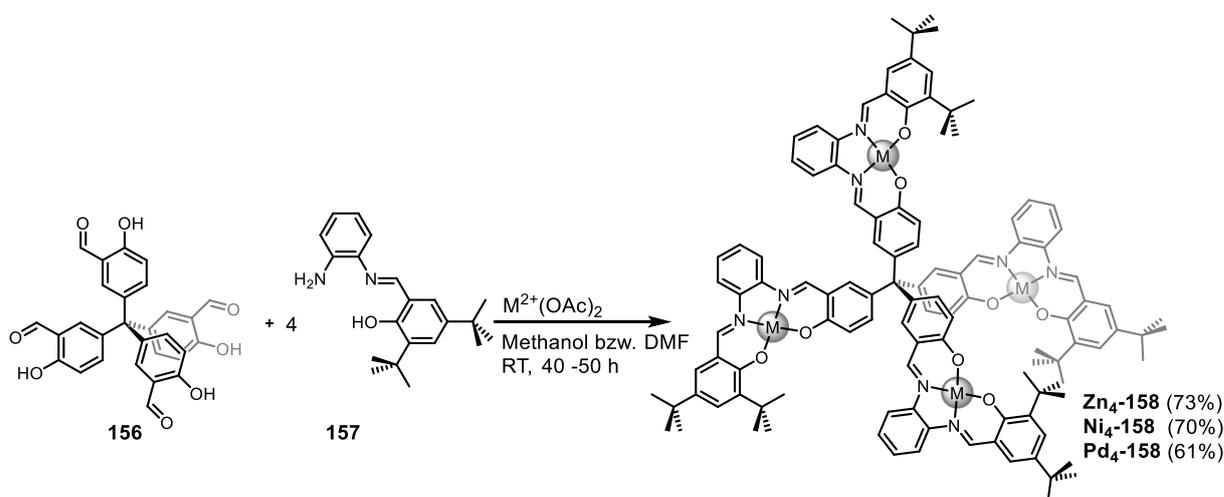


**Abbildung 53:** Strukturen des Polysalphen **154**,<sup>[294]</sup> Katz' helicalem Oligosalphen<sup>[295]</sup> **155** und dem [3+3]-Makrozyklus<sup>[296]</sup> **156** von Nabeshima.

Im Gegensatz zu den polymerisierten linearen 1D-Salphennetzwerken<sup>[297]</sup>, wie beispielsweise das von Manecke et al. beschriebene Polysalphen<sup>[294]</sup> **153** oder Katz' helicalem Oligosalphen **154** (Abbildung 53),<sup>[295]</sup> stellen der Makrozyklus von Nabeshima<sup>[296]</sup> **155** sowie das analoge, von MacLachlan et al. beschriebene [6+6]-Hexasalphen,<sup>[298]</sup> interessante zweidimensionale Struktur-motive dar. Diese wurden unter Anwendung des Prinzips der dynamisch kovalenten Chemie (DCC) als metallfreie Liganden synthetisiert.<sup>[102b, 154b, 154c, 299]</sup>

Übertragen auf die dritte Raumdimension ergeben sich im Bereich der makromolekularen und Polymerchemie viele Einsatzmöglichkeiten für das Salphen-Strukturmotiv. In dreidimensionalen Polymeren können Salphenmotive nicht nur als katalytisch aktive Linker in MOF-Netzwerken eingesetzt werden,<sup>[300]</sup> sondern auch strukturgebend in einer Vielzahl von organischen Polymeren vorliegen.<sup>[293a]</sup> Auch diskrete molekulare poröse Komplexe, wie das bereits in Kapitel 1.4.3 vorgestellte trinukleare Triptycensalphen **66** und analoge Triptycenenkomplexe von

MacLachlan et al.,<sup>[166]</sup> basieren auf dem Salphen-Strukturmotiv. Tetraedrisch angeordnete Salphen-einheiten finden sich in den 2011 von Mastalerz und Oppel beschriebenen formstabilen Tetraphenylmethankomplexen **M<sub>4</sub>-158**,<sup>[301]</sup> die im Gegensatz zu den triptycenbasierten Salphenkomplexen jedoch aufgrund ihrer nur geringfügigen Porosität nicht als OMIM-Verbindungen kategorisiert werden können.<sup>[302]</sup> Diese M<sub>4</sub>-Komplexe wurden in Eintopfreaktionen von Tetraphenylmethansalicylaldehyd **156** mit einem Halbimin **157**,<sup>[303]</sup> welches zuvor aus äquimolar umgesetztem *ortho*-Phenylendiamin und 3,5-Di-(*tert*-butyl)salicylaldehyd dargestellt worden war, und dem entsprechenden Zn-, Ni- oder Pd-Acetat (Schema 31) in Ausbeuten zwischen 61% und 73% erhalten. Als Lösungsmittel dienen je nach Metallion Methanol (Zn) oder Dimethylformamid (Ni, Pd).

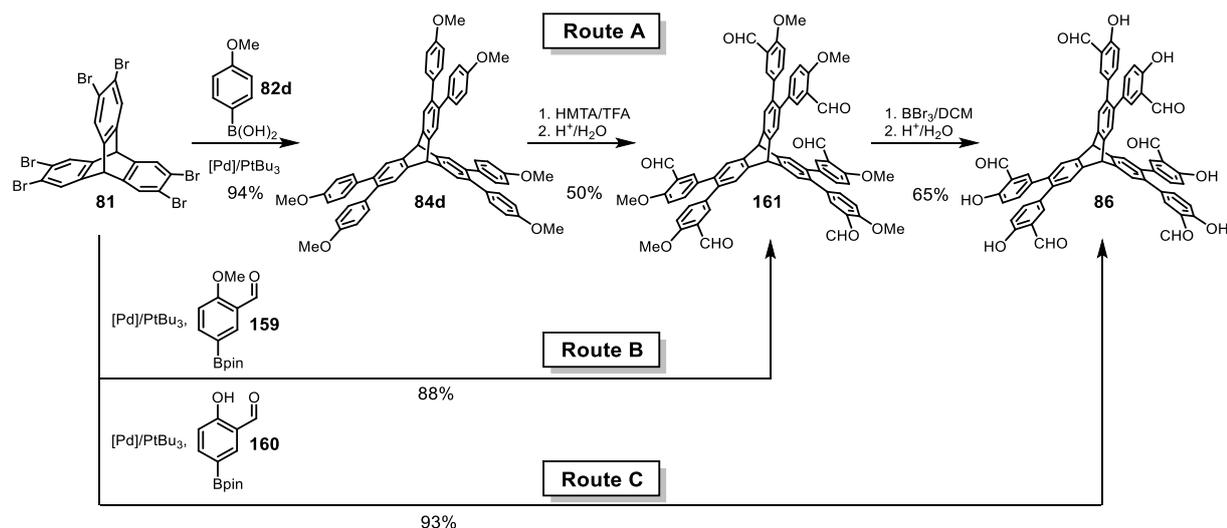


**Schema 31:** Synthese der tetraphenylmethanbasierten Salphenkomplexe **M<sub>4</sub>-158** nach Mastalerz et al.<sup>[301]</sup>

Die Synthese und Charakterisierung flexibler hexanuklearer Metallsalphenkomplexe in Anlehnung an die oben aufgeführten Arbeiten von Mastalerz et al. stand am Anfang der Experimente zu Salphen-organischen Verbindungen in dieser Dissertation.

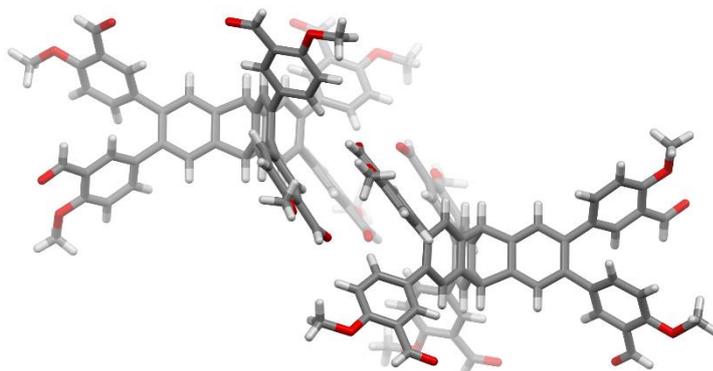
### 3.3.1 Synthese der Salicylaldehyd-Präkursoren

Die Darstellung des Triptycenhexasalicylaldehyds **86** wurde zunächst analog zur Synthese des Tetrakisalicylaldehyd **156** von Mastalerz et al. durchgeführt (Schema 32, Route A).<sup>[301]</sup> Hexabromtriptycenen **81**, das auch als Edukt zur Synthese von ähnlichen Strukturen mit hexanuklearen Metallkomplexen beschrieben wird,<sup>[304]</sup> wurde in einer Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion mit Anisylboronsäure **82d** zum Hexaanisyltriptycenen **84d** in einer Ausbeute von 94% umgesetzt.



**Schema 32:** Vergleich der Syntheserouten zum Precursormolekül **86**.

Anschließend wurden die Aldehydgruppen mittels sechsfacher Duff-Formylierung unter Verwendung von Urotropin (Hexamethyltetraamin, kurz: HMTA) in Trifluoressigsäure (kurz: TFA) eingeführt.<sup>[305]</sup> Der resultierende sechsfach methylierte Salicylaldehyd **161** konnte aus heißem Chloroform/*n*-Hexan kristallisiert werden.



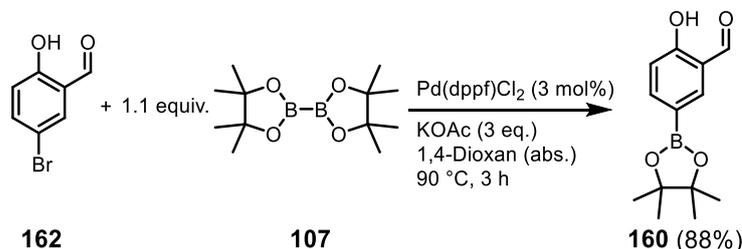
**Abbildung 54:** Darstellung der Festkörperstruktur (Elementarzelle) des methylierten Hexasalicylaldehyds **161** als Stabmodell. Farbgebung: Kohlenstoff: grau; Wasserstoff: weiß; Sauerstoff: rot.

In den Kristallen definieren jeweils zwei Moleküle die Elementarzelle mit der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Abbildung 54). Dabei sind die jeweiligen Salicylaldehydeinheiten um ca.  $42^\circ$  verdreht zum Triptycenkern angeordnet. Ausgehend von den jeweiligen Methoxygruppen beschreibt das Molekül ein fast ideales trigonales Prisma mit Kantenlängen von ungefähr  $14 \text{ \AA} \times 8 \text{ \AA}$ . Diese Anordnung lässt sich auch in Festkörperstrukturen der hexanuklearen Salphenkomplexe **M<sub>6</sub>-87** finden (siehe 3.3.2, Abbildung 63).

Nach sechsfacher Duff-Formylierung wurden die Methoxygruppen mittels  $\text{BBr}_3$  entschützt. Diese anfangs verwendete Strategie sowie die Syntheseroute **B** in Schema 32, eine Sequenz aus Kreuzkupplung des 3-Formyl-4-methoxyphenylboronsäureesters **159** an **81** mit anschließender  $\text{BBr}_3$ -Entschützung, lieferten das gewünschte Produkt in Gesamtausbeuten von 31% bzw. 57% über

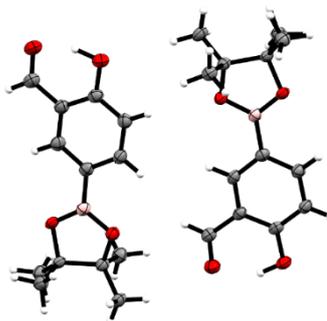
alle Stufen. Es stellte sich heraus, dass der beiden Sequenzen gemeinsame Schritt der  $BBr_3$ -Entschützung für die vergleichsweise geringe Ausbeute verantwortlich ist.

Dieses Problem konnte durch eine einstufige Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion von Hexabromtriptycen **81** mit dem Salicylaldehydboronsäureester **160** gelöst werden (Route C).<sup>[211b]</sup>



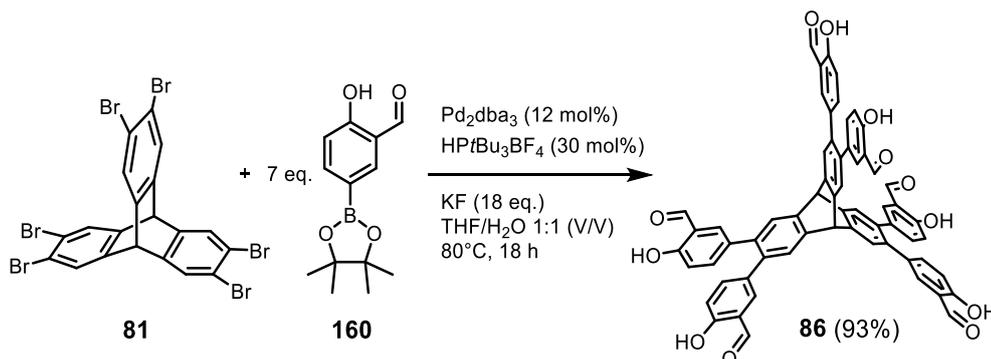
**Schema 33:** Synthese des Boronsäurepinakolesters **161** durch Miyaura-Borylierung des Bromsalicylaldehyds **162**.<sup>[267]</sup>

Der Boronsäureester **160** wurde seinerseits im Gramm-Maßstab mittels Pd-katalysierter Miyaura-Borylierung aus 5-Bromsalicylaldehyd **162** und Bispinacolatodiboran **107** synthetisiert (Schema 33).<sup>[267]</sup> Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wurde das Produkt aus heißem *n*-Hexan umkristallisiert um verbliebene Pinakolrückstände zu entfernen. Dabei kristallisiert **160**, wie auch der methylierte Hexaaldehyd **161**, im triklinen Kristallsystem der Raumgruppe  $P\bar{1}$ , jedoch mit jeweils  $2 \times 2$  voneinander unabhängigen Molekülen pro Elementarzelle (Abbildung 55).



**Abbildung 55:** ORTEP<sup>[306]</sup>-Darstellung von Verbindung **161**. Zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle. Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide: 50%. Farbgebung: Dunkelgrau: Kohlenstoff; weiß: Wasserstoff; rot: Sauerstoff; rosa: Bor.

Die Reaktion von Hexabromtriptycen **82** mit sieben Äquivalenten Boronsäureester **160** unter Verwendung von 18 Äquivalenten Kaliumfluorid in einem 1:1-Gemisch (V/V) aus THF und Wasser sowie dem Katalysatorsystem  $Pd_2(dba)_3/HP(tBu)_3BF_4$  lieferte Hexasalicylaldehyd **86** bei Durchführung im 500-mg-Maßstab in einer Ausbeute von bis zu 93% (Schema 34).



**Schema 34:** Einstufige Synthese des Triptycenhexasalicylaldehyds **86** mittels Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung.<sup>[211b]</sup>

Das Produkt konnte dabei nach einfacher Aufreinigung mittels einer Filtriersäule und anschließender Präzipitation aus heißem Chloroform mit Methanol in analysenreiner Qualität erhalten werden.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **86** zeigt den zu erwartenden Signalsatz (Abbildung 56). Neben den Singulettsignalen der Protonen der Hydroxy-, Formyl- und Brückenkopfpositionen bei  $\delta = 10.94$  (6H),  $9.74$  (6H) und  $5.71$  ppm (2H) können die weiteren Resonanzen den aromatischen Protonen  $\text{H}^a$  ( $\delta = 7.57$  ppm, s, 6H),  $\text{H}^b$  ( $\delta = 7.32$  ppm, d, 6H),  $\text{H}^c$  ( $\delta = 7.19$  ppm, dd, 6H) und  $\text{H}^d$  ( $\delta = 6.84$  ppm, d, 6H) zugeordnet werden.

Das entsprechende Spektrum der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen mit den prägnantesten Signalen der Carbonyl- und der OH-tragenden Kohlenstoffatome bei  $\delta = 196.3$  bzw.  $160.7$  ppm sowie des Brückenkopf-C-Atoms bei  $\delta = 53.1$  ppm belegen die Reinheit des Produkts (bezogen auf kohlenstoffhaltige Verbindungen). Hochaufgelöste MALDI-massenspektrometrische Daten bestätigen den Strukturvorschlag anhand des Molekülionensignals  $[\text{M}]^+$  von **86** bei  $m/z = 974.2340$  (berechnet:  $m/z = 974.2358$ ).

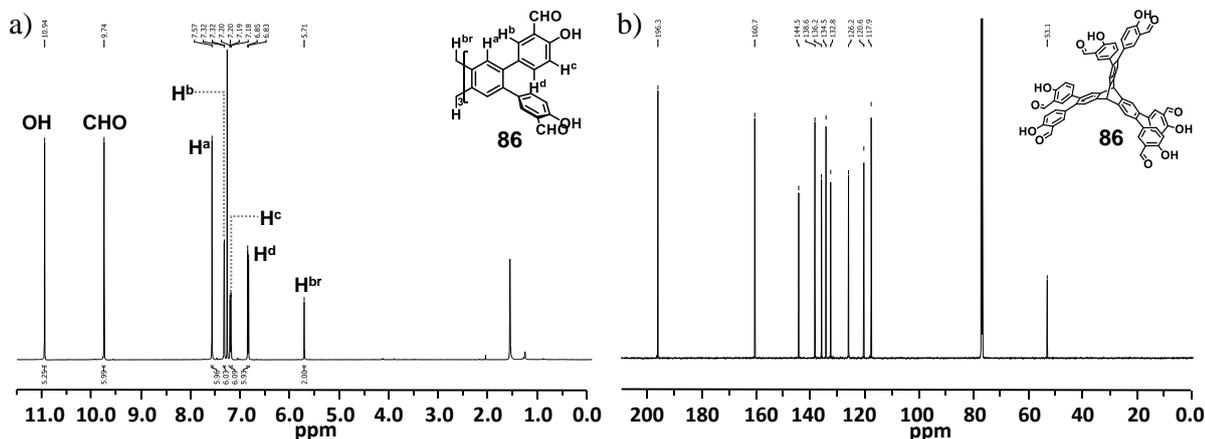


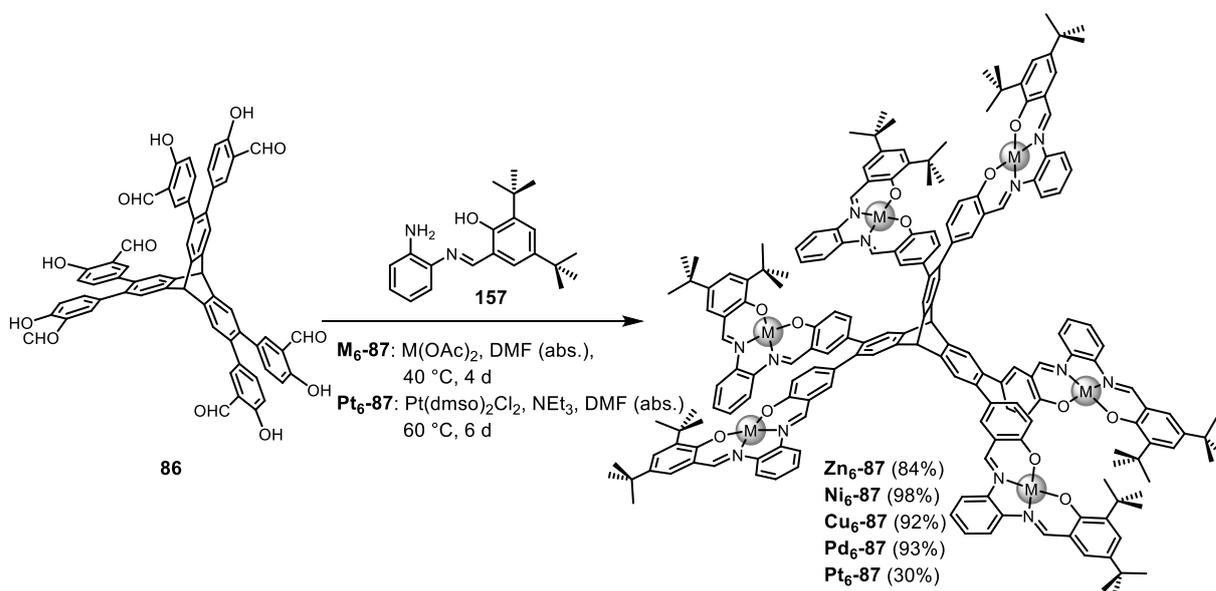
Abbildung 56: a)  $^1\text{H}$ - (600 MHz) sowie b)  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (rechts; 151 MHz) von **86** in  $\text{CDCl}_3$ .

Durch die Entwicklung dieser Methodik konnte die Synthese des zentralen Salicylaldehydbausteins **86** für die im Folgenden diskutierten Salphenkomplex- und MaSOF-Verbindungen von ursprünglich drei Stufen auf eine reduziert und gleichzeitig die Ausbeute auf 93% erhöht werden. Zudem ließ sich der Präkursor **86** bei hoher Reinheit wesentlich effizienter isolieren.

### 3.3.2 Hexanukleare Salphenkomplexe der Metalle Zn, Ni, Cu, Pd und Pt

Als Arbeitsgrundlage zur Synthese der hexanuklearen Salphenkomplexe der Metalle Zn, Ni, Cu und Pd (**M<sub>6</sub>-87**) wurden die Eintopfsynthesen tetranuklearer Tetraphenylmethan-basierter Salphenkomplexe **M<sub>4</sub>-158** von Mastalerz et al. herangezogen und substratspezifisch modifiziert.<sup>[301]</sup> Dazu wurden Triptycenhexasalicylaldehyd **86**, Halbimin **157** und die entsprechenden Metallacetate bei  $40\text{ }^\circ\text{C}$  in trockenem DMF umgesetzt (Schema 35). Durch die Anwesenheit der Lewis-sauren Metallionen neben dem Salicylaldehyd- **86** und Amins substrat **157** können Präorganisations- oder

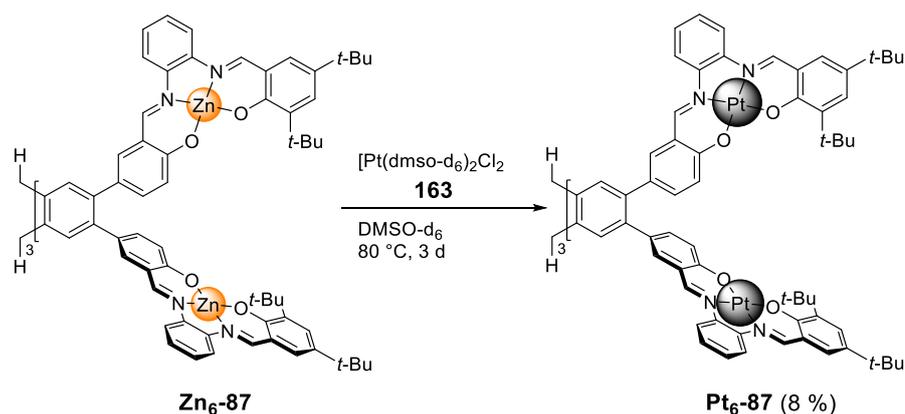
Templateeffekte zum Tragen kommen, welche die Bildung der Salphen-, „Taschen“ begünstigen.<sup>[171, 307]</sup> Auf diese Weise konnten die hexanuklearen triptycenbasierten Salphenkomplexe nach fortlaufenden Optimierungen im Synthese- und Aufreinigungsprozess als intensiv farbige Produkte in Ausbeuten von 84-98% (Schema 35) synthetisiert werden. Zuvor konnten die Salphenkomplexe **M<sub>6</sub>-87** der Metalle Ni, Cu, Pd und Pt mittels Normalphasen-Säulenchromatographie aufgereinigt werden, was eine bemerkenswerte Eigenschaft dieser Verbindungen ist. Dies war hingegen mit **Zn<sub>6</sub>-87** aufgrund des säurelabilen Charakters<sup>[308]</sup> der Zinksalphenuntereinheiten nicht möglich. Zudem löste sich **Zn<sub>6</sub>-87** nur äußerst schlecht in unpolaren oder halogenierten Lösungsmitteln, dafür jedoch hervorragend in DMF, DMSO und aliphatischen Alkoholen. Somit konnte **Zn<sub>6</sub>-87** mittels Präzipitation und Waschen mit Methanol sowie *n*-Pentan in elementaranalysenreiner Qualität dargestellt werden.



**Schema 35:** Synthesen hexanuklearer Salphenkomplexe **M<sub>6</sub>-87** mittels sechsfacher Schiff'scher Basenkondensation.

Lediglich die Synthese des korrespondierenden Platinkomplexes **Pt<sub>6</sub>-87** erforderte veränderte Reaktionsparameter: Neben einem Basenzusatz zum Reaktionsgemisch, im konkreten Fall Triethylamin, sowie leicht erhöhter Reaktionstemperatur und längere Reaktionszeit, bestand auch die Notwendigkeit einer zu den Metallacetaten alternativen Pt<sup>2+</sup>-Quelle. Der Grund hierfür ist, dass Pt(II)-acetat kommerziell nicht verfügbar ist, was den aufwendigen, teils explosionsgefährlichen Synthesen und deren nicht reproduzierbaren Ausbeuten geschuldet ist.<sup>[309]</sup> Bei Reaktionen ausgehend von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, in welchen weniger basische Chloridionen freigesetzt werden, wurde Triethylamin zum DMF-Reaktionsmedium zugesetzt um entweder die phenolischen OH-Gruppen zu deprotonieren und somit die Oxo-Koordination des Metalls zu ermöglichen oder das bei diesem Prozess freigesetzte HCl aus dem Reaktionsgemisch abzufangen. Auch Mastalerz et al. stellten bei der Synthese von käfigbasierten MaSOF-Materialien fest, dass bei der Salphen-Komplexierung in Gegenwart von Chloridionen bzw. Hydrochloriden ein Basenzusatz notwendig ist.<sup>[250c]</sup> Während

die Reaktion ausgehend von  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  im DMF-Medium auch bei Zusatz von Triethylamin keine Produktbildung erkennen ließ und auch die Transmetallierung<sup>[310]</sup> des hexanuklearen Zink-Komplexes mit ebendiesem in DMSO trotz charakteristischem Farbumschlag von gelb nach kirschrot nicht zum gewünschten Produkt führte, konnte der hexanukleare Platinkomplex **Pt<sub>6</sub>-87** erstmals nach Metallaustausch von **Zn<sub>6</sub>-87** durch  $\text{Pt}(\text{dms})\text{Cl}_2$  **163** synthetisiert werden (Schema 36). Letzteres wurde zuvor aus  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  mit DMSO in  $\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert.<sup>[311]</sup> Dabei wurde die von Kleij et al. beschriebene Transmetallierung von Zinksalphenkomplexen<sup>[310, 312]</sup> mit dem voluminöseren Zentralmetallion  $\text{Pd}^{2+}$  (86 pm versus 74 pm bei  $\text{Zn}^{2+}$ )<sup>[313]</sup> modifiziert und unter Verwendung von  $\text{Pt}(\text{dms})\text{Cl}_2$  ( $\text{Pt}^{2+}$ : 80 pm)<sup>[313]</sup> auf das hexanukleare **Zn<sub>6</sub>-87** angewendet. Nach dreitägiger Reaktion bei 80 °C, anschließender Fällung aus der Mutterlauge und säulenchromatographischer Aufreinigung wurde der kirschrote Feststoff in einer Ausbeute von 8 % isoliert. Im Nachgang konnte **Pt<sub>6</sub>-87** unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse, ähnlich zu den analogen Salphenkomplexen **M<sub>6</sub>-87**, in einer Eintopfreaktion mit 30%-iger Ausbeute nach Fällung und Säulenchromatographie erhalten werden.



**Schema 36:** Transmetallierung des Zinkkomplexes **Zn<sub>6</sub>-87** zum hexanuklearen Platinsalphen **Pt<sub>6</sub>-87**.

Mit Ausnahme des paramagnetischen Kupfer(II)-Salphens **Cu<sub>6</sub>-87** mit  $3d^9$ -Elektronenkonfiguration wurden die Salphenkomplexe zunächst mittels NMR-Analytik untersucht (Abbildung 57). Es stellte sich heraus, dass Spektren, die aus chlorierten Lösungsmitteln, wie  $\text{DCM-d}_2$ ,  $\text{CDCl}_3$  oder 1,1,2,2-Tetrachlorethan- $\text{d}_2$  aufgenommen wurden trotz gutem Lösungsvermögen für **Ni<sub>6</sub>-**, **Pd<sub>6</sub>-** und **Pt<sub>6</sub>-87** keine Aufschlüsse über die Produktstruktur lieferten, da nur sehr breite Signale detektiert wurden. Möglicherweise bildeten sich in diesen Lösungsmitteln Aggregate, die eine höhere Auflösung der Spektren verhinderten. Der Vergleich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **Zn<sub>6</sub>-87** in  $\text{DMSO-d}_6$  mit dem des Salicylaldehydsubstrats **86** in Abbildung 57 zeigt anhand der Iminprotonensignale im Tieffeldbereich bei  $\delta(\text{H}^{\text{im}}) = 8.96$  bzw. 8.70 ppm (jeweils 6H), bei gleichzeitigem Verlust der Hydroxy- und Aldehydprotonen des Edukts, die Umsetzung zum Salphen an. Bei chemischen Verschiebungen von  $\delta = 7.87\text{-}7.82$  ppm und  $\delta = 7.34\text{-}7.31$  ppm werden die Protonen der Phenylendiamin-Untereinheit als Multiplettsignale mit Integralwerten von jeweils 12 sichtbar.

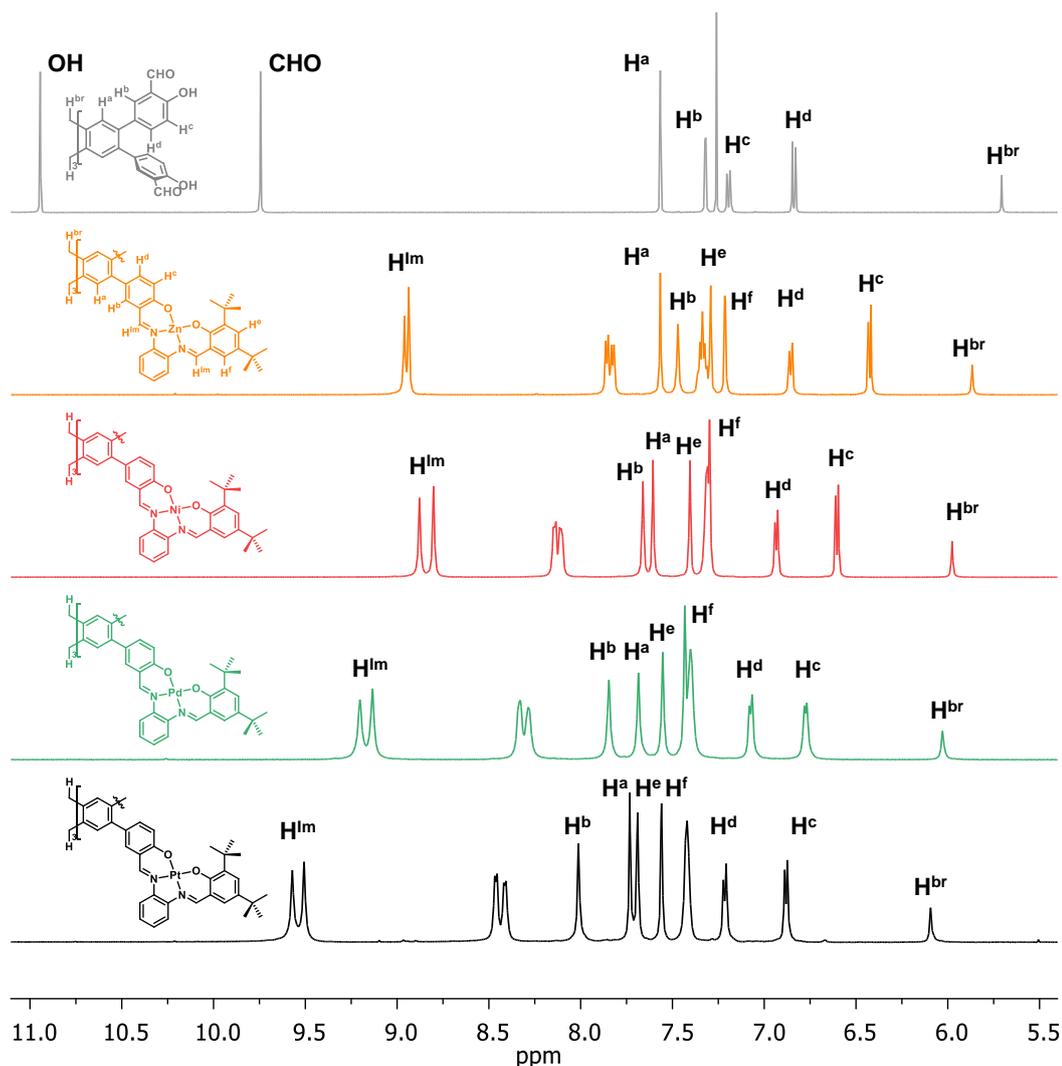
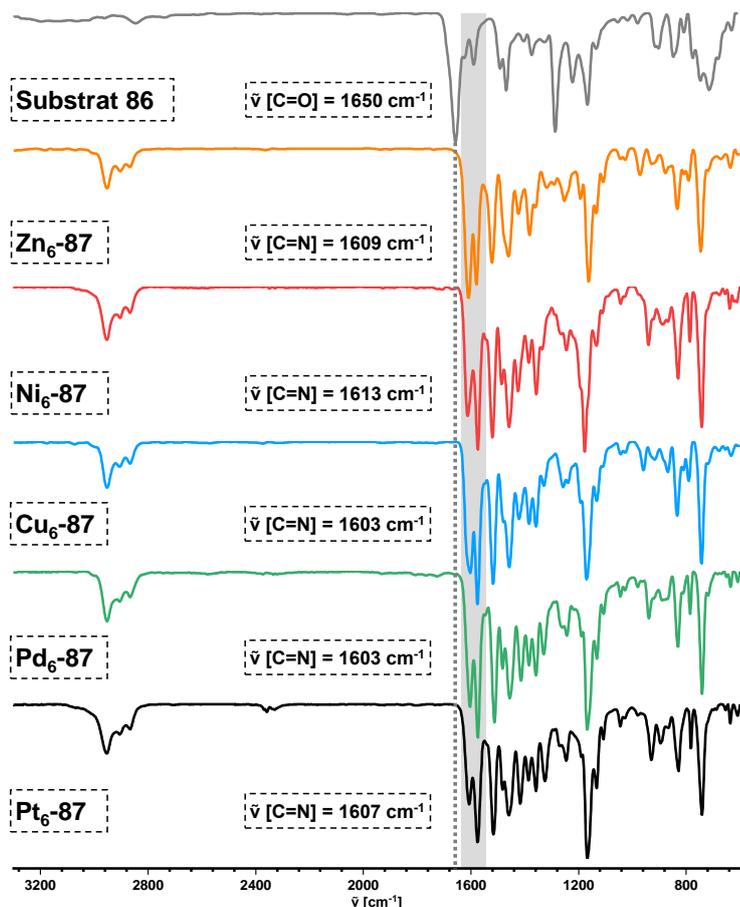


Abbildung 57:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (600 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) der  $\text{Zn}_6$ -,  $\text{Ni}_6$ -,  $\text{Pd}_6$ - und  $\text{Pt}_6$ -**87** sowie dem Substrat **86** ( $\text{CDCl}_3$ ).

Die H-Atome der Di-*tert*-butylsalicylaldehyd-Untereinheit  $\text{H}^i$  und  $\text{H}^j$  verursachen fein aufgespaltete Dublettsignale bei  $\delta = 7.21$  bzw.  $7.29$  ppm. Neben den Singulettsignalen der Protonen  $\text{H}^a$  am Triptycenkern bei  $\delta = 7.57$  ppm, der Brückenkopfprotonen  $\text{H}^{\text{br}}$  bei  $\delta = 5.87$  ppm und denen der *tert*-Butylgruppen bei  $\delta = 1.43$  und  $1.27$  ppm vervollständigen die Dublettsignale der Triptycensalicylaldehyd-Einheit  $\text{H}^{\text{c/d}}$  bei  $\delta = 6.85$  und  $6.43$  ppm, sowie das Singulettsignal von  $\text{H}^b$  bei  $\delta = 7.47$  ppm das Spektrum von  $\text{Zn}_6$ -**87**. Generell lässt sich auch anhand der Spektren der weiteren Komplexe erkennen, dass alle Salicylaldehyd-Untereinheiten des Edukts zu Salphenkomplexen transformiert wurden. Der in Abbildung 57 erkennbare Trend, dass die Signalsätze ausgehend von  $\text{Zn}_6$ -**87** nach  $\text{Pt}_6$ -**87** weiter ins Tieffeld verschoben werden, verdeutlicht den Einfluss der Metallzentren mit ihren entsprechend der Stellung im Periodensystem unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften und der Orbitalüberlappung der jeweiligen Koordinationsbindungen auf die Elektronendichte der Liganden. Dies zeigt sich auch anhand der infrarotspektroskopischen Daten (Abbildung 58).

Eine wichtige Sonde, um die Vollständigkeit der Reaktion zu überprüfen, und im Fall der unlöslichen MaSOF-Polymere eine der wenigen Methoden, um qualitative Aussagen über den Umsatz

des Aldehyds substrats zu machen, stellt die C=N-Streckschwingungsbande der Iminbindungen in den Metallsalphenkomplexen dar. Die dazu korrespondierende Bande der Carbonyl- C=O-Streckschwingung liegt im Fall des

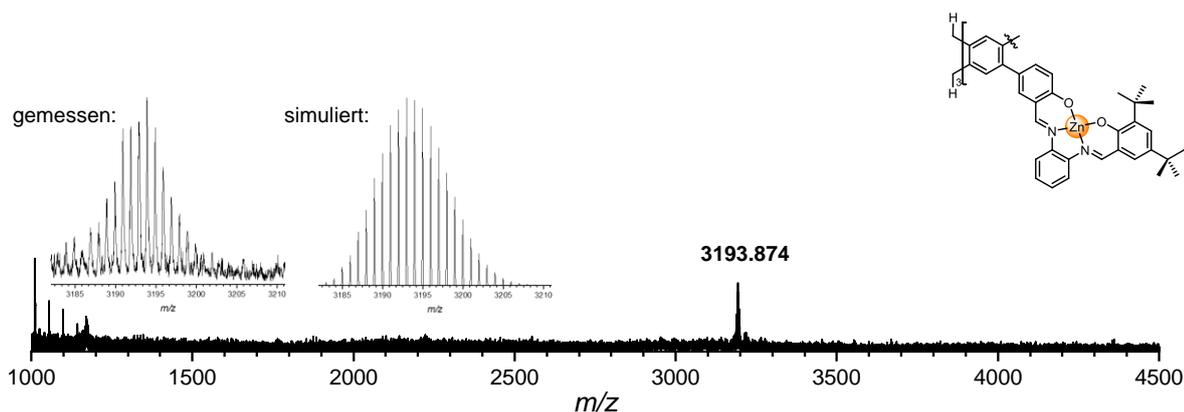


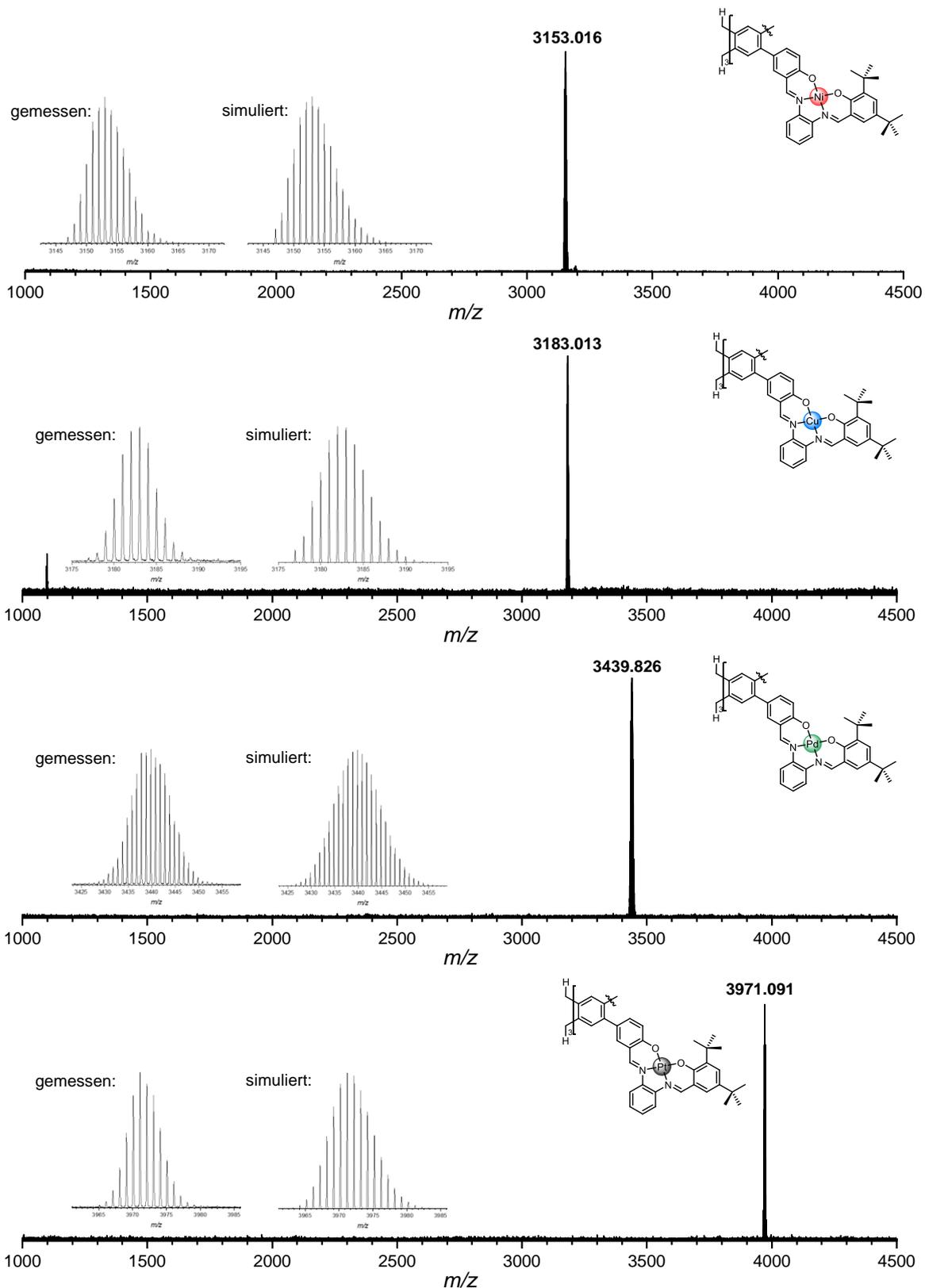
**Abbildung 58:** Vergleich der ATR-Infrarotspektren der  $M_6$ -87-Salphene und des dazugehörigen Substrats **86**.

tritypcenbasierten Hexasalicylaldehyds **86** bei  $\tilde{\nu}_{C=O} = 1650 \text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 58). Während die C=N-Valenzschwingung von **Ni**-**87** mit  $\tilde{\nu}_{C=N} = 1613 \text{ cm}^{-1}$  die stärkste Iminbindung in der Reihe der untersuchten Metallkomplexe aufzeigt, ist sie bei **Cu**- und **Pd**-**87**  $\Delta\tilde{\nu} = 10 \text{ cm}^{-1}$  etwas schwächer ausgeprägt, woraus ein stärkerer Elektronenzug des Cu- bzw. Pd-Zentralmetallions und folglich eine stärkere dativ Bindung abgeleitet werden kann. Die Banden der entsprechenden Iminbindungen von **Zn**-**87** und **Pt**-**87** liegen jeweils bei  $\tilde{\nu}_{C=N} = 1609$  bzw.  $1607 \text{ cm}^{-1}$ .

Besonders im Fall des paramagnetischen Kupfersalphens **Cu**-**87** gibt das IR-Spektrum wichtige Hinweise zur Vollständigkeit der Reaktion.

Untersuchungen mittels MALDI-TOF-MS bestätigten die Bildung der hexanuklearen Salphenkomplexe  $M_6$ -**87**. Die in Abbildung 59 dargestellten Massenspektren zeigen im Bereich von  $m/z = 1000$ – $4500$  bis auf wenige nicht zuordenbare Signale ausschließlich die Molekülionensignale der Salphenkomplexe bei  $m/z = 3193.874$  (**Zn**-**87**),  $3153.016$  (**Ni**-**87**),  $3183.013$  (**Cu**-**87**) sowie  $3439.826$  (**Pd**-**87**).

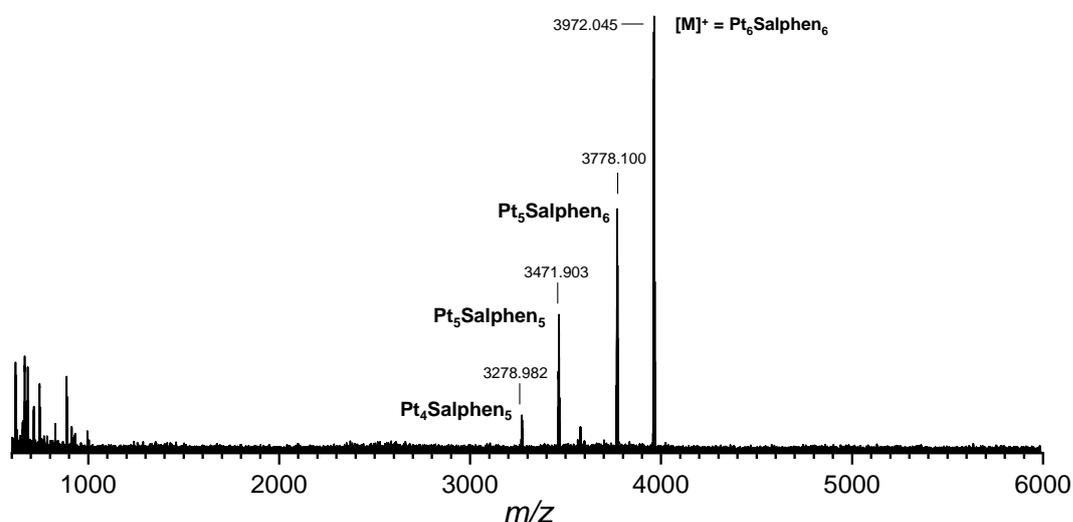




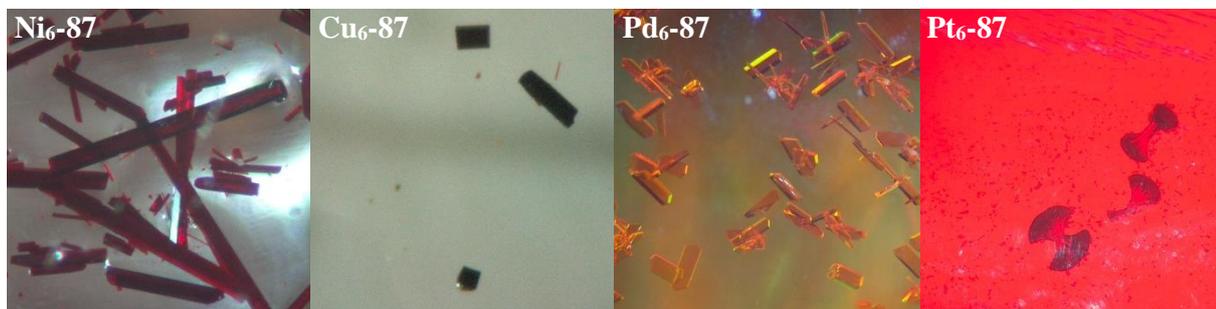
**Abbildung 59:** MALDI-TOF-Massenspektren der Salphenkomplexe **M<sub>6-87</sub>** inklusive der gemessenen und simulierten Isotopenmuster.

Das Massenspektrum von **Pt<sub>6-87</sub>** zeigt nach säulenchromatographischer Aufreinigung des Produkts nur das Molekülionensignal  $[M]^+$  von  $m/z = 3971.091$  mit dem entsprechenden Isotopenmuster. Hingegen zeigen die massenspektrometrischen Daten bei einer Reaktionsführung ohne

Basenzugabe und sonst identischen Reaktionsbedingungen sowie Reinigungsprozeduren Signale, die sowohl dem hexanuklearen Pt-Komplex **Pt<sub>6</sub>-87** als auch fünffach und vierfach platinkoordinierten Triptycenhexas- und Pentakis-Salphenkomplexen zugeordnet werden können (Abbildung 60).



**Abbildung 60:** MALDI-TOF-Massenspektrum des Pt-Salphen-Produktgemischs nach Synthese aus DMF ohne NEt<sub>3</sub>-Zugabe. Der endgültige Beweis für die postulierten Strukturen konnte mithilfe Einkristall-röntgenspektroskopischer Analysen von **Ni<sub>6</sub>-**, **Cu<sub>6</sub>-** und **Pd<sub>6</sub>-87** erbracht werden. Zuvor gelang es, stäbchen-, plättchen- oder fächerförmige Kristalle durch langsame Diffusion von Wasserdampf in gesättigte DMSO-Lösungen von **Ni<sub>6</sub>-**, **Cu<sub>6</sub>-**, **Pd<sub>6</sub>-** und **Pt<sub>6</sub>-87** zu erhalten (Abbildung 61), wobei die Qualität der fächerförmigen Pt-Hexasalphenkristalle nicht ausreichend zur Röntgenstrukturanalyse war.

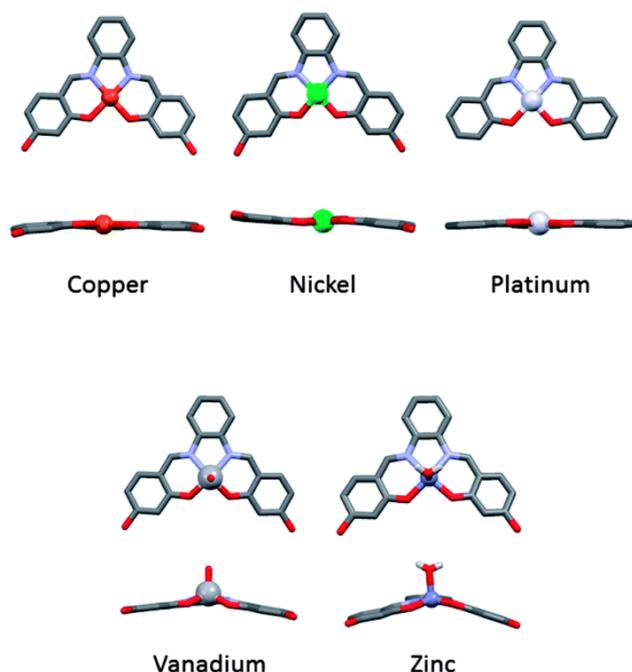


**Abbildung 61:** Lichtmikroskopische Aufnahmen aus DMSO-Lösungen der Komplexe **Ni<sub>6</sub>-**, **Cu<sub>6</sub>-**, **Pd<sub>6</sub>-** und **Pt<sub>6</sub>-87**.

Während die Festkörperstruktur des Cu-Salphens **Cu<sub>6</sub>-87** aufgrund unzureichender Auflösung nur als Konstitutionsbeweis herangezogen werden konnte und weitergehende Aussagen nur unter Vorbehalt gemacht werden können, lieferten die Röntgenstrukturanalysen von **Ni<sub>6</sub>-** und **Pd<sub>6</sub>-87** detaillierte Informationen über die Anordnung der jeweils sechs Salphen-Untereinheiten in Verbindung mit dem Triptycengerüst. Die Geometrie der metallierten Salphenkomplexe ist größtenteils definiert durch ihre Metallzentren (Abbildung 62).<sup>[314]</sup>

Wie Vilar et al. zusammenfassen,<sup>[314]</sup> zeigen sich in den Festkörperstrukturen verschiedener mononuklearer Salphenkomplexe metallabhängige Koordinationsgeometrien. Im Fall von Nickel(II),<sup>[315]</sup> Kupfer(II)<sup>[316]</sup> und Platin(II)<sup>[317]</sup> koordiniert der Salphenligand die jeweiligen Metall-

zentren quadratisch planar, nur mit leichten Torsionswinkeln aus der Ligandenebene. Die ebenfalls

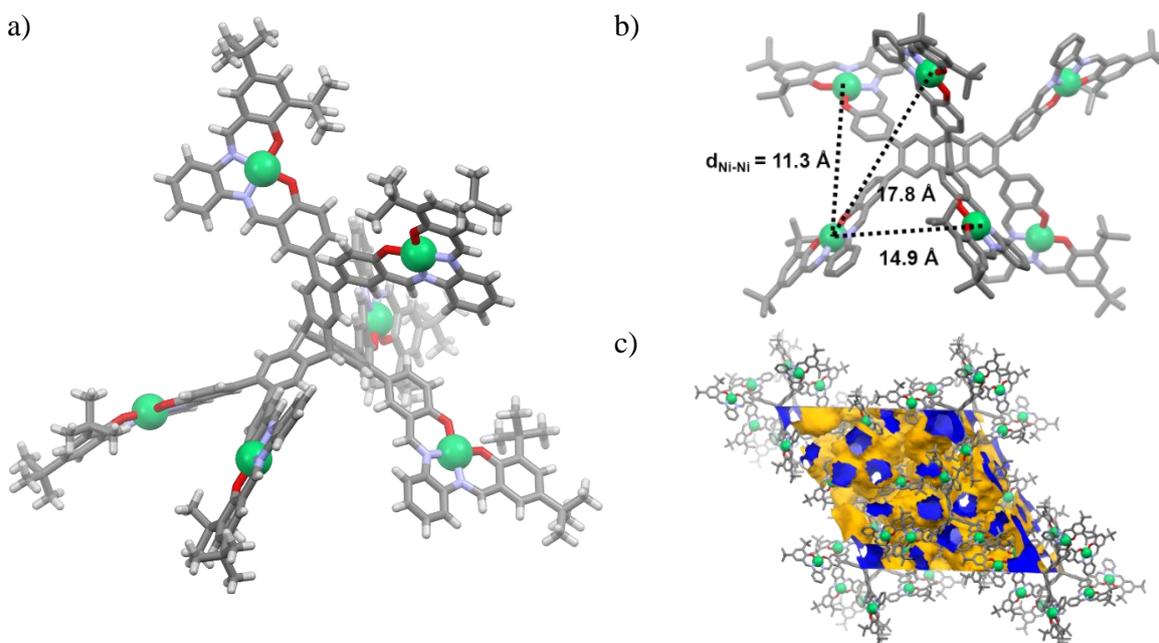


**Abbildung 62:** Auf- und Seitenansicht verschiedener Salphenkomplexe als Stabmodelle. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Abbildung entnommen aus Ref.<sup>[314]</sup> mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry, © 2019.

Elementarzelle. Pro asymmetrischer Einheit von **Ni<sub>6</sub>-87**, die ebenso wie bei **Cu<sub>6</sub>-87** aus beiden enantiomeren Formen des jeweils *D*<sub>3</sub>-symmetrischen Komplexes besteht, befinden sich sechs Moleküle DMSO im Kristallgitter von denen jeweils drei modelliert werden konnten. Die Restelektronendichte von ungeordneten und nicht-modellierbaren Lösungsmittelmolekülen wurde mittels der SQUEEZE-Routinefunktion des Programms Platon entfernt.<sup>[320]</sup>

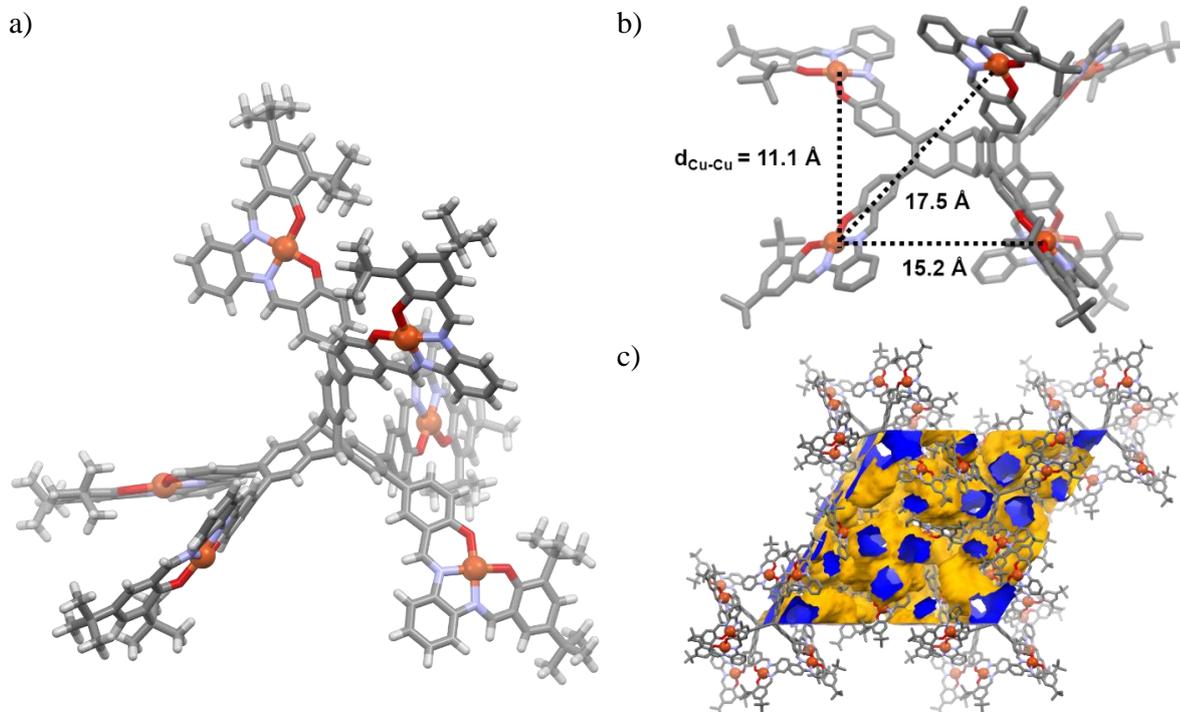
in Abbildung 62 dargestellten Vanadium(IV)-<sup>[318]</sup> und Zink(II)-Salphene<sup>[319]</sup> besitzen dagegen eine quadratisch-pyramidale Geometrie, wobei sich das V(IV)-Ion im Salphenkomplex mit axialem Oxo-Liganden oberhalb der Salphenebene befindet und im axial H<sub>2</sub>O-kordinierten Zinkkomplex eine ausgeprägte Verzerrung auftritt, welche die Koplanarität der Phenylringe des Liganden aufhebt.

Der Nickelkomplex **Ni<sub>6</sub>-87** (Abbildung 63) kristallisiert, wie auch das isomorphe **Cu<sub>6</sub>-87** (Abbildung 64), im trigonalen Kristallsystem in der rhomboedrischen Raumgruppe  $R\bar{3}$  mit  $Z = 6$  Molekülen pro



**Abbildung 63:** a) Festkörperstruktur von **Ni<sub>6</sub>-87** als Stabmodell, wobei die Metallzentren kugelförmig (50% des Van-der-Waals-Radius) dargestellt sind. b) Aufsicht auf das Molekül mit Metall-Metall-Abständen. c) Packung im Festkörper wobei Hohlräume (blau dargestellt) mithilfe der Connolly-Oberfläche für ein Adsorptiv mit dem Radius  $1.2 \text{ \AA}$  hervorgehoben sind. Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit in der Darstellung nicht abgebildet. Farbgebung: Grau: Kohlenstoff; rot: Sauerstoff; weiß: Wasserstoff; blau: Stickstoff, grün: Nickel.

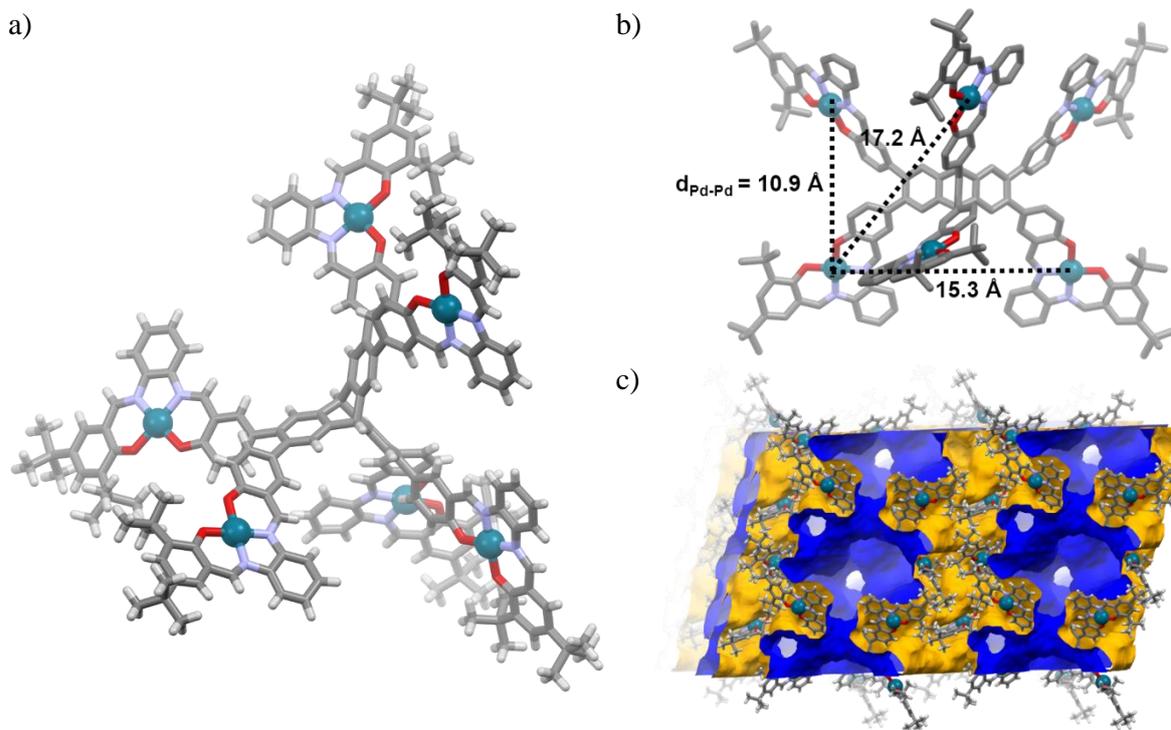
Aufgrund der schlechteren Auflösung der Festkörperstruktur von **Cu<sub>6</sub>-87** konnten in diesem Fall keine Lösungsmittelmoleküle modelliert werden. Die Elementarzellen des hexanuklearen Kupferkomplexes **Cu<sub>6</sub>-87** besitzen mit Kantenlängen von  $a = b = 39.879(3) \text{ \AA}$  und  $c = 25.5429(18) \text{ \AA}$  sowie einem Zellvolumen von  $V = 35179(5) \text{ \AA}^3$  geringfügig größere Abmessungen als die von **Ni<sub>6</sub>-87** mit den Zellparametern  $a = b = 39.2557(9) \text{ \AA}$  und  $c = 26.1996(7) \text{ \AA}$  sowie  $V = 34964.8(19) \text{ \AA}^3$ . Die kürzesten Metall-Metall-Abstände bei **Ni<sub>6</sub>-87** zweier – bezogen auf den Triptycenkern – *ortho*-ständiger Salphenuntereinheiten betragen  $d_{M-M} = 11.3 \text{ \AA}$  und bei Salphengruppen an unterschiedlichen Triptycenflügeln *cis*-ständig  $14.9 \text{ \AA}$  sowie *trans*-ständig  $17.8 \text{ \AA}$ . In der Festkörperstruktur von **Cu<sub>6</sub>-87** betragen diese Werte  $d_{M-M} = 11.1 \text{ \AA}$  (*ortho*-Salphen),  $15.2 \text{ \AA}$  (*cis*) sowie  $17.5 \text{ \AA}$  (*trans*). Die Metallzentren selbst liegen in den Kristallgittern beider Verbindungen quadratisch-planar koordiniert in den N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ebenen der Salphentaschen mit Metall-Donoratom-Abständen von  $d_{(Ni-N)} = 1.85 \text{ \AA}$ ,  $d_{(Ni-O)} = 1.82\text{-}1.86 \text{ \AA}$  sowie  $d_{(Cu-N)} = 1.91 \text{ \AA}$  bzw.  $d_{(Cu-O)} = 1.89 \text{ \AA}$ , wobei im Fall von **Cu<sub>6</sub>-87** jeweils drei Cu-Salphenenheiten vollständig planar sind und drei Einheiten eine verzerrte, leicht quadratisch-pyramidale Geometrie aufweisen ( $d_{(Cu-N)} = 1.92 \text{ \AA}$ ,  $d_{(Cu-O)} = 1.90 \text{ \AA}$ ; Winkel zwischen den Salphenhälften:  $\angle_{(N,O-N,O)} = 29.1^\circ$ ). Dort ist die Koplanarität der Phenylringe des Liganden ähnlich wie beim Zinkkomplex in Abbildung 62 aufgehoben, was auf eine mögliche, aber nicht aufgelöste, Lösungsmittelkoordination an 50% der Cu(II)-Ionen hinweist. Auch **Ni<sub>6</sub>-87** zeigt jeweils drei nicht-koplanare Salphen-Einheiten. Hier sind die Salphenhälften um  $\angle_{(N,O-N,O)} = 19.9^\circ$  geneigt.



**Abbildung 64:** a) Festkörperstruktur von **Cu<sub>6</sub>-87** als Stabmodell wobei die Metallzentren kugelförmig (50% des Van-der-Waals-Radius) dargestellt sind. b) Aufsicht auf das Molekül mit Metall-Metall-Abständen. c) Packung im Festkörper wobei Hohlräume (blau dargestellt) mithilfe der Connolly-Oberfläche für ein Adsorptiv mit dem Radius 1.2 Å hervorgehoben sind. Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit in der Darstellung nicht abgebildet. Farbgebung: Grau: Kohlenstoff; rot: Sauerstoff; weiß: Wasserstoff, blau: Stickstoff, orange: Kupfer.

**Pd<sub>6</sub>-87** (Abbildung 65) wiederum kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit  $Z = 2$  Molekülen pro Elementarzelle. Die Elementarzelle des *C*-1-symmetrische Pd-Hexasalphens mit den Zellparametern  $a = 19.522(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 29.615(4) \text{ \AA}$  sowie  $c = 32.420(5) \text{ \AA}$  besitzt ein Zellvolumen von  $V = 16998(4) \text{ \AA}^3$  und ist damit weniger als halb so groß als jene der Cu- und Ni-Salphenene, jedoch wesentlich dichter gepackt. Bei **Pd<sub>6</sub>-87** betragen die kürzesten Metall-Metall-Abstände der am Triptycenflügel *ortho*-ständigen Salphenuntereinheiten  $d_{M-M} = 10.9 \text{ \AA}$  und bei Salphengruppen an unterschiedlichen Triptycenflügeln *cis*-ständig  $15.3 \text{ \AA}$  sowie *trans*-ständig  $17.2 \text{ \AA}$ . Auch hier stehen die Phenylringe von jeweils drei Salphenliganden coplanar, während sie in den drei verbliebenen Salphenuntereinheiten um  $\varphi_{(N,O-N,O)} = 17.2^\circ$ - $20.2^\circ$  pyramidalisiert angeordnet sind.

Die kristalline Packung der verschiedenen hexanuklearen Salphenkomplexe wird vornehmlich durch die inclathrierten Lösungsmittelmoleküle bestimmt, sowie durch Wechselwirkungen peripherer Wasserstoffatome mit freien Elektronenpaaren der Salphengruppen ( $d_{CH-O} = 2.52$ - $2.58 \text{ \AA}$ ) sowie Phenylen- $\pi$ -Flächen ( $d_{CH-\pi} = 3.55 \text{ \AA}$ ). Im Fall von **Pd<sub>6</sub>-87** gibt es auch kleinflächige Überlappungen der  $\pi$ -Systeme benachbarter Triptycenhexasalphenene, woraus Abstände von  $d_{\pi-\pi} = 3.35$ - $3.40 \text{ \AA}$  resultieren.



**Abbildung 65:** a) Festkörperstruktur von **Pd<sub>6</sub>-87** als Stabmodell wobei die Metallzentren kugelförmig (50% des Van-der-Waals-Radius) dargestellt sind. b) Aufsicht auf das Molekül mit Metall-Metall-Abständen. c) Packung im Festkörper wobei Hohlräume (blau dargestellt) mithilfe der Connolly-Oberfläche für ein Adsorptiv mit dem Radius  $1.2 \text{ \AA}$  hervorgehoben sind. Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit in der Darstellung nicht abgebildet. Farbgebung: Grau: Kohlenstoff; rot: Sauerstoff; weiß: Wasserstoff, blau: Stickstoff, petrolfarben: Palladium.

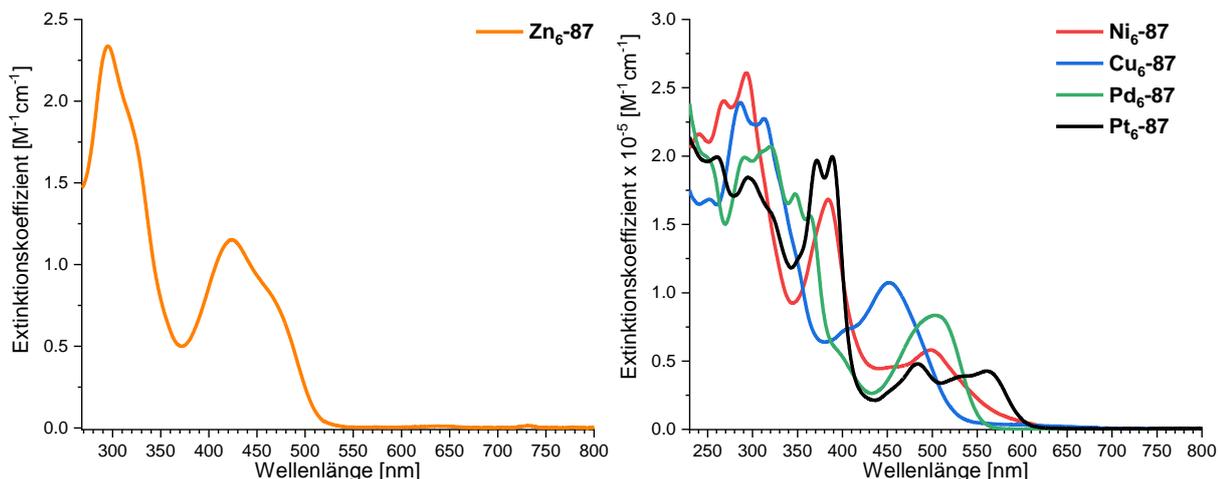
In den kristallinen Packungen bilden die Salphenkomplexe durchgängige Kanäle, die jedoch von Lösungsmittelmolekülen besetzt sind. Bei allen Produkten war ein Lösungsmittelaustausch durch Methanol nicht möglich, da das kristalline Material sofort kollabierte.

Allen Salphensynthesen ist gemein, dass eine Reaktionsführung unter milden Bedingungen zu den entsprechenden hexanuklearen Salphenkomplexen führt. Durch Reaktionstemperaturen unter 60 °C können unerwünschte Nebenreaktionen der Übergangsmetallionen, wie beispielsweise die Reduktion zum elementaren Metall (Bildung von Palladium-Schwarz bei Salphensynthesen über 60 °C, Abscheidung von metallischem Nickel bei Temperaturen über 80 °C)<sup>[321]</sup> vermieden und zeitgleich hohe Ausbeuten der gewünschten Komplexe erhalten werden.

### 3.3.3 Absorptionsspektroskopie der hexanuklearen Salphenkomplexe

Salphenkomplexe werden aufgrund ihrer optoelektronischen Eigenschaften unter anderem als optische Chemosensoren<sup>[322]</sup> und in phosphoreszenten organischen Leuchtdioden (engl.: *phosphorescent organic light-emitting devices*, kurz: PHOLEDs) angewendet.<sup>[323]</sup> Da die Farben der hexanuklearen Salphenkomplexe von gelb im Fall von **Zn<sub>6</sub>-87** über intensiv orange bei **Pd<sub>6</sub>-87**, rot bzw. kirschrot für **Ni<sub>6</sub>-87** bzw. **Pt<sub>6</sub>-87** bis hin zum braunen **Cu<sub>6</sub>-87** reichten und damit allesamt im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Schwingungsspektrums absorbierten, wurden die Komplexe UV/Vis-spektroskopischen Analysen unterzogen.

Aufgrund der stark abweichenden Löslichkeit des Zn-Salphenkomplexes im Vergleich zu allen anderen Hexakisalphenkomplexen dieser Serie, wurde das Absorptionsspektrum von **Zn<sub>6</sub>-87** in DMSO gemessen, während alle anderen Spektren aus Absorptionsmessungen von Dichlormethanlösungen der jeweiligen Salphenkomplexe resultieren (Abbildung 66).

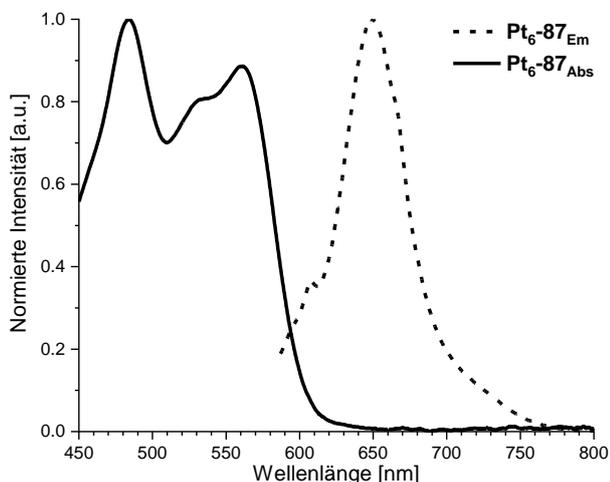


**Abbildung 66:** Links: UV/Vis-Spektrum von **Zn<sub>6</sub>-87** in DMSO; rechts: Vergleich der Absorptionsspektren der Hexakisalphen **Ni<sub>6</sub>-87** (rot), **Cu<sub>6</sub>-87** (blau), **Pd<sub>6</sub>-87** (grün) sowie **Pt<sub>6</sub>-87** (schwarz) in Dichlormethan.

Ein direkter Vergleich des Spektrums von **Zn<sub>6</sub>-87** mit den anderen Salphenkomplexen ist aufgrund der unterschiedlichen Lösungsmittel mit grundverschiedener Polarität nicht aussagekräftig. Entsprechend diverser Polaritätsskalen, wie beispielsweise die empirische  $\pi^*$ -Polaritätsskala nach Taft<sup>[324]</sup> oder die  $E_{T_{30}}$ -Serie<sup>[325]</sup> nach Dimroth et al. und der Tatsache geschuldet, dass Dimethylsulfoxid im Gegensatz zu Dichlormethan als Wasserstoffbrückenakzeptor fungieren kann, kommt

ein ausgeprägter Solvatochromieeffekt zum Tragen. Unter Berücksichtigung dieses Sachverhalts zeigte sich das Absorptionsmaximum mit  $\lambda_{\max} = 295$  nm im Spektrum von **Zn<sub>6</sub>-87** im Bereich der intensitätsstärksten Absorptionsbanden der Spektren von **Ni<sub>6</sub>-87** ( $\lambda_{\max} = 295$  nm), **Cu<sub>6</sub>-87** ( $\lambda_{\max} = 287$  nm) und **Pd<sub>6</sub>-87** ( $\lambda_{\max} = 321$  nm), die auf  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge innerhalb des aromatischen Ligandensystems zurückzuführen sind. Neben den globalen Extremwerten zeigten sämtliche in Dichlormethan gemessenen Hexakis-Salphen noch weitere lokale Maxima zwischen  $\lambda > 270$  nm im langwelligeren UV-C- und  $\lambda < 320$  nm im UV-B-Bereich des elektromagnetischen Spektrums.<sup>[326]</sup> In Anbetracht der Absorptionsmaxima des unsubstituierten und nicht-komplexierten Salphens **139** (Abbildung 51) in DMSO bei  $\lambda_{\max} = 333$  nm<sup>[327]</sup> sowie der Hexaaryltriptycene **84a-c,e** bei  $\lambda_{\text{Abs}} = 285$ -300 nm (siehe Kapitel 3.1.3, Abbildung 26) können auch diese Banden  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergängen in aromatischen Einheiten des Liganden zugeordnet werden. Im Fall von **Pt<sub>6</sub>-87** sind zwar lokale Maxima bei  $\lambda_{\text{Abs}} = 295$  nm und eine Schulter bei  $\lambda_{\text{Abs}} = 318$  nm auszumachen, die intensitätsstärkste Doppelbande liegt jedoch bei  $\lambda_{\text{Abs}} = 371$  nm und  $\lambda_{\max} = 389$  nm im nahen ultravioletten bzw. violetten Bereich des optischen Spektrums. Auch **Pd<sub>6</sub>-87** ( $\lambda_{\max} = 347$  und 363 nm) sowie **Ni<sub>6</sub>-87** ( $\lambda_{\max} = 384$  nm) zeigen im Gegensatz zu den Zn- und Cu-Komplexen in diesem Bereich weitere  $\pi$ - $\pi^*$ -Banden mit vergleichbar hoher Intensität mit Extinktionskoeffizienten von  $\epsilon = 1.5$ - $2.0 \cdot 10^5$  M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>. Diese Banden wurden auch in den UV/Vis-Spektren von Mastalerz' Pd-Tetraphenylmethansalphen<sup>[301]</sup> **Pd<sub>4</sub>-87** detektiert und könnten somit der Bis-*tert*-butylhalbimin-Untereinheit in den Salphentaschen zugeordnet werden. Im sichtbaren Bereich des Spektrums erschienen die bathochrom verschobenen Metall-Ligand-Charge-Transfer-Banden (engl.: *metal to ligand charge transfer*, kurz: MLCT)<sup>[328]</sup>, deren Anstieg bei den in Dichlormethan gemessenen Komplexen zwischen  $\lambda = 700$  und 600 nm und im Fall von **Zn<sub>6</sub>-87** bei  $\lambda \approx 550$  nm beginnt. Während der letztgenannte Hexakis-Salphenkomplex in DMSO mit einer breiten MLCT-Bande bei  $\lambda_{\text{Abs}} = 423$  nm und schwacher Schulter bei  $\lambda_{\text{Abs}} = 456$  nm (vgl.  $\lambda_{\text{Abs}} = 415$  nm mit einer Schulter bei  $\lambda_{\text{Abs}} = 460$  nm im Fall der Zn-Tetraeder **Zn<sub>4</sub>-87** von Mastalerz et al.) absorbierten, lagen die Maxima der Charge-Transfer-Übergänge der anderen Komplexe tiefer rotverschoben. Die entsprechende Bande des roten Nickelsalphens erschien bei  $\lambda_{\text{Abs}}(\text{Ni}_6\text{-87}) = 498$  nm (vgl.  $\lambda_{\text{Abs}}(\text{Zn}_4\text{-87}) = 496$  nm) und deckte sich somit mit Beobachtungen bei vergleichbaren Salphensystemen.<sup>[329]</sup> Die energiereichste MLCT-Bande der in Dichlormethan gemessenen Verbindungen zeigte der braune Cu-Hexasalphenkomplex bei  $\lambda_{\text{Abs}}(\text{Cu}_6\text{-87}) = 452$  nm, die am weitesten rotverschobene Einzelbande fand sich im Spektrum des Palladiumsalphens mit einem breiten Maximum bei  $\lambda_{\text{Abs}}(\text{Pd}_6\text{-87}) = 503$  nm (vgl.  $\lambda_{\text{Abs}}(\text{Pd}_4\text{-87}) = 486$ -490 nm). Das korrespondierende kirschrote triptycenbasierte Pt-Salphen zeigte zwei MLCT-Pt(5d)  $\rightarrow \pi^*(\text{L})$ -Banden sowie eine Schulter bei  $\lambda_{\text{Abs}}(\text{Pt}_6\text{-87}) = 483$ , 538 sowie 561 nm. Diese zusätzlichen Banden wurden auch in Spektren einkerniger Salphenkomplexe beobachtet.<sup>[322]</sup>

Beim Vergleich der Spektren der triptycenenbasierten Hexakisalphenkomplexe **M<sub>6</sub>-87** mit den Tetraphenylmethansalphenen **M<sub>4</sub>-87**<sup>[301]</sup> von Mastalerz wird deutlich, dass hauptsächlich die Metallzentren die optischen Eigenschaften der Komplexe bestimmen. Ebenso zeigt der Vergleich beider Strukturmodelle, dass die Lage und Form der Absorptionsbanden bei leicht bathochromer Verschiebung weitestgehend identisch sind.



**Abbildung 67:** Ausschnitt des Absorptions- und Emissionsspektrums von **Pt<sub>6</sub>-87** bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{Ex}} = 557$  nm,  $T = 25$  °C und  $c = 4.8 \cdot 10^{-7}$  mol·L<sup>-1</sup>.

Die bei anderweitig substituierten Pt-Salphenkomplexen beobachtete Emission, die z. B. in Gegenwart bestimmter DNS-Sequenzen deutlich erhöht ist und diese Verbindungen als optische Sonden qualifizieren,<sup>[314]</sup> konnte bei den Messungen in Dichlormethan nur in äußerst geringem Ausmaß detektiert werden (Abbildung 67). Bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{Ex}} = 557$  nm emittiert **Pt<sub>6</sub>-87** schwach mit roter Farbe bei  $\lambda_{\text{Em}} = 648$  nm, was einer Stokes-Verschiebung von  $\Delta\tilde{\nu} = 2521$  cm<sup>-1</sup> entspricht und im Einklang mit Be-

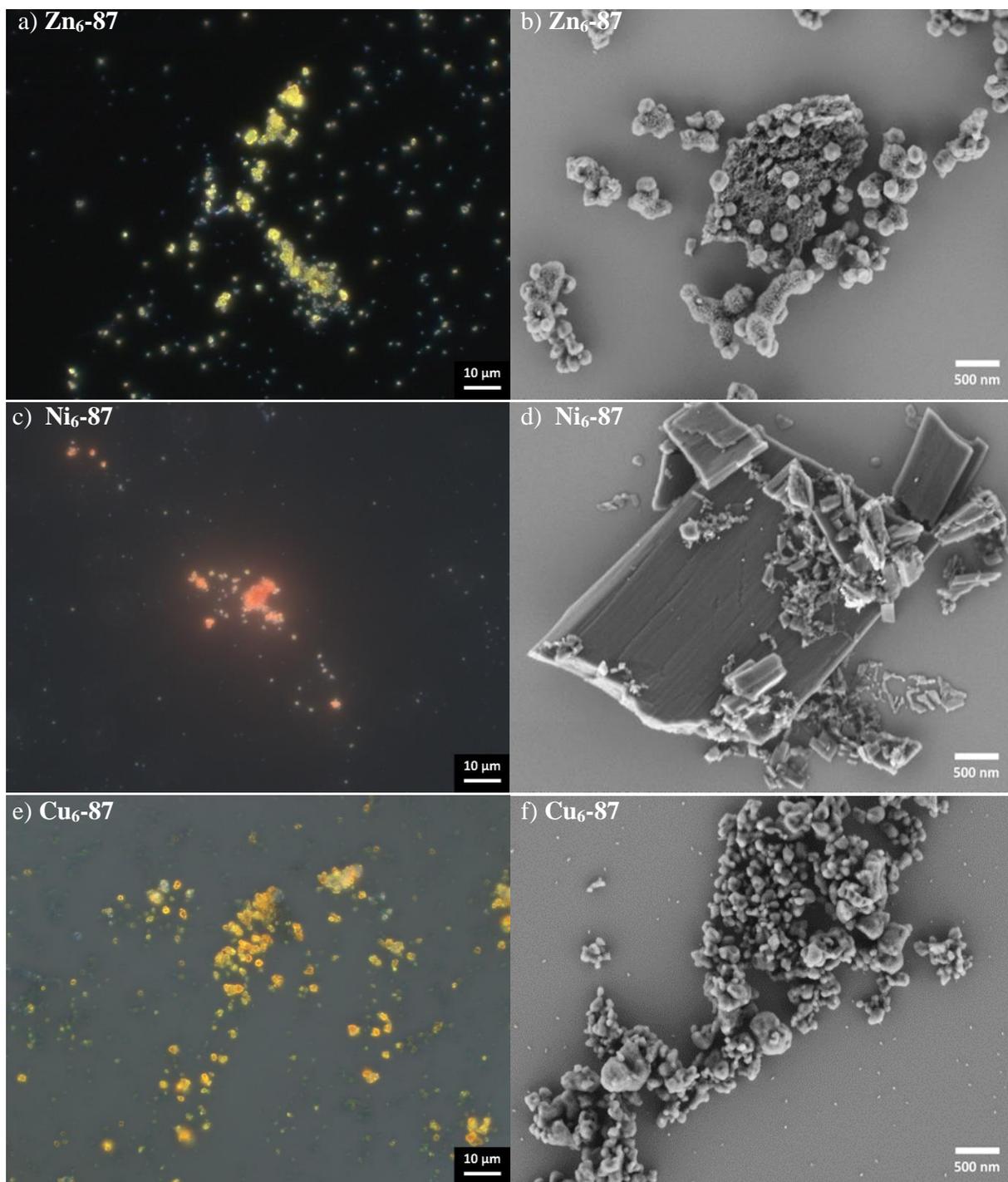
obachtungen steht, die von Wong et al. bei der UV/Vis-Spektroskopie monomerer Platinsalphenkomplexe mit dialkoxy-substituierten Phenylendiamin- oder Pyridyl-Untereinheiten gemacht wurden. Diese emittierten in Dichlormethan bei  $\lambda_{\text{max}} = 650$  bzw. 649 nm und zeigten dabei Quantenausbeuten von  $\Phi_{\text{em}} = 0.12$ , 0.11 und Lebensdauern im  $\mu\text{s}$ -Bereich, was ein deutlicher Hinweis auf Phosphoreszenz ist.<sup>[323]</sup>

### 3.3.4 Gassorptionseigenschaften der hexanuklearen Salphenkomplexe

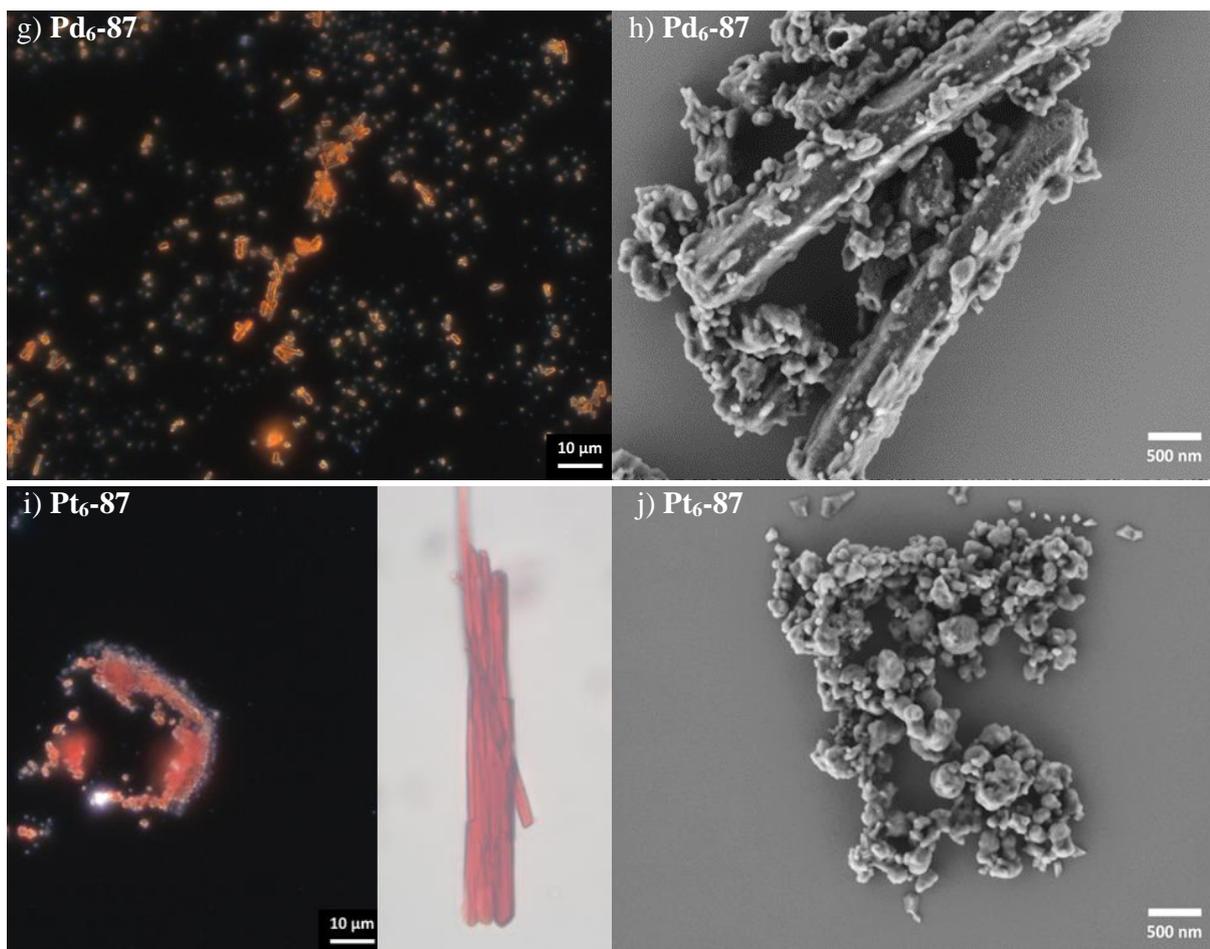
Bei Betrachtung der Molekülstrukturen der hexanuklearen Salphenkomplexe **M<sub>6</sub>-87** stellt sich die Frage, ob diese als strukturell definierte diskrete Moleküle<sup>[138, 144, 330]</sup> entsprechend der von McKeown eingeführten Formulierung als OMIM-Materialien<sup>[164a]</sup> kategorisiert werden können. Durch deren große IMFV<sup>[143]</sup> (siehe Kapitel 3.1.5), die im Fall von **M<sub>6</sub>-87** durch die Geometrie des Triptycenenkerns verursacht werden, entstehen Hohlräume im Festkörper, welche zu intrinsischer Porosität führen. Während Mastalerz' tetraphenylmethanbasierte Salphenkomplexe<sup>[301]</sup> aufgrund mangelnder Porosität nicht die dafür notwendigen Kriterien erfüllten, zeigten die von MacLachlan beschriebenen triptycenenbasierten mono- und trinuklearen Salphenkomplexe<sup>[166]</sup> **61-66** in Abbildung 18 intrinsische Mikroporosität.

Zum Vergleich der Gassorptionseigenschaften der isostrukturellen hexanuklearen Salphenkomplexe **M<sub>6</sub>-87** wurden daher Sorptionsmessungen mit Stickstoff, Wasserstoff, Methan und

Kohlendioxid als Adsorptiv bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Zuvor wurden licht- und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (Abbildung 68) herangezogen, um Anhaltspunkte bezüglich der Festkörpercharakteristika zu erhalten.<sup>6</sup>



<sup>6</sup> Licht- und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen sowie bildbearbeitende Maßnahmen wurden von Dr. Wen-Shan Zhang in den Räumlichkeiten des BioQuant der Universität Heidelberg durchgeführt und freundlicherweise für diese Dissertation zur Verfügung gestellt.

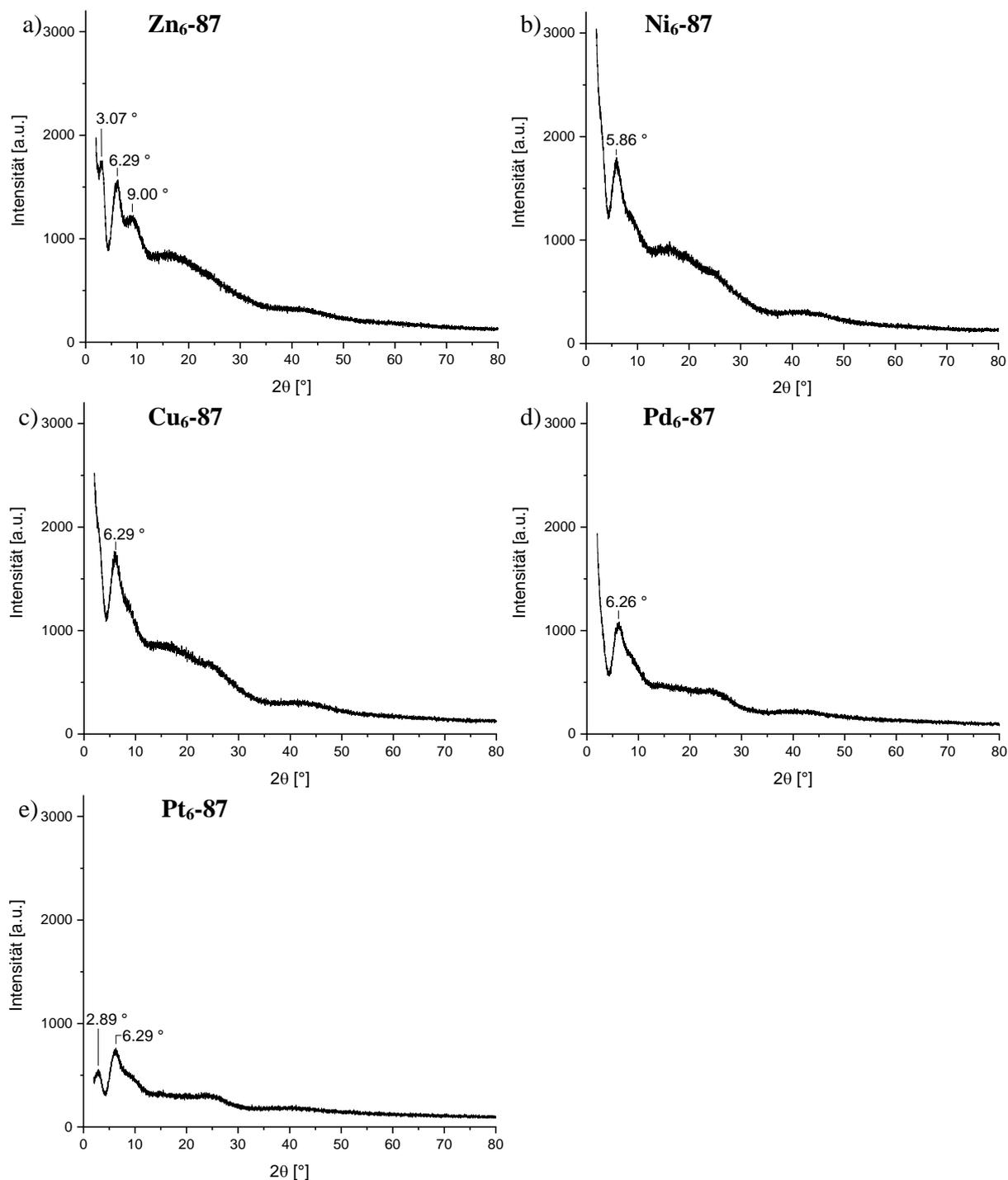


**Abbildung 68:** Linke Spalte (a) - i): Lichtmikroskopische Aufnahmen (Dunkelfeld) der Komplexe  $M_6-87$ , suspendiert in MeCN. Rechts (b) - j): REM-Aufnahmen (Sekundärelektronendetektor) der Salphene auf einer Si(100)-Oberfläche unter 50.000-facher Vergrößerung.

Die nach Präzipitation aus Methanol/*n*-Pentan ( $Zn_6-87$ ) bzw. Dichlormethan/Methanol ( $Ni_6-$ ,  $Cu_6-$ ,  $Pd_6-$ ,  $Pt_6-87$ ) im Hochvakuum getrockneten pulverförmigen Festkörper zeigten dabei nach Suspension in Acetonitril ein größtenteils amorphes Erscheinungsbild mit mikroskopisch kleinen, nicht gleichförmigen Partikeln (Abbildung 68, linke Spalte). Lediglich im  $Pt_6-87$ -Material (Abbildung 68, i) konnten mittels des Lichtmikroskops etwas größere Kristallite mit Abmessungen von ca. 10 x 70  $\mu m$  ausgemacht werden. In rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen konnten im Fall von  $Zn_6-87$  kleine, 100-200 nm messende Kristallite in der Form hexagonaler Prismen oder Bipyramiden ausgemacht werden. Während  $Ni_6-87$  unter dem REM Plättchen-artige Strukturen zeigte, konnten in den Abbildungen der restlichen Salphenkomplexe größtenteils ungleichmäßige Partikel detektiert werden. Auffällig waren jedoch die länglichen, kantigen Strukturen im REM-Bild (Abbildung 68, h) von  $Pd_6-87$  welche auch dem makroskopischen Partikel in der Lichtbildaufnahme i) von  $Pt_6-87$  ähnelten.

Pulver-röntgendiffraktometrische Untersuchungen (engl.: *powder X-ray diffraction*, kurz: PXRD) bestätigten die Interpretationen der mikroskopischen Analysen (Abbildung 69). Sämtliche Pulverdiffraktogramme zeigen breite Signale bei Beugungswinkeln  $2\theta < 10^\circ$ , anhand welcher auf einen geringen Anteil von Domänen mit Fernordnung im größtenteils amorphen Material

zurückgeschlossen werden kann. Dies steht im Einklang mit dem Erscheinungsbild der optischen und elektronenmikroskopischen Aufnahmen. Die kristallinen Partikel, die im REM-Bild von **Zn<sub>6</sub>-87** ausgemacht wurden, könnten so die Reflexe im PXRD-Spektrum verursachen.



**Abbildung 69:** a) - e) Pulverdiffraktometrie-Spektren der Salphenkomplexe **M<sub>6</sub>-87** im Bereich von  $2.5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ .

Wie Cooper und Briggs am Beispiel poröser organischer Käfigmoleküle detailliert beschreiben,<sup>[331]</sup> müssen die potentiell porösen Materialien vor Gassorptionsmessungen aktiviert werden, indem sie von inclathrierten oder oberflächlich koordinierten Lösungsmittelmolekülen oder Feuchtigkeit befreit werden. Dazu wurden verschiedene Techniken entwickelt, unter anderem durch Lösungsmittelaustausch,<sup>[148]</sup> mit überkritischen Kohlendioxid<sup>[332]</sup> oder mittels thermischer

Aktivierung im Vakuum.<sup>[142]</sup> Um geeignete Aktivierungstemperaturen für letztere zu ermitteln, wurden die amorphen hexanuklearen Salphenverbindungen thermogravimetrischen Analysen (kurz: TGA) unterzogen. Diese geben nicht nur Aufschluss über die benötigten Desolvatisierungstemperaturen, sondern auch über die thermische Stabilität der Proben und, bei Thermolysen in Gegenwart von (Luft-)Sauerstoff, den Gehalt an metallischen Bestandteilen durch deren Verbrennung zu den entsprechenden Metalloxiden.

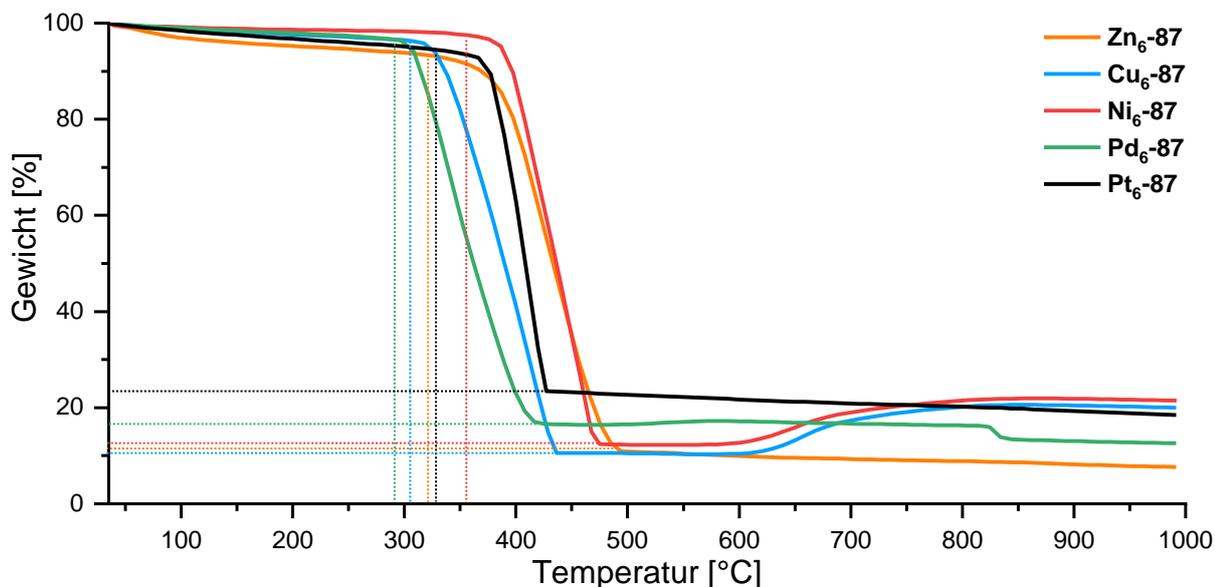
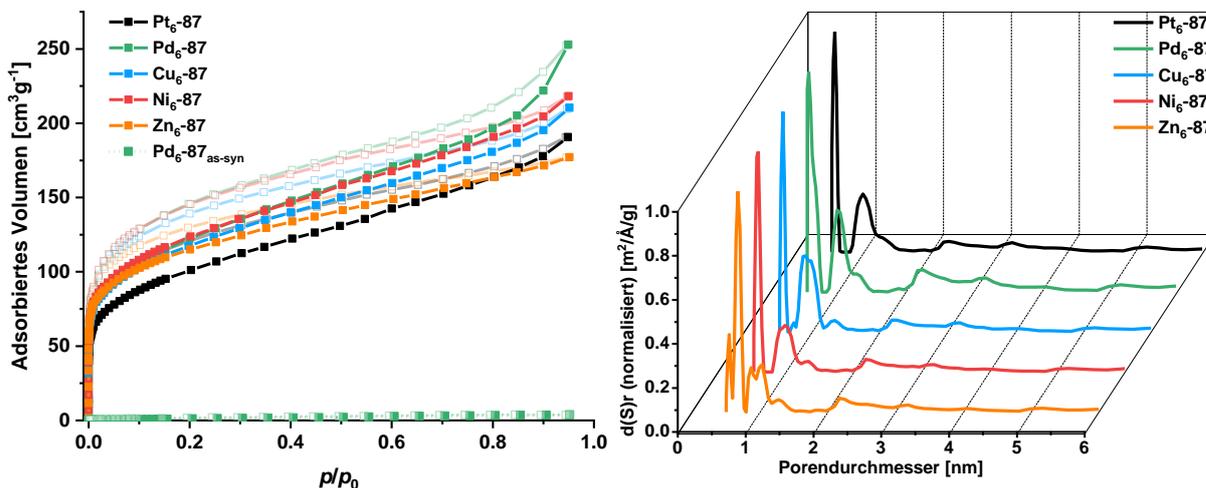


Abbildung 70: Thermogravimetrie-Analysen der Salphenkomplexe  $M_6-87$  bei  $T = 30-1000$  °C, Luft, Heizrate 10 K/min.

Die in Abbildung 70 dargestellten thermogravimetrischen Analysen der Hexasalphenkomplexe zeigen, dass alle Verbindungen mit Ausnahme von  $Zn_6-87$  nach Vortrocknung im Kugelrohrföfen ( $T = 140$  °C,  $p < 10^{-2}$  bar) lösungsmittelfrei vorlagen. Der Zn-Salphenkomplex zeigte in der TGA einen Gewichtsverlust von ca. 4% bis  $T = 107$  °C, was einem Verlust von gebundenem Wasser zugeordnet werden kann. Während der Massenverlust mit 2.5% bis zum Beginn der thermischen Zersetzung ab ca.  $T = 356$  °C bei  $Ni_6-87$  am geringsten ausgeprägt war, verlor  $Zn_6-87$  bis  $T = 318$  °C weitere 3% Gewicht und  $Pt_6-87$  bis  $T = 336$  °C einen Höchstwert von 5.8%. Anhand dieser Temperaturstabilität aller Komplexe bis etwa 300 °C wurden die pulverisierten Materialien folglich bei  $T = 180$  °C, oberhalb des Siedepunkts ( $T_{Sdp.} = 153$  °C) des zur Synthese der Komplexe verwendeten DMFs, aktiviert. Die Restgewichte der anorganischen Verbrennungsrückstände blieben bei  $Zn_6-87$  und  $Pt_6-87$  bis zum Endpunkt der Messung bei 1000 °C relativ konstant und konnten den jeweiligen temperaturstabilen Salzen ZnO und PtO zugeordnet werden.<sup>[20]</sup> Anhand der Gewicht/Temperatur-Kurvenform ist anzunehmen, dass bei der Verbrennung von  $Ni_6-$  und  $Cu_6-87$  zunächst niedrigere Oxide entstehen, die bei steigender Temperatur mit dem Luftsauerstoff und unter Gewichtszunahme zu höheren Oxiden reagieren.

Nach Vortrocknung über Nacht bei  $T = 180$  °C und  $p \leq 10^{-2}$  bar am Kugelrohrföfen, gefolgt von dreistündiger Aktivierung bei  $T = 180$  °C im Ultrahochvakuum, wurden die farbigen Feststoffe

über Gassorptionsmessungen analysiert und charakterisiert. Anhand von Stickstoffsorptionsmessungen bei 77 K konnten Messpunkte mit dem Verlauf von Typ-I Isothermen mikroporöser Materialien aufgenommen werden (Abbildung 71, links).<sup>[10, 228]</sup> Diese zeigten signifikante Hysteresen für Adsorption und Desorption, die zumindest teilweise auf ein Aufquellen der flexiblen Materialien bei der Adsorption und somit verlangsamte Desorptionsprozesse zurückzuführen sein könnten.<sup>[10, 228]</sup>

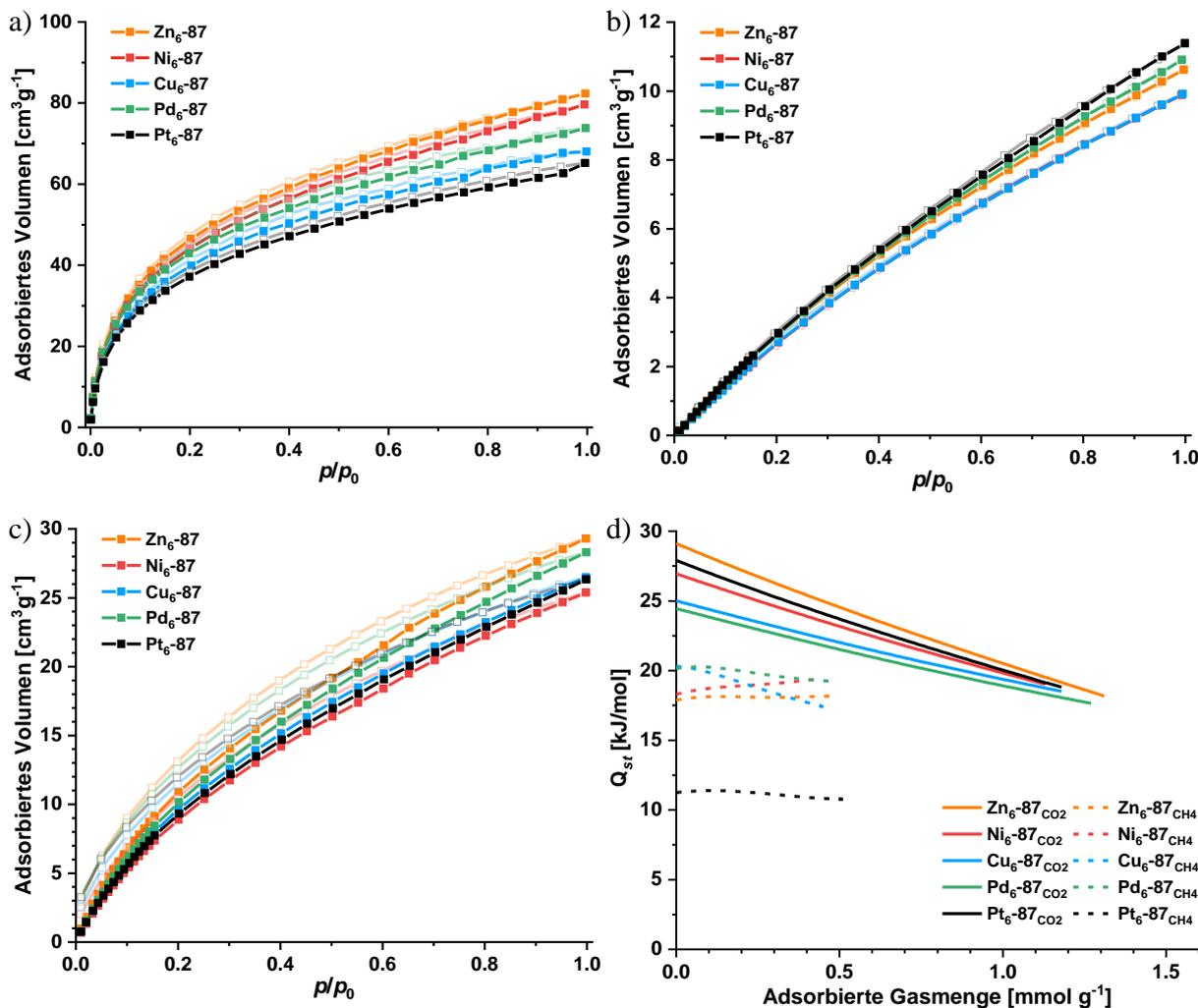


**Abbildung 71:** Links: N<sub>2</sub>-Isothermen bei 77 K der flexiblen Salphenkomplexe **M<sub>6</sub>-87** im Vergleich; rechts: QSDFT-Porengrößenverteilungen der Salphenkomplexe; Kernel: N<sub>2</sub>-Adsorption auf Kohlenstoff bei 77 K; Modell: schlitzförmige/zylindrische/sphärische Poren (QSDFT).

Mit  $SA_{\text{BET}} = 435 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  besitzt **Ni<sub>6</sub>-87** die höchste nach der BET-Methode berechnete spezifische Oberfläche in der Reihe der untersuchten Salphenkomplexe. Den niedrigsten Wert zeigte **Pt<sub>6</sub>-87** mit einer etwa 20% niedrigeren  $SA_{\text{BET}} = 356 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Mit  $SA_{\text{BET}} = 411$  (Zn), 414 (Cu) sowie  $427 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (Pd) folgen die weiteren triptycenenbasierten Salphenkomplexe womit sie sich im typischen Bereich der spezifischen Oberflächen anderer OMIM-Verbindungen<sup>[166, 168-169, 249b]</sup> oder intrinsisch poröser Käfigverbindungen<sup>[142, 162, 333]</sup> befinden. Weiterhin zeigten **M<sub>6</sub>-87** enge NLDFT-<sup>[241a]</sup> und QSDFT-Porengrößenverteilungen<sup>[241b]</sup> (Abbildung 71, rechts) mit globalen Maxima im Bereich von 0.59-0.69 nm und weiteren lokalen Extremstellen bei 0.9-1.1 nm sowie 2.2 und 3.2 nm, sodass von verschiedenartigen Mikroporen im Material ausgegangen werden kann, die zum einen auf die jeweiligen IMFV und andererseits auf Domänen mit einer gewissen Nahordnung zurückzuführen sind.

Bemerkenswert ist, dass das direkt nach der Synthese säulenchromatographisch aufgearbeitete und mittels Evaporation des Lösungsmittels gewonnene Material, im betrachteten Fall der Palladium-Komplex (**Pd<sub>6</sub>-87<sub>as-syn</sub>**), auch nach thermischer Aktivierung entsprechend der oben genannten Parameter keine Porosität bei einer vernachlässigbar kleinen spezifischen Oberfläche von  $SA_{\text{BET}} = 3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  zeigt (Abbildung 71). Erst nach Präzipitation des eingedampften Extrakts aus Dichlormethan/Methanol, Vortrocknung am Kugelrohrföfen und thermischer Aktivierung bei  $T = 180 \text{ °C}$  im Ultrahochvakuum zeigte die Probe eine spezifische Oberfläche von  $SA_{\text{BET}} = 416 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (N<sub>2</sub>, 77 K).

Analog zur Stickstoff-Sorption der Salphenkomplexe beschreiben auch die Wasserstoff-Isothermen bei 77 K einen Typ-I-Isothermenverlauf (Abbildung 72a), jedoch mit wesentlich geringer ausgeprägter Hysterese als bei Stickstoff. Bei den Messungen zeigte sich, dass umgekehrt zum Trend der N<sub>2</sub>-Sorption, **Zn<sub>6</sub>-87** die höchste H<sub>2</sub>-Aufnahmekapazität bei Atmosphärendruck mit 3.7 mmol·g<sup>-1</sup> besaß. Es folgten **Ni<sub>6</sub>-**, **Pd<sub>6</sub>-**, **Cu<sub>6</sub>-** und **Pt<sub>6</sub>-87** mit Wasserstoffkapazitäten von 2.9-3.6 mmol·g<sup>-1</sup> (Tabelle 3), was 0.6-0.7 Gew.-% entspricht und im Bereich von MacLachlans triptycenbasierten trinuklearen Nickelsalphenen<sup>[166]</sup> und Mastalerz [2+3]-Salphenkäfigen liegt.<sup>[327]</sup>



**Abbildung 72:** a) H<sub>2</sub>-Isothermen der flexiblen Salphenkomplexe **M<sub>6</sub>-87** bei 77 K sowie b) CH<sub>4</sub>- und c) CO<sub>2</sub>-Isothermen bei 273 K im Vergleich. d) Auftragung der isosterischen Adsorptionswärme  $Q_{st}$  gegen die adsorbierte Gasmenge für CO<sub>2</sub> (durchgezogene Linie) und CH<sub>4</sub> (gestrichelte Linie) bei einer hypothetischen Nulllagenadsorption.

Neben den Sorptionsmessungen für N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> wurden auch Messungen bei höheren Temperaturen (263 und 273 K) mit CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> als Analytgase durchgeführt (Abbildung 72b,c). Bei 273 K adsorbierten die Metallsalphen zwischen 0.7 und 0.8 Gew.% CH<sub>4</sub>, wobei **Pt<sub>6</sub>-87** die höchste CH<sub>4</sub>-Kapazität und die nahezu identischen Isothermen von **Ni<sub>6</sub>-** und **Cu<sub>6</sub>-87** bei Atmosphärendruck die am geringsten ausgeprägten Methanadsorptionen in der Reihe zeigten. Anhand der Kohlenstoffdioxidisothermen wird ersichtlich, dass **Zn<sub>6</sub>-87** bei Atmosphärendruck mit 5.8 mmol·g<sup>-1</sup> die höchste Kapazität für CO<sub>2</sub> zeigte, während die isostrukturellen Metallkomplexe zwischen 5.0 und

5.6 mmol·g<sup>-1</sup> adsorbierten. Dies kann als Folge der höheren Lewis-Acidität von Zink im Vergleich zu den restlichen Metallzentren der Versuchsreihe gewertet werden. Die komplexometrisch gebundenen Zinkionen mit ihrer potenziell freien Koordinationsstelle<sup>[319]</sup> sind in der Lage CO<sub>2</sub> zu polarisieren was wiederum die Sorptionsfähigkeit des Materials für ebendieses Gas erhöhen sollte. Obwohl die Sorptionsfähigkeit der Salphenkomplexe **M<sub>6-87</sub>** trotz ihrer Größe im Vergleich zu anderen OMIMs und zu porösen Polymeren eher durchschnittlich ist,<sup>[293a]</sup> liegt einer der großen Vorteile dieser isostrukturellen Reihe in der vergleichbaren Konstitution bei gleichzeitiger Feinabstimmung durch die unterschiedlichen Metallzentren. Polymermaterialien enthalten beispielsweise einen nicht insignifikanten Anteil an Defektstellen, der entsprechend der zwei- und dreidimensionalen Ausdehnung eines solchen Materials ansteigt. Beispiele dafür sind im Fall von Salphen-basierten Materialien unkomplexierte Salphentaschen, nicht iminkondensierte Aldehyd- bzw. Aminfunktionen oder durch Nebenreaktionen verlorene Koordinationsstellen, wie etwa die Bildung von Benzimidazol aus aromatischen *ortho*-Diaminen und Salicylaldehyden unter den gegebenen Bedingungen.<sup>[334]</sup> Beim direkten Vergleich der hexanuklearen Verbindungen **M<sub>6-87</sub>** kann daher auch der Einfluss der Salpheneinheiten und somit auch der unterschiedlichen Metallzentren auf die isosterischen Adsorptionswärmen  $Q_{st}$  bei einer hypothetischen Nulllagenadsorption abgeleitet werden. Deren Werte für Kohlenstoffdioxidadsorption beschreiben einen absteigenden Trend von **Zn<sub>6-87</sub>** mit  $Q_{st} = 29.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  über  $Q_{st}(\text{Pt}_{6-87}) = 27.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $Q_{st}(\text{Ni}_{6-87}) = 26.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $Q_{st}(\text{Cu}_{6-87}) = 25.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  zur niedrigsten berechneten CO<sub>2</sub>-Adsorptionswärme mit  $Q_{st} = 24.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  für **Pd<sub>6-87</sub>** (Tabelle 3).

**Tabelle 3:** Gassorptionsdaten der triptycenbasierten hexanuklearen Metallsalphenverbindungen **M<sub>6-87</sub>**.

M	$S_{\text{ABET}}^{\text{a}}$ [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	Adsorbierte Gasmenge <sup>b</sup>					$Q_{st}$ [kJ/mol] <sup>c</sup>		$S_{\text{Henry}}$ (273 K) <sup>d</sup>		$S_{\text{IAST}}$ (273 K)	
		H <sub>2</sub> (77 K)	CH <sub>4</sub> (273 K)	CH <sub>4</sub> (263 K)	CO <sub>2</sub> (273 K)	CO <sub>2</sub> (263 K)	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> <sup>e</sup>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> <sup>f</sup>
<b>Zn</b>	411	3.7 (0.7)	0.5 (0.8)	0.6 (0.9)	1.3 (5.8)	1.6 (6.8)	17.9	29.1	15	68	7.1	- <sup>g</sup>
<b>Ni</b>	435	3.6 (0.7)	0.4 (0.7)	0.6 (0.9)	1.1 (5.0)	1.4 (6.0)	18.3	26.9	8	35	5.4	23.6
<b>Cu</b>	414	3.0 (0.6)	0.4 (0.7)	0.6 (0.9)	1.2 (5.2)	1.4 (6.2)	20.3	25.0	9	37	6.0	25.8
<b>Pd</b>	427	3.3 (0.7)	0.5 (0.8)	0.6 (1.0)	1.3 (5.6)	1.5 (6.6)	20.1	24.4	10	36	5.9	20.7
<b>Pt</b>	356	2.9 (0.6)	0.5 (0.8)	0.6 (1.0)	1.2 (5.2)	1.4 (6.3)	11.2 <sup>h</sup>	27.9	9	38	5.4	21.4

<sup>a</sup> N<sub>2</sub>, 77 K. <sup>b</sup> Werte in [mmol g<sup>-1</sup>] und [wt-%] in Klammern. <sup>c</sup> Adsorptionswärme (isosterisch) beim theoretischen Null-Lagen-Niveau. <sup>d</sup> Henry-Selektivität von Analytgas A gegenüber Analytgas B. <sup>e</sup> IAST-Selektivität einer simulierten CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-Mischung (0.5:0.5) bei 0.1 bar. <sup>f</sup> IAST-Selektivität einer simulierten CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Mischung (0.2:0.8) bei 0.1 bar. <sup>g</sup> Unzureichende Parameter der Tóth-Approximation. <sup>h</sup> Unzureichende Parameter der Virial-Approximation.

Im Fall der korrespondierenden Adsorptionswärmen für Methan besitzt **Cu<sub>6-87</sub>** die stärkste CH<sub>4</sub>-Affinität der Verbindungen der isostrukturellen Reihe mit einem Wert von  $Q_{st} = 20.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Darauf folgen die hexanuklearen Komplexe **Pd<sub>6-87</sub>** ( $Q_{st} = 20.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), **Ni<sub>6-87</sub>**

( $Q_{\text{st}} = 18.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) und **Zn<sub>6</sub>-87** mit  $Q_{\text{st}} = 17.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Die geringe  $\text{CH}_4$ -Adsorptionswärme  $Q_{\text{st}} = 11.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  von **Pt<sub>6</sub>-87** am unteren Rand des Energiebereichs für Physisorptionsvorgänge,<sup>[231, 335]</sup> die mittels Virialentwicklung anhand der Isothermendaten für Methan bei zwei verschiedenen Temperaturen (263 und 273 K) approximiert wurde, soll hier aus Gründen unzureichender Datenqualität nicht in den Vergleich einfließen.<sup>7</sup>

Die auffälligen Ähnlichkeiten im Kurvenverlauf der Isothermen der Reihe **M<sub>6</sub>-87** mit jeweils nur geringfügig unterschiedlichen Aufnahmekapazitäten für  $\text{CH}_4$  bzw.  $\text{CO}_2$  spiegeln sich auch in den berechneten Adsorptionseenthalpien wider, welche innerhalb der Reihe um maximal 13% bei  $\text{CH}_4$ - bzw. 19% bei  $\text{CO}_2$ -Sorption vom höchsten Wert abweichen. Diese Beiträge können im Gegenzug aber direkt den jeweiligen Metallzentren zugerechnet werden und sollten somit auch im korrespondierenden polymeren MaSOF-Material ähnlich ausgeprägt sein.

Zur Untersuchung der porösen diskreten Materialien in Bezug auf ihre Fähigkeit zur Trennung von Gasgemischen wurde ihre Selektivität von Kohlenstoffdioxid gegenüber Methan sowie Stickstoff anhand der Reinstoffisothermen bei einer Temperatur von 273 K berechnet. Da diese Eigenschaft, der in dieser Arbeit diskutierten, isostrukturellen Salphenmaterialien mit unterschiedlichen Metallzentren, eine der Hauptmotivationen darstellt, soll an dieser Stelle etwas genauer darauf eingegangen werden.

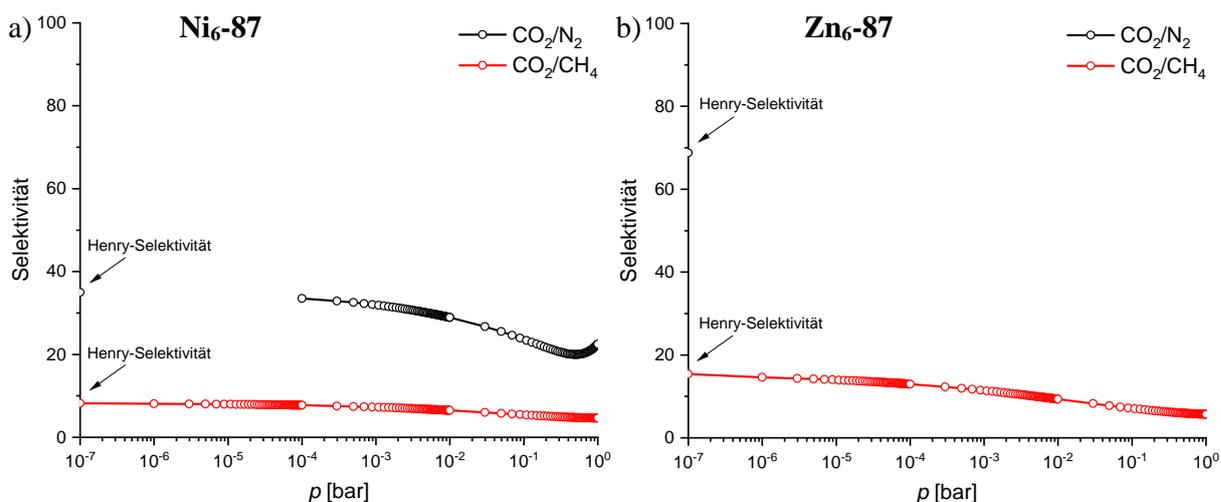
Die nach der Tóth-Methode<sup>[248]</sup> bestimmten Henry-Selektivitäten für die Reihe der isostrukturellen hexanuklearen Salphenkomplexe lagen zwischen  $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 8$  für **Ni<sub>6</sub>-87** bis maximal  $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 15$  im Fall des Zinksalphens **Zn<sub>6</sub>-87** (Tabelle 3). Dazwischen befanden sich die Selektivitätswerte der Verbindungen **Cu<sub>6</sub>-**, **Pt<sub>6</sub>-** und **Pd<sub>6</sub>-87** mit  $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 9$  bzw. 10. Beim gleichem Trend waren allerdings die Henry-Selektivitäten und deren Unterschiede beim Vergleich von  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$  wesentlich stärker ausgeprägt: Während die Werte der Hexasalphenetriptycene **Ni<sub>6</sub>-**, **Cu<sub>6</sub>-**, **Pt<sub>6</sub>-** und **Pd<sub>6</sub>-87** mit  $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 35$ -38 nur marginal variierten, zeigte **Zn<sub>6</sub>-87** eine wesentlich ausgeprägtere Henry-Selektivität von Kohlenstoffdioxid über Stickstoff mit einem nahezu doppelt so hohen Wert von  $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 68$ , was eine im Vergleich zu den restlichen Salphenen der Reihe erhöhte Adsorptionsaffinität für  $\text{CO}_2$  durch das Lewis-saure Zink(II)-Zentrum nahelegt. Anhand der Darstellung der IAST- und Henry-Selektivitäten in Abhängigkeit vom Druck  $p$  (Abbildung 73) können die Selektivitätswerte des binären Gasgemischs anschaulich abgebildet werden.<sup>[250c]</sup>

Als hypothetisches Probengasgemisch zur Berechnung der IAST-Selektivitäten wurde, wie auch im Fall der trinuklearen **Ni<sub>3</sub>-MaSOF**-Verbindungen von Mastalerz et al.,<sup>[250c]</sup> ein  $\text{N}_2$ - $\text{CO}_2$ -Gasgemisch mit 20% Kohlenstoffdioxid- und 80% Stickstoffanteil verwendet, welches sich in

---

<sup>7</sup> Die der Berechnung der Adsorptionswärmen  $Q_{\text{st}}$  zugrundeliegenden Virialentwicklungen zeigten unter Verwendung der Adsorptionsisothermen von  $\text{CH}_4$  bei 263 und 273 K auch unter Einbeziehung zusätzlicher Anpassungsparameter nur ein unzureichendes Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ -Wert). Siehe *Supporting Information* in Ref.<sup>[391]</sup>

grober Näherung an der typischen Zusammensetzung von Verbrennungsgasen von Kraftwerken mit Stein- und Braunkohle als Energieträger orientiert. In diesem kann, je nach Energiequelle, der  $\text{CO}_2$ -Anteil zwischen 12-16% betragen, während sich der Anteil von Stickstoff auf 72-77% und der in den Selektivitätsberechnungen vernachlässigte Gehalt an Wasser sowie Sauerstoff auf 8-11% der Emission beläuft.<sup>[336]</sup> Zudem wurden unter Verwendung der Tóth-Approximation zu den gemessenen Isothermen auch ein  $\text{CO}_2$ - $\text{CH}_4$ -Gasgemisch im Verhältnis 50:50 verwendet, welches einer typischen Zusammensetzung von Hausmüll-Deponiegasen mit Methan-zu-Kohlendioxid-verhältnissen bis maximal 1.5 nahekommmt.<sup>[337]</sup>



**Abbildung 73:** Darstellung der Selektivitäten von a) **Ni<sub>6</sub>-87** und b) **Zn<sub>6</sub>-87** bei 273 K in Abhängigkeit vom Gesamtdruck des Systems. Im Fall der Henry-Selektivitäten repräsentiert der Abszissenwert des Drucks bei  $p = 10^{-7}$  bar den Grenzwert  $p \rightarrow 0$ .

Anhand der beispielhaft abgebildeten Selektivitäten von  $\text{CO}_2$  über  $\text{CH}_4$  der Komplexe **Ni<sub>6</sub>-87** und **Zn<sub>6</sub>-87** zeigt sich, dass die IAST-Selektivitätswerte mit abnehmendem Druck zu den Henry- (Grenz-)Selektivitäten bei hypothetischer Nullbeladung der freien Adsorptionsplätze konvergieren. Der Abszissenwert des Drucks bei  $p = 10^{-7}$  bar in Abbildung 73 stellt den Grenzwert  $p \rightarrow 0$  dar, bei welchem die Analytgas-moleküle direkt an der Materialoberfläche physisorbiert werden können. Bei realistischen Drücken ab  $p = 0.1$  bar und mehr fallen die ebenfalls mithilfe der Tóth-Isothermen berechneten IAST-Selektivitäten jedoch wesentlich geringer aus als die entsprechenden Henry-Analoga. So liegen die Werte der IAST-Selektivitäten bei einem Druck von  $p = 0.1$  bar und 273 K im Fall von **Zn<sub>6</sub>-87** bei  $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}^{\text{IAST}} = 7$  sowie im Bereich von  $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}^{\text{IAST}} = 5-6$  für die übrigen Vertreter der **M<sub>6</sub>-87**-Reihe und somit um teilweise mehr als 50% niedriger als bei den Henry-Selektivitäten.

Ein Problem der Aussagekraft der IAST-Selektivitäten zeigt sich jedoch anhand des Vergleichs von Kohlenstoffdioxid und Stickstoff, bei deren Berechnung die jeweiligen Näherungsfunktionen nicht zu den Grenzselektivitäten konvergieren. Dies ist auf unzureichend genaue Anpassungsparameter zurückzuführen, die bei Anpassung der gemessenen Isothermen-Werte für  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$  unter Verwendung der Tóth-Gleichung keine logischen Lösungen der IAST-Funktionen im Bereich niedriger Drücke zulassen. Darüber hinaus konnten im Fall von **Zn<sub>6</sub>-87** weder bei Anpassung der gemessenen Isothermen-Werte für  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  unter Verwendung der Tóth-

Gleichung noch mittels der Zweilagigen-Langmuir-Freundlich-Gleichung<sup>[338]</sup> IAST-Selektivitäten  $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2}^{\text{IAST}}$  bestimmt werden. Die aus den genannten Gründen kritisch zu betrachtenden IAST-Selektivitäten für **Ni**<sub>6</sub>-, **Cu**<sub>6</sub>-, **Pt**<sub>6</sub>- und **Pd**<sub>6</sub>-**87** liegen bei  $p = 0.1$  bar und 273 K im Bereich von  $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2}^{\text{IAST}} = 20$  (**Pd**<sub>6</sub>-**87**) und  $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2}^{\text{IAST}} = 25$  (**Cu**<sub>6</sub>-**87**) und bestätigen somit größtenteils den Trend der Henry-Selektivitäten.

### 3.3.5 Zusammenfassung

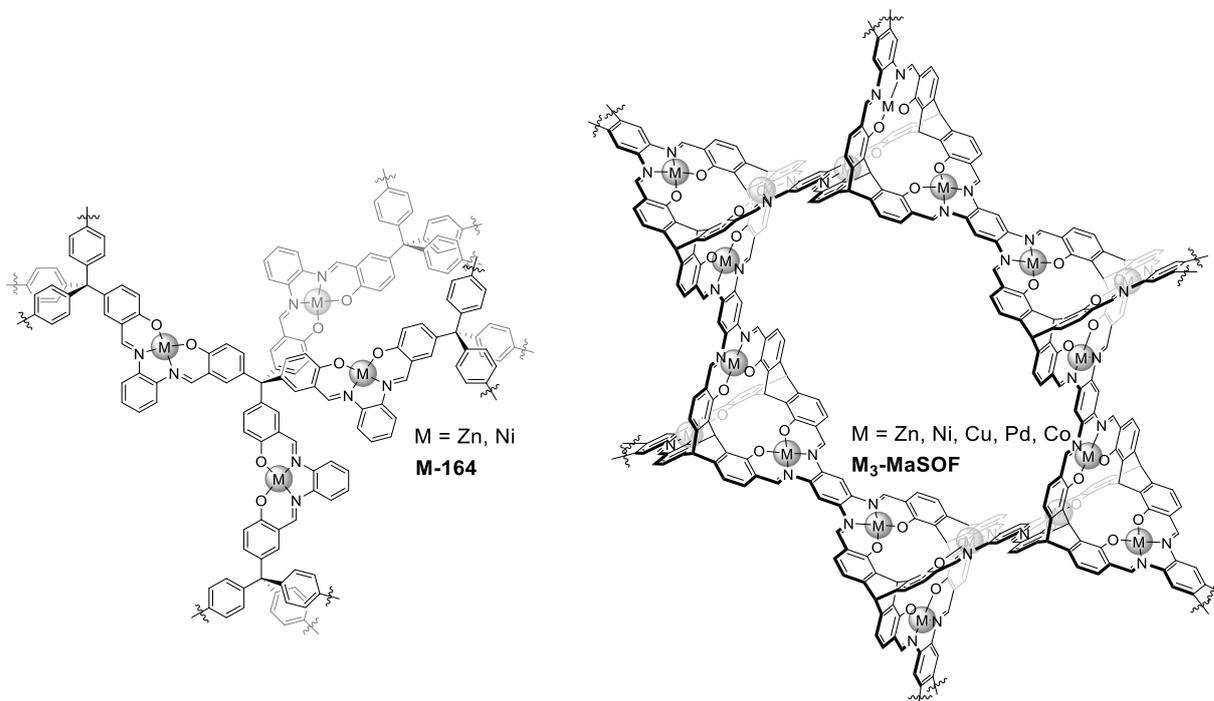
Im Zuge der Untersuchungen zur Synthese und den Eigenschaften diskreter triptycenbasierter Salphenverbindungen konnten fünf isostrukturelle hexanukleare Salphenkomplexe **M**<sub>6</sub>-**87** der Metalle Zink, Nickel, Kupfer, Palladium und Platin synthetisiert und umfangreich charakterisiert werden. Nach Eintopfsynthesen der Komplexe ausgehend von Triptycenhexasalicylaldehyd **87** wurden die Strukturen dreier resultierender Verbindungen einkristallröntgenspektroskopisch aufgeklärt und alle Verbindungen der Reihe auf ihre optischen und Gassorptionseigenschaften untersucht.

Es konnte gezeigt werden, dass die intensiv farbigen Koordinationsverbindungen **M**<sub>6</sub>-**87** aufgrund ihrer intrinsischen Porosität als OMIM-Materialien kategorisierbar sind. Die Salphenkomplexe zeigten enge Porengrößenverteilungen und spezifische Oberflächen zwischen  $S_{\text{BET}} = 356\text{-}435$  m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, wobei ersichtlich wurde, dass ein metallabhängiger Einfluss auf die jeweilige Sorptionsneigung der Feststoffe gegenüber unterschiedlicher Analytgase existiert. Im Speziellen zeigte dabei die Zinksalphenverbindung **Zn**<sub>6</sub>-**87** eine deutlich ausgeprägtere CO<sub>2</sub>-Affinität als die restlichen Verbindungen der Reihe, die dessen Lewis-Acidität zuzuschreiben ist.

Die anhand dieser Modellverbindungen gewonnenen Erkenntnisse sollten sodann auf die Synthese und Charakterisierung der entsprechenden dreidimensionalen Triptycen-basierten und metallassistierten Salphen-organischen Polymere (MaSOFs) übertragen werden.

### 3.4 Metall-assistierte Salphen-organische Gerüstverbindungen (MaSOFs) mit Triptycenkern

Wie anhand von Metallorganischen Gerüstverbindungen (MOFs) und kovalenten organischen Netzwerken (COFs) gezeigt wurde, können Metallzentren mit freien Koordinationsstellen einen signifikanten Einfluss auf die Gassorptionseigenschaften poröser Polymere ausüben, und unter anderem die CO<sub>2</sub>-Sorption merklich erhöhen.<sup>[58, 61, 122, 339]</sup> Eine Möglichkeit, Metallzentren in Polymerstrukturen einzubauen, ist die Einführung metallhaltiger Tektone in das jeweilige Netzwerk, wie beispielsweise Porphyrin-<sup>[128, 340]</sup> oder Phthalocyaninmetallkomplexe.<sup>[341]</sup> Metallhaltige Sal(ph)ennetzwerke<sup>[342]</sup> können hingegen direkt aus Eintopfreaktionen von Salicylaldehyden mit Aminen in Gegenwart von Metallacetaten synthetisiert werden. Diese Kombination aus strukturgebender Iminkondensation zum Aufbau des Polymerrückgrats und gleichzeitiger Metallkomplexierung nutzten Mastalerz et al., als sie, basierend auf den Erkenntnissen bei der Darstellung der bereits in Kapitel 3.3 vorgestellten tetraphenylmethanbasierten Komplexe **M<sub>4</sub>-158**,<sup>[301]</sup> die korrespondierenden und bis zu diesem Zeitpunkt einzigen dreidimensionalen Metall-assistierte Salphen-organischen Netzwerkverbindungen (engl.: *Metal assisted Salphen Organic Frameworks*, kurz: MaSOFs) **M-164** synthetisierten (Abbildung 74).<sup>[250a]</sup>



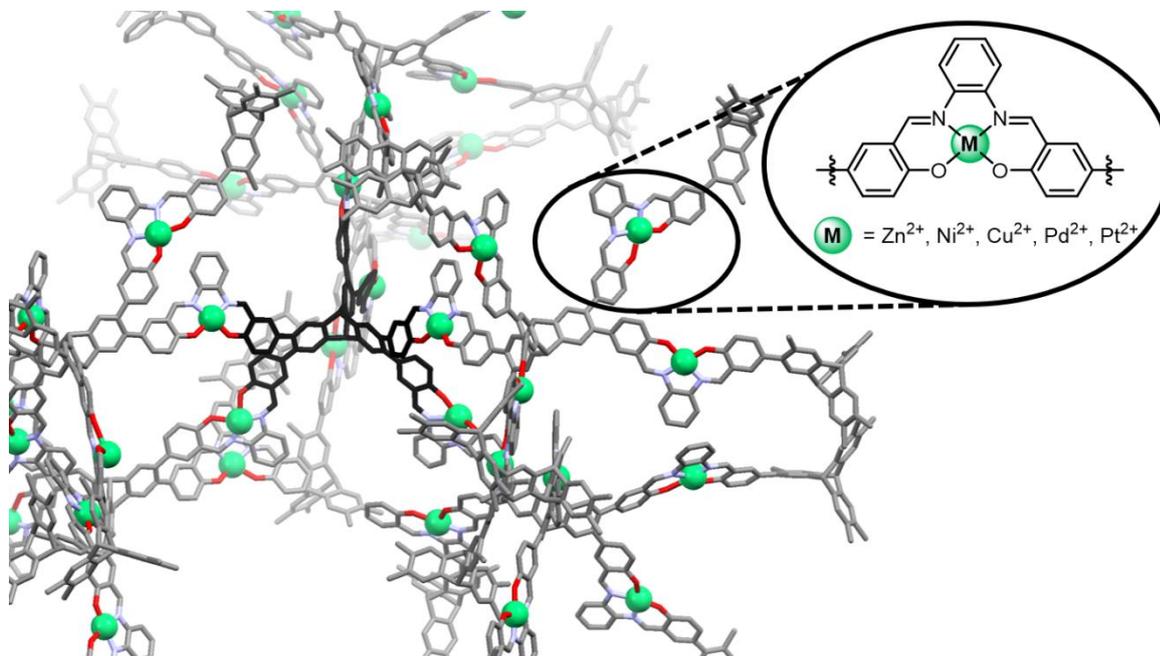
**Abbildung 74:** Strukturausschnitte der isostrukturellen Tetraphenylmethan- und Triptycen-basierten MaSOF-Verbindungen **M-164** sowie **M<sub>3</sub>-MaSOF** von Mastalerz et al. Abbildung von **M<sub>3</sub>-MaSOF** unter Annahme einer idealen Polymerisation.

Die isostrukturellen und intensiv farbigen MaSOF-Materialien **Zn-164** und **Ni-164** zeigten bei engen Porengrößenverteilungen (Maxima zwischen 4.2 und 5.5 Å) spezifische Oberflächen von  $S_{\text{ABET}} = 647 \text{ m}^2/\text{g}$  bzw.  $S_{\text{ABET}} = 630 \text{ m}^2/\text{g}$ . Gassorptionmessungen mit Stickstoff und Wasserstoff sowie Methan und Kohlendioxid legten ein metallabhängiges Adsorptionsverhalten und eine mög-

liche Anwendung zur Trennung von Kohlenstoffdioxid/Methan-Gasgemischen nahe. Ferner gelang es Elbert und Mastalerz, parallel zu den hier diskutierten Versuchen, triptycylenbasierte **M<sub>3</sub>-MaSOF**-Verbindungen<sup>[250c]</sup> zu präsentieren, welche spezifische Oberflächen von bis zu  $S_{\text{BET}} = 890 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  im Fall der **Cu<sub>3</sub>-MaSOF**-Verbindung aufwiesen und dabei hohe IAST-Selektivitäten von bis zu  $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2}^{\text{IAST}} = 70$  sowie  $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}^{\text{IAST}} = 13$  bei 0.1 bar und 273 K für das **Ni<sub>3</sub>-Kongener** zeigten.

### 3.4.1 Synthese der MaSOF-Materialien

Entsprechend der Zielsetzung, die anhand der Synthese der flexiblen hexanuklearen Salphenkomplexe **M<sub>6</sub>-87** (siehe Kap. 3.3) gewonnenen Erkenntnisse auf dreidimensionale Netzwerkstrukturen zu übertragen, und die Salphenfunktionen in einem porösen unlöslichen Material zu immobilisieren, sollten im Folgenden die korrespondierenden MaSOF-Verbindungen **M-88** synthetisiert werden.

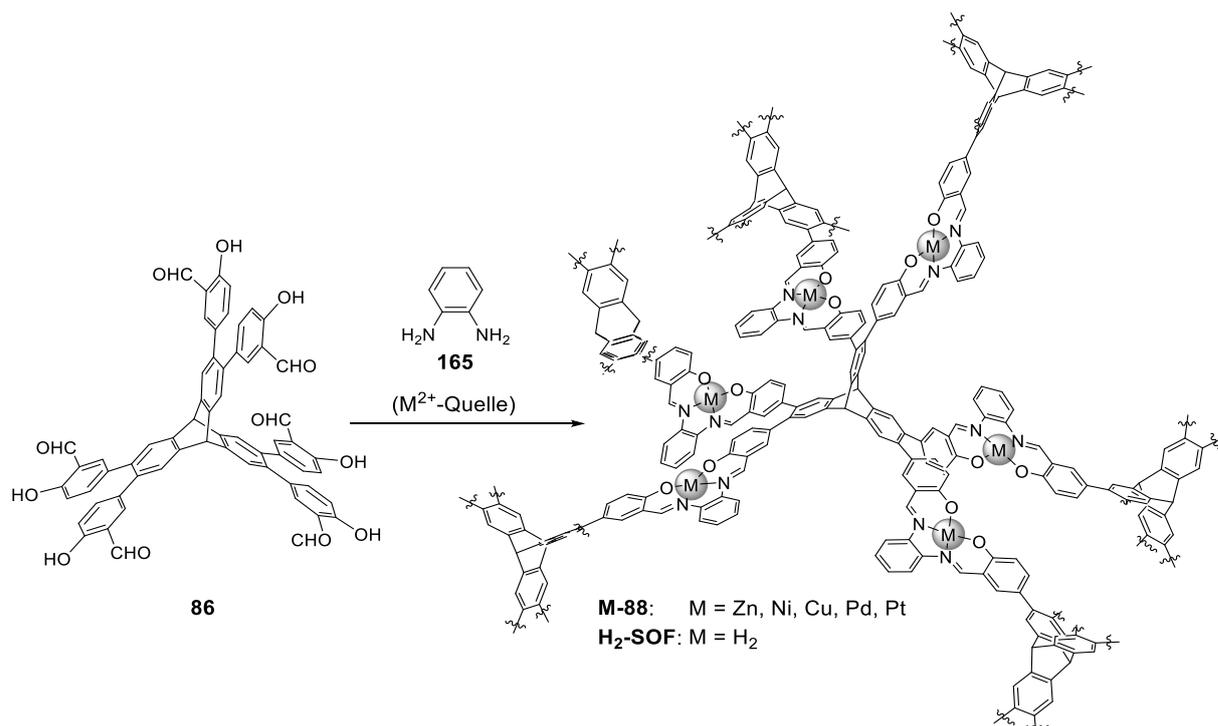


**Abbildung 75:** Modelldarstellung eines Strukturausschnitts einer MaSOF-Verbindung **M-88** unter Verwendung des bereits in Kap. 3.3 vorgestellten Hexasalicylaldehyds **86** (schwarz hervorgehoben) als zentralem Baustein.

Die resultierenden MaSOF-Netzwerke **M-88** (Abbildung 75) und das analoge metallfreie Salphenorganische Netzwerk **H<sub>2</sub>-SOF** sollten mittels Festkörper-Analysemethoden untersucht und miteinander verglichen werden. Dabei sollte besonders der Einfluss der Metallzentren auf die Struktur des Netzwerks bzw. den Grad der Metallsättigung der Salphenliganden und auf die Gassorptionseigenschaften des Materials betrachtet werden.

In Analogie zu den von Mastalerz entwickelten Synthesen zu den MaSOF-Verbindungen **M-164**,<sup>[250a]</sup> wurden die hier beschriebenen Polymere in Eintopfsynthesen dargestellt. Triptycylhexasalicylaldehyd **86** sowie geringe Überschüsse von *ortho*-Phenylendiamin **165** und die bereits in den Modellkomplexen untersuchten Metallsalze (Ni-, Zn-, Cu- und Pd-Acetat sowie der

Komplex  $\text{Pt}(\text{dmsO})_2\text{Cl}_2$  wurden im Reaktionsgefäß eingewogen, trocken vermischt, mit trockenem DMF versetzt und mittels Schiffischer Basenreaktion umgesetzt (Schema 37). Das Gemisch wurde anschließend vier Tage bei 50 °C bei 300 rpm gerührt. Parallel dazu wurde die Reaktion auch bei höherer Temperatur von 100 °C und verkürzter Reaktionsdauer von 16 h durchgeführt. Neben den metallhaltigen MaSOF-Verbindungen **M-88** wurde auch das metallfreie Salphenorganische Netzwerk **H<sub>2</sub>-SOF** synthetisiert. Hierbei konnten jedoch nicht die gleichen Bedingungen wie bei den MaSOF-Verbindungen **M-88** angewendet werden worauf im Folgenden noch genauer eingegangen werden soll.



**Schema 37:** Schematische Darstellung der Salicylaldehyd-basierten MaSOFs **M-88** und des metallfreien Polymers **H<sub>2</sub>-SOF**.

Während der Umsetzung fanden dabei an jedem Triptycylhexakissalicylaldehydmolekül **86** – sofern von einem idealen Reaktionsverhalten ohne Defekte ausgegangen wird – sechs Schiffische Basenkondensationen mit jeweils einem *ortho*-Phenyldiaminmolekül **165** statt. Unter Verwendung von DMF als Lösungsmittel konnten sowohl bei Reaktionstemperaturen von 50 °C und vergleichsweise langer Reaktionszeit von vier Tagen als auch in Umsetzungen bei 100 °C über Nacht intensiv farbige und in gängigen organischen Lösungsmitteln unlösliche Polymere erhalten werden. Diese wurden nach Filtration von der Mutterlauge und mehrmaligem Waschen mit DMF, Ethanol, Methanol und Stabilisator-freiem Diethylether nach thermischer Aktivierung in Ausbeuten zwischen 79 und 97% isoliert (Tabelle 4).<sup>8</sup> Entsprechend der verwendeten Reaktionstemperaturen wurden die so dargestellten MaSOF-Verbindungen als **M<sub>50</sub>-88** bzw. **M<sub>100</sub>-88** bezeichnet.

<sup>8</sup> Zunächst wurden alle Produkte aufgrund eingelagerter Lösungsmittelreste nach den Reinigungsprozessen in Ausbeuten über 100% erhalten. Die letztlich angegebenen Ausbeute-Werte wurden nach der thermischen Aktivierung (bei  $T = 180$  °C und  $p < 10^{-2}$  bar) der Materialien bestimmt.

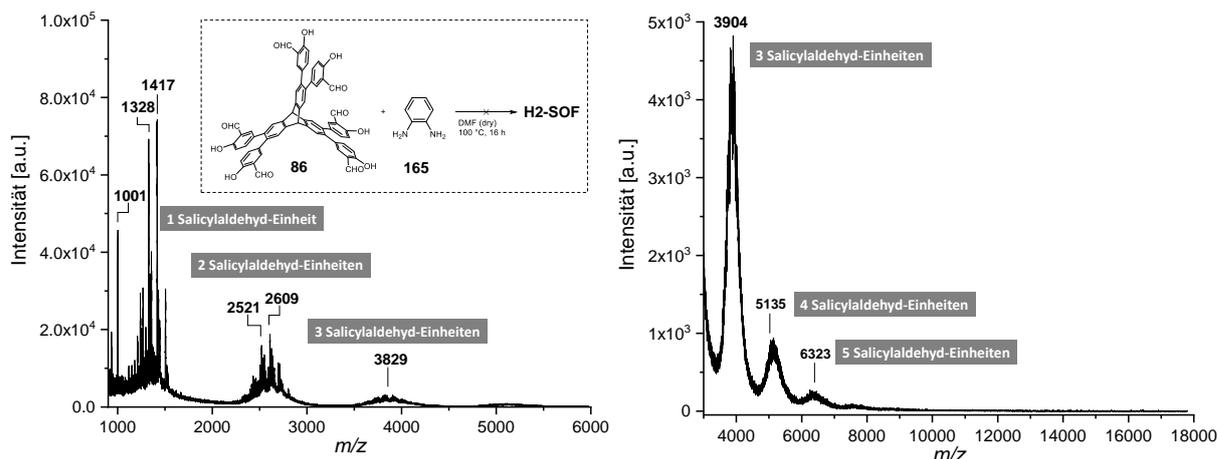
**Tabelle 4:** Übersicht synthetischer Parameter und analytischer Daten der Synthese der Triptycen-basierten MaSOF-Polymere.

Eintrag	MaSOF M-88	Solvens	T [°C]	t	Ausbeute* [%]	Farbe	$\tilde{\nu}$ (-CH=N) [cm <sup>-1</sup> ]
1	<b>Zn<sub>50</sub></b>	DMF	50	4 d	91	gelb-braun	1614
2	<b>Zn<sub>100</sub></b>	DMF	100	16 h	97	gelb-braun	1614
3	<b>Ni<sub>50</sub></b>	DMF	50	4 d	94	rotbraun	1612
4	<b>Ni<sub>100</sub></b>	DMF	100	16 h	90	rotbraun	1612
5	<b>Cu<sub>50</sub></b>	DMF	50	4 d	89	dunkelbraun	1610
6	<b>Cu<sub>100</sub></b>	DMF	100	16 h	79	dunkelbraun	1611
7	<b>Pd<sub>50</sub></b>	DMF	50	4 d	89	rotbraun	1607
8	<b>Pd<sub>100</sub></b>	DMF	100	16 h	85	rotbraun	1605
9	<b>Pt<sub>50</sub></b>	DMF	50	4 d	82	schwarz	1605
10	<b>Pt<sub>100</sub></b>	DMF	100	16 h	94	schwarz	1605
11	<b>H<sub>2</sub>-SOF</b>	DMF	100	16 h	-	-	-
12	<b>H<sub>2</sub>-SOF</b>	MeCN	82	5 d	96	gelb	1618

\* nach thermischer Aktivierung bei  $T = 180$  °C und  $p < 10^{-2}$  bar.

Zunächst wurden die gelb-braunen Zink-MaSOF-Verbindungen **Zn<sub>50/100-88</sub>** nach Filtration, Waschen und Trocknung in Ausbeuten von 91 bzw. 97% dargestellt. Bei der Ausbeuteberechnung der MaSOF-Materialien wird hierbei, wie bei allen hier diskutierten Polymerverbindungen, von idealisierten Netzwerkstrukturen ohne Fehlstellen ausgegangen. Generell zeigten alle Ansätze zu den MaSOF-Verbindungen hohe Umsätze, was sich bereits anhand der nicht vorhandenen Farbigekeit der Filtrate der Reaktionsgemische bemerkbar machte. Kleinere, lösliche Salphenorganische Verbindungen sollten intensive Färbungen der Reaktionslösungen analog zu denen der Modellkomplexe **M<sub>6-87</sub>** hervorrufen, wurden jedoch nicht beobachtet. Die geringeren Ausbeuten von beispielsweise **Cu<sub>100-</sub>**, **Pd<sub>100-</sub>** oder **Pt<sub>50-88</sub>** mit Werten von 79%, 85% sowie 82% sind daher hauptsächlich auf Verluste während der Aufarbeitung sowie bei Trocknungs-, Transfer- und Wägeprozessen der pulverförmigen Produkte zurückzuführen.

Die Synthese des korrespondierenden metallfreien Salphenpolymers **H<sub>2</sub>-SOF** konnte unter den MaSOF-Bedingungen jedoch nicht realisiert werden. Die Umsetzung des Salicylaldehyds **86** mit Diamin **165** in trockenem DMF führte nach 16-stündiger Reaktionszeit bei 100 °C nur zu löslichen, kurzkettigen Salphen-Oligomeren, was anhand des MALDI-TOF-Massenspektrums einer Probe des Reaktionsgemischs in Abbildung 76 verdeutlicht werden soll. Auch nach längeren Reaktionszeiten von über einer Woche konnte keine Polymerbildung beobachtet werden. Wurde hingegen Acetonitril als Lösungsmittel eingesetzt, konnte bereits nach kurzer Zeit die Bildung eines unlöslichen Feststoffs in der Reaktionsmischung beobachtet werden. Nach fünftägiger Reaktionszeit in der Siedehitze wurde das gelbe Polymer nach Filtration von der Mutterlauge und sukzessivem Waschen mit DMF, Ethanol, Methanol und Diethylether in 96%-iger Ausbeute erhalten.

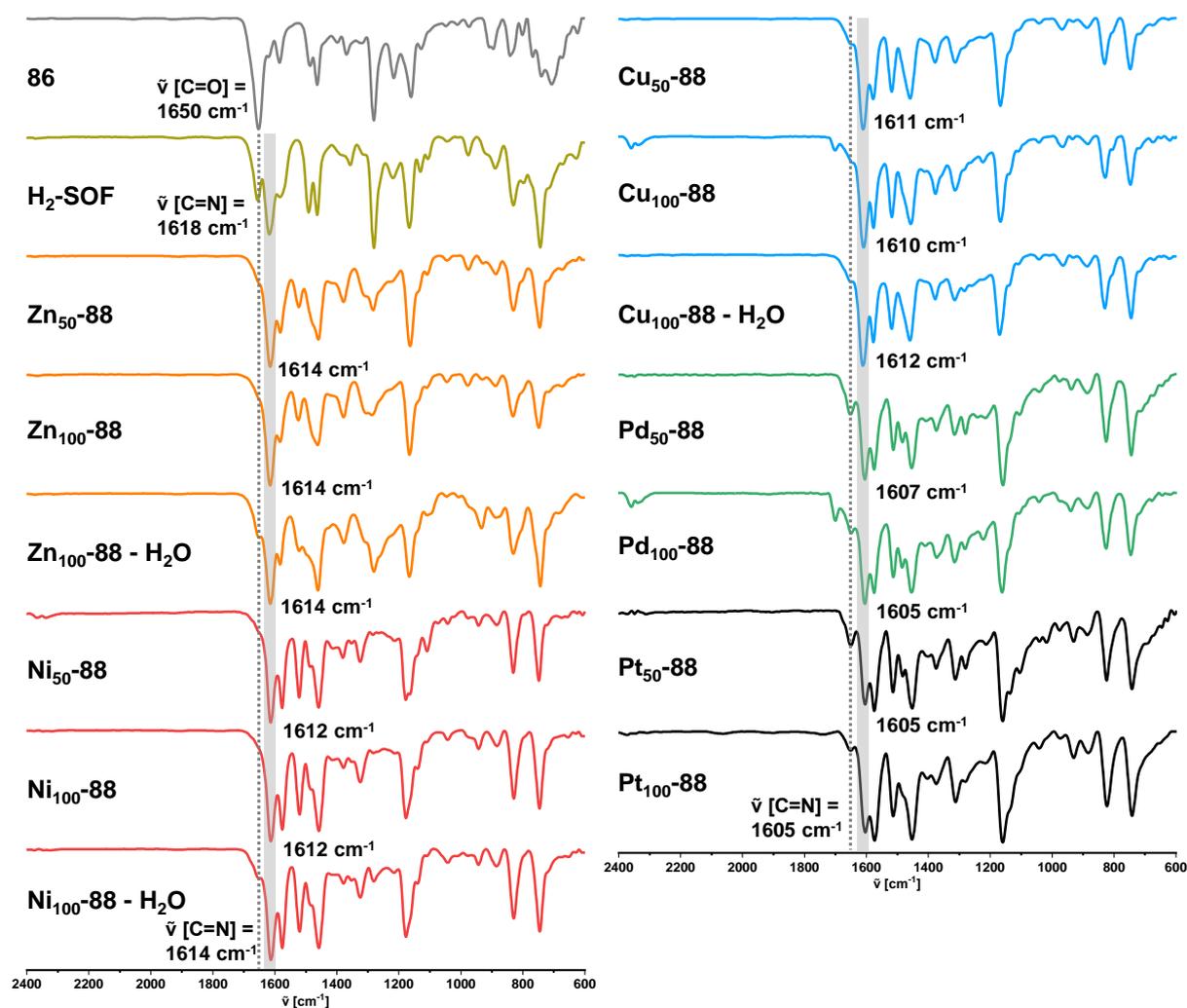


**Abbildung 76:** MALDI-TOF-MS-Spektren im Bereich  $m/z = 950-6000$  (links) und  $m/z = 3000-18000$  (rechts) der Reaktionslösung zur Synthese von **H<sub>2</sub>-SOF** in DMF.

Unter analytischen Gesichtspunkten stellten sich die Untersuchungen der MaSOF-Materialien schwieriger dar. Anders als bei den entsprechenden Modell-Salphenverbindungen **M<sub>6-87</sub>**, konnten keine Analysemethoden benutzt werden, die auf Lösungen der Produkte zurückgreifen. Daher musste auf strukturdienliche Analysen am Festkörper, wie etwa Infrarotspektroskopie, *Magic-Angle-Spinning* Festkörper-NMR, Elementaranalytik oder XPS-Spektroskopie, zurückgegriffen werden.

Mittels (ATR)-IR-Spektroskopie konnten die in Pulverform vorliegenden MaSOF-Materialien **M<sub>50-88</sub>** bzw. **M<sub>100-88</sub>** und das **H<sub>2</sub>-SOF**-Polymer sowohl untereinander als auch mit den entsprechenden hexanuklearen Salphenkomplexen **M<sub>6-87</sub>** verglichen werden. Anhand der infrarotspektroskopischen Daten der jeweiligen MaSOF-Verbindungen konnten beim Vergleich mit dem Hexasalicylaldehyd-Edukt **86** Aussagen über den Polymerisierungsgrad bzw. die Anwesenheit nicht abreagierter Carbonylfunktionen getroffen werden. Dazu eigneten sich, wie bereits bei der IR-Analytik der hexanuklearen Salphenkomplexe **M<sub>6-87</sub>**, besonders die C=O- bzw. C=N-Streckschwingungsbanden als analytische Sonden.

Abbildung 77 zeigt daher die IR-Spektren des Salicylaldehydvorläufers **86**, des metallfreien Salphenpolymers **H<sub>2</sub>-SOF** sowie der MaSOF-Materialien **M<sub>50-88</sub>/M<sub>100-88</sub>** im Vergleich. Darin wird ersichtlich, dass die Carbonyl-C=O-Streckschwingungsbande des Salicylaldehyds **86** bei  $\tilde{\nu}_{\text{C=O}} = 1650 \text{ cm}^{-1}$  nach erfolgter Schiffscher Basenreaktion zu den korrespondierenden Iminverbindungen abnimmt, beziehungsweise verschwindet. Gleichzeitig erscheinen die jeweiligen C=N-Valenzschwingungsbanden des metallfreien **H<sub>2</sub>-SOF**-Polymers bei  $\tilde{\nu}_{\text{C=N}} = 1618 \text{ cm}^{-1}$  und der MaSOF-Verbindungen im Bereich von  $\tilde{\nu}_{\text{C=N}} = 1614 \text{ cm}^{-1}$  (für **Zn<sub>50/100-88</sub>**) bis  $\tilde{\nu}_{\text{C=N}} = 1605 \text{ cm}^{-1}$  (für **Pd<sub>100-</sub>** sowie **Pt<sub>50/100-88</sub>**). Die weiteren dominanten Banden der MaSOF-Spektren, die neben den C-O-Streckschwingungen der Phenolatuntereinheiten bei  $\tilde{\nu}_{\text{C-O}} = 1161-1178 \text{ cm}^{-1}$  von Valenz- bzw. Ringschwingungen der aromatischen Substrukturen des Polymerrückgrats herrühren, liegen bei  $\tilde{\nu}_{\text{Ar}} = 1575-1585 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1515-1525 \text{ cm}^{-1}$  sowie im Bereich von  $\tilde{\nu}_{\text{Ar}} = 1454-1460 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[343]</sup>



**Abbildung 77:** (ATR)-Infrarotspektren der MaSOF-Materialien **M<sub>50-88</sub>** und **M<sub>100-88</sub>** sowie des Salicylaldehyd-Edukts **86** und des metallfreien Salphenpolymers **H<sub>2</sub>-SOF**.

Es wird deutlich, dass die Komplexbildung der 4d- und 5d-Übergangsmetalle Palladium und Platin durch die (neben den Phenolatgruppen) als  $\sigma$ -Donoren fungierenden Stickstoffatome der Iminbindungen zu einer Schwächung der C=N-Doppelbindung in den Salphenuntereinheiten und somit zu Absorptionsbanden niedrigerer Wellenzahlen führen, als dies beispielsweise bei den MaSOF-Materialien der 3d-Metalle Kupfer (**Cu<sub>50/100-88</sub>**) mit  $\tilde{\nu}_{\text{C=N}} = 1611/1610 \text{ cm}^{-1}$ , Nickel (**Ni<sub>50/100-88</sub>**) mit  $\tilde{\nu}_{\text{C=N}} = 1612 \text{ cm}^{-1}$  oder Zink (**Zn<sub>50/100-88</sub>**) mit  $\tilde{\nu}_{\text{C=N}} = 1614 \text{ cm}^{-1}$  der Fall ist. Der Vergleich mit den infrarotspektroskopischen Daten der hexanuklearen Modellkomplexe zeigt zwar keine wertgenaue Übereinstimmung der jeweiligen C=N-Schwingungsbanden (Tabelle 5), jedoch bleibt auch bei den MaSOF-Materialien der Trend erhalten, wonach die Zink- und Nickel-komplexierenden Imingruppen Absorptionen bei höheren Wellenzahlen verursachen, als bei den Kupfer-, Palladium- und Platinkomplexen. Wie erwartet, zeigt die Absorptionsbande bei  $\tilde{\nu}_{\text{C=N}} = 1618 \text{ cm}^{-1}$  im Spektrum des metallfreien Salphenmaterials **H<sub>2</sub>-SOF** stärkere C=N-Bindungen der nicht koordinierenden Imingruppen an. Zudem bewirken die unterschiedlichen Metallzentren eine elementabhängige Tendenz des Komplexierungsgrades. Während die IR-Spektren von **Zn<sub>50/100-</sub>**, **Ni<sub>50/100-</sub>** und **Cu<sub>50/100-88</sub>** nur leichte Schultern im Bereich von  $\tilde{\nu} = 1650 \text{ cm}^{-1}$  enthalten, welche durch die Carbonyl-C=O-

**Tabelle 5:** Vergleich der C=N-Streckschwingungsbande der Salphenkomplexe **M<sub>6</sub>-87** und den MaSOF-Verbindungen **M<sub>50/100-88</sub>**.

Metall	$\tilde{\nu}_{\text{C=N}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\tilde{\nu}_{\text{C=N}}$ [cm <sup>-1</sup> ]
	Modellkomplex <b>M<sub>6</sub>-87</b>	MaSOF <b>M<sub>50/100-88</sub></b>
Zn	1609	1614
Ni	1613	1612
Cu	1603	1610-11
Pd	1603	1605-07
Pt	1607	1605

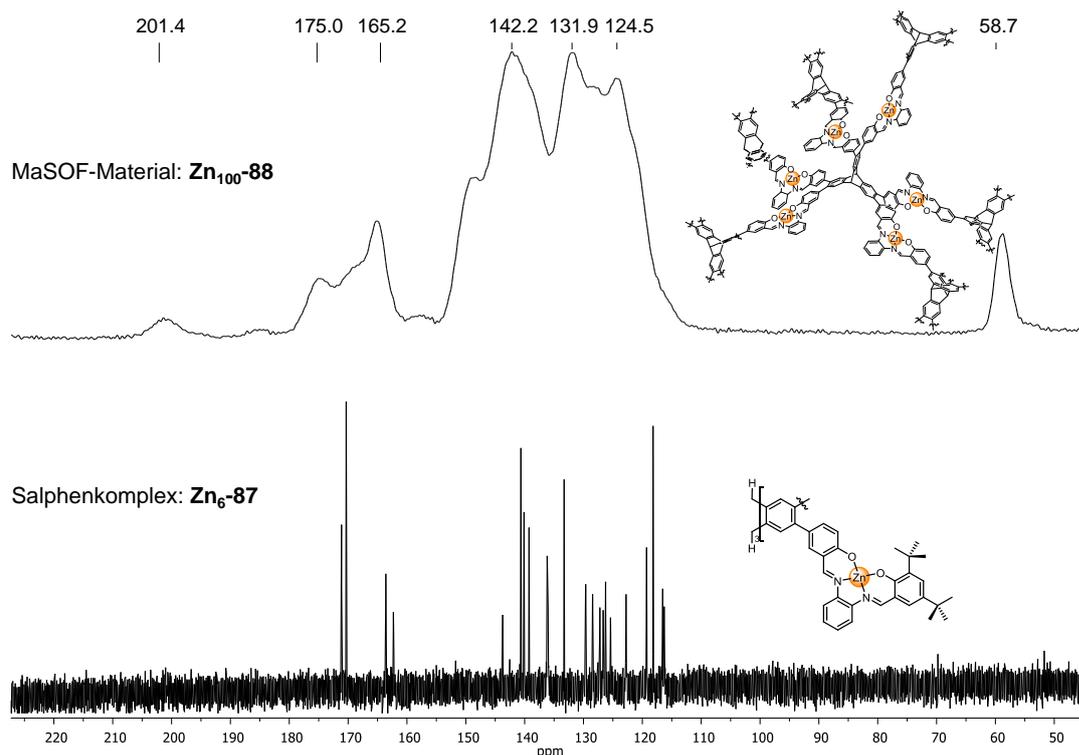
Streckschwingung nicht umgesetzter Aldehydgruppen hervorgerufen werden, zeigen sich in den Infrarotspektren der Pd- und Pt-MaSOFs an dieser Position ausgeprägtere Banden, die auf einen geringeren Substratumsatz bzw. Polymerisierungsgrad in diesen Materialien schließen lassen. Gleichzeitig weisen die Spek-

tren der Materialien, die jeweils die gleichen Metallionen inkorporierten, jedoch bei 50 oder 100 °C synthetisiert wurden, keine signifikanten Unterschiede in ihren Erscheinungsbildern auf, was die Vermutung nahelegt, dass die beiden gewählten Reaktionstemperaturen im Kontext der hier verwendeten Bedingungen keine substanziellen Abweichungen der Produktstrukturen bewirkten.

Da die chemische Stabilität der porösen Materialien und somit ihre Gassorptionseigenschaften in vielen Fällen durch Feuchtigkeit beeinflusst werden kann,<sup>[344]</sup> was bisweilen sogar bis hin zur Zersetzung im Fall von MOF-Materialien führte,<sup>[345]</sup> wurden exemplarisch die MaSOF-Verbindungen **Zn<sub>100</sub>**-, **Ni<sub>100</sub>**- sowie **Cu<sub>100-88</sub>** (Abbildung 77, Spektren: **Zn<sub>100</sub>**-, **Ni<sub>100</sub>**- und **Cu<sub>100-88-H<sub>2</sub>O</sub>**) in destilliertem Wasser suspendiert und drei Tage lang bei 100 °C gerührt. Nach Filtrations- und Waschprozessen entsprechend der generellen MaSOF-Synthesevorschriften zeigten die IR-Spektren von **Ni<sub>100</sub>**- und **Cu<sub>100-88-H<sub>2</sub>O</sub>** keine signifikanten Unterschiede zu denen der nicht wasserbehandelten Vergleichssubstanzen. Lediglich im IR-Spektrum von **Zn<sub>100-88-H<sub>2</sub>O</sub>** war eine stärker ausgeprägte Schulter der C=O-Streckschwingung freier Salicylaldehydgruppen bei  $\tilde{\nu}_{\text{C=O}} = 1651 \text{ cm}^{-1}$  erkennbar, die ein Indiz für eine gewisse Labilität des Zink-Materials gegenüber Wasser ist. Dies steht im Einklang mit Beobachtungen, die bereits anhand von molekularen Zink-Salphenverbindungen gemacht wurden.<sup>[308c, 346]</sup>

Das IR-Spektrum des **H<sub>2</sub>-SOF**-Materials zeigte als absorptionsstärkste Bande zwar die C=N-Streckschwingung der Imingruppen bei  $\tilde{\nu}_{\text{C=N}} = 1618 \text{ cm}^{-1}$ , jedoch auch die im Vergleich aller untersuchter Materialien ausgeprägteste Bande der C=O-Valenzschwingung von nicht umgesetzten Aldehydfunktionen bei  $\tilde{\nu}_{\text{C=O}} = 1654 \text{ cm}^{-1}$ . Daher muss hierbei von einem stark Defektstellen-behafteten Polymer ausgegangen werden. Ebenso zeigt auch das <sup>13</sup>C-MAS-NMR-Spektrum des Feststoffs mit einem breiten Signal bei  $\delta = 200 \text{ ppm}$  die Präsenz der Aldehydfunktionen neben den Imingruppen mit Signalen im Bereich von  $\delta = 170\text{-}160 \text{ ppm}$  an.<sup>[250b]</sup>

Auch von den MaSOF-Verbindungen mit diamagnetischen Metallzentren konnten <sup>13</sup>C-MAS-NMR-Spektren aufgenommen werden. Exemplarisch zeigt Abbildung 78 dazu das Festkörper-NMR-Spektrum von **Zn<sub>100-88</sub>** im Vergleich zum <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des in DMSO-d<sub>6</sub> gelösten hexanuklearen Salphenkomplexes **Zn<sub>6</sub>-87**.



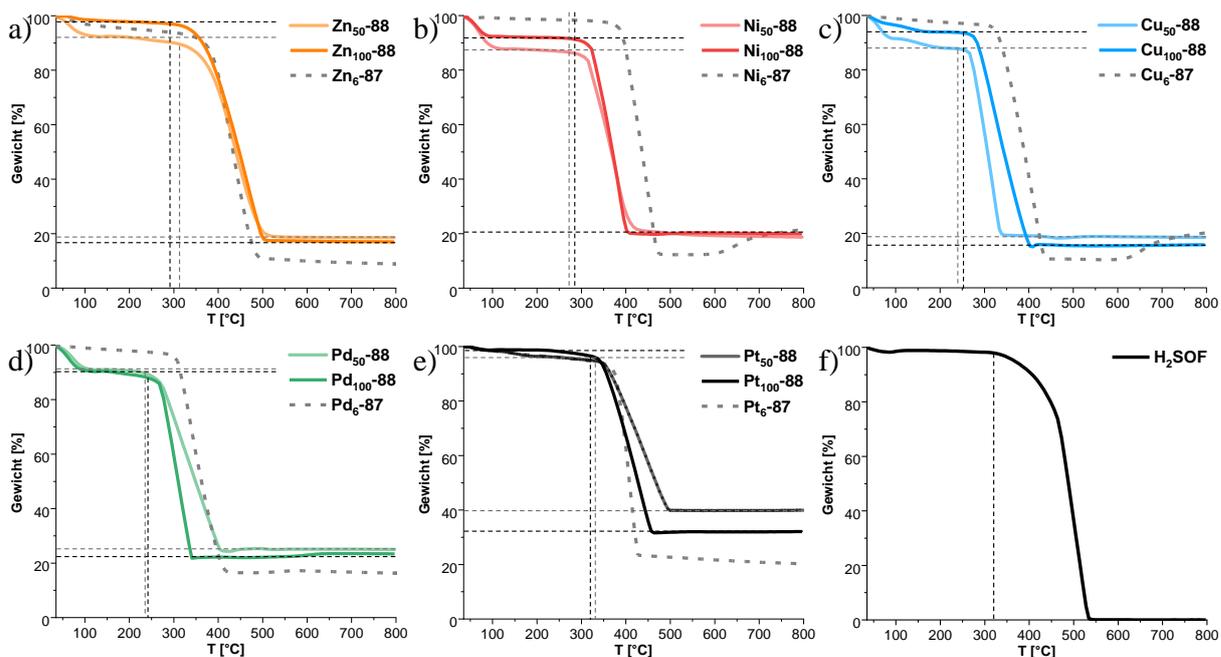
**Abbildung 78:** Oben:  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektrum (126 MHz, Rotationsfrequenz: 14 kHz) des MaSOF-Materials **Zn<sub>100-88</sub>** im Vergleich zum  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (151 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) des Modell-Salphenkomplexes **Zn<sub>6-87</sub>**.

Die breiten Signale der  $^{13}\text{C}$ -Kerne im Spektrum des Festkörpers befinden sich bei vergleichbaren chemischen Verschiebungswerten wie die relevanten  $^{13}\text{C}$ -Kerne des in Lösung gemessenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von **Zn<sub>6-87</sub>**. Besonders auffällig ist dabei der Bereich der resonierenden Kohlenstoffkerne der Imingruppen und an den Phenolat-*C-O*-Positionen zwischen  $\delta = 178\text{--}163$  ppm im Festkörperspektrum, deren korrespondierende Signale sich im Spektrum der gelösten Salphenverbindung bei  $\delta = 171.1, 170.3, 163.5$  und  $163.2$  ppm befinden. Zudem ist das  $^{13}\text{C}$ -Signal der Brückenkopf-*C*-Atome bei  $\delta = 58.7$  ppm im Festkörperspektrum stark ausgeprägt, während es sich im Lösungsspektrum bei  $\delta = 51.7$  ppm nur geringfügig vom Rauschen abhebt. Wie bei allen kernresonanzspektroskopisch untersuchten MaSOF-Verbindungen erscheint auch im Festkörperspektrum von **Zn<sub>100-88</sub>** das breite Signal nicht umgesetzter Aldehyd-Kohlenstoffatome bei  $\delta = 200$  ppm, was neben den bereits diskutierten Carbonyl-Schultern in den IR-Spektren ein weiteres Indiz für einen signifikanten Anteil an Defektstellen in den jeweiligen Polymermaterialien ist.

Anhand von elementaranalytischen Untersuchungen der MaSOF-Polymere wird deutlich, dass die Kohlenstoffanteile bei allen MaSOF-Materialien wesentlich geringer ausfallen als theoretisch für die (idealen) Netzwerke berechnet. Bei zusätzlicher Betrachtung thermogravimetrischer Daten, die für jede untersuchte MaSOF-Verbindung einen signifikanten Wassergehalt belegen (siehe Tabelle 6), liegt die Vermutung nahe, dass eingelagertes Wasser ursächlich für die Abweichung der jeweiligen Elementzusammensetzung ist. Unter Einbeziehung mehrerer Wassermoleküle pro Polymer-Formelausschnitt können die gemessenen Daten somit größtenteils mit den berechneten Werten zur Übereinstimmung gebracht werden. Allerdings

stünden diese Ergebnisse im Widerspruch zu den Infrarot- und NMR-spektroskopischen Daten, welche vor allem bei den Pd- und Pt-MaSOFs, ausgeprägte Defekte im Polymer nachwiesen.

Um weitere Informationen bezüglich der Zusammensetzung des Materials, im Besonderen über das Verhältnis der jeweiligen Metallionen zu den Salphenligand-Einheiten, zu erhalten, aber auch zur Untersuchung bezüglich der thermischen Stabilität der Polymere sowie der Aktivierungstemperaturen für nachfolgende Gassorptionsmessungen, wurden thermogravimetrische Analysen unter Anwesenheit von Luftsauerstoff durchgeführt (Abbildung 79).



**Abbildung 79:** TGA-Profile der MaSOF-Materialien  $M_{50/100-88}$  (durchgezogene Linien) und korrespondierenden Salphenkomplexen  $M_6-87$  (gestrichelte Kurven) der Metalle a) Zink, b) Nickel, c) Kupfer, d) Palladium und e) Platin sowie f) des metallfreien Salphennetzwerks  $H_2-SOF$ . Alle Messungen wurden nach 10-minütiger Äquilibration bei 30 °C mit einem konstanten Gasstrom von 20 mL/min und einer Heizrate von 10 K/min bei 30-800 °C durchgeführt.

Anhand der TGA-Profile wird erkennbar, dass die MaSOF-Materialien, und darunter besonders  $Ni_{100-88}$  und  $Pd_{50/100-88}$ , dazu neigen, Lösungsmittel und/oder Wasser im Festkörper einzulagern. Dies macht sich anhand der Massenverluste der gemessenen Proben bei Temperaturen unterhalb von 120 °C bemerkbar, die je nach Material zwischen 1% und 12% betragen (Tabelle 6).<sup>9</sup> Die vergleichend dazu abgebildeten TGA-Kurven der hexanuklearen Salphenkomplexe  $M_6-87$  zeigen diese Feuchtigkeitsaffinität nicht. Im anschließenden Plateau, je nach Metall bis zu einem Bereich von  $T = 240-340$  °C, belaufen sich die Massenverluste auf vergleichsweise niedrige 2-8%, bevor ein Gewichtsverlust mit größerem Gefälle den Zersetzungsbereich der Polymere markiert. Im weiteren Verlauf der TGA-Profile stellen sich – je nach Material – ab  $T = 350-550$  °C erneut Plateaubereiche ein, die bis zur oberen Messgrenze bei 800 °C nur mit geringen Gewichtsverlusten der anorganischen (Metalloxid)-Rückstände verbunden sind.

<sup>9</sup> TGA-Messungen von Proben, die zunächst bei 180 °C getrocknet und anschließend an der Luft gelagert wurden.

Anhand der TGA-Daten wird ferner ersichtlich, dass die Trocknung bzw. thermische Aktivierung der Polymere bei der gewählten Temperatur von 180 °C weit unterhalb der kritischen Zersetzungstemperaturen unter oxidativen Bedingungen im Bereich von  $T = 243$  °C für **Pd<sub>50-88</sub>** bis  $T = 338$  °C für das temperaturstabilste Polymer **Pt<sub>50-88</sub>** liegt. Da auch beim metallfreien Polymer **H<sub>2</sub>-SOF** in diesem Temperaturbereich thermische Zersetzungsprozesse eintreten, die mit einhergehendem Massenverlust bis hin zur rückstandsfreien Zersetzung oberhalb  $T = 550$  °C führen, bewirkten lediglich die Cu(II)- und Pd(II)-Zentren in den entsprechenden Materialien eine geringfügige Beschleunigung der thermischen Zersetzungsprozesse, was auch in den TGA-Spektren der Modellkomplexe beobachtet wird.

Die Gewichte der thermischen Zersetzungsrückstände belaufen sich bei Temperaturen von  $T = 800$  °C im Fall von **Zn<sub>50/100-88</sub>** auf Werte von 17-20% bis hin zu 41% bei **Pt<sub>50-88</sub>** im Vergleich zum Substratgewicht vor der Messung. Bei den farblosen Verbrennungsrückständen kann nach Exposition des Substrats unter oxidativen Bedingungen bei solch hohen Temperaturen von einer vollständigen Verbrennung zu dem stabilen Zink(II)-oxid ausgegangen werden. Im Gegensatz dazu resultierten nach TGA-Analysen in Gegenwart von Stickstoff schwarze Aschen als Thermolyse-Rückstände.

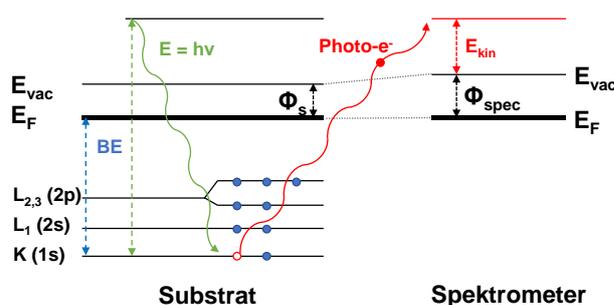
Unter der Annahme, dass bei den oxidativen thermischen Zersetzungsprozessen der hier untersuchten Salphenpolymere nur Metall(II)-oxide als Rückstände verblieben, können anhand der TGA-Daten auch Hinweise auf den Metallgehalt in den Proben erlangt werden (Tabelle 6).

**Tabelle 6:** Thermogravimetrische Daten der MaSOF-Polymere **M<sub>50/100-88</sub>** sowie **H<sub>2</sub>-SOF** und daraus abgeleiteter Metallgehalt.

MaSOF <b>M-88</b>	Wassergehalt* [Gew.-%]	Therm. Zersetzung ab [°C]	theoretischer Metalloxid- restgewichte <sup>#</sup> [Gew.-%]	Metalloxid- Restgewichte nach TGA <sup>§</sup> [Gew.-%]
<b>Zn<sub>50</sub></b>	8	314	17.67 (als ZnO)	20.2
<b>Zn<sub>100</sub></b>	2	298	17.67 (als ZnO)	17.4
<b>Ni<sub>50</sub></b>	12	275	16.46 (als NiO)	21.7
<b>Ni<sub>100</sub></b>	8	285	16.46 (als NiO)	22.0
<b>Cu<sub>50</sub></b>	9	251	17.34 (als CuO)	20.4
<b>Cu<sub>100</sub></b>	4	259	17.34 (als CuO)	16.1
<b>Pd<sub>50</sub></b>	9	243	24.41 (als PdO)	27.6
<b>Pd<sub>100</sub></b>	9	246	24.41 (als PdO)	25.7
<b>Pt<sub>50</sub></b>	2	338	35.77 (als PtO)	40.6
<b>Pt<sub>100</sub></b>	1	321	35.77 (als PtO)	32.3
<b>H<sub>2</sub>-SOF</b>	1	322	-	-

\*Es wird angenommen, dass der Wassergehalt der Differenz der Masse zu Beginn der Messung und bei einer Temperatur von  $T = 120$  °C entspricht; <sup>#</sup>Bestimmung des theoretischen Metallgehalts unter Annahme eines idealen Netzwerks anhand der Summenformel der Formel-Wiederholeinheit im Polymer; <sup>§</sup>Metallgehalt unter Annahme eines einzigen Oxids [M(II)O] als Produkt der oxidativen Thermolyse der MaSOF-Polymere während der TGA-Messung.

So stimmen die Restgewichte beispielsweise im Fall **Zn<sub>100-88</sub>** oder **Pd<sub>100-88</sub>** mit 17.4% bzw. 25.7% sehr gut mit den berechneten Metalloxid-Restgewichten von 17.67% (ZnO) bzw. 24.41% überein, welche anhand der Summenformeln der Wiederholeinheit in idealen Zn- bzw. Pd-MaSOF-Polymeren errechnet wurden. Unter Anbetracht wesentlich geringerer Metallgehalte pro *N,N,O,O*-Koordinationsseinheit von < 72% für Zn<sup>2+</sup>, und < 63% für Ni<sup>2+</sup> sowie 88% für Cu<sup>2+</sup> in vergleichbaren Metallsalennetzwerken von Wang et al.,<sup>[347]</sup> deren Grundstruktur vor der Metallkoordination synthetisiert wurde, stellen diese Werte bemerkenswert hohe Metallgehalte im Netzwerk dar. Lediglich **Ni<sub>50/100-88</sub>** zeigte größere Abweichungen der Restgewichte zum theoretischen Wert von bis zu 33%. Zusätzliche Informationen zur Zusammensetzung der Polymere konnten auch anhand von Röntgen-Photoelektronenspektroskopie-Experimenten (engl.: *X-ray Photo Electron Spectroscopy*, kurz: XPS) erhalten werden.<sup>10</sup> Bei der zu den oberflächenanalytischen Messmethoden gehörenden XPS-Analytik, die auf dem äußeren Photoeffekt beruht, wird die Oberfläche der zu untersuchenden und im Ultrahochvakuum (kurz: UHV) befindlichen Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt, deren Energie  $E = h\nu$  größer ist als die

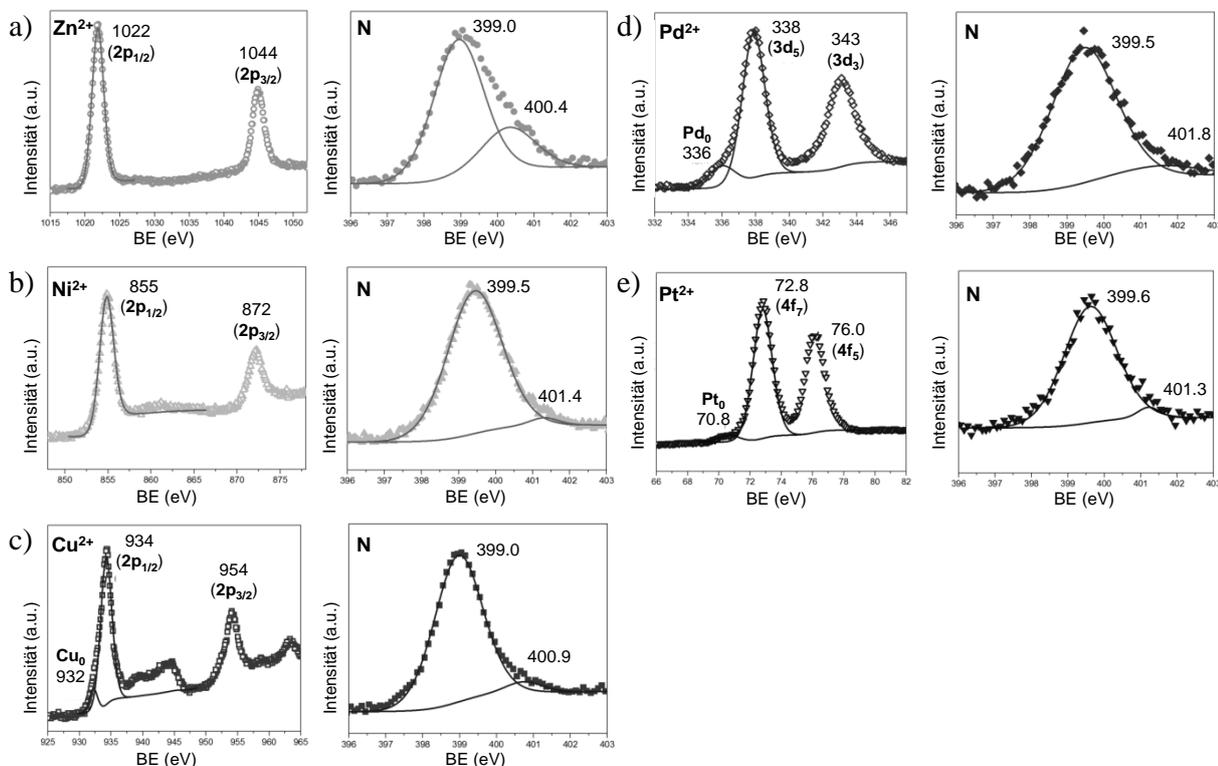


**Abbildung 80:** Energieschema des Photoemissionsprozesses bei der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie.

Summe der Bindungsenergie (BE) und Austrittsarbeit ( $\Phi_s$ ) des Substrats (bzw.  $\Phi_{\text{spec}}$  des Spektrometers), sodass Elektronen aus besetzten Anfangszuständen in ungebundene Zustände angeregt werden können (Abbildung 80). Somit werden Photoelektronen mit der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  aus den inneren Atomorbitalen oberflächennaher Atome emittiert und im Photoelektronen-Spektrometer energiedispersiv detektiert. Die Verteilung der Bindungsenergien der Rumpfelektronen ist elementspezifisch und kann so zur Identifizierung der einzelnen Atomsorten (mit Ausnahme von Wasserstoff und Helium; aufgrund zu geringer Wirkungsquerschnitte) eingesetzt werden.<sup>[348]</sup> Neben den qualitativen Elementanalysen und der Bestimmung der Oxidationsstufen sowie Bindungszustände der Atome anhand der chemischen Verschiebung der jeweiligen Emissionslinien können mit dieser Methodik auch quantitative Informationen über die Zusammensetzung der Proben erhalten werden,<sup>[349]</sup> deren Elementempfindlichkeit im günstigsten Fall 0.01-1 At-% erreicht.<sup>[350]</sup> Die verwendete Röntgenstrahlung der Al-K $\alpha$ -Quelle und im Gegenzug die mittlere freie Weglänge der emittierten Elektronen limitiert die Eindringtiefe dieser Messmethode auf einen Bereich von 0-100 Å. Da der Fokus der XPS-Untersuchungen der MaSOF-Polymere auf dem Informationsgewinn bezüglich des Grades der Metallkomplexierung durch die

<sup>10</sup> XPS-Experimente wurden von Prof. Dr. Yana Vaynzof am Kirchhoff-Institut für Physik der Universität Heidelberg durchgeführt und die experimentellen Daten freundlicherweise für diese Arbeit zur Verfügung gestellt.

Salphenuntereinheiten liegen sollte, wurden die relativen atomaren Zusammensetzungen auf die Verhältnisse der jeweiligen Metalle zu ihren koordinierenden Stickstoffatomen (niedrigere BE) und nicht koordinierenden Stickstoffatomen reduziert (höhere BE). Abbildung 81 zeigt Ausschnitte der XPS-Spektren bei den relevanten Bindungsenergiewerten der Metalle und Stickstoffatome.

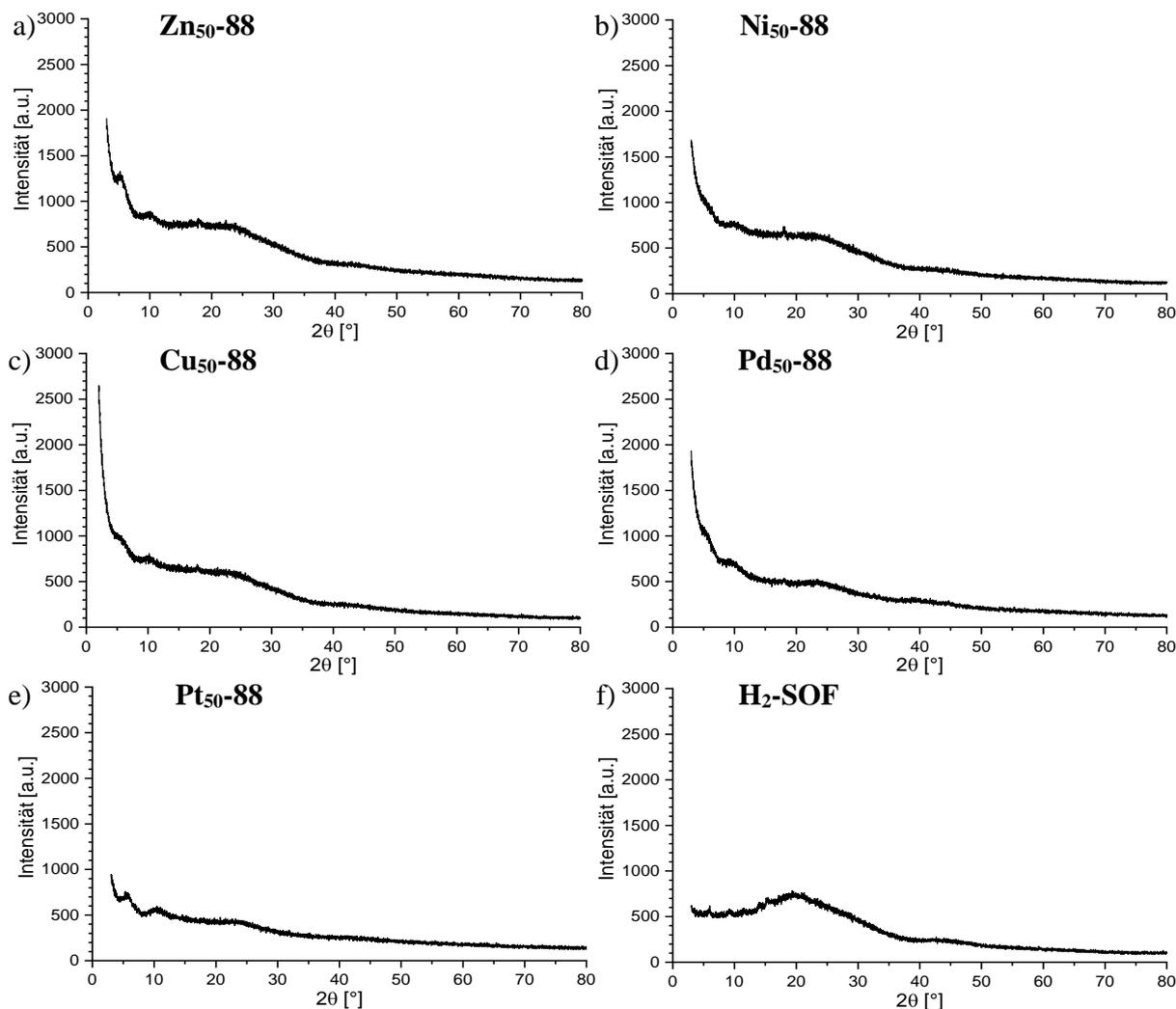


**Abbildung 81:** Relevante Ausschnitte der XPS-Spektren der MaSOF-Materialien a) **Zn<sub>50</sub>-**, b) **Ni<sub>50</sub>-**, c) **Cu<sub>50</sub>-**, d) **Pd<sub>50</sub>-** und e) **Pt<sub>50</sub>-88**. Jeweils links: Energiebereiche der Metallatome/ionen; rechts: Energiebereich des Stickstoffatoms.

Das Zn-2p-Dublettsignal im XPS-Spektrum von **Zn<sub>50</sub>-88** (Abbildung 81a) liegt bei charakteristischen Bindungsenergiewerten von BE = 1022 und 1044 eV für Zinkatome in der Oxidationsstufe +2. Im Bereich der Energien der Stickstoff-1s-Photoelektronen erscheinen zwei Signale bei BE = 399.0 und 400.4 eV, wobei der niedrigere Wert den koordinierenden Stickstoffatomen der Salpheneneinheiten und der höhere Wert beispielsweise freien Aminogruppen der Polymerperipherie zugeordnet werden kann. Unter dem quantitativ analytischen Gesichtspunkt resultiert anhand der gemessenen Daten ein Verhältnis koordinierender Stickstoffatome zu Zn(II) von  $N/Zn^{2+} = 1.76$ . Im Fall des Nickelpolymers **Ni<sub>50</sub>-88** belegen die Bindungsenergien der 2p-Photoelektronen bei BE = 855 und 872 eV die Anwesenheit von Ni(II)-Ionen im Material ohne weitere Metallspezies. Im Spektrum des Kupfer-MaSOFs **Cu<sub>50</sub>-88** (Abbildung 81c) zeigt ein weiteres Signal bei BE = 932 eV das Vorliegen von metallischem Cu(0) im Material an. Gleichzeitig zeigen die Vergleiche der anhand analytischer Daten ermittelten Verhältnisse von Stickstoff zu Ni(II) mit  $N/Ni^{2+} = 2.88$  bzw. Cu(II) mit  $N/Cu^{2+} = 3.43$ . Im Fall der Pd-Verbindung **Pd<sub>50</sub>-88** erscheint neben den 3d<sup>5</sup>- und 3d<sup>3</sup>-Photoelektronen bei BE = 338 und 343 eV, welche die Oxidationsstufe +2 der Palladiummetallzentren belegen, auch ein Signal von metallischem Pd(0) bei BE = 336 eV. In ähnlicher Weise tritt ein Signal von elementarem Pt(0) bei BE = 70.8 eV neben den charakter-

istischen Energiewerten für Platin(II)-Ionen bei  $BE = 72.8$  und  $76.0$  eV im Bereich der 4f-Photoelektronen von **Pt<sub>50-88</sub>** auf. Bei beiden Verbindungen liegt das  $N/M^{2+}$ -Verhältnis mit Werten von 2.26 ( $M = Pd$ ) und 1.74 ( $M = Pt$ ) nahe bei dem theoretischen Wert eines idealen Netzwerks von 2:1. Die Diskrepanz dieser Resultate zu denen der IR-Spektroskopie, wonach die Palladium- und Platinhaltigen Verbindungen **Pd<sub>50/100-</sub>** sowie **Pt<sub>50/100-88</sub>** einen wesentlich höheren Aldehyd- und somit Defektstellenanteil besitzen, könnte zum einen auf eine inhomogene Polymerverteilung in den, jeweils mit Eindringtiefen-begrenzten Messmethoden, analysierten Proben hindeuten oder aber auch auf vergleichsweise kleine Polymerpartikel der Pd- und Pt-MaSOFs zurückzuführen sein, in welchen nicht koordinierende Salicylaldehydeinheiten hauptsächlich an der Außenseite der Partikel zu finden wären. Unter Berücksichtigung der geringen Eindringtiefe in das jeweilige Material und der Intoleranz der XPS-Messmethode gegenüber inhomogenen Probenzusammensetzungen liefern die XPS-Werte jedoch mit Ausnahme der starken Abweichungen bei **Cu<sub>50-88</sub>** weitere Indizien für die postulierte Struktur der MaSOF-Materialien.

PXRD-Analysen zeigten (mit Ausnahme einer **Cu<sub>50-</sub>**MaSOF-Verbindung; siehe Kapitel 3.4.3) den amorphen Charakter der untersuchten MaSOF-Polymere auf.

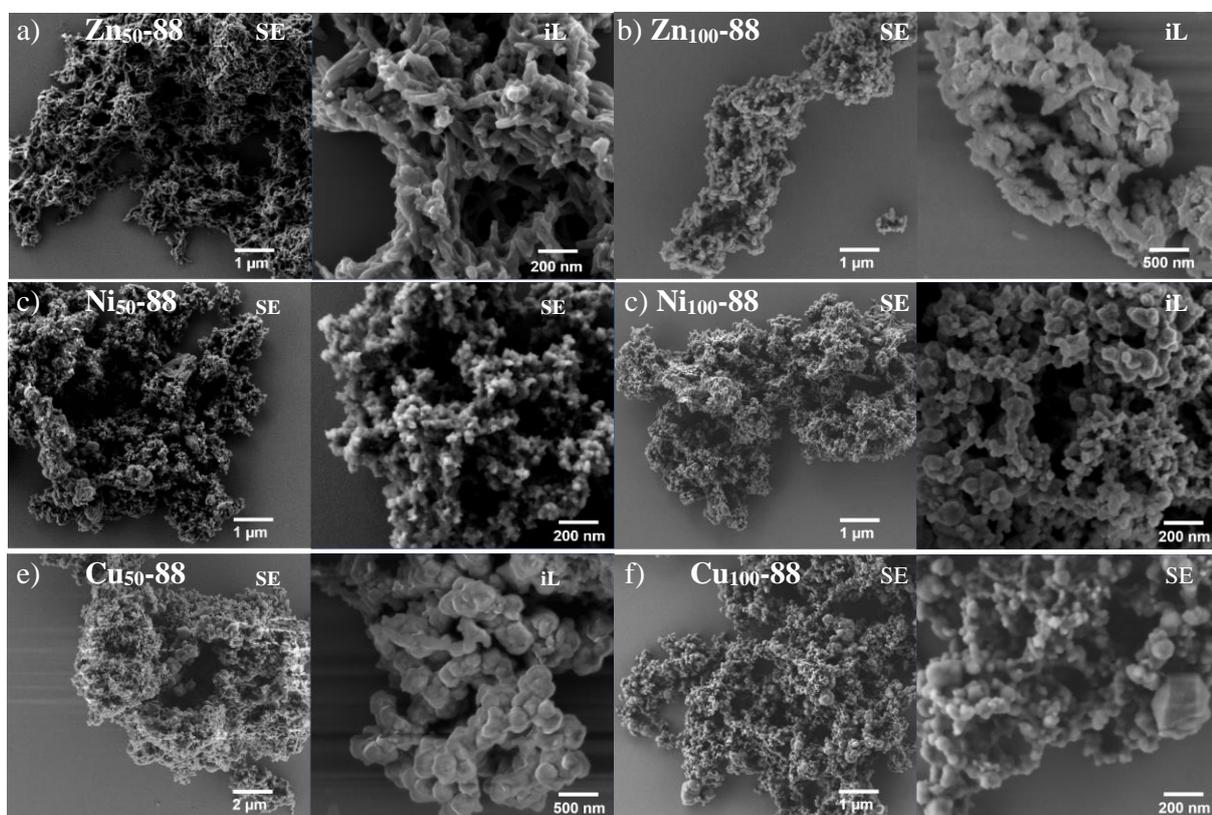


**Abbildung 82:** a) - e) PXRD-Spektren der MaSOFs **M<sub>50-88</sub>** sowie f) des metallfreien **H<sub>2</sub>-SOF** im Bereich von  $3^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ .

Abbildung 82 illustriert dazu exemplarisch die PXRD-Spektren der Verbindungen **M<sub>50</sub>-88** sowie des metallfreien Polymers **H<sub>2</sub>-SOF**. In keinem der abgebildeten Spektren sind signifikante Signale erkennbar, die sich vom Hintergrundrauschen abheben.

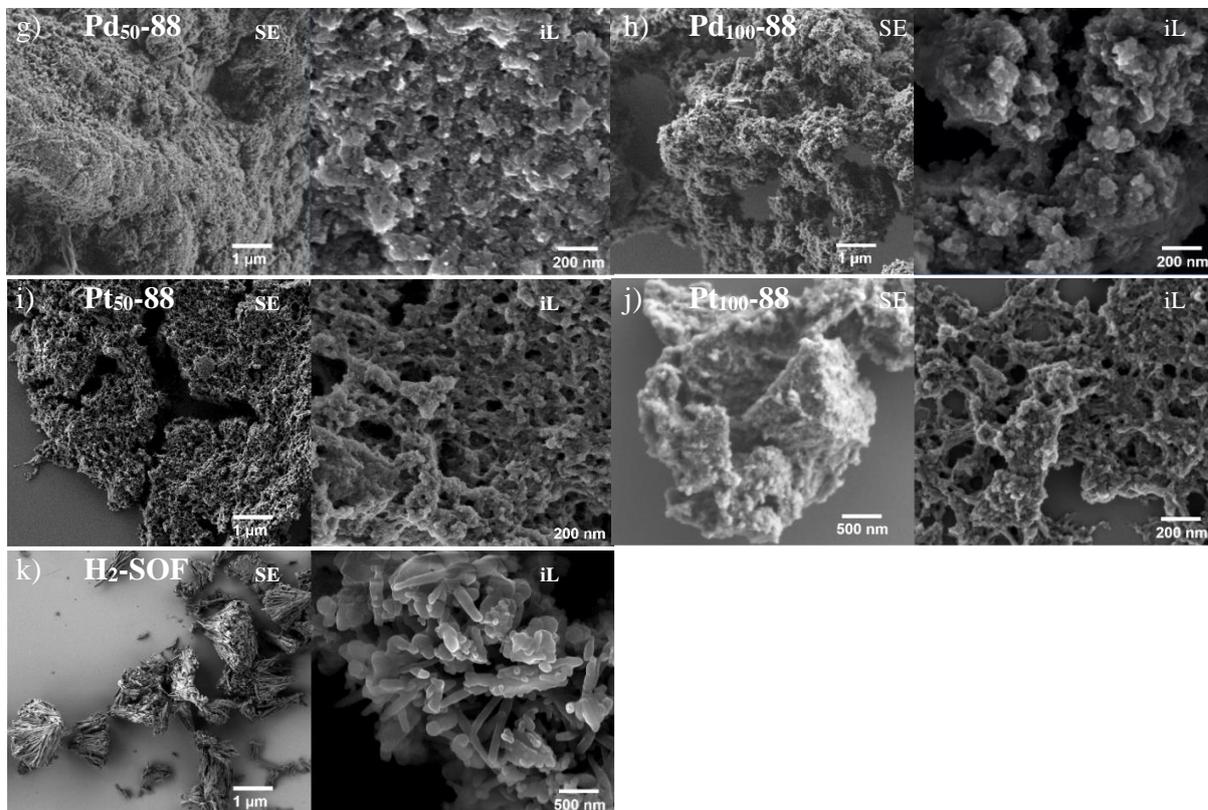
Zusätzlich zu den spektroskopischen und gravimetrischen Untersuchungsmethoden wurden die MaSOF-Verbindungen **M<sub>50/100</sub>-88**, wie bereits bei den hexanuklearen Modellkomplexen **M<sub>6</sub>-88** geschehen, mittels Rasterelektronen-Mikroskopie analysiert. Dies sollte zu weiteren Informationen bezüglich der Polymermorphologie und ebenso der Homogenität der Polymerpartikel im Festkörpermaterial führen. Letztere ist unter anderem bei den XPS-Analysen eine Grundvoraussetzung für die belastbare Bestimmung der Metall-zu-Ligand-Verhältnisse im MaSOF-Polymer. Die von Dr. Zhang durchgeführten REM-Aufnahmen zeigen, je nach Metallzentrum, deutlich unterschiedliche Morphologien der MaSOF-Polymere (Abbildung 83 und 84). Gleichzeitig illustrieren die REM-Aufnahmen der Materialien mit identischen Zentralmetallionen nahezu unabhängig von den Synthesebedingungen (50 °C/ 4 d versus 100 °C/ 16 h) eine jeweils ähnliche Beschaffenheit bezüglich der Partikelgröße und -oberflächenstruktur.

Die Zinkpolymere **Zn<sub>50/100</sub>-88** (Abbildung 83a,b) bestehen aus nadelförmigen, mehrere hundert Nanometer langen Strukturen, die Partikel in der Größenordnung einiger Mikrometer und größere Agglomerate formten. Die ähnlich dimensionierten Partikel von **Ni<sub>50/100</sub>-88** bestehen aus Anhäufungen von Strukturen mit Durchmessern < 100 nm, ähnlich denen der **Cu<sub>50/100</sub>-88**-MaSOFs, die aber etwas sphärischer erscheinen und teilweise auch kleine Kristallit-Strukturen aufweisen.



**Abbildung 83:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der MaSOF-Verbindungen **M<sub>50</sub>-88** und **M<sub>100</sub>-88** (a-f) bei 5000-50000facher Vergrößerung. Neben den Aufnahmen des Sekundärelektronendetektors (SE) sind auch entsprechende Aufnahmen des inLens-Detektors (iL) abgebildet.

Die Morphologien der Palladium- und Platinpolymere **Pd<sub>50/100</sub>-** bzw. **Pt<sub>50/100-88</sub>** (Abbildung 84g-j) können als schwammartig beschrieben werden, in welchen schuppen- und netzartige Substrukturen erkennbar sind. Das metallfreie Netzwerk **H<sub>2</sub>-SOF** (Abbildung 84k) zeigt fächerförmig angeordnete Agglomerate Mikrometer-langer Stäbchen.



**Abbildung 84:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der MaSOF-Verbindungen **M<sub>50-88</sub>** und **M<sub>100-88</sub>** (g-j) sowie der metallfreien Salphennetzwerkverbindung **H<sub>2</sub>-SOF** (k) bei 5000-50000facher Vergrößerung. Neben den Aufnahmen des Sekundärelektronendetektors (SE) sind auch entsprechende Aufnahmen des inLens-Detektors (iL) abgebildet.

### 3.4.2 Gassorptionseigenschaften der MaSOF-Materialien

Nachdem Gassorptionsuntersuchungen an Mastalerz' Tetraphenylmethan-basierten MaSOF-Verbindungen<sup>[250a]</sup> **Zn-** und **Ni-164** deren Porosität belegten und die hier diskutierten hexanuklearen Salphenkomplexe **M<sub>6-87</sub>** spezifische Oberflächen von bis zu  $S_{\text{BET}} = 435 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  zeigten, wurden folglich auch die korrespondierenden und isostrukturellen Triptycenen-basierten MaSOF-Polymere **M<sub>50/100-88</sub>** gassorptionsanalytisch untersucht. Neben der Porenanalyse sollte hierbei vor allem das Sorptionsverhalten unterschiedlicher Analytgas in Abhängigkeit der jeweils inkorporierten Metallspezies betrachtet werden.

Dazu wurden die Materialien zunächst bei der nach TGA-Analysen festgelegten Temperatur von 180 °C und Drücken von  $p < 10^{-2}$  mbar über Nacht am Kugelrohrfen thermisch aktiviert. Anhand der analytischen Daten der nachfolgenden Gassorptionsmessungen bei 77 K kann festgestellt werden, dass alle Polymere **M<sub>50/100-88</sub>** Stickstoffgas in Form von Typ-I-Isothermen sorbieren und dass, bis auf eine Ausnahme (**Pd<sub>50-88</sub>**), keine signifikante Hysterese zwischen Ad-

und Desorption auftritt (Abbildung 85). Die unter Verwendung der Isothermendaten berechneten spezifischen BET-Oberflächen liegen zwischen  $S_{\text{BET}} = 492 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  ( $871 \text{ m}^2\text{mmol}^{-1}$ ) für **Pt<sub>50-88</sub>** und  $S_{\text{BET}} = 816 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  ( $1111 \text{ m}^2\text{mmol}^{-1}$ ) für das Nickel-Polymer **Ni<sub>100-88</sub>** und befinden sich somit im typischen Bereich dreidimensionaler poröser organischer Polymere (POPs).

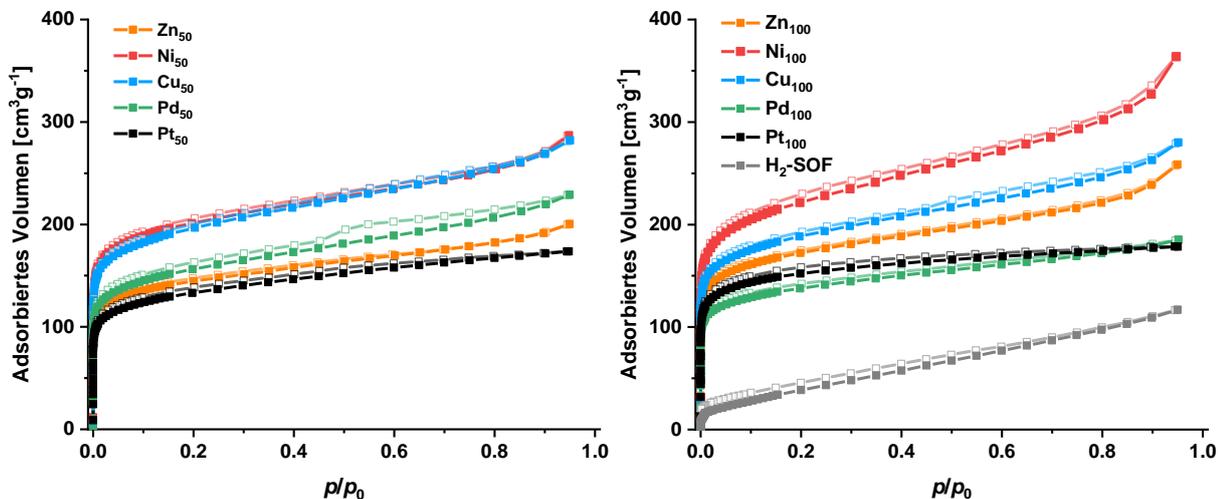


Abbildung 85: Stickstoffisothermen der MaSOF-Materialien **M<sub>50-88</sub>** (links) und **M<sub>100-88</sub>** sowie **H<sub>2</sub>-SOF** (rechts).

In der Reihe der untersuchten MaSOF-Materialien folgen die  $S_{\text{BET}}$ -Werte in Bezug auf die koordinierten  $\text{M}^{2+}$ -Ionen – wie bereits bei den hexanuklearen Salphenkomplexen – dem Trend  $\text{Ni} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Pt}$  (Tabelle 7) und sind gleichzeitig um 31-88% größer als ebendiese. Andererseits zeigt das Palladium-Netzwerk **Pd<sub>50-88</sub>** mit  $S_{\text{BET}} = 511 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  eine nur um 20% höhere Oberfläche als sein korrespondierender Modellkomplex **Pd<sub>6-87</sub>**, welcher seinerseits mit  $S_{\text{BET}} = 427 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  die zweithöchste Oberfläche in der Reihe der hexanuklearen Salphenkomplexe **M<sub>6-87</sub>** aufweist. Das metallfreie Netzwerk **H<sub>2</sub>-SOF** besitzt hingegen mit einem Wert von  $S_{\text{BET}} = 116 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  eine wesentlich geringere Oberfläche als die metallhaltigen Analoga und Salphenkomplexe.

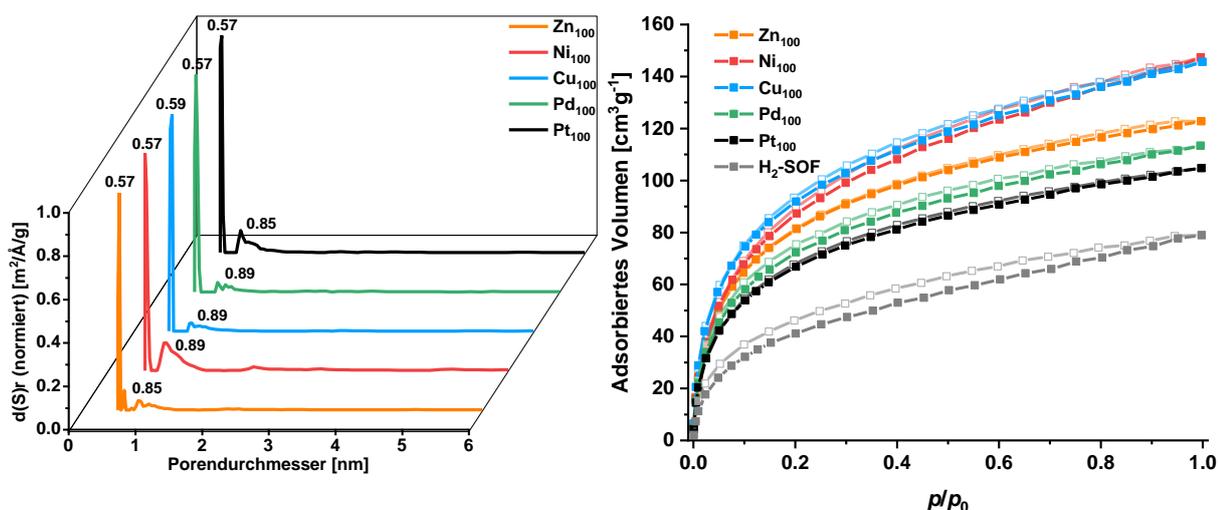


Abbildung 86: QSDFT-Porengrößenverteilungen der MaSOF-Verbindungen **M<sub>100-88</sub>** (links) unter Verwendung des Kernels:  $\text{N}_2$ -Adsorption auf Kohlenstoff bei 77 K; Modell: schlitzförmige/zylindrische/sphärische Poren. Rechts:  $\text{H}_2$ -Isothermen von **M<sub>100-88</sub>** bei 77 K.

Wie bei den Salphenkomplexen **M<sub>6-87</sub>**, und ähnlich zu den Tetraphenylmethan-basierten Polymeren **Zn-** und **Ni-166** sowie den kürzlich und ebenso von Mastalerz vorgestellten **M<sub>3</sub>-MaSOF-**

Verbindungen,<sup>[250c]</sup> zeigten die untersuchten Netzwerke **M<sub>50/100-88</sub>** enge NLDFT- und QSDFT-Porengrößenverteilungen mit scharfen Maxima fast aller Verbindungen bei einem Porendurchmesser von 5.7 Å sowie einem weiteren lokalen Maximum bei 8.5-8.9 Å. Hierzu wurden in Abbildung 86 (links) exemplarisch die QSDFT-Porengrößenverteilungen der **M<sub>100-88</sub>**-Serie illustriert. Anhand der porenanalytischen Daten kann abgeleitet werden, dass die Porenstrukturen der verschiedenen MaSOF-Verbindungen **M<sub>50/100-88</sub>** nahezu identisch und die Polymere unter diesem Aspekt isostrukturell sind (Tabelle 7).

**Tabelle 7:** Übersicht über die experimentellen Daten und Porenanalyse der untersuchten MaSOF-Verbindungen.

MaSOF	$V_{C=N}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$SA_{BET}^a$		$SA_{Mikro}^b$		$dS(r)_{max}$ [nm] <sup>c</sup>		$V_{total}^d$ [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	$V_{mikro}^e$ [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]
		[m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	[m <sup>2</sup> mmol <sup>-1</sup> ]	[m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	[%]	NLDFT	QSDFT		
<b>Zn<sub>50</sub></b>	1614	540	746	392	72	0.57	0.57	0.29	0.16
<b>Zn<sub>100</sub></b>	1614	638	881	456	71	0.55	0.57	0.37	0.19
<b>Ni<sub>50</sub></b>	1612	754	1026	550	73	0.57	0.59	0.41	0.23
<b>Ni<sub>100</sub></b>	1612	816	1111	522	64	0.57	0.57*	0.52	0.22
<b>Cu<sub>50</sub></b>	1610	725	998	497	69	0.57	0.57	0.41	0.21
<b>Cu<sub>100</sub></b>	1611	697	959	477	69	0.57	0.59	0.40	0.20
<b>Pd<sub>50</sub></b>	1607	575	865	385	67	0.57	0.57	0.34	0.16
<b>Pd<sub>100</sub></b>	1605	511	769	372	73	0.57	0.57	0.27	0.15
<b>Pt<sub>50</sub></b>	1605	492	871	344	70	0.57	0.57	0.25	0.14
<b>Pt<sub>100</sub></b>	1605	572	1013	449	78	0.55	0.57	0.26	0.18
<b>H<sub>2</sub>-SOF</b>	1618	116	139	0	0	1.38	1.92	0.17	0.00

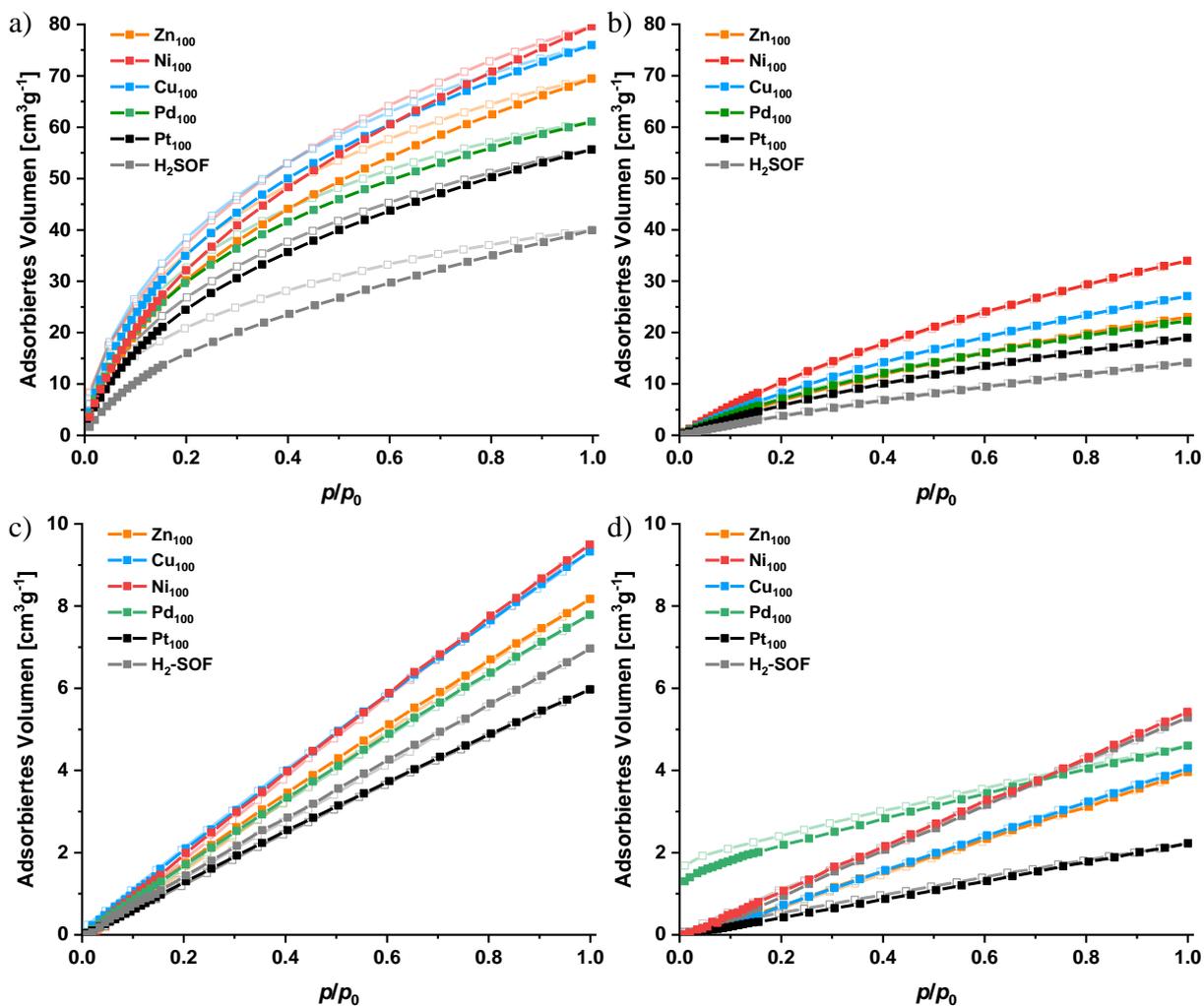
<sup>a</sup>Spezifische Oberfläche anhand N<sub>2</sub>-Adsorptionsdaten bei 77 K. <sup>b</sup>Anteil der Mikroporen der Oberfläche (t-plot). <sup>c</sup> $dS(r)_{max}$  = Globales Maximum der Porengrößenverteilung. <sup>d</sup>Porenvolumina basierend auf QSDFT-Berechnungen. <sup>e</sup>Mikroporenvolumen (t-plot). \*Globales Maximum ≠ lokales Maximum.

Im Gegensatz dazu bedingen die Gassorptionsdaten des metallfreien Polymers **H<sub>2</sub>-SOF** bei der QSDFT-Berechnung eine breite, weniger strukturierte Porengrößenverteilung, mit einem breiten Maximum bei 1.92 nm. Die *t*-Plot-Analyse der Gassorptionsdaten dieser Verbindung zeigt, dass sie nicht als mikroporös klassifiziert werden kann. Die metallhaltigen Netzwerke **M<sub>50/100-88</sub>** hingegen besitzen basierend auf *t*-Plot-Analysen Mikroporenanteile der Oberfläche zwischen  $SA_{Mikro} = 64\%$  für **Ni<sub>100-88</sub>** und 78% für **Pt<sub>100-88</sub>**.

Unter Verwendung von Wasserstoff als Analytgas bei einer Temperatur von 77 K wird ersichtlich, dass sowohl **Ni<sub>100-</sub>** als auch **Cu<sub>100-88</sub>** mit Aufnahmen von 1.32 Gew.-% sowie 1.31 Gew.-%, welche wiederum 8.94 mol und 8.93 mol Adsorbat pro mol Formeleinheit des Polymers entsprechen, bei Atmosphärendruck die höchsten H<sub>2</sub>-Affinitäten besitzen (Abbildung 86, rechts). Die am geringsten ausgeprägte Adsorption zeigte, bezogen auf das Gewicht des Wasserstoffgases, das Pt-MaSOF **Pt<sub>50-88</sub>** mit 0.91 Gew.-%. Für das metallfreie Polymer **H<sub>2</sub>-SOF** konnte in diesem Kontext ein wesentlich geringeres adsorbiertes Wasserstoffvolumen von 78.9 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> gemessen werden, was wiederum 0.71 Gew.-% (4.19 mol pro mol) entspricht. Dieser

Sachverhalt sollte hauptsächlich auf die wesentlich geringere spezifische Oberfläche von **H<sub>2</sub>-SOF** im Vergleich zu den metallhaltigen MaSOFs zurückzuführen sein.

Gassorptionsmessungen der Analytgas Kohlenstoffdioxid und Methan bei 273 K sowie 263 K zeigten einen vergleichbaren Trend bezüglich der adsorbierten Gasvolumina zur Serie der N<sub>2</sub>-Adsorptionswerte der MaSOF-Verbindungen **M<sub>100-88</sub>** bei 77 K, wonach die Adsorptionskapazität entsprechend der Reihe Ni<sup>2+</sup> > Cu<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup> > Pd<sup>2+</sup> > Pt<sup>2+</sup> abnahm (Abbildung 87).<sup>11</sup>



**Abbildung 87:** Adsorptions- und Desorptionsisothermen der isostrukturellen MaSOF-Verbindungen **M<sub>100-88</sub>** für die Analytgas a) CO<sub>2</sub>, b) CH<sub>4</sub>, c) N<sub>2</sub> und d) H<sub>2</sub> bei 273 K.

Anhand der Isothermendaten wird ersichtlich, dass die MaSOF-Verbindungen **Ni<sub>100-88</sub>** und **Cu<sub>100-88</sub>** mit 15.6 bzw. 14.9 Gew.-% Kohlenstoffdioxid, welche wiederum Stoffmengen von 4.83 bzw. 4.66 mol Adsorbat pro mol Polymer-Formeleinheit entsprechen, die höchsten CO<sub>2</sub>-Kapazitäten besitzen. **Zn<sub>100-88</sub>** sowie **Pd<sub>100-88</sub>** folgen mit 13.6 Gew.-% bzw. 12.0 Gew.-% während **Pt<sub>100-88</sub>** mit 10.9 Gew.-% (4.39 mol·mol<sup>-1</sup>) die niedrigste CO<sub>2</sub>-Affinität besitzt (Tabelle 8). Eine ähnliche Tendenz beschrieben auch Queen und Brown in ihren Studien zur CO<sub>2</sub>-Adsorption einer Reihe von MOF-74-Netzwerken.<sup>[61]</sup> Analog dazu zeigte sich auch im Fall der CH<sub>4</sub>-Adsorption, dass

<sup>11</sup> Die entsprechenden Isothermendaten für Messungen bei 263 K können Ref.<sup>[249b]</sup> entnommen werden.

**Ni<sub>100-88</sub>** mit 2.00 Gew.-% den höchsten Adsorptionswert besitzt, während **Pt<sub>100-88</sub>** mit 1.36 Gew.-% im Vergleich dazu etwa ein Drittel weniger Methan aufnehmen kann.

**Tabelle 8:** Übersicht der MaSOF-Gassorptionsdaten für H<sub>2</sub> bei 77 K sowie für CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> bei 273 K.

MaSOF	H <sub>2</sub> bei 77 K		CH <sub>4</sub> bei 273 K		CO <sub>2</sub> bei 273 K <sup>a</sup>		H <sub>2</sub> bei 273 K		N <sub>2</sub> bei 273 K	
	[mmol g <sup>-1</sup> ]	[Gew.-%]	[mmol g <sup>-1</sup> ]	[Gew.-%]	[mmol g <sup>-1</sup> ]	[Gew.-%]	[mmol g <sup>-1</sup> ]	[Gew.-%]	[mmol g <sup>-1</sup> ]	[Gew.-%]
<b>Zn<sub>50</sub></b>	5.34	1.08	1.04	1.67	2.91	12.8	0.22	0.05	0.38	1.07
<b>Zn<sub>100</sub></b>	5.48	1.10	1.03	1.65	3.10	13.6	0.18	0.04	0.36	1.02
<b>Ni<sub>50</sub></b>	6.32	1.27	1.11	1.77	3.29	14.5	0.17	0.03	0.38	1.06
<b>Ni<sub>100</sub></b>	6.57	1.32	1.25	2.00	3.55	15.6	0.24	0.05	0.42	1.19
<b>Cu<sub>50</sub></b>	5.95	1.20	1.16	1.85	3.43	15.1	0.18	0.04	0.40	1.12
<b>Cu<sub>100</sub></b>	6.49	1.31	1.21	1.94	3.39	14.9	0.18	0.04	0.42	1.17
<b>Pd<sub>50</sub></b>	5.55	1.12	1.03	1.65	2.82	12.4	0.25	0.05	0.38	1.06
<b>Pd<sub>100</sub></b>	5.06	1.02	0.99	1.59	2.73	12.0	0.21	0.04	0.35	0.97
<b>Pt<sub>50</sub></b>	4.53	0.91	0.82	1.31	2.31	10.2	0.14	0.03	0.28	0.79
<b>Pt<sub>100</sub></b>	4.67	0.94	0.85	1.36	2.48	10.9	0.10	0.02	0.27	0.75
<b>H<sub>2</sub>-SOF</b>	3.52	0.71	0.63	1.01	1.78	7.84	0.24	0.05	0.31	0.87

Auffällig ist allerdings die Isothermenform bei der Wasserstoffsorption von **Pd<sub>100-88</sub>**, welche anstatt des linearen Verlaufs der anderen Isothermen der Reihe eine stärkere Steigung bei sehr niedrigen Drücken von  $p/p_0 < 0.05$  bar aufweist. Das Erscheinungsbild ähnelt somit eher dem einer Typ-I-Isotherme entsprechend der IUPAC-Klassifizierung.<sup>[10, 228]</sup> Dieses Phänomen wurde ebenfalls bei einer von S. Elbert beschriebenen Palladium-MaSOF-Verbindung beobachtet, welcher als mögliche Erklärung für dieses ungewöhnliche H<sub>2</sub>-Sorptionsverhalten Wechselwirkungen mit H<sub>2</sub>-aktivierenden Pd(0)-Partikeln im Polymernetzwerk postulierte.<sup>[327]</sup> Dies würde auch im Fall von **Pd<sub>50/100-88</sub>** zutreffen, da Pd(0)-Spezies bereits mittels XPS-Spektroskopie nachgewiesen werden konnten (siehe Kap. 3.4.1, Abbildung 81).

Für mögliche Anwendungen der isostrukturellen MaSOF-Materialien, beispielsweise in der selektiven Separation von Gasgemischen, sind jedoch die Gassorptionsdaten des mit Lewis-sauren Metallzentren interagierenden Kohlenstoffdioxids sowie Methan, wesentlich interessanter. Anhand dieser Daten konnten für die MaSOF-Verbindungen **M<sub>50/100-88</sub>** die isosterischen Adsorptionsenthalpien  $Q_{st}$  für CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> berechnet werden (Tabelle 9).

Bei den Adsorptionsenthalpien für Methan in der Reihe der MaSOFs **M<sub>100-88</sub>** wird ein absteigender Trend ausgehend von **Zn<sub>100-88</sub>** beobachtet (Abbildung 88, links). Die  $Q_{st}$ -Werte nehmen in der Reihe **Zn<sub>100-88</sub>** (21.9 kJ mol<sup>-1</sup>)  $\approx$  **Cu<sub>100-88</sub>** (21.2 kJ mol<sup>-1</sup>)  $>$  **Ni<sub>100-88</sub>** (20.7 kJ mol<sup>-1</sup>)  $>$  **Pd<sub>100-88</sub>** (19.5 kJ mol<sup>-1</sup>)  $>$  **Pt<sub>100-88</sub>** (18.7 kJ mol<sup>-1</sup>) ab. Im Gegensatz dazu zeigt das platinhaltige MaSOF **Pt<sub>50-88</sub>** mit  $Q_{st} = 22.6$  kJ mol<sup>-1</sup> den höchsten Adsorptionsenthalpie-Wert aller untersuchter Netzwerke, welcher im Bereich des  $Q_{st}$ -Wertes der MOF-74-Verbindung Ni<sub>2</sub>(dobdc) liegt, die

ihrerseits eine der leistungsfähigsten Netzwerkverbindungen zur Gasspeicherung unter erhöhtem Druck ist.<sup>[54b]</sup> Gleichzeitig ordnet sich das metallfreie **H<sub>2</sub>-SOF** (20.3 kJ mol<sup>-1</sup>) im Mittelfeld der Untersuchungsreihe ein, wenngleich die Adsorptionenthalpie bei zunehmender Bedeckung der Oberfläche wesentlich stärker fällt, als bei den metallhaltigen MaSOFs.

**Tabelle 9:** Übersicht thermodynamischer Daten ( $Q_{st}$ ) sowie der anhand der Gassorptionsdaten berechneten Selektivitätswerte.

MaSOF	$Q_{st}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]*		Henry-Selektivitäten <sup>#</sup> S bei 273 K		IAST-Selektivitäten <sup>§,§</sup> S <sup>IAST</sup> bei 273 K	
	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
<b>Zn<sub>50</sub></b>	17.6	29.2	19	90	45	9.5
<b>Zn<sub>100</sub></b>	21.9	30.3	20	97	48	10.0
<b>Ni<sub>50</sub></b>	19.4	28.6	16	81	44	8.8
<b>Ni<sub>100</sub></b>	20.7	27.8	20	95	42	9.0
<b>Cu<sub>50</sub></b>	20.1	29.0	18	94	50	9.9
<b>Cu<sub>100</sub></b>	21.2	32.1	19	102	52	10.3
<b>Pd<sub>50</sub></b>	17.6	26.0	15	84	43	8.7
<b>Pd<sub>100</sub></b>	19.5	27.3	17	101	56	10.5
<b>Pt<sub>50</sub></b>	22.6	30.1	18	100	48	9.5
<b>Pt<sub>100</sub></b>	18.7	32.2	18	111	56	9.5
<b>H<sub>2</sub>-SOF</b>	20.3	26.1	46	131	32	10.5

\*Adsorptionswärme (isosterisch) beim theoretischen Null-Lagen-Niveau. # Henry-Selektivität von Analytgas A gegenüber Analytgas B. § IAST-Selektivität einer simulierten CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Mischung (0.2:0.8) bei 0.1 bar. § IAST-Selektivität einer simulierten CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-Mischung (0.5:0.5) bei 0.1 bar.

Im Fall der CO<sub>2</sub>-Adsorption nehmen die  $Q_{st}$ -Werte in der Reihe **Pt<sub>100-88</sub>** (32.2 kJ mol<sup>-1</sup>)  $\approx$  **Cu<sub>100-88</sub>** (32.2 kJ mol<sup>-1</sup>) > **Zn<sub>100-88</sub>** (30.3 kJ mol<sup>-1</sup>) > **Ni<sub>100-88</sub>** (27.8 kJ mol<sup>-1</sup>) > **Pd<sub>100-88</sub>** (27.3 kJ mol<sup>-1</sup>) ab (Abbildung 88, rechts). Die entsprechenden Werte der **M<sub>50-88</sub>**-Serie liegen maximal 3% über bzw. 10% unter denen der korrespondierenden **M<sub>100-88</sub>**-MaSOFs. Die Beträge der Adsorptionenthalpien sämtlicher metallhaltiger Netzwerkverbindungen (bis auf **Pd<sub>50-88</sub>** mit  $Q_{st}$  = 26.0 kJ mol<sup>-1</sup>) liegen höher als der  $Q_{st}$ -Wert des metallfreien Polymers **H<sub>2</sub>-SOF** (26.1 kJ mol<sup>-1</sup>). Im Vergleich mit anderen Metallsal(ph)-basierten Verbindungen, wie beispielsweise den M-MsMOPs<sup>[351]</sup> von Liu et al., welche abnehmende CO<sub>2</sub>-Adsorptionenthalpien in quasi umgekehrter Reihung Ni-MsMOP (33.4 kJ mol<sup>-1</sup>) > Pt-MsMOP (29.3 kJ mol<sup>-1</sup>) > Zn-MsMOP (26.9 kJ mol<sup>-1</sup>) aufzeigten, oder Mastalerz' Ni<sub>3</sub>-, bzw. Cu<sub>3</sub>-MaSOFs<sup>[250c]</sup> mit  $Q_{st}$ -Werten von 35.6 bzw. 31.6 kJ mol<sup>-1</sup>, liegen die Wärmetönungen bei Kohlenstoffdioxidadsorption durch die MaSOF-Verbindungen **M<sub>50/100-88</sub>** bei vergleichbaren Energiewerten.

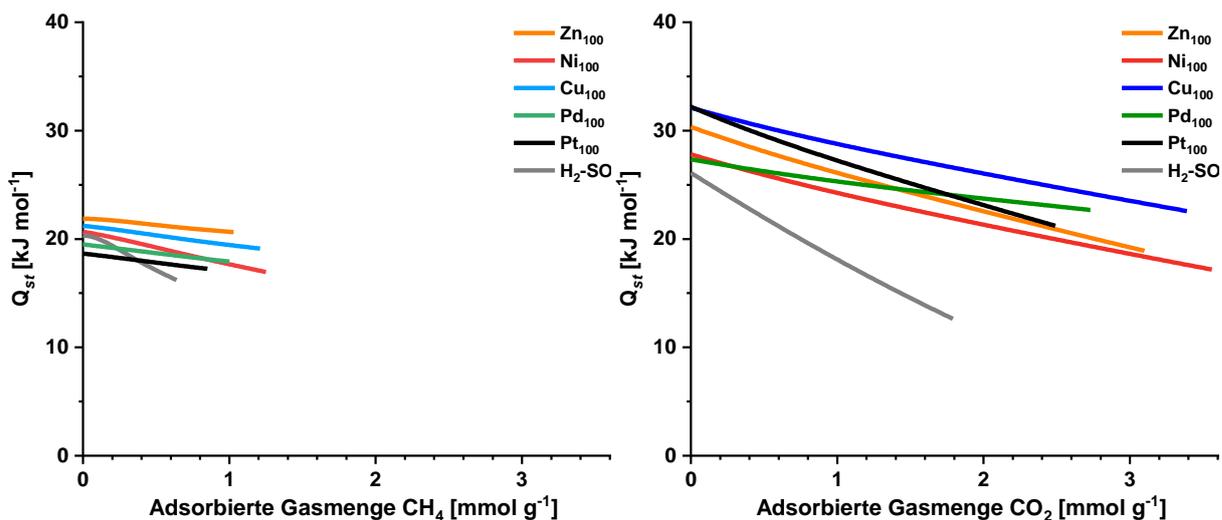


Abbildung 88: Isosterische Adsorptionenthalpien  $Q_{st}$  für die Gase  $\text{CH}_4$  (links) und  $\text{CO}_2$  (rechts) der MaSOFs **M<sub>100-88</sub>**.

Der jeweilige Beitrag unterschiedlicher Metallzentren zur Kohlenstoffdioxid-Adsorption in verschiedenartigen Netzwerkmaterialien ist jedoch nicht nur von den funktionellen Gruppen des organischen Rückgrats und der Zugänglichkeit für die Analytgase (Porosität) abhängig, sondern auch von der Natur des jeweiligen Metalls. Da weiterhin die Adsorption am Metallzentrum nicht nur von polaren Parametern wie Ladung und Polarisierbarkeit oder Ionenradius des Metalls sowie Van-der-Waals-Radius des Analytgases abhängt, muss beispielsweise bei der  $\text{CO}_2$ -Adsorption auch der Beitrag der koordinativen Bindung des jeweiligen Kohlendioxid-Moleküls an das Zentralmetallion berücksichtigt werden, da dieser gleichzeitig die Adsorptionenthalpie beeinflusst. Die Koordinationsfähigkeit des jeweiligen Metallzentrums hängt dabei auch von der Koordinationsgeometrie ab, welche im Fall der MaSOF-Verbindungen **M<sub>50/100-88</sub>**, gegeben durch die  $\text{N}_2, \text{O}_2$ -Koordination der Salphenliganden, quadratisch planar von ebendiesen umgeben sind. Somit stehen prinzipiell zwei axiale Positionen als mögliche Koordinationsplätze zur Verfügung. Beispielsweise können Zink-Salphenen mittels einer freien Koordinationsstelle als Katalysatoren zur Lewis-sauren Aktivierung von  $\text{CO}_2$  in Epoxid-Carbonat-Transformationen dienen,<sup>[352]</sup> während Pd-, Ni- und Cu-Salphenen dazu nicht in der Lage sind. Letztere können jedoch Oxidationsreaktionen katalysieren, wie die allylische Oxidation von Cyclohexen in Gegenwart von Sauerstoff oder die selektive Oxidation von Benzylalkoholen.<sup>[353]</sup> Platinsalphenkomplexe neigen wiederum dazu, Pt-Pt-Dimere zu bilden.<sup>[354]</sup>

Ebenso wie die diskreten Salphenkomplexe **M<sub>6-87</sub>** sollten die MaSOF-Materialien **M<sub>50/100-88</sub>** auf ihre Fähigkeit zur Trennung von Gasgemischen untersucht werden. Während die hexanuklearen Komplexe **M<sub>6-87</sub>** hauptsächlich als Modellverbindungen zur Realisierbarkeit der MaSOF-Materialien konzipiert waren, wurde die Reihe der isostrukturellen Netzwerke **M<sub>50/100-88</sub>** unter anderem gezielt dazu synthetisiert, um Selektivitäten gegenüber verschiedenen Analytgasen, wie Kohlenstoffdioxid versus Methan sowie Stickstoff, in Abhängigkeit vom jeweiligen Metallzentrum zu untersuchen. Wiederum wurden die Henry-Selektivitätswerte für eine

hypothetische Nulllagen-Bedeckung anhand der Reingas-Isothermen bei einer Temperatur von 273 K berechnet. Die Henry-Selektivitäten von Kohlenstoffdioxid gegenüber Stickstoff folgten grundsätzlich dem Trend der Adsorptionseenthalpien für CO<sub>2</sub>, mit der Ausnahme, dass sich der Wert für **Pd<sub>100-88</sub>** nun zwischen jene für **Cu<sub>100-88</sub>** und **Zn<sub>100-88</sub>** einordnet:  $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$  für **Pt<sub>100-</sub>** (111) > **Cu<sub>100-</sub>** (102)  $\approx$  **Pd<sub>100-</sub>** (101) > **Zn<sub>100-</sub>** (97) > **Ni<sub>100-88</sub>** (95). Diese Werte sind vergleichbar mit denen der leistungsfähigsten mikroporösen 3D-Polymere BILP-2<sup>[355]</sup> (engl.; kurz für: *benzimidazole-linked polymers*) von El-Kaderi et al. mit  $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 113$ , dem Tetraphenyladamantan-basierten Polycyanurat-Netzwerk PCN-AD<sup>[356]</sup> von Wang et al. mit  $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 112$  oder Tan's Py-1-Netzwerk<sup>[70b, 357]</sup> mit  $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 117$  und liegen somit höher als bei vielen weiteren metallfreien COF-Verbindungen,<sup>[358]</sup> sowie den Metallsalphen-basierten MsMOP-Verbindungen<sup>[351]</sup> von Liu et al. Bei Letzteren kann eine umgekehrte Reihenfolge Ni-MsMOP (46) > Zn-MsMOP (31) > Pt-MsMOP (20) der Henry-Selektivitäten beobachtet werden. Bei Betrachtung der aussagekräftigeren IAST-Selektivitäten, bei welchen, wie im Fall der molekularen Salphenverbindungen **M<sub>6-87</sub>**, eine 20:80-Zusammensetzung der Gase CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> analog zu Verbrennungsgasen simuliert wurde, wird der Trend der Henry-Selektivitäten weitgehend bestätigt. Mit Werten zwischen  $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2}^{\text{IAST}} = 56$  für **Pt<sub>100-</sub>** und **Pd<sub>100-</sub>** bis  $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2}^{\text{IAST}} = 42$  für **Ni<sub>100-88</sub>** zeigten die MaSOF-Materialien höhere IAST-Selektivitäten als Ni-<sup>[59]</sup> (30) und Zn-MOF-74<sup>[359]</sup> (35) sowie MOF-5<sup>[359]</sup> oder ZIF-8<sup>[359]</sup> mit  $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2}^{\text{IAST}} = 3-4$  und können im Bereich des Cu-TDPAT-Polymers<sup>[360]</sup> (kurz für: 2,4,6-Tris(3,5-dicarboxylphenylamino)-1,3,5-triazin) von Krishna und Li mit  $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2}^{\text{IAST}} = 58$  eingeordnet werden. Gleichzeitig sind diese Werte wesentlich geringer als bei Systemen mit kinetischen Molekularsiebeffekten, wie das SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>-gestützte Zink-organische Material SIFSIX-3-Zn<sup>[361]</sup> von Zaworotko et al. mit einer IAST-Selektivität von 1818.

Das metallfreie Salphenpolymer **H<sub>2</sub>-SOF** zeigt mit einem Wert von  $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 131$  die höchste Henry-Selektivität aller in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen. Die in diesem Fall geringe CO<sub>2</sub>-Adsorptionseenthalpie von  $Q_{\text{st}} = 26.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  sowie die niedrige Kapazität von 7.8 Gew.-% adsorbiertem Kohlenstoffdioxid deuten jedoch an, dass es sich bei der Ursache dieses Phänomens nicht etwa um eine herausragende Grenzflächen-Adsorbat-Wechselwirkung zwischen **H<sub>2</sub>-SOF** und CO<sub>2</sub> handelt, sondern vielmehr um ein Resultat kleiner, undefinierter Poren im metallfreien Netzwerk. Generell ist neben der Selektivität und adsorbierter Gasmenge auch die Arbeitskapazität, also die Differenz der adsorbierten Gasmenge beim Druck  $p/p_0$  während des Adsorptionsprozesses und bei gleichem Druck während des Desorptionsprozesses, ausschlaggebend für die Trennungsleistung eines Materials in Gasseparationsvorgängen.<sup>[362]</sup>

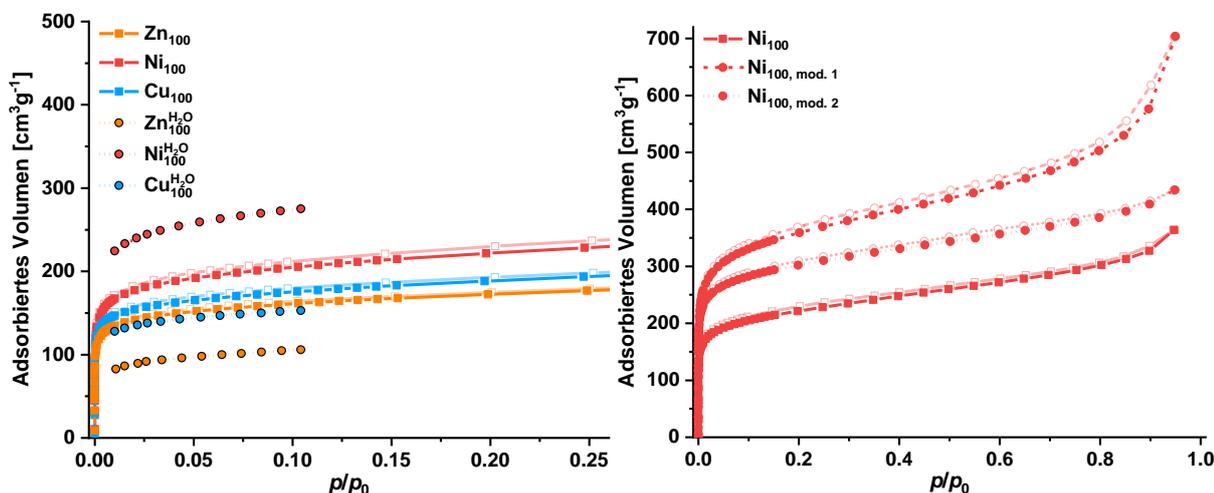
Für die Selektivitäten von CO<sub>2</sub> gegenüber CH<sub>4</sub> bewegen sich die anhand der Henry-Konstanten berechneten Werte der **M<sub>100</sub>-MaSOF**-Serie zwischen  $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 17$  für **Pd<sub>100-</sub>** und 20 für **Zn<sub>100-</sub>** bzw. **Ni<sub>100-88</sub>**. Damit liegen sie gleichauf bzw. oberhalb des Wertes von  $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 17$

für El-Kaderi's BILP-2.<sup>[355]</sup> Die entsprechenden Werte der IAST-Selektivitäten für ein CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>-Gasgemisch der Zusammensetzung 50:50 betragen bei 273 K und 0.1 bar zwischen  $S_{CO_2/CH_4}^{IAST} = 9$  und 10.5 in der Reihe der MaSOFs **M<sub>50/100-88</sub>** und liegen somit im Bereich leistungsfähiger MOF-Materialien, wie PCN-16<sup>[359]</sup> (S = 5), PCN-11<sup>[359]</sup> (S = 5), HKUST-1<sup>[359]</sup> (S = 7) und Zn-MOF-74<sup>[359]</sup> (13) bei 300 K/1 bar oder Diimid-basierter organischer Polymere<sup>[363]</sup> mit  $S_{CO_2/CH_4}^{IAST} = 9-19$  (273 K,  $0.1 \leq p \leq 5$  bar). Wiederum ist die Henry-Selektivität des metallfreien Polymers **H<sub>2</sub>-SOF** mit  $S_{CO_2/CH_4} = 46$  höher als die der metallbesetzten MaSOF-Verbindungen **M<sub>50/100-88</sub>**, jedoch liegt in diesem Fall der korrespondierende IAST-Wert mit  $S_{CO_2/CH_4}^{IAST} = 10.5$  auf gleichem Niveau wie der entsprechende Selektivitätswert von **Pd<sub>100-88</sub>**.

Ein Vergleich der gassorptionsanalytischen Daten der MaSOF-Reihen **M<sub>50/100-88</sub>** mit denen der hexanuklearen Salphenkomplex-Reihe **M<sub>6-87</sub>**, welche aufgrund ihrer Eigenschaft als isostrukturelle, diskrete Moleküle verlässlichere Aussagen über den Einfluss der Metallzentren auf das jeweilige Sorptionsverhalten liefern sollte, zeigt Unterschiede in den entsprechenden Trends der Adsorptionseenthalpien und Selektivitäten. Obwohl **Zn<sub>6-</sub>** sowie **Ni<sub>6-87</sub>** und die korrespondierenden **Zn<sub>100-</sub>** und **Ni<sub>100-</sub>**-MaSOFs vergleichbare  $Q_{st}$ -Werte zeigen, weichen die Werte für die anderen Metallsalphenkomplex-/Metallsalphenpolymer-Paare voneinander ab. So zeigen beispielsweise die IR- und <sup>13</sup>C-MAS-NMR-Spektren von **Pt<sub>100-88</sub>** einen ausgeprägten Anteil von Aldehyd-Defektstellen und die Wärmetönung bei der CO<sub>2</sub>-Adsorption beträgt  $Q_{st} = 32.2$  kJ mol<sup>-1</sup>, während für die entsprechende Defektstellen-freie Komplexverbindung **Pt<sub>6-87</sub>** nur eine Adsorptionseenthalpie von  $Q_{st} = 27.9$  kJ mol<sup>-1</sup> ermittelt werden kann. Gleichzeitig besitzen der Palladiumkomplex **Pd<sub>6-87</sub>** und das Polymer **Pd<sub>100-88</sub>** jeweils die niedrigsten CO<sub>2</sub>-Adsorptionswärmen. Gleiches gilt für die CH<sub>4</sub>-Adsorption des **Pt<sub>6-87</sub>** und **Pt<sub>100-88</sub>**-Komplex-/Polymerpaares. Zudem zeigt im Fall der Salphenkomplexe **M<sub>6-87</sub>** der hexanukleare Zinkkomplex die höchsten Henry- und IAST-Selektivitätswerte für die Adsorption von CO<sub>2</sub> gegenüber CH<sub>4</sub>, was aufgrund des Lewis-sauren Charakters der Zn<sup>2+</sup>-Ionen und der Polarisierbarkeit von CO<sub>2</sub> zu erwarten ist. Bei den Selektivitätswerten der MaSOFs **M<sub>100-88</sub>** zeigt sich dieser Trend weniger deutlich. Anhand dieser Beispiele wird die Problematik bei der Interpretation der Daten dieser amorphen MaSOF-Materialien ersichtlich, die aufgrund der Defektstellen im Netzwerk große Abweichungen vom Salphenkomplex-Modellsystem aufweisen.

Die zwecks Stabilitätsuntersuchungen drei Tage in siedendem Wasser gerührten MaSOF-Verbindungen **Zn<sub>100-</sub>**, **Ni<sub>100-</sub>** sowie **Cu<sub>100-88</sub>** zeigten im Fall der Zn- und Cu-Materialien um 34% bzw. 13% geringere Oberflächen von  $S_{BET} = 420$  m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> vs. 638 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> sowie 608 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> vs. 697 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> jeweils im Vergleich zu dem identischen Material vor der Behandlung mit Wasser (Abbildung 89, links). Der wesentlich niedrigere Wert für die wasserbehandelte Verbindung **Zn<sub>100-88</sub>** steht im Einklang mit den IR-spektroskopischen Daten, aus denen ersichtlich wird, dass eine signifikante Demetallierung stattgefunden hat. Umgekehrt verhielt es sich beim **Ni<sub>100-</sub>**-MaSOF,

dessen spezifische Oberflächen von  $SA_{\text{BET}} = 816 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  zu  $1093 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  und somit um 33% nach Suspension in siedendem Wasser zunahm, wobei ein erhöhter Metallierungsgrad hierbei ausgeschlossen werden kann. Die bereits in Kap. 3.4.1 präsentierten IR-spektroskopischen und thermogravimetrischen Daten demonstrierten dabei grundsätzlich die strukturelle Stabilität der Ni- und Pd-Materialien.



**Abbildung 89:** Links: Ausschnitt der N<sub>2</sub>-Isothermen der MaSOF-Materialien **Zn<sub>100</sub>**-, **Ni<sub>100</sub>**- sowie **Cu<sub>100-88</sub>** vor (durchgezogene Linien) und nach dreitägiger Behandlung in siedendem H<sub>2</sub>O (gestrichelte Linien). Rechts: N<sub>2</sub>-Isothermen von **Ni<sub>100-88</sub>** bei Aktivierung entsprechend des generellen Protokolls und nach den Anpassungen der Aktivierungsparameter (gestrichelte Linie; 16 h am Kugelrohrföfen bei 180 °C / <math>10^{-2}</math> mbar; dann zunächst 2 h bei 40 °C und nach Temperaturerhöhung 3 h bei 180 °C an der Autosorb-iQ2-Gassorptionsmesseinrichtung).

Die unerwartete Erhöhung der spezifischen Oberfläche des Nickel-MaSOFs **Ni<sub>100-88</sub>** nach Wasserbehandlung führte dazu, dass speziell die Nickel-MaSOF-Synthese und -Gassorptionsanalytik noch einmal genauer untersucht wurden. Bei Versuchen zur Reproduktion der Ergebnisse stellte sich heraus, dass die Reaktionsführung selbst, unabhängig von den verwendeten Chargen der jeweiligen Edukte, aber auch unbeeinträchtigt von der Behandlung mit Wasser, keinen so ausgeprägten Effekt auf die Werte der spezifischen Oberfläche der bei 100 °C synthetisierten Ni-MaSOF-Verbindung **Ni<sub>100-88</sub>** ausübte. Vielmehr schien eine vorgenommene Anpassung der Parameter bei der thermischen Aktivierung im Fall der Nickel-MaSOFs zu steileren Isothermensteigungen im Bereich kleiner Drücke (<math>< 0,1 \text{ bar}</math>) und insgesamt höheren adsorbierten Stickstoffvolumina geführt zu haben (Abbildung 89, rechts), welche sich in einer Vergrößerung der spezifischen BET-Oberflächen bemerkbar machte. Dabei wurde das Material im Probengefäß nach Voraktivierung am Kugelrohrföfen (16 h bei 180 °C / <math>10^{-2}</math> mbar) mittels eines Heizmantels für weitere 16 Stunden an der Gassorptions-Messeinrichtung aktiviert. Bei angelegtem Ultrahochvakuum wurde die Probe absteigend von 180 °C auf 40 °C geheizt. Direkt im Anschluss wurden die Gassorptionsmessungen durchgeführt. Während für Proben von **Ni<sub>100-88</sub>**, die entsprechend der generellen Methode (Voraktivierung: 16 Stunden am Kugelrohrföfen bei 180 °C / <math>10^{-2}</math> mbar; dann drei Stunden bei 180 °C an der Autosorb-iQ2-Gassorptions-Messeinrichtung) aktiviert wurden, spezifische Oberflächen zwischen  $SA_{\text{BET}} = 763 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  und  $816 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  ermittelt wurden, konnten bei ebenfalls amorphen Proben, die über einen

längeren Zeitraum entsprechend des Temperaturgradienten ( $\text{Ni}_{100, \text{mod.1\&2}}$ ) evakuiert wurden, spezifische Oberflächen von  $S_{\text{ABET}} = 1127 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  bis zu  $1323 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  berechnet werden.

**Tabelle 10:** Vergleich der adsorbierten Gasmengen der Ni-MaSOFs  $\text{Ni}_{100-88}$  nach genereller und modifizierter Aktivierung.

MaSOF	H <sub>2</sub> bei 77 K		CH <sub>4</sub> bei 273 K		CO <sub>2</sub> bei 273 K <sup>a</sup>		Q <sub>st</sub> [kJ mol <sup>-1</sup> ] <sup>*</sup>		Henry-Selektivitäten <sup>#</sup>	
	[mmol g <sup>-1</sup> ]	[Gew.-%]	[mmol g <sup>-1</sup> ]	[Gew.-%]	[mmol g <sup>-1</sup> ]	[Gew.-%]	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub></sub>	S <sub>CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub></sub>
$\text{Ni}_{100}$	6.57	1.32	1.25	2.00	3.55	15.6	20.7	27.8	20	95
$\text{Ni}_{100, \text{mod.1}}$	7.97	1.61	1.37	2.19	4.24	18.6	17.5	28.7	12	57
$\text{Ni}_{100, \text{mod.2}}$	8.15	1.64	1.38	2.20	4.23	18.6	18.4	30.9	13	60

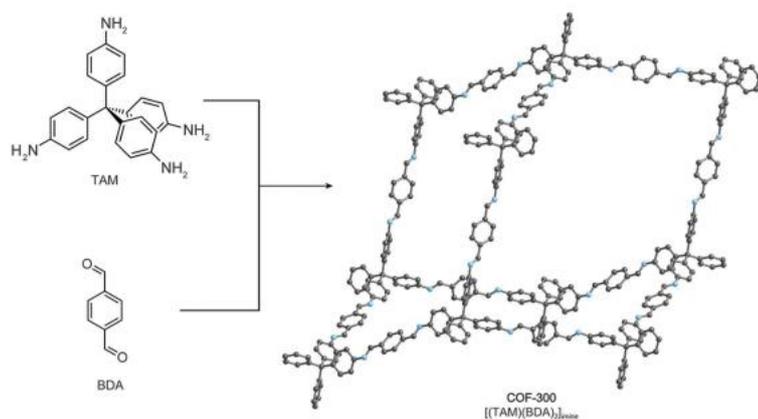
<sup>\*</sup>Adsorptionswärme (isosterisch) beim theoretischen Null-Lagen-Niveau. <sup>#</sup>Henry-Selektivität von Analytgas A gegenüber Analytgas B.

Mit der größeren Porenoberfläche gingen auch höhere Adsorptionsmengen der Analytgas bei 273 K um bis zu 20% bei CO<sub>2</sub> und 10% bei CH<sub>4</sub> einher (Tabelle 10). Gleichzeitig konnten anhand der Daten 10-15% niedrigere Adsorptionsenthalpien für CH<sub>4</sub> sowie maximal 10% höhere Wärmetönungen für CO<sub>2</sub> berechnet werden. Dabei zeigte sich jedoch auch eine niedrigere Selektivität von CO<sub>2</sub> sowohl gegenüber CH<sub>4</sub> als auch N<sub>2</sub> mit Henry-Selektivitäten von  $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 12-13$  und  $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 57-60$  und korrespondierenden IAST-Werten von  $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}^{\text{IAST}} = 7-8$  sowie  $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2}^{\text{IAST}} = 34-36$  bei 273 K und 0.1 bar.

Dieses Phänomen der Aktivierungsparameter-bedingten Abhängigkeit der Gassorptions-Eigenschaften sollte daher bei zukünftigen Analysen noch genauer untersucht werden.

### 3.4.3 Kristalline Cu-MaSOF-Polymere

Zur besseren Kontrolle der Synthese und Funktionalisierung der MaSOF-Polymere sowie zum gezielten Design neuartiger Salphen-basierter Materialien stellt ein tiefgehendes Verständnis ihrer Wachstumsmechanismen eine der Grundvoraussetzungen dar. Im Bereich der kovalenten organischen Gerüstverbindungen, welche auf dem DCC-Prinzip der Selbst-Organisation und Selbstheilung der Moleküle beruhen, sind sowohl 2D-Schichtpolymere,<sup>[364]</sup> in welchen nicht-kovalente Wechselwirkungen die Stapelung der Schichten bedingen, als auch vollständig kovalente dreidimensionale Netzwerke in kristalliner Form bekannt.<sup>[117, 365]</sup> Hierbei sind vor allem die Imin-COFs interessant, da sie im Gegensatz zu den Boronester-COFs der ersten Generation eine höhere Wasserstabilität aufweisen.<sup>[73b]</sup> Die erste kristalline Verbindung dieser Art war Yaghi's COF-300, welches nach Schiffischer Basenreaktion von Tetra(4-anilyl)methan mit Terephthalaldehyd dargestellt wurde.<sup>[73a]</sup> Während die meisten Verbindungen in Pulverform der Röntgenstrukturanalyse zugeführt wurden, und es in der Folge gelang, kleine Einkristalle mittels Elektronendiffraktometrie zu untersuchen,<sup>[366]</sup> berichteten Ma et al. 2018 erstmals von Einkristall-Röntgen-

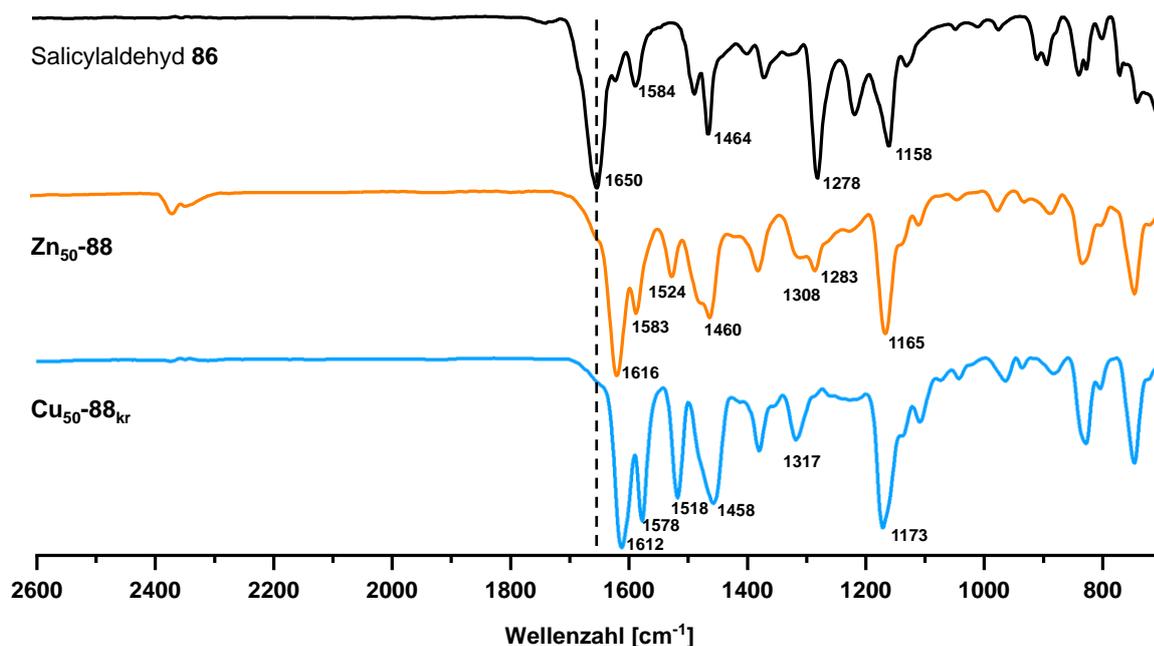


**Abbildung 90:** Ausschnitt aus der mittels Einkristall-XRD-Analyse erhaltenen Molekülstruktur von COF-300. Abbildung entnommen aus Ref.<sup>[367]</sup> mit freundlicher Genehmigung von The American Association for the Advancement of Science (AAAS), Copyright 2018.

strukturanalysen an COF-300 und verwandten Verbindungen, die detailreich Aufschluss über deren strukturelle Natur geben konnten.<sup>[367]</sup>

Bei Untersuchungen der MaSOF-Polymere stellte sich heraus, dass unter bestimmten Bedingungen ein (partiell) kristallines Erscheinungsbild dieser Netzwerkverbindungen erreicht werden kann. IR-

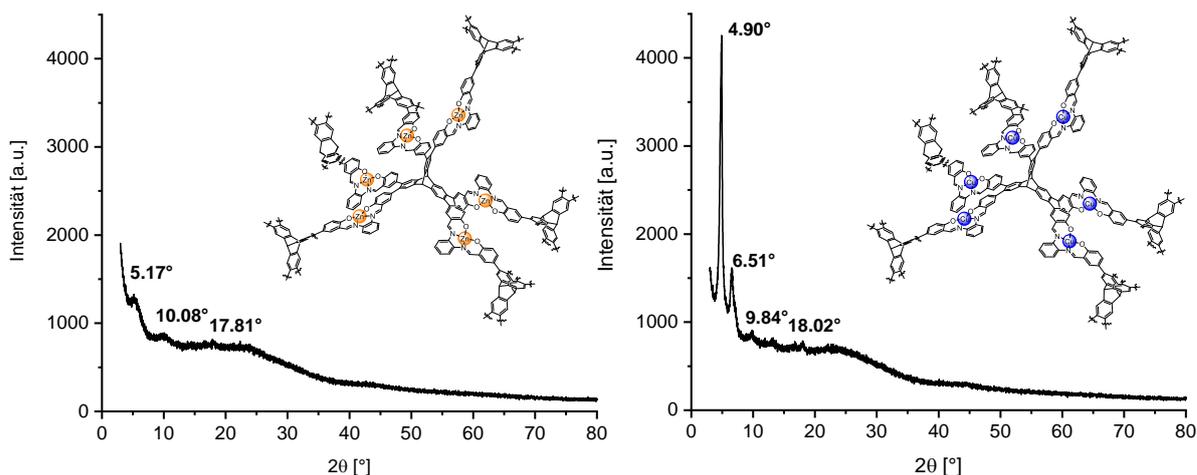
spektroskopische Daten eines Reaktionsansatzes des Kupfer-MaSOFs **Cu<sub>50-88</sub><sub>kr</sub>**, welches bei 50 °C Reaktionstemperatur dargestellt wurde, zeigten einen vergleichsweise niedrigen Anteil an Defektstellen, was sich durch eine nur minimale Ausprägung der Schulter bei  $\tilde{\nu}_{\text{C=O}} = 1650 \text{ cm}^{-1}$  nicht umgesetzter Carbonylgruppen im Infrarotspektrum bemerkbar machte (Abbildung 91).



**Abbildung 91:** IR-Spektren des Hexasalicylaldehyds **86** (oben), der Vergleichssubstanz Zn-MaSOFs **Zn<sub>50-88</sub>** (mitte) und des partiell kristallinen Cu-MaSOFs **Cu<sub>50-88</sub><sub>kr</sub>** (unten).

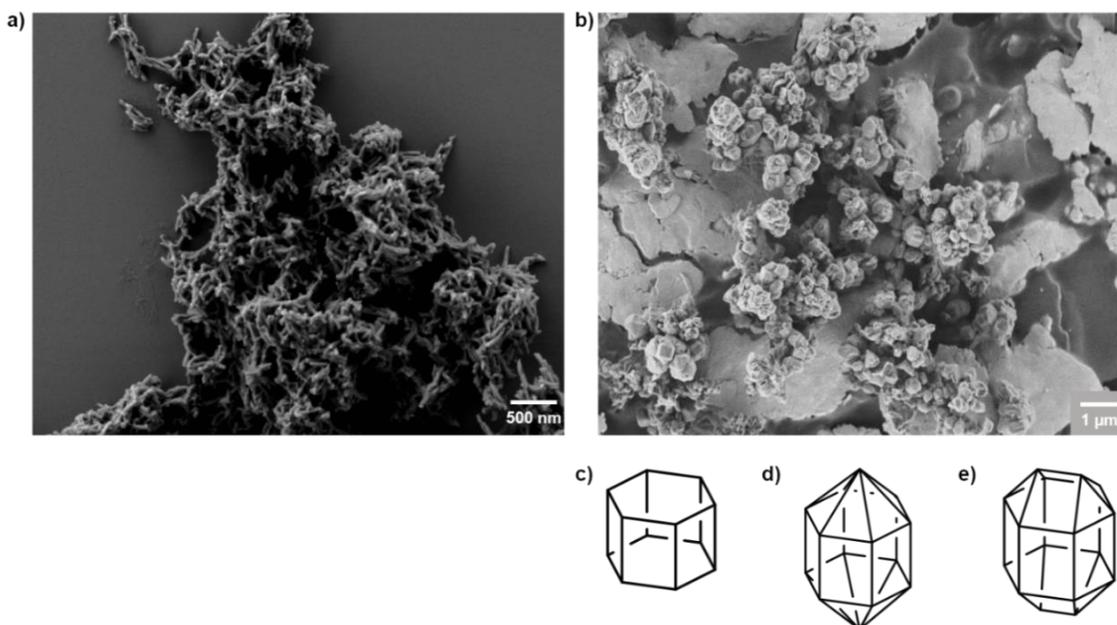
Im IR-Spektrum zeigt dieses Cu-MaSOFs **Cu<sub>50-88</sub><sub>kr</sub>** die ausgeprägteste Imin-Streckschwingungsbande bei  $\tilde{\nu}_{\text{C=N}} = 1612 \text{ cm}^{-1}$  kombiniert mit der intensitätsschwächsten Carbonylbande bei  $\tilde{\nu}_{\text{C=O}} = 1650 \text{ cm}^{-1}$  aller bisher untersuchten MaSOF-Materialien, die auf dem Hexasalicylaldehyd **86** aufgebaut sind. Im Vergleich dazu legen die IR-spektroskopischen Daten einen ähnlichen Umsetzungsgrad im Fall des regulären Zn-MaSOFs **Zn<sub>50-88</sub>** mit der charakteristischen Imin-Streckschwingungsbande bei  $\tilde{\nu}_{\text{C=N}} = 1616 \text{ cm}^{-1}$  nahe, jedoch ist die Schulter bei  $\tilde{\nu}_{\text{C=O}} = 1650 \text{ cm}^{-1}$  dort etwas stärker ausgeprägt. Direkte Hinweise auf das Vorliegen einer partiell kristallinen Verbin-

dung im Fall der Kupfer-MaSOF-Verbindung **Cu<sub>50-88</sub><sub>kr</sub>** konnten dann dem Pulverdiffraktogramm in Abbildung 92 entnommen werden. Gleichzeitig wird im analogen Spektrum des **Zn<sub>50-88</sub>**-Vergleichsmaterials ersichtlich, dass es sich bei **Zn<sub>50-88</sub>** um ein amorphes Material handelt. Während sich im PXRD-Spektrum von **Zn<sub>50-88</sub>** einzelne Reflexe nur geringfügig vom Hintergrundrauschen abheben, werden im Fall von **Cu<sub>50-88</sub><sub>kr</sub>** ausgeprägte Reflexe bei Beugungswinkeln  $2\theta = 4.90^\circ$  und  $2\theta = 6.51^\circ$  sichtbar. Diese deuten auf ein partiell kristallines Material hin, deren geordnete Domänen Netzebenenabstände im Nanometerbereich aufweisen.



**Abbildung 92:** Pulver-Röntgendiffraktogramme der Zn- und Cu-MaSOF-Materialien **Zn<sub>50-88</sub>** (links) und **Cu<sub>50-88</sub><sub>kr</sub>** (rechts).

Anhand rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen konnte schließlich der – zumindest teilweise – kristalline Charakter von **Cu<sub>50-88</sub><sub>kr</sub>** gezeigt werden (Abbildung 93). Während die Strukturen innerhalb des Zn-MaSOFs **Zn<sub>50-88</sub>** eher als unregelmäßig nadelförmig beschrieben werden können (siehe Kapitel 3.4.1), zeigen sich im Fall des Cu-MaSOFs **Cu<sub>50-88</sub><sub>kr</sub>** regelmäßige Strukturen wie hexagonale Prismen, Oktadekaeder und andere sphärische Agglomerate (Abbildung 93c,d,e).



**Abbildung 93:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der untersuchten MaSOF-Verbindungen (oben) sowie Polyeder (unten) zur Beschreibung der Form der Kristallite. a) Zn-MaSOF **Zn<sub>50-88</sub>** auf Si-(100)-Wafer; b) Cu-MaSOF **Cu<sub>50-88</sub><sub>kr</sub>** auf Silber; c) hexagonales Prisma; d) verlängerte hexagonale Bipyramide; e) Oktadekaeder.

Die partiell kristalline Morphologie scheint zudem auch einen Einfluss auf die Gassorptionseigenschaften von **Cu<sub>50-88</sub><sub>kr</sub>** zu haben (Abbildung 94). Die Stickstoffsorption des kristallinen MaSOFs **Cu<sub>50-88</sub><sub>kr</sub>** bei 77 K folgt einem Typ-I-Isothermenverlauf, der charakteristisch für mikroporöse Materialien ist und sich nur durch die ausgeprägtere Hysterese von den analogen Isothermen der amorphen MaSOF-Materialien unterscheidet.<sup>[10, 228]</sup> Neben einer spezifischen Oberfläche von  $S_{\text{ABET}} = 940 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , welche die der amorphen Cu-MaSOFs **Cu<sub>50/100-88</sub>** um mindestens 30% übersteigt, (Kap. 3.4.2) und den zweithöchsten gemessenen Analytgasaufnahmen der untersuchten MaSOF-Materialien bei 273 K mit Werten von  $1.21 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  (1.95 Gew.-%) für CH<sub>4</sub> bzw.  $3.76 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  (16.53 Gew.-%) für CO<sub>2</sub>, zeigt **Cu<sub>50-88</sub><sub>kr</sub>** auch die zweithöchste gemessene Henry-Selektivität für Kohlendioxid gegenüber Methan aller MaSOF-Verbindungen mit  $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 106$ .

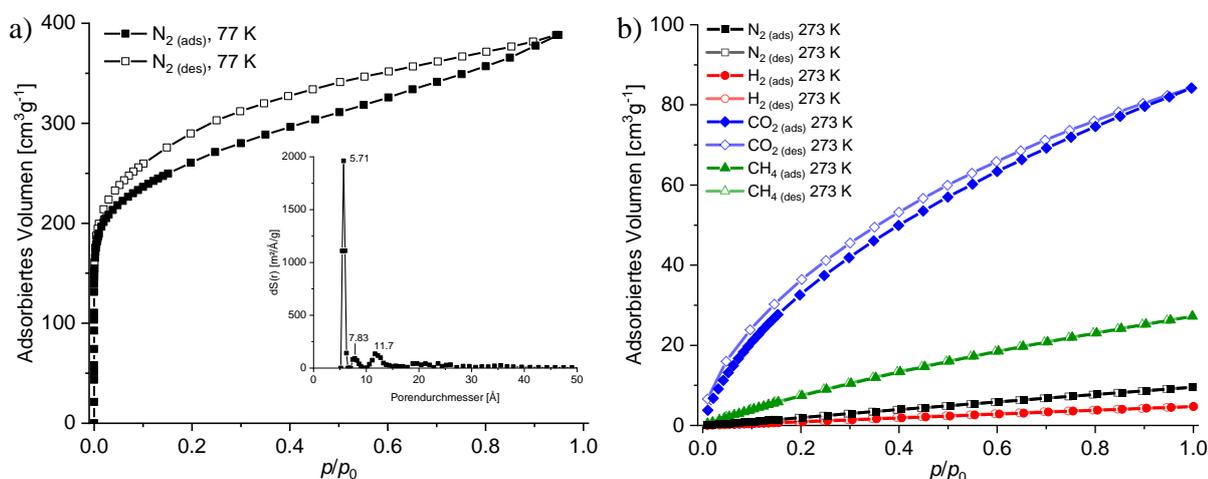
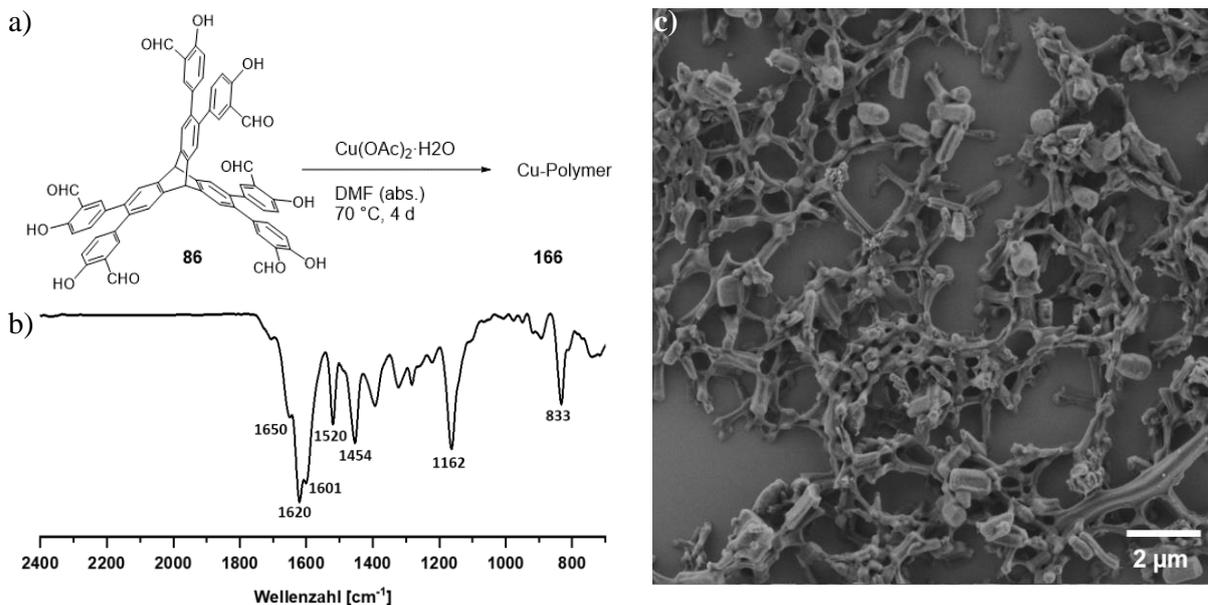


Abbildung 94: a) N<sub>2</sub>-Isotherme bei 77 K und NLDFT-Porengrößenverteilung von **Cu<sub>50-88</sub><sub>kr</sub>**. b) Isothermen bei 273 K.

Dabei unterscheiden sich die berechneten NLDFT-Porengrößenverteilungen mit globalen Maxima bei  $5.7 \text{ \AA}$  nicht merklich von denen der amorphen MaSOF-Verbindungen, sodass die Porenstruktur im partiell kristallinen Cu-MaSOF-Material **Cu<sub>50-88</sub><sub>kr</sub>** allein nicht ausschlaggebend für die höhere Adsorptionstendenz zu sein scheint.

Um zu überprüfen, ob es sich bei den gefundenen Strukturen um Kupfer-Koordinationspolymere bzw. MOF-artige Gebilde handelt, welche durch binäre Koordinationsreaktionen von Salicylaldehyd **86** mit Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O ohne Beteiligung des *ortho*-Phenylendiamins **165** als Nebenprodukte entstehen könnten, wurden Stammlösungen von **86** und Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O in DMF unter Wärmezufuhr entsprechend der schematischen Darstellung in Abbildung 95, a) zum Cu-Koordinationspolymer **166** umgesetzt. Das grün-bräunliche Material zeigt im Infrarotspektrum eine ausgeprägte Carbonyl-Streckschwingungsbande bei  $\tilde{\nu} = 1620 \text{ cm}^{-1}$  neben zwei weiteren Banden im Carbonylbereich bei  $\tilde{\nu} = 1601 \text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu} = 1650 \text{ cm}^{-1}$ , wobei die letztere freien Salicylaldehydgruppen zuzuordnen ist (Abbildung 95b). Analog zu den Imin-Banden der Cu-MaSOF-Materialien **Cu<sub>50/100-88</sub>** bei  $\tilde{\nu}_{\text{C=N}} = 1612 \text{ cm}^{-1}$  ist im korrespondierenden Spektrum der Cu-Polymers **166** die C=O-Bindung durch die dative Bindung zum Cu<sup>2+</sup>-Ion um ca.  $30 \text{ cm}^{-1}$  geschwächt. Eine zusätzliche

Bande oder Schulter dieser koordinierenden C=O-Doppelbindung im Bereich von  $\tilde{\nu}_{\text{C=O}} = 1620 \text{ cm}^{-1}$  kann in keinem Spektrum der untersuchten Cu-MaSOFs **Cu<sub>50/100-88</sub>** detektiert werden.



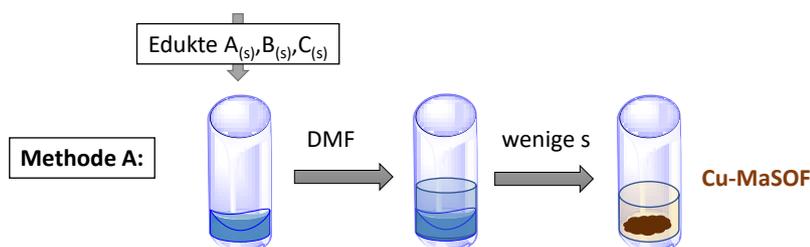
**Abbildung 95:** a) Schematische Darstellung der Cu-Koordinationspolymer-Synthese. b) IR-Spektrum (ATR) des entsprechend synthetisierten Cu-MOFs. c) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des nach a) erhaltenen Materials.

Zudem zeigen die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zwar partiell kantige Strukturen, aber keine hexagonalen Plättchen oder andere Körper, die auf einem hexagonalen Querschnitt basieren (Abbildung 95c). Anhand der so gewonnenen Daten ergeben sich keine konkreten Hinweise, dass es sich bei den Kristalliten im Cu-MaSOF-Material um Artefakte handeln könnte, die durch Nebenprodukte in Form von Kupfer-Koordinationspolymeren **166** hervorgerufen worden wären, wenngleich dies unter Berücksichtigung der limitierten Auflösung der IR-Spektroskopie-Messeinrichtung und nur anhand des Vergleichs des optischen Erscheinungsbilds der Partikel nur eine mehrerer möglicher Hypothesen ist.

Im Zuge dieser Erkenntnisse wurde versucht, durch systematische Testreihen mit verschiedenen Parametern Reaktionsbedingungen zu finden, die reproduzierbar MaSOF-Materialien mit kristallinen Anteilen hervorbringen. Als Testsubstanz wurde hierbei das Cu-MaSOF gewählt, da nur dort im Vergleich zu allen anderen MaSOF-Netzwerken bisher kristalline Domänen mittels PXRD und REM-Aufnahmen detektiert werden konnten. Bei den zuvor beschriebenen MaSOF-Synthesen wurde jeweils die gleiche Synthesemethodik verwendet: Zunächst wurde die Reaktionspartner Salicylaldehyd **86**, *ortho*-Phenylendiamin **165** und Metallacetat trocken im Reaktionsgefäß gemischt, mit DMF versetzt und bei 300 rpm für den vorgegebenen Zeitraum bei der entsprechenden Temperatur gerührt, was im Folgenden Methode A genannt wird (Abbildung 96, A). Dies hatte zur Folge, dass sich bereits nach wenigen Sekunden unlösliche Agglomerate im Gefäß bildeten, die eine homogene Durchmischung unmöglich machten. Trotz der hohen Reaktionsgeschwindigkeit der Salphenbildung wurde angenommen, dass sich eine Reaktionsführung bei

höherer Temperatur über einen Zeitraum von mindestens 24 Stunden entsprechend eines thermodynamisch kontrollierten Verlaufs als vorteilhaft für die Kristallitbildung auswirken sollte.

Die in Zusammenarbeit mit Dr. Wen-Shan Zhang entwickelten Testreihen zur Syntheseoptimierung kristalliner Cu-MaSOFs sollten daher die Parameter a) Temperatur, b) Reaktionsdauer, c) Konzentration, d) Mischung und e) Reihenfolge der Reaktandenzugabe näher beleuchten. Anschließend sollten die nach Synthese im kleinen Maßstab gewonnenen Materialien durch Zentrifugation vom Reaktionsmedium entfernt, gereinigt und mittels Rasterelektronenmikroskopie auf ihre Kristallinität hin untersucht werden.<sup>12</sup> Zunächst wurde der Einfluss der Temperatur  $T$ , Zeit  $t$  und Konzentration  $c$  auf die Kristallinität des Produkts untersucht.



**Abbildung 96:** Eintopf-Methode zur Darstellung von partiell kristallinem Cu-MaSOF **Cu<sub>50-88kr</sub>**.

Die Edukte wurden nach Methode A eingewogen, trocken gemischt, mit DMF versetzt und anschließend für die gegebene Zeit gerührt (Abbildung 96). Tabelle 11 listet die diesbezüglich untersuchten Reaktionsparameter und die anhand von REM-Aufnahmen durchgeführte Klassifizierung der Kristallinität der jeweiligen Probe.<sup>13</sup>

**Tabelle 11:** Testreihe zur Cu-MaSOF-Synthese (**Cu<sub>T-t-A-88</sub>**) bzgl. der Reaktionsparameter  $c$ ,  $T$ ,  $t$  nach Methode A.

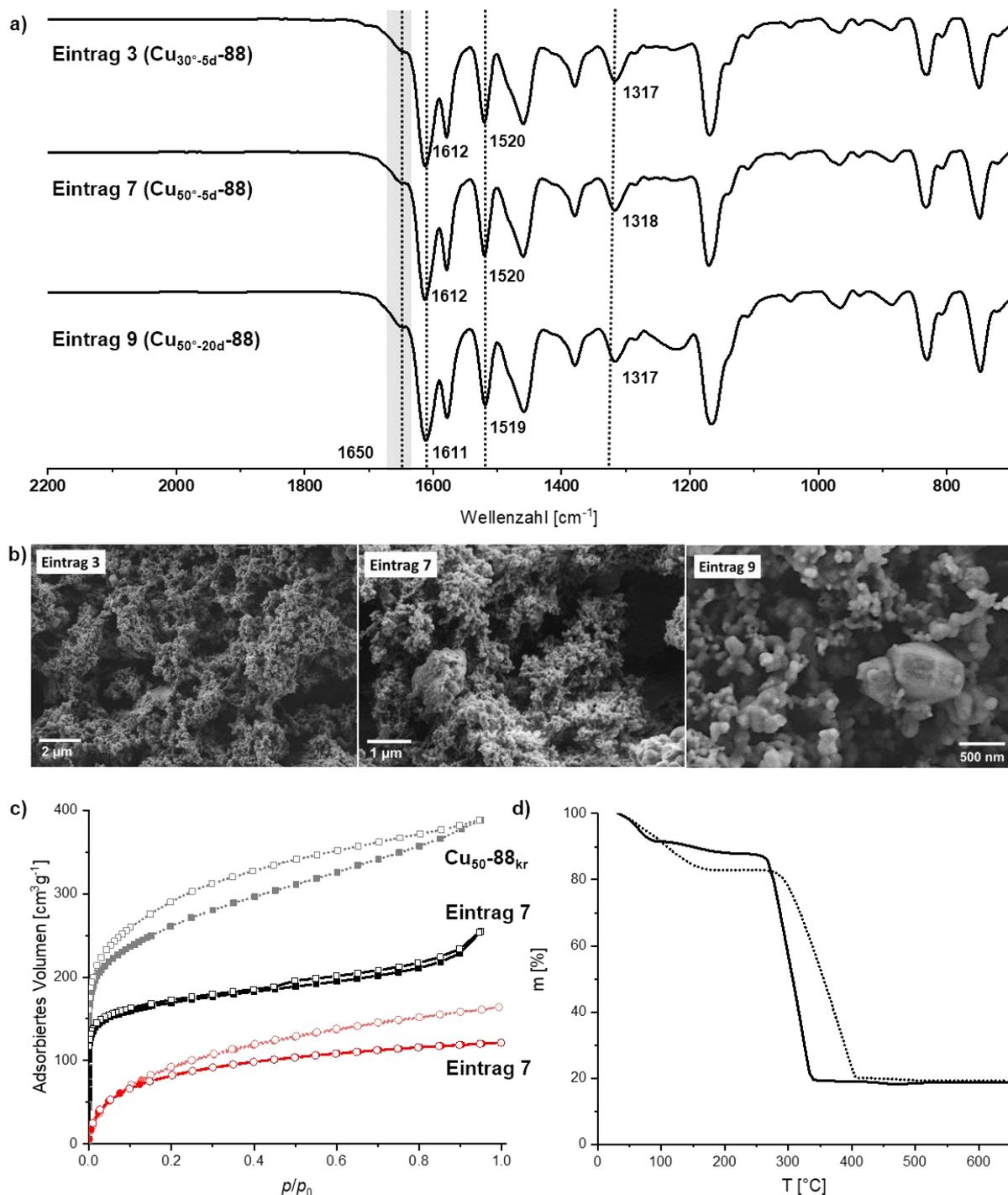
Eintrag	Konzentration <sup>[a]</sup> [mM]	Reaktionszeit [d]	Temperatur [°C]	Kristallinität <sup>[b]</sup>
1	3.2	5	30	amorph
2	6.4	5	30	amorph
3	12.8	5	30	amorph*
4	12.8	12	30	amorph
5	3.2	5	50	amorph
6	6.4	5	50	amorph
7	12.8	5	50	s. gering*
8	12.8	10	50	s. gering
9	12.8	20	50	gering*

[a] Konzentration bezogen auf Hexasalicylaldehyd **86**. [b] Klassifizierung der Kristallinität nach optischer Auswertung der REM-Bilddateien. \*siehe Abbildung 97, b).

<sup>12</sup> Die Aufarbeitung der Ansätze der jeweiligen Testreihen wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Wen-Shan Zhang vom *Centre for Advanced Materials* (CAM) in den Räumlichkeiten des BioQuant der Universität Heidelberg durchgeführt und die REM-Aufnahmen freundlicherweise für diese Dissertation zur Verfügung gestellt.

<sup>13</sup> Die Klassifizierung der Kristallinität erfolgte anhand von optischen Auswertungen der REM-Bilddateien. Sofern sich in den Abbildungen gleichförmige kristalline Partikel, wie bspw. hexagonale Prismen oder Dodekaoktaeder fanden, wurden diese in Relation zum restlichen abgebildeten Material gesetzt und somit die Probe klassifiziert.

Infrarotspektroskopische Daten der in Tabelle 11 gelisteten Materialien lieferten keine Anhaltspunkte für einen ausgeprägten Konzentrations-, Zeit- oder Temperatureffekt auf die Produktbildung unter den Bedingungen dieser Testreihe. Alle Spektren sind nahezu identisch (Abbildung 97).



**Abbildung 97:** a) Vergleich ausgesuchter IR-Spektren der Materialien aus Tabelle 11. Die gepunkteten Linien liegen bei Wellenzahlen signifikanter Banden des Cu-MaSOFs. Der grau hinterlegte Bereich markiert die Schulter der als Produktbildungsprobe genutzten Streckschwingungsbande der nichtreagierten Carbonylfunktionen bei  $\tilde{\nu}_{\text{C=O}} = 1650 \text{ cm}^{-1}$ . b) REM-Aufnahmen ausgesuchter Proben aus Tabelle 11. c) Vergleich der  $\text{N}_2$ - (schwarz) und  $\text{H}_2$ -Isothermen (rot) bei 77 K von  $\text{Cu}_{50^{\circ}\text{-}5\text{d}}\text{-A-88}$  (Tabelleneintrag 7) und des kristallinen Cu-MaSOFs  $\text{Cu}_{50}\text{-88}_{\text{kr}}$  (blasse Farben, gepunktet). d) TGA-Profile von  $\text{Cu}_{50^{\circ}\text{-}5\text{d}}\text{-A-88}$  und  $\text{Cu}_{50}\text{-88}_{\text{kr}}$  bei konstantem Luftstrom von 30 mL/min und einer Heizrate von 10 K/min.

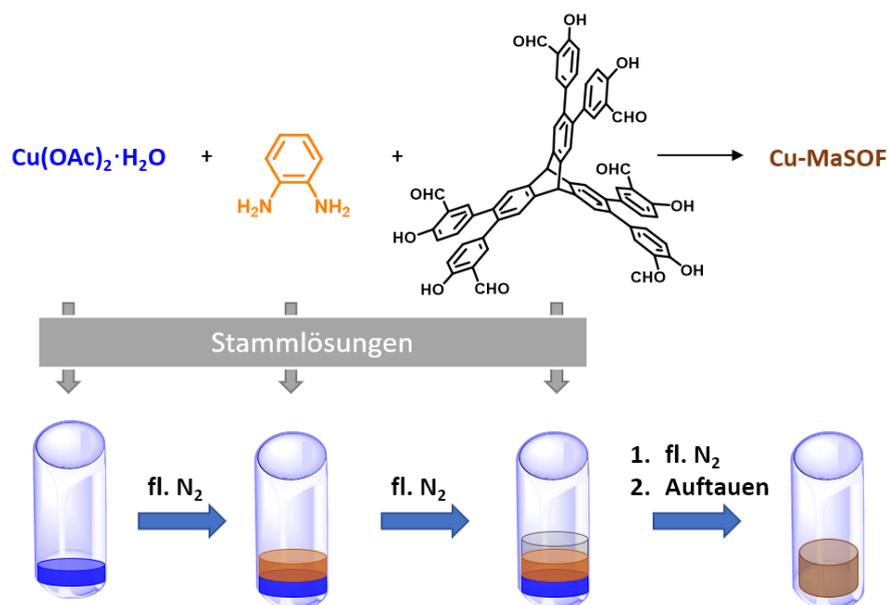
Die als Sonde zur Salphenbildung genutzte Streckschwingungsbande der nichtreagierten Carbonylfunktionen bei  $\tilde{\nu}_{\text{C=O}} = 1650 \text{ cm}^{-1}$  zeigte bei allen Produkt-IR-Spektren eine ähnliche

Intensität (Abbildung 97, a; exemplarisch: Eintrag 3, 7, 9 aus Tabelle 11). Die Auswertung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen im Rahmen dieser Testreihe belegen zudem, dass die untersuchten Proben ein großteilig amorphes Erscheinungsbild besitzen (exemplarisch: Eintrag 3, 7, 9 in Abbildung 97, b). Es stellte sich heraus, dass im untersuchten Konzentrationsbereich von  $c = 3.2\text{--}12.8\text{ mM}$  (bezogen auf Salicylaldehyd **86**, Eintrag 1-3) nach fünftägiger Reaktion bei  $T = 30\text{ °C}$  eine Variation der Konzentration scheinbar wenig Einfluss auf die Morphologie der Produkte hat - alle Proben sind amorph. Lediglich in Aufnahmen von Proben zu Eintrag 7-9 konnten einzelne kleine kristalline Partikel ausgemacht werden. Diese Cu-MaSOF-Verbindungen wurden bei  $T = 50\text{ °C}$  und  $c = 12.8\text{ mM}$  über einen Zeitraum von 5-20 Tagen synthetisiert (Eintrag 7-9).

Untersuchungen zur Gassorptionsfähigkeit der Produkte zu Eintrag 3 (**Cu<sub>30°-5d-A-88</sub>**) und 7 (**Cu<sub>50°-5d-A-88</sub>**) aus Tabelle 11 bestätigen die Ergebnisse der bereits im vorherigen Kapitel untersuchten Materialien. Jedoch liegen die Werte für die spezifische Oberfläche mit  $S_{\text{BET}} = 640\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  für **Cu<sub>50°-5d-A-88</sub>** entsprechend dem mit gleicher Methodik synthetisierten **Cu<sub>50-88</sub>** mindestens 30% niedriger als beim kristallinen Material **Cu<sub>50-88kr</sub>** mit  $S_{\text{BET}} = 940\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (Abbildung 97,c).

Der Vergleich der TGA-Profile zeigte für **Cu<sub>50-88kr</sub>** nach Verlust von eingelagertem Lösungsmittel bis etwa  $150\text{ °C}$  eine geringfügig höhere thermische Stabilität des partiell kristallinen Materials bei sonst ähnlichem thermischem Zersetzungsverhalten im Vergleich zum vollständig amorphem Polymer (Abbildung 97, d).

Um einheitlichere Bedingungen zur Synthese zu finden und Inhomogenitäten während der Reaktionsinitiierung zu minimieren wurde ein Verfahren entwickelt, welches vergleichbare Startbedingungen liefert und in geringeren Ansatzmengen durchgeführt werden kann. Hierzu wurden Stammlösungen aller Reaktanden in DMF angesetzt, und diese entsprechend Methode B Schicht für Schicht unter Kühlung mit flüssigem  $\text{N}_2$  in die Reaktionsgefäße gegeben (Abbildung 98).



**Abbildung 98:** Schematische Darstellung der Synthesemethode B für die nachfolgend beschriebenen Cu-MaSOF-Testreihen.

Anschließend wurden die Gemische kontrolliert aufgetaut und dabei ohne Rühren zur Reaktion gebracht. So konnten für alle Reaktionen näherungsweise gleiche Startbedingungen realisiert werden. Die analytische Auswertung der einzelnen Ansätze erfolgte anschließend mittels optischer Auswertung der REM-Bilddaten.

Zunächst wurde unter Nutzung dieser Methodik eine Testreihe zur Cu-MaSOF-Bildung bei tiefen Temperaturen und niedrigen Aldehydkonzentrationen  $c \leq 4.27$  mM durchgeführt (Tabelle 12). Im Falle der Reaktionstemperaturen von  $T = -20$  °C ergab sich anhand der REM-Aufnahmen ein einheitliches Bild der MaSOF-Morphologie: Die zu den Einträgen 1-6 in Tabelle 12 gehörenden REM-Bilder a)-f) in Abbildung 99 zeigen durchweg amorphes Produkt **Cu<sub>20</sub>-B-88**. Unterschiedliche Reaktionszeiten scheinen keinen Einfluss auf die Produktmorphologie auszuüben. Auch bei Reaktionen, die bei  $T = 7$  °C durchgeführt wurden und Konzentrationen von  $c \leq 2.13$  mM aufwiesen (Eintrag 13-17), konnte nur durchweg amorphes Material aufgenommen werden. Reaktionen bei  $T = 7$  °C und  $c = 4.27$  mM brachten ebenfalls amorphes Produkt hervor, allerdings konnten in den entsprechenden Strukturen auch kleine Partikel ausgemacht werden, die eine regelmäßige Form besitzen (Tabelle 12: Einträge 7-12; Abbildung 99: g) - l)). Auch hier scheint der Parameter Reaktionszeit keinen wesentlichen Einfluss auf das Erscheinungsbild des Produkts auszuüben.

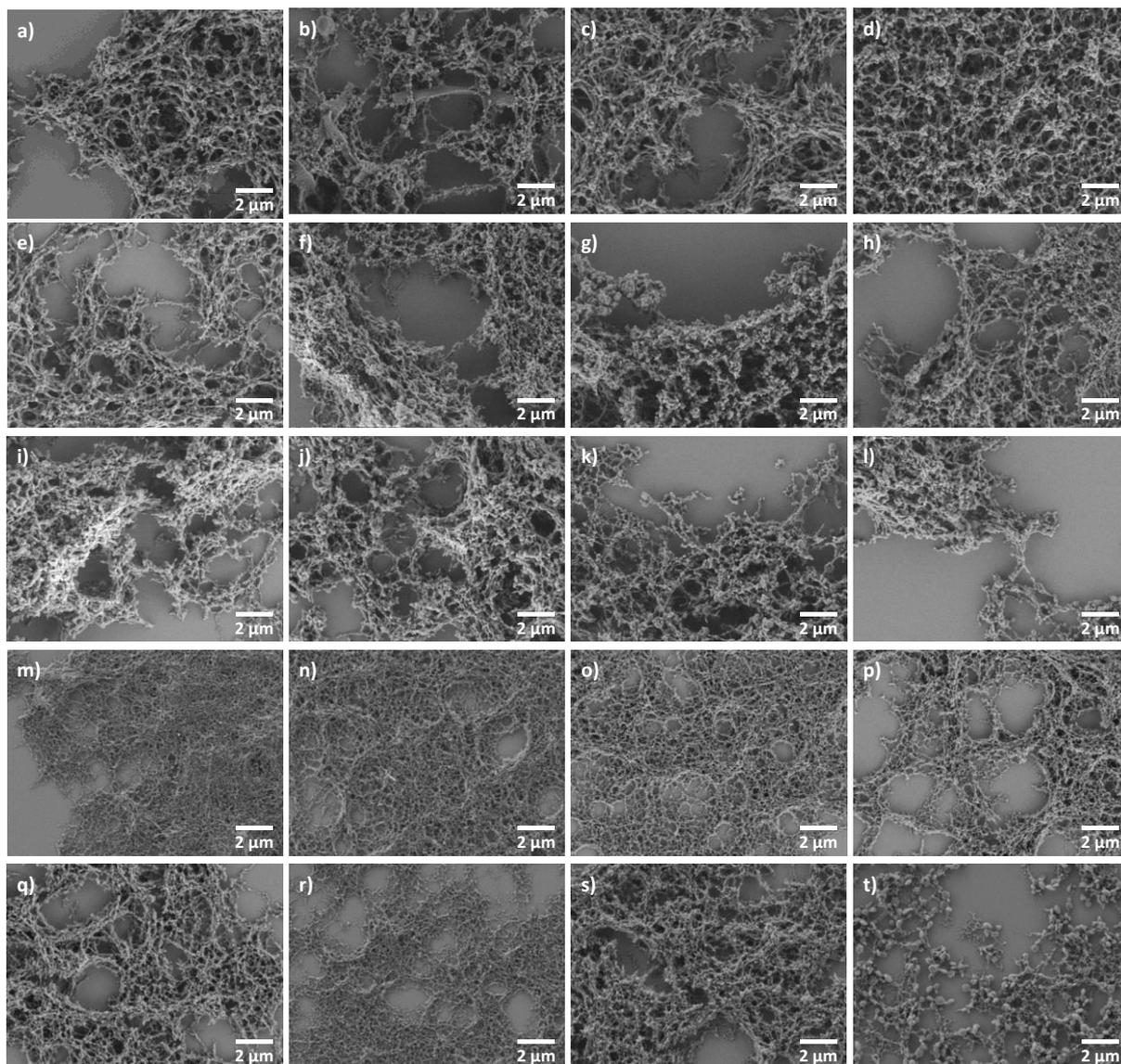
**Tabelle 12:** Übersicht zu Cu-MaSOF-Testreihe (**Cu<sub>20</sub>-B-88**) bzgl. der Reaktionsparameter  $c$ ,  $T$ ,  $t$  nach Methode B.

Eintrag	$c^{[a]}$ [mM]	$t$ [h]	$T$ [°C]	Kristallinität <sup>[b]</sup>	REM-Bild in Abbildung 99
1	4.27	1	-20	amorph	a)
2	4.27	2	-20	amorph	b)
3	4.27	4	-20	amorph	c)
4	4.27	8	-20	amorph	d)
5	4.27	24	-20	amorph	e)
6	4.27	48	-20	amorph	f)
7	4.27	1	7	amorph	g)
8	4.27	2	7	amorph	h)
9	4.27	4	7	amorph	i)
10	4.27	8	7	amorph	j)
11	4.27	24	7	amorph	k)
12	4.27	48	7	amorph	l)
13	0.11	96	7	amorph	m)
14	0.21	96	7	amorph	n)
15	0.43	96	7	amorph	o)
16	0.85	96	7	amorph	p)
17	2.13	96	7	amorph	q)
18	0.11	96	30	amorph	r)
19	0.85	96	30	amorph	s)
20	4.27	96	30	hoch	t)

[a] Konzentration bezogen auf Hexasacetylaldehyd **86**. [b] Klassifizierung der Kristallinität nach optischer Auswertung der REM-Bilddateien.

Eindeutig hexagonale Plättchen lassen sich hingegen nur in Abbildung 99, t) ausmachen, die zum Cu-MaSOF **Cu<sub>30-4d-B-88</sub>** (Eintrag 20) gehört, welches bei  $T = 30\text{ °C}$  ( $c = 4.27\text{ mM}$ ) über einen Zeitraum von  $t = 96\text{ h}$  dargestellt wurde.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der anhand Tabelle 12 synthetisierten Materialien zeigen, dass niedrige Temperaturen und niedrige Konzentrationen der Edukte nicht zuträglich zur Bildung kristalliner Domänen in Cu-MaSOF-Netzwerken sind. Zudem scheinen zu niedrige Eduktkonzentrationen auch bei Reaktionstemperaturen von  $T = 30\text{ °C}$  einen negativen Einfluss auf die Bildung der hexagonalen Strukturen auszuüben.



**Abbildung 99:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zur Cu-MaSOF-Testreihe in Tabelle 12.

Nach der Testreihe mit niedrigeren Konzentrationen und Reaktionstemperaturen erschien es sinnvoll, den zeitlichen Verlauf der Reaktionen bei höheren Konzentrationen zu beobachten. Wie auch bei der vorangegangenen Testreihe wurden hierzu Reaktionen durchgeführt, in denen Stammlösungen der Reaktanden unter Verwendung von Methode B überschichtet und die Reaktionsmedien nicht durch Rühren durchmischt wurden. Nach dem Auftauen wurden die Reaktionen bei

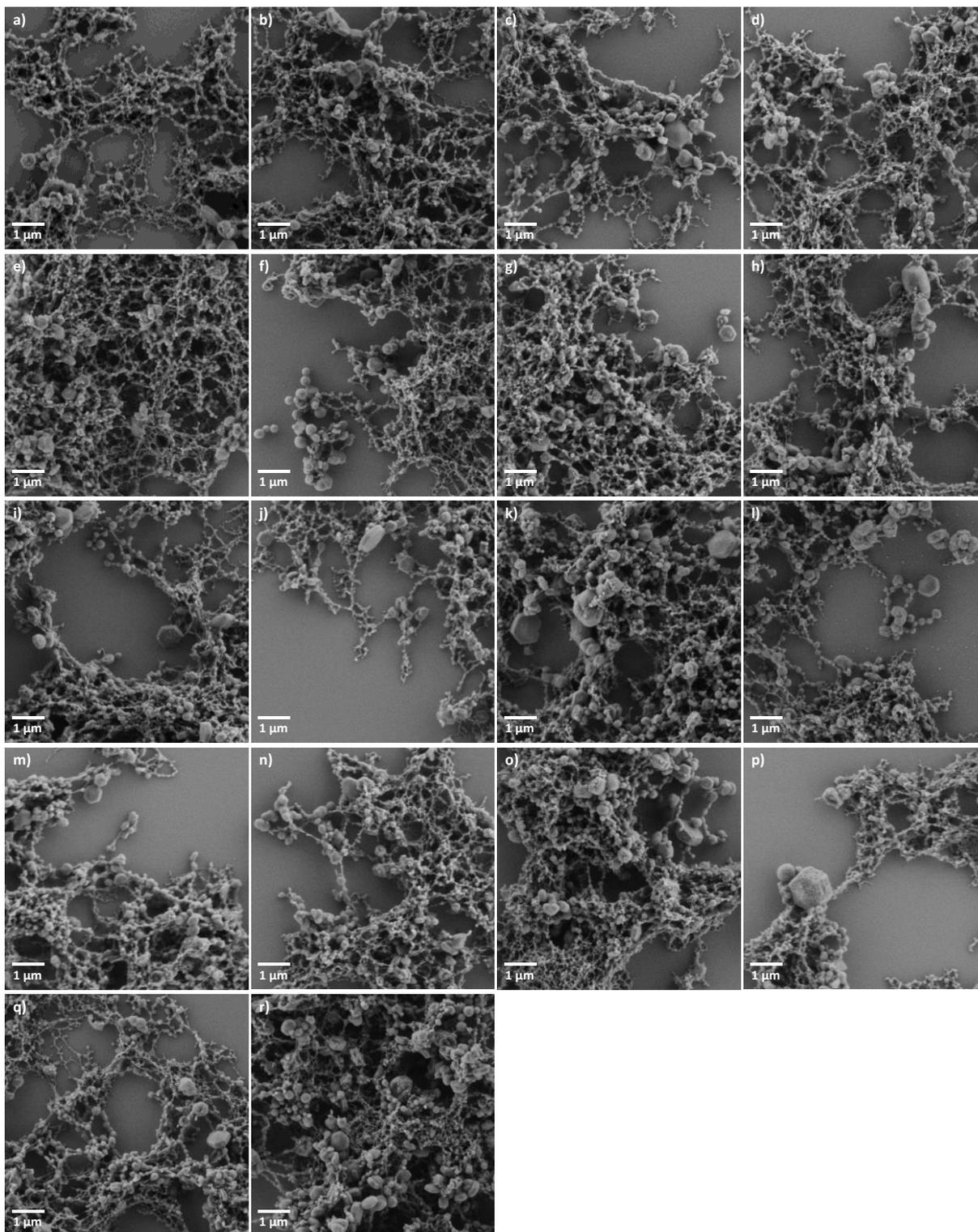
30 °C, 50 °C sowie 70 °C mit Reaktionszeiten zwischen einer und 48 Stunden durchgeführt und auf niedrigster Stufe im Heizgerät gerüttelt (Tabelle 13).

**Tabelle 13:** Übersicht zur Untersuchung des Einflusses der Reaktionszeit und -Temperatur auf die Morphologie der Cu-MaSO<sub>4</sub>-Produkte.

Eintrag	$c^a$ [mM]	$t$	$T$ [°C]	Kristallinität <sup>b</sup>	REM-Bild in Abbildung 100
1	6.4	1 h	30	gering	a)
2	6.4	2 h	30	gering	b)
3	6.4	4 h	30	gering	c)
4	6.4	8 h	30	gering	d)
5	6.4	24 h	30	gering	e)
6	6.4	48 h	30	gering	f)
<hr/>					
7	6.4	1 h	50	gering	g)
8	6.4	2 h	50	gering	h)
9	6.4	4 h	50	mäßig	i)
10	6.4	8 h	50	gering	j)
11	6.4	24 h	50	ausgeprägt	k)
12	6.4	48 h	50	gering	l)
<hr/>					
13	6.4	1 h	70	gering	m)
14	6.4	2 h	70	gering	n)
15	6.4	4 h	70	mäßig	o)
16	6.4	8 h	70	gering	p)
17	6.4	24 h	70	gering	q)
18	6.4	48 h	70	ausgeprägt	r)

<sup>a</sup> Konzentration bezogen auf Hexasalicylaldehyd **86**. <sup>b</sup> Klassifizierung der Kristallinität nach optischer Auswertung der REM-Bilddateien.

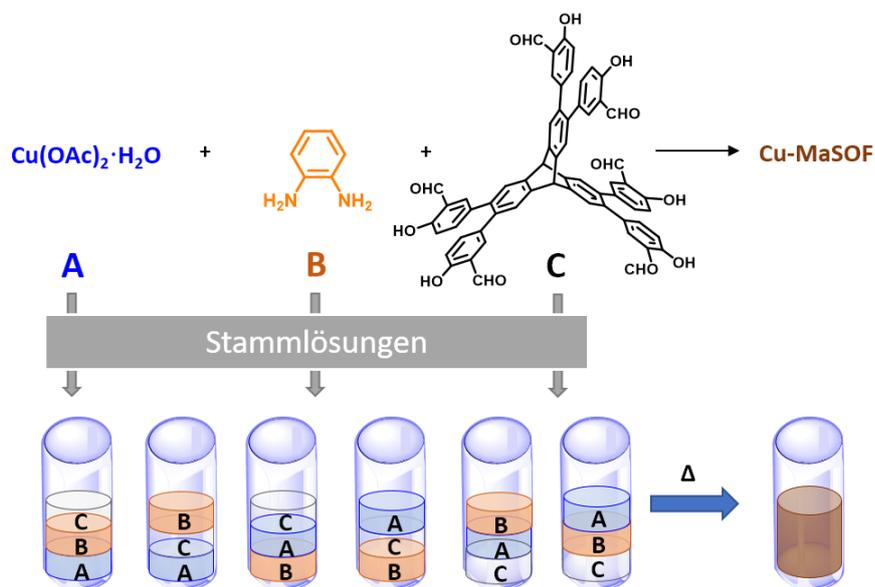
In der entsprechend Tabelle 13 durchgeführten Versuchsreihe können in allen rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen hexagonale Kristallite ausgemacht werden (Abbildung 100, a-r). Die Anzahl und Größe der jeweiligen hexagonalen Strukturen in den Abbildungen variiert uneinheitlich und scheint nicht mit den gewählten Reaktionstemperaturen bzw. -zeiten zu korrelieren. Die maximale Größe der Kristallite beträgt dabei ca. 1 – 1.2 µm. In den REM-Abbildungen k) und r) zu den Einträgen 11 und 18 in Tabelle 13 können überdurchschnittlich viele dieser Partikel ausgemacht werden, die dazugehörigen Proben wurden 24 Stunden auf  $T = 50$  °C, bzw. 48 Stunden auf  $T = 70$  °C geheizt. Aber auch in den Aufnahmen der Proben, die bereits nach einstündiger Reaktionszeit untersucht wurden, sind hexagonale Plättchen erkennbar, was anhand von Abbildung 100 a), g) und m) verdeutlicht werden soll. Die partielle Ausbildung hochgeordneter Strukturen findet dementsprechend schon innerhalb kurzer Reaktions- bzw. Standzeiten statt, was tendenziell gegen eine klassische thermodynamisch kontrollierte Reaktion bzw. Kristallisation spricht.



**Abbildung 100:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zur Cu-MaSOF-Testreihe in Tabelle 13.

Neben DMF stellen weitere polare und hochsiedende Lösungsmittel geeignete Reaktionsmedien zur Synthese von MaSOF-Verbindungen dar. So lieferten Versuche, Cu-MaSOF-Materialien in DMAc oder NMP zu synthetisieren, ebenfalls das Cu-MaSOF Produkt, in DMAc auch einen geringen Anteil von Partikeln mit kristallinem Erscheinungsbild. Da sich jedoch keine Vorteile aus der Benutzung von DMAc ergaben, wurden keine weiteren Reaktionen darin durchgeführt.

Neben den Parametern Eduktkonzentrationen, Reaktionstemperatur, Reaktionsdauer und Lösungsmittelwahl wurde auch die Auswirkung der Reihenfolge der Eduktzugabe auf die Kristallinität des Cu-MaSOFs **Cu-88** untersucht. Hierzu wurden wiederum nach Methode B Stammlösungen der Reaktanden Kupferacetat-Monohydrat (A), *ortho*-Phenylendiamin **165** (B) und Salicylaldehyd **86** (C) in DMF in unterschiedlicher Reihenfolge in den Reaktionsgefäßen überschichtet (Abbildung 101).



**Abbildung 101:** Schematische Darstellung der Cu-MaSOF-Testreihe bei unterschiedlicher Eduktzugabesequenz.

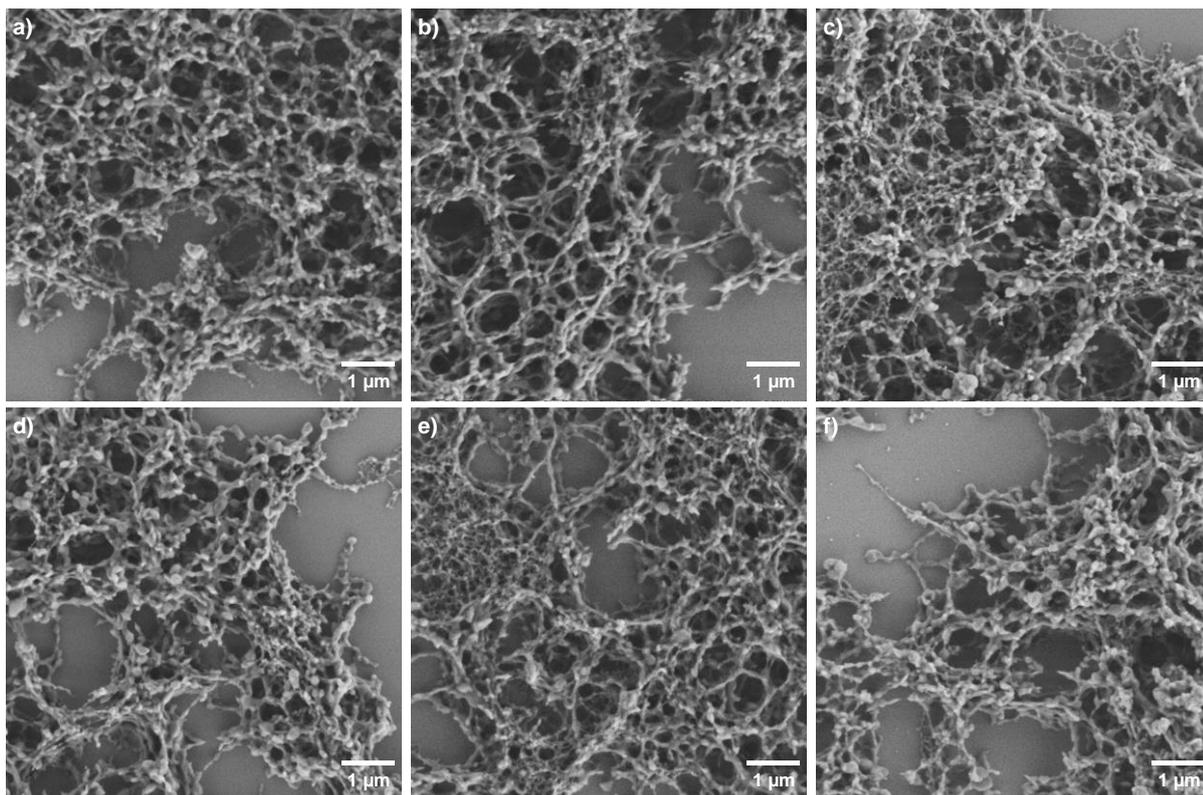
Es stellte sich nach dieser Testreihe heraus, dass auch die Reihenfolge der Reaktandenzugabe unter Verwendung der bisherigen Reaktionsbedingungen und -durchführung keinen Einfluss auf die Kristallitbildungstendenz im Cu-MaSOF-Produkt **Cu-88** ausübte (Tabelle 14).

**Tabelle 14:** Testreihe zur Untersuchung des Einflusses der Eduktzugabesequenz auf die Kristallinität des Produkts.

Eintrag	c <sup>a</sup> [mM]	t [h]	T [°C]	Reihenfolge d. Eduktzugabe	Kristallinität <sup>b</sup>	REM-Bild in Abbildung 102
1	4.27	5	30	A+B+C	amorph	a)
2	4.27	5	30	A+C+B	amorph	b)
3	4.27	5	30	B+A+C	amorph	c)
4	4.27	5	30	B+C+A	amorph	d)
5	4.27	5	30	C+A+B	amorph	e)
6	4.27	5	30	C+B+A	amorph	f)

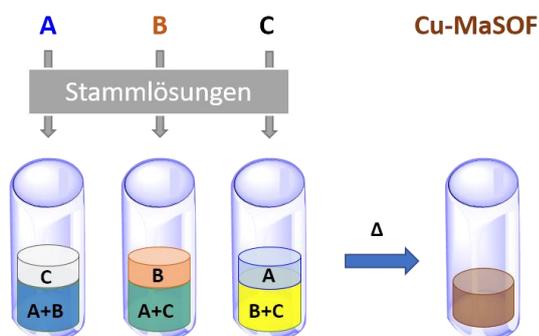
<sup>a</sup> Konzentration bezogen auf Hexasalicylaldehyd **86**. <sup>b</sup> Klassifizierung der Kristallinität nach optischer Auswertung der REM-Bilddateien.

In den REM-Aufnahmen der in Abbildung 101 und Tabelle 14 beschriebenen MaSOF-Synthesen konnten nur kleine Partikel ausgemacht werden, die allerdings keine Kanten oder etwaige hexagonale Strukturen zeigen, sodass die entsprechenden Materialien als amorph klassifiziert wurden.



**Abbildung 102:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Proben der Cu-MaSOF-Testreihe bzgl. unterschiedlicher Reaktandenzugabesequenzen in Tabelle 14.

In der letzten Testreihe zur systematischen Synthese von (partiell) kristallinen Cu-MaSOF-Materialien wurde untersucht, inwieweit sich die stufenweise Umsetzung der drei Reaktanden auf die Produktmorphologie auswirkt. Dazu wurden zunächst Mischungen der Stammlösungen zweier



**Abbildung 103:** Systematik der Umsetzung von Gemischen zweier Edukte, beispielsweise (A+B) mit der dritten Komponente C.

der drei Edukte für 20 min bei 30 °C gerüttelt und nach anschließendem Einfrieren durch flüssigen Stickstoff mit der dritten Komponente überschichtet (Abbildung 103). Die nach Zugabe des dritten Reaktanden und Erwärmen auf 30 bzw. 70 °C erhaltenen, durchweg dunkelbraunen Produkte zeigten sehr unterschiedliche Morphologien (Tabelle 15 und Abbildung 104). Während bi-

näre Mischungen aus Kupferacetat und Phenylendiamin (A+B) mit Aldehyd (C) ebenso wie die Mischung (B+C) nach Umsetzung mit A nur eine gering ausgeprägte Kristallinität aufwiesen, zeigte das mittels der Sequenz (A+C)+B synthetisierte Cu-MaSOF-Netzwerk den höchsten Anteil an kristallinen Partikeln in den durchgeführten Testreihen.

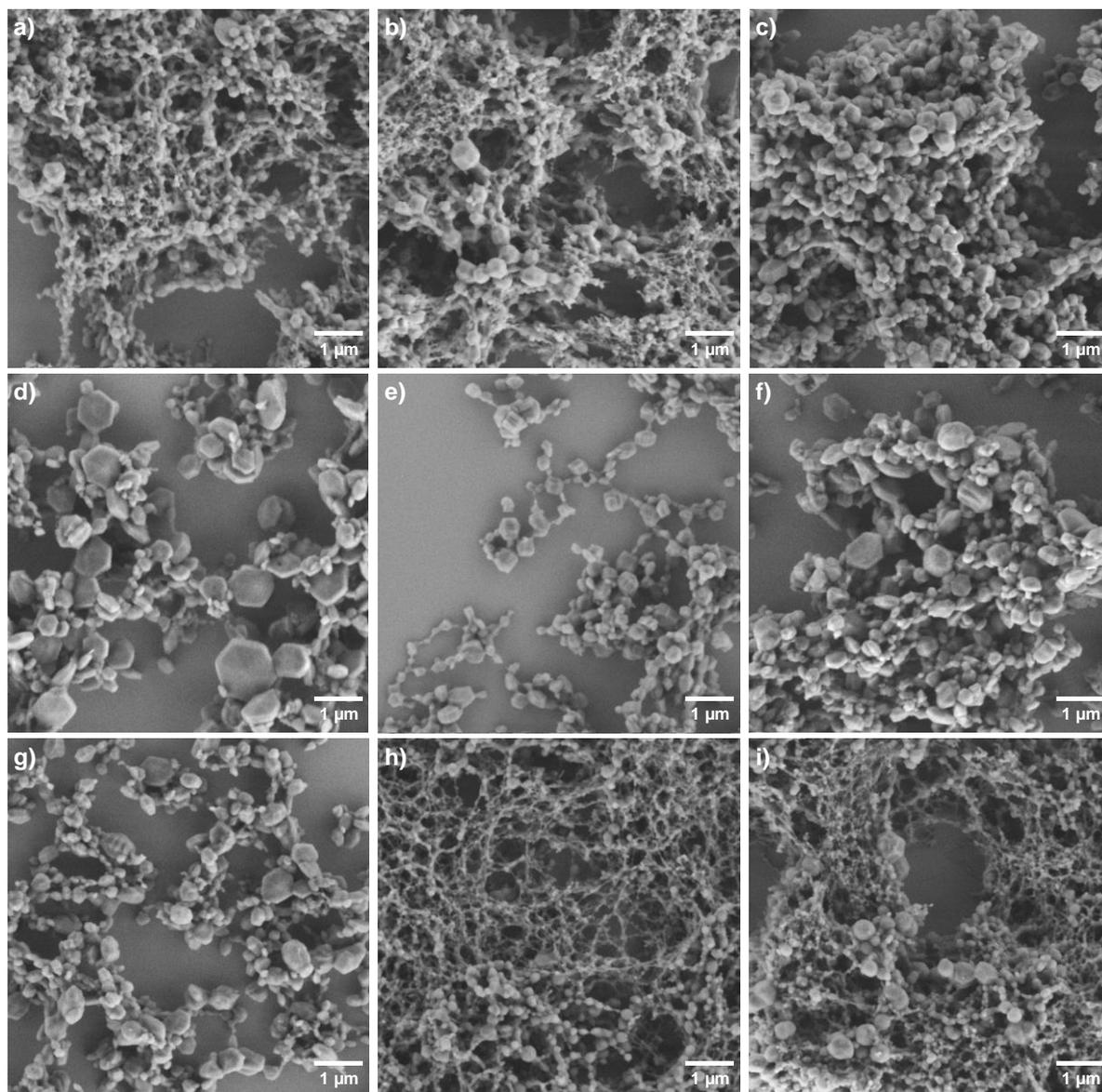
In den entsprechenden REM-Aufnahmen d) - f) in Abbildung 104 überwiegen hexagonale Plättchen sowie auf hexagonalem Querschnitt aufbauende Körper während faserartige Netzwerkstrukturen fast nicht zu detektieren sind.

**Tabelle 15:** Testreihe zur Untersuchung des Einflusses der Vormischung zweier Reaktanden auf die Kristallinität von **Cu-88**.

Eintrag	c <sup>a</sup> [mM]	t [h]	T [°C]	Reihenfolge Eduktzugabe	Kristallinität <sup>b</sup>	REM-Bild in Abbildung 104
1	4.27	17	30	(A+B)+C	gering	a)
2	4.27	17	70	(A+B)+C	gering	b)
3	4.27	17	30	(A+C)+B	ausgeprägt	c)
4	4.27	168	30	(A+C)+B	ausgeprägt	d)
5	4.27	17	70	(A+C)+B	ausgeprägt	e)
6	4.27	20	135	(A+C)+B	ausgeprägt	f)
7	4.27	168	135	(A+C)+B	ausgeprägt	g)
8	4.27	17	30	(B+C)+A	amorph	h)
9	4.27	17	70	(B+C)+A	gering	i)

<sup>a</sup> Konzentration bezogen auf Hexasalicylaldehyd **86**. <sup>b</sup> Klassifizierung der Kristallinität anhand der REM-Bilddateien.

In Abbildung 104 d) sind hexagonale Plättchen erkennbar, die einen Durchmesser von  $\geq 1\mu\text{m}$  aufweisen.



**Abbildung 104:** REM-Aufnahmen von Proben der Cu-MaSO<sub>4</sub>-Testreihe bzgl. unterschiedlicher Reaktandenzugabe-Sequenzen in Tabelle 15.

Der ausgeprägte Anteil an hexagonalen Strukturen im Cu-MaSOF-Material, welches nach der schrittweisen Vermischung und Erwärmung der Edukt-Stammlösungen entsprechend der Reihenfolge (A+C)+B erhalten wurde, könnte durch eine mögliche Vorkoordination der Kupfer(II)-Ionen durch das Salicylaldehyd **86** hervorgerufen worden sein. Durch die Vorkoordination befänden sich die Salicylaldehydgruppen bereits in der Koordinationssphäre der Kupferionen und könnten dann mit den mobilen 1,2-Phenylendiaminmolekülen, ähnlich wie bei einem Templateffekt, zu den jeweiligen Salphenheiten umgesetzt werden. Dies könnte zu einer Reduzierung von Defektstellen im Netzwerk und somit zu einer ausgeprägteren Kristallisation geführt haben. Andererseits bestünde jedoch auch die Möglichkeit, dass diese Koordination zur Bildung von MOF-artigen Cu-Salicylaldehyd-Koordinationspolymeren **166** oder anderer Nebenprodukte geführt hat, die ihrerseits kristalline Partikel hervorbringen könnten.

Zusammenfassend muss in Bezug auf die Testreihen zur Untersuchung der Morphologie der Cu-MaSOF-Verbindungen **Cu-88** konstatiert werden, dass es durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen möglich ist, MaSOF-Netzwerke mit partiell kristallinen Domänen reproduzierbar zu synthetisieren. Durch Präkoordination der Kupfer(II)-Ionen mit dem Salicylaldehydedukt **86** vor der Umsetzung mit der dritten *ortho*-Phenylendiaminkomponente **165** wurden Materialien mit einem äußerst ausgeprägten Anteil an kristallinen Partikeln dargestellt. Obwohl die Größe der mittels Rasterelektronenmikroskopie ermittelten Kristallite 1.5  $\mu\text{m}$  Durchmesser nicht überschritt, und somit noch nicht die Minimalanforderungen zur Einkristallröntgenstrukturanalyse erfüllt wurden, sind die Resultate der Versuchsreihen vielversprechend als Grundlage für zukünftige Forschungsarbeiten. Mit letzter Gewissheit ließ sich anhand der in diesen Testreihen durchgeführten Analysen jedoch nicht klären, ob diesen kristallinen Partikeln MaSOF-Strukturen zugrunde liegen, oder ob es sich möglicherweise um bisher unbekannte Nebenprodukte der Reaktion handelt.

### 3.4.4 Zusammenfassung

Im Anschluss an die Synthese und Charakterisierung einer Reihe von hexanuklearen Modell-Salphenkomplexen **M<sub>6</sub>-87** konnten aufbauend auf diesen Erkenntnissen fünf isostrukturelle MaSOF-Netzwerke **M<sub>50/100</sub>-88** mit Zn<sup>2+</sup>-, Ni<sup>2+</sup>-, Cu<sup>2+</sup>-, Pd<sup>2+</sup>- und Pt<sup>2+</sup>-Metallzentren sowie ein metallfreies Salphenpolymer **H<sub>2</sub>-SOF** nach Schiffscher Basenreaktion des Hexasalicylaldehyds **86** mit dem *ortho*-Diamin **165** dargestellt werden. Im Fall der metallhaltigen Netzwerke wurden jeweils zwei verschiedene Kombinationen von Reaktionstemperatur und -dauer untersucht, und die anhand der Produkte gewonnen analytischen Daten miteinander verglichen. Zusätzlich konnten durch den Abgleich mit spektroskopischen, spektrometrischen und gravimetrischen Daten der diskreten Komplexverbindungen erste Indizien bezüglich der Struktur der Netzwerke erlangt werden. Das metallfreie Salphennetzwerk **H<sub>2</sub>-SOF** konnte nicht unter den Bedingungen der

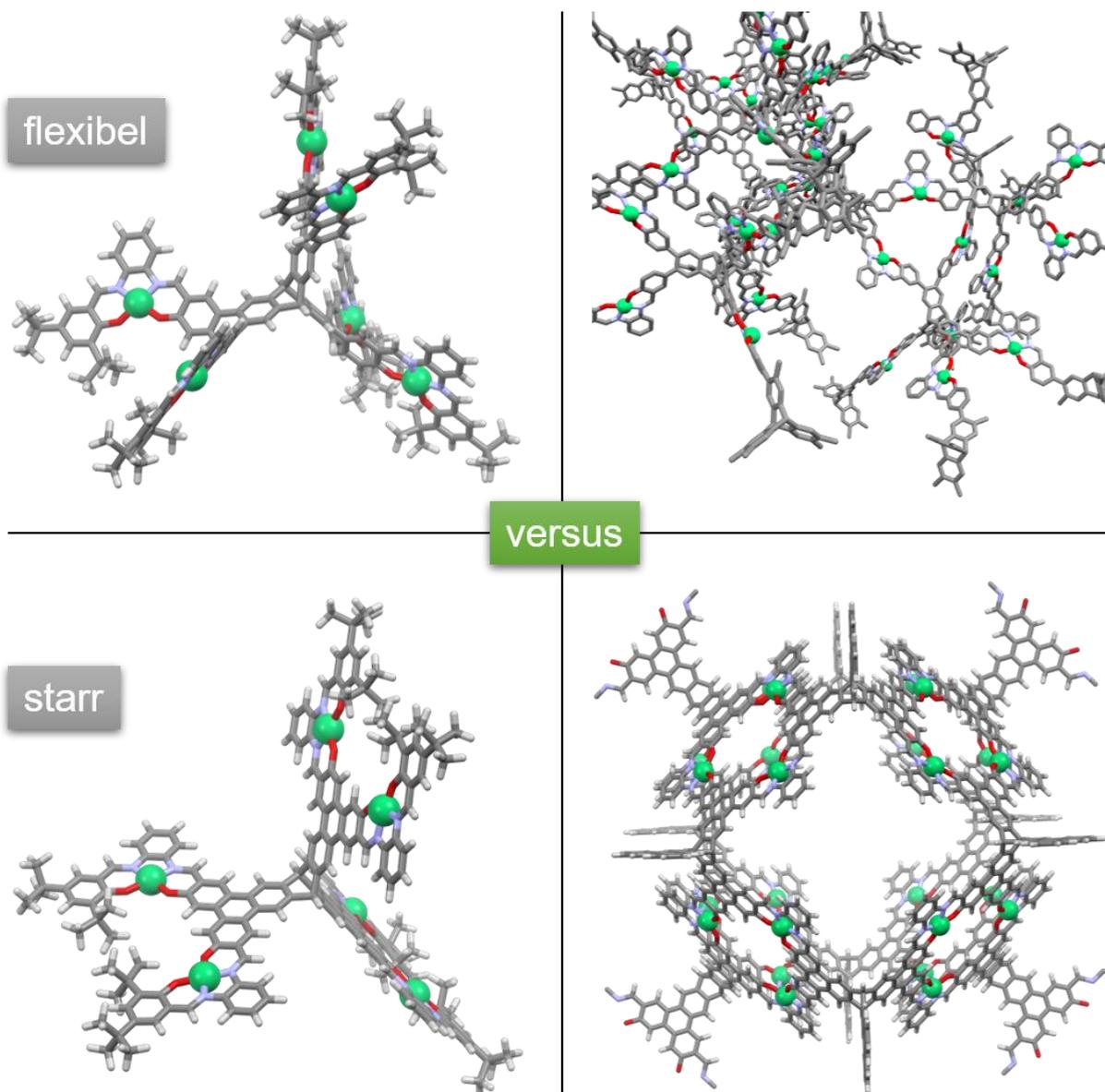
MaSOF-Synthese hergestellt werden. Bei Betrachtung der analytischen Daten ist dies ein weiterer Hinweis darauf, dass die Metallkoordination und Salphenligandbildung während der Synthese in DMF parallel ablaufen. Alle MaSOF-Materialien warteten dabei mit permanenter Mikroporosität auf (Mikroporenanteil > 64%) und zeigten spezifische Oberflächen bis zu  $S_{\text{BET}} = 1323 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Nahezu identische Porengrößenverteilungen ermöglichten die Untersuchung des Einflusses der Metallzentren auf die Gassorptionseigenschaften mit dem Fokus auf Gasseparation bzw. der selektiven Adsorption von Kohlenstoffdioxid neben Stickstoff oder Methan. In diesem Kontext stellte sich heraus, dass eine Nickel-MaSOF-Verbindung (**Ni<sub>100, mod.1-88</sub>**) bei 273 K bis zu 18.6 Gew.-%  $\text{CO}_2$  und 2.19 Gew.-%  $\text{CH}_4$  adsorbieren kann, was vergleichbar mit den leistungsfähigsten MOF-Verbindungen oder metallhaltigen COFs ist. Abhängig vom Metallion können  $\text{CO}_2$ -Adsorptionseenthalpien zwischen  $26.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  für **Pd<sub>50</sub>**- bis zu  $32.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  für **Pt<sub>100-88</sub>** berechnet werden. Weiterhin zeigen alle MaSOF-Verbindungen hohe Henry- sowie IAST-Selektivitäten mit Höchstwerten von  $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 111$  bzw.  $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2}^{\text{IAST}} = 56$  im Fall von **Pt<sub>100-88</sub>** und  $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 20$  bzw.  $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}^{\text{IAST}} = 10$  für **Zn<sub>100-88</sub>**, welche wiederum mit Werten leistungsfähiger COF- oder MOF-74-Verbindungen vergleichbar sind.

Zudem konnten in systematischen Untersuchungen Bedingungen ermittelt werden, mit denen Cu-MaSOF-Netzwerke **Cu<sub>50-88<sub>kr</sub></sub>** mit partiell kristallinen Domänen synthetisiert werden konnten. Eine Vorkoordination der  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen durch den Hexasalicylaldehyd **86** erwies sich als Voraussetzung zu deren Reproduktion. Die Kristallinität des Materials konnte spektroskopisch mittels Pulverdiffraktometrie sowie anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen bestätigt werden.

### 3.5 Salphenverbindungen mit ausgedehntem Triptycenkern

Nach erfolgter Synthese einer Reihe von isostrukturellen triptycenbasierten Salphenkomplexen und MaSOF-Verbindungen mit unterschiedlichen Metallzentren sowie von Triphenylen- bzw. ausgedehnten Triptycenverbindungen sollten die dort gewonnenen Erkenntnisse zum Aufbau rigider Salphenkomplexe und analoger Polymerverbindungen genutzt werden. Es stellte sich die Frage, inwiefern sich ein rigider Salicylaldehyd-Baustein vorteilhaft auf die Porosität und somit Gassorptionseigenschaften der resultierenden Salphenorganischen Verbindungen auswirkt.

Aufgrund der Rigidität des ausgedehnten Triptycens und der daraus resultierenden  $120^\circ$ -Anordnung der drei am [2.2.2]-Bicyclooctankern kondensierten Triphenylenflächen fallen die Rotationsfreiheitsgrade der Salpheneinheiten, wie sie in den Salphenkomplexen **M<sub>6-87</sub>** und MaSOF-Verbindungen **M<sub>50/100-88</sub>** vorhanden sind, vollständig weg.

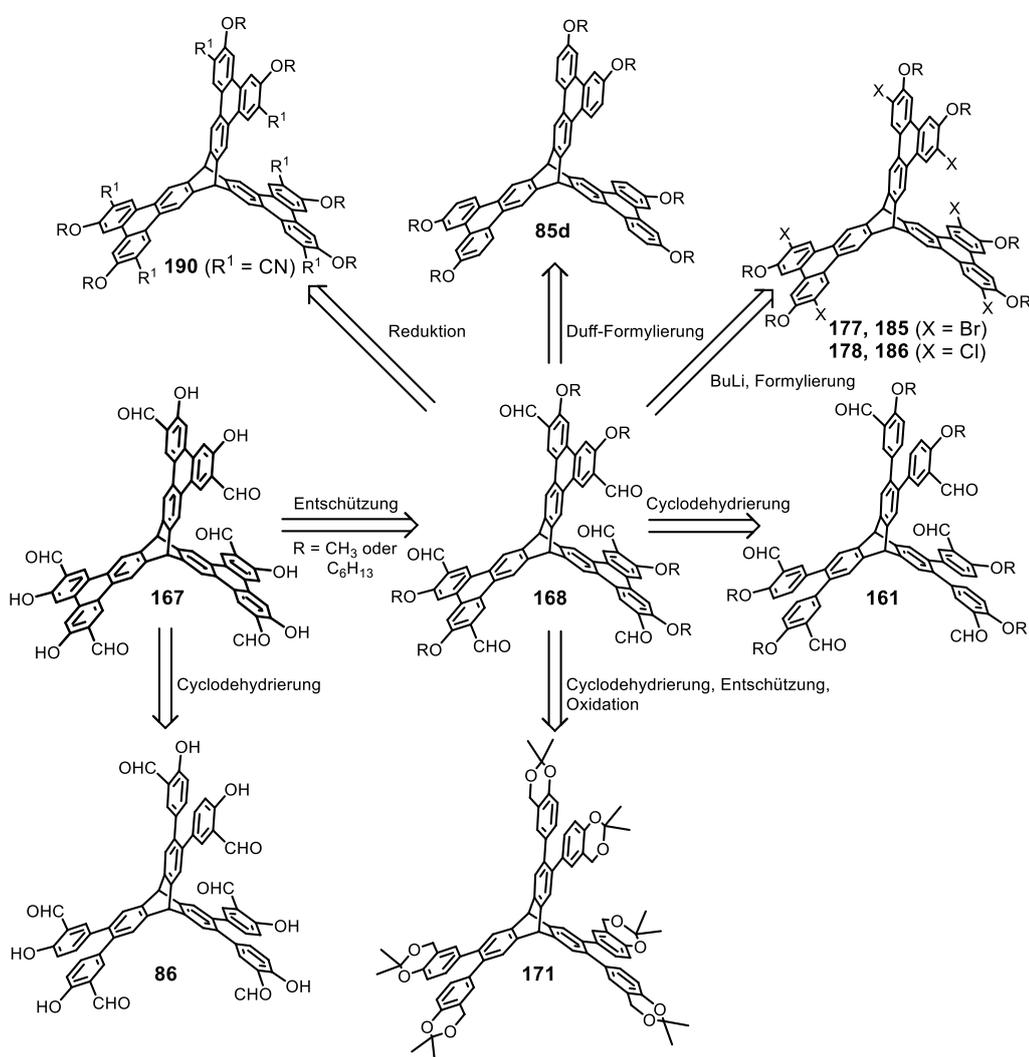


**Abbildung 105:** Stabmodelle der flexiblen gegenüber rigiden hexanuklearen Ni-Salphenkomplexe und der korrespondierenden MaSOF-Verbindungen.

Während einer der Vorteile des flexiblen Salicylaldehydbausteins **86** in der vereinfachten Selbstanordnung der resultierenden Moleküle während der Kondensationsreaktionen läge, sollte ein starrer triphenylenbasierter Triptycyl-Salicylaldehydbaustein mit einer regelmäßigen Ausdehnung entlang seiner drei Triptycyl- $\pi$ -Flächen daher im idealen Polymer zu einheitlicheren Poren mit größeren Durchmessern führen. Im Idealfall würden dadurch hervorgerufene kanalförmige Hohlräume höhere spezifische Oberflächen bewirken als es bei den Salphenmaterialien **M<sub>50/100</sub>-88** der Fall ist.

Erste Versuche, einen rigiden Salphenkomplex als Modellverbindung für entsprechende MaSOF-Polymere aus dem korrespondierenden flexiblen hexanuklearen Komplex **Ni<sub>6</sub>-87** mittels photochemischer Methoden darzustellen, schlugen fehl. Es ist bekannt, dass Arylimin-Verbindungen unter photolytischen Bedingungen [2+2]-Cycloadditionen eingehen,<sup>[368]</sup> zu vicinalen Diaminen dimerisieren,<sup>[369]</sup> in Gegenwart von Alkoholen zu Aminen reduziert werden,<sup>[370]</sup> oder beispielsweise

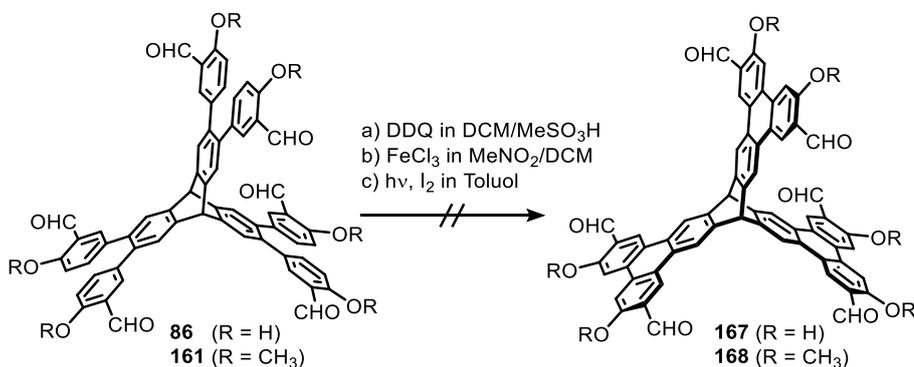
zuvor metallkoordinierte Alkylgruppen in Silizium-Salenkomplexen nach Bestrahlung an die Iminbindungen addiert werden können.<sup>[371]</sup> Daher musste der Ni(II)-Komplex **Ni-89**, als Stellvertreter für alle anderen rigiden Salphenverbindungen, ausgehend vom starren TBT-Hexasalicylaldehyd **167** synthetisiert werden. Hierzu sollten zuerst Versuche unternommen werden, den flexiblen und bereits syntheseoptimierten Hexasalicylaldehyd **86**, der als Grundbaustein zur Darstellung der Salphenverbindungen **M<sub>6</sub>-87** und **M<sub>50/100</sub>-88** verwendet wurde, mittels oxidativer Cyclisierungsreaktionen in das starre Analogon **167** zu überführen. Es gab allerdings auch eine Reihe alternativer Syntheserouten, die von ähnlich geeigneten Substraten ausgehen und deren Synthesen bereits ein Cyclodehydrierung als Schlüsselschritt beinhalten, um dieses Zielmolekül zu realisieren (Schema 38):



**Schema 38:** Vereinfachte retrosynthetische Darstellung möglicher Syntheserouten zum rigiden Triptycensalicylaldehyd **167**.

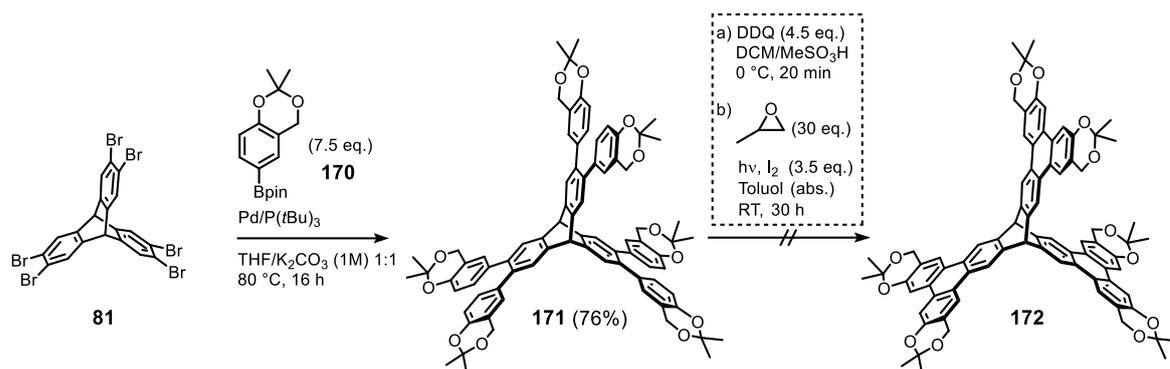
### 3.5.1 Synthesen der rigiden Präkursorverbindungen

Die Darstellung des zur Synthese rigider Salphenkomplexe und entsprechender MaSOFs benötigten TBT-Salicylaldehyds **167** führt zu einem grundlegenden synthetischen Problem: Eine Cyclisierung des flexiblen sechsfachen Salicylaldehyds **86** mittels simpler (und bereits ausgiebig erprobter) Scholl-Reaktionsführung bzw. oxidativer Cyclodehydrierung war nicht möglich, da die Aldehydfunktionen im Edukt die Reaktion hemmen (Schema 39) würden. Dementsprechend war es ebenfalls nicht möglich den (methylierten) Aldehyd **168** mittels photochemischer Cyclisierung des entsprechenden flexiblen Methylsalicylaldehyds **161** unter Verwendung von Iod unter Zugabe von Propylenoxid als Iodwasserstoff-Fänger zu synthetisieren.



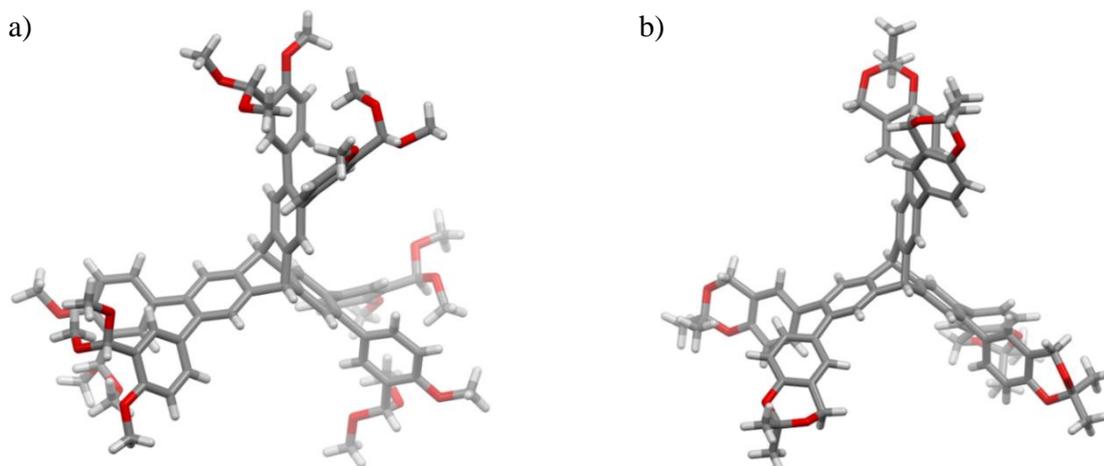
**Schema 39:** Versuche zur direkten Cyclodehydrierung der flexiblen Hexasalicylaldehyds **86** bzw. **161** unter Verwendung gängiger Oxidations- bzw. Cyclodehydrierungsmethoden.

So lieferten die Produktgemische der oben genannten Reaktionen weder in NMR-spektroskopischen noch massenspektrometrischen Analysen Hinweise für das Vorliegen cyclisierter Oxidationsprodukte. Unter Scholl-Reaktionsbedingungen fanden keine Reaktionen statt und die Edukte konnten zurückgewonnen werden. Im Zuge dessen wurde versucht, die Cyclisierung nach Acetalisierung oder Maskierung der vermutlich reaktionshemmenden Aldehydfunktion zu realisieren. Dazu sollte der flexible Salicylaldehyd zunächst in seine Methylacetalform überführt werden. Obwohl es gelang, beim Versuch der Kristallisation des flexiblen Salicylaldehyds **86** aus Chloroform und Methanol, das zwölfwache Acetal **169** zu isolieren (Abbildung 106a), war die Reproduktion analog gängiger Vorschriften, wie beispielsweise unter Verwendung von Orthoformiat und *para*-Toluolsulfonsäure als Katalysator,<sup>[372]</sup> nicht möglich. Es konnte jedoch ein sechsfach acetonidgeschützter Salicylalkohol **171** aus Hexabromtritypcen **81** und der entsprechenden Acetonid-Arylboronsäure **170** unter Palladiumkatalyse in 76%-iger Ausbeute synthetisiert werden (Schema 40).



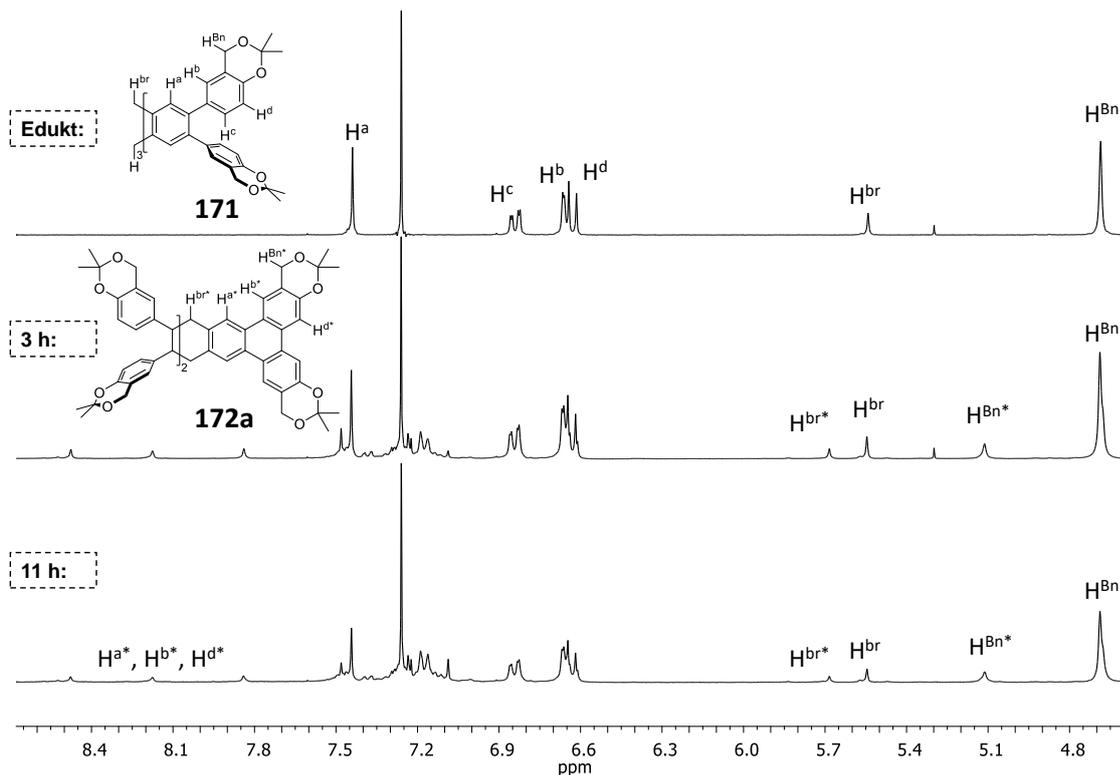
**Schema 40:** Versuche zur Umsetzung der maskierten Hexasalicylverbindung **171** zum entsprechenden rigiden Produkt **172**.

Auch von **171** konnten Einkristalle mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden (Abbildung 106). Diese wurden ähnlich zum Dodecaacetal **169** aus Dichlormethan/Methanol-Lösungen erhalten. Während das Dodecaacetal **169** im trigonalen Kristallsystem in der Raumgruppe  $R\bar{3}$  mit sechs Molekülen je Elementarzelle kristallisiert, wird die Festkörperstruktur des Acetonids **171** durch ein monoklines Kristallsystem beschrieben, wobei jeweils vier Moleküle die Elementarzelle besetzen.



**Abbildung 106:** Festkörperstrukturen von a) Acetal-geschütztem Salicylaldehyd **169** sowie b) Acetonid-geschütztem Salicylalkohol **171** dargestellt im Stabmodell. Farbgebung: Kohlenstoff: grau; Wasserstoff: weiß; Sauerstoff: rot.

Doch weder durch a) Scholl-artige noch durch b) photochemische Cyclodehydrierungsreaktionen der acetonidgeschützten Salicylalkoholverbindung **171** konnte das cyclisierte Produkt **172** erhalten werden. Die Hexaacetonidverbindung **171** zeigte unter Scholl-Bedingungen a) ein unidentifizierbares Produktgemisch. Es ist bekannt, dass wässrige Säuren die Acetonidfunktion entschützen können.<sup>[373]</sup> Die verwendete Methansulfonsäure war nicht wasserfrei und unter Schutzgas gelagert, sodass davon ausgegangen werden muss, dass die Acetonidfunktionen während der Reaktion entschützt wurden und an den Benzylpositionen weitere Nebenreaktionen stattgefunden haben. Bei photochemischer Reaktionsführung b) konnte eine partielle Cyclodehydrierung beobachtet werden was anhand der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in Abbildung 107 verdeutlicht werden soll.



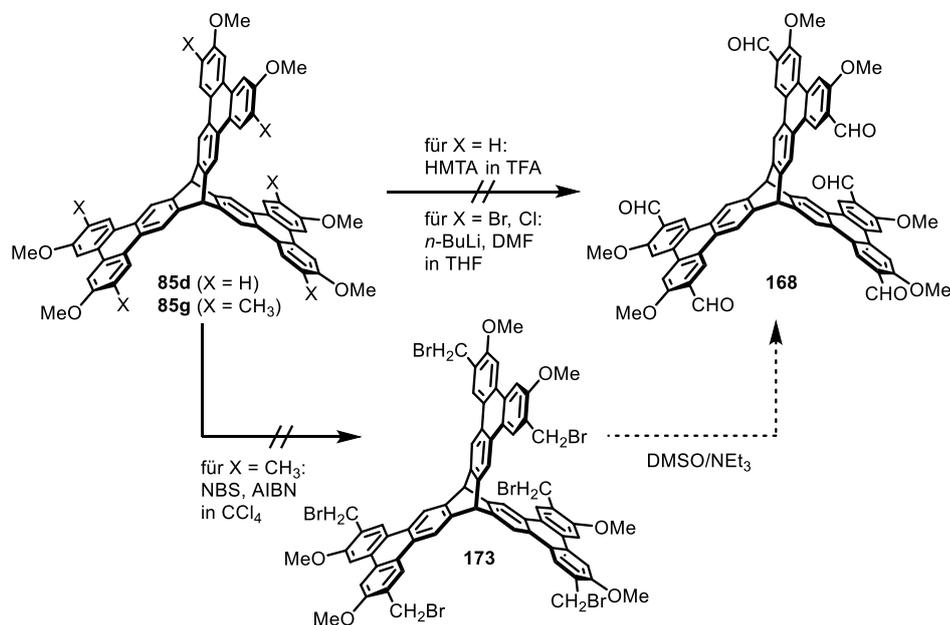
**Abbildung 107:** Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Hexaacetonidverbindung **171** und Proben der Photocyclisierung zu **172** nach drei bzw. elf Stunden Bestrahlungsdauer.

Die Protonen-NMR-Spektren von Stichproben der Reaktionslösung nach drei und elf Stunden Reaktionszeit zeigten charakteristisch tieffeldverschobene Signale in geringer Ausprägung: Neben dem Benzylprotonensignal  $\text{H}^{\text{Bn}}$  des Edukts bei  $\delta = 4.69$  ppm erschien in den Spektren der Rohproduktmischungen das tieffeldverschobene Signal  $\text{H}^{\text{Bn}^*}$  des cyclisierten Triptycens bei  $\delta = 5.11$  ppm. Das Brückenkopfatom  $\text{H}^{\text{br}^*}$  des partiell cyclisierten Triptycens **172a** zeigte sich bei  $\delta = 5.68$  ppm und somit um  $0.13$  ppm weiter tieffeldverschoben als der äquivalente Brückenkopf von **171**. Zudem erschienen bei  $\delta = 7.84$ ,  $8.18$  und  $8.48$  ppm die drei Singulettensignale  $\text{H}^{\text{a}^*}$ ,  $\text{H}^{\text{b}^*}$  und  $\text{H}^{\text{d}^*}$  am neu gebildeten aromatischen Triphenylensystem.

Warum die Reaktion bereits nach kurzer Zeit eine Art Sättigungszustand erreichte kann nur vermutet werden. Aufgrund von Feststoffabscheidungen an der Reaktor-Glaswandung im Strahlungsfeld des Leuchtmittels kann angenommen werden, dass die Strahlungsleistung im Reaktor nicht mehr ausreichend war, um die Reaktion weiterzuführen. Auch die Herabsetzung der Löslichkeit des partiell oxidierten Triptycens kann einen Abbruch der Reaktion verursachen.

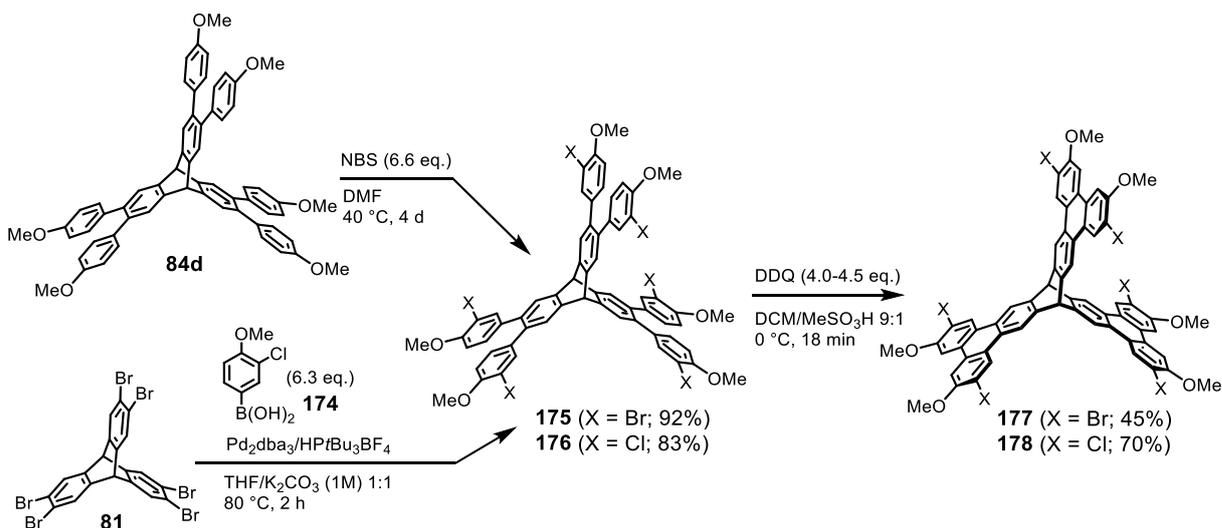
Da die Einführung der Aldehydgruppen vor dem Cyclisierungsschritt nur unzureichende Resultate lieferte, wurde eine neue Synthesestrategie verfolgt, in welcher die Formylierung erst in den finalen Reaktionsschritten stattfinden sollte. Jedoch zeigte sich schnell, dass Standard-Formylierungsmethoden für Anisyl-Systeme, wie beispielsweise die Duff-Formylierung unter Verwendung von HMTA in TFA in sechsfacher Ausführung am rigiden ausgedehnten Hexamethoxytriptycen **85d** ebenso scheiterten, wie der Versuch, ausgedehntes Hexamethylhexamethoxytriptycen

**85g** mittels benzylischer Bromierung durch NBS in Gegenwart von Azobis(isobutyronitril) (AIBN) zum sechsfachen Benzylbromid **173** zu transformieren. Letzteres hätte dann im basischen Medium in das entsprechende methylierte Salicylaldehyd **168** überführt werden können (Schema 41).



**Schema 41:** Versuche zur Synthese des rigiden methylierten Hexasalicylaldehyds **168**.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung der Hexaformylverbindung **168** stellt die Synthesesequenz aus Halogen-Lithium-Austausch der rigiden sechsfach halogensubstituierten (Br, Cl) Hexamethoxytryptycene **175** und **176** dar, welche zuvor aus Hexaanisyl- **84d** oder Hexabromtryptycen **81** zugänglich waren (Schema 42).

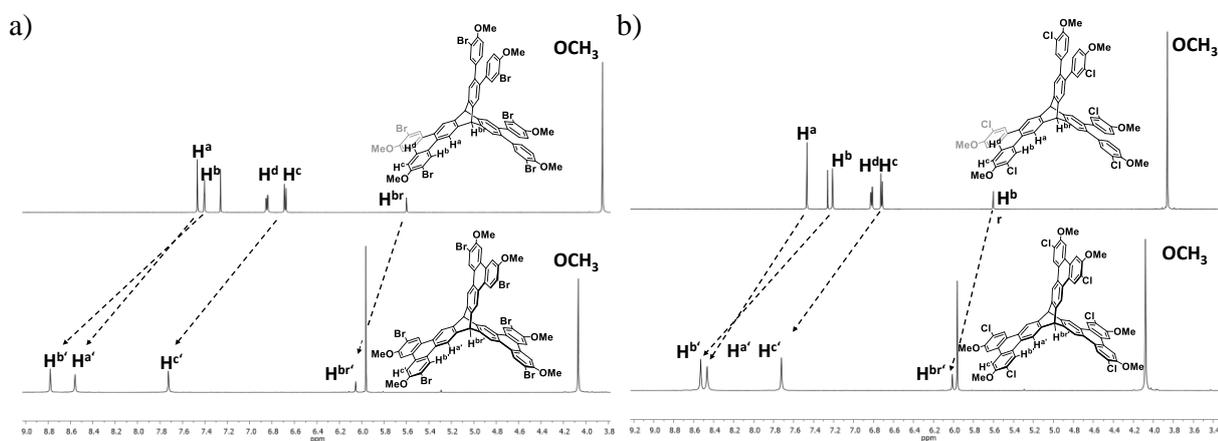


**Schema 42:** Synthese der bromierten bzw. chlorierten ausgedehnten Triptycene **177** und **178**.

Während Hexaanisyltryptycen **84d** nach der etablierten, jedoch hier sechsfach *ortho*-selektiven Bromierung mit einem geringen Überschuss von *N*-Bromsuccinimid (6.6 Äquivalente) in Dimethylformamid zunächst in 92%-iger Ausbeute zum (Hexabromanisyl)tryptycen **175** überführt wurde, konnte das chlorierte Analogon **176** direkt aus Hexabromtryptycen **81** mittels Suzuki-

Miyaura-Kreuzkupplung unter Verwendung der entsprechenden 3-Chlor-4-Methoxyphenylboronsäure **174** in 83%-iger Ausbeute dargestellt werden. Die nachfolgende Scholl-Reaktion mit DDQ in Dichlormethan entsprechend der in Kapitel 3.1 vorgestellten Methodik ergab **177** und **178** in 45%- bzw. 70%-iger Ausbeute.

Der Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der halogenierten Hexaanisyltritypcene **175-176** mit den korrespondierenden TBT-Verbindungen **177-178** bestätigt die Strukturvorschläge für die Produktmoleküle (Abbildung 108), welche durch massenspektrometrische Daten gestützt werden. Anhand der mittels MALDI-MS ermittelten  $m/z$ -Werte von 1357.82 für die bromierte Terphenylverbindung **175** und 1094.13 für das chlorierte Kongener **176** im Vergleich zu den Werten von 1351.77 für die entsprechenden Triphenylenverbindungen **177** und 1088.08 für **178** wird der Verlust von sechs Wasserstoffatomen pro Molekül beim oxidativen Cyclisierungsprozess ersichtlich. Wie bereits bei in Kapitel 3.1 anhand anderer ausgedehnter Triptycene diskutiert, erfahren alle kernmagnetischen Resonanz-Signale der cyclisierten Verbindungen deutliche Tieffeldverschiebungen im Vergleich zu den Signalsätzen der entsprechenden Ausgangsverbindungen. Zudem stellt die Reduktion der Gesamtzahl von Protonensignalen durch die oxidative Eliminierung der Protonen  $\text{H}^d$  zu den ausgedehnten Triptycenen **177** und **178** einen weiteren Indikator für die erfolgte Scholl-Reaktion dar.

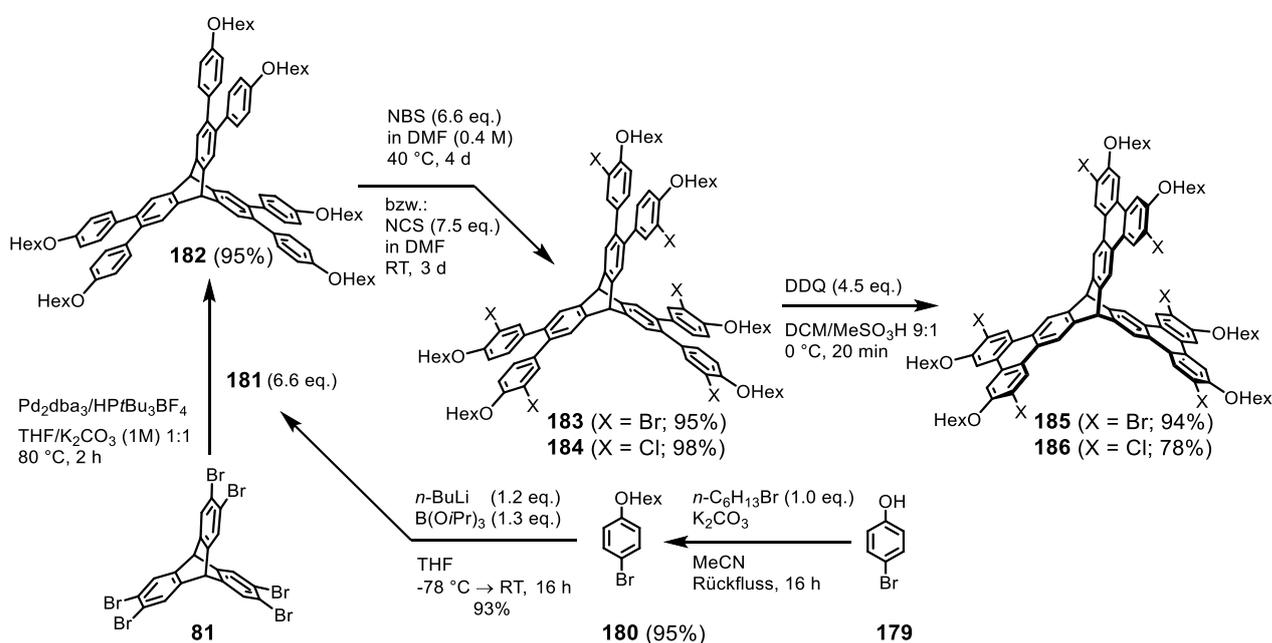


**Abbildung 108:** Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (600 MHz, Raumtemperatur) der bromierten Tris-Terphenylverbindung a) **175** ( $\text{CDCl}_3$ ) und das korrespondierende TBT **177** ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) sowie das chlorierte Kongener b) **176** ( $\text{CDCl}_3$ ) und das cyclisierte Produkt **178** ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ).

Die Singulett-Signale der aromatischen „Bucht“-Protonen  $\text{H}^a$ - $\text{H}^c$  der hexabromierten Verbindung **177**, welche in deuteriertem 1,1,2,2-Tetrachlormethan gemessen wurde, erscheinen (Abbildung 108a) bei chemischen Verschiebungen von  $\delta = 8.78$  ( $\text{H}^b$ ),  $\delta = 8.56$  ( $\text{H}^a$ ) sowie  $\delta = 7.73$  ppm ( $\text{H}^c$ ) und liegen somit zwischen  $\Delta\delta = 1.05$ - $1.31$  ppm weiter im Tieffeld als die korrespondierenden Signale der bromierten Hexaanisylverbindung **175**, was der stärkeren Entschirmung und somit Verstärkung der effektiven magnetischen Feldstärke im ausgedehnten aromatischen System geschuldet ist. Die Spektren der chlorierten Verbindungen **176** und **178** (Abbildung 108b) verhalten sich dazu analog.

Anschließend sollten die ausgedehnten halogenierten Triptycenenverbindungen **177** und **178** in THF zunächst mit *n*-BuLi bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  dem Halogen-Lithium-Austausch zugeführt und die Lithiumorganyle nach Zugabe von trockenem Dimethylformamid und wässriger Aufarbeitung zum sechsfachen Salicylaldehyd umgesetzt werden. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der ausgedehnten bromierten und chlorierten Verbindungen **176** und **178**, welche sowohl einen IMFV-bedingten Solvens-unzugänglichen unpolaren Moleküllern als auch polare Aldehyd- und Methoxygruppen in der Peripherie tragen, konnten die so erhaltenen Produktgemische, trotz des einfachen Zugangs zu den benötigten Substraten, nicht vollständig isoliert werden. Daher mussten alternative Präkursoren mit höherer Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln gefunden werden. Aus diesem Grund wurde das ausgedehnte Triptycengerüst mit *n*-Hexyloxygruppen anstatt der bisher verwendeten Methoxysubstituenten versehen.

Dazu wurde zunächst ein sechsfach hexyloxyphenyl-substituiertes Triptycenen **182** mittels des etablierten Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsprotokolls dargestellt (Schema 43). Die zur Kreuzkupplung mit Hexabromtriptycenen **81** benötigte 4-(*n*-Hexyloxy)phenylboronsäure **186** wurde nach Williamson Ethersynthese aus 4-Bromphenol **184** mit *n*-Hexylbromid und anschließender Lithiierung/Borylierung mit Triisopropylborat in 88%-iger Ausbeute über beide Stufen hinweg synthetisiert.



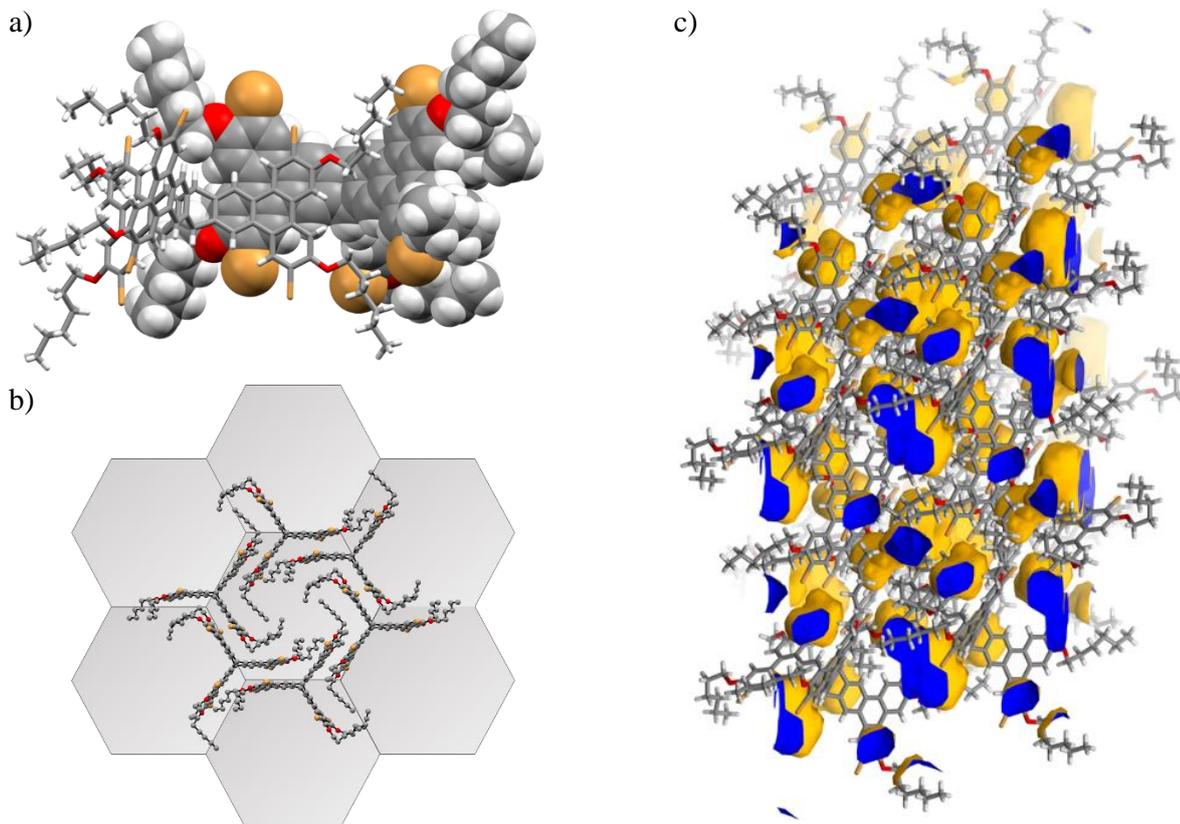
**Schema 43:** Synthese der hexahalogenierten Triphenylenyl-basierten Triptycene **185** und **186**.

Die nachfolgende Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung lieferte Hexa-(*n*-hexyloxyphenyl)triptycenen **181** in einer Ausbeute von 95%. Die hexahalogenierten Hexyloxytriptycene **183** sowie **184** wurden daraufhin entsprechend der etablierten Syntheseroute durch Bromierung bzw. Chlorierung von Hexyloxyphenyltriptycenen **181** mit NBS oder NCS in DMF mit Ausbeuten von 95% bzw. 98% synthetisiert. In beiden Fällen konnten die Produkte nach Präzipitation mit Methanol aus heißem

Chloroform in analysenreiner Qualität isoliert werden. Im Unterschied zur Bromierung mit NBS erforderte die sechsfache Chlorierung mit NCS in *ortho*-Position zur *n*-Hexyloxygruppe geringfügig niedrigere Temperaturen und eine um 24 h verkürzte Reaktionsdauer. Die anschließenden oxidativen Cyclodehydrierungen wurden wiederum unter Verwendung von DDQ im Dichlormethan/Methansulfonsäure-Reaktionsmedium durchgeführt, sodass die halogenierten Triphenylenyltritycene **185** und **186** in Ausbeuten von 94% bzw. 78% erhalten werden konnten.

Die Strukturvorschläge beider Verbindungen konnten anhand der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bestätigt werden. Aufgrund der besseren Löslichkeit im Vergleich zu den entsprechenden halogenierten Hexamethoxytritycenen **179** und **180** wurden die Spektren von **185** und **186** in deuteriertem Chloroform aufgenommen. Im aromatischen Bereich sind diese dabei nahezu identisch zu denen der Methoxyverbindungen.<sup>14</sup>

Das Produkt **185** konnte zudem röntgendiffraktometrisch untersucht werden nachdem Einkristalle aus einer mit Methanol überschichteten Dichlormethanlösung gewonnen wurden.



**Abbildung 109:** Festkörperstruktur des Hexabrom-TBT **185** mit Hexyloxyseitenketten, dargestellt als Stab-, Kugel- und Kalottenmodelle. a) Anordnung zweier benachbarter Moleküle mittels  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung. b) Honigwabenartige Anordnung in der Packung. c) Hohlräume (blau dargestellt) in der Packung des Kristalls beschrieben mit der Connolly-Oberfläche für ein Adsorptiv mit dem Radius 1.2 Å. Eingelagerte Dichlormethanmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit in der Darstellung nicht abgebildet. Farbgebung: Grau: Kohlenstoff; rot: Sauerstoff; weiß: Wasserstoff; ockerfarben: Brom.

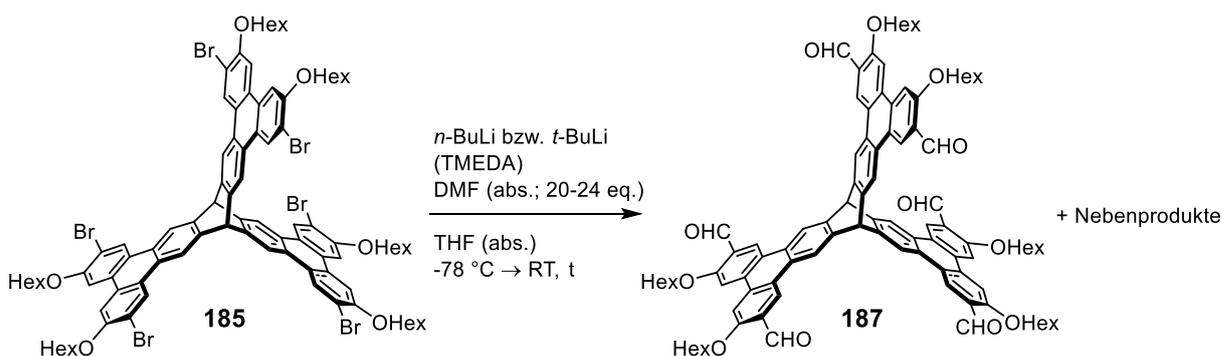
Neben dem Konstitutionsbeweis (Abbildung 109a) liefern die daraus erhaltenen Daten auch Informationen über die Anordnung der Moleküle im kristallinen Gitter (Abbildung 109b,c): Die

<sup>14</sup>  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Siehe Anhang; NMR-Spektren.

Festkörperstruktur der Hexabromverbindung **185** zeigt dem demnach ein triklines Kristallsystem mit der Raumgruppe  $P\bar{1}$ , wobei jeweils zwei Moleküle von **185** eine Elementarzelle beschreiben. Zuzüglich zu den  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen Kohlenstoffatomen der Triphenyleneinheiten benachbarter Moleküle mit Abständen von  $d_{C-C} = 3.31 \text{ \AA}$  zeigt auch jedes Molekül eine CH- $\pi$ -Wechselwirkung zwischen einer der insgesamt sechs Alkylketten und einer Triphenyleneinheit des benachbarten Triptycenmoleküls. Hier beträgt der Abstand  $d_{CH-C} = 2.92 \text{ \AA}$ . Weiterhin bestehen an den Molekülflanken Wechselwirkungen zwischen Bromatomen und H-Atomen der terminalen CH<sub>3</sub>-Gruppen ( $d_{CH-Br} = 2.88 \text{ \AA}$ ) sowie Wasserstoffatomen am Triptycenkern mit  $d_{CH-Br} = 2.96 \text{ \AA}$ . Im kristallinen Verbund sind die einzelnen Moleküle in einer honigwabenartigen Struktur angeordnet (Abbildung 109b). Während die Wabe selbst einen (Außen-)Durchmesser von  $d_{C-C} = 23.8 \text{ \AA}$  zwischen zwei gegenüberliegenden Triphenylenebenen aufweist, beträgt der minimale Abstand in ihrem Inneren  $d_{C-C} = 6.7 \text{ \AA}$  zwischen zwei terminalen Methylgruppen der Hexyloxyreste. Aufgrund der versetzten Anordnung dieser hexagonalen Untereinheiten werden keine zugänglichen Hohlräume oder Kanäle im Gitter gebildet (Abbildung 109c).

Nach Optimierung der Reinigungs- und Syntheseschritte konnte erreicht werden, dass die Synthese des bromierten TBTs **185** und die nachfolgende Scholl-Reaktion im Gramm-Maßstab durchgeführt werden konnte, was den Zugang zu **185** als Ausgangsmaterial zur Synthese des TBT-Salicylaldehyd-Produkts **167** stark vereinfachte.

Mit dem so gewonnenen Präkursor wurde nun versucht, die aufgrund der Löslichkeitsproblematik bei der Verwendung des Methoxy-TBTs **177** gescheiterte Bromid-Formyl-Substitution am korrespondierenden Hexyloxytriptycen **185** zu wiederholen (Schema 44).

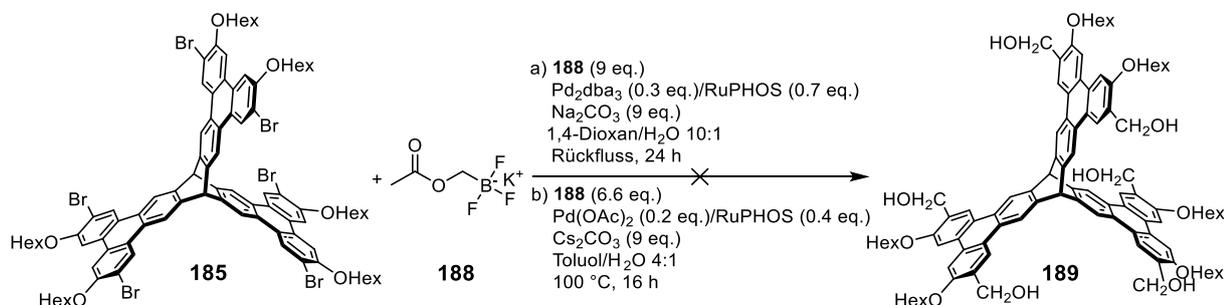


**Schema 44:** Schematische Versuchsbeschreibung des Brom-Formyl-Austauschs nach Lithiierung von **185** und anschließender Umsetzung mit *N,N*-Dimethylformamid.

Dazu wurde **185** in THF bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  mit *n*-Butyllithium bzw. *t*-Butyllithium metalliert und die resultierenden Lithiumorganyle durch Zugabe von trockenem Dimethylformamid abgefangen. Das sechsfache Salicylaldehyd **187** konnte zwar in den jeweiligen Produktgemischen massenspektrometrisch nachgewiesen werden, jedoch nur in einem vergleichsweise geringen Verhältnis zu anderen Reaktionsprodukten. Aufgrund fast identischer Polarität der in den Produktgemischen enthaltenen einfach-, zweifach- und bis zu sechsfach formylierten Hexyloxytriptycene war eine

Isolierung von **187** zu diesem Zeitpunkt mittels säulenchromatographischer Trennmethode nicht möglich. Auch durch eine Variation der Reaktionsbedingungen bzgl. der Metallierungs- und Formylierungssequenz sowie durch Zusatz von TMEDA (*N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin), welches die Agglomeration der Li-Aryle verhindern sollte, konnte das Produktverhältnis nicht in Richtung des hexaformylierten Triptycens **187** optimiert werden. Als Grund hierfür wird eine Wasserkontamination des Reaktionsmediums angenommen, da die Protonierungsreaktion von Li-Arylen durch Wasser generell schneller abläuft als deren Substitution durch Formylgruppen.

Ein weiterer Ansatz, das Problem der unvollständigen – weil wasserempfindlichen – Reaktion mit Butyllithium und DMF zu umgehen, wurde durch die Palladium-katalysierte Umsetzung des Hexabromids **185** mit Kaliumacetoxymethyltrifluorborat **188** zum sechsfachen Benzylalkohol **189** analog zu einer Vorschrift von Tanaka bzw. Carrick et al. unternommen (Schema 45).<sup>[374]</sup> Anschließend könnte **189** zum sechsfachen Aldehyd oxidiert werden.



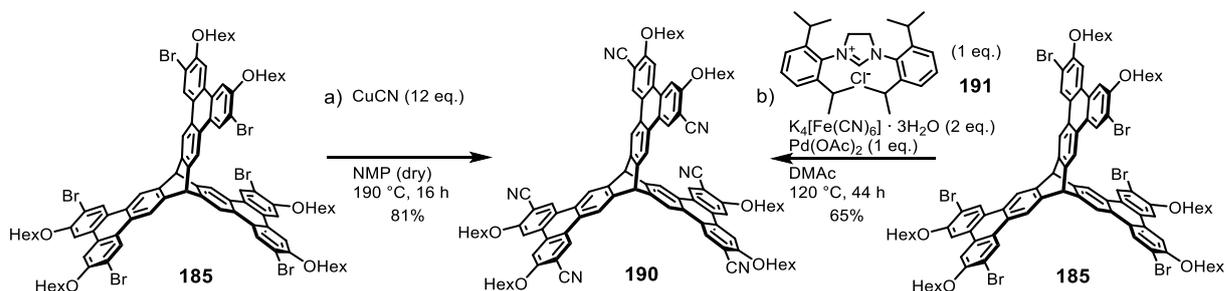
**Schema 45:** Hydroxymethylierungsversuche von **185** mittels Kaliumacetoxymethyltrifluorborat **188** unter Pd/RuPHOS-Katalyse.

Die Hydroxymethylierung von **185** mittels Trifluorborat **188** unter Verwendung eines Pd(OAc)<sub>2</sub>/RuPHOS-Katalysatorsystems mit Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Base in einem Toluol/H<sub>2</sub>O-Lösungsmittelgemisch führte jedoch ebenso nicht zum Produkt, wie unter Zugabe von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 30 mol% Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> und 72 mol% RuPHOS-Ligand in einem entgasten und wesentlich polarerem 10:1 (V:V) 1,4-Dioxan-Wassergemisch bei 100 °C.

Als vielversprechendste Methode zur sechsfachen, selektiven Substitution der Bromidfunktionen stellte sich die bereits bei den *ortho*-Terphenylverbindungen in Kapitel 3.2 erprobte Cyanierung heraus. Als Cyanidquelle kann hier zum einen Kupfer(I)-cyanid in der bereits etablierten Rosenmund-von-Braun-Reaktion<sup>[375]</sup> verwendet werden und zum anderen das ungiftige Hexacyanoferrat(II), welches in Palladium-katalysierten Cyanierungsreaktionen eingesetzt wird.

Bei der Rosenmund-von-Braun-Reaktion zum aromatischen Hexanitril **190** wurde die bromierte Verbindung **185** unter Zugabe von zwölf Äquivalenten Kupfer(I)-cyanid in wasserfreiem NMP umgesetzt (Schema 46). Das Gemisch wurde über Nacht bei 190 °C im geschlossenen Glasgefäß gerührt und das Produkt **190** konnte nach Abtrennung der umgesetzten und überschüssigen Kupfersalze durch wässrige Ethylendiaminlösung und Einengung des Lösungsmittels in 81%-iger Ausbeute aus der NMP-Mutterlauge kristallisiert werden. Es stellte sich heraus, dass eine

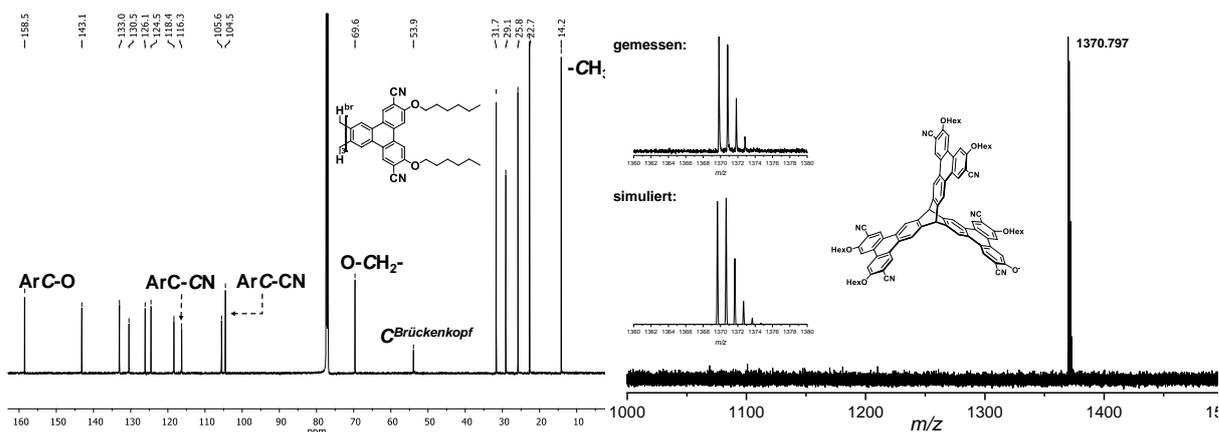
Reaktionsführung über mehrere Tage hinweg der Ausbeute nicht zuträglich ist und eine Reaktionszeit von 16 h zu den besten Resultaten führte.



**Schema 46:** Sechsfache Cyanierung von **185** unter Verwendung von a) CuCN nach Rosenmund-von-Braun und katalytisch mithilfe von  $K_4[Fe(CN)_6]$  und einem Pd/NHC-Katalysatorsystem.

Erste Hinweise für das Vorliegen von **190** ergaben sich anhand des Infrarotspektrums, in welchem beim Vergleich zum Edukt **185** die charakteristische  $C\equiv N$ -Streckschwingung mittlerer Intensität der Nitrilgruppe bei  $\tilde{\nu} = 2228 \text{ cm}^{-1}$  deutlich sichtbar wird.<sup>15</sup>

Während das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Hexanitriils **190** nur geringfügige Veränderungen der chemischen Verschiebungen der Protonen im Vergleich zu dem entsprechenden Spektrum des Hexabromid-Edukts **185** zeigte, und somit der Strukturvorschlag für **190** nicht eindeutig bestätigt werden konnte, erschien im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 110, links) ein neues Signal bei  $\delta = 116.3 \text{ ppm}$ , das mit Hilfe von 2D-NMR-Experimenten (HSQC, HMBC) dem Kohlenstoffatom der Nitrilgruppe ( $\text{ArC-C}\equiv\text{N}$ ) zugeordnet werden kann. Das Nitril-bindende C-Atom resoniert bei einem Wert von  $\delta = 104.5 \text{ ppm}$  weiter hochfeldverschoben, der restliche Signalsatz verhält sich analog zu dem des Edukts.



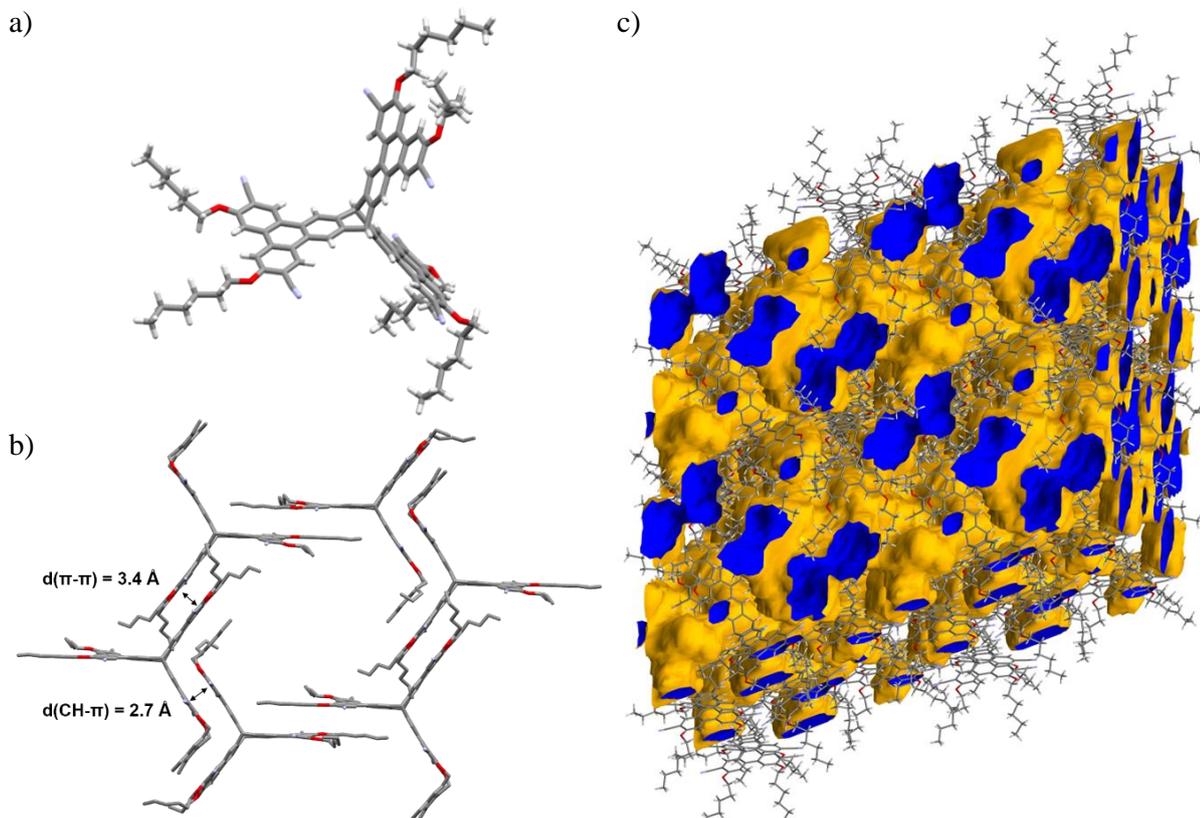
**Abbildung 110:**  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) der Hexacyanoverbindung **190** (links) sowie gemessenes und berechnetes Isotopenmuster des Molekülfragmentsignals  $[\text{M-C}_6\text{H}_{13}]^+$  im Massenspektrum von **190** (rechts).

Zudem zeigen massenspektrometrische Daten von **190** das Molekülfragment  $[\text{M-C}_6\text{H}_{13}]^+$  als Signal stärkster Intensität, welches bei  $m/z = 1370.797$  erscheint und in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert von  $m/z = 1370.656$  ist (Abbildung 110, rechts). Das berechnete Molekülionensignal bei  $m/z = 1454.758$  kann jedoch im Spektrum nicht ausgemacht werden, sodass davon ausge-

<sup>15</sup> Siehe IV.2 Anhang - IR-Spektren

gangen werden muss, dass unter der Einwirkung des Laserpulses eine *n*-Hexylkette abgespalten wird.

Der endgültige Strukturbeweis konnte schließlich Röntgenstrukturanalyse der aus NMP-Mutterlauge erhaltenen Einkristalle von **190** erbracht werden (Abbildung 111).

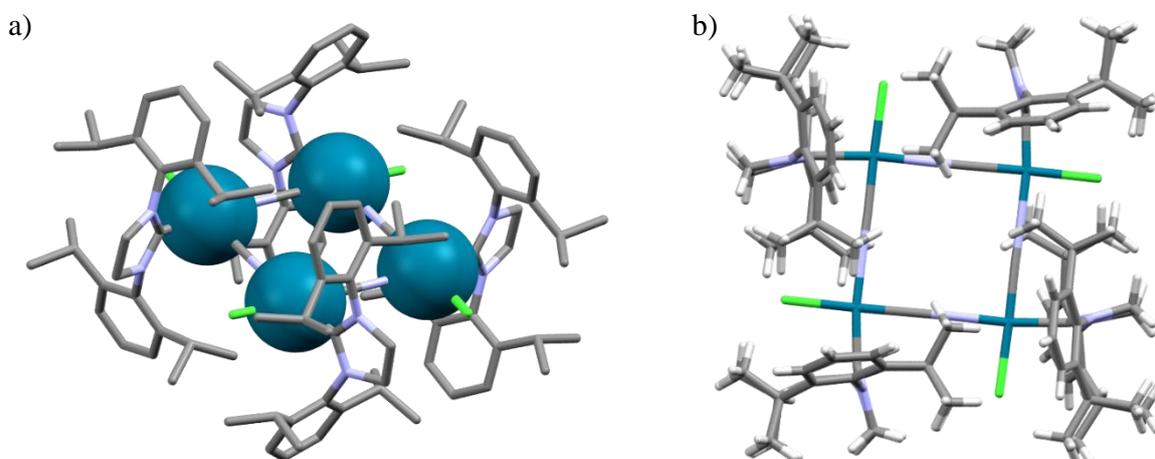


**Abbildung 111:** Festkörperstruktur von **190** a) sowie honigwabenartige Anordnung der Moleküle b) (Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht abgebildet), dargestellt im Stabmodell. c) Hohlräume (blau dargestellt) in der Packung des Kristalls beschrieben mit der Connolly-Oberfläche für ein Adsorptiv mit dem Radius 1.2 Å. Farbgebung: Grau: Kohlenstoff; rot: Sauerstoff; weiß: Wasserstoff; blau: Stickstoff.

Das ausgedehnte Hexacyanotriptycens **190** kristallisiert, wie bereits das bromierte Edukt **185**, im triklinen Kristallsystem der Raumgruppe  $P\bar{1}$ , jedoch mit sechs Molekülen pro Elementarzelle, von denen jeweils drei symmetrisch nicht äquivalent sind. Die teils stark verdrillten Moleküle ordnen sich in der Packung in einer honigwabenartigen Struktur an, welche durch  $\pi$ - $\pi$ - und CH- $\pi$ -Wechselwirkungen mit Abständen von  $d_{\pi-\pi} = 3.4 \text{ \AA}$  zwischen den Triphenylenebenen bzw.  $d_{\text{CH}-\pi} = 2.7 \text{ \AA}$  zwischen *n*-Hexyloxyketten und Triphenylenuntereinheiten in den Molekülen hervorgerufen werden (Abbildung 111b). Diese verursachen im Kristallgitter durchgängige Kanäle (Abbildung 111c), die jedoch von Lösungsmittelmolekülen besetzt sind. Beim Versuch, das Lösungsmittel NMP gegen Methanol auszutauschen kollabierten die Kristalle umgehend.

Neben der Rosenmund-von-Braun-Reaktion zur Hexacyanoverbindung **190** konnte diese auch übergangsmetallkatalysiert dargestellt werden. In diesem Zusammenhang beschrieben Shi et al. die Umsetzung von Arylhalogeniden zu aromatischen Nitrilen unter aeroben Bedingungen mithilfe eines Katalysatorsystems aus Palladiumacetat und einem *N*-heterocyclischen Carben (NHC) **191** als Ligand.<sup>[376]</sup> NHC-Carbene (auch häufig nach ihrem Entdecker als Arduengo-

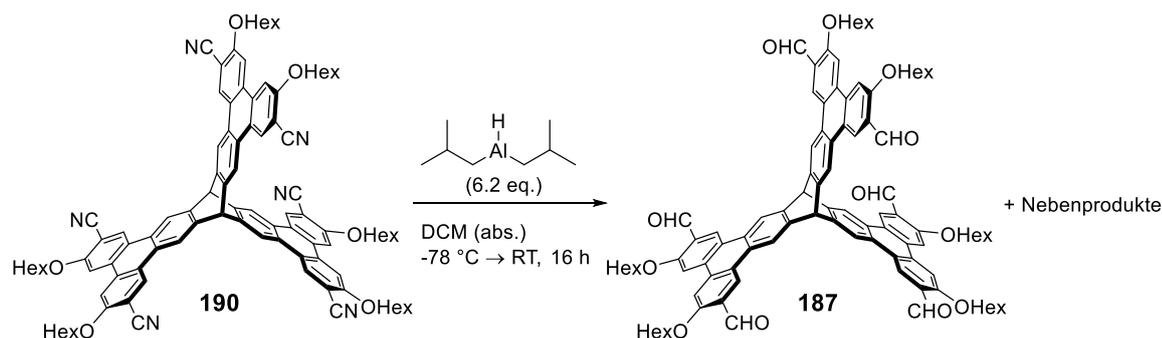
Carbene bezeichnet)<sup>[377]</sup> gelten aufgrund ihrer Eigenschaft als starke  $\sigma$ -Donoren und ihrer höheren Temperatur- und Oxidationsstabilität im Vergleich zu Phosphinen als vielseitige Liganden in übergangsmetallkatalysierten Kupplungsreaktionen.<sup>[378]</sup> Als Cyanidquelle verwendeten die Autoren Kaliumhexacyanoferrat(II)-Trihydrat, welches in Dimethylacetamid (DMAc) und Natriumcarbonat als Base mit den anderen Komponenten zur Reaktion gebracht wurde. Übertragen auf das System des ausgedehnten und bromierten Triptycens **185** konnte **190** in analoger Weise in einer Ausbeute von 65% dargestellt werden (Schema 46b). Nach einem Kristallisationsversuch aus einer der Produktfraktionen konnte zwar nicht die Festkörperstruktur der Zielverbindung **190** aufgenommen, jedoch ein farbloses quadratisch-planares NHC-Palladium-Cyanid-Aggregat **192** identifiziert werden (Abbildung 112).



**Abbildung 112:** Festkörperstruktur des isolierten NHC-Palladium-Cyanid-Aggregats **192** aus zwei verschiedenen Perspektiven a) (Wasserstoffatome zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; Palladiumatome als Kugeln abgebildet) und b) im Stabmodell. Farbgebung: Grau: Kohlenstoff; weiß: Wasserstoff; blau: Stickstoff; grün: Chlor; petrolfarben: Palladium.

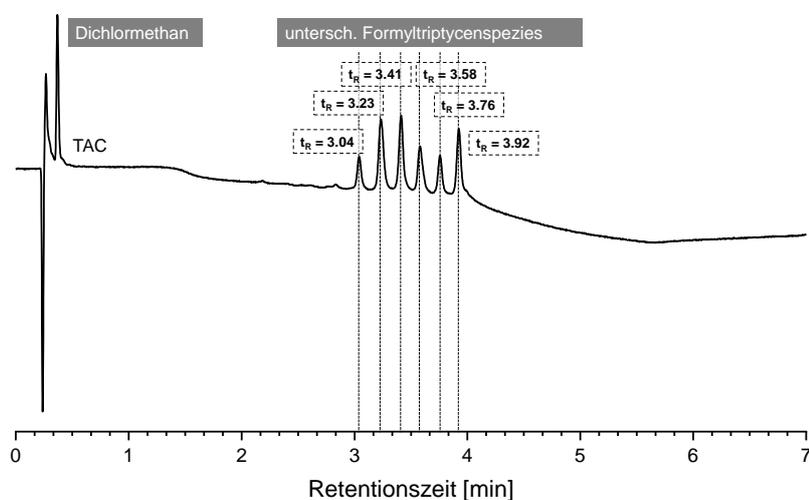
Die Festkörperstruktur von **192**, welches im monoklinen Kristallsystem mit vier Molekülen pro Elementarzelle kristallisiert, zeigt eine nahezu quadratisch planare Anordnung (Abweichung  $< 2^\circ$ ) von vier Palladiumatomen, welche durch Cyanid-Liganden miteinander verbrückt werden. Zusätzlich wird jedes Palladium-(II)-Zentrum von einem Chloro- sowie Carbenliganden **191** jeweils alternierend an der Peripherie des quadratischen Grundgerüsts koordiniert.

Nach der Einführung der Cyanogruppen als C1-Baustein sollten die sechs Aldehydfunktion im nächsten Schritt durch eine Reduktionsreaktion eingeführt werden. Das im Gegensatz zu anderen metallischen Hydriden, wie beispielsweise Lithiumaluminiumhydrid (LAH), selektiv nur bis zur Aldehyd-Oxidationsstufe reduzierende Di-*iso*-butylaluminiumhydrid (DIBAL-H) stellte dafür ein geeignetes Reagenz dar. Unter Verwendung von trockenem Dichlormethan konnte eine vollständige Umsetzung des Substrats beobachtet werden (Schema 47). Dazu wurde **190** in Analogie zu einer Vorschrift von Meyer und Hutchison in trockenem Dichlormethan gelöst, bei  $-78^\circ\text{C}$  tropfenweise mit 6.2 Äquivalenten DIBAL-H in Toluol (1.0 M) versetzt und anschließend bei Raumtemperatur über Nacht gerührt.<sup>[379]</sup>



**Schema 47:** Versuch zur DIBAL-H-Reduktion der Hexacyanoverbindung **190** zum entsprechenden Hexaaldehyd **187**.

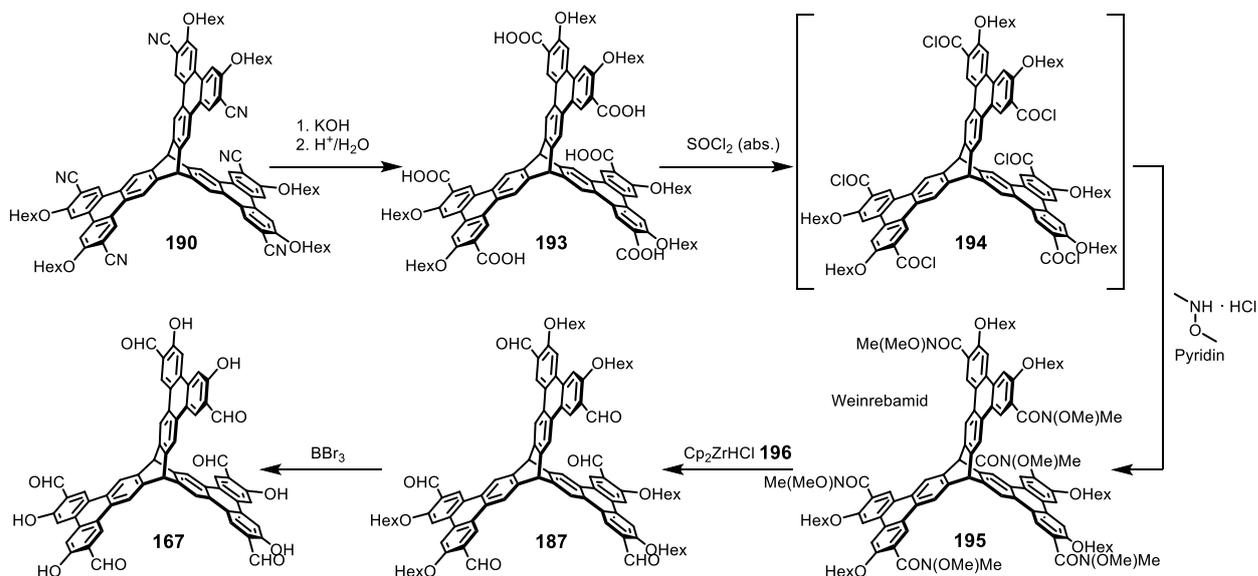
Nach wässrig-saurer Aufarbeitung und Entfernen des Lösungsmittels konnte ein orangefarbener Rückstand erhalten werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen des Rohprodukts zeigen anhand eines breiten Signals im charakteristischen Bereich von  $\delta = 10.7$  ppm für Carbonylprotonen eine Reduktion zum Aldehyd an. Anhand breiter Signale im aromatischen Bereich und einer Vielzahl von Signalen im Bereich der Triptycen-Brückenkopffprotonen zwischen  $\delta = 6.0$  und  $6.3$  ppm wird gleichzeitig das Vorliegen mehrerer Reduktionsprodukte erkennbar. Ferner bestätigen auch die UPLC-Chromatogramme nach Verwendung einer Umkehrphasensäule (BEH-C8) und einem IPA/ACN-Gemisch als mobile Phase das Vorliegen mehrerer polarer Spezies im Rohproduktgemisch (Abbildung 113).



**Abbildung 113:** UPLC-MS-Spektrum des Rohproduktgemischs von **187** nach DIBAL-H Reduktion von **190**.

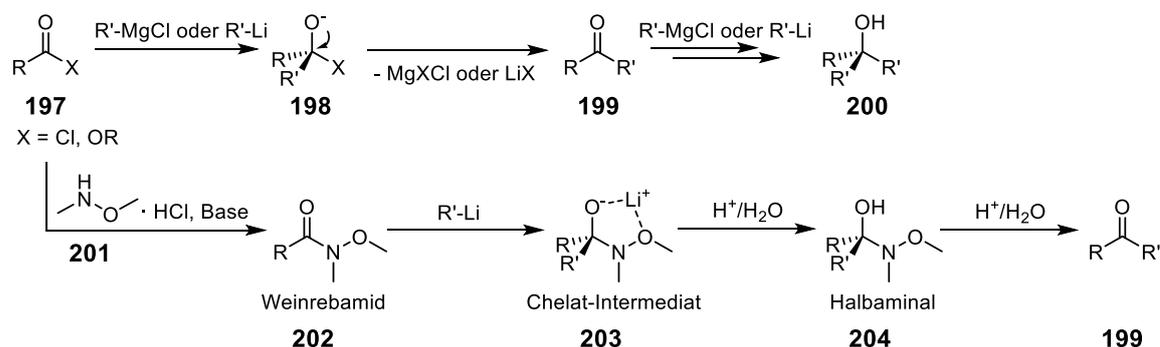
Die sechs Signale in der UV-Detektorspur (TAC) mit Retentionszeiten  $t_R = 3 - 4$  min können in Kombination mit massenspektrometrischen Daten dem Zielmolekül **187** mit dem Moleküllionensignal bei  $m/z = 1473.60$  aber auch weniger formylierten Produkten zugeordnet werden. Zudem sind auch überreduzierte Produkte bei DIBAL-Reduktionen wahrscheinlich.<sup>[380]</sup> Obwohl eine Auftrennung mittels Normalphasen-Säulenchromatographie zu diesem Zeitpunkt, wie auch beim zuvor diskutierten Versuch der Formylierung nach Halogen-Lithium-Austausch, nicht möglich war, zeigte dieser Versuch jedoch bereits das große Potenzial der Hexacyanoverbindung **190** als sechsfach C1-Baustein-tragender Präkursor zur Darstellung des rigiden Salicylaldehyds **167**.

Da der Nitril-Reduktionsversuch zum *n*-hexylgeschützten Salicylaldehyd **187** nicht die gewünschten Resultate erbrachte und in ersten Versuchen die Hydrolyse des Hexanitrils **190** zur Hexacarbonsäure **193** realisiert werden konnte, sollte die Syntheseroute über die Hexacarbonsäure **193**, gefolgt vom direkt weiterverarbeiteten sechsfachen Säurechlorid **194** und Weinrebamid **195** sowie Schwartz-Reagenz medierter Reduktion schließlich zum hexyloxygeschützten **187** bzw. freien Hexasalicylaldehyd **167** führen (Schema 48).



**Schema 48:** Synthesestrategie zum ausgedehnten Hexasalicylaldehyd **167** ausgehend vom Hexacyanotriptycen **190**.

Die als Schlüsselstufe in der Syntheseroute betrachteten Weinreb-Amide werden häufig als Zwischenprodukte bei der Umwandlung von Säurechloriden oder -estern zu Ketonen eingesetzt (Weinreb-Keton-Synthese), da die direkte Umsetzung dieser Acylverbindungen zu Ketonen unter Verwendung von Metallorganyle, wie beispielsweise Grignard- oder Organolithiumverbindungen, nur wenig selektiv ist (Schema 49).<sup>[381]</sup>

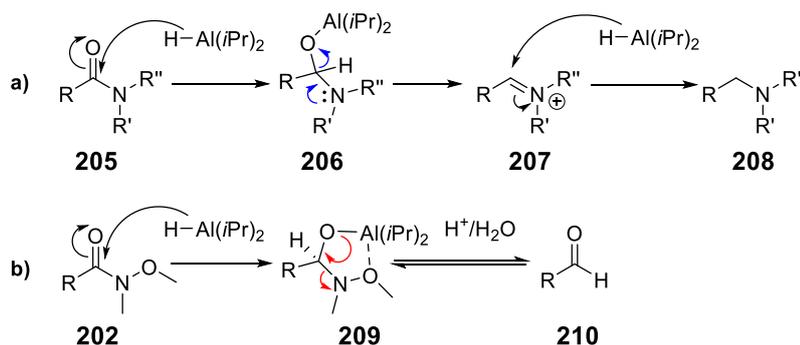


**Schema 49:** Weinreb-Keton-Synthese versus direkte Umsetzung von Metallorganyle mit Säurechloriden bzw. -estern.

Sowohl aus einem Carbonsäurechlorid als auch einem -ester **197** entsteht bei der Umsetzung mit einem Metallorganyl ein Keton **199** als Intermediat, welches selbst als Elektrophil mit einem weiteren Metallorganyl zum tertiären Alkoholat **200** weiterreagieren kann. Hingegen ist dieser Reaktionsweg nach der Umsetzung der reaktiven Carboxylverbindungen zum Weinrebamid **202** nicht mehr möglich, da letzteres zum einen eine schlechte Abgangsgruppe besitzt und zum anderen

nach der Übertragung des C-Nucleophils eine bei tiefen Temperaturen stabile Chelatverbindung **203** mit dem Metallkation eingeht, und somit nicht mehr weiterreagieren kann. Erst nach saurer Hydrolyse wird das instabile Halbaminal **204** freigesetzt, welches unter diesen Bedingungen nach Abspaltung des Hydroxylamins zum Keton **199** reagiert.

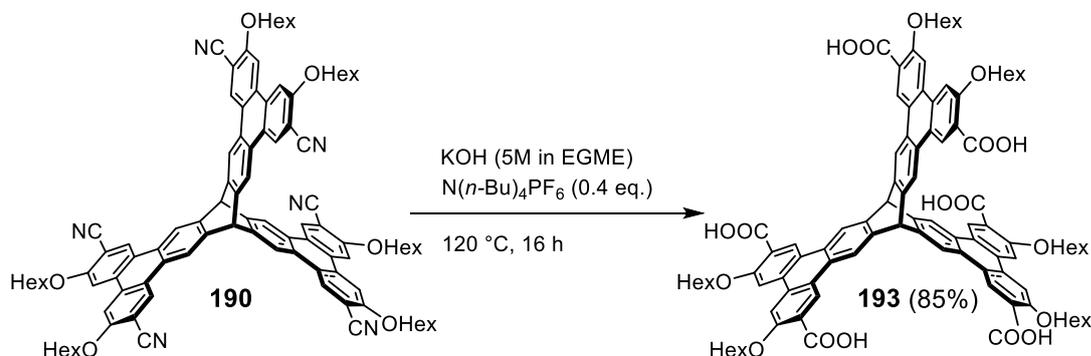
Weinrebamide **202** können nicht nur mit C-Nucleophilen zum Keton, sondern auch unter Verwendung hydridischer Reduktionsmittel wie DIBAL-H zu den entsprechenden Aldehyden **210** transformiert werden (Schema 50),<sup>[382]</sup> was im Gegensatz zu gewöhnlichen Amiden **205** steht, welche von Metallhydriden hauptsächlich zum korrespondierenden Amin **208** aber auch über ein Aldehydintermediat zum Alkohol reduziert werden.<sup>[383]</sup>



**Schema 50:** Reaktionsmechanismen der Umsetzung von a) tertiären Amiden **204** oder b) Weinrebamiden **201** am Beispiel von Di-*iso*-butylaluminiumhydrid.

Analog zur Umsetzung mit C-Nucleophilen bewirkt die Reduktion von Weinrebamiden mit Metallhydriden, dass sich nach der Hydridübertragung ein unter kryogenen Bedingungen stabiler Chelatkomplex **209** mit dem Metallzentrum des Hydrids (hier: Aluminium) ausbildet, welcher das tetraedrische Intermediat gegenüber weiteren Nucleophilen inertisiert und somit die Reduktion auf der Oxidationsstufe des Aldehyds **210** stoppt.

Zur Realisierung der oben genannten Synthesestrategie wurde zunächst die Hexacarboxylverbindung **193** als Hydrolyseprodukt von **190** dargestellt (Schema 51).

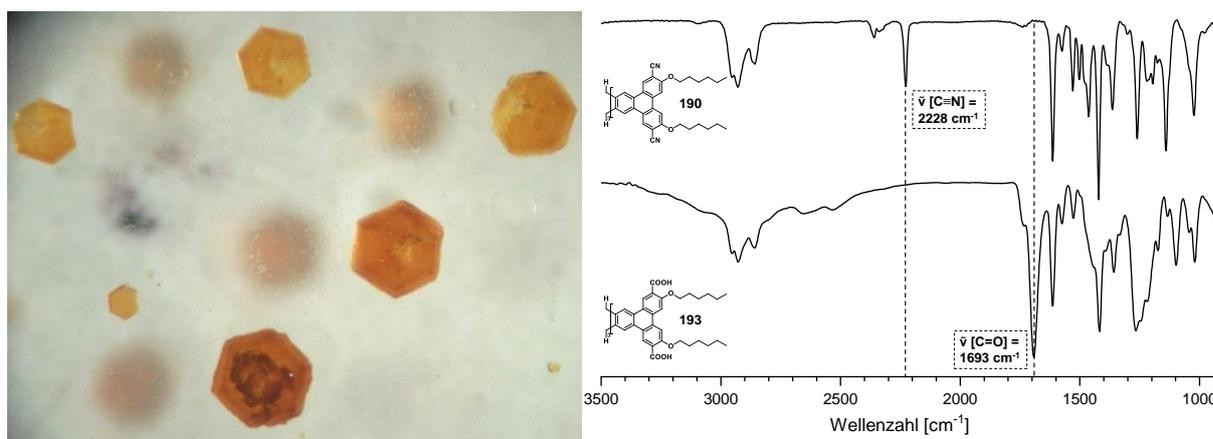


**Schema 51:** Basische Hydrolyse des Hexanitrils **190** zur ausgedehnten Triptycenhexacarbonsäure **193**.

Es stellte sich heraus, dass eine basische Hydrolyse unter Verwendung von Kaliumhydroxid in Ethylenglycolmonomethylether (kurz: EGME;  $c = 5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) hierfür die besten Resultate liefert. Bei einer Temperatur von  $120 \text{ } ^\circ\text{C}$  und achttägiger Reaktionszeit konnte die Hexacarboxylverbin-

dung **193** in 80%-iger Ausbeute synthetisiert werden. Der entscheidende Schritt zur besseren Praktikabilität der Reaktion war die Zugabe von 0.4 Äquivalenten des Phasentransferkatalysators  $N(n\text{-Bu})_4\text{PF}_6$  zum Reaktionsgemisch. Das quartäre Ammoniumsalz bewirkte eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse, sodass das Produkt **193** bereits nach 16-stündiger Reaktionszeit und wässrig-saurer Aufarbeitung sowie Reinigung durch Zentrifugation in 85%-iger Ausbeute erhalten werden konnte.

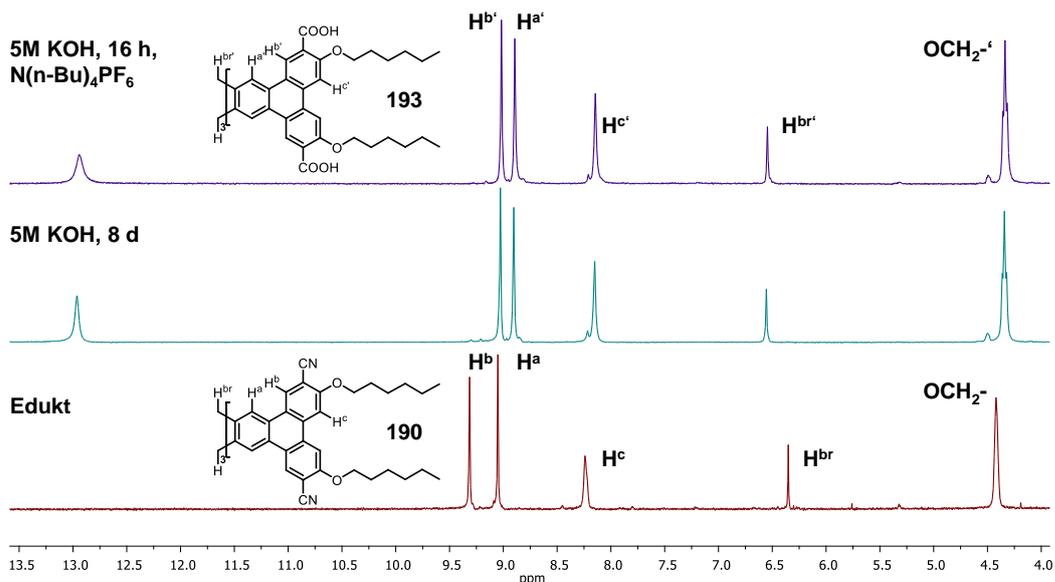
Obwohl **193** durch Diffusion von Acetonitril in eine gesättigte DMSO-Lösung kristallisiert werden konnte, war die Qualität der erhaltenen hexagonalen, Plättchen-förmigen Kristalle unzureichend für eine Einkristall-röntgenspektrometrische Strukturaufklärung (Abbildung 114).



**Abbildung 114:** Links: Lichtmikroskopische Aufnahme von hexagonalen Kristallen der Hexacarbonsäure **193**. Rechts: Vergleich der IR-Spektren von Edukt **190** und Hexacarbonsäure **193**.

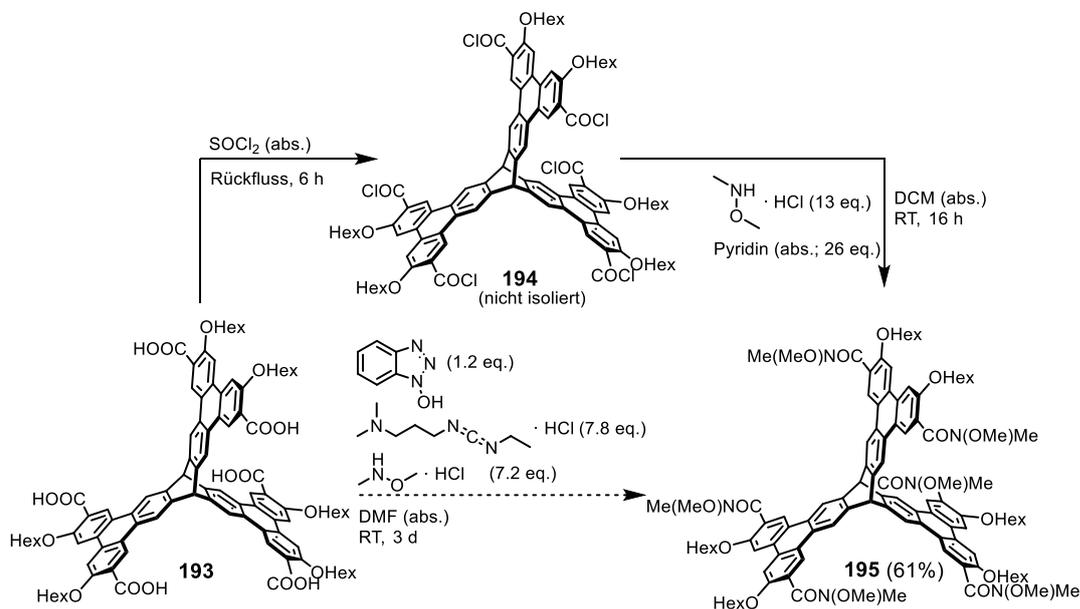
Allerdings lieferten infrarotspektroskopische Daten und der Vergleich des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des Edukts **190** mit den Spektren der Hydrolyseprodukte (Abbildung 115) eindeutige Indizien für den Strukturvorschlag von **193**. Zusätzlich zur breiten Bande der OH-Valenzschwingungen der Carboxylgruppen im Bereich von  $\tilde{\nu} = 3000\text{ cm}^{-1}$  zeigen das Fehlen der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung bei  $\tilde{\nu} = 2228\text{ cm}^{-1}$  der Edukt-Nitrilgruppen und die ausgeprägte asymmetrische Valenzschwingung der Carboxyl- $\text{C}=\text{O}$ -Bindung bei  $\tilde{\nu} = 1693\text{ cm}^{-1}$  sowie die  $\text{C-OH}$ -Deformationsschwingung bei  $\delta = 1418\text{ cm}^{-1}$  die Umsetzung der Nitril- zu Carboxylfunktionen an.

Neben den entsprechenden aromatischen Protonensignalen der Triphenyleneinheiten und dem Carboxylprotonen-Singulett bei  $\delta = 12.94\text{ ppm}$  sowie dem Brückenkopf-Singulett bei  $\delta = 6.54\text{ ppm}$  findet sich im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **193** das im Vergleich zur Nitrilverbindung **190** hochfeldverschobene Triplettsignal der Alkyloxy- $\text{CH}_2$ -Gruppe (Abbildung 115). Die jeweils mit und ohne Phasentransferkatalysator synthetisierten Carboxylverbindungen zeigen identische Spektren.



**Abbildung 115:** Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) der Rohprodukte nach Nitrilhydrolyse zu **193**.

Zur Synthese des Weinrebamids **195** wurde die Hexacarboxylverbindung **193** zunächst entsprechend einer leicht abgewandelten Vorschrift von Velázquez et al. in trockenem DMF gelöst und unter Zugabe von *N,N,N*-Diisopropylethylamin mit einem leichten Überschuss 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (EDCI) sowie *N,O*-Dimethylhydroxylamin-Hydrochlorid versetzt.<sup>[384]</sup> Als Katalysator wurde 1-Hydroxybenzotriazol (HOBT) verwendet (Schema 52).



**Schema 52:** Syntheseversuche zum sechsfachen Weinrebamid **195**.

EDCI und HOBT sind klassische Reagenzien zur Generierung von Aktivestern und finden aufgrund des racemisierungsarmen Reaktionsverlaufs und der hohen Reaktivität seit den 1970er Jahren häufig Einsatz in der Peptidsynthese, sowohl in flüssiger als auch fester Phase.<sup>[385]</sup> Zwar konnte nach Verwendung dieser Methodik das Weinrebamid **195** detektiert werden, jedoch zeigten analytische Daten des Rohprodukts immer noch eine unvollständige Umsetzung des Ausgangsmaterials. Wurde **193** hingegen unter Rückfluss mit frisch destilliertem Thionylchlorid zur Reaktion

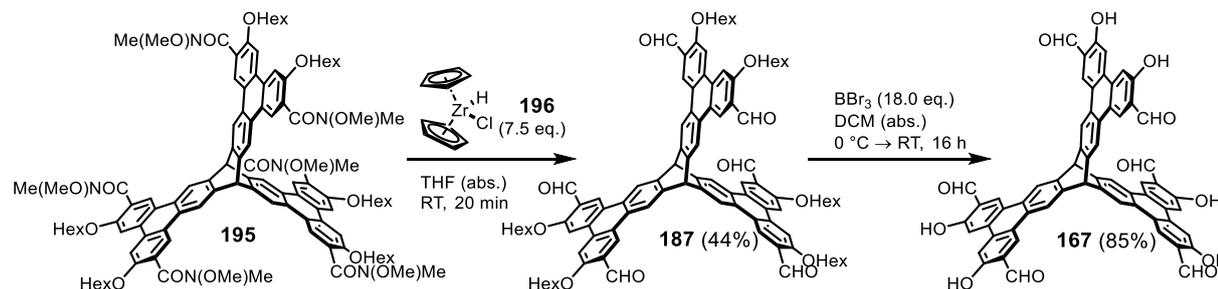
gebracht und nach zwischenzeitlichem Entfernen des überschüssigen Chlorierungsmittels unter Feuchtigkeitsausschluss mit etwa der doppelten Menge *N,O*-Dimethylhydroxylamin-Hydrochlorid und trockenem Pyridin in Dichlormethan umgesetzt, konnte das sechsfache Weinrebamid **195** nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel; Dichlormethan/Methanol 40:1) in 61%-iger Ausbeute erhalten werden. Trotz zahlreicher Aufreinigungsversuche, unter anderem auch mithilfe der präparativen Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl.: *High Performance Liquid Chromatography*; kurz: HPLC), gelang es nicht, Verbindung **195** in analysenreiner Qualität darzustellen. Infrarotspektroskopische Daten geben allerdings erste Hinweise auf die Bildung des Weinrebamids **195**.<sup>16</sup> Die ausgeprägte Bande der Carboxyl-C=O-Valenzschwingung bei  $\tilde{\nu} = 1693 \text{ cm}^{-1}$  ist der C=O-Streckschwingung des tertiären Amids bei  $\tilde{\nu} = 1651 \text{ cm}^{-1}$  gewichen. Weiterhin wird der Strukturvorschlag anhand von NMR-spektroskopischen Daten gestützt. Neben der verbesserten Löslichkeit in deuteriertem Chloroform macht sich die Umsetzung der Carbonsäuren- zu den Weinrebamid-Funktionen dadurch bemerkbar, dass die ursprünglich in deuteriertem DMSO bei  $\delta = 12.99 \text{ ppm}$  resonierenden Carboxylprotonen den je sechs Wasserstoffatomen an der Amidfunktion im Bereich von  $\delta = 3.00 - 3.98 \text{ ppm}$  (Integralwert  $\sim 36$ ) gewichen sind.<sup>17</sup> Zudem zeigen Massenspektrometrie-Daten (MALDI-TOF; Linear-Modus) das Molekülionensignal bei  $m/z = 1768.59$ .

Die Weinrebamidreduktion führt im Gegensatz zu gewöhnlichen tertiären Amiden auch unter Einsatz starker Metallhydride hauptsächlich zum Aldehydprodukt. Je nach Reaktionsbedingungen werden jedoch auch geringe Mengen oder Spuren des Substrats aufgrund von  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung am Metallzentrum zum Alkohol überreduziert.<sup>[386]</sup> Die für die selektive Umsetzung zum Aldehyd notwendigen kryogenen Bedingungen können bei LAH- oder DIBAL-H-medierten Reaktionen allein schon durch Temperaturdifferenzen am Ort des Zutropfens in die Reaktionslösung lokal überschritten werden, und auch die exotherme wässrige Aufarbeitung kann eine Überreduktion begünstigen. In Anbetracht der Tatsache, dass pro Triptycenmolekül **195** jeweils sechs Weinrebamid-Gruppen hydriert werden müssen, sollte eine Methode gewählt werden, die solche Transformationen gleichzeitig hochgradig selektiv und effizient zu bewerkstelligen vermag. Daher wurde als Reduktionsmittel das Zirconocen  $\text{Cp}_2\text{Zr(H)Cl}$  (Schwartz-Reagenz) **196** gewählt, ein 16-Valenzelektronen- $d^0$ -Komplex mit Zirconium in der Oxidationsstufe +4, welcher von Wailes und Weigold entdeckt,<sup>[387]</sup> und später von Schwartz als Hydrozirkonierungsreagenz zur stereo- und regioselektiven Hydridaddition an  $\pi$ -Bindungen untersucht wurde.<sup>[388]</sup> Georg et al. setzten diesen Komplex dann als Reduktionsmittel für tertiäre (Weinreb-)Amide ein konnten vor allem bei aromatischen Substraten hohe bis nahezu quantitative Ausbeuten erhalten.<sup>[389]</sup>

<sup>16</sup> Siehe IV.2 Anhang - IR-Spektren

<sup>17</sup> Siehe IV.1 Anhang - NMR-Spektren

In analoger Weise wurde folglich das triptycenbasierte sechsfache Weinrebamid **195** mit dem Schwartz-Reagenz **196** umgesetzt (Schema 53).



**Schema 53:** Synthese des rigiden Salicylaldehyds nach  $\text{BBr}_3$ -Entschützung und Zirconocen-Reduktion von **195**.

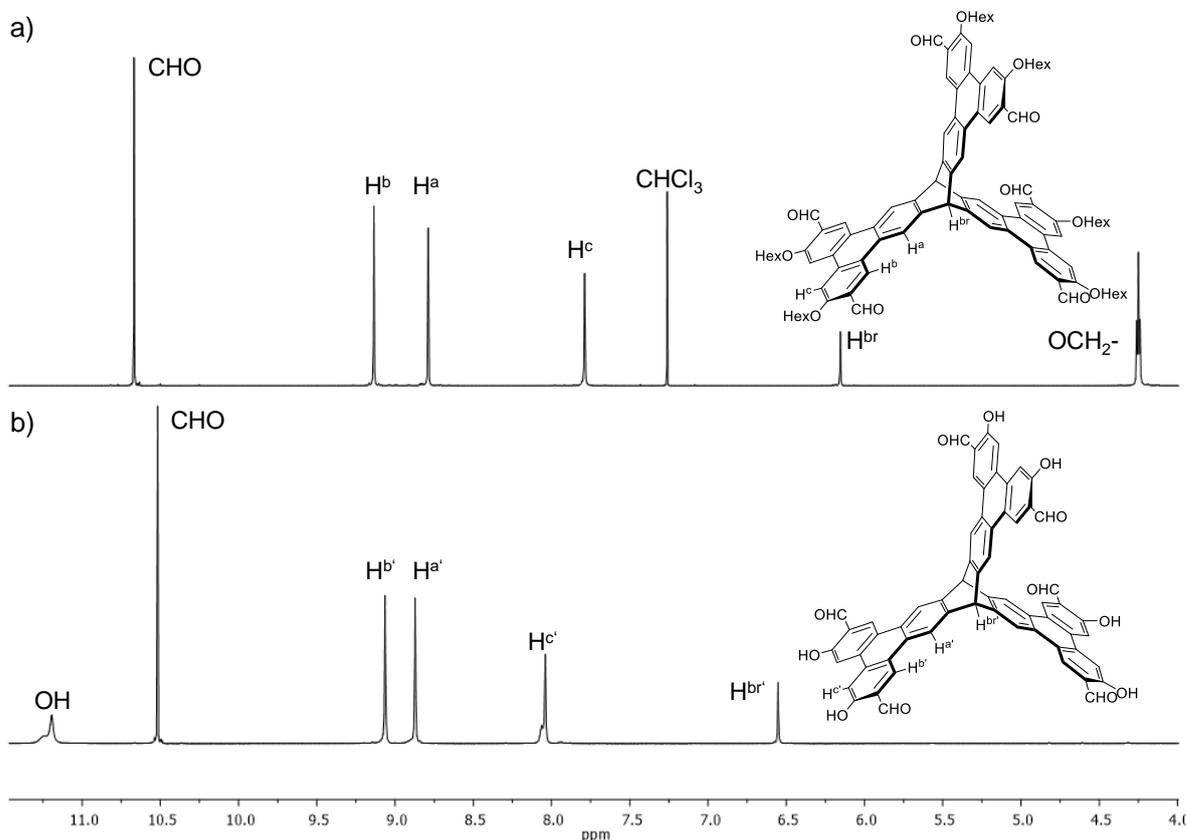
Dazu wurde **195** unter Argonatmosphäre zu einer Suspension aus 7.5 Äquivalenten Zirconocen **196** in wasserfreiem THF getropft und nach 20-minütiger Reaktionszeit bei Raumtemperatur mit Kieselgel versetzt und mit technischem THF verdünnt, wobei sich eine Gelbfärbung einstellte. Nach säulenchromatographischer Vorbehandlung wurde das Produkt mittels präparativer Recycling-HPLC (Normalphase; 1. Chloroform/*iso*-Propanol 100:1; 2. Chloroform/*iso*-Propanol 200:1) mit anschließender Präzipitation aus Chloroform mit *n*-Hexan weiter aufgereinigt, sodass **187** in 44%-iger Ausbeute erhalten werden konnte. Die Verwendung von frischem bzw. nicht länger als einige Monate über Argon gelagertem Zirconocen ist laut Georg et al. eine Grundvoraussetzung für den erfolgreichen Reaktionsablauf, da sich das Reagenz mit der Zeit zersetzt.<sup>[390]</sup>

Die nachfolgende Entschützung der *n*-Hexyloxygruppen wurde mithilfe von drei Äquivalenten Bortribromid pro Alkoxyfunktion in trockenem Dichlormethan realisiert, wobei sich der gebildete rigide Salicylaldehyd **167** nach salzsaurer Aufarbeitung weder in wässriger noch signifikant in der Dichlormethanphase lösen ließ. Daher wurden die Produktagglomerate, welche sich bevorzugt in der organischen Phase sammelten, nach Entfernung des Lösungsmittels, Präzipitation mit Wasser aus Dimethylformamid, Filtration und mehrmaligem Waschen mit Wasser, Ethanol und *n*-Hexan aufgereinigt, sodass **167** in einer Ausbeute von 85% erhalten werden konnte.

Zunächst zeigen infrarotspektroskopische Daten anhand der ausgeprägten Bande der Carbonyl-C=O-Valenzschwingung des *n*-hexyloxygeschützten Salicylaldehyds **187** bei  $\tilde{\nu} = 1684 \text{ cm}^{-1}$  eine erfolgreiche Reduktion des Weinrebamids **195** zum Aldehyd an. Die im Vergleich zu **187** um  $\Delta\tilde{\nu} = 29 \text{ cm}^{-1}$  zu kleineren Wellenzahlen verschobene Bande der C=O-Streckschwingung des rigiden Salicylaldehyds **167** bei  $\tilde{\nu} = 1655 \text{ cm}^{-1}$  kommt dadurch zustande, dass die Carbonylbindung nach  $\text{BBr}_3$ -Entschützung nun durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung mit der jeweils benachbarten aromatischen Hydroxylgruppe im Vergleich zum alkylgeschützten Salicylaldehyd **187** leicht geschwächt wird.<sup>18</sup>

<sup>18</sup> Die Bande der C=O-Streckschwingung des entsprechenden flexiblen Salicylaldehyds **86** befindet sich bei  $\tilde{\nu} = 1653 \text{ cm}^{-1}$  und somit bei fast identischen Wellenzahlen.

Die gelb erscheinende Hexyloxytriptycenverbindung **187** und der farblose Salicylaldehyd **167** konnten anschließend mithilfe von NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie identifiziert werden. Abbildung 116 zeigt diesbezüglich Ausschnitte der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **187** (a) und des rigiden Salicylaldehyds **167** (b). Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **167** in chlorierten Kohlenwasserstoffen wurde deuteriertes DMSO als Lösungsmittel verwendet.



**Abbildung 116:** Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des rigiden Salicylaldehyds **167** (b; 600 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) und dessen Vorläuferverbindung **187** (a; 600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Während im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **187** neben dem Singulettsignal der aromatischen Aldehydprotonen bei  $\delta = 10.67$  ppm mit dem Integralwert sechs die Singulettsignale der Triphenylenuntereinheiten, des Brückenkopfes und das Triplettsignal der Alkoxy- $\text{CH}_2$ -Gruppe des ausgedehnten Triptycens bei  $\delta = 4.25$  ppm abgebildet sind, zeigt das Spektrum des entschützten Salicylaldehyds **167** zwar keine Signale der Hexyloxyreste mehr, dafür jedoch das Signal der Protonen der Hydroxylgruppe bei  $\delta = 11.19$  ppm. Zudem wird anhand der hochauflösenden MALDI-Massenspektrometrie-Daten ersichtlich, dass **167** mit einem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von  $m/z = 968.1874$  im Vergleich zu  $m/z = 1472.7552$  der geschützten Verbindung **187** sechs *n*-Hexylketten verloren hat.

Die erfolgreiche Darstellung des rigiden, sechsfachen Salicylaldehyds **167** ermöglichte nun dessen Verwendung in ersten Syntheseversuchen zu rigiden Salphen-Verbindungen, analog zu denen mit dem flexiblen Salicylaldehyd **86** als Kernbaustein. Obwohl die Gesamtausbeute von **167** mit 13% über neun Stufen ausgehend von Hexabromtriptycen **81** noch Optimierungsbedarf hat,

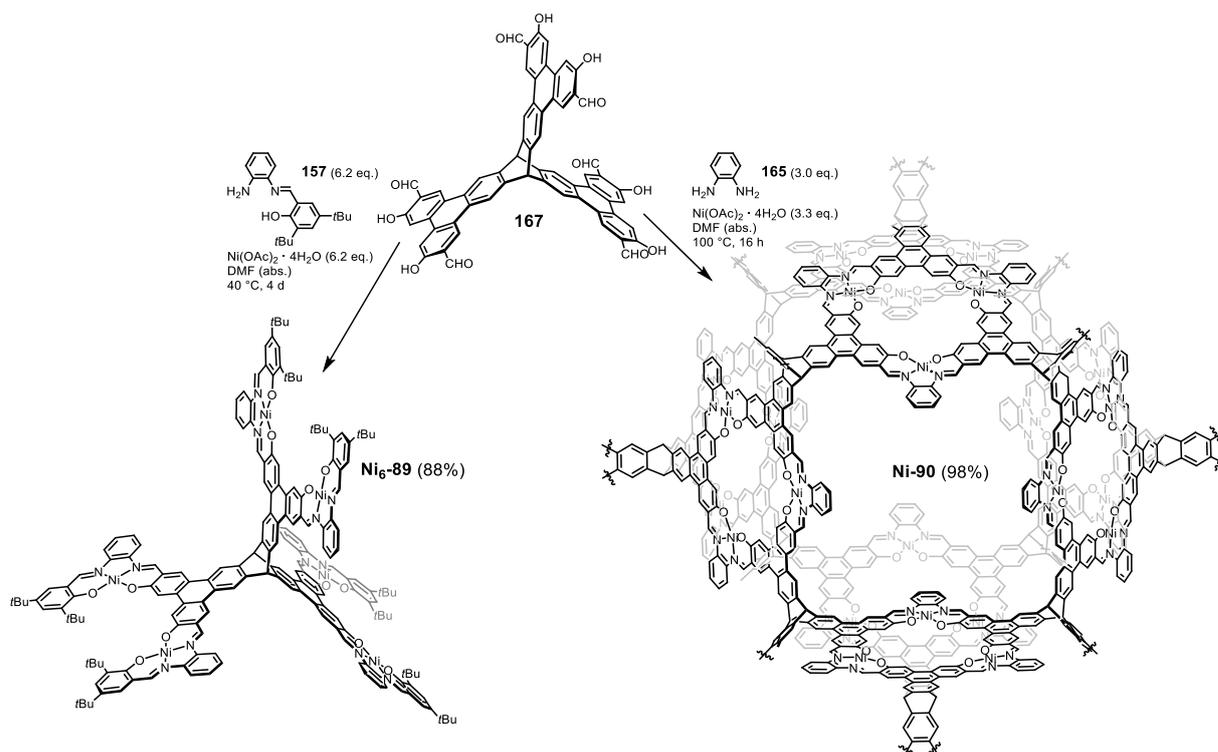
gelang es erstmals unter Verwendung der Scholl-Reaktion als Schlüsselschritt solch ein ausgedehntes System darzustellen. Bei allen Stufen fanden pro Molekül jeweils sechs Substitutions- bzw. Reduktionsschritte statt. Unvollständige oder weniger effektive Transformationen führten somit unweigerlich zu Produktgemischen, deren Isolierung sich als sehr schwierig gestaltete. Nachdem sich herausstellte, dass die selektive Cyclodehydrierung und C-C-Bindungsknüpfung in *para*-Position zu Bromidfunktionen in Hexaaryltritypcenen in nahezu quantitativen Ausbeuten realisierbar ist, stellte die Einführung der Aldehydfunktionen die größte Herausforderung dar. Klassische Formylierungsmethoden für aktivierte aromatische Systeme scheiterten ebenso wie die Reduktion der Nitril- zu Carbonylgruppen. Erst die Einführung von löslichkeitsvermittelnden *n*-Hexyloxygruppen, dann Bromierung gefolgt von Cyclisierung und Cyanierung, sowie die Überführung der Hexanitrilverbindung **190** über Carbonsäure **193** und Säurechlorid **194** zum sechsfachen Weinrebamid **195** und dessen selektive Reduktion unter Verwendung des Schwartz-Reagenz **196**, ebneten den Weg zum rigiden triphenylenylbasierten Triptycensalicylaldehyd **167**.

### 3.5.2 Synthese und Charakterisierung des rigiden MaSOF-Salphenkomplexes und eines entsprechenden Salphenpolymers

Nach erfolgter Synthese der rigiden Salicylaldehyd-Präkursor-Verbindung **167** wurden abschließend erste Versuche zur Darstellung rigider, triptycenenbasierter Salphenverbindungen unternommen. Dazu wurde **167** einerseits mit dem Halbimin **157** und Nickel(II)-acetat-Tetrahydrat zur rigiden hexanuklearen Nickelsalphenverbindung **Ni<sub>6</sub>-89** und andererseits mit *ortho*-Phenylendiamin **165** zur entsprechenden nickelhaltigen MaSOF-Verbindung **Ni-90** umgesetzt (Schema 54). Ferner wurden die gleichen Methoden verwendet, die bereits Anwendung in der Synthese der flexiblen Salphenkomplexe **M<sub>6</sub>-87** und der MaSOFs **M<sub>50/100</sub>-88** fanden (siehe Kapitel 3.3.2 und 3.4.1).

Im Fall des rigiden hexanuklearen Salphenkomplexes **Ni<sub>6</sub>-89** wurden die pulverförmigen Edukte dazu in ein 8 mL-Schraubdeckelglas eingewogen und mit wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid versetzt. Nach viertägigem Rühren bei 40 °C konnte nach Filtration mittels eines Polyamidfilters und mehrmaligem Waschen mit DMF, Methanol, Ethanol und Diethylether **Ni<sub>6</sub>-89** als rotbrauner Feststoff in 88%-iger Ausbeute erhalten werden.

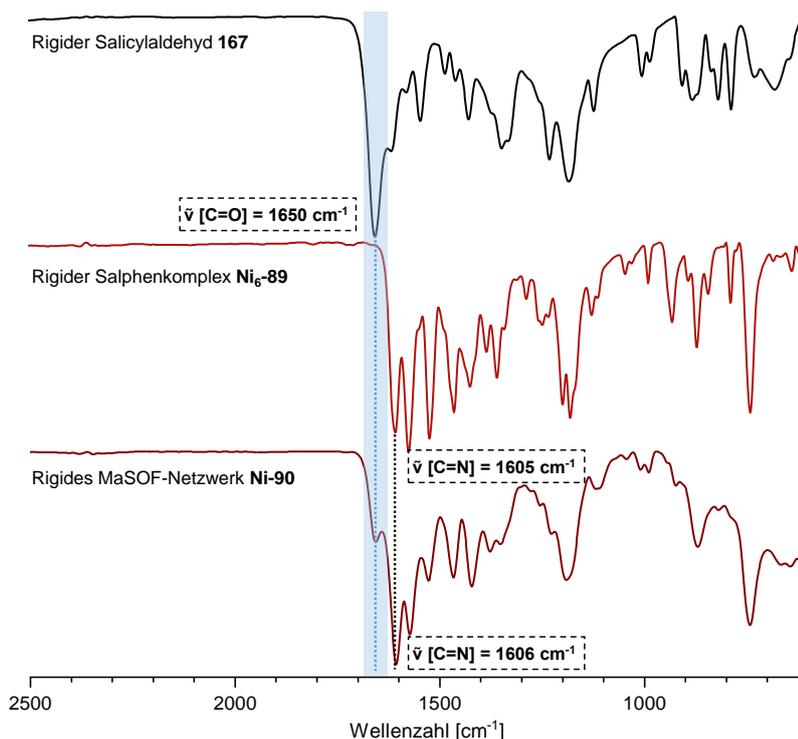
Zur Synthese des Polymers **Ni-90** wurde die rigide Salicylaldehydverbindung **167** mit frisch pulverisiertem *ortho*-Phenylendiamin **165** und Ni(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O in trockenem DMF suspendiert und über Nacht ohne Rühren auf 100 °C erhitzt. Auch hier konnte nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration und mehrmaliges Waschen ein dunkelbrauner Feststoff erhalten werden. Da das MaSOF-Polymer **Ni-90** auch nach mehrstündigem Trocknen unter reduziertem Druck noch Lösungsmittelreste enthielt, war die Produktmasse höher als die theoretisch berechnete. Erst nach dem Trocknen im Kugelrohrföfen konnte eine tatsächliche Ausbeute von 98% festgestellt werden.



**Schema 54:** Synthesen der rigiden hexanuklearen Ni-Salphenverbindung **Ni<sub>6</sub>-89** sowie des MaSOF-Polymers **M-90**.

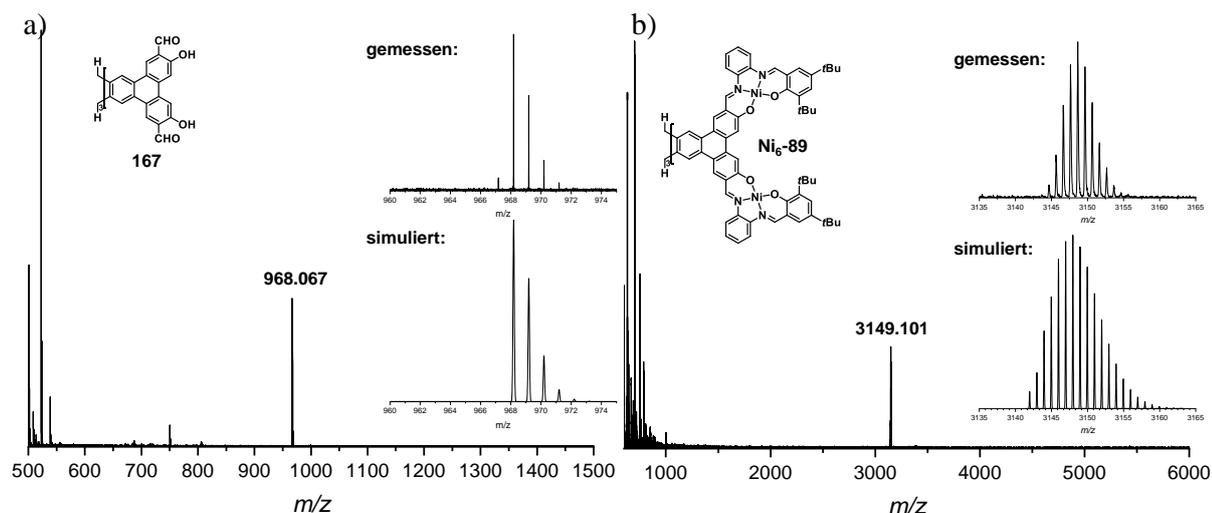
Während die flexiblen Salphenkomplexe sehr gute Löslichkeiten in vielen organischen Lösungsmitteln zeigten und sogar mittels Säulenchromatographie von Verunreinigungen befreit werden konnten, erwies sich das rigide Nickel-Analogon **Ni<sub>6</sub>-89** in allen untersuchten Lösungsmitteln als (nahezu) unlöslich. Daher konnte im Gegensatz zu den flexiblen Zn-, Ni-, Pd- und Pt-Salphenkomplexen **M<sub>6</sub>-87** auch keine NMR-Analytik zur Identifizierung des rigiden Produkts herangezogen werden. Wie bereits im Fall der MaSOF-Polymere **M<sub>50/100</sub>-88** stellt die Infrarotspektroskopie die wichtigste analytische Methode zur Verfolgung der Reaktion dar (Abbildung 117).

Der Vergleich der IR-Spektren der Ausgangsverbindung **167** und des hexanuklearen Komplexes **Ni<sub>6</sub>-89** zeigt die vollständige Umsetzung der Aldehydfunktion mit der charakteristischen Bande der Carbonyl-C=O-Streckschwingung bei  $\tilde{\nu} = 1655 \text{ cm}^{-1}$  zur Iminfunktion mit der entsprechenden C=N-Valenzschwingung bei  $\tilde{\nu} = 1605 \text{ cm}^{-1}$  im Salphen an, welche im Vergleich mit der analogen Bande des flexiblen hexanuklearen Nickelsalphenkomplexes **Ni<sub>6</sub>-87** um  $\Delta\tilde{\nu} = 8 \text{ cm}^{-1}$  bathochrom verschoben ist. Hingegen erscheint die Bande nicht umgesetzter Aldehydgruppen im korrespondierenden Spektrum der TBT-MaSOF-Verbindung **Ni-90** mit etwa einem Drittel der Intensität der C=N-Streckschwingung bei  $\tilde{\nu} = 1655 \text{ cm}^{-1}$ . Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass die Reaktion unvollständig verlief. Allerdings macht die Unlöslichkeit von **Ni-90** in organischen Lösungsmitteln, wie bereits anhand der MaSOF-Materialien **M<sub>50/100</sub>-88**, die in Kapitel 3.4.1 diskutiert wurden, eine nasschemische Konstitutionsanalytik unmöglich, weshalb wiederum das hexanukleare Komplexsystem als Modellverbindung herangezogen werden sollte.



**Abbildung 117:** (ATR-)Infrarotspektren des rigiden Salicylaldehyds **167** im Vergleich zu den jeweiligen Spektren des hexanuklearen Salphenkomplexes **Ni<sub>6</sub>-89** und des MaSOF-Polymers **Ni-90**.

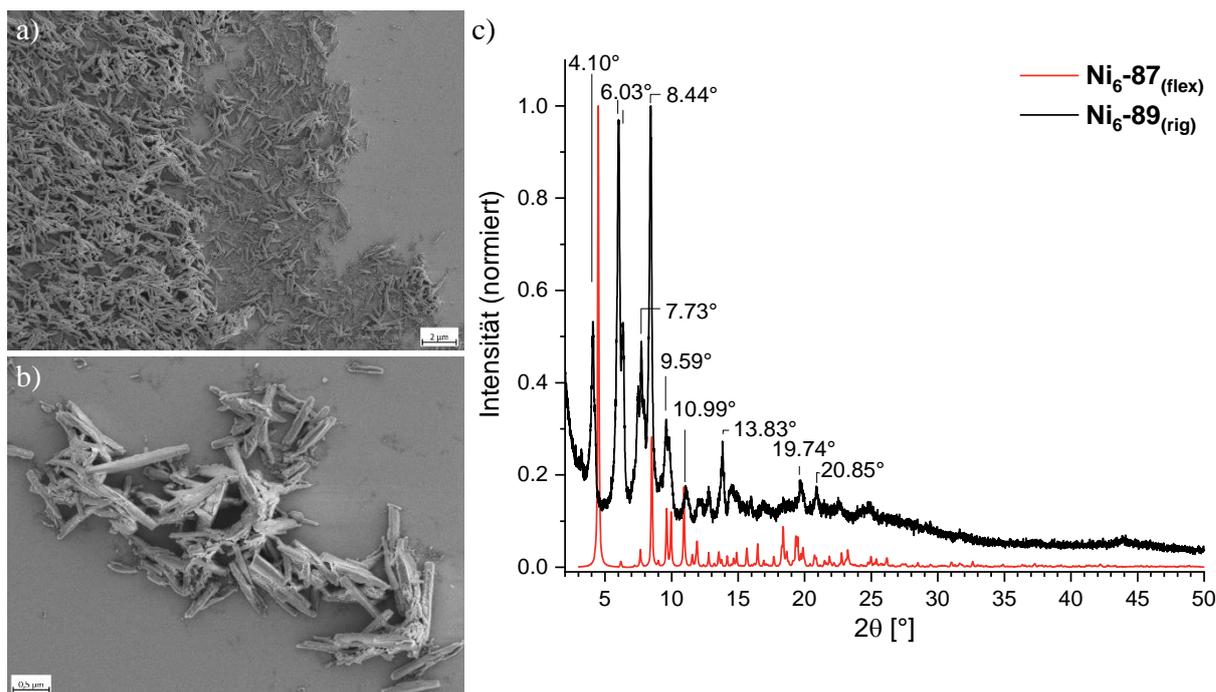
Im MALDI-TOF-Massenspektrum von **Ni<sub>6</sub>-89** entspricht das Signal bei  $m/z = 3149.101$  der mittleren Masse des einfach protonierten hexanuklearen Nickelsalphenkomplexes mit der Summenformel  $[C_{188}H_{176}N_{12}Ni_6O_{12} + H]^+$  (Abbildung 118a). Die begrenzte Auflösung der MALDI-TOF-Messung bedingt die Abweichungen des berechneten vom gemessenen Isotopenmuster.<sup>19</sup> Trotzdem zeigen die Daten zweifelsfrei die Bildung des hexanuklearen Salphenkomplexes **Ni<sub>6</sub>-89** aus dem rigiden Salicylaldehyd-Präkursoren **167** an, welcher selbst eine exakte Masse von  $m/z = 968.1874$  aufweist (Abbildung 118b).



**Abbildung 118:** MALDI-TOF-Spektren a) des rigiden Salicylaldehyds **167** und b) des Ni-Salphens **Ni<sub>6</sub>-89**.

<sup>19</sup> Da die MALDI-TOF-Messung ohne internen Standard durchgeführt wurde und die Isotopenverteilung der Nickelatome zu einem breiten Isotopenmuster führen, erscheint eine Abweichung der Signale im Bereich  $\leq 1\%$  als legitim.

Die Rigidität und damit einhergehend höhere Symmetrie von **Ni<sub>6</sub>-89** sollte zu einer besseren Packung im Festkörper führen, wie die Daten von REM- und PXRD-Analytik demonstrieren. Phänomenologisch betrachtet zeigt **Ni<sub>6</sub>-89** in der Festphase eine zumindest partielle Kristallinität. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von einem nach Tropfenauftragung (engl.: *drop cast*) einer *iso*-Propanol-Suspension mit **Ni<sub>6</sub>-89** beschichteten Silizium-Wafers zeigen stäbchenförmige Anordnungen des Nickelsalphens (Abbildung 119a,b), wobei die Stäbchen in den betrachteten Bildausschnitten eine mittlere Länge von 1-3  $\mu\text{m}$  bei einem Durchmesser von etwa 0.1-0.2  $\mu\text{m}$  aufweisen.<sup>20</sup>



**Abbildung 119:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (inLens-Detektor) von **Ni<sub>6</sub>-89** in a) 5000-facher und b) 20000-facher Vergrößerung sowie das Pulverdiffraktogramm c) einer pulverisierten Probe von **Ni<sub>6</sub>-89** (schwarz) im Vergleich zu einem Diffraktogramm von **Ni<sub>6</sub>-87** (rot), das anhand dessen Einkristalldiffraktometrie-Daten unter Verwendung des Programms Mercury<sup>[391]</sup> simuliert wurde.

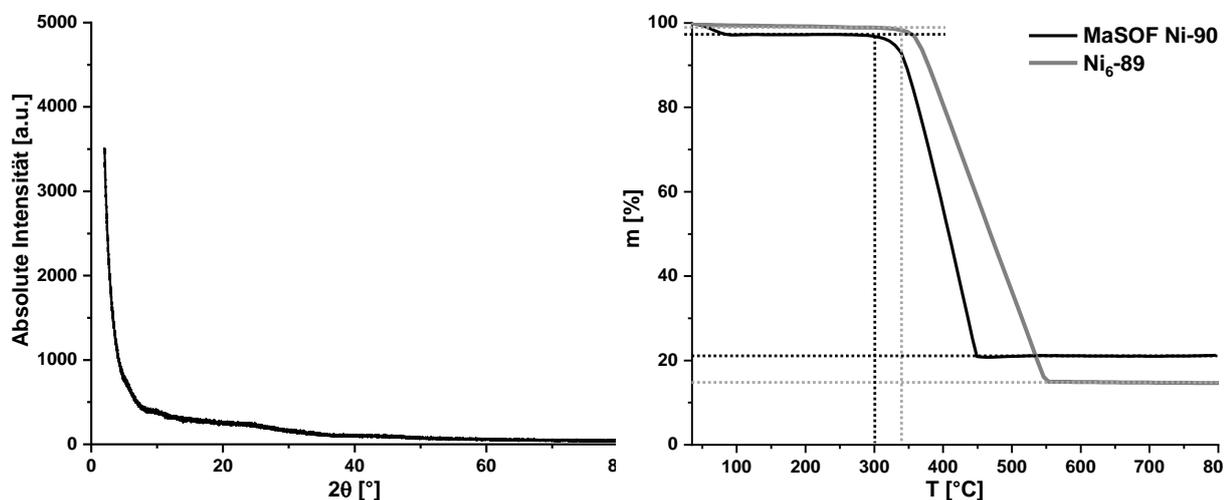
Die (partielle) Kristallinität der anhand der REM-Aufnahmen verbildlichten Mikrostrukturen kann auch mithilfe von Röntgen-Pulverdiffraktometriedaten untermauert werden (Abbildung 119c). Die pulverisierte Probe von **Ni<sub>6</sub>-89** streut Röntgenstrahlung einer Cu-K $\alpha$ -Quelle und zeigt deutliche Reflexe bei Winkeln von  $2\theta = 4,10^\circ$  bis  $9,59^\circ$  und schwache Reflexe im Bereich von  $2\theta = 10^\circ$  bis  $30^\circ$  und unterscheidet sich somit deutlich zum flexiblen Salphenkomplex **Ni<sub>6</sub>-87**, dessen Pulverprobe nur ein breites Signal bei  $2\theta = 5,86^\circ$  verursachte.<sup>[392]</sup> Ein Vergleich mit dem simulierten Pulverdiffraktogramm von **Ni<sub>6</sub>-87**, welches anhand der entsprechenden Einkristallstrukturdaten berechnet wurde, zeigt jedoch partielle Übereinstimmungen. Der flexible Komplex **Ni<sub>6</sub>-87**, welcher aus DMSO im trigonalen Kristallsystem mit einem Volumen der Einheitszelle von nahezu  $35000 \text{ \AA}^3$  kristallisiert, ruft im simulierten Diffraktogramm den Reflex stärkster Intensität

<sup>20</sup> Die REM-Bilder wurden wiederum von Dr. Wen-Shan Zhang erstellt und freundlicherweise für diese Dissertation zur Verfügung gestellt.

bei  $2\theta = 4.50^\circ$  mit Miller-Indices ( $hkl = 2-10$ ) sowie weitere Signale bei Beugungswinkeln  $2\theta = 7.66^\circ$  (3-2-1),  $8.50^\circ$  (202),  $9.60^\circ$  (3-12),  $9.95^\circ$  (4-1-1) und  $10.95^\circ$  (401) hervor. Bei ähnlichen  $2\theta$ -Winkeln zeigen sich auch Reflexe im Diffraktogramm des rigiden Salphenkomplexes **Ni<sub>6</sub>-89** und deuten daher partiell auf vergleichbare kristalline Domänen hin.

Eine Probe des TBT-basierten Ni-MaSOF **Ni-90** zeigte hingegen keine Reflexe im Pulverdiffraktogramm, die sich vom Hintergrundrauschen abheben. Das Material kann daher als amorph bezeichnet werden (Abbildung 120a).

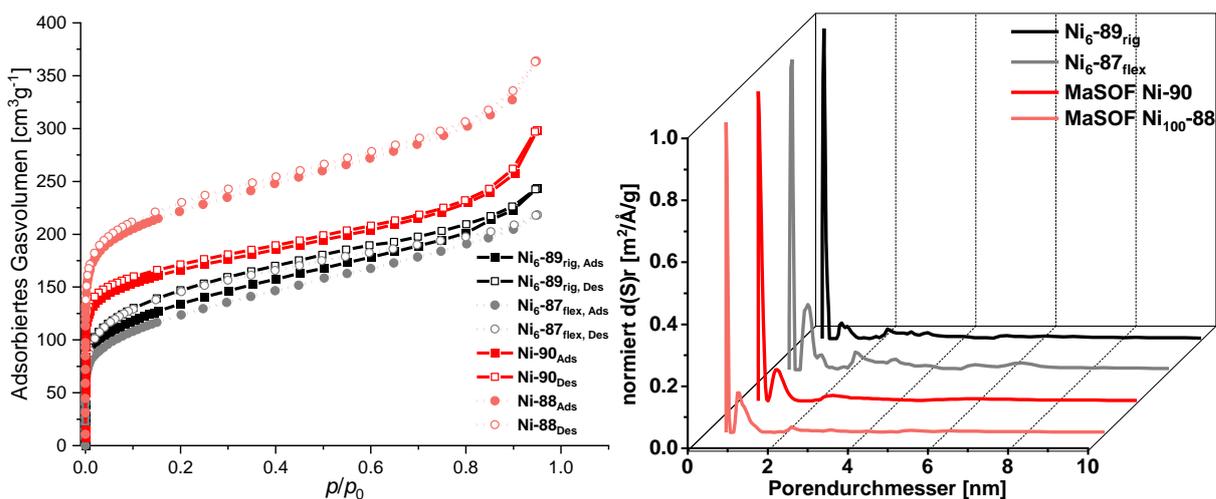
Thermogravimetrische Untersuchungen in Gegenwart von Luftsauerstoff zeigten, dass beide Verbindungen eine hohe Temperaturstabilität aufweisen (Abbildung 120b). Nach anfänglichem Verlust von 3 Gew.-% eingeschlossenen Lösungsmittelresten oder inclathriertem Wasser bis  $T = 100^\circ\text{C}$  im Fall des MaSOFs **Ni-90** beschreiben beide Kurvenverläufe einen Plateaubereich bis zum Beginn der thermischen Zersetzung bei Temperaturen von  $340^\circ\text{C}$  im Fall von **Ni<sub>6</sub>-89** und  $T = 300^\circ\text{C}$  für MaSOF **Ni-90**. Oberhalb dieser Werte trat die Pyrolyse ein, sodass bei  $T = 800^\circ\text{C}$  für **Ni<sub>6</sub>-89** ein Restgewicht des Nickel(II)-oxids von ca. 14.7% (berechnet 14.23%) der Ausgangsmasse und 21.7% (berechnet 16.53%) für MaSOF **Ni-90** registriert werden konnten. Während das Verbrennungsrückstandsgewicht des rigiden Ni-Salphens **Ni<sub>6</sub>-89** in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert ist und somit ein weiteres Indiz für den Strukturvorschlag darstellt, zeigt sich im Fall des MaSOFs **Ni-90**, wie auch schon bei den zuvor diskutierten MaSOFs **Ni<sub>50/100</sub>-88** (21.7-22.0%), ein höherer Massenanteil von Nickel im Salphenpolymer.



**Abbildung 120:** a) PXR-D-Spektrum von MaSOF **Ni-90**. b) TGA-Profilen von **Ni<sub>6</sub>-89** (grau) und MaSOF **Ni-90** bei konstantem Luftstrom von 30 mL/min und einer Heizrate von 10 K/min.

Zum Vergleich der Eigenschaften in Gegenwart verschiedener Analytgase wurden wie bei den flexiblen Salphenmaterialien **M<sub>6</sub>-87** sowie den MaSOFs **M<sub>50/100</sub>-88** Gassorptionsmessungen unter Verwendung von Stickstoff, Wasserstoff, Methan und Kohlendioxid bei verschiedenen Temperaturen mit dem rigiden hexanuklearen Komplex **Ni<sub>6</sub>-89** und dem MaSOF-Material **Ni-90** durchgeführt. Anhand der Typ-1-Form der Stickstoffisotherme mit leichter Hysterese bei einer Temperatur von 77 K wird ersichtlich, dass es sich bei dem pulverisierten rigiden Nickelsalphen

**Ni<sub>6</sub>-89** um ein mikroporöses Material handelt, dessen spezifische Oberfläche sich mithilfe der BET-Methode auf  $S_{\text{BET}} = 473 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  quantifizieren lässt (Abbildung 121). Während sich die Stickstoffsorptionseigenschaften des rigiden Nickel(II)-Salphenkomplexes **Ni<sub>6</sub>-89** nur wenig von seinem flexiblen Analogon **Ni<sub>6</sub>-87** unterscheiden ( $S_{\text{BET}} = 435 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) und eine ähnliche Porengrößenverteilung mit globalem Maximum bei einem Porendurchmesser von  $6.1 \text{ \AA}$  und weiteren Maxima bei  $10.5$  und  $22.2 \text{ \AA}$  mithilfe der NLDFT-Methodik berechnet werden konnten, zeigt das MaSOF-Material **Ni-90** mit  $S_{\text{BET}} = 610 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  in Bezug auf die spezifische Oberfläche eine wesentlich geringere Leistungsfähigkeit als der Gegenpart **Ni<sub>100</sub>-88** mit  $S_{\text{BET}} = 816 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Eine mögliche Erklärung dafür lieferte der bereits diskutierte Infrarotspektroskopie-Datensatz (Abbildung 117), aus welchem anhand der ausgeprägten Bande des nicht umgesetzten Salicylaldehyd-Vorläufers eine große Anzahl von Fehlstellen in der Festkörperstruktur von **Ni-90** abgeleitet werden kann. Diese könnten die Zugänglichkeit von etwaigen Poren für die Analytgasen signifikant verkleinern, oder generell nur eine niedrige spezifische Oberfläche und dementsprechend auch ein niedriges Porenvolumen verursacht haben.



**Abbildung 121:** Links: N<sub>2</sub>-Isothermen bei 77 K der rigiden und flexiblen Salphenmaterialien im Vergleich; rechts: NLDFT-Porengrößenverteilung der Salphenkomplexe sowie QSDFT-Porengrößenverteilung der MaSOF-Materialien; Kernel: N<sub>2</sub>-Adsorption auf Kohlenstoff bei 77 K; Modell: schlitzförmige/zylindrische Poren (NLDFT); schlitzförmige/zylindrische/sphärische Poren (QSDFT).

Bezüglich der Porenanalyse anhand der durch N<sub>2</sub>-Sorption bei 77 K gewonnenen Daten zeigte sich, dass sowohl die rigiden Salphenkomplexe als auch die MaSOF-Materialien bei Exposition mit dem Analytgas relativ zueinander sehr ähnliche Eigenschaften zeigen (Tabelle 16). Bei jeweils identischen globalen Maxima der berechneten Porengrößenverteilungen bewegen sich die berechneten Porenvolumina der Nickelsalphenkomplexe **Ni<sub>6</sub>-89** und **Ni<sub>6</sub>-87** im Bereich von  $V_{\text{Pore}} = 0.32\text{-}0.35 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  und der Mikroporenanteil der spezifischen Oberfläche  $S_{\text{A}}$  beträgt zwischen 37% und 41% (Tabelle 16). Dieser lag im Fall der MaSOF-Materialien **Ni-90** und **Ni<sub>100</sub>-88** mit  $S_{\text{Mikro}} = 63\text{-}64\%$  wesentlich höher und kann durch die höhere Interpenetration im Polymer als auch durch Fehlstellen nach unvollständiger Iminkondensation begründet werden.

**Tabelle 16:** Daten zur Porenanalyse der rigiden und flexiblen Nickel-Salphenmaterialien.

#	$d_{\text{Pore, max}}$ [nm]	$V_{\text{Pore}_3 \text{ total}}^a$ [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	$V_{\text{Mikro}}^b$ [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	$SA_{\text{Mikro}}^b$ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	$SA_{\text{BET}}^a$ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	$S_{\text{Mikro}}$ [%]
<b>Ni<sub>6</sub>-89<sub>rig</sub></b>	0.61	0.353	0.085	193	473	41
<b>Ni<sub>6</sub>-87<sub>flex</sub></b>	0.61	0.323	0.070	160	435	37
<b>Ni-90</b>	0.57	0.445	0.158	385	610	63
<b>Ni<sub>100</sub>-88</b>	0.57	0.544	0.215	522	816	64

<sup>a</sup> Bestimmt mittels NL- (bei Salphenkomplexen) und QSDFT-Methoden (MaSOF-Materialien). <sup>b</sup> Bestimmt anhand der *t*-Plot-Methode.

Beim Vergleich der Gassorptionsdaten verschiedener Analytgas bei 0 °C zeigten sich hingegen deutliche Unterschiede bei allen Materialien (Tabelle 17), wobei besonders die mehr als doppelt so hohen Mengen adsorbierter Gase beim rigiden Salphen **Ni<sub>6</sub>-89** relativ zum flexiblen hexanuklearen Komplex **Ni<sub>6</sub>-87** herausragen. Damit verbunden ist jedoch zumindest im Fall von Kohlendioxid gegenüber Methan ein ausgeprägter Selektivitätsverlust: Während die Henry-Konstante für Nulllagenbedeckung von  $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 4$  des rigiden Ni-Salphens **Ni<sub>6</sub>-89** um die Hälfte niedriger ausfällt als bei seinem flexiblen Analogon **Ni<sub>6</sub>-87** zeigt auch die IAST-Selektivität von  $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 3.6$  bei 0.1 bar und 273 K die vergleichsweise geringe Adsorptions-Präferenz von Kohlenstoffdioxid versus Methan in einem 50:50-Gemisch an.

**Tabelle 17:** Vergleich der Gassorptionsdaten der flexiblen bzw. rigiden Ni-Salphenkomplexe **Ni<sub>6</sub>-87** bzw. **Ni<sub>6</sub>-89** sowie der Ni-MaSOF-Verbindungen **Ni-88** und **Ni-90**.

#	$SA_{\text{BET}}^a$ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	Adsorbierte Gasmenge <sup>b</sup>					$Q_{\text{st}}$ [kJ/mol] <sup>c</sup>		$S_{\text{Henry}}$ (273 K) <sup>d</sup>		$S_{\text{IAST}}$ (273 K)	
		H <sub>2</sub> (77 K)	H <sub>2</sub> (273 K)	N <sub>2</sub> (273 K)	CO <sub>2</sub> (273 K)	CH <sub>4</sub> (273 K)	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> <sup>e</sup>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> <sup>f</sup>
<b>Ni<sub>6</sub>-89</b>	473	4.56 (0.92)	0.41 (0.08)	0.42 (1.19)	2.27 (10.0)	0.95 (1.52)	8.1 <sup>g</sup>	13.6 <sup>g</sup>	4	- <sup>h</sup>	3.6	- <sup>h</sup>
<b>Ni<sub>6</sub>-87</b>	435	3.55 (0.72)	0.09 (0.02)	0.15 (0.42)	1.13 (4.98)	0.44 (0.71)	18.3	26.9	8	35	5.4	23.6
<b>Ni-90</b>	610	5.34 (1.08)	0.22 (0.04)	0.41 (1.14)	3.00 (13.2)	1.09 (1.75)	22.6	24.7	33	183	11.2	50.5
<b>Ni<sub>100</sub>-88</b>	816	6.57 (1.32)	0.24 (0.05)	0.42 (1.19)	3.55 (15.6)	1.25 (2.00)	20.7	27.8	20	94	8.9	42.2

<sup>a</sup> N<sub>2</sub>, 77 K. <sup>b</sup> Werte in [mmol g<sup>-1</sup>] und [wt-%] in Klammern. <sup>c</sup> Adsorptionswärme (isosterisch) beim theoretischen Null-Lagen-Niveau. <sup>d</sup> Henry-Selektivität von Analytgas A gegenüber Analytgas B. <sup>e</sup> IAST-Selektivität einer simulierten CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-Mischung (0.5:0.5) bei 0.1 bar. <sup>f</sup> IAST-Selektivität einer simulierten CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Mischung (0.2:0.8) bei 0.1 bar. <sup>g</sup> Unzureichende Parameter der Virial-Approximation. <sup>h</sup> Unzureichende Parameter der Tóth-Approximation.

Leider lässt der niedrige, mittels Virialentwicklung approximierter Wert für die CO<sub>2</sub>-Adsorptionswärme von  $Q_{\text{st}} = 13.6$  kJ/mol, welcher sich am unteren Rand des energetischen Spektrums für Physisorptionsvorgänge befindet, keine logischen Rückschlüsse auf das Verhalten des Adsorbats zu.<sup>21</sup> Zudem konnten aufgrund der nicht mit den experimentellen Daten konvergierenden Tóth-

<sup>21</sup> Die zur Berechnung der Adsorptionswärmen  $Q_{\text{st}}$  genutzten Virialentwicklungen zeigen unter Verwendung der Adsorptionsisothermen von CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> (263, 273 K) nur ein unzureichendes Bestimmtheitsmaß. Siehe Anhang.

Isothermen für die Stickstoffsorption bei 273 K keine Henry- bzw. IAST-Selektivitäten für CO<sub>2</sub> über N<sub>2</sub> berechnet werden. Hingegen zeigte der Vergleich der Nickel-Netzwerke basierend auf den flexiblen bzw. rigiden Salicylaldehyden **86** bzw. **167** eine andere Tendenz. Den höheren Analytgas-Kapazitäten und der spezifischen Oberfläche des MaSOFs **Ni<sub>100-88</sub>** mit  $S_{\text{BET}} = 816 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  standen eine um ca. 25% kleinere Oberfläche ( $S_{\text{BET}} = 610 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) des neuartigen MaSOFs **Ni-90**, aber zugleich wesentlich höhere Selektivitäten gegenüber. Die Henry-Konstanten für Kohlendioxid über Methan  $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 33$  sowie Kohlenstoffdioxid versus Stickstoff  $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 183$  zugehörig zum TBT-basierten Polymer **Ni-90** liegen weit über den Werten von  $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 20$  und  $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 94$  für das MaSOF-Material **Ni<sub>100-88</sub>** und spiegeln zusammen mit den IAST-Selektivitäten von  $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}^{\text{IAST}} = 11$  und  $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2}^{\text{IAST}} = 50$  bei jeweils 0.1 bar und 273 K die hohe relative CO<sub>2</sub>-Präferenz wider. Es muss jedoch beachtet werden, dass die hohe IAST-Selektivität  $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2}^{\text{IAST}}$  aufgrund nicht konvergierender Druckabhängigkeiten bei der Berechnung nicht als gesichert angesehen werden kann. Zudem soll noch einmal darauf hingewiesen werden, dass alle Selektivitäten anhand von experimentellen Daten der jeweiligen Reinstoffisothermen berechnet wurden und daher nur als Schätzwerte einzustufen sind.

### 3.5.3 Zusammenfassung

Die Synthese des sechsfachen, rigiden Triptycensalicylaldehyd **167** ausgehend vom hexabromierten Triptycylen **81** konnte mittels Einführung löslichkeitsvermittelnder *n*-Hexylgruppen und durch selektive und effiziente Gruppentransformationen in einer Ausbeute von 13% über neun Stufen realisiert werden.

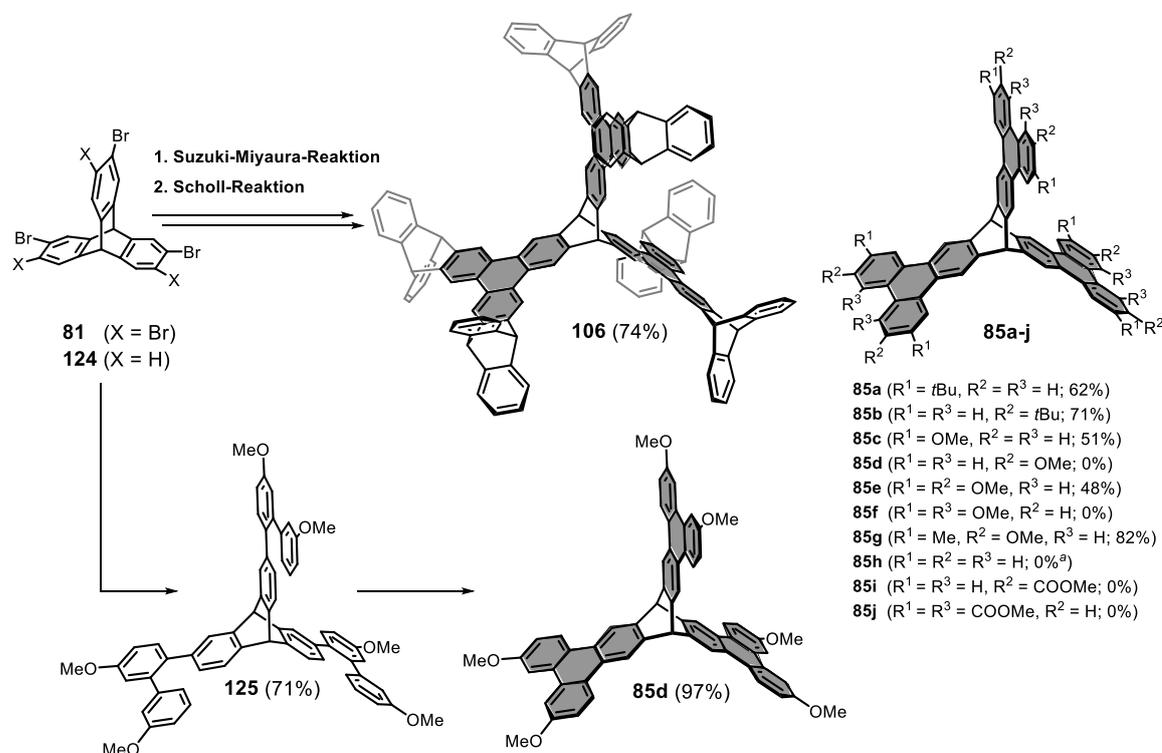
Nach ersten Synthesen rigider Nickel-Salphen- (**Ni<sub>6-89</sub>**) und MaSOF-Verbindungen (**Ni-90**) zeigte der direkte Vergleich der Gassorptionseigenschaften mit Ni-Salphenmaterialien, die basierend auf dem flexiblen Salicylaldehyd **86** aufgebaut sind, bereits in ersten Analysen das große Potenzial dieser neuartigen Verbindungen. Während der definierte rigide Salphenkomplex **Ni<sub>6-89</sub>** eine ähnliche spezifische Oberfläche ( $S_{\text{BET}} = 473 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) und Porengrößenverteilung im Festkörper aufweist wie dessen flexibles hexanukleares Analogon **Ni<sub>6-87</sub>**, welches aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit beider Verbindungen die These untermauert, dass das große interne freie Volumen (IMFV) des Triptycylen-Strukturmotivs dafür ursächlich ist, zeigt die höhere Kapazität für Analytgas bei 0 °C einen möglichen Einfluss der größeren  $\pi$ -Flächen des ausgedehnten Triptycylenkerns auf das Adsorptionsverhalten.

Die außerordentlich hohen Henry-Selektivitätswerte für CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> des mittels rigidem Salicylaldehydbaustein **167** aufgebauten MaSOF-Netzwerks **Ni-90**, bei 25% niedrigerer spezifischer Oberfläche ( $S_{\text{BET}} = 610 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) im Vergleich zum Netzwerk **Ni<sub>100-88</sub>** des flexiblen

Salicylaldehyds **86**, könnten hingegen eher ein Resultat kleinerer und undefinierterer Poren im nicht vollständig iminkondensierten Material sein, als eine inhärente Eigenschaft des rigiden Netzwerks. Um den Interpretationsspielraum einzuengen wären weiterführende Syntheseoptimierungen und Analysen eine logische Konsequenz.

## 4. Zusammenfassung

Wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, ermöglichte die insgesamt dreistufige Sequenz aus (Hexa-)Bromierung von Triptycenen, sechsfacher Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung und anschließender Cyclodehydrierung vom Scholl-Reaktionstyp den einfachen Zugang zu einer Reihe symmetrisch ausgedehnter Triptycene **85a-j** in hohen Ausbeuten. Diese triphenylenbasierten Triptycene (TBT) konnten nach erfolgter Scholl-Reaktion zumeist ohne aufwendige Aufarbeitungsschritte in Reinform erhalten werden. Es konnte zudem bestätigt werden, dass die Cyclisierung in Gegenwart von DDQ und Säure ein bestimmtes Substitutionsmuster in den jeweiligen *ortho*-Terphenyl-Substrukturen der Hexaarylsubstrate voraussetzt. Daher wurde am Beispiel des Hexamethoxy-TBTs **85d** eine Synthesestrategie ausgehend von Tribromtriptycenen **124** entwickelt, um dieses Regioselektivitätsproblem zu umgehen (Schema 55).



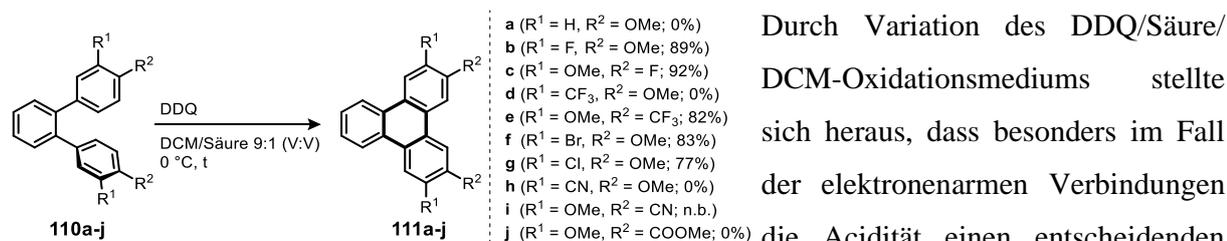
**Schema 55:** Darstellung diverser ausgedehnter Triptycene (TBTs) ausgehend von Hexa- (**81**) und Tribromtriptycenen **124**.

Ein anschauliches Beispiel für die Anwendung der TBT-Synthesestrategie war die zweistufige Darstellung des neuartigen Supertriptycenen-Kongeners **106** in einer Gesamtausbeute von 62% ausgehend vom bromierten Substrat **81**. Diese TBT-Verbindung zeigte aufgrund seines ausgeprägt hohen IMFVs eine spezifische Oberfläche von  $S_{\text{ABET}} = 730 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  und war in der Lage bei 77 K bis zu 1.28 Gew.-% Wasserstoff zu adsorbieren.

Die Studien zur Darstellung von TBT-Verbindungen und die Suche nach weiteren Substratstrukturmotiven führten zu einer genaueren Untersuchung der Scholl-Reaktion an ausgewählten

*ortho*-Terphenylverbindungen **110a-j**. Dazu wurden Terphenylsubstrate synthetisiert, die gleichzeitig elektronenschiebende und elektronenziehende bzw. neutrale Substituenten trugen.

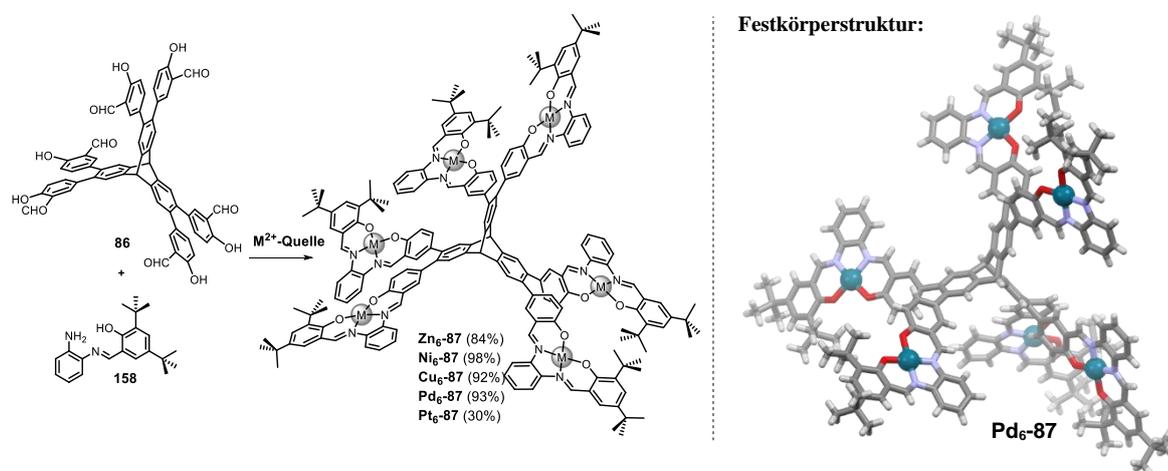
In den darauffolgenden Scholl-Reaktionen zeigte sich, dass die in  $S_EAr$ -Reaktionen *ortho*- und *para*-dirigierenden +M-Halogenidsubstituenten (F-, Cl-, Br-) in gleicher Weise wie die Methoxygruppen dazu in der Lage sind, den oxidativen Ringschluss an der ihnen gegenüberliegenden Position des aromatischen Sechsrings zu forcieren. Somit konnten sowohl 3,6-dihalogenierte als auch 4,5-dihalogenierte Dimethoxytriphenylene dargestellt werden (Schema 56).



Durch Variation des DDQ/Säure/DCM-Oxidationsmediums stellte sich heraus, dass besonders im Fall der elektronenarmen Verbindungen die Acidität einen entscheidenden

**Schema 56:** Cyclodehydrationsreaktionen der *ortho*-Terphenyle **110a-j**. Einfluss auf den Erfolg der Reaktion hat: Elektronisch nicht zur Scholl-Reaktion prädestinierte 1,2-Terphenyle, wie die -I- und -M-Substituenten tragende Verbindungen **110e** cyclisiert unter Verwendung von Trifluormethansulfonsäure anstatt der schwächeren Methansulfonsäure zu dem entsprechenden Triphenylen **111e**. Die Reisolierung des Edukts im Fall des Regioisomers **110d** bestätigt dabei die in der Literatur weitverbreitete Auffassung, dass die Cyclodehydrierung nicht *meta* zu aktivierenden Methoxygruppen bzw. *para* zu den deaktivierenden EWG-Substituenten stattfinden kann.<sup>[199b]</sup>

Auf dem Themengebiet der Salphen-organischen Verbindungen wurden zunächst Eintopfsynthesen zu fünf isostrukturellen hexanuklearen Salphenkomplexen (M = Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>2+</sup>) ausgehend vom flexiblen Triptycenhexasalicylaldehyd **86** durchgeführt. Anhand von Einkristallen konnten die Festkörperstrukturen dreier resultierender Verbindungen aufgeklärt werden (Abbildung 122).

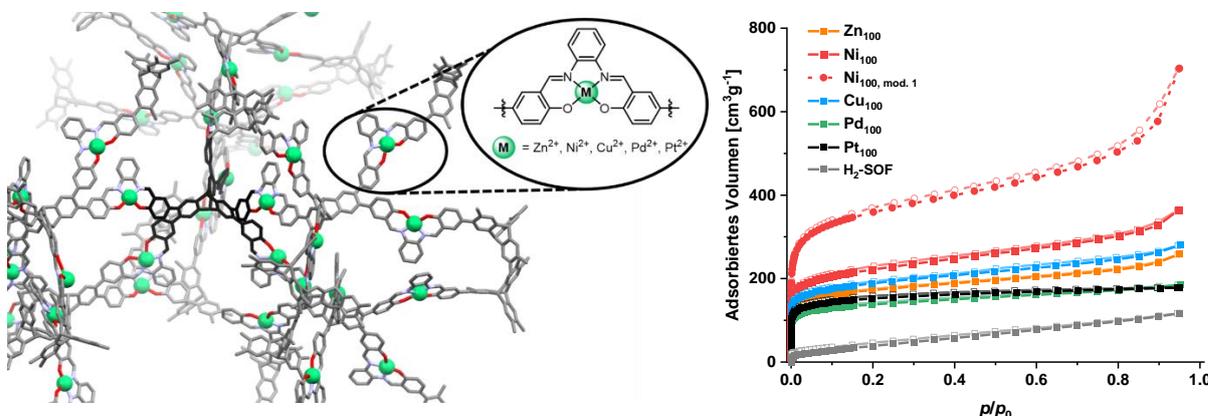


**Abbildung 122:** Darstellung der Salphen-Modellkomplexe **M<sub>6</sub>-87**.

Es konnte gezeigt werden, dass die intensiv farbigen Koordinationsverbindungen aufgrund ihrer intrinsischen Porosität als OMIM-Materialien kategorisierbar sind. Die Salphenkomplexe zeigen

im amorphen Zustand bei enger Porengrößenverteilung spezifische Oberflächen zwischen  $S_{\text{BET}} = 356\text{--}435 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , wobei erkennbar wurde, dass ein metallabhängiger Einfluss auf die jeweilige Sorptionsneigung der Feststoffe gegenüber der Analytgase existiert: So zeigte Zn-Salphen **Zn<sub>6</sub>-87** die ausgeprägteste CO<sub>2</sub>-Affinität in der Reihe, was anhand der Adsorptionsenthalpie für CO<sub>2</sub> von  $29.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und den nahezu doppelt so hohen Selektivitäten für CO<sub>2</sub> gegenüber N<sub>2</sub> sowie CH<sub>4</sub> deutlich wird.

Die so gewonnenen Erkenntnisse wurden anschließend zur Synthese und Charakterisierung von fünf isostrukturellen 3D-Polymeren genutzt (Abbildung 123). Diese MaSOFs-Netzwerke **M<sub>50/100</sub>-88** (mit M = Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>2+</sup>) sowie ein metallfreies Salphenpolymer **H<sub>2</sub>-SOF** konnten nach Schiffscher Basenreaktion des Hexasalicylaldehyds **86** mit dem *ortho*-Diamin **165** dargestellt werden.

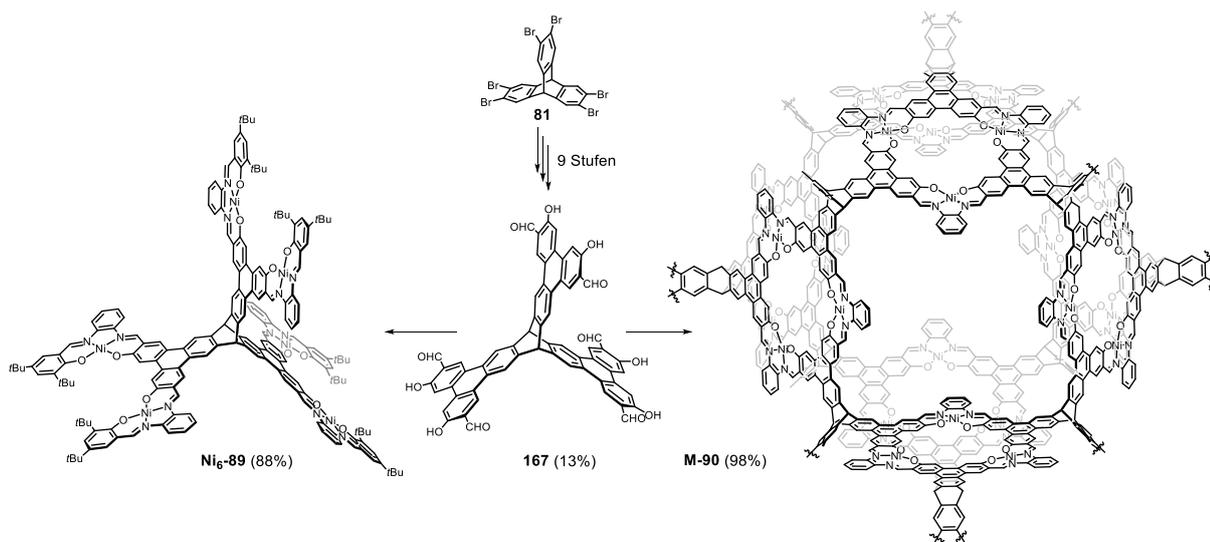


**Abbildung 123:** (Modellierter) Strukturausschnitt aus einem MaSOF-Polymer und N<sub>2</sub>-Isothermen der Verbindungen **M<sub>100</sub>-88**.

Bei den metallhaltigen Netzwerken wurden jeweils zwei verschiedene Reaktionsbedingungen untersucht und die gewonnen analytischen Daten untereinander und zwecks Strukturaufklärung mit den Daten der hexanuklearen Salphenkomplexe **M<sub>6</sub>-87** verglichen. Dabei warteten alle MaSOF-Materialien mit permanenter Mikroporosität auf (Mikroporenanteil > 64%) auf und zeigten spezifische Oberflächen bis zu  $S_{\text{BET}} = 1323 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (**Ni<sub>100, mod.1</sub>-88**). Nahezu identische Porengrößenverteilungen ermöglichten die Untersuchung des Einflusses der Metallzentren auf die Gassorptionseigenschaften mit dem Fokus auf der selektiven Adsorption von CO<sub>2</sub> neben N<sub>2</sub> oder CH<sub>4</sub>. Unter anderem konnte **Ni<sub>100, mod.1</sub>-88** bei 273 K bis zu 18.6 Gew.-% CO<sub>2</sub> und 2.2 Gew.-% CH<sub>4</sub> adsorbieren, was vergleichbar mit den performantesten MOF-Verbindungen oder COFs ist. Je nach Metall konnten CO<sub>2</sub>-Adsorptionsenthalpien von  $Q_{\text{st}} = 26.0\text{--}32.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  für die Polymere **M<sub>50/100</sub>-88** berechnet werden. Zudem zeigen die Polymere hohe Henry- sowie IAST-Selektivitäten mit maximal  $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 111$  bzw.  $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2}^{\text{IAST}} = 56$  im Fall von **Pt<sub>100</sub>-88** und  $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 20$  bzw.  $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}^{\text{IAST}} = 10$  für **Zn<sub>100</sub>-88**.

Anhand systematischer Untersuchungen konnten zudem Bedingungen ermittelt werden, mit denen ein Cu-MaSOF-Material **Cu<sub>50</sub>-88<sub>kr</sub>** mit kristallinen Domänen hergestellt und reproduziert werden konnte, indem die Cu<sup>2+</sup>-Ionen durch den Salicylaldehyd **86** vorkoordiniert wurden.

Der Wortbedeutung nach bezeichnet der Begriff *Synthese* den Umsatz bzw. die Vereinigung von zwei oder mehr Bestandteilen zu einer neuen Einheit. Dies ist im übertragenen Sinn in dieser Arbeit anhand der rigiden Salphenverbindungen **Ni<sub>6</sub>-89** und **Ni-90** gelungen. Mithilfe der Erkenntnisse beim Aufbau von TBT-Verbindungen und der Scholl-Reaktion als dessen Schlüsselschritt sowie den Studien zu flexiblen Salphenmaterialien, konnte in einer neunstufigen Syntheseroute zunächst der rigide TBT-Hexasalicylaldehyd **167** in 13%-iger Gesamtausbeute realisiert und in der Folge der darauf aufbauende Salphenkomplex **Ni<sub>6</sub>-89** und das Netzwerk **Ni-90** (Schema 57) synthetisiert werden.



**Schema 57:** Synthese des rigiden TBT-Salicylaldehyd **167** und der Salphenverbindungen **Ni<sub>6</sub>-89** und **Ni-90**.

Während der rigide Komplex **Ni<sub>6</sub>-89** bei vergleichbarer Porengrößenverteilung eine um 10% größere spezifische Oberfläche ( $SA_{\text{BET}} = 473 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) sowie höhere Gaskapazitäten bei 273 K zeigte, als sein flexibles Analogon **Ni<sub>6</sub>-87**, die auf einen möglichen Einfluss der ausgedehnten  $\pi$ -Flächen auf das Adsorptionsverhalten hinweisen, waren konkrete Rückschlüsse dieser Art im korrespondierenden Nickel-MaSOF **Ni-90** aufgrund des großen Fehlstellenanteils im Netzwerk nicht möglich.

## II Experimenteller Teil / Experimental Section

### 1. General Remarks

All reactions were carried out under ambient conditions unless otherwise noted. Air- and moisture-sensitive reactions were conducted in oven dried glassware under argon flow by applying common Schlenk techniques.<sup>[393]</sup>

Yields of the polymer products were calculated on the assumption of stoichiometric conversion of starting materials and are based on the molecular mass of the smallest formula unit of each polymer.

#### 1.1 Analytical methods

##### **Thin Layer Chromatography (TLC):**

Thin layer chromatography was carried out on fluorescent labeled silica gel 60 F<sub>254</sub> plates from Merck which were examined under UV-light irradiation (254 and 365 nm).

##### **Flash Column Chromatography:**

Flash column chromatography was performed on flash silica gel from Macherey-Nagel (particle size: 0.040-0.063 mm) or silica gel from Sigma-Aldrich (particle size: 0.063-0.200 mm) using light petroleum ether, ethyl acetate, dichloromethane, chloroform, methanol, toluene or mixtures of those as eluents.

##### **(Recycling) High Performance Liquid Chromatography (HPLC):**

Recycling high performance liquid chromatography was performed with a Shimadzu LC-20AP preparative pump unit, CBM-20A communication bus module, SPD-M20A diode array detector, FCV-20AH2 valve unit and a Restek ultra silica 5  $\mu$ m (21.2/250 mm) normal phase column using chloroform/*iso*-propanol solvent mixtures.

##### **Ultra Performance Liquid Chromatography - Mass Spectrometry (UPLC-MS):**

Ultra-Performance Liquid Chromatography was conducted on a Waters UPLC-SQD2 machine connected to a single quadrupole mass spectrometer equipped with an atmospheric pressure chemical ionization source (APCI). For analysis, a BEH-C8 column (2.1/50 mm) was used with a gradient of 50  $\rightarrow$  100 / 7 min 2-propanol/acetonitrile as mobile phase and a flow of 0.6 mL/min.

##### **Melting points (M.p.):**

Melting points were measured on a Büchi Melting Point B-540 device by using open glass capillaries and are not corrected.

**Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR):** NMR spectra (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, and 2D coupling experiments) were recorded in CDCl<sub>3</sub>, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1,1,2,2-tetrachloroethane-*d*<sub>2</sub>, DMSO-*d*<sub>6</sub> or acetone-

$d_6$  using a Bruker Avance III 300 ( $^1\text{H}$ : 300 MHz;  $^{13}\text{C}$ : 75 MHz), Bruker Avance III 400 ( $^1\text{H}$ : 400 MHz;  $^{13}\text{C}$ : 101 MHz), Bruker Avance III 500 ( $^1\text{H}$ : 500 MHz;  $^{13}\text{C}$ : 126 MHz) or Bruker Avance III 600 ( $^1\text{H}$ : 600 MHz;  $^{13}\text{C}$ : 151 MHz) spectrometer at 298 K, unless otherwise mentioned. Chemical shifts ( $\delta$ ) are reported in parts per million (ppm) relative to traces of  $\text{CHCl}_3$  ( $\delta_{\text{H}} = 7.26$  ppm,  $\delta_{\text{C}} = 77.2$  ppm),<sup>[394]</sup>  $\text{CHDCl}_2$  ( $\delta_{\text{H}} = 5.32$  ppm,  $\delta_{\text{C}} = 53.8$  ppm),<sup>[395]</sup> 1,1,2,2-tetrachloroethane- $d_1$  ( $\delta_{\text{H}} = 5.963$  ppm,  $\delta_{\text{C}} = 73.78$  ppm),<sup>[396]</sup>  $\text{DMSO-}d_5$  ( $\delta_{\text{H}} = 2.50$  ppm,  $\delta_{\text{C}} = 39.5$  ppm),<sup>[394]</sup> and acetone- $d_5$  ( $\delta_{\text{H}} = 2.05$  ppm,  $\delta_{\text{C}} = 39.5$  ppm)<sup>[394]</sup> in the corresponding fully deuterated solvent.

Solid state  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR data were obtained from a standard-bore Bruker Avance III 500.13 MHz spectrometer equipped with a 4 mm  $^1\text{H}/\text{X}$  CP-MAS probe. The Bruker standard pulse program cp was used with a rotational frequency of 14 kHz, a ramped contact time of 2 ms, a recycle delay of 4s and a spinal 64 proton broadband decoupling with a RF field of 100 kHz. The spectrum was referenced on external adamantane (38.48 ppm).

#### **Infrared Spectroscopy (IR):**

Infrared spectra were recorded on a Bruker Lumos FTIR spectrometer equipped with a germanium ATR crystal respectively on a Bruker Tensor 27 FTIR spectrometer equipped with a ZnSe ATR crystal.

#### **Mass Spectrometry (MS):**

HRMS experiments were carried out in positive or negative mode on a Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance (FT-ICR) mass spectrometer Bruker ApexQe hybrid 9.4 T FT-ICR 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. Furthermore, HR MALDI-TOF MS experiments were performed on a Bruker AutoFlex Speed time-of-flight by internal calibration with corresponding PEG standards. In all (HR) MALDI and MALDI-TOF MS experiments DCTB (*trans*-2-[3-(4-*tert*-butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile) was used 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. Molecule fragments were identified via their mass-to-charge proportion ( $m/z$ ).

#### **Elemental Analysis (EA):**

Elemental analysis was performed by the Microanalytical Laboratory of the University of Heidelberg using an Elementar Vario Micro Cube.

#### **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. Molar extinction coefficients were calculated as a mean from two independent dilution series with each five different concentrations.

**Thermal Gravimetric Analysis (TGA):**

TGA data were obtained from 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 under the use of 70  $\mu\text{L}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  crucibles in a flow of nitrogen or air ( $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

**Powder X-ray Diffractometry (PXRD):**

Powder X-ray diffraction spectra were recorded using a STOE Stadi 611KLS/N 61263 diffractometer with a copper source (Ge (111)-monochromated Cu  $K\alpha$ :  $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ ) in Debye-Scherrer geometry. The samples were prepared in sealed glass capillaries ( $\varnothing = 0.5 \text{ mm}$ ).

**X-ray Crystal Structure Analysis:**

Single-crystal structure analysis was accomplished on a STOE Stadivari diffractometer with a copper source (Cu  $K\alpha$ :  $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) or on a Bruker APEX-II Quazar diffractometer with a molybdenum source (Mo $K\alpha$ :  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Data processing and absorption correction (SADABS) were accomplished by standard methods.<sup>[397]</sup> The structures were solved by direct methods and refined by full matrix least squares using SHELXL software.<sup>[398]</sup> All non-hydrogen atoms were refined using anisotropic thermal parameters, hydrogen atoms were treated using appropriate riding models. When considered necessary, disordered groups and/or solvent molecules were subjected to suitable geometry and *adp* restraints and/or constraints.

**Gas Sorption Experiments:**

Gas sorption measurements were performed on an autosorb computer-controlled surface analyzer AUTOSORB-iQ2 from Quantachrome. Surface areas and porosities were characterized by nitrogen adsorption and desorption analysis at 77.35 K after activation of the corresponding sample: If not otherwise mentioned, Salphen and MaSOF compounds were pre-dried on a Kugelrohr oven for 16 h at  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $p \approx 2.0 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$ . Afterwards, the samples were transferred (under air) to the sample cells and were degassed for another 3 h at  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$  at the activation station of the AUTOSORB-iQ2 instrument and, after Nitrogen backfill, were measured directly. The BET surface area was calculated by assuming a value of  $0.162 \text{ nm}^2$  for the cross-sectional area of the nitrogen molecules in the pressure range  $p/p_0 = 0.01 - 0.1$ . Pore size distributions were calculated using the Non Localized Density Functional Theory (NLDFT)<sup>[241]</sup> respectively the Quenched Solid Density Functional Theory (QSDFT)<sup>[241b, 242]</sup> model and nitrogen isotherm data. Gas sorption measurements at 273 K were carried out in a Dewar vessel using an ice/water mixture. For sorption experiments at 263 K a frozen water/ethanol mixture (4:1, V/V) was used. Cooling bath temperatures were constantly measured with a VWR TD 131 digital thermometer.

**Scanning Electron Microscopy (SEM) Imaging:**

Parts of the SEM micrographs were acquired using a Crossbeam 540 field emission scanning electron microscope (Carl Zeiss Microscopy, Germany). Secondary Electron (SE) Images were recorded at a working distance of 3.0 mm and landing energies between 1.0 keV and 3.0 keV using

the In-Lens (iL) detector. The landing energies were individually selected according to sample characteristics to minimize specimen charging. Alternatively, an Ultra 55 field emission scanning electron microscope (Carl Zeiss Microscopy, Germany) was used. There, imaging was performed at a working distance of 3.0 mm and a landing energy of 1.2 keV. At that instrument the SE images were recorded by a SE2-detector. Sample preparation: Each powder sample was suspended in isopropanol (>99.7%, from Bernd Kraft, Germany), treated with ultrasound for a few seconds and drop-casted onto a silicon wafer substrate (single side polished p-type <100>, from Si-Mat, Germany), pre-cleaned in air-plasma. The measurements were performed by Dr. Wen-Shan Zhang (Center of Advanced Materials (CAM)/BioQuant, Heidelberg University).

#### **X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS):**

Materials for XPS characterization were transferred to the ultrahigh vacuum chamber of the XPS system (Thermo Scientific ESCALAB 250Xi). The XPS measurements were performed using a XR6 monochromated Al K $\alpha$  source ( $h\nu = 1486.6$  eV) and a pass energy of 20 eV. Measurements and analysis were performed by Prof. Dr. Yana Vaynzof (Center of Advanced Materials (CAM)/Kirchhoff-Institut for Physics, Heidelberg University).

#### **Computational Chemistry:**

Calculations have been performed using Spartan '14, Version 1.1.8 by Wavefunction, Inc.

#### **Software:**

This thesis was written using Microsoft® Word for Office 365. Graphs were processed with Origin®Pro 2017, 2018G respectively 2019 by OriginLab Corporation. Chemical structures were edited using ChemDraw® Professional 16.0 by PerkinElmer Informatics, Inc. NMR spectra were integrated and processed using MestReNova (v6.0.2-5475) by MestreLab Research S.L. IR and MS spectra were processed using ACD/Spectrus Processor (S40S41) by Advanced Chemistry Development, Inc. Crystal structure visualization and analysis was performed by using Mercury (v3.9-4.3.1) <sup>[391]</sup> by the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). Endnote™ X7 - X9.2 by Thomson Reuters was used as reference manager.

## **1.2 Solvents**

All solvents were used without further purification or drying unless otherwise noted. Solvents, that have been further dried or purified were stored under inert gas atmosphere over molecular sieves.

Acetic acid (glacial)	Sigma-Aldrich, 99%
Acetone	Honeywell, $\geq 99.5\%$
Acetone- $d_6$	Deutero, 99%
Acetonitrile	Sigma-Aldrich, $\geq 99.9\%$
Chlorobenzene	Sigma-Aldrich, 99.8%
Chloroform	Sigma-Aldrich, $> 99\%$

Chloroform- <i>d</i>	Sigma-Aldrich, 99.8%
<i>ortho</i> -Dichlorobenzene	Sigma-Aldrich, 99%
1,2-Dichloroethane	Honeywell, 99%
Dichloromethane	VWR Chemicals, > 99%, stab. with 0.2% ethanol or Honeywell > 99%, stab. with amylene
Dichloromethane- <i>d</i> <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich, 99.9%
Diethyl ether	Honeywell, ≥ 99.5%
Diethylene glycol diethyl ether	Acros Organics, > 98%
Diglyme (bis(2-methoxyethyl) ether)	Sigma-Aldrich, stabilized, for synthesis
Dimethoxyethane	Sigma-Aldrich, > 99.5%
<i>N,N</i> -Dimethylacetamide	Acros Organics, > 99.8%
<i>N,N</i> -Dimethylformamide	Sigma-Aldrich, ≥ 99.8% or 99.8% (anhydrous)
1,4-Dioxane	VWR, ≥ 99.9% or Acros Organics, 99.8% (anhydrous)
Dimethyl sulfoxide	Sigma-Aldrich, 99.9%
Dimethyl sulfoxide- <i>d</i> <sub>6</sub>	Sigma-Aldrich, 99.9%
Ethanol abs.	VWR Chemicals, > 99.9%
Ethyl acetate	Honeywell, ≥ 99.5%
Ethylene glycol methyl ether (EGME)	Sigma Aldrich, > 99.3%, stabilized with BHT
<i>n</i> -Heptane	Acros Organics, ≥ 99%
<i>n</i> -Hexanes	Fisher Chemicals, 99%
Isopropyl alcohol	Sigma Aldrich, ≥ 99.8%
Mesitylene	Institute stock
Methanol	Sigma-Aldrich, ≥ 99.8%
Nitrobenzene	Merck Schuchardt, ≥ 99%
<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidone	Sigma-Aldrich, ≥ 99.5% (anhydrous)
<i>n</i> -Pentane	Sigma-Aldrich, 98%
Light petroleum ether (40-60 °C)	Honeywell, puriss.
1,1,2,2-Tetrachloroethane	Sigma Aldrich, for synthesis
1,1,2,2-Tetrachloroethane- <i>d</i> <sub>2</sub>	Deutero, 99.5%
Tetrahydrofuran	Sigma-Aldrich, ≥ 99.9% stab. with 250 ppm BHT
Toluene	Sigma-Aldrich, ≥ 99.7%
Triethylamine	Sigma-Aldrich, > 99.5%
Trifluoroacetic acid	abcr, 99% (distilled)
Water	deionized

### 1.3 Chemicals and Reagents

All commercially available reagents were used without further purification unless otherwise stated.

(((2-aminophenyl)imino)methyl)-4,6-di- <i>tert</i> -butylphenol <b>157</b>	Institute stock
Ammonium chloride	VWR Chemicals, $\geq 99\%$
Anthracene	Sigma-Aldrich, 97%
Anthranilic acid	Acros Organics, 98%
[1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene]dichloropalladium(II)	Sigma-Aldrich
Bispinacolato diborane	Carbolution, 99%
Boron tribromide	Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$
Boron trifluoride diethyl etherate	Sigma-Aldrich, $\geq 46.5\%$ BF <sub>3</sub> basis
Bromine	Sigma-Aldrich, reagent grade
3-Bromoanisole	Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$
4-Bromoanisole	Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$
5-Bromoanthranilic acid	Alfa Aesar, $\geq 98\%$
1-Bromohexane	Sigma-Aldrich, 98%
5-Bromo-2-hydroxybenzyl alcohol	Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$
5-Bromosalicylaldehyde	Sigma-Aldrich, 98%
3-Bromophenol	Sigma-Aldrich, 98%
<i>N</i> -Bromosuccinimid	Carbolution, 98% or Sigma-Aldrich, 99%
<i>n</i> -Butyllithium solution (1.6 M in hexanes)	Sigma-Aldrich or Acros Organics
<i>n</i> -Butyllithium solution (2.5 M in hexanes)	Sigma-Aldrich or Acros Organics
3- <i>tert</i> -Butylphenylboronic acid	Sigma-Aldrich
4- <i>tert</i> -Butylphenylboronic acid	Sigma-Aldrich, $\geq 95\%$
3-Chloro-4-methoxyphenylboronic acid	Sigma-Aldrich
<i>N</i> -Chlorosuccinimid	Fluka Chemicals, 98%
Copper(II) acetate monohydrate	Institute stock
Copper(II) chloride	Institute stock
Copper(I) cyanide	Acros Organics, $\geq 99\%$
(1,5-Cyclooctadiene)(methoxy)iridium(I) dimer	Sigma-Aldrich
Diatomaceous earth (Celite <sup>®</sup> 545)	VWR Chemicals
2,3-Dichloro-5,6-dicyano- <i>p</i> -benzoquinone (DDQ)	Sigma-Aldrich, 98%
1,1-Diethylpropylphenol	Institute stock
Di-(isobutyl)aluminium hydride in Toluene (1M)	Sigma-Aldrich
3,4-Dimethoxyphenylboronic acid	Sigma-Aldrich, $\geq 95\%$
3,5-Dimethoxyphenylboronic acid	Sigma-Aldrich, $\geq 95\%$
2,2-Dimethoxypropane	Sigma-Aldrich, 98%
Dimethyl-5-bromoisophthalate	Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$
<i>N,O</i> -Dimethylhydroxylamine hydrochloride	Sigma-Aldrich, 98%

4,4'-Di- <i>tert</i> -butyl-2,2'-dipyridyl	Sigma-Aldrich, 98%
Ethylenediamine	Sigma-Aldrich, for synthesis
3-Fluoro-4-methoxyphenylboronic acid	Sigma-Aldrich, $\geq 95\%$
4-Fluoro-3-methoxyphenylboronic acid	Alfa Aesar, 98%
Hexamethylenetetramine	Institute stock
Hydrochloric acid (aq., 36.5-38%)	Sigma-Aldrich
Iodine	Honeywell, 99.8%
Iron (sponge)	Alfa Aesar, $\geq 99.9\%$ , -100 mesh
Iron(III) chloride (anhydrous)	Institute stock
Isoamyl nitrite	TCI, $> 95\%$
Isopropoxypinacol borane	Sigma-Aldrich, 98%
Magnesium filings	Institute stock
Magnesium sulfate	Sigma-Aldrich, $\geq 99.5\%$
Maleic acid anhydride	Merck, $\geq 99\%$
Methanesulfonic acid	Carl Roth, $\geq 99.5\%$
4-(Methoxycarbonyl)phenylboronic acid	Alfa Aesar, $\geq 97\%$
3-Methoxy-4-(trifluoromethyl)phenylboronic acid	abcr, 98%
4-Methoxy-3-(trifluoromethyl)phenylboronic acid	TCI Chemicals, 95-98%
4-Methoxy-3-methylphenylboronic acid	Sigma-Aldrich
Methyl 4-bromo-2-methoxybenzoate	Sigma-Aldrich, 98%
Molecular sieve 3 Å	Carl Roth
Molecular sieve 4 Å	Carl Roth
Nickel(II) acetate tetrahydrate	Sigma-Aldrich, $> 99\%$
Palladium(II)-acetate	Alfa Aesar or Carbolution, 99%
Phenylboronic acid	Alfa Aesar, $\geq 98\%$
<i>ortho</i> -Phenylene diamine	Institute Stock
Potassium acetate	Grüssing, 99%
Potassium carbonate	Grüssing, 99%
Potassium fluoride	Grüssing, 99%
Potassium hexacyanoferrat(II)	Institute stock
Potassium hydroxide	Sigma-Aldrich, $\geq 85\%$
Potassium tetrachloroplatinate(II)	Sigma-Aldrich, 98%
Pyridine (anhydrous)	Institute stock
Bis(cyclopentadienyl)zirconium(IV) chloride hydride ( <i>Schwartz's reagent</i> )	Sigma-Aldrich, 95%
Sodium bicarbonate	Grüssing, 99%
Sodium chloride	Sigma-Aldrich, $\geq 99.8\%$
Sodium hydroxide	Merck, $\geq 99\%$
Sodium metabisulfite	Sigma-Aldrich, $\geq 97.5\%$
Sodium sulfate	Bernd Kraft, $\geq 99\%$
Sulfuric acid 95-97% (conc.)	Sigma-Aldrich

Tetrabutylammonium hexafluorophosphate	Fluka Analytics, $\geq 99.0\%$
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethane-1,2-diamine	Sigma-Aldrich, 98%
Thionyl chloride	Sigma-Aldrich, 97%
Thiophene-3-boronic acid	ChemPur
<i>p</i> -Toluenesulfonic acid	abcr, 97%
2,7,12-Tribromo triptycene <b>124</b>	Institute stock
Triethylamine	Sigma-Aldrich, $\geq 99.5\%$
Trifluoroacetic acid	abcr, 99%
Trifluoromethanesulfonic acid	Sigma-Aldrich, 98%
Triisopropyl borate	Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$
Trimethyl borate	Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$
Tris(dibenzylideneacetone)-dipalladium(0)	Carbolution, 98%
Tri- <i>tert</i> -butylphosphonium tetrafluoroborate	Sigma-Aldrich, 97%
Zinc(II) acetate dihydrate	Alfa Aesar, 99.9%

## 1.4 Gases for Gas Sorption Experiments

Carbon dioxide	Air Liquide, techn. quality
Hydrogen	Air Liquide, 5.0 (99.999%)
Methane	Air Liquide, 2.5 (99.5%)
Nitrogen	Air Liquide, 5.0 (99.999%)

## 1.5 General Procedures

**General procedure for Suzuki-Miyaura type cross coupling reactions on hexabromotriptycene (GP1):** In a screw capped vessel, hexabromotriptycene **81** (1.0 equiv.) and the corresponding arylboronic acid **82** (6.6 – 9.0 equiv.) were given to a degassed mixture (1:1; V/V) of THF and potassium carbonate solution (1M). After addition of Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (12 mol%) and HP(*t*Bu)<sub>3</sub>BF<sub>4</sub> (30 mol%), the vessel was purged with Argon, sealed, and the mixture was stirred for 16 h at 80 °C. After cooling to room temperature, ethyl acetate was added, and the phases were separated. The organic layer was washed with saturated aqueous ammonium chloride solution, water and brine. After drying over magnesium sulfate, the yellow solution was filtered through a short pad of celite and the solvent was evaporated in vacuum to give the crude product as a yellow residue. After dispersing in methanol, sonication and filtration, the product was washed with methanol (3×10 mL) as well as *n*-pentane (3×20 mL) and was precipitated from hot chloroform with methanol to give the corresponding hexaarylated triptycene **84** as a white powder.

**General procedure for Scholl oxidative cyclodehydration reactions on hexaarylated triptycenes (GP2):** In a flame dried and argon purged Schlenk flask, methanesulfonic acid (1 mL) was added dropwise to a solution of **84** in dichloromethane (9 mL) and DDQ (3.3-5.0 equiv.) was added in one portion under ice-bath cooling. After stirring for 5-20 minutes at 0 °C or room temperature, the reaction was stopped by pouring the dark green to blue mixture into a saturated sodium bicarbonate solution (25-50 mL), which was stirred vigorously for another 20 minutes. The organic layer was separated, and the aqueous phase extracted with dichloromethane (2×15 mL). The combined organic extracts were washed with water (2×20 mL) and brine (20 mL), dried over magnesium sulfate and the solvent was evaporated under reduced pressure to give the crude product **85** as an off-white to brownish residue.

**General procedure for Suzuki-Miyaura cross coupling reactions on 1,2-dibromobenzene with diverse substituted phenylboronic acids (GP3):**

In a screw capped vial, 1,2-dibromobenzene **136** (1.0 equiv.) and the corresponding arylboronic acid or pinacol ester **137** (2.20 - 2.30 equiv.) were given to a degassed mixture (1:1; V/V) of THF and potassium carbonate solution (1M). After addition of Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (4 mol%) and HP(*t*Bu)<sub>3</sub>BF<sub>4</sub> (10 mol%), the reaction mixture was purged once more with argon and stirred for 16 h at 80 °C. After cooling to room temperature, THF (5 mL) was added and the phases were separated. The organic layer was washed with saturated ammonium chloride solution, water and brine. After drying over magnesium sulfate, the yellow solution was filtered through a short pad of celite and the solvent was evaporated in vacuum to give the crude product as a yellow residue. After purification via column chromatography on silica gel or recrystallization from hot ethanol, the products **110** were obtained as colorless powders, if not otherwise mentioned.

**General procedure for oxidative cyclodehydrogenations of the corresponding *ortho*-terphenyls (GP4):** A 25-mL round bottom flask was charged with *ortho*-terphenyl **110** (0.10 mmol, 1.00 equiv.) and dichloromethane (9 mL) to which methanesulfonic acid or triflic acid (1 mL) was added dropwise under ice-bath cooling. After 5 min stirring, DDQ (0.13-0.15 mmol, 1.30-1.50 equiv.) was added in one portion and the intense green colored mixture was stirred for 15 min at 0 °C. The reaction was quenched by addition of saturated sodium bicarbonate solution (50 ml) and dichloromethane (50 mL), followed by vigorous stirring for 1 h. After phase separation, the organic layer was first washed with water (25 mL) then brine (25 mL) and dried over magnesium sulfate. Evaporation of the solvent under reduced pressure gave the crude product **111** as a yellowish to reddish residue. Further purification was achieved by sublimation of the crude product in the kugelrohr oven.

**General procedure for M-MaSO<sub>F</sub><sub>50</sub> compounds (GP5):** In an 8 mL screw capped vessel, salicyl aldehyde **86** (40.0 mg, 41.0  $\mu$ mol, 1.00 equiv.), *o*-phenylene diamine **163** (13.3 mg, 123  $\mu$ mol, 3.00 equiv.) and M(OAc)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (M=Ni, n=4; M=Zn, n=2; M=Cu, n=1; M=Pd, n=0) (127  $\mu$ mol, 3.10 equiv.) were mixed in 3.2 mL of dry DMF. After stirring (300 rpm) at 50 °C for 4 d, the suspension was cooled to room temperature. The precipitate was filtered off, washed with DMF (5×8 mL), methanol (5×8 mL), ethanol (5×8 mL) as well as diethyl ether (5×8 mL) and dried under reduced pressure to give the corresponding material **M**<sub>50</sub>-**88** as a colored solid. For further analysis, the product was dried in the kugelrohr oven for 16 h at 180 °C.

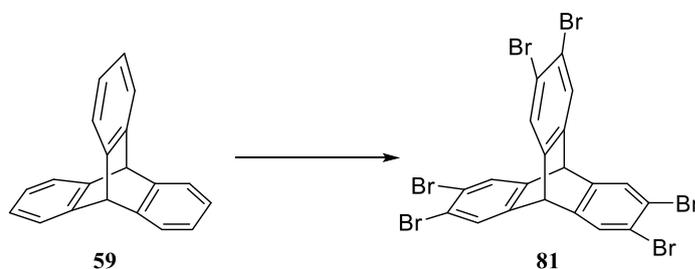
**General procedure for M-MaSO<sub>F</sub><sub>100</sub> compounds (GP6):** In an 8 mL screw capped vessel, salicyl aldehyde **86** (50.0 mg, 51.3  $\mu$ mol, 1.00 equiv.), *o*-phenylene diamine **163** (16.6 mg, 154  $\mu$ mol, 3.00 equiv.) and M(OAc)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (M=Ni, n=4; M=Zn, n=2; M=Cu, n=1; M=Pd, n=0) (169  $\mu$ mol, 3.30 equiv.) were mixed in 4.0 mL of dry DMF. After stirring (300 rpm) at 100 °C for 16 h, the suspension was cooled to room temperature. The precipitate was filtered off, washed with DMF (5×8 mL), methanol (5×8 mL), ethanol (5×8 mL) as well as diethyl ether (5×8 mL) and dried under reduced pressure to give the corresponding material **M**<sub>100</sub>-**88** as a colored solid. For further analysis, the product was dried in the kugelrohr oven for 16 h at 180 °C.

## 2. Syntheses

Note: Some of the syntheses were developed in collaboration with B. Sc. Karsten Hengefeld in the course of his bachelor thesis under my mentoring.

### 2.1 Compounds of Chapter 3.1: Extended Triptycenes

Note, that the following compound **2,3,6,7,12,13-Hexabromotriptycene (81)** has been synthesized via two different routes (method A and B):



**Method A:** Triptycene **59** (3.00 g, 11.8 mmol, 1.0 equiv.) was dissolved in chloroform (40 mL) and iron sponge (0.13 g, 2.36 mmol, 0.2 equiv.) was added. Bromine (3.72 mL, 72.5 mmol, 6.2 equiv.) was added within 3 min, the mixture was stirred 10 min at room temperature and another 75 min under reflux conditions. After cooling to room temperature, the reaction mixture was diluted

with chloroform (200 mL) and excess bromine was quenched by vigorous stirring for 30 min with saturated sodium bisulfite solution (200 mL). After phase separation and extraction of the aqueous phase with chloroform (3×20 mL), the combined organic extracts were washed with saturated sodium bicarbonate solution, water and brine, dried over magnesium sulfate and removed from the solvent under reduced pressure. The residue was recrystallized in each 1 g portions from hot acetone to give hexabromotriptycene **81** as a colorless solid (4.91 g, 6.75 mmol, 57%).

**M.p.** > 400 °C [Lit.: > 350 or > 400, resp.]<sup>[166, 209]</sup>

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2973 (w), 1756 (w), 1737 (w), 1607 (w), 1556 (w), 1440 (s), 1356 (s), 1309 (w), 1293 (w), 1262 (w), 1195 (w), 1174 (w), 1148 (w), 1097 (s), 926 (s), 885 (s), 840 (w), 801 (s), 740 (w), 718 (w).

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 7.62 (s, 6H, Tript.-H), 5.24 (s, 2H, bridgehead-H).

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda_{\max}$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 286 (3.88), 295 (4.00).

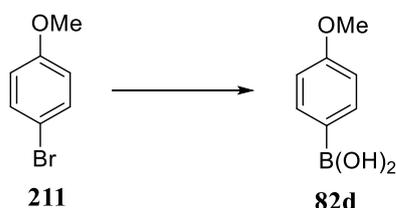
**HRMS (DART+):** [M]<sup>+</sup>:  $m/z$  calcd for C<sub>20</sub>H<sub>8</sub><sup>79</sup>Br<sub>3</sub><sup>81</sup>Br<sub>3</sub>: 727.56594, found: 727.56167

Analytical data are in accordance to those previously reported.<sup>[166, 209]</sup>

**Method B:** According to a modified procedure of F. Raymond,<sup>[210]</sup> triptycene **59** (2.00 g, 7.86 mmol, 1.00 equiv.) was added in small portions to liquid bromine (8 mL, 157 mmol, 20.0 equiv.) over a period of 10 min, and the mixture was stirred at room temperature for 18 h. The resulting suspension was poured into dichloromethane (50 mL), and the mixture was then cooled to -84 °C. The orange precipitate was collected by filtration and washed with cold dichloromethane (20 mL). The powder was dispersed in methanol (50 mL) and the mixture was stirred for 5 min. The off-white solid was collected by filtration and then washed successively with methanol (8×50 mL). After drying under reduced pressure, the crude product was recrystallized from hot acetone yielding **81** as colorless crystals (3.25 g, 4.47 mmol, 56%).

**M.p.** > 400 °C [Lit.: > 350 or > 400, resp.]<sup>[166, 209]</sup>

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 7.62 (s, 6H, Tript.-H), 5.23 (s, 2H, bridgehead-H).



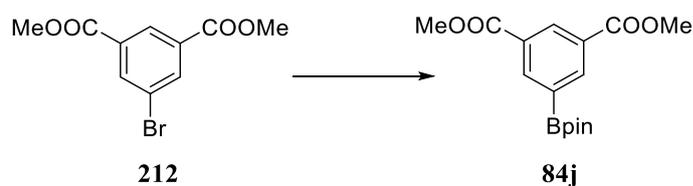
**(4-Methoxyphenyl)boronic acid (82d):** To a flame dried and argon purged three neck flask loaded with magnesium filings (7.29 g, 300 mmol, 1.20 equiv.) in anhydrous THF (30 mL) was added one grain of iodine followed by 10 mL of a solution from 4-bromoanisole **211** (31.3 mL, 250 mmol, 1.00 equiv.) in anhydrous THF (75 mL). After the start of the Grignard reaction, remaining anisyl

bromide was added dropwise until completion to the refluxing mixture and stirred for 2 h under reflux conditions. After cooling to 0 °C, the Grignard slurry was transferred to trimethyl borate (35.7 mL, 320 mmol, 1.28 equiv.) in anhydrous THF (150 mL) and kept stirring overnight at room temperature. The reaction was quenched by the addition of hydrochloric acid (350 mL, 1M). After phase separation, the aqueous phase was extracted with ethyl acetate (2×100 mL) and the organic extracts were washed with water as well as brine and were dried with sodium sulfate. After solvent removal, recrystallization with toluene (200 mL) and washing with *n*-pentane, **82d** was obtained as a colorless solid (21.4 g, 141 mmol, 56%).

**M.p.** = 206–208 °C [Lit.: 203–207 °C]<sup>[399]</sup>

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 8.17 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H, Ar-*H*), 7.02 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H, Ar-*H*), 3.90 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>).

Analytical data are in correspondence to those reported before.<sup>[399]</sup>

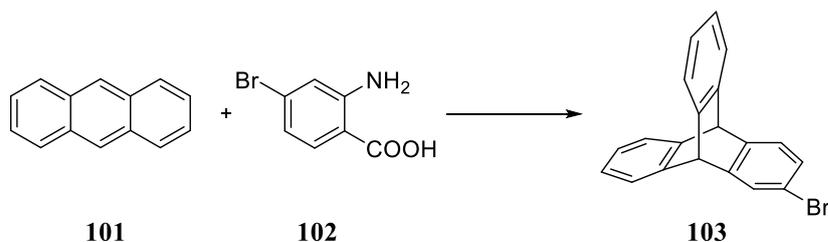


**3,5-bis(methoxycarbonyl)benzeneboronic acid pinacol ester (84j):** In an oven-dried and argon-purged screw cap vessel, dimethyl-5-bromoisophthalate **212** (328 mg, 1.20 mmol, 1.00 equiv.), Bis(pinacolato)diboron (366 mg, 1.44 mmol, 1.20 equiv.) and KOAc (353 mg, 3.60 mmol, 3.00 equiv.) were suspended in dry 1,4-dioxane (4 mL) and Fe(dppf)Cl<sub>2</sub> (26.0 mg, 0.04 mmol, 0.03 equiv.) was added. After stirring for 20 hours at 90 °C the reaction mixture was cooled to room temperature and diluted with dichloromethane (30 mL). After phase separation and extraction with dichloromethane (2×15 mL), the organic layer was washed twice with water and brine, dried over magnesium sulfate and removed from the solvent in vacuum to give the crude product as a yellow residue. Purification via flash column chromatography (silica gel; dichloromethane) yielded **84j** as a white powder (317 mg, 0.99 mmol, 83%).

**M.p.** 132.5–134 °C [Lit.: 126–127 °C]<sup>[400]</sup>

**<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 8.76 (t,  $J$  = 1.8 Hz, 1H, *H*-4), 8.63 (d,  $J$  = 1.7 Hz, 2H, *H*-2), 3.95 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 1.36 (s, 12H, CCH<sub>3</sub>).

Analytical data are in agreement with those previously reported.<sup>[400]</sup>



**2-Bromotriptycene (103):** To a refluxing solution of anthracene **101** (4.13 g, 23.1 mmol, 1.0 equiv.) in acetonitrile (90 mL) were added solutions of isoamylnitrite (3.43 mL, 25.5 mmol, 1.1 equiv.) in acetonitrile (1.5 mL) and 5-bromoanthranilic acid **102** (5.50 g, 25.5 mmol, 1.1 equiv.) in acetonitrile/diglyme (120 mL; 5:1; V/V) concurrently over a period of 2 h. The mixture was then refluxed another 2 h until acetonitrile was distilled off. After cooling to room temperature, a mixture of methanol/water (50 mL; 4:1; V/V) was added. Crystallized anthracene was then removed by filtration. The mother liquor was left overnight, and the precipitate was filtered off. The off-white filter residue was further purified by flash column chromatography (silica gel; light petroleum ether/dichloromethane 20:1) to give **103** as a colorless solid (1.22 g, 3.65 mmol, 16%).

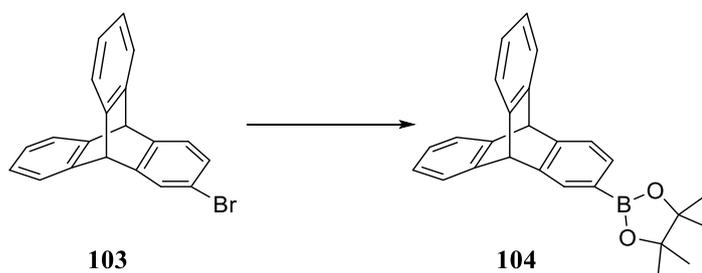
**M.p.** = 159-160 °C [Lit.: 123–124 °C]<sup>[221, 401]</sup>

**<sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 7.52 (d,  $J$  = 1.8, 1H), 7.38 (dd,  $J$  = 5.3, 3.2, 4H), 7.24 (d,  $J$  = 7.9, 1H), 7.11 (dd,  $J$  = 7.8, 1.9, 1H), 7.01 (dd,  $J$  = 5.3, 3.2, 4H), 5.39 (s, 1H), 5.37 (s, 1H).

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 147.8, 144.9, 144.7, 144.6, 128.1, 127.0, 125.6, 125.5, 125.2, 123.9, 123.8, 118.7, 53.9, 53.7.

**HRMS (DART+):** [M+H]<sup>+</sup>:  $m/z$  calcd for C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>Br: 332.01951, found: 332.01915.

Except the melting point, all analytical data are in accordance to those published before.<sup>[221, 401]</sup> *Note that the deviation from the previously reported melting point might result from the higher purity of the herein described 2-bromotriptycene.*



**2-Triptycenyboronic acid pinacol ester (104):** In an oven-dried and argon-purged Schlenk flask, 2-bromotriptycene **103** (1.00 g, 3.00 mmol, 1.0 equiv.) was dissolved in dry THF (10 mL) and *n*-BuLi (1.6M in hexanes, 2.06 mL, 1.1 equiv.) was added dropwise at -78 °C. After stirring for 2 h at the same temperature, isopropoxyboronic acid pinacol ester (0.80 mL, 3.90 mmol, 1.3 equiv.) was added and the mixture was warmed to room temperature overnight. The reaction was quenched

by addition of saturated ammonium chloride solution (15 mL). After phase separation and extraction with dichloromethane (3×15 mL), the organic layer was washed twice with water and brine, dried over magnesium sulfate and removed from the solvent in vacuum to give the crude product as a colorless residue. Purification via flash column chromatography (silica gel; light petroleum ether/ethyl acetate 40:1) yielded **104** as a white powder (799 mg, 2.10 mmol, 70%).

**M.p.** 266-268 °C

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 7.83 (s, 1H, *H*-1), 7.48 (dd, *J* = 7.3, 1.0 Hz, 1H, *H*-3), 7.40 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H, *H*-4), 7.38 – 7.32 (m, 4H, *H*-5,8,11,14), 6.97 (m, 4H, *H*-6,7,12,13), 5.43 (s, 1H, *H*-10), 5.42 (s, 1H, *H*-9), 1.30 (s, 12H, CH<sub>3</sub>).

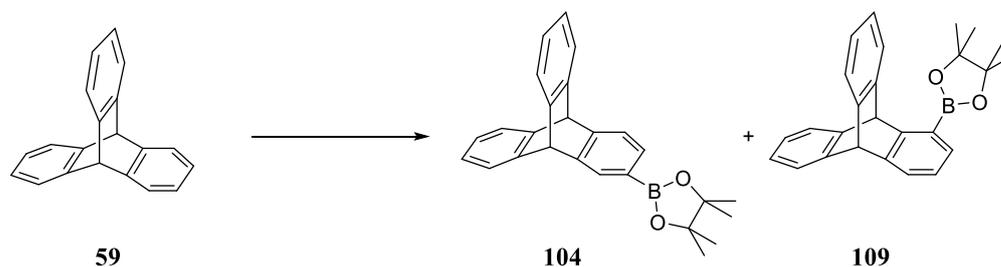
**<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 148.7 (*C*-4a), 145.3 (*C*-8a,10a,10b,14a), 145.0 (*C*-8a,10a,10b,14a), 144.8 (*C*-9a), 132.5 (*C*-3), 129.6 (*C*-1), 125.4 (*C*-6,7,12,13), 125.3 (*C*-6,7,12,13), 123.8 (*C*-5,8,11,14), 123.8 (*C*-5,8,11,14), 123.3 (*C*-4), 83.8 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 54.5 (*C*-10), 54.2 (*C*-9), 25.0 (-CH<sub>3</sub>).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3073 (w), 2991 (w), 2981 (w), 2953 (w), 1615 (w), 1603 (w), 1572 (w), 1493 (w), 1458 (m), 1417 (m), 1385 (m), 1372 (m), 1352 (s), 1327 (m), 1311 (m), 1291 (m), 1270 (m), 1215 (w), 1195 (w), 1166 (m), 1146 (s), 1121 (m), 1109 (w), 1097 (w), 1070 (m), 1022 (w), 1005 (w), 983 (w), 962 (w), 944 (w), 926 (w), 913 (w), 889 (w), 877 (w), 858 (m), 830 (w), 797 (w), 771(w), 750 (s), 738 (s), 701 (w), 683 (m), 650 (m), 634 (m), 624 (m), 612 (w).

**HRMS (DART+):** [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>: *m/z* calcd for C<sub>26</sub>H<sub>29</sub>BNO<sub>2</sub>: 398.22904, found: 398.22794.

**Elemental Analysis (%):** calcd for C<sub>26</sub>H<sub>25</sub>BO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O C, 78.40, H, 6.83; found C, 78.76, H, 6.57.

*Note that 2-Triptycenyboronic acid pinacol ester 104 was also synthesized via the following C-H-activation procedure. In this context, another regiomer 109 has been isolated.*



**Catalyst preparation:** An oven-dried and argon-purged screw-capped vessel was loaded with [Ir(OMe)(1,5-cod)]<sub>2</sub> (3.3 mg, 0.005 mmol, 0.01 equiv.), 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-dipyridyl (2.7 mg, 0.01 mmol, 0.02 equiv.) and bis(pinacolato)diboron (5.0 mg, 0.02 mmol, 0.04 equiv.). After addition of dry and degassed *n*-hexanes (1 mL), the former yellow solution turns dark brown within 30 mins stirring at 60 °C.

**Reaction procedure:** Another oven-dried and argon-purged screw-capped vessel was loaded with triptycene **59** (127 mg, 0.50 mmol, 1.00 equiv), bis(pinacolato)diboron (140 mg, 0.55 mmol,

1.10 equiv.) and the catalyst solution. The mixture was then stirred for 2 h at 80 °C. After cooling to room temperature and dilution with dichloromethane (10 mL), the brown suspension was filtered through a short pad of diatomaceous earth before solvent removal under reduced pressure. The residue was then further purified via flash column chromatography (silica gel; light petroleum ether /diethylether; 50:1,  $R_f = 0.20$ ) and gave 1-triptycenyboronic acid pinacol ester **109** after drying under reduced pressure as a colorless powder (30.6 mg, 0.08 mmol, 16%):

**$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 7.45 (d,  $J = 7.4$  Hz, 2H,  $H-2,3$ ), 7.43 – 7.35 (m, 4H,  $H-5,8,11,14$ ), 7.05 – 6.95 (m, 5H,  $H-4,6,7,12,13$ ), 6.53 (s, 1H, bridgehead- $H-9$ ), 5.42 (s, 1H, s, 1H, bridgehead- $H-10$ ), 5.42 (s, 1H,  $H-9$ ), 1.44 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 152.4 (C-9a), 145.8 (C-8a,14a/10a,14b), 145.7 (C-8a,14a/10a,14b), 145.1 (C-4a), 132.2 (C-2), 126.6 (C-3), 125.2 (C-6,12/7,13), 125.1 (C-6,12/7,13), 124.3 (C-5,11/8,14), 124.1 (C-5,11/8,14), 123.6 (C-4), 83.8 ( $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$ ), 54.4 (C-10), 52.4 (C-9), 25.2 (- $\text{CH}_3$ ).

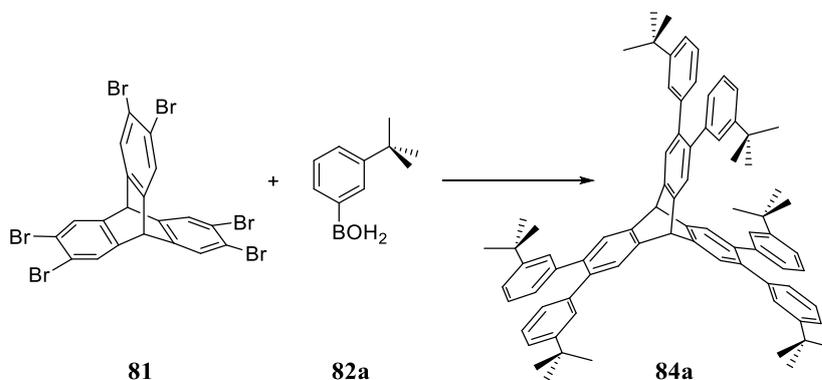
**HRMS (DART+):**  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ :  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{BNO}_2$ : 398.22904, found: 398.22878.

A second fraction of the chromatography column gave 2-triptycenyboronic acid pinacol ester **104** ( $R_f = 0.11$ ) as a colorless solid (18.3 mg, 0.05 mmol, 9%):

**$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 7.83 (s, 1H,  $H-1$ ), 7.48 (dd,  $J = 7.3, 1.0$  Hz, 1H,  $H-3$ ), 7.40 (d,  $J = 7.3$  Hz, 1H,  $H-4$ ), 7.39 – 7.31 (m, 4H,  $H-5,8,11,14$ ), 6.97 (m, 4H,  $H-6,7,12,13$ ), 5.43 (s, 1H,  $H-10$ ), 5.42 (s, 1H,  $H-9$ ), 1.30 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 148.7 (C-4a), 145.3 (C-8a,10a,10b,14a), 145.0 (C-8a,10a,10b,14a), 144.8 (C-9a), 132.4 (C-3), 129.6 (C-1), 125.4 (C-6,7,12,13), 125.3 (C-6,7,12,13), 123.8 (C-5,8,11,14), 123.8 (C-5,8,11,14), 123.3 (C-2), 83.8 ( $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$ ), 54.4 (C-10), 54.1 (C-9), 24.9 (- $\text{CH}_3$ ).

**HRMS (DART+):**  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ :  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{BNO}_2$ : 398.22904, found: 398.23070.



**2,3,6,7,12,13-Hexa-((3'-tert-butyl)phenyl)triptycene (84a):** According to **GP1**, hexabromotriptycene **81** (262 mg, 360  $\mu\text{mol}$ , 1.00 equiv.) and 3-(tert-butyl)phenylboronic acid **82a**

(500 mg, 2.84 mmol, 7.80 equiv.) were given to a degassed mixture (5 mL; 1:1; V/V) of THF and potassium carbonate solution (1M). Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (39.6 mg, 43.2 μmol, 0.12 equiv.) and HP(*t*Bu)<sub>3</sub>BF<sub>4</sub> (31.3 mg, 108 μmol, 0.30 equiv.) were added and the mixture was heated for the given time. After standard workup procedure, **84a** could be obtained as a colorless solid (266 mg, 0.25 mmol, 70%).

**M.p.** = 351 °C (under dec.)

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 7.59 (s, 6H, tript-*H*), 7.20-7.13 (m, 12H, Ar-*H*-4',5'), 7.04 (m, 6H, Ar-*H*-6'), 6.95 (m, 6H, Ar-*H*-2'), 5.68 (s, 2H, bridgehead-*H*), 1.06 (s, 54H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

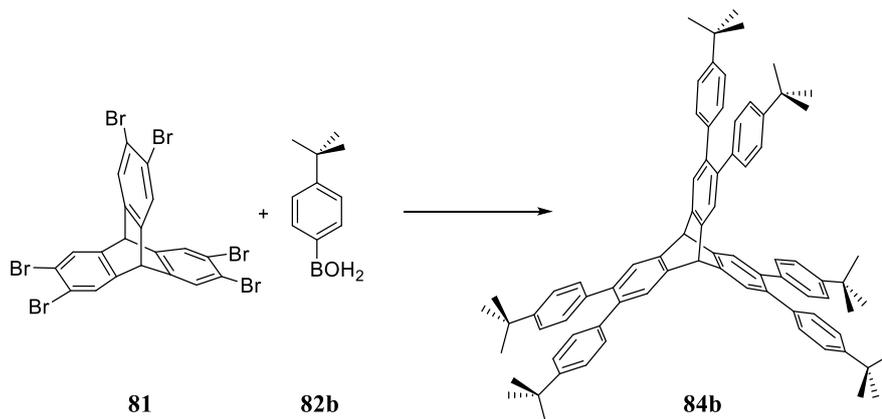
**<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 150.4 (ArC-C(CH<sub>3</sub>)), 144.3 (triptC), 141.3 (triptC-Ar), 138.6 (ArC-1'), 128.3 (ArC-2'), 127.8 (ArC-5'), 126.7 (ArC-6'), 125.9 (triptC-H), 123.1 (ArC-4'), 53.4 (bridgehead-C), 34.5 (Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.3 (Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2961 (m), 2904 (w), 2867 (w), 1737 (w), 1603 (w), 1580 (w), 1460 (m), 1415 (w), 1362 (m), 1268 (w), 1217 (w), 1203 (w), 1093 (w), 893 (w), 865 (w), 795 (s), 708 (s).

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 251 (5.18), sh 292 (4.59).

**HRMS (MALDI+):** [M]<sup>+</sup>: *m/z* calcd for C<sub>80</sub>H<sub>86</sub>: 1046.67240, found: 1046.67117.

**Elemental Analysis (%):** calcd for C<sub>80</sub>H<sub>86</sub>·1/3H<sub>2</sub>O: C, 91.21, H, 8.29; found: C, 91.22, H, 8.14.



**2,3,6,7,12,13-Hexa-((4'-*tert*-butyl)phenyl)tritycene (**84b**):** According to **GP1**, hexabromotriptycene **81** (250 mg, 344 μmol, 1.00 equiv.) and 4-(*tert*-butyl)phenylboronic acid **82b** (544 mg, 2.84 mmol, 8.90 equiv.) were given to a degassed mixture (5 mL; 1:1; V/V) of THF and potassium carbonate solution (1M). Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (37.8 mg, 41.2 μmol, 0.12 equiv.) and HP(*t*Bu)<sub>3</sub>BF<sub>4</sub> (29.9 mg, 103 μmol, 0.30 equiv.) were added and the mixture was heated for the given time. After standard workup procedure, **84b** could be obtained as a colorless solid (302 mg, 0.29 mmol, 84%).

**M.p.** = 297 °C (under dec.)

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 7.51 (s, 6H, tript-*H*), 7.17 (d, *J* = 8.4 Hz, 12H, Ar-*H*-3'), 7.00 (d, *J* = 8.4 Hz, 12H, Ar-*H*-2'), 5.57 (s, 2H, bridgehead-*H*), 1.27 (s, 54H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

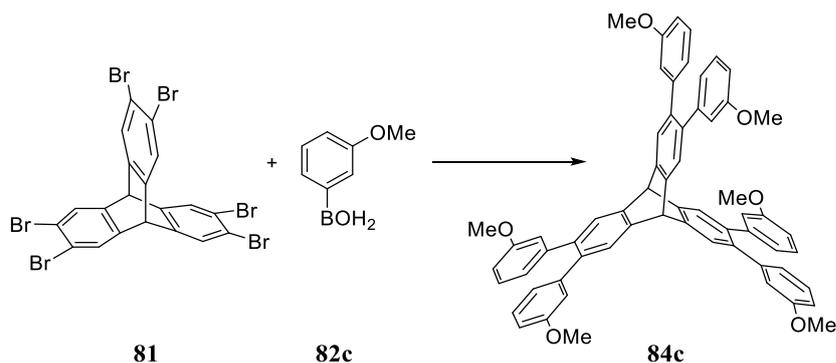
**<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 149.1 (ArC-C(CH<sub>3</sub>)), 144.1 (triptC), 138.7 (ArC-1'), 137.7 (triptC-Ar), 129.7 (ArC-2'), 126.1 (triptC-H), 124.7 (ArC-3'), 53.4 (bridgehead-C), 34.5 (Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.5 (Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3028 (w), 2961 (m), 2904 (w), 2867 (w), 1515 (w), 1462 (s), 1417 (w), 1393 (w), 1362 (m), 1268 (m), 1201 (w), 1113 (m), 1013 (w), 944 (w), 901 (w), 854 (w), 834 (s), 826 (s), 801 (w), 759 (w), 750 (w), 712 (w), 667 (w).

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 254 (5.15), sh 292 (4.47).

**HRMS (MALDI+):**  $[\text{M}]^+$ :  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{80}\text{H}_{86}$ : 1046.67240; found: 1046.67203.

**Elemental Analysis (%):** calcd for  $\text{C}_{80}\text{H}_{86} \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ : C, 91.21, H, 8.29; found: C, 91.27, H, 8.28.



**2,3,6,7,12,13-Hexa-(3'-methoxyphenyl)tritycene (84c):** According to **GP1**, hexabromo-tritycene **81** (250 mg, 344  $\mu\text{mol}$ , 1.00 equiv.) and 3-methoxyphenylboronic acid **82c** (340 mg, 2.27 mmol, 6.52 equiv.) were given to a degassed mixture (5 mL; 1:1; V/V) of THF and potassium carbonate solution (1M).  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (37.8 mg, 41.2  $\mu\text{mol}$ , 0.12 equiv.) and  $\text{HP}(t\text{Bu})_3\text{BF}_4$  (29.9 mg, 103  $\mu\text{mol}$ , 0.30 equiv.) were added and the mixture was heated for the given time. After standard workup procedure and precipitation from chloroform with methanol, **84c** could be obtained as an off-white solid (193 mg, 0.22 mmol, 63%).

**M.p.** = 248 °C

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 7.56 (s, 6H, tript-H), 7.11 (t,  $J$  = 7.9 Hz, 6H, Ar-H-5'), 6.72 (m, 12H, Ar-H-4',6'), 6.62 (m, 6H, Ar-H-2') 5.65 (s, 2H, bridgehead-H), 3.59 (s, 18H, OCH<sub>3</sub>).

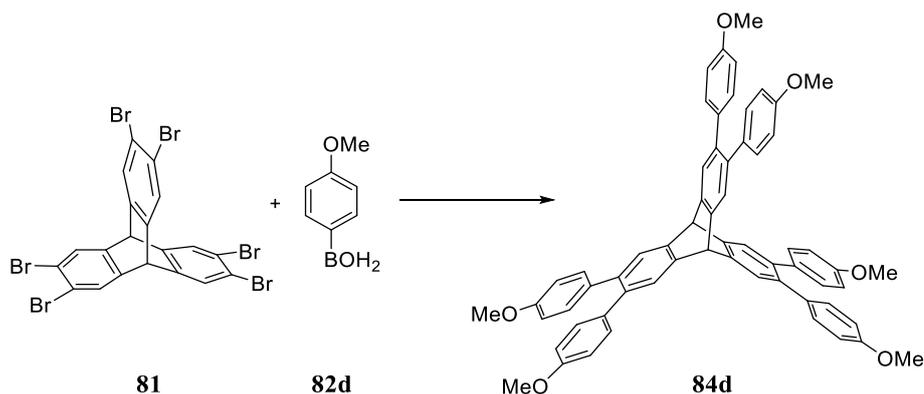
**<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 159.2 (ArC-OMe), 144.3 (tript-C), 142.9 (Ar-C-1'), 137.8 (triptC-Ar), 129.0 (ArC-5), 125.1 (triptC-H), 122.5 (ArC-4'/6'), 115.1 (ArC-2'), 112.9 (ArC-4'/6'), 55.2 (OCH<sub>3</sub>), 53.3 (bridgehead-C).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2955 (w), 2936 (w), 2832 (w), 1601 (s), 1578 (s), 1488 (w), 1466 (s), 1429 (m), 1389 (w), 1319 (w), 1287 (s), 1262 (m), 1242 (m), 1209 (s), 1177 (m), 1034 (s), 995 (w), 860 (m), 785 (s), 703 (s), 634 (w).

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 248 (5.04), 283 (4.55).

**HRMS (MALDI+):**  $[\text{M}]^+$ :  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{62}\text{H}_{50}\text{O}_6$ : 890.36019; found: 890.35953.

**Elemental Analysis (%):** calcd for  $\text{C}_{62}\text{H}_{50}\text{O}_6$ : C, 83.57, H, 5.66; found: C, 83.34, H, 5.65.



**2,3,6,7,12,13-Hexakis-(4'-methoxyphenyl)tritycene (84d)**: According to **GP1** hexabromotriptycene **81** (500 mg, 0.69 mmol, 1.00 equiv.) and 4-methoxyphenylboronic acid **82d** (721 mg, 4.81 mmol, 7.00 equiv.) gave after workup and additional precipitation from chloroform with methanol **84d** as an off-white solid (595 mg, 0.67 mmol, 97%).

**M.p.** = 241 °C

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**:  $\delta$  [ppm] = 7.48 (s, 6H, tript-*H*), 7.01 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 12H, Ar-*H*-3'), 6.74 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 12H, Ar-*H*-2'), 5.59 (s, 2H, bridgehead-*H*), 3.77 (s, 18H, OCH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**:  $\delta$  [ppm] = 158.3 ppm (ArC-OMe), 144.1 (tript-C), 137.3 (triptC-Ar), 134.3 (ArC-1'), 131.1 (ArC-3'), 126.1 (triptC-H), 113.5 (ArC-2'), 55.3 (O-CH<sub>3</sub>), 53.3 (bridgehead-C).

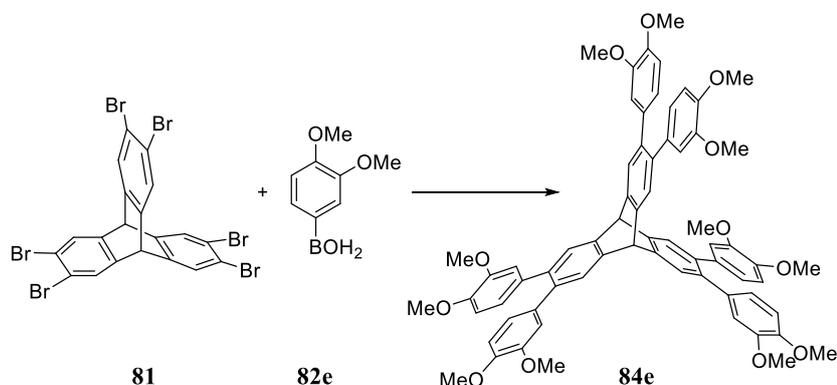
**FTIR (ATR)**:  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>] = 3012 (w), 2952 (w), 2932 (w), 2832 (w), 1607 (m), 1576 (w), 1513 (s), 1462 (s), 1440 (m), 1421 (w), 1391 (w), 1289 (m), 1244 (s), 1176 (s), 1107 (w), 1044 (m), 1026 (m), 905 (w), 850 (w), 828 (s), 812 (m), 789 (m), 779 (m), 763 (w), 734 (w), 685 (w).

**UV/Vis (DCM)**:  $\lambda_{\max}$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 260 (5.04), sh 290 (4.57).

**HRMS (MALDI+)**: [M]<sup>+</sup>:  $m/z$  calcd for C<sub>62</sub>H<sub>50</sub>O<sub>6</sub>: 890.36019; found: 890.35946.

**Elemental Analysis (%)**: calcd for C<sub>62</sub>H<sub>50</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O: C, 81.92, H, 5.77; found: C, 81.54, H, 5.72.

Crystals suitable for single crystal XRD analysis could be obtained from recrystallization in hot ethanol.<sup>[250b]</sup>



**2,3,6,7,12,13-Hexakis-((3',4'-dimethoxyphenyl)tritycene (84e)**: According to **GP1** hexabromotriptycene **81** (250 mg, 344  $\mu$ mol, 1.00 equiv.) and (3,4-dimethoxyphenyl)boronic acid **82e** (433

mg, 2.40 mmol, 6.93 equiv.) were given to a degassed mixture (5 mL; 1:1; V/V) of THF and potassium carbonate solution (1M). Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (37.8 mg, 41.2 μmol, 0.12 equiv.) and HP(*t*Bu)<sub>3</sub>BF<sub>4</sub> (29.9 mg, 103 μmol, 0.30 equiv.) were added and the mixture was heated for the given time. After standard workup procedure and precipitation from chloroform with methanol, **84e** could be obtained as a colorless powder (309 mg, 0.29 mmol, 84%).

**M.p.** = 197 °C

**<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 7.55 (s, 6H, tript-*H*), 6.74 (d, *J* = 8.3 Hz, 6H, Ar-*H*-5'), 6.71 (dd, *J* = 8.3, 1.6 Hz, 6H, Ar-*H*-6'), 6.56 (d, *J* = 1.6 Hz, 6H, Ar-*H*-2'), 5.65 (s, 2H, bridgehead-*H*), 3.84 (s, 18H, Ar-OCH<sub>3</sub>-4'), 3.57 (s, 18H, Ar-OCH<sub>3</sub>-3').

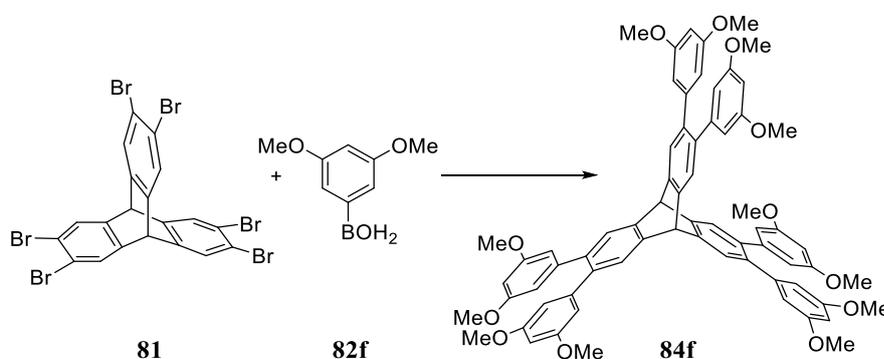
**<sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 148.3 (ArC-OMe), 147.8 (ArC-OMe), 144.1 (triptC), 137.5 (triptC-Ar), 134.4 (ArC-1'), 125.9 (triptC-H), 122.0 (ArC-6'), 113.6 (ArC-2'), 110.9 (ArC-5'), 56.0 (OCH<sub>3</sub>), 55.8 (OCH<sub>3</sub>), 53.3 (bridgehead-C).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>] = 2991 (w), 2934 (w), 2832 (w), 1605 (w), 1578 (w), 1558 (w), 1541 (w), 1513 (s), 1464 (s), 1407 (m), 1329 (w), 1242 (s), 1170 (s), 1138 (s), 1058 (w), 1026 (s), 975 (w), 883 (m), 856 (m), 809 (m), 791 (w), 765 (m), 734 (w), 665 (w), 610 (w).

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 265 (4.89), sh 286 (4.78).

**HRMS (MALDI+):** [M]<sup>+</sup>: *m/z* calcd for C<sub>68</sub>H<sub>62</sub>O<sub>12</sub>: 1070.42358; found 1070.42624.

**Elemental Analysis (%):** calcd for C<sub>68</sub>H<sub>62</sub>O<sub>12</sub>: C, 76.24, H, 5.83; found: C, 75.94, H, 5.65.



**2,3,6,7,12,13-Hexakis-(3',5'-dimethoxyphenyl)triptycene (84f):** According to **GP1**, hexabromotriptycene **81** (247 mg, 339 μmol, 1.00 equiv.) and (3,5-dimethoxyphenyl)boronic acid **82f** (556 mg, 3.09 mmol, 9.00 equiv.) were given to a degassed mixture (5 mL; 1:1; V/V) of THF and potassium carbonate solution (1M). Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (37.3 mg, 40.7 μmol, 0.12 equiv.) and HP(*t*Bu)<sub>3</sub>BF<sub>4</sub> (29.6 mg, 102 μmol, 0.30 equiv.) were added and the mixture was heated for the given time. After standard workup procedure, purification via flash column chromatography (silica gel; light petroleum ether/ethyl acetate; 2:1) and precipitation from chloroform with methanol, **84f** could be obtained as a colorless powder (327 mg, 0.31 mmol, 89%).

**M.p.** = 345 °C (under dec.)

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 7.55 (s, 6H, triptC-H), 6.30 (s, 18H, Ar-H-2',4'), 5.63 (s, 2H, bridgehead-H), 3.60 (s, 36H, Ar-OCH<sub>3</sub>-3',5').

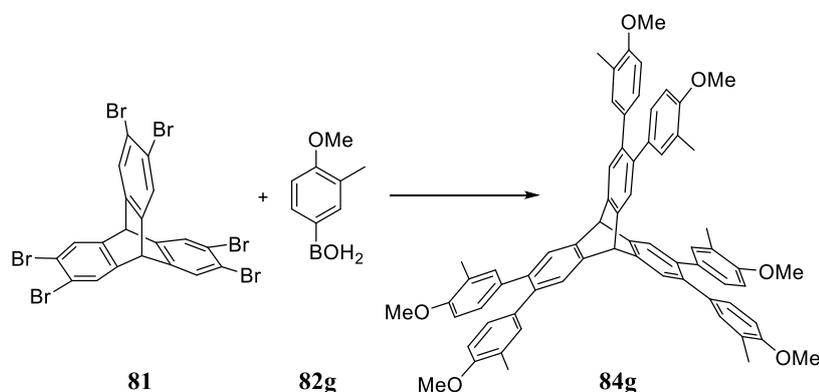
**<sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 160.3 (ArC-OMe), 144.3 (ArC-1'), 143.5 (tript-C), 137.8 (triptC-Ar), 125.8 (triptC-H), 108.0 (ArC-2'), 99.4 (ArC-4'), 55.4 (OCH<sub>3</sub>), 53.3 (bridgehead-C).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2997 (w), 2936 (w), 2834 (w), 1588 (s), 1454 (m), 1423 (m), 1391 (m), 1350 (w), 1319 (w), 1287 (w), 1250 (w), 1203 (s), 1150 (s), 1085 (w), 1060 (s), 1038 (m), 991 (w), 930 (w), 907 (w), 891 (w), 869 (w), 834 (m), 695 (m).

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda_{\max}$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 240 (5.06), sh 292 (4.43).

**HRMS (MALDI+):** [M]<sup>+</sup>:  $m/z$  calcd for C<sub>68</sub>H<sub>62</sub>O<sub>12</sub>: 1070.42358; found 1070.42113.

**Elemental Analysis (%):** calcd for C<sub>68</sub>H<sub>62</sub>O<sub>12</sub>: C, 76.24, H, 5.83; found: C, 76.32, H, 5.98.



**2,3,6,7,12,13-Hexa-(3'-methyl-4'-methoxyphenyl)tritycene (84g):** Analogous to **GP1**, hexabromotriptycene **81** (100 mg, 137  $\mu$ mol, 1.00 equiv.) and 4-methoxy-3-methylphenylboronic acid **82g** (266 mg, 1.07 mmol, 11.7 equiv.) were given to a degassed mixture (4 mL; 1:1; V/V) of THF and potassium carbonate solution (1M). Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (15.1 mg, 16.5  $\mu$ mol, 0.12 equiv.) and HP(*t*Bu)<sub>3</sub>BF<sub>4</sub> (12.0 mg, 41.2  $\mu$ mol, 0.30 equiv.) were added and the mixture was heated for 4 h. After standard workup procedure followed by precipitation from hot chloroform (8 mL) with hot methanol (35 mL), **84g** was obtained as a colorless solid (127 mg, 130  $\mu$ mol, 94%).

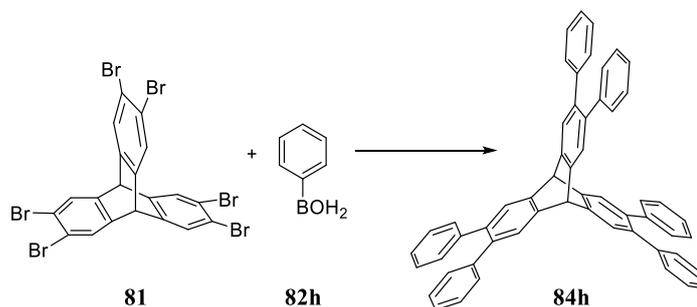
**M.p.** = 295 °C

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 7.45 (s, 6H, tript-H), 6.94 (d,  $J$  = 1.7 Hz, 6H, Ar-H-1'), 6.79 (dd,  $J$  = 8.4, 2.1 Hz, 6H, Ar-H-6'), 6.60 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 6H, Ar-H-5'), 5.54 (s, 2H, bridgehead-H), 3.78 (s, 18H, CH<sub>2</sub>), 2.12 (s, 18H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 156.4 (ArC-4'), 144.0 (tript-C), 137.3 (tript-C-Ar), 134.0 (ArC-1'), 132.3 (ArC-2'), 128.6 (ArC-6'), 126.1 (tript-CH), 125.9 (ArC-3'), 109.4 (ArC-5'), 55.4 (OCH<sub>3</sub>), 53.3 (bridgehead-C), 16.4 (CH<sub>3</sub>).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2991 (w), 2951 (w), 2833 (w), 1609 (w), 1504 (s), 1464 (s), 1445 (m), 1406 (w), 1379 (w), 1327 (w), 1296 (m), 1242 (s), 1173 (w), 1136 (s), 1063 (w), 1034 (m), 887 (m), 812 (m), 793 (w), 752 (w), 735 (w), 685 (w), 629 (w), 604 (w), 552 (w).

**HRMS (MALDI+):**  $[M]^+$ :  $m/z$  calcd for  $C_{68}H_{62}O_6$ : 974.4541; found: 974.4549.



**2,3,6,7,12,13-Hexaphenyltritycene (84h):** According to **GP1** hexabromotriptycene **81** (246 mg, 338  $\mu$ mol, 1.00 equiv.) and phenylboronic acid **82h** (371 mg, 3.09 mmol, 9.00 equiv.) were given to a degassed mixture (5 mL; 1:1; V/V) of THF and potassium carbonate solution (1M). Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (37.2 mg, 40.6  $\mu$ mol, 0.12 equiv.) and HP(*t*Bu)<sub>3</sub>BF<sub>4</sub> (29.4 mg, 101  $\mu$ mol, 0.30 equiv.) were added and the mixture was heated for the given time. After standard workup procedure **84h** was obtained as a colorless solid (227 mg, 0.32 mmol, 93%).

**M.p.** > 400 °C

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 7.55 (s, 6H, tript-*H*), 7.18-7.16 (m, 18H, 3',4',5'-*H*), 7.10-7.09 (m, 12H, 2',6'-*H*), 5.65 (s, 2H, bridgehead-*H*).

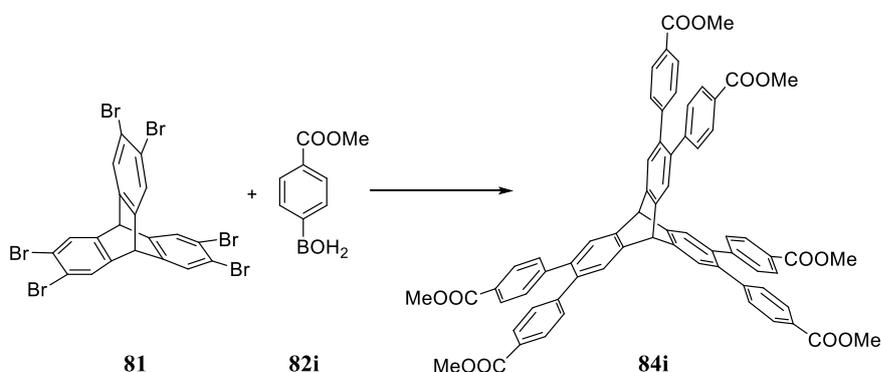
**<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 144.3 (tript-C), 141.6 (ArC-1'), 137.9 (triptC-Ar), 130.1 (ArC-2'), 128.0 (ArC-3'), 126.5 (tript-CH), 126.2 (ArC-4'), 53.3 (bridgehead-C).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>] = 3081 (w), 3059 (w), 3024 (w), 2946 (w), 1601 (w), 1495 (w), 1466 (m), 1444 (w), 1395 (w), 1262 (w), 1195 (w), 1075 (w), 1020 (w), 903 (w), 805 (w), 761 (m), 695 (s), 634 (w).

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda_{\max}$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 250 (4.99), sh 289 (4.35).

**HRMS (MALDI+):**  $[M]^+$ :  $m/z$  calcd for  $C_{56}H_{38}$ : 710.29680; found 710.29800.

**Elemental Analysis (%):** calcd for  $C_{56}H_{38} \cdot 1/2H_2O$ : C, 93.43, H, 5.46; found: C, 93.50, H, 5.52.



**2,3,6,7,12,13-Hexakis-(4'-methoxycarbonylphenyl)tritycene (84i):** According to **GP1**, hexabromotriptycene **81** (250 mg, 344  $\mu$ mol, 1.00 equiv.) and 4-(methoxycarbonyl)phenylboronic acid

**82i** (433 mg, 3.09 mmol, 7.00 equiv.) were given to a degassed mixture (10 mL; 1:1; V/V) of THF and potassium carbonate solution (1M). Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (37.8 mg, 41.3 μmol, 0.12 equiv.) and HP(*t*Bu)<sub>3</sub>BF<sub>4</sub> (30.0 mg, 103 μmol, 0.30 equiv.) were added and the mixture was heated for the given time. After standard workup procedure, **84** was obtained as an off-white solid (313 mg, 0.32 mmol, 86%).

**M.p.** = 268-269 °C

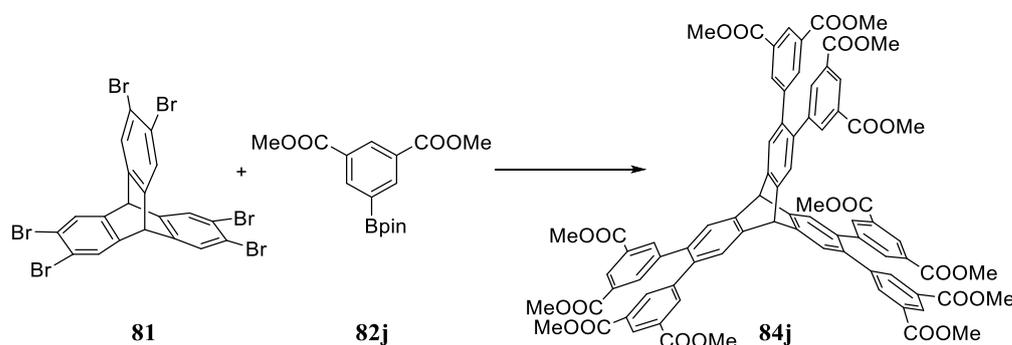
**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 7.86 (d, *J* = 8.3 Hz, 12H, Ar-*H*-3'), 7.59 (s, 6H, tript-*H*), 7.14 (d, *J* = 8.3 Hz, 12H, Ar-*H*-2'), 5.73 (s, 2H, bridgehead-*H*), 3.88 (s, 18H, OCH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 167.0 (COOMe), 145.7 (Ar-C-1), 144.6 (tript-C), 137.3 (tript-C-Ar), 130.0 (Ar-C-2,6), 129.5 (Ar-C-3,5), 128.6 (Ar-C-4-COOMe), 126.3 (tript-C-H), 53.2 (bridgehead-C), 52.3 (COOCH<sub>3</sub>).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>] = 2951 (w), 1718 (s), 1607 (m), 1462 (w), 1435 (m), 1396 (w), 1273 (s), 1182 (m), 1103 (s), 1016 (m), 964 (w), 945 (w), 905 (w), 860 (m), 824 (w), 773 (s), 731 (w), 708 (s), 654 (w), 635 (w), 573 (w), 555 (w), 538 (w).

**HRMS (MALDI<sup>+</sup>):** [M]<sup>+</sup>: *m/z* calcd for C<sub>68</sub>H<sub>50</sub>O<sub>12</sub>: 1058.3297; found: 1058.3292.

**Elemental Analysis (%):** calcd for C<sub>68</sub>H<sub>50</sub>O<sub>12</sub>·1.5H<sub>2</sub>O: C, 75.20, H, 4.92; found: C, 75.36, H, 5.04.



**2,3,6,7,12,13-Hexakis-(3',5'-di-(methoxycarbonylphenyl))tritycene (**84j**):** According to **GP1**, hexabromotriptycene **81** (97 mg, 0.13 mmol, 1.00 equiv.) and 3,5-Bis(methoxycarbonyl)benzeneboronic acid pinacol ester **82j** (300 mg, 0.94 mmol, 7.00 equiv.) were given to a degassed mixture (4 mL; 1:1; V/V) of THF and potassium carbonate solution (1M). Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (14.7 mg, 0.02 mmol, 0.12 equiv.) and HP(*t*Bu)<sub>3</sub>BF<sub>4</sub> (12 mg, 0.04 mmol, 0.30 equiv.) were added and the mixture was heated for the given time. After standard workup procedure followed by precipitation from hot chloroform with methanol, **84j** was obtained as a colorless solid (138 mg, 0.10 mmol, 73%).

**M.p.** = 225.5–227 °C

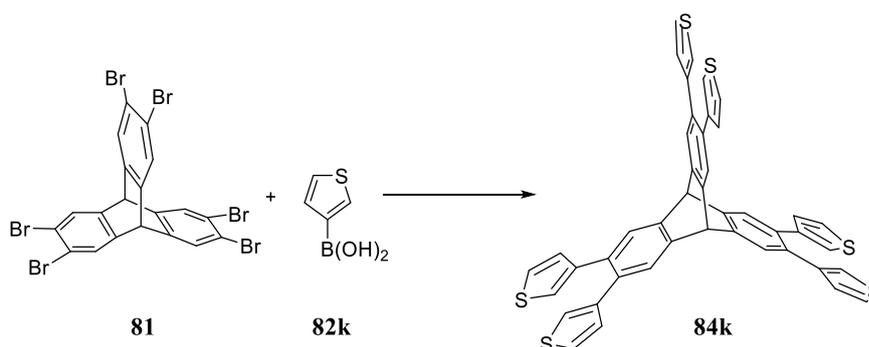
**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 8.50 (t, *J* = 1.5 Hz, 6H, Ar-*H*-4'), 7.97 (d, *J* = 1.5 Hz, 12H, Ar-*H*-2'), 7.62 (s, 6H, tript-*H*), 5.75 (s, 2H, bridgehead-*H*), 3.86 (s, 36H, COOCH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 166.0 (COOMe), 144.8 (tript-C), 141.5 (tript-C-Ar), 136.4 (Ar-C-1), 135.2 (Ar-C-2,6), 130.7 (Ar-C-3,5-COOMe), 129.3 (Ar-C-4), 126.4 (tript-C-H), 53.1 (bridgehead-C), 52.5 (COOCH<sub>3</sub>).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>] = 2953 (w), 1722 (s), 1601 (w), 1435 (m), 1346 (w), 1325 (w), 1296 (w), 1238 (s), 1134 (m), 1107 (m), 1080 (w), 999 (m), 968 (w), 905 (w), 876 (w), 852 (w), 797 (w), 754 (s), 721 (m), 679 (w), 557 (w), 538 (w).

**HRMS (MALDI+):**  $[\text{M}]^+$ :  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{80}\text{H}_{62}\text{O}_{24}$ : 1406.3626; found: 1406.3658.

**Elemental Analysis (%):** calcd for  $\text{C}_{80}\text{H}_{62}\text{O}_{24} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : C, 66.57, H, 4.61; found: C, 66.20, H, 4.84.



**2,3,6,7,12,13-Hexa-(thiophen-3-yl)tritycene (84k):** According to **GP1**, Hexabromotriptycene **81** (250 mg, 344  $\mu\text{mol}$ , 1.00 equiv.) and 3-thienylboronic acid **82k** (325 mg, 2.58 mmol, 7.50 equiv.) were given to a degassed mixture (5 mL; 1:1; V/V) of THF and potassium carbonate solution (1M).  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (37.8 mg, 41.3  $\mu\text{mol}$ , 0.12 equiv.) and  $\text{HP}(t\text{Bu})_3\text{BF}_4$  (30.0 mg, 103  $\mu\text{mol}$ , 0.30 equiv.) were added and the mixture was heated for the given time. After standard workup procedure **84k** was obtained as a colorless solid (241 mg, 0.32 mmol, 94%).

**M.p.** > 400°C

**$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 7.54 (s, 6H, triptycene-*H*), 7.14 (dd,  $J$  = 5.0, 3.0 Hz, 6H, thienyl-5-*H*), 7.00 (dd,  $J$  = 2.9, 1.2 Hz, 6H, thienyl-2-*H*), 6.71 (dd,  $J$  = 5.0, 1.2 Hz, 6H, thienyl-4-*H*), 5.57 ppm (s, 2H, bridgehead-*H*).

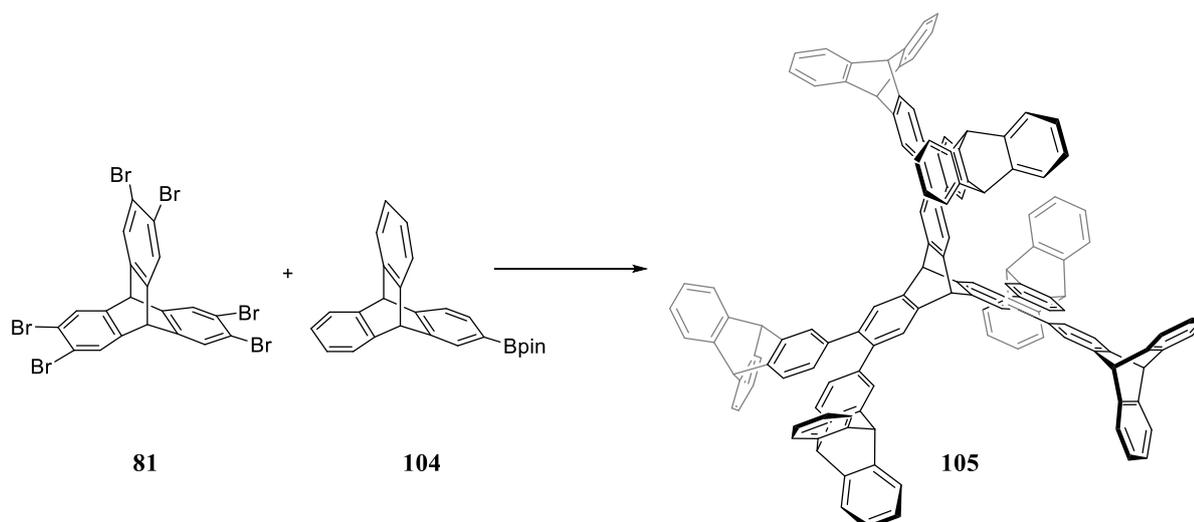
**$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 144.2 (tript-C), 142.1 (thienyl-3-C), 132.9 (tript-C-Ar), 129.1 (thienyl-4-C), 125.8 (tript-C-H), 124.7 (thienyl-5-C), 122.9 (thienyl-2-C), 53.2 ppm (bridgehead-C).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>] = 3099 (w), 2953 (w), 1466 (m), 1429 (w), 1366 (w), 1344 (w), 1183 (w), 1119 (w), 1081 (w), 1046 (w), 897 (m), 881 (w), 856 (m), 836 (m), 785 (s), 750 (m), 722 (w), 695 (w), 657 (s), 640 (w), 626 (w), 616 (w).

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 255 (5.01) sh 296 (4.35).

**HRMS (MALDI+):**  $[\text{M}]^+$ :  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{44}\text{H}_{26}\text{S}_6$ : 746.03533; found: 746.03592.

**Elemental Analysis (%):** calcd for  $\text{C}_{44}\text{H}_{26}\text{S}_6 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ : C, 70.18, H, 3.57; found: C, 70.18, H, 3.72.



**2,3,6,7,12,13-Hexakis-(triptycen-2'-yl)triptycene (105):** Analogue to **GP1** hexabromotriptycene **81** (110 mg, 0.15 mmol, 1.00 equiv.) and 2-triptycenyloboronic acid pinacol ester **104** (379 mg, 1.00 mmol, 6.60 equiv.) were given to a degassed mixture (5 mL; 1:1; V/V) of THF and potassium carbonate solution (1M). Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (21 mg, 0.02 mmol, 0.15 equiv.) and HP(*t*Bu)<sub>3</sub>BF<sub>4</sub> (16 mg, 0.05 mmol, 0.36 equiv.) were added and the mixture was heated for the given time. After standard workup procedure followed by precipitation from hot chloroform with methanol, **105** was obtained as a colorless powder (224 mg, 0.13 mmol, 84%).

**M.p.** > 400°C

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 7.35 (m, 12H, *H*-5',11'), 7.32 (s, 6H, tript-*H*), 7.17 (m, 12H, *H*-8',14'), 7.01 (m, 30H, *H*-1', *H*-6',7',12',13'), 6.92 (d, 6H, *H*-4'), 6.44 (d, 6H, *H*-3'), 5.40 (s, 2H, bridgehead-*H*-9,10), 5.29 (s, 6H, bridgehead-*H*-9'), 5.03 (s, 6H, bridgehead-*H*-10').

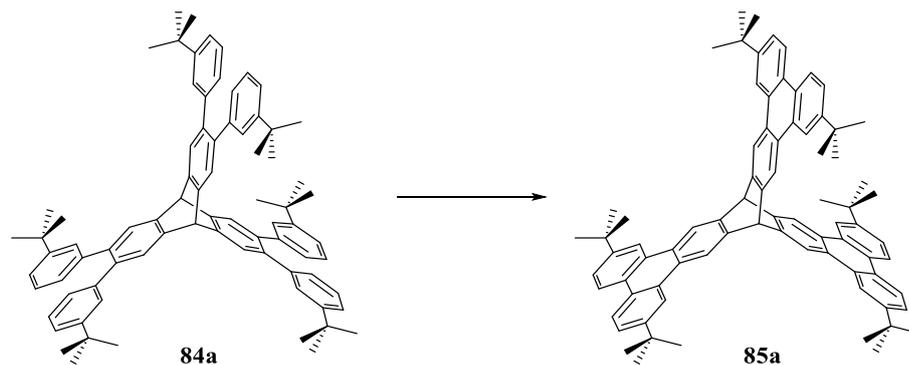
**<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 145.5 (*C*-8'a,10'a,10'b,14'a), 145.4 (*C*-8'a,10'a,10'b,14'a), 144.9 (*C*-9'a), 144.0 (triptC-4a,8a,9a,10a,10b,14a), 143.4 (*C*-4'a), 138.3 (*C*-2'), 137.6 (triptC-tript'), 126.9 (*C*-3'), 125.9 (triptC-*H*), 125.3 (*C*-1'), 125.1 (*C*-6',7',12',13'), 123.7 (*C*-8',14'), 123.5 (*C*-5',11'), 123.0 (*C*-4'), 54.1 (bridgehead-*C*-10'), 53.8 (bridgehead-*C*-9'), 53.2 (bridgehead-*C*-9,10).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>] = 3065 (w), 3038 (w), 3018 (w), 2955 (w), 1711 (w), 1456 (s), 1417 (w), 1387 (w), 1360 (w), 1313 (w), 1295 (w), 1283 (w), 1217 (w), 1187 (w), 1158 (w), 1119 (w), 1087 (w), 1022 (w), 934 (w), 922 (w), 901 (w), 881 (w), 860 (w), 828 (w), 795 (w), 783 (w), 738 (s), 708 (w), 669 (w), 661 (w), 630 (s), 624 (s).

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda_{\max}$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 267 (5.28), sh 292 (4.50).

**MS (MALDI+):** [M+H]<sup>+</sup>: *m/z* 1767.69.

**Elemental Analysis (%):** calcd for C<sub>140</sub>H<sub>86</sub>·H<sub>2</sub>O: C, 94.14, H, 4.97; found: C, 93.77, H, 5.10.



**10,21-((6',11'-Di-*tert*-butyl)triphenylen-2',3'-yl)-10,21-dihydro-(2,7,13,18-tetra-*tert*-butyl)tetrabenzo[*a,c,l,n*]pentacene (85a):** According to **GP2**, DDQ (26.2 mg, 115  $\mu\text{mol}$ , 3.5 equiv.) was added to a solution of **84a** (35 mg, 33  $\mu\text{mol}$ , 1.0 equiv.) in dichloromethane/methanesulfonic acid (9:1; V/V) and stirred 10 min at 0 °C. After quenching with saturated sodium bicarbonate solution and standard workup, the crude product was washed with *n*-hexane and *n*-pentane to obtain **85a** as a colorless solid (21.5 mg, 21  $\mu\text{mol}$ , 62%).

**M.p.** > 400 °C

**$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 8.93 (s, 6H, *H*-1',4',9,11,20,22), 8.70 (d, *J* = 1.5 Hz, 6H, *H*-5',12',1, 8,12,19), 8.50 (d, *J* = 8.7 Hz, 6H, *H*-8',9',4,5,15,16), 7.66 (dd, *J* = 8.6, 1.5 Hz, 6H, *H*-7',10',3,6,14,17), 6.55 (s, 2H, bridgehead-*H*), 1.54 (s, 54H, - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

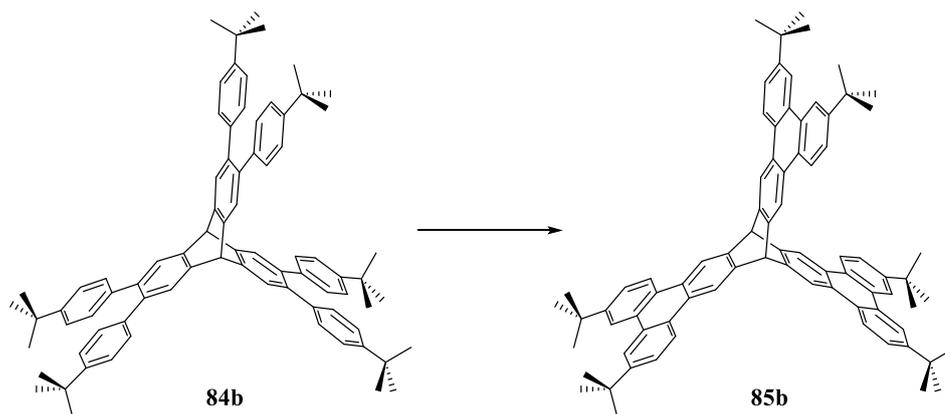
**$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 149.3 (*C*-6',10',2,7,13,18), 143.1 (*C*-2',3',9a,10a,20a,21a), 129.2 (*C*-4'b,12'a,8a,11b,19a,22b), 128.4 (*C*-4'a,12'b,8b,11a,19b,22a), 127.6 (*C*-8'a,8'b,4a,4b,15a,15b), 124.9 (*C*-7',10',3,6,14,17), 123.0 (*C*-8',9',4,5,15,16), 119.3 (*C*-5',12',1,8,12,19), 118.5 (*C*-1',4',9,11,20,22), 54.3 (bridgehead-*C*), 35.2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.7 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$  = 2953 (s), 2902 (m), 2867 (w), 1615 (w), 1493 (m), 1484 (m), 1460 (m), 1405 (m), 1362 (m), 1262 (s), 1203 (w), 1128 (w), 969 (w), 879 (m), 814 (s), 779 (w), 728 (m), 665 (w), 646 (w), 632 (m).

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 266 (5.31), 277 (5.22), 318 (4.65).

**MS (MALDI+):**  $[\text{M}+\text{H}]^+$ :  $m/z$  1041.63.

**Elemental Analysis (%):** calcd for  $\text{C}_{80}\text{H}_{80} \cdot \text{H}_2\text{O}$ : C, 90.69, H, 7.80; found: C, 90.55, H, 7.79.



**10,21-((7',10'-Di-*tert*-butyl)triphenylen-2',3'-yl)-10,21-dihydro-(3,6,14,17-tetra-*tert*-butyl)-tetrabenzo[a,c,l,n]pentacene (85b):** According to GP2, DDQ (26.2 mg, 115  $\mu\text{mol}$ , 3.5 equiv.) was added to a solution of **84b** (35 mg, 33  $\mu\text{mol}$ , 1.0 equiv.) in dichloromethane/methanesulfonic acid (9:1; V/V) and stirred 12 min at 0 °C. After quenching with saturated sodium bicarbonate solution and standard workup, the crude product was washed with *n*-hexane and *n*-pentane. After precipitation from hot chloroform/methanol, **85b** was obtained as a colorless powder (23 mg, 21  $\mu\text{mol}$ , 67%).

**M.p.** > 400 °C

**$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 8.80 (s, 6H, *H*-1',4',9,11,20,22), 8.62 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 6H, *H*-5',12',1,8,12,19), 8.60 (s, 6H, *H*-8',9',4,5,15,16), 7.70 (dd,  $J$  = 8.7, 2.0 Hz, 6H, *H*-6',10',2,7,13,18), 6.15 (s, 2H, bridgehead-*H*), 1.49 (s, 54H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

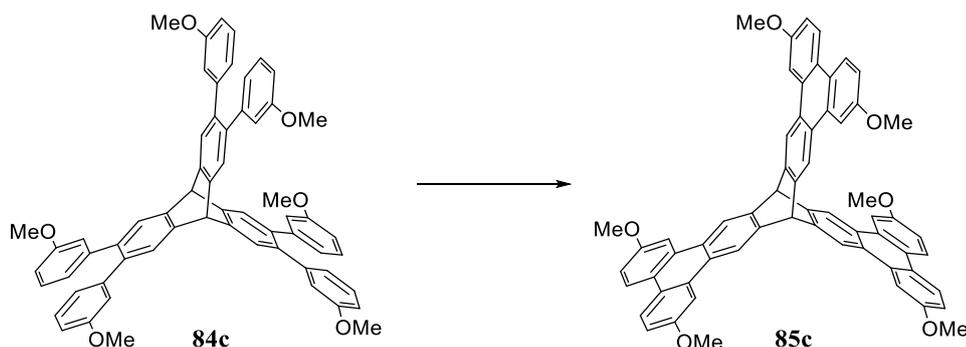
**$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 149.4 (*C*-7',10',3,6,14,17), 143.0 (*C*-2',3',9a,10a,20a,21a), 129.6 (*C*-8'a,8'b,4a,4b,15a,15b), 127.8 (*C*-4'b,12'a,8a,11b,19a,22b/4'a,12'b,8b,11a,19b,22a), 127.7 (*C*-4'b,12'a,8a,11b,19a,22b/4'a,12'b,8b,11a,19b,22a), 125.0 (*C*-6',10',2,7,13,18), 123.2 (*C*-5',12',1,8,12,19), 119.0 (*C*-8',9',4,5,15,16), 118.4 (*C*-1',4',9,11,20,22), 54.5 (bridgehead-*C*), 35.1 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2961 (s), 2904 (w), 2867 (w), 1741 (w), 1717 (w), 1615 (w), 1582 (w), 1542 (w), 1513 (w), 1470 (s), 1417 (m), 1401 (m), 1362 (m), 1305 (w), 1264 (s), 1217 (w), 1203 (w), 1174 (w), 1144 (w), 1111 (w), 1042 (w), 1022 (w), 946 (w), 934 (w), 922 (w), 909 (w), 879 (s), 852 (w), 840 (w), 812 (s), 787 (w), 742 (w), 720 (w), 699 (w), 683 (w), 669 (w), 646 (w), 634 (w), 606 (s).

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 268 (5.25), 279 (5.25), 339 (4.03), 355 (3.96).

**MS (MALDI+):**  $[\text{M}+\text{H}]^+$ :  $m/z$  1041.64.

**Elemental Analysis (%):** calcd for  $\text{C}_{80}\text{H}_{80} \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$ : C, 91.78, H, 7.76. Found: C, 91.64, H, 7.58.



**10,21-(6',11'-Dimethoxytriphenylen-2',3'-yl)-10,21-dihydro-(2,7,13,18-tetramethoxy)tetra-benzo[a,c,l,n]pentacene (85c):** To a solution of **84c** (29 mg, 33  $\mu\text{mol}$ , 1.0 equiv.) in dry dichloromethane (9 mL) and methanesulfonic acid (1 mL), DDQ (37 mg, 165  $\mu\text{mol}$ , 5.0 equiv.) was added and stirred 10 min at 0 °C. After quenching with saturated sodium bicarbonate solution and standard workup, the crude product was washed with *n*-hexane and *n*-pentane. Purification via flash column chromatography (silica gel; toluene/ethyl acetate; 1:1) gave **85c** as an off-white solid (15 mg, 17  $\mu\text{mol}$ , 51%).

**M.p.** > 400 °C

**$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):**  $\delta$  [ppm] = 8.71 (s, 6H, *H*-1',4',9,11,20,22), 8.38 (d, *J* = 8.8 Hz, 6H, *H*-8',9',4,5,15,16), 8.02 (d, *J* = 2.4 Hz, 6H, *H*-5',12',1,8,12,19), 7.19 (dd, *J* = 8.8, 2.5 Hz, 6H, *H*-7',10',3,6,14,17), 6.18 (s, 2H, bridgehead-*H*), 4.02 (s, 18H,  $\text{OCH}_3$ ).

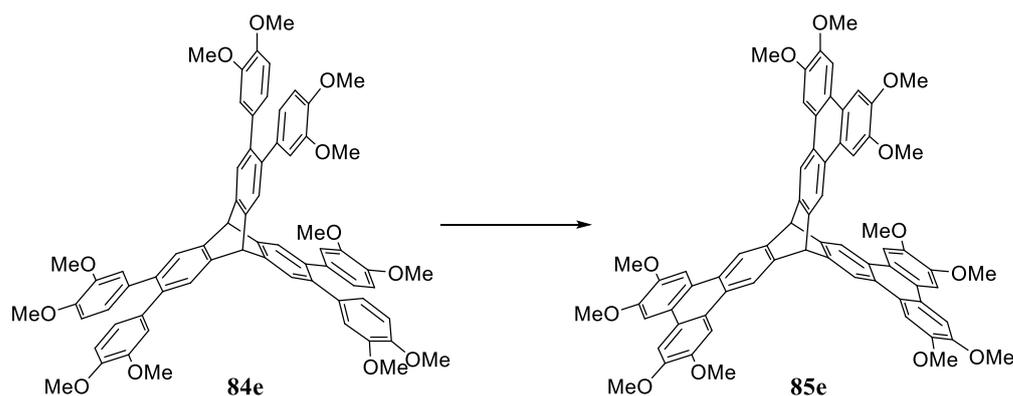
**$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):**  $\delta$  [ppm] = 158.2 (*C*-6',10',2,7,13,18), 143.2 (*C*-2',3',9a,10a,20a,21a), 130.0 (*C*-4'b,12'a,8a,11b,19a,22b), 128.0 (*C*-4'a,12'b,8b,11a,19b,22a), 124.6 (*C*-8',9',4,5,15,16), 124.0 (*C*-8'a,8'b,4a,4b,15a,15b), 118.7 (*C*-1',4',9,11,20,22), 115.8 (*C*-7',10',3,6,14,17), 106.0 (*C*-5',12',1,8,12,19), 55.8 ( $\text{OCH}_3$ ), 54.1 (bridgehead-*C*).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$  = 2959 (w), 2930 (w), 2832 (w), 1711 (w), 1613 (s), 1582 (w), 1495 (s), 1462 (m), 1452 (m), 1429 (m), 1413 (s), 1299 (w), 1270 (m), 1234 (s), 1205 (m), 1174 (m), 1148 (w), 1111 (m), 1101 (m), 1046 (s), 999 (w), 973 (w), 881 (m), 850 (m), 836 (m), 801 (s), 781 (m), 716 (w), 683 (w), 622 (w).

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 272 (4.63), 321 (4.04), 348 (3.37), 367 (3.34);

**HRMS (MALDI+):**  $[\text{M}]^+$ :  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{62}\text{H}_{44}\text{O}_6$ : 884.31379; found: 884.31526.

**Elemental Analysis (%):** calcd for  $\text{C}_{62}\text{H}_{44}\text{O}_6 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ : C, 80.07, H, 5.31; found: C, 79.80, H, 5.18.



**10,21-(6',7',10',11'-Tetramethoxytriphenylen-2',3'-yl)-10,21-dihydro-(2,3,6,7,13,14,17,18-octamethoxy)tetrabenzo[*a,c,l,n*]pentacene (85e):** To a solution of **84e** (106 mg, 99  $\mu\text{mol}$ , 1.0 equiv.) in dry dichloromethane (30 mL) and methanesulfonic acid (3 mL), DDQ (74 mg, 327  $\mu\text{mol}$ , 3.3 equiv.) was added and stirred 10 min at 0 °C. After quenching with saturated sodium bicarbonate solution and standard workup, the crude product was triturated with methanol and *n*-pentane. The crude product was further purified by recrystallization from hot chloroform and **85e** was obtained as colorless crystalline solid (51 mg, 48  $\mu\text{mol}$ , 48%).

**M.p.** > 400 °C

**$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):**  $\delta$  [ppm] = 8.67 (s, 6H, *H*-1',4',9,11,20,22), 8.01 (s, 6H, *H*-8',9',4,5,15,16), 7.73 (s, 6H, *H*-5',12',1,8,12,19), 6.27 (s, 2H, bridgehead-*H*), 4.15 (s, 18H,  $\text{OCH}_3$ -7',10',3,6,14,17), 4.06 (s, 18H,  $\text{OCH}_3$ -6',11',2,7,13,18).

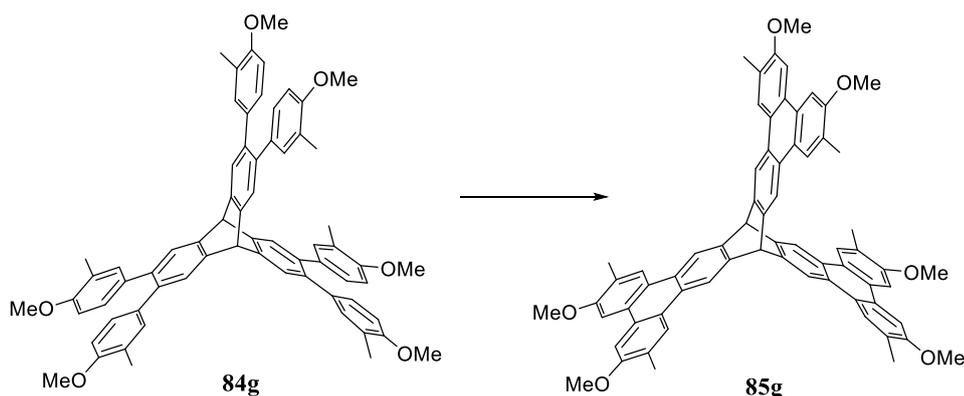
**$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):**  $\delta$  [ppm] = 150.0 (*C*-7',10',3,6,14,17), 149.6 (*C*-6',11',2,7,13,18), 142.4 (*C*-2',3',9a,10a,20a,21a), 126.9 (*C*-4'a,12'b,8b,11a,19b,22a), 124.4 (*C*-8'a,8'b,4a,4b,15a,15b), 123.9 (*C*-4'b,12'a,8a,11b,19a,22b), 117.7 (*C*-1',4',9,11,20,22), 106.7 (*C*-8',9',4,5,15,16), 106.1 (*C*-5',12',1,8,12,19), 56.7 ( $\text{OCH}_3$ ), 56.5 ( $\text{OCH}_3$ ), 54.3 (bridgehead-*C*).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2993 (w), 2932 (w), 2826 (w), 1739 (w), 1713 (w), 1617 (m), 1509 (s), 1493 (m), 1462 (m), 1448 (m), 1415 (s), 1382 (w), 1333 (w), 1258 (s), 1211 (s), 1197 (s), 1170 (m), 1148 (s), 1036 (s), 975 (w), 956 (w), 899 (w), 875 (w), 838 (s), 816 (m), 789 (w), 765 (m), 722 (w), 683 (w), 618 (s).

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 283 (5.30), 314 (4.95), 327 (4.94), sh 347 (4.22).

**HRMS (MALDI+):**  $[M]^+$   $m/z$  calcd for  $\text{C}_{68}\text{H}_{56}\text{O}_{12}$ : 1064.37663; found: 1064.37334.

**Elemental Analysis (%):** calcd for  $\text{C}_{68}\text{H}_{56}\text{O}_{12} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ : C, 74.78, H, 5.45; found: C, 74.85, H, 5.51.



**10,21-(6',11'-Dimethyl-7',10'-dimethoxytriphenylen-2',3'-yl)-10,21-dihydro-(2,7,13,18-tetramethyl-3,6,14,17-tetramethoxy)tetrabenzo[a,c,l,n]pentacene (85g):** Analogous to **GP2**, DDQ (30.7 mg, 135  $\mu\text{mol}$ , 4.50 equiv.) was added to a solution of **84g** (29.7 mg, 30.0  $\mu\text{mol}$ , 1.00 equiv.) in dichloromethane (9 mL) and methanesulfonic acid (1 mL), and stirred 15 min at 0 °C. After quenching and standard workup, the crude product was washed with methanol and *n*-pentane. It was further purified by flash column chromatography on silica gel (chloroform/*n*-hexanes 2:1) and precipitation via dropwise addition of a concentrated solution of **85g** in chloroform (4 mL) in *n*-hexane (10 mL). **85g** was then obtained as an off-white solid (24.1 mg, 24.9  $\mu\text{mol}$ , 82%).

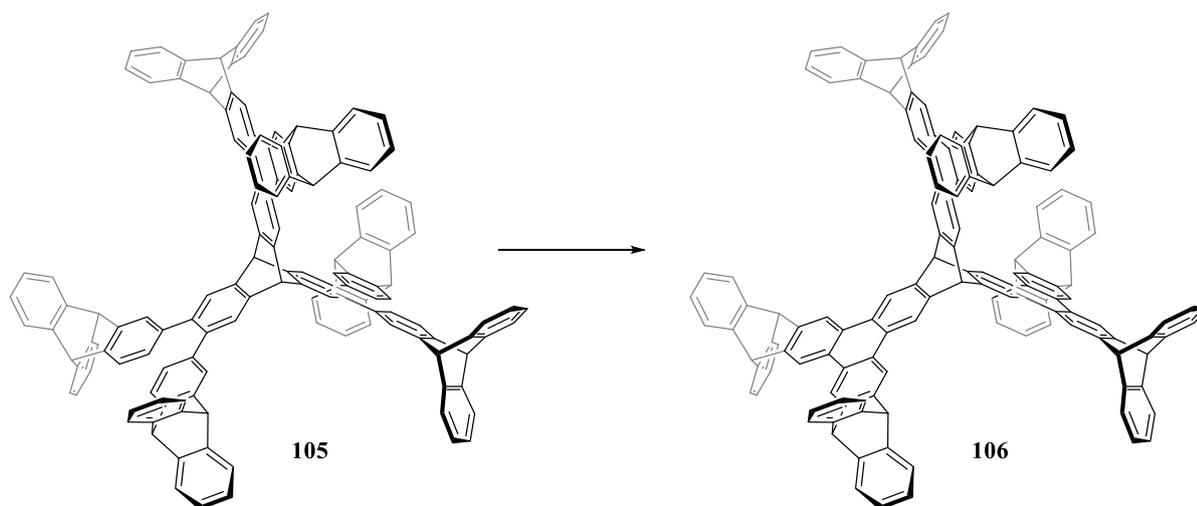
**M.p.** > 400 °C

**$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 8.73 (s, 6H, *CH*-1',4',9,11,20,22), 8.43 (s, 6H, *CH*-5',12',1,8,12,19), 7.74 (s, 6H, *CH*-8',9',4,5,15,16), 6.10 (s, 2H, bridgehead-*H*), 4.03 (s, 18H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.48 (s, 18H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 157.2 (*C*-7',10',3,6,14,17- $\text{OCH}_3$ ), 142.4 (*C*-2',3',9a,10a,20a,21a), 129.1 (*C*-8'a,8'b,4a,4b,15a,15b), 127.2 (*C*-6',11',2,7,13,18- $\text{CH}_3$ ), 126.8 (*C*-4'a,12'b,8b,11a,19b,22a), 125.5 (*C*-5',12',1,8,12,19-*H*), 123.7 (*C*-4'b,12'a,8a,11b,19a,22b), 117.9 (*C*-1',4',9,11,20,22-*H*), 102.3 (*C*-8',9',4,5,15,16-*H*), 55.5 ( $\text{OCH}_3$ ), 54.5 (bridgehead-*C*), 17.0 ( $\text{CH}_3$ ).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2993 (w), 2949 (w), 2920 (w), 2855 (w), 1620 (m), 1531 (m), 1502 (m), 1464 (s), 1408 (s), 1373 (m), 1331 (w), 1250 (s), 1219 (w), 1192 (m), 1142 (s), 1045 (s), 1011 (w), 868 (m), 831 (m), 814 (m), 762 (w), 723 (w), 640 (w), 615 (m).

**HRMS (MALDI-TOF+):**  $[\text{M}]^+$ :  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{68}\text{H}_{56}\text{O}_6$ : 968.4071; found: 968.409.



**10,21-[6',7',10',11'-Di(9'',10''-dihydroanthracen-9'',10''-yl)triphenylen-2',3'-yl]-10,21-dihydro-(2,3,6,7,13,14,17,18-tetra(9'',10''-dihydroanthracen-9'',10''-yl)tetrabenz[o,c,l,n]-pentacene (106):** To a solution of **105** (30 mg, 17  $\mu\text{mol}$ , 1.0 equiv.) in dry dichloromethane (9 mL) and methanesulfonic acid (1 mL), DDQ (13.5 mg, 59  $\mu\text{mol}$ , 3.5 equiv.) was added and stirred 15 min at 0 °C. After quenching with saturated sodium bicarbonate solution and standard workup, the crude product was washed with *n*-hexane and *n*-pentane yielding **106** as a colorless solid (22 mg, 13  $\mu\text{mol}$ , 74%).

**M.p.** > 400 °C

**$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 8.69 (s, 6H, *H*-1',4',9,11,20,22), 8.58 (s, 6H, *H*-5',12',1,8,12,19), 8.50 (s, 6H, *H*-8',9',4,5,15,16), 7.47 – 7.42 (m, 24H, *H*-1'',4'',5'',8''), 7.03 – 6.98 (m, 24H, *H*-2'',3'',6'',7''*H*), 6.04 (s, 2H, core bridgehead-*H*-10,21), 5.62 (s, 6H, bridgehead-*H*-9''), 5.59 (s, 6H, bridgehead-*H*-10'').

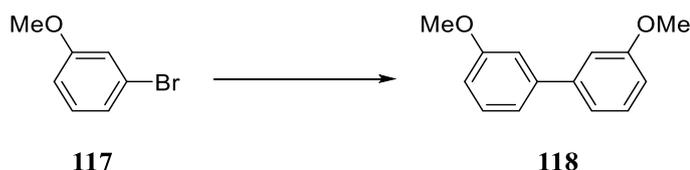
**$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 145.1 (*C*-4''a,8''a,9''a,10''a), 143.2 (*C*-6',11',2,7,13,18/7',10',3,6,14,17), 143.2 (*C*-6',11',2,7,13,18/7',10',3,6,14,17), 142.6 (*C*-2',3',9a,10a,20a,21a), 127.8 (*C*-4'a,12'b,8b,11a,19b,22a), 127.5 (*C*-4'b,12'a,8a,11b,19a,22b/8'a,8'b,4a,4b,15a,15b), 127.4 (*C*-4'b,12'a,8a,11b,19a,22b/8'a,8'b,4a,4b,15a,15b), 125.5 (*C*-2'',3'',6'',7''), 123.9 (*C*-1'',4'',5'',8''), 118.2 (*C*-1',4',9,11,20,22), 118.0 (*C*-5',12',1,8,12,19), 118.0 (*C*-8',9',4,5,15,16), 54.4 (core bridgehead *C*-10,21), 54.4 (bridgehead *C*-9''), 54.3 (bridgehead *C*-10'').

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3067 (w), 3040 (w), 3020 (w), 2953 (w), 2924 (w), 1737 (w), 1711 (w), 1680 (w), 1588 (w), 1472 (w), 1458 (m), 1423 (m), 1376 (w), 1338 (w), 1295 (w), 1260 (w), 1203 (w), 1189 (w), 1164 (w), 1156 (w), 1093 (w), 1024 (w), 1001 (w), 973 (w), 934 (w), 920 (w), 881 (m), 797 (w), 740 (s), 689 (w), 669 (w), 634 (m), 626 (s).

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 282 (5.29), 312 (4.99), 323 (4.96), sh 345 (4.40).

**MS (MALDI+):**  $[\text{M}+\text{H}]^+$ :  $m/z$  1761.64.

**Elemental Analysis (%):** calcd for  $\text{C}_{140}\text{H}_{80} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : C, 93.51, H, 4.71; found: C, 93.48, H, 4.70.

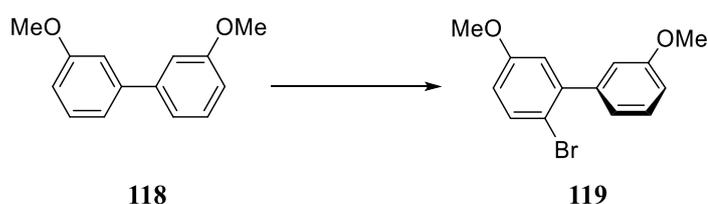


**3,3'-dimethoxy-1,1'-biphenyl (118):** Magnesium filings (2.23 g, 91.6 mmol, 1.05 equiv.) were stirred under argon atmosphere in anhydrous diethyl ether (10 mL) and 1 mL out of total 11 mL 3-bromoanisole **117** (87.2 mmol, 1.00 equiv.) was added. The remaining bromoanisole was diluted in dry diethyl ether (40 mL) and added over a period of 1 h to the mildly refluxing reaction mixture. The mixture was then heated for 90 min and, after cooling to room temperature, transferred to a dry ice cooled suspension of  $\text{CuCl}_2$  (5.86 g, 43.6 mmol, 0.50 equiv.) in diethyl ether (50 mL). After stirring the mixture at room temperature overnight, hydrochloric acid (200 mL, 4 M) was added until all copper was dissolved, the organic phase was separated, and the aqueous phase was extracted with diethyl ether (2×100 mL). The combined organic phase was washed with saturated sodium bicarbonate solution, water and brine, dried over magnesium sulfate and removed from the solvent in vacuum to give the crude product as brown oil (11.11 g). After distillation of residual anisole, the product was purified via flash column chromatography (silica gel; light petroleum ether/ethyl acetate 20:1) to give **118** as a colorless oil (3.44 g, 16.1 mmol, 37%).

**$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 7.35 (t,  $J = 7.9$  Hz, 2H), 7.21–7.16 (m, 2H), 7.15–7.08 (m, 2H), 6.90 (ddd,  $J = 8.2, 2.6, 0.9$  Hz, 2H), 3.87 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ).

**MS (EI+):**  $[\text{M}]^+$ : 214.1 (100),  $[\text{M}-\text{CH}_3\text{O}]^+$ : 184.1,  $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{CH}_3\text{O}]^+$ : 171.1,  $[\text{M}-2\text{CH}_3\text{O}]^+$ : 154.1.

Analytical data are in accordance to those reported before.<sup>[402]</sup>

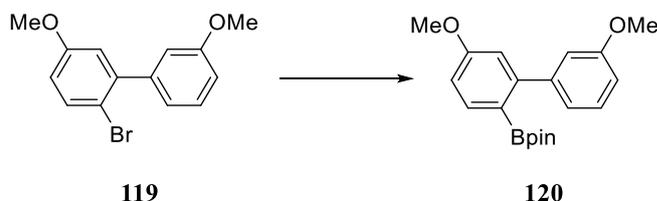


**2-bromo-3',5-dimethoxy-1,1'-biphenyl (119):** A solution of NBS (2.01 g, 11.3 mmol, 1.01 equiv.) in dry acetonitrile (26 mL) was added within 1 h at  $-10$  °C to a solution of **118** (2.40 g, 11.2 mmol, 1.00 equiv.) in an equal amount of dry acetonitrile. The mixture was stirred at  $0$  °C for another 4 h and allowed to warm to room temperature overnight. After addition of water (25 mL) and stirring for 20 min, the mixture was concentrated under reduced pressure to a total volume of 10 mL and extracted with DCM (3×50 mL). The combined organic phase was washed with sodium bisulfite solution (1M), water and brine, dried over magnesium sulfate and the solvent was removed under reduced pressure. Purification via column chromatography (silica gel; light petroleum ether/dichloromethane; 8:1) gave **119** as a colorless residue (2.32 g, 7.90 mmol, 71%).

**M.p.** = 65-66 °C [Lit.: 64-66 °C]

**<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 7.53 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 1H), 7.34 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 1H), 6.99 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 1H), 6.97–6.91 (m, 2H), 6.88 (d,  $J$  = 3.1 Hz, 1H), 6.78 (dd,  $J$  = 8.8, 3.1 Hz, 1H), 3.85 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.81 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>).

Analytical data are in accordance to those previously reported.<sup>[252]</sup>



**2-(3',5-Dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-2-yl)boronic acid pinacol ester (120):** 2-bromo-3',5-dimethoxy-1,1'-biphenyl **119** (2.29 g, 7.80 mmol, 1.00 equiv.) was dissolved under argon atmosphere in dry THF (25 mL) and *n*-butyllithium (1.6 M in hexanes, 5.61 mL, 8.97 mmol, 1.15 equiv.) was added dropwise at -78 °C. The mixture was stirred at -78 °C for 2 h and isopropoxyboronic acid pinacol ester (1.99 mL, 9.75 mmol, 1.25 equiv.) was added within 2 min. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature overnight until it was poured in saturated ammonium chloride solution (50 mL) and stirred for another 20 min. After phase separation and extraction with ethyl acetate (3×30 mL), the solution was washed with water (50 mL) and brine (50 mL), dried over anhydrous magnesium sulfate and the solvent was removed under reduced pressure. The crude oil was purified via flash column chromatography (silica gel; light petroleum ether/ethyl acetate; 15:1) and **120** was obtained as a colorless oil (1.79 g, 5.25 mmol, 67%).

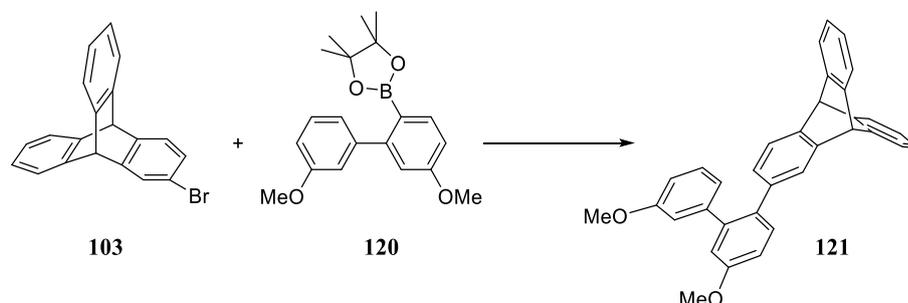
**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 7.71 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 1H, biphenyl-*H*), 7.30 (t,  $J$  = 7.8 Hz, 1H, biphenyl-*H*), 7.01–6.87 (m, 5H, biphenyl-*H*), 3.86 (s, 3H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 3.85 (s, 3H, Ar'-OCH<sub>3</sub>), 1.19 (s, 12H, CCH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 161.8 (Ar-C-5-OCH<sub>3</sub>), 159.8 (Ar-C-3'-OCH<sub>3</sub>), 150.2 (Ar-C-1), 145.1 (Ar-C-1'), 137.3 (Ar-C-6'-H), 129.3 (Ar-C-5'-H), 122.3 (Ar-C-H), 115.5 (Ar-C-2-B), 115.4 (Ar-C-H), 113.0 (Ar-C-H), 112.5 (Ar-C-H), 84.0 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 55.8 (OCH<sub>3</sub>), 55.7 (OCH<sub>3</sub>), 25.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2976 (w), 2937 (w), 2835 (w), 1595 (s), 1560 (m), 1483 (w), 1462 (m), 1435 (w), 1408 (w), 1373 (m), 1344 (s), 1308 (s), 1269 (s), 1225 (s), 1205 (m), 1167 (m), 1142 (s), 1090 (m), 1030 (s), 997 (w), 962 (w), 916 (w), 856 (s), 820 (m), 783 (m), 750 (w), 702 (m), 667 (m), 627 (w), 582 (w), 534 (w).

**HRMS (ESI+):**  $[M+H]^+$ :  $m/z$  calcd for  $C_{20}H_{26}BO_4$ : 341.1919, found: 341.1918;  $[M+Na]^+$ : calcd for  $C_{20}H_{25}BNaO_4$ : 363.1738; found: 363.1737;  $[M+K]^+$ : calcd for  $C_{20}H_{25}BKO_4$ : 379.1477; found: 379.1476.

**Elemental Analysis (%):** calcd for  $C_{20}H_{25}BO_4$ : C, 70.61, H, 7.41; found: C, 70.08, H, 7.57.



**2-(3',5'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-2-yl)triptycene (121):** Analogous to **GP1**, 2-bromotriptycene **103** (110 mg, 0.33  $\mu$ mol, 1.00 equiv.) and 2-(3',5'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-2-yl)boronic acid pinacol ester **120** (136 mg, 0.40 mmol, 1.21 equiv.) were given to a degassed mixture (2 mL; 1:1; V/V) of THF and potassium carbonate solution (1M).  $Pd_2dba_3$  (12.0 mg, 0.01 mmol, 0.04 equiv.) and  $HP(tBu)_3BF_4$  (10 mg, 0.03 mmol, 0.10 equiv.) were added and the mixture was heated for the given time. After standard workup procedure followed by precipitation from hot chloroform with ten times the volume of methanol, **121** was obtained as a colorless solid (83.5 mg, 0.18 mmol, 54%).

**M.p.** = 185 °C

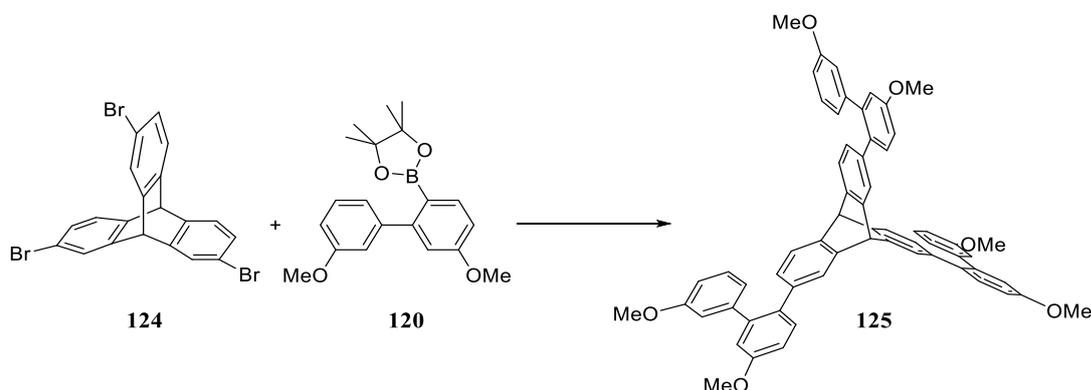
**$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 7.36 (dd,  $J$  = 5.5, 3.0 Hz, 2H, Tript-CH), 7.32–7.27 (m, 3H, Tript-CH, Tript-CH-3), 7.19 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 1H, Tript-CH-4), 7.14 (d,  $J$  = 1.5 Hz, 1H, Tript-CH-1), 7.10 (t,  $J$  = 7.9 Hz, 1H, biph) 7.02–6.96 (m, 5H, biph), 6.92 (dd,  $J$  = 8.5, 2.7 Hz, 1H, biph), 6.83 (dd,  $J$  = 6.5, 1.1 Hz, 1H, biph), 6.70 – 6.64 (m, 2H, biph), 6.29–6.25 (m, 1H, biph), 5.36 (s, 1H, bridgehead-H), 5.26 (s, 1H, bridgehead-H), 3.86 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 2.84 (s, 3H,  $OCH_3$ ).

**$^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 159.0 (Ar- $C(OCH_3)$ ), 158.8 (Ar- $C(OCH_3)$ ), 145.4 (Tript-C-8a,9b/10a,10b), 145.4 (Tript-C-8a,9b/10a,10b), 145.3 (Tript-C-9a), 143.5 (Tript-C-4a), 142.6 (biph-C-1'), 141.7 (biph-C-1), 138.4 (tript-C-2), 133.3 (biph-C-2), 131.6 (biph-CH), 129.1 (biph-CH), 126.8 (biph-CH), 125.5 (Tript-CH), 125.3 (biph-CH), 125.3, 123.7 (Tript-CH), 123.6 (Tript-CH), 123.2 (Tript-CH), 121.9 (biph-CH), 115.6 (biph-CH), 114.8 (biph-CH), 114.1 (biph-CH), 113.2 (biph-CH), 55.6 (bridgehead-C), 54.5 (bridgehead-C), 54.2 ( $OCH_3$ ), 53.9 ( $OCH_3$ ).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}[cm^{-1}]$  = 3007 (w), 2959 (w), 2937 (w), 2910 (w), 2835 (w), 1601 (s), 1574 (m), 1508 (w), 1483 (m), 1458 (s), 1412 (m), 1323 (m), 1302 (m), 1285 (m), 1252 (m), 1227 (s), 1202 (s), 1167 (s), 1121 (w), 1086 (w), 1049 (s), 1032 (s), 945 (w), 922 (w), 910 (w), 883 (m), 868 (m), 852 (m), 824 (m), 804 (m), 779 (s), 741 (s), 698 (s), 660 (m), 638 (m), 621 (s), 581 (w), 555 (m), 536 (w).

**HRMS (MALDI+):**  $[M]^+$ :  $m/z$  calcd for  $C_{34}H_{26}O_2$ : 466.19273; found 466.19338.

**Elemental Analysis (%)**: calcd for  $C_{34}H_{26}O_2 \cdot 0.2H_2O$ : C, 86.85, H, 5.66; found: C, 86.64, H, 5.64.



**2,6,12-Tris-(3',5'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-2-yl)triptycene (125)**: Analogous to **GP1**, 2,6,12-tribromotriptycene **124** (108 mg, 0.22  $\mu$ mol, 1.00 equiv.) and 2-(3',5'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-2-yl)boronic acid pinacol ester **120** (246 mg, 0.72  $\mu$ mol, 3.29 equiv.) were given to a degassed mixture (2 mL; 1:1; V/V) of THF and potassium carbonate solution (1M).  $Pd_2dba_3$  (12.0 mg, 0.01 mmol, 0.04 equiv.) and  $HP(tBu)_3BF_4$  (10 mg, 0.03 mmol, 0.10 equiv.) were added and the mixture was heated for the given time. After standard workup procedure followed by precipitation from hot chloroform (5 mL) with methanol (15 mL), **125** was obtained as a colorless solid (139 mg, 0.16 mmol, 71%).

**M.p.** = 141–142 °C

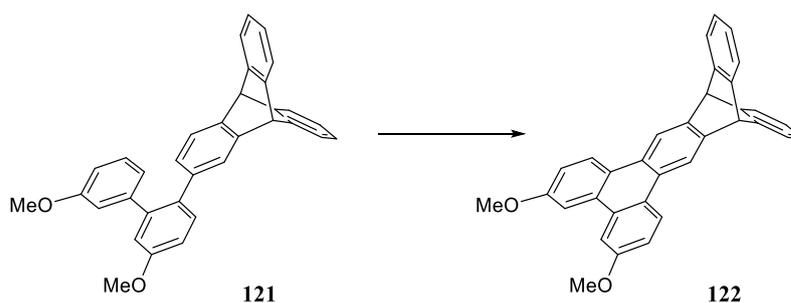
**$^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ )**:  $\delta$  [ppm] = 7.31 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 3H, biph- $H$ -3), 7.13 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 3H, tript- $H$ -4,5,14), 7.09 (t,  $J$  = 7.9 Hz, 3H, biph- $H$ -3'), 7.05 (s, 3H, tript- $H$ -1,8,11), 6.98 (d,  $J$  = 1.8 Hz, 3H, biph- $H$ -6), 6.97 – 6.92 (m, 3H, biph- $H$ -4), 6.79 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 3H, biph- $H$ -2'), 6.72 – 6.66 (m, 6H, tript- $H$ -3,6,13/biph- $H$ -4'), 6.41 (s, 3H, biph- $H$ -6'), 5.22 (s, 1H, bridgehead- $H$ -10), 4.97 (s, 1H, bridgehead- $H$ -9), 3.87 (s, 9H,  $OCH_3$ ), 3.02 (s, 9H,  $OCH_3$ ).

**$^{13}C$  NMR (151 MHz,  $CDCl_3$ )**:  $\delta$  [ppm] = 159.2 (Ar- $C(OCH_3)$ ), 159.1 (Ar- $C(OCH_3)$ ), 145.4 (tript- $C$ -8a,9a,9b), 143.5 (tript- $C$ -4a,4b,14a), 142.8 (biph- $C$ -1'), 141.8 (biph- $C$ -1), 138.5 (tript- $C$ -2,7,12), 133.5 (biph- $C$ -2), 131.7 (biph- $C$ -3), 129.1 (biph- $C$ -3'), 126.8 (tript- $C$ -3,6,13), 125.2 (tript- $C$ -1,8,11), 122.9 (tript- $C$ -4,5,14), 122.2 (biph- $C$ -2'), 115.9 (biph- $C$ -6), 115.3 (biph- $C$ -6'), 113.8 (biph- $C$ -4'), 113.4 (biph- $C$ -4), 55.6 ( $OCH_3$ ), 54.8 ( $OCH_3$ ), 54.3 (bridgehead- $C$ -9), 53.3 (bridgehead- $C$ -10).

**FTIR (ATR)**:  $\tilde{\nu}$ [ $cm^{-1}$ ] = 2997 (w), 2953 (w), 2833 (w), 1599 (s), 1580 (m), 1506 (w), 1462 (s), 1400 (w), 1319 (w), 1285 (m), 1252 (m), 1225 (s), 1202 (m), 1173 (m), 1086 (w), 1047 (m), 1028 (s), 997 (w), 924 (w), 854 (m), 810 (m), 785 (s), 748 (w), 702 (s), 665 (w), 644 (w), 611 (w), 581 (w), 548 (m).

**HRMS (MALDI+)**:  $[M]^+$ :  $m/z$  calcd for  $C_{62}H_{50}O_6$ : 890.36019; found 890.36203.

**Elemental Analysis (%)**: calcd for  $C_{62}H_{50}O_6 \cdot 0.5H_2O$ : C, 82.73, H, 5.71; found: C, 82.47, H, 5.76.



**3,6-dimethoxy-10,15-dihydro-10,15-[1,2]benzenodibenzo[a,c]tetracene (122):** Analogous to **GP4**, **121** (19.4 mg, 41.6  $\mu\text{mol}$ , 1.00 equiv.) was dissolved in dichloromethane (9 mL) and methanesulfonic acid (1 mL) was added dropwise at 0 °C. After stirring for 5 min, DDQ (14.2 mg, 62.4  $\mu\text{mol}$ , 1.50 equiv.) was added in one portion and the mixture was stirred 15 min at 0 °C. The reaction was quenched by pouring the green solution in saturated sodium bisulfite solution (50 mL) and dichloromethane (50 mL) under vigorous stirring for 1 h. After phase separation, the organic extract was washed with water (50 mL) and brine (50 mL), dried over anhydrous magnesium sulfate and the solvent was removed under reduced pressure. After purification via flash column chromatography (silica gel; chloroform/*n*-hexanes; 2:1), **122** could be obtained as a colorless solid (17.8 mg, 38.3  $\mu\text{mol}$ , 92%).

**M.p.** = 276 °C (under dec.)

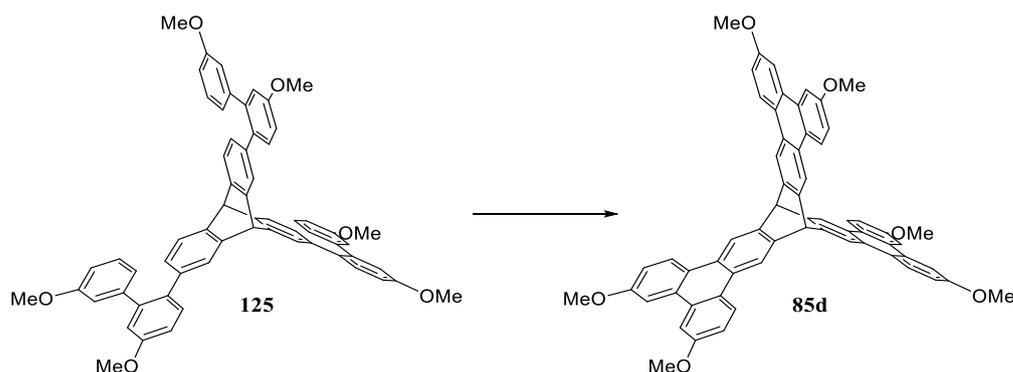
**$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 8.52–8.50 (m, 4H, *H*-1,8/ *H*-9,16), 7.89 (d,  $J$  = 2.5 Hz, 2H, *H*-4,5), 7.49 (dd,  $J$  = 5.3, 3.2 Hz, 4H, *H*-12,13,20,21), 7.24 (d,  $J$  = 9.0, 2.5 Hz, 2H, *H*-2,7), 7.03 (dd,  $J$  = 5.5, 3.1 Hz, 4H, *H*-11,14,19,22), 5.64 (s, 2H, bridgehead-C), 4.00 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 158.5 (Ar-C- $\text{OCH}_3$ ), 145.1 (Ar-C), 143.0 (Ar-C), 130.9 (Ar-C), 126.5 (Ar-C), 125.5 (Ar-C), 125.0 (Ar-C), 124.4 (Ar-C), 123.9 (Ar-C), 117.7 (Ar-C), 115.7 (Ar-C), 106.0 (Ar-C), 55.6 ( $\text{OCH}_3$ ), 54.3 (bridgehead-C).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3069 (w), 2990 (w), 2941 (w), 2912 (w), 2831 (w), 1612 (s), 1582 (w), 1585 (w), 1537 (w), 1516 (m), 1462 (s), 1420 (m), 1371 (m), 1302 (w), 1265 (w), 1231 (s), 1209 (s), 1167 (m), 1117 (w), 1096 (w), 1043 (s), 937 (w), 914 (w), 878 (w), 860 (w), 833 (m), 800 (s), 743 (s), 702 (w), 652 (w), 627 (m), 608 (w), 586 (w), 569 (w), 528 (w).

**HRMS (MALDI-TOF+):**  $[\text{M}]^+$ :  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{O}_2$ : 464.1771, found: 464.1767.

*Note, that the following compound 10,21-((7',10'-Dimethoxy)triphenylen-2',3'-yl)-10,21-dihydro-(3,6,14,17-tetramethoxy)tetrabenzo[a,c,l,n]pentacene (85d) has been synthesized via two different routes (method A and B):*



**Method A:** According to **GP2**, DDQ (30.0 mg, 111  $\mu\text{mol}$ , 3.30 equiv.) was added to a solution of **125** (30.0 mg, 34  $\mu\text{mol}$ , 1.00 equiv.) in dichloromethane/methanesulfonic acid (9:1; V/V) and stirred 11 min at 0 °C. After workup the crude product was washed with *n*-hexane and *n*-pentane giving a colorless residue. After precipitation from hot chloroform/methanol **85d** was obtained as an off-white powder (29.1 mg, 32.9  $\mu\text{mol}$ , 97%).

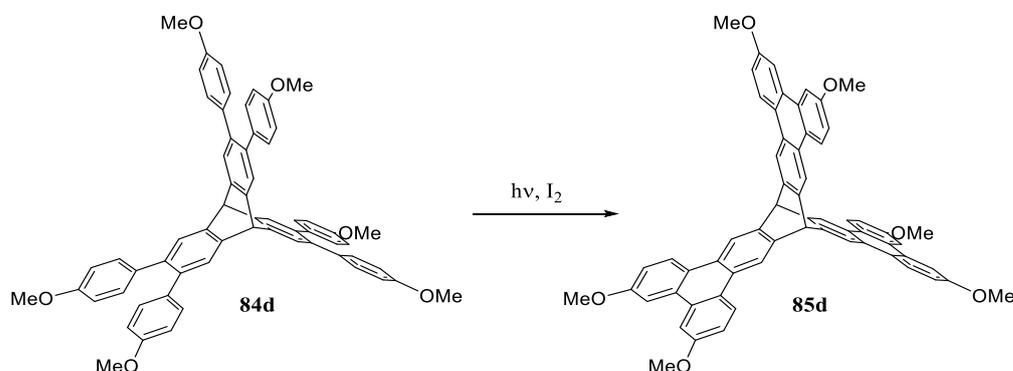
**M.p.** > 400 °C

**$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 8.53 (s, 6H, *H*-1',4',9,11,20,22), 8.45 (d,  $J$  = 9.2 Hz, 6H, *H*-5',12',1,8,12,19), 7.80 (d,  $J$  = 2.3 Hz, 6H, *H*-8',9',4,5,15,16), 7.26 (dd,  $J$  = 9.2, 2.3 Hz, 6H, *H*-6',11',2,7,13,18), 6.03 (s, 2H, bridgehead-*H*), 4.00 (s, 18H,  $\text{OCH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 158.4 (*C*-7',10',3,6,14,17), 142.4 (*C*-2',3',9a,10a,20a,21a), 130.9 (*C*-8'a,8'b,4a,4b,15a,15b), 126.7 (*C*-4'a,12'b,8b,11a,19b,22a), 125.0 (*C*-5',12',1,8,12,19), 124.3 (*C*-4'b,12'a,8a,11b,19a,22b), 117.9 (*C*-1',4',9,11,20,22), 115.7 (*C*-6',10',2,7,13,18), 105.9 (*C*-8',9',4,5,15,16), 55.6 ( $\text{OCH}_3$ ), 54.2 (bridgehead-*C*).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2995 (w), 2936 (w), 2833 (w), 1728 (w), 1612 (s), 1582 (m), 1537 (w), 1514 (m), 1462 (s), 1420 (s), 1366 (m), 1302 (m), 1231 (s), 1204 (s), 1171 (s), 1119 (m), 1043 (s), 926 (w), 883 (w), 856 (m), 835 (s), 800 (s), 766 (w), 725 (w), 685 (m), 650 (w), 600 (m), 575 (m), 544 (m), 534 (m).

**HRMS (MALDI):**  $[\text{M}]^+$ :  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{62}\text{H}_{44}\text{O}_6$ : 884.31324; found: 884.31638.



**Method B:** In a 500 mL photo reactor equipped with a broadband mercury UV lamp, **84d** (555 mg, 0.62 mmol, 1.00 equiv.), 2-methyloxirane (0.84 mL, 12.0 mmol, 19.3 equiv.) and  $\text{I}_2$  (522 mg,

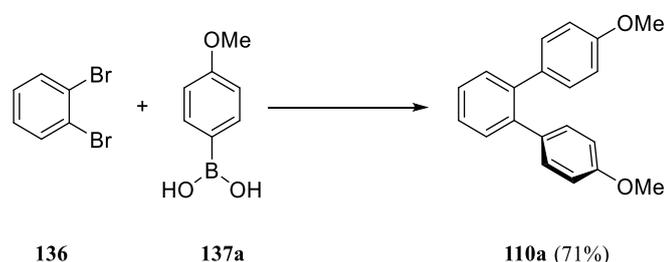
2.06 mmol, 3.30 equiv.) were dissolved in dry Toluene (300 mL). After purging 1 h with argon, the photoreaction was started, and the mixture irradiated at room temperature. The reaction progress was monitored via  $^1\text{H}$  NMR. After 62 h the reaction was stopped, and the mixture washed with of a saturated sodium bisulfite solution (200 mL) and brine (200 mL). The organic layer was separated, dried over magnesium sulfate and the solvent was removed under reduced pressure to give crude **85d** as a brown residue. It was purified via flash column chromatography (silica gel; cyclohexane/ethyl acetate; 3:1) and **85d** was obtained as an off white solid (210 mg, 0.24 mmol, 38%).

**M.p.** > 400 °C

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 8.54 (s, 6H,  $H$ -1',4',9,11,20,22), 8.45 (d,  $J$  = 9.1 Hz, 6H,  $H$ -5',12',1,8,12,19), 7.80 (s, 6H,  $H$ -8',9',4,5,15,16), 7.25 (d,  $J$  = 9.0 Hz, 6H,  $H$ -6',11',2,7,13,18), 6.03 (s, 2H, bridgehead- $H$ ), 3.99 (s, 18H,  $\text{OCH}_3$ ).

The analytical data are in correspondence to those of method A.

## 2.2 Compounds of Chapter 3.2: Investigations on the Scholl reaction of *ortho*-terphenyl compounds



**4,4''-Dimethoxy-1,1':2',1''-terphenyl (110a):** According to **GP3**, 1,2-dibromobenzene **136** (460  $\mu\text{L}$ , 3.82 mmol, 1.00 equiv.) and 4-methoxyphenylboronic acid **137a** (1.28 g, 8.39 mmol, 2.20 equiv.) were mixed in a degassed mixture (12 mL; 1:1; V/V) of THF and potassium carbonate solution (1M) and  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (140 mg, 153  $\mu\text{mol}$ , 0.04 equiv.) as well as  $\text{HPtBu}_3\text{BF}_4$  (111 mg, 382  $\mu\text{mol}$ , 0.10 equiv.) were added. After overnight reaction and aqueous workup, the yellowish residue was recrystallized from hot ethanol to give **110a** as colorless needles (761 mg, 2.72 mmol, 71%).

**M.p.** = 106–107 °C [Lit.: 104.8–106.4 °C]<sup>[403]</sup>

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.38 (m, 4H,  $H$ -3',4',5',6'), 7.07 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 4H,  $H$ -2,6,2'',6''), 6.77 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 4H,  $H$ -3,5,3'',5''), 3.79 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 158.4 ( $C$ -4,4''), 140.2 ( $C$ -1,1''/1',2'), 134.3 ( $C$ -1,1''/1',2'), 131.0 ( $C$ -2,6,2'',6''), 130.7 ( $C$ -3',6'/4',5'), 127.3 ( $C$ -3',6'/4',5'), 113.5 ( $C$ -3,5,3'',5''), 55.3 ( $\text{OCH}_3$ ).

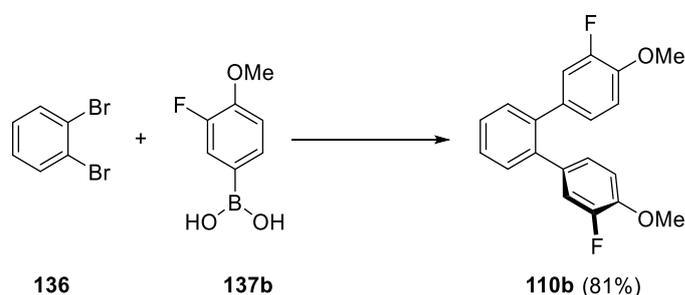
**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3014 (w), 2959 (w), 2835 (w), 2037 (w), 1893 (w), 1609 (m), 1576 (w), 1516 (s), 1463 (m), 1439 (m), 1412 (w), 1296 (m), 1233 (s), 1178 (s), 1155 (m), 1117 (w), 1106 (w), 1058 (w), 1031 (s), 1015 (m), 999 (m), 939 (w), 882 (w), 831 (s), 811 (m), 795 (m), 766 (s), 729 (m), 672 (w), 636 (w).

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 249 (4.41), sh 273 (4.12).

**HRMS (DART+):**  $[\text{M}]^+$ :  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2$ : 290.1301; found: 290.1300,  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ :  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{NO}_2$ : 308.1645; found: 308.1644.

**Elemental Analysis (%):** calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2 \cdot 0.2 \text{H}_2\text{O}$ : C, 81.72, H, 6.31; found: C, 81.87, H, 6.09.

The analytical data correspond to those reported before.<sup>[403-404]</sup>



**3,3''-Difluoro-4,4''-dimethoxy-1,1':2',1''-terphenyl (110b):** According to **GP3**, 1,2-dibromobenzene **136** (153  $\mu\text{L}$ , 1.27 mmol, 1.00 equiv.) and 3-fluoro-4-methoxyphenylboronic acid **137b** (475 mg, 2.80 mmol, 2.20 equiv.) were mixed in a degassed mixture (4 mL; 1:1; V/V) of THF and potassium carbonate solution (1M) and  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (46.6 mg, 51  $\mu\text{mol}$ , 0.04 equiv.) as well as  $\text{HPtBu}_3\text{BF}_4$  (36.9 mg, 127  $\mu\text{mol}$ , 0.10 equiv.) were added. After overnight reaction and aqueous workup, the reddish residue was recrystallized from hot ethanol/water to give **110b** as colorless needles (337 mg, 1.03 mmol, 81%).

**M.p.** = 105  $^\circ\text{C}$

**$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 7.43 – 7.32 (m, 4H,  $H$ -3',4',5',6'), 6.91 – 6.85 (m, 6H,  $H$ -2,5,6,2'',5'',6''), 3.88 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ).

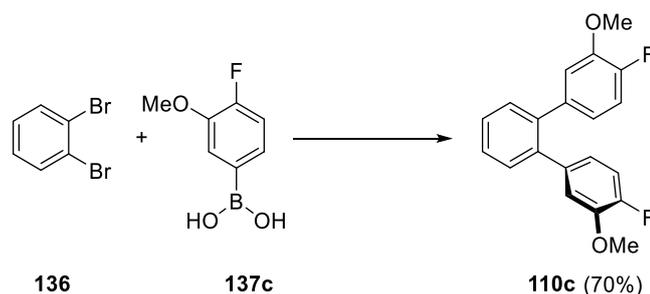
**$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 152.1 (d,  $J$  = 245.4 Hz,  $C$ -3,3''), 146.6 (d,  $J$  = 10.7 Hz,  $C$ -4,4''), 139.2 (d,  $J$  = 1.5 Hz,  $C$ -1',2'), 134.6 (d,  $J$  = 6.6 Hz,  $C$ -1,1''), 130.7 ( $C$ -3',6'/4',5'), 127.8 ( $C$ -3',6'/4',5'), 125.7 (d,  $J$  = 3.5 Hz,  $C$ -6,6''), 117.6 (d,  $J$  = 18.8 Hz,  $C$ -2,2''), 113.1 (d,  $J$  = 2.1 Hz,  $C$ -5,5''), 56.4 ( $\text{OCH}_3$ ).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3004 (w), 2961 (w), 2838 (w), 1620 (w), 1580 (w), 1517 (m), 1481 (m), 1465 (w), 1440 (m), 1414 (m), 1303 (m), 1274 (s), 1237 (m), 1195 (w), 1174 (m), 1133 (s), 1108 (w), 1061 (w), 1034 (m), 1020 (m), 904 (w), 889 (m), 868 (m), 825 (m), 806 (m), 755 (s), 643 (w).

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 246 (4.40), sh 273 (4.11).

**HR-MS (DART+):**  $[\text{M}]^+$ :  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{F}_2\text{O}_2$ : 326.1113; found: 326.1111,  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ :  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{F}_2\text{NO}_2$ : 344.1457; found: 344.1454.

**Elemental Analysis (%)**: calcd for  $C_{20}H_{16}F_2O_2 \cdot 0.2 H_2O$ : C, 72.81, H, 5.01; found: C, 72.66, H, 5.13.



**4,4''-Difluoro-3,3''-dimethoxy-1,1':2,1''-terphenyl (110c)**: According to **GP3**, 1,2-dibromobenzene **136** (153  $\mu\text{L}$ , 1.27 mmol, 1.00 equiv.) and 4-fluoro-3-methoxyphenylboronic acid **137c** (476 mg, 2.80 mmol, 2.20 equiv.) were mixed in a degassed mixture (4 mL; 1:1; V/V) of THF and potassium carbonate solution (1M) and  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (46.6 mg, 51  $\mu\text{mol}$ , 0.04 equiv.) as well as  $\text{HPtBu}_3\text{BF}_4$  (36.9 mg, 127  $\mu\text{mol}$ , 0.10 equiv.) were added. After overnight reaction and aqueous workup, the reddish residue was recrystallized from hot ethanol to give **110c** as colorless needles (292 mg, 0.90 mmol, 70%).

**M.p.** = 123  $^\circ\text{C}$

**$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**:  $\delta$  [ppm] = 7.42 (s, 4H,  $H\text{-}3',4',5',6'$ ), 6.99 (dd,  $J = 11.2, 8.3$  Hz, 2H,  $H\text{-}5,5''$ ), 6.74 (ddd,  $J = 8.3, 4.3, 2.1$  Hz, 2H,  $H\text{-}6,6''$ ), 6.65 (dd,  $J = 8.3, 2.1$  Hz, 2H,  $H\text{-}2,2''$ ), 3.63 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ).

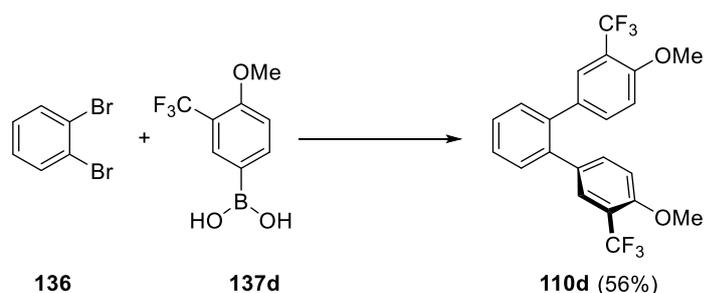
**$^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**:  $\delta$  [ppm] = 151.6 (d,  $J = 246.1$  Hz,  $C\text{-}4,4''$ ), 147.1 (d,  $J = 10.8$  Hz,  $C\text{-}3,3''$ ), 139.8 ( $C\text{-}1',2'$ ), 137.9 (d,  $J = 4.1$  Hz,  $C\text{-}1,1''$ ), 130.5 ( $C\text{-}3',6'/4',5'$ ), 127.9 ( $C\text{-}3',6'/4',5''$ ), 122.1 (d,  $J = 6.7$  Hz,  $C\text{-}6,6''$ ), 115.8 (d,  $J = 18.3$  Hz,  $C\text{-}5,5''$ ), 115.60 (d,  $J = 1.8$  Hz,  $C\text{-}2,2''$ ), 56.22 ( $\text{OCH}_3$ ).

**FTIR (ATR)**:  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3060 (w), 3001 (w), 2968 (w), 2938 (w), 1605 (w), 1592 (w), 1512 (s), 1477 (m), 1463 (m), 1444 (m), 1399 (m), 1310 (m), 1270 (w), 1252 (m), 1229 (s), 1205 (s), 1171 (s), 1120 (s), 1060 (w), 1034 (m), 1018 (m), 958 (w), 939 (w), 896 (w), 872 (w), 859 (m), 823 (s), 779 (s), 759 (s), 719 (m), 672 (w), 652 (w), 635 (w), 607 (w).

**UV/Vis (DCM)**:  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = sh 276 (3.94).

**HRMS (DART+)**:  $[\text{M}]^+$ :  $m/z$  calcd for  $C_{20}H_{16}F_2O_2$ : 326.1113; found: 326.1110,  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ :  $m/z$  calcd for  $C_{20}H_{20}F_2NO_2$ : 344.1457; found: 344.1453.

**Elemental Analysis (%)**: calcd for  $C_{20}H_{16}F_2O_2$ : C, 73.61, H, 4.94; found: C, 73.38, H, 5.11.



**4,4''-Dimethoxy-3,3''-bis(trifluoromethyl)-1,1':2,1''-terphenyl (110d):** According to GP3, 1,2-dibromobenzene **136** (51  $\mu$ L, 424  $\mu$ mol, 1.00 equiv.) and 4-methoxy-3-(trifluoromethyl)phenylboronic acid **137d** (215 mg, 975  $\mu$ mol, 2.30 equiv.) were mixed in a degassed mixture (2 mL; 1:1; V/V) of THF and potassium carbonate solution (1M) and Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (15.5 mg, 17  $\mu$ mol, 0.04 equiv.) as well as HPtBu<sub>3</sub>BF<sub>4</sub> (12.3 mg, 42  $\mu$ mol, 0.10 equiv.) were added. After overnight reaction and aqueous workup, the orange residue was purified via flash column chromatography (silica gel; cyclohexane/ethyl acetate 19:1;  $R_f$  = 0.25) to give **110d** as colorless solid (101 mg, 238  $\mu$ mol, 56%).

**M.p.** = 108-109 °C

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 7.49 – 7.37 (m, 6H, *H*-2,2'',3',4',5',6'), 7.16 (dd,  $J$  = 8.6, 2.1 Hz, 2H, *H*-6,6''), 6.85 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H, *H*-5,5''), 3.88 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>).

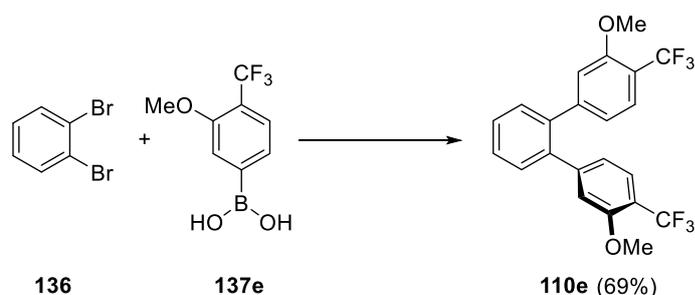
**<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 156.4 (d,  $J$  = 1.1 Hz, *C*-4,4''), 139.0 (*C*-1',2'), 134.7 (*C*-6,6''), 133.1 (*C*-1,1''), 130.6 (*C*-3',6'/4',5'), 128.5 (q,  $J$  = 5.3 Hz, *C*-2,2''), 128.1 (*C*-3',6'/4',5'), 123.63 (q,  $J$  = 272.4 Hz, CF<sub>3</sub>), 118.6 (q,  $J$  = 30.7 Hz, *C*-3,3''), 111.8 (*C*-5,5''), 56.2 (s, OCH<sub>3</sub>).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2943 (w), 2844 (w), 1619 (m), 1583 (w), 1512 (m), 1483 (m), 1463 (m), 1440 (m), 1414 (m), 1328 (m), 1283 (s), 1260 (s), 1249 (s), 1183 (m), 1168 (w), 1137 (s), 1117 (s), 1056 (s), 1026 (s), 958 (w), 905 (m), 861 (w), 822 (m), 773 (m), 757 (m), 734 (m), 687 (w), 665 (m), 617 (w).

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda_{\max}$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 246 (4.47), sh 264 (4.16), sh 284 (4.05).

**HRMS (DART+):** [M]<sup>+</sup>:  $m/z$  calcd for C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>F<sub>6</sub>O<sub>2</sub>: 426.1054; found: 426.1048, [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>:  $m/z$  calcd for C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>: 444.1393; found: 444.1390.

**Elemental Analysis (%):** calcd for C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>F<sub>6</sub>O<sub>2</sub>: C, 61.98, H, 3.78; found: C, 61.92, H, 3.98.



**3,3''-Dimethoxy-4,4''-bis(trifluoromethyl)-1,1':2,1''-terphenyl (110e):** According to GP3, 1,2-dibromobenzene **136** (51  $\mu$ L, 424  $\mu$ mol, 1.00 equiv.) and 3-methoxy-4-(trifluoromethyl)phenyl-

boronic acid **137e** (215 mg, 975  $\mu\text{mol}$ , 2.30 equiv.) were mixed in a degassed mixture (2 mL; 1:1; V/V) of THF and potassium carbonate solution (1M) and Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (15.5 mg, 17  $\mu\text{mol}$ , 0.04 equiv.) as well as HPtBu<sub>3</sub>BF<sub>4</sub> (12.3 mg, 42  $\mu\text{mol}$ , 0.10 equiv.) were added. After overnight reaction and aqueous workup, the orange residue was purified via flash column chromatography (silica gel; cyclohexane/ethyl acetate 19:1;  $R_f$  = 0.36) to give **110e** as colorless solid (125 mg, 293  $\mu\text{mol}$ , 69%).

**M.p.** = 120-121 °C

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 7.55 – 7.42 (m, 6H, *H*-5,5'',3',4',5',6'), 6.88 (dd,  $J$  = 8.0, 0.5 Hz, 2H, *H*-6,6''), 6.69 (s, 2H, *H*-2,2''), 3.62 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>).

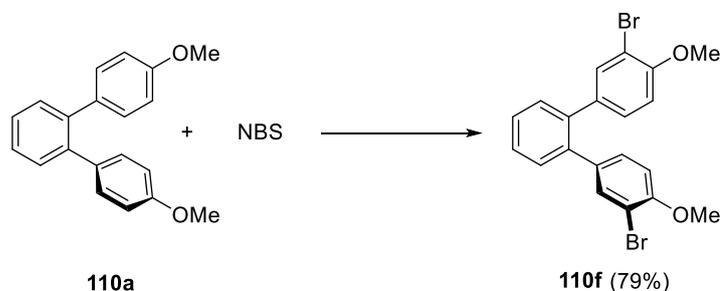
**<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 157.2 (*C*-3,3''), 146.5 (*C*-1,1''), 139.4 (*C*-1',2'), 130.6 (*C*-3',6'/4',5'), 128.7 (*C*-3',6'/4',5'), 127.1 (q,  $J$  = 5.2 Hz, *C*-5,5''), 123.8 (q,  $J$  = 272.1 Hz, CF<sub>3</sub>), 121.4 (*C*-6,6''), 117.5 (q,  $J$  = 31.1 Hz, *C*-4,4''), 114.2 (*C*-2,2''), 56.0 (OCH<sub>3</sub>).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2945 (w), 1611 (m), 1573 (m), 1512 (w), 1480 (w), 1465 (m), 1439 (w), 1404 (m), 1312 (s), 1256 (m), 1223 (m), 1183 (w), 1164 (m), 1121 (s), 1075 (m), 1052 (s), 1033 (s), 1020 (m), 958 (w), 894 (w), 867 (m), 831 (m), 768 (s), 728 (w), 693 (m), 671 (w), 643 (w).

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = sh 236 (4.46), sh 258 (4.15), 285 (3.99).

**HRMS (DART+):** [M]<sup>+</sup>:  $m/z$  calcd for C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>F<sub>6</sub>O<sub>2</sub>: 426.1054; found: 426.1045, [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>:  $m/z$  calcd for C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>: 444.1393; found: 444.1388.

**Elemental Analysis (%):** calcd for C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>F<sub>6</sub>O<sub>2</sub>: C, 61.98, H, 3.78. Found: C, 61.87, H, 4.02.



**3,3''-Dibromo-4,4''-dimethoxy-1,1':2',1''-terphenyl (110f):** In an 8 mL screw capped vial, dimethoxyterphenyl **110a** (200 mg, 0.69 mmol, 1.00 equiv.) and NBS (294 mg, 1.65 mmol, 2.40 equiv.) were dissolved in DMF (4.5 mL) and stirred protected from light at 40 °C for 48 h. After cooling to room temperature, the mixture was diluted with EtOAc (10 mL) and saturated sodium bisulfite solution (5 mL) were added under vigorous stirring until organic phase appears colorless. The phases were separated, and the organic layer was washed with H<sub>2</sub>O (3×10 mL) and brine (10 mL). After drying over anhydrous magnesium sulfate and solvent removal under reduced pressure, the yellowish residue was recrystallized from hot ethanol to give **110f** as colorless needles (244 mg, 0.55 mmol, 79%).

**M.p.** = 141-142 °C

**$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 7.44 (d,  $J$  = 2.2 Hz, 2H,  $H$ -2,2''), 7.41 – 7.34 (m, 4H,  $H$ -3',4',5',6'), 6.94 (dd,  $J$  = 8.5, 2.2 Hz, 2H,  $H$ -6,6''), 6.73 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2H,  $H$ -5,5''), 3.87 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ).

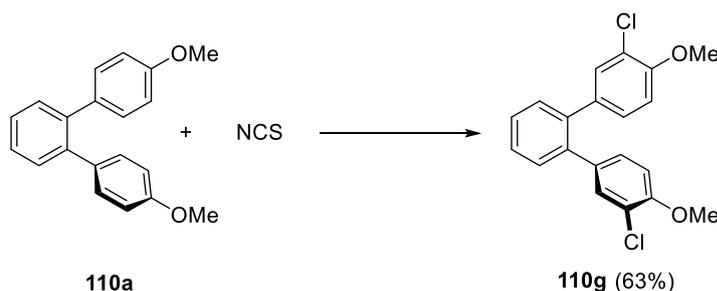
**$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 154.8 ( $C$ -4,4''), 138.8 ( $C$ -1',2'), 135.2 ( $C$ -1,1''), 134.4 ( $C$ -2,2''), 130.7 ( $C$ -3',6'/4',5'), 130.3 ( $C$ -6,6''), 127.8 ( $C$ -3',6'/4',5'), 111.5 ( $C$ -5,5''), 111.4 ( $C$ -3,3''), 56.4 ( $\text{OCH}_3$ ).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2974 (w), 2942 (w), 2842 (w), 1598 (m), 1557 (w), 1501 (m), 1468 (s), 1438 (m), 1385 (w), 1286 (s), 1260 (s), 1246 (m), 1184 (m), 1146 (m), 1052 (s), 1017 (s), 958 (w), 877 (m), 834 (w), 813 (s), 764 (s), 738 (m), 717 (m), 692 (s), 676 (s), 658 (m), 607 (m), 586 (s), 563 (m), 545 (s).

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 250 (4.38), sh 279 (4.09).

**HRMS (DART+):**  $[\text{M}]^+$ :  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_2$ : 445.9512; found: 445.9515,  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ :  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{NO}_2$  463.9855; found: 463.9858.

**Elemental Analysis (%):** calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_2$ : C, 53.60, H, 3.60; found: C, 53.65, H, 3.68.



**3,3''-Dichloro-4,4''-dimethoxy-1,1':2',1''-terphenyl (110g):** In an 8 mL screw capped vial, dimethoxyterphenyl **110a** (150 mg, 0.52 mmol, 1.00 equiv.) and NCS (175 mg, 1.29 mmol, 2.50 equiv.) were dissolved in DMF (3.4 mL) and stirred protected from light at room temperature for 48 h. After the given time, the mixture was diluted with ethyl acetate (10 mL) and saturated sodium bisulfite solution (5 mL) were added under vigorous stirring for 10 min. The phases were separated, and the organic layer was washed with water (3×10 mL) and brine (10 mL). After drying over anhydrous magnesium sulfate and solvent removal under reduced pressure, the colorless residue was recrystallized from hot ethanol to give **110g** as colorless needles (117 mg, 0.33 mmol, 63%).

**M.p.** = 133-134 °C

**$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 7.45 – 7.33 (m, 4H,  $H$ -3',4',5',6'), 7.25 (d,  $J$  = 2.1 Hz, 2H,  $H$ -2,2''), 6.90 (dd,  $J$  = 8.5, 2.2 Hz, 2H,  $H$ -6,6''), 6.77 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2H,  $H$ -5,5''), 3.88 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ).

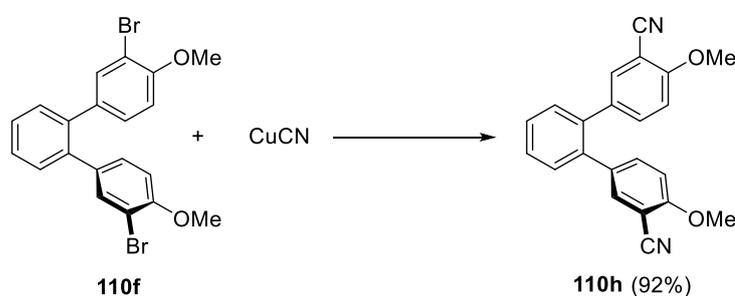
**$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 153.9 (C-4,4''), 138.9 (C-1',2'), 134.7 (C-1,1''), 131.4 (C-2,2''), 130.7 (C-3',6'/4',5'), 129.5 (C-6,6''), 127.8 (C-3',6'/4',5'), 122.1 (C-3,3''), 111.6 (C-5,5''), 56.3 ( $\text{OCH}_3$ ).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2945 (w), 2844 (w), 1601 (w), 1562 (w), 1499 (m), 1470 (m), 1462 (m), 1439 (s), 1387 (w), 1288 (s), 1261 (s), 1246 (s), 1186 (m), 1147 (m), 1060 (s), 1017 (s), 961 (w), 891 (w), 878 (m), 849 (w), 813 (s), 765 (s), 741 (w), 707 (m), 694 (s), 622 (w).

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 249 (4.40), sh 276 (4.09).

**HR-MS (DART+):**  $[\text{M}]^+$ :  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_2$ : 358.0522; found: 358.0519,  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ :  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{NO}_2$ : 376.0866; found: 376.0862.

**Elemental Analysis (%):** calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_2$ : C, 66.87, H, 4.49; found: C, 66.50, H, 4.69.



**3,3'-Dicyano-4,4'-dimethoxy-1,1':2',1''-terphenyl (110h):** In an 8 mL screw capped vial, dibromo-dimethoxyterphenyl **110f** (100 mg, 0.22 mmol, 1.00 equiv.) and CuCN (79.9 mg, 0.89 mmol, 4.00 equiv.) were dissolved in dry NMP (2.2 mL) and stirred under argon atmosphere at 190 °C for 16 h. After cooling to room temperature, aqueous ethylenediamine solution (10 vol-%, 10 mL) and dichloromethane (40 mL) were added and the mixture was vigorously stirred for 2 h. The phases were separated, and the organic layer was washed with water (3×10 mL) and brine (10 mL). After drying over anhydrous magnesium sulfate and removal of dichloromethane under reduced pressure, water was added to the light brownish NMP solution until the product precipitated. After filtration, washing with methanol/water (5×10 mL; 3:1; V/V) and *n*-pentane, and drying under reduced pressure, **110h** could be obtained as an off-white solid (70.3 mg, 0.21 mmol, 92%).

**M.p.** = 228-229 °C

**$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 7.47 – 7.41 (m, 2H, *H*-3',6'), 7.38 – 7.32 (m, 4H, *H*-4',5',2,2''), 7.23 (dd,  $J$  = 8.7, 2.3 Hz, 2H, *H*-6,6''), 6.85 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H, *H*-5,5''), 3.93 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ).

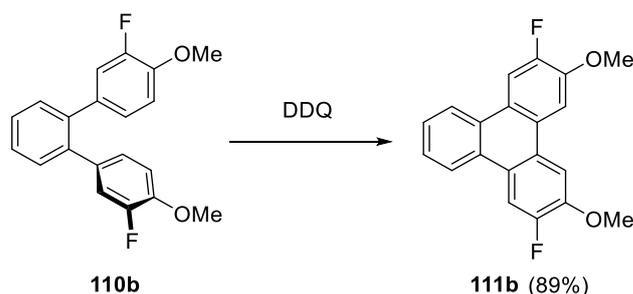
**$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 160.3 (C-4,4''), 138.1 (C-1',2'), 135.9 (C-6,6''), 134.7 (C-2,2''), 134.0 (C-1,1''), 130.7 (C-4',5'), 128.5 (C-3',6'), 116.3 (CN), 111.4 (C-5,5''), 102.0 (C-3,3''), 56.3 ( $\text{OCH}_3$ ).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3062 (w), 2982 (w), 2948 (w), 2849 (w), 2224 (m), 1606 (m), 1574 (w), 1499 (s), 1476 (m), 1461 (m), 1444 (s), 1394 (w), 1278 (s), 1259 (s), 1184 (m), 1168 (w), 1130 (m), 1111 (w), 1062 (w), 1038 (w), 1013 (s), 954 (w), 917 (m), 822 (s), 765 (s), 737 (m), 719 (m), 638 (w), 622 (w).

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda_{\max}$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = sh 265 (4.13), 310 (3.90).

**HR-MS (DART+):** [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>:  $m/z$  calcd for C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: 358.1550; found: 358.1547, [2M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>:  $m/z$  calcd for C<sub>44</sub>H<sub>36</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>: 698.2762; found: 698.2750.

**Elemental Analysis (%):** calcd for C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C, 77.63, H, 4.74, N, 8.23; found: C, 77.42, H, 4.85, N, 8.32.



**2,7-Difluoro-3,6-dimethoxytriphenylene (111b):** According to **GP4**, **110b** (32.6 mg, 0.10 mmol, 1.00 equiv.) was treated with DDQ (29.5 mg, 0.13 mmol, 1.30 equiv.) in a mixture of dichloromethane/methanesulfonic acid (9:1; V/V). After aqueous workup and solvent removal, the crude product was purified by sublimation (T = 200 °C, p = 3 · 10<sup>-2</sup> mbar) and **111b** could be isolated as colorless needles (29.0 mg, 89.4 μmol, 89%).

**M.p.** = 233-234 °C

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 8.43 – 8.36 (m, 2H, *H*-9,12), 8.27 (d,  $J$  [<sup>1</sup>H-<sup>19</sup>F] = 13.4 Hz, 2H, *H*-1,8), 7.89 (d,  $J$  [<sup>1</sup>H-<sup>19</sup>F] = 8.2 Hz, 2H, *H*-4,5), 7.66 – 7.58 (m, 2H, *H*-10,11), 4.14 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>).

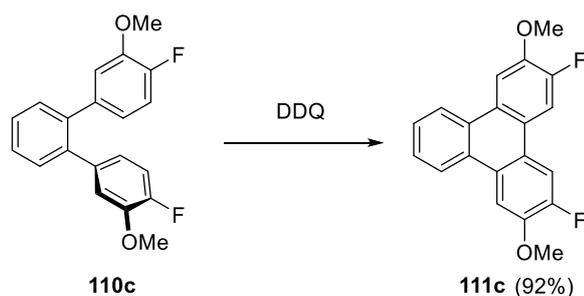
**<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 152.8 (d,  $J$  = 247.2 Hz, *C*-2,7), 147.8 (d,  $J$  = 11.7 Hz, *C*-3,6), 128.7 (*C*-8b,12a), 127.1 (*C*-10,11), 126.2 (*C*-4a,4b), 124.5 (d,  $J$  = 7.8 Hz, *C*-8a,12b), 123.2 (*C*-9,12), 110.4 (d,  $J$  = 18.7 Hz, *C*-1,8), 107.0 (*C*-4,5), 56.8 (OCH<sub>3</sub>).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2920 (w), 2842 (w), 1621 (m), 1588 (w), 1553 (w), 1512 (s), 1471 (m), 1458 (m), 1435 (s), 1405 (s), 1375 (m), 1346 (w), 1306 (m), 1265 (s), 1204 (s), 1152 (s), 1030 (s), 946 (w), 910 (m), 860 (s), 827 (s), 788 (s), 764 (s), 747 (s), 724 (m), 697 (m), 674 (m), 654 (m), 636 (m), 613 (m), 590 (s), 566 (m).

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda_{\max}$ /nm (lg( $\epsilon$ )): 257 (4.83), 266 (5.00), sh 280 (4.28), 292 (4.19), 312 (3.81).

**HRMS (DART+):** [M]<sup>+</sup>:  $m/z$  calcd for C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>F<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 324.0956; found: 324.0954, [2M]<sup>+</sup>:  $m/z$  calcd for C<sub>40</sub>H<sub>28</sub>F<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: 648.1918; found 648.1908, [2M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>:  $m/z$  calcd for C<sub>40</sub>H<sub>32</sub>F<sub>4</sub>NO<sub>4</sub>: 666.2260; found 666.2252.

**Elemental Analysis (%):** calcd for C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>F<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C, 74.07, H, 4.35; found: C, 74.11, H, 4.71.



**3,6-Difluoro-2,7-dimethoxytriphenylene (111c):** According to **GP4**, **110c** (32.6 mg, 0.10 mmol, 1.00 equiv.) was treated with DDQ (29.5 mg, 0.13 mmol, 1.30 equiv.) in a mixture of dichloromethane/methanesulfonic acid (9:1; V/V). After aqueous workup and solvent removal, the crude product was purified by sublimation ( $T = 205\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 3 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$ ) and **111c** could be isolated as pale reddish needles (29.9 mg, 92.2  $\mu\text{mol}$ , 92%).

m.p. 216-217  $^{\circ}\text{C}$

**$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 8.46 (m, 2H,  $H$ -9,12), 7.99 (d,  $J$  [ $^1\text{H}$ - $^{19}\text{F}$ ] = 8.6 Hz, 2H,  $H$ -1,8), 7.92 (d,  $J$  [ $^1\text{H}$ - $^{19}\text{F}$ ] = 13.0 Hz, 2H,  $H$ -4,5), 7.65 (m, 2H,  $H$ -10,11), 4.10 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ).

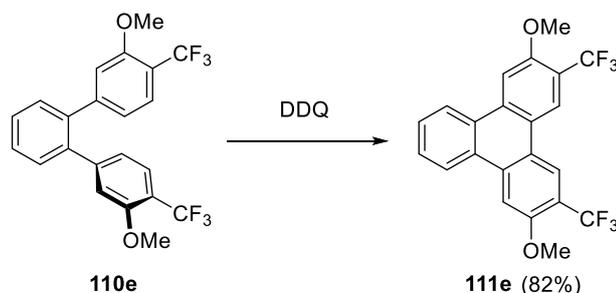
**$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 152.7 (d,  $J = 248.1\text{ Hz}$ ,  $C$ -3,6), 147.4 (d,  $J = 12.0\text{ Hz}$ ,  $C$ -2,7), 129.0 ( $C$ -8b,12a), 127.1 ( $C$ -10,11), 126.2 (d,  $J = 2.4\text{ Hz}$ ,  $C$ -8a,12b), 123.6 (dd,  $J = 6.9, 2.9\text{ Hz}$ ,  $C$ -4a,4b), 123.4 ( $C$ -9,12), 109.7 (d,  $J = 19.4\text{ Hz}$ ,  $C$ -4,5), 106.6 (d,  $J = 2.0\text{ Hz}$ ,  $C$ -1,8), 56.4 ( $\text{OCH}_3$ ).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3000 (w), 2947 (w), 2840 (w), 1629 (m), 1553 (w), 1515 (s), 1458 (s), 1436 (m), 1408 (s), 1350 (w), 1274 (s), 1250 (m), 1211 (s), 1173 (m), 1146 (s), 1039 (s), 1018 (s), 973 (m), 903 (w), 860 (s), 832 (m), 798 (s), 756 (s), 723 (m), 694 (m), 660 (m), 638 (m), 621 (m), 590 (s), 555 (m).

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\lg(\epsilon)$ ): 256 (4.83), 265 (4.99), 291 (4.17), 301 (4.10), 336 (3.39), 352 (3.35).

**HRMS (DART+):**  $[\text{M}]^+$ :  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{F}_2\text{O}_2$ : 324.0956; found 324.0956,  $[2\text{M}]^+$ :  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{F}_4\text{O}_4$ : 648.1918; found 648.1918.

**Elemental Analysis (%):** calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{F}_2\text{O}_2$ : C, 74.07, H, 4.35; found: C, 74.14, H, 4.67.



**3,6-Dimethoxy-2,7-bis(trifluoromethyl)triphenylene (111e):** Analogous to **GP4**, **110e** (42.6 mg, 0.10 mmol, 1.00 equiv.) was treated with DDQ (26.1 mg, 0.12 mmol, 1.15 equiv.) in a 9:1 (v/v) mixture of DCM/TfOH for 18 minutes. After aqueous workup and solvent removal, the crude

product was purified by precipitation with small amounts of methanol from boiling 1,2-dichloroethane, filtration and additional washing with methanol. Compound **111e** could be isolated as an off-white solid (35.2 mg, 83.2  $\mu\text{mol}$ , 82%):

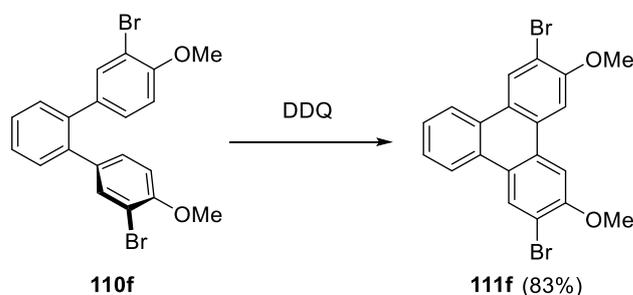
**$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):**  $\delta$  [ppm] = 8.68 (s, 2H, *H*-4,5), 8.60-8.58 (m, 2H), 8.09 (s, 2H, *H*-1,8), 7.79-7.78 (m, 2H), 4.15 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):**  $\delta$  [ppm] = 155.9 (*C*-3,6), 133.0, 129.4, 128.5 (*C*-10,11/9,12), 123.8 (*C*-10,11/9,12), 123.0 (q,  $\text{CF}_3$ ), 122.2 (q, *C*-4,5), 122.2, 119.4, 105.5 (*C*-1,8), 56.3 ( $\text{OCH}_3$ ).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2957 (w), 1632 (m), 1510 (w), 1475 (w), 1456 (m), 1416 (s), 1329 (m), 1315 (m), 1294 (m), 1252 (s), 1238 (s), 1221 (s), 1182 (w), 1148 (m), 1126 (s), 1069 (s), 1043 (m), 1016 (m), 887 (m), 839 (m), 762 (s), 758 (s), 702 (m).

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda_{\text{max}}$ /nm ( $\lg(\epsilon)$ ): 263 (4.76), 267 (4.78), 291 (4.09), 348 (3.49), 365 (3.53).

**HR-MS (DART+)**  $m/z$ : [ $\text{M}$ ] $^+$  Calcd for  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{O}_2$  424.0893; found 424.0893.



**2,7-Dibromo-3,6-dimethoxytriphenylene (111f):** According to **GP4**, **110f** (35.9 mg, 0.10 mmol, 1.00 equiv.) was treated with DDQ (29.5 mg, 0.13 mmol, 1.30 equiv.) in a mixture of dichloromethane/methanesulfonic acid (9:1; V/V). After aqueous workup and solvent removal, the crude product was purified by sublimation ( $T = 225\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 1 \cdot 10^{-2}$  mbar) and **111f** could be isolated as colorless needles (37.2 mg, 83.4  $\mu\text{mol}$ , 83%).

**M.p.** = 259  $^\circ\text{C}$

**$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 8.73 (s, 2H, *H*-1,8), 8.42 – 8.35 (m, 2H, *H*-9,12), 7.77 (s, 2H, *H*-4,5), 7.63 – 7.56 (m, 2H, *H*-10,11), 4.13 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ).

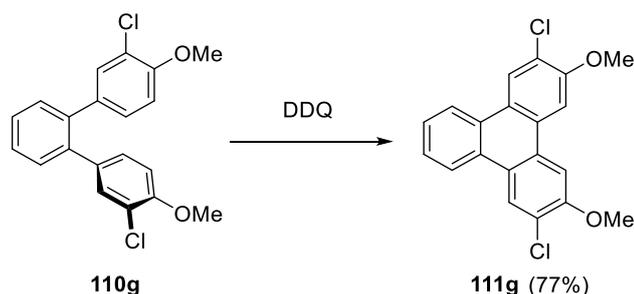
**$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 155.1 (*C*-3,6), 129.6 (*C*-4a,4b), 128.8 (*C*-1,8), 128.1 (*C*-8b,12a), 127.2 (*C*-10,11), 125.5 (*C*-8a,12b), 123.0 (*C*-9,12), 113.6 (*C*-2,7), 104.6 (*C*-4,5), 56.6 ( $\text{OCH}_3$ ).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3000 (w), 2936 (w), 2834 (w), 1600 (s), 1533 (w), 1489 (m), 1461 (s), 1429 (m), 1391 (s), 1358 (m), 1337 (w), 1296 (w), 1279 (w), 1241 (s), 1207 (s), 1173 (m), 1146 (w), 1065 (m), 1047 (s), 1016 (s), 967 (w), 945 (w), 876 (m), 852 (w), 827 (s), 755 (s), 715 (w), 698 (m), 672 (w), 631 (w), 609 (w).

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda_{\text{max}}$ /nm ( $\lg(\epsilon)$ ): 271 (5.05), sh 289 (4.35), 325 (4.06).

**HRMS (DART+):** [ $\text{M}$ ] $^+$ :  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}^{79}\text{Br}^{81}\text{BrO}_2$ : 445.9335; found 445.9330.

**Elemental Analysis (%):** calcd for C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C, 53.84, H, 3.16; found: C, 53.75, H, 3.43.



**2,7-Dichloro-3,6-dimethoxytriphenylene (111g):** According to GP4, **110g** (35.9 mg, 0.10 mmol, 1.00 equiv.) was treated with DDQ (29.5 mg, 0.13 mmol, 1.30 equiv.) in a mixture of dichloromethane/methanesulfonic acid (9:1; V/V). After aqueous workup and solvent removal, the crude product was purified by sublimation ( $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 2 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$ ) and **111g** could be isolated as colorless needles (27.7 mg, 77.5  $\mu\text{mol}$ , 77%).

**M.p.** = 271-272  $^{\circ}\text{C}$

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 8.57 (s, 2H, *H*-1,8), 8.41 – 8.39 (m, 2H, *H*-9,12), 7.80 (s, 2H, *H*-4,5), 7.62 – 7.60 (m, 2H, *H*-10,11), 4.14 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 154.2 (*C*-3,6), 128.9 (*C*-4a,4b), 128.1 (*C*-8b,12a), 127.2 (*C*-10,11), 125.5 (*C*-1,8), 124.9 (*C*-8a,12b), 124.0 (*C*-2,7), 123.0 (*C*-9,12), 104.9 (*C*-4,5), 56.5 (OCH<sub>3</sub>).

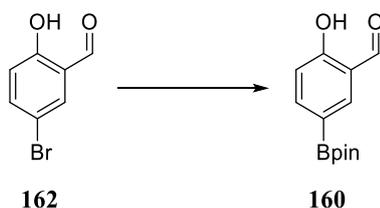
**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2961 (w), 2936 (w), 1605 (m), 1534 (w), 1495 (m), 1466 (m), 1453 (m), 1430 (m), 1396 (s), 1359 (m), 1340 (w), 1314 (w), 1299 (w), 1278 (w), 1245 (s), 1211 (m), 1152 (w), 1072 (s), 1047 (s), 1025 (m), 943 (w), 870 (s), 828 (s), 769 (s), 750 (s), 696 (m), 688 (m), 640 (m), 616 (m), 579 (s).

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda_{\text{max}}$ /nm (lg( $\epsilon$ )): 270 (5.05), sh 290 (4.33), 323 (4.01).

**HR-MS (DART+):** [M]<sup>+</sup>:  $m/z$  calcd for C<sub>20</sub>H<sub>14</sub><sup>35</sup>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 356.0365; found 356.0364.

**Elemental Analysis (%):** calcd for C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C, 67.25, H, 3.95; found: C, 67.04, H, 4.27.

## 2.3 Compounds of Chapter 3.3: Triptycene based Salphen Compounds



**3-Carbonyl-4-hydroxyphenylboronic acid pinacol ester (160):** In an oven-dried and argon-purged screw cap vessel, 5-bromosalicylaldehyde **162** (2.77 g, 13.78 mmol, 1.0 equiv.), bis(pinacolato)diboron **107** (3.85 g, 15.16 mmol, 1.1 equiv.) and potassium acetate (4.06 g, 41.34 mmol, 3.0 equiv.) were suspended in anhydrous 1,4-dioxane (55 mL) and Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> (302 mg, 0.41 mmol, 0.03 equiv.) was added. After stirring for 2 h at 90 °C the reaction mixture was cooled to room temperature and filtered through a pad of diatomaceous earth using additional diethyl ether (200 mL). The ether phase was washed with water and brine, dried over magnesium sulfate and removed from the solvent in vacuum to give the crude product as a brown residue. Purification via flash column chromatography (silica gel; light petroleum ether/ethyl acetate 10:1 + 1% acidic acid) and recrystallization from hot *n*-hexane yielded **160** as colorless crystals (1.74 g, 7.01 mmol, 88%).

**M.p.** = 108 °C

*Note that, to the best of my knowledge, no melting point has been reported in literature so far.*

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 11.22 (s, 1H, OH), 9.93 (bs, 1H, CHO), 8.04 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H, *H*-2), 7.94 (dd, *J* = 8.4, 1.5 Hz, 1H, *H*-6), 6.98 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, *H*-5), 1.35 (s, 12H, CCH<sub>3</sub>) ppm.

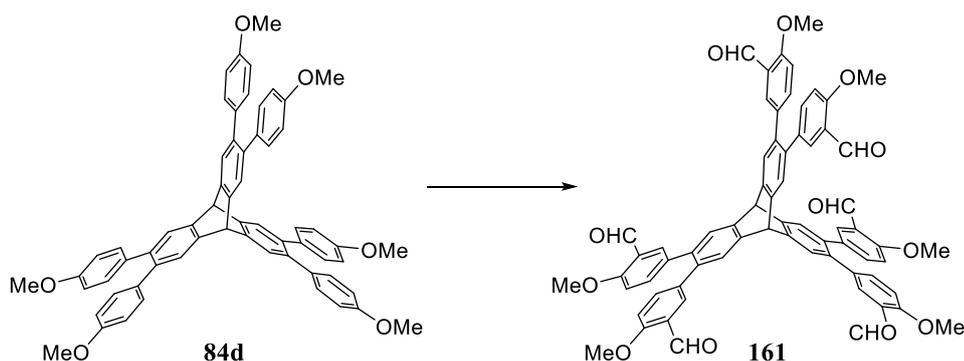
**<sup>13</sup>C NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 197.1 ppm (-CHO), 164.1 (ArC-OH), 143.3 (Ar-CH), 141.6 (ArCH), 120.5 (ArCB), 117.2 (ArCH), 84.2 (Cpin), 25.0 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**FTIR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3200 (w), 2978 (w), 2932 (w), 2845 (w), 1690 (w), 1649 (s), 1616 (m), 1587 (m), 1483 (w), 1454 (w), 1429 (m), 1360 (s), 1329 (s), 1273 (s), 1219 (s), 1182 (m), 1167 (s), 1138 (s), 1084 (m), 1013 (w), 964 (m), 918 (w), 849 (s), 808 (w), 754 (s), 694 (m), 663 (s), 609 (w).

**HRMS** (ESI-): [M]<sup>-</sup>: *m/z* calcd for C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>BO<sub>4</sub><sup>-</sup>: 247.1147; found: 247.1147.

**Elemental Analysis** (%): calcd for C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>BO<sub>4</sub>: C, 62.94, H, 6.91; found: C, 62.93, H, 7.03.

Analytical data are in accordance to those published before.<sup>[405]</sup> A sample suitable for single crystal X-ray diffraction could be obtained by recrystallization from *n*-hexane.



**2,3,6,7,12,13-Hexa-(3'-carbonyl-4'-methoxyphenyl)triptycene (161):** In a 100 mL screw capped tube, 2,3,6,7,12,13-Hexa-(4'-methoxyphenyl)triptycene **84** (570 mg, 0.64 mmol, 1.00 equiv.) and hexamethylenetetramine (1.79 g, 12.8 mmol, 20.0 equiv.) were mixed with trifluoroacetic acid (16 mL) and stirred 22 h at 110 °C. After cooling to room temperature, the brownish solution was poured in hydrochloric acid (2 M; 70 mL) and stirred vigorously for 3 h. Dichloromethane (50 mL) was added and the mixture was stirred another 3 h. After phase separation, the aqueous phase was extracted with DCM (3×20 mL), the combined organic phase was washed two times with water and brine, dried over anhydrous magnesium sulfate and removed from the solvent under reduced pressure. After purification via flash column chromatography (silica gel; dichloromethane/ethyl acetate 20:1) and precipitation from hot chloroform with isopropyl alcohol the product **161** was obtained as an off-white solid (338 mg, 0.32 mmol, 50%).

**M.p.** = 288-290 °C (under dec.)

**<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 10.38 ppm (s, 6H, Ar-CHO), 7.69 (d,  $J$  = 2.4 Hz, 6H, ArH-2), 7.51 (s, 6H, tript-H), 7.15 (dd,  $J$  = 8.7, 2.4 Hz, 6H, ArH-6), 6.77 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 6H, ArH-5), 5.62 (s, 2H, bridgehead-H), 3.88 (s, 18H, OCH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 189.7 (CHO), 160.7 (ArC-OMe), 144.4 (tript-C), 137.7 (ArC-6), 136.2 (ArC-1), 133.8 (triptC-2,3,6,7,12,13), 129.9 (ArC-2), 126.2 (tript-CH), 124.7 (ArC-3), 111.5 (ArC-5), 55.8 (OCH<sub>3</sub>), 53.1 (bridgehead-C).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3008 (w), 2930 (w), 2846 (w), 2361 (w), 2341 (w), 1735 (w), 1678 (s), 1605 (s), 1574 (m), 1499 (s), 1462 (s), 1442 (m), 1419 (m), 1391 (s), 1260 (s), 1176 (s), 1121 (m), 1107 (s), 1056 (m), 1019 (s), 991 (m), 905 (m), 865 (w), 822 (s), 803 (m), 758 (w), 730 (w), 683 (m), 648 (m).

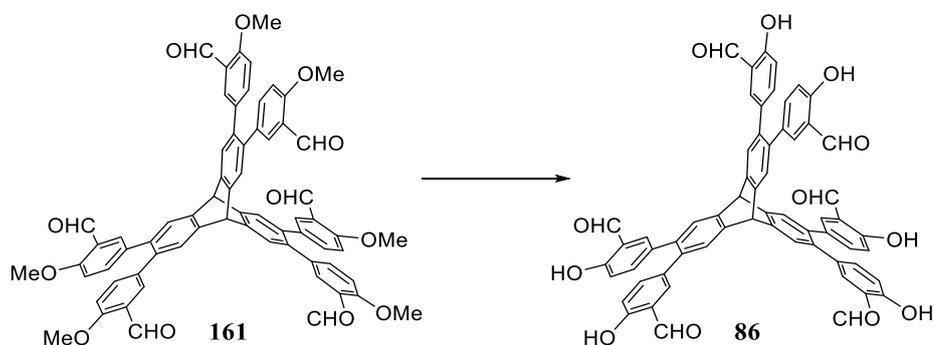
**UV/Vis (DCM):**  $\lambda_{\text{max}}$ /nm (lg( $\epsilon$ )): 274 (5.02), sh 294 (4.42), sh 312 (4.03), 366 (3.62), 381 (3.65).

**HR MS (MALDI+):** [M]<sup>+</sup>:  $m/z$  calcd for C<sub>68</sub>H<sub>50</sub>O<sub>12</sub><sup>+</sup>: 1058.33023; found 1058.33264.

**Elemental Analysis (%):** calcd for C<sub>68</sub>H<sub>50</sub>O<sub>12</sub>·1/6 CHCl<sub>3</sub>: C, 75.85, H, 4.69; found: C, 75.87, H, 4.91.

For single crystal XRD measurements, a sample of **161** could be crystallized from hot chloroform/*n*-hexane.

Note, that the following compound **2,3,6,7,12,13-Hexa-(3'-carbonyl-4'-hydroxyphenyl)tritycene (86)** has been synthesized via two different routes (method A and B).



**Method A:** In an oven-dried Schlenk flask, **161** (50.0 mg, 0.05 mmol, 1.00 equiv.) was dissolved at 0 °C in dry dichloromethane (11 mL) and boron tribromide (0.22 mL, 2.27 mmol, 48.0 equiv.) was added dropwise while the mixture immediately changed its color to intensive red. The suspension was allowed to warm to room temperature whilst stirring 4.5 h. The reaction was then quenched by the addition of water (15 mL). After phase separation, the aqueous phase was extracted with dichloromethane (3×20 mL), the combined organic phase was washed two times with water and brine, dried over anhydrous magnesium sulfate and the solvent was removed under reduced pressure. After purification via flash column chromatography (silica gel; dichloromethane) the product **86** was obtained as an off-white solid (30 mg, 0.03 mmol, 65%).

**M.p.** = 240 °C (under dec.)

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 10.94 (s, 6H, -OH), 9.74 (s, 6H, -CHO), 7.57 (s, 6H, tript-H), 7.32 (d,  $J$  = 2.2 Hz, 6H, ArH-2), 7.19 (dd,  $J$  = 8.6, 2.2 Hz, 6H, ArH-6), 6.84 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 6H, ArH-5), 5.71 (s, 2H, bridgehead-H).

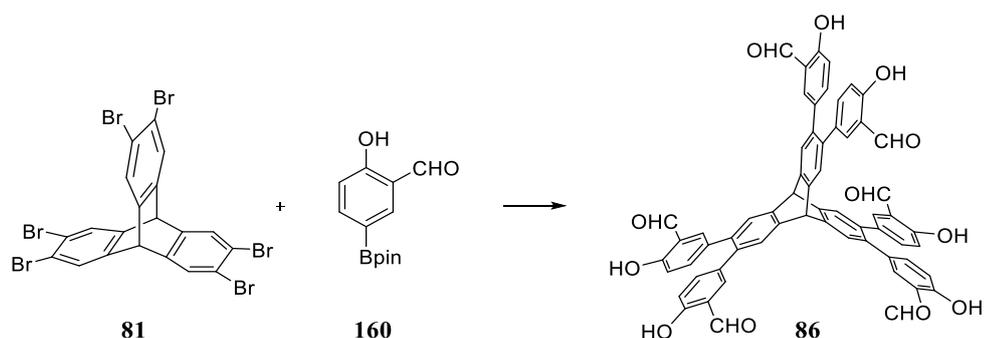
**<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 196.3 ppm (-CHO), 160.7 (ArC-OH), 144.5 (tript-C), 138.6 (ArC-6), 136.2 (triptC-2,3,6,7,12,13), 134.5 (ArC-2), 132.8 (ArC-1), 126.2 (triptC-H), 120.6 (ArC-3), 117.9 (ArC-5), 53.13 (bridgehead-C).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3200 (b), 2923 (w), 2853 (w), 1650 (s), 1619 (m), 1584 (m), 1486 (m), 1464 (s), 1399 (w), 1368 (m), 1331 (w), 1315 (w), 1278 (s), 1217 (m), 1158 (s), 1128 (m), 1048 (w), 1019 (w), 977 (w), 911 (w), 895 (w), 840 (m), 824 (m), 803 (w), 771 (m), 742 (m), 706 (m), 671 (m), 646 (w), 620 (w).

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda_{\text{max}}$ /nm (lg( $\epsilon$ )): 260 (4.96), sh 290 (4.51).

**HR MS (MALDI-):** [M]<sup>-</sup>:  $m/z$  calcd for C<sub>62</sub>H<sub>37</sub>O<sub>12</sub><sup>-</sup>: 973.22905; found 973.22959.

**Elemental Analysis (%):** calcd for C<sub>62</sub>H<sub>38</sub>O<sub>12</sub>: C, 76.38, H, 3.93; found: C, 76.16, H, 4.18.



**Method B:** Hexabromotriptycene **81** (271 mg, 0.37 mmol, 1.00 equiv.), 3-carbonyl-4-hydroxyphenylboronic acid pinacol ester **160** (646 mg, 2.60 mmol, 7.00 equiv.) and potassium fluoride (389 mg, 6.70 mmol, 18.0 equiv.) were given to a degassed mixture (12.4 mL; 1:1; V/V) of THF and water. Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (40.9 mg, 0.05 mmol, 0.12 equiv.) and HP(*t*Bu)<sub>3</sub>BF<sub>4</sub> (32.4 mg, 0.11 mmol, 0.30 equiv.) were added and the mixture was heated for 16 h at 80 °C. After cooling to room temperature, the layers were separated, and the organic phase was washed with saturated ammonium chloride solution, water and brine. After drying over magnesium sulfate, filtration through a celite pad and evaporation of the solvent, the crude product was cleaned via precipitation from hot chloroform (16 mL) with hot methanol (70 mL). Compound **86** was then obtained as an off-white solid (339 mg, 0.35 mmol, 93%).

**M.p.** = 250 °C (under dec.)

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 10.94 (s, 6H, Ar-OH), 9.74 (s, 6H, -CHO), 7.57 (s, 6H, tript-H), 7.32 (d, *J* = 2.2 Hz, 6H, ArH-2), 7.19 (dd, *J* = 8.7, 2.2 Hz, 6H, ArH-6), 6.84 (d, *J* = 8.7 Hz, 6H, ArH-5), 5.71 (s, 2H, bridgehead-H).

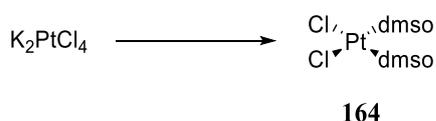
**<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 196.3 ppm (-CHO), 160.7 (ArC-OH), 144.5 (tript-C), 138.6 (ArC-6), 136.2 (triptC-2,3,6,7,12,13), 134.5 (ArC-2), 132.8 (ArC-1), 126.2 (triptC-H), 120.6 (ArC-3), 117.9 (ArC-5), 53.1 (bridgehead-C).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3196 (b), 2845 (w), 1653 (s), 1620 (m), 1585 (m), 1487 (m), 1464 (m), 1398 (w), 1369 (m), 1281 (s), 1217 (m), 1161 (s), 1128 (w), 974 (w), 908 (w), 897 (w), 841 (m), 802 (w), 768 (m), 741 (m), 708 (m), 673 (m), 625 (w).

**HRMS (MALDI+):** [M]<sup>+</sup>: *m/z* calcd for C<sub>62</sub>H<sub>38</sub>O<sub>12</sub><sup>+</sup>: 974.2358; found: 974.2340.

**Elemental Analysis (%):** calcd for C<sub>62</sub>H<sub>38</sub>O<sub>12</sub>·0.5 H<sub>2</sub>O: C, 75.68, H, 4.00; found: C, 75.82, H, 3.92.

Analytical data are in accordance to those described in method A.



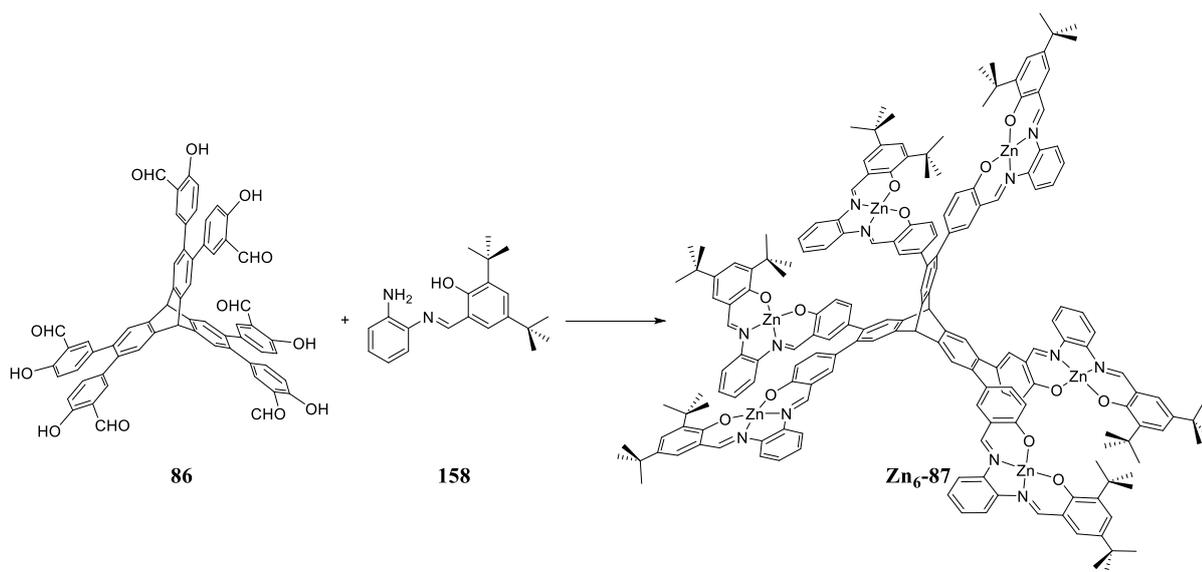
**Cis-Pt(dmsO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (164):** According to a procedure of Price et al.,<sup>[311]</sup> K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (250 mg, 603 μmol, 1 equiv.) was dissolved in water (2 mL) and dimethylsulfoxide (129 μL, 1.81 mmol, 3 equiv.) was

added whilst slow stirring at room temperature. After standing for 5 h, the yellowish crystals were filtrated and washed with water, ethanol and diethyl ether. After drying under reduced pressure, **164** could be obtained as an off-white solid (227 mg, 523  $\mu\text{mol}$ , 87%).

**M.p.** = 215–218 °C (under dec.) [Lit.: 218–222 °C]<sup>[406]</sup>

**Elemental analysis (%)**: calcd for  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{PtS}_2$ : C, 11.38, H, 2.86; found: C, 11.38, H, 3.05.

Analytical data are in accordance to those published before.<sup>[311, 406]</sup>



**Zinc salphen complex (Zn<sub>6</sub>-87)**: In a screw capped vessel salicyl aldehyde **86** (30.0 mg, 30.8  $\mu\text{mol}$ , 1.00 equiv.), half imine **157** (74.9 mg, 231  $\mu\text{mol}$ , 7.50 equiv.) and  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (50.7 mg, 231  $\mu\text{mol}$ , 7.50 equiv.) were mixed in dry DMF (3 mL). After stirring at 40 °C for 4 d the solvent amount of the orange solution was reduced to 1 mL and after addition of methanol (8 mL) a yellow precipitate was formed. It was filtered and washed with methanol (5 x 8 mL) and *n*-pentane (5 x 8 mL) to give **Zn<sub>6</sub>-87** as an orange-yellow powder (83.0 mg, 26.0  $\mu\text{mol}$ , 84%).

**M.p.** > 400 °C

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, dmsO-d<sub>6</sub>)**:  $\delta$  [ppm] = 8.96 (s, 6H,  $H^{\text{Im}1}$ ), 8.94 (s, 6H,  $H^{\text{Im}2}$ ), 7.87 – 7.82 (m, 12H,  $H^3/H^6$ ), 7.57 (s, 6H,  $H^{\text{Tr}}$ ), 7.47 (s, 6H,  $H^6$ ), 7.36 – 7.31 (m, 12H,  $H^4/H^5$ ), 7.29 (d,  $J = 1.7$  Hz, 6H,  $H^{4'}$ ), 7.22 (d,  $J = 1.7$  Hz, 6H,  $H^{6'}$ ), 6.85 (d,  $J = 10.2$  Hz, 6H,  $H^2$ ), 6.43 (d,  $J = 8.9$  Hz, 6H,  $H^3$ ), 5.87 (s, 2H, bridgehead- $H^{\text{br}}$ ), 1.43 (s, 54H,  $H^{\text{Bu}2}$ ), 1.27 (s, 54H,  $H^{\text{Bu}1}$ ).

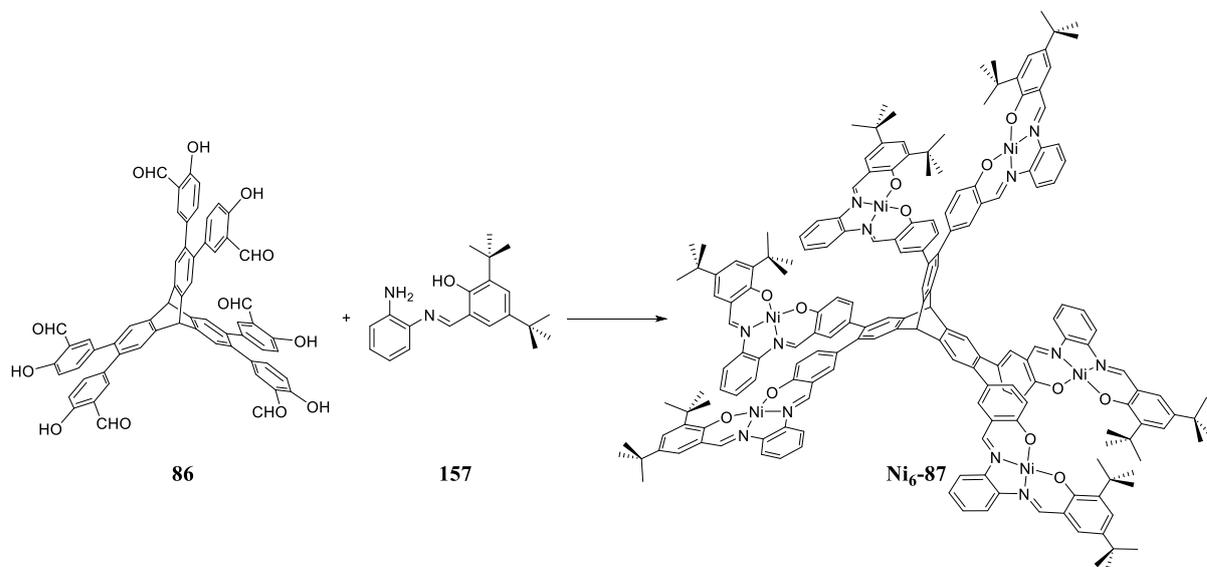
**<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, dmsO-d<sub>6</sub>)**:  $\delta$  [ppm] = 171.1 (C2-O), 170.3 (C2''-O), 163.5 (C=NH<sup>Im2</sup>), 162.3 (C=NH<sup>Im1</sup>), 143.7 (C<sup>Tr</sup>-C<sup>br</sup>), 140.6 (C3''-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 140.1 (C2'-N), 139.3 (C1'-N), 136.2 (C<sup>Tr</sup>-C5), 136.2 (C6), 136.0 (C4), 133.3 (C5''-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 129.6 (C6''), 128.5 (C4''), 127.2 (C4'), 126.7 (C5'), 126.2 (C5), 125.4 (CH<sup>Tr</sup>), 122.8 (C3), 119.3 (C1), 118.2 (C1''), 116.5 (C3'), 116.3 (C6'), 51.7 (bridgehead-C), 35.2 (C3''-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.6 (C5''-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.4 ((C5''-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)), 29.6 (C3''-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2953 (m), 2905 (w), 2867 (w), 1609 (s), 1580 (s), 1522 (s), 1460 (s), 1424 (m), 1383 (m), 1360 (m), 1317 (w), 1285 (w), 1254 (m), 1192 (m), 1163 (s), 1134 (m), 1109 (w), 972 (w), 930 (w), 878 (w), 833 (m), 807 (w), 792 (m), 746 (s), 668 (w).

**UV/Vis (DMSO):**  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\lg(\epsilon)$ ): 294 (5.37), sh 315 (5.29), 423 (5.07), sh 458 (4.94).

**MS (MALDI-TOF):**  $[M]^+$ :  $m/z$  = 3193.874 (100).

**Elemental Analysis (%):** calcd for  $\text{C}_{188}\text{H}_{182}\text{N}_{12}\text{O}_{12}\text{Zn}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : C, 68.39, H, 5.92, N, 5.09; found: C, 68.44, H, 5.77, N, 5.37.



**Nickel salphen complex (Ni<sub>6</sub>-87):** In a screw capped vessel salicyl aldehyde **86** (30.0 mg, 30.8  $\mu\text{mol}$ , 1.00 equiv.), half imine **157** (61.9 mg, 191  $\mu\text{mol}$ , 6.20 equiv.) and  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (47.5 mg, 191  $\mu\text{mol}$ , 6.20 equiv.) were mixed in dry DMF (3 mL). After stirring at 40 °C for 4 d, methanol (15 mL) was added until a red solid precipitated. It was filtered and washed with methanol (5 $\times$ 8 mL), purified via flash column chromatography (silica gel; dichloromethane) and reprecipitated from dichloromethane with methanol to give **Ni<sub>6</sub>-87** as a dark red powder (95.6 mg, 30.3  $\mu\text{mol}$ , 98%).

**M.p.** > 400 °C

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, dms<sub>o</sub>-d<sub>6</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 8.88 (s, 6H,  $H^{\text{Im}1}$ ), 8.80 (s, 6H,  $H^{\text{Im}2}$ ), 8.13 (dd,  $J$  = 18.3, 6.8 Hz, 12H,  $H^{3'}/H^{6'}$ ), 7.66 (s, 6H,  $H^6$ ), 7.61 (s, 6H,  $H^{\text{Tr}}$ ), 7.41 (s, 6H,  $H^{6''}$ ), 7.34 – 7.31 (m, 12H,  $H^4/H^5$ ), 7.30 (s, 6H,  $H^{4''}$ ), 6.94 (d,  $J$  = 9.2 Hz, 6H,  $H^2$ ), 6.60 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 6H,  $H^3$ ), 5.98 (s, 2H, bridgehead-H), 1.35 (s, 54H,  $H^{\text{tBu}2}$ ), 1.27 (s, 54H,  $H^{\text{tBu}1}$ ).

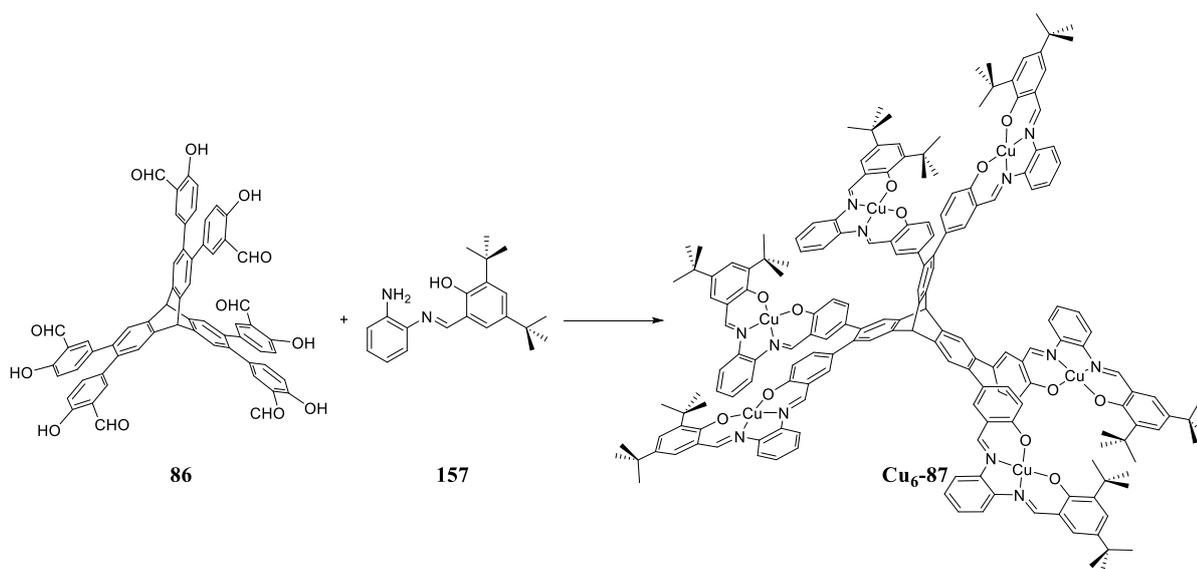
**<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, dms<sub>o</sub>-d<sub>6</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 165.5 ( $\text{C}2\text{-O}$ ), 163.8 ( $\text{C}2''\text{-O}$ ), 157.2 ( $\text{C}=\text{NH}^{\text{Im}2}$ ), 156.6 ( $\text{C}=\text{NH}^{\text{Im}1}$ ), 144.8 ( $\text{C}^{\text{Tr}}\text{-C}^{\text{br}}$ ), 143.5 ( $\text{C}2'\text{-N}$ ), 142.9 ( $\text{C}1'\text{-N}$ ), 140.1 ( $\text{C}3''\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 137.6 ( $\text{C}4$ ), 136.8 ( $\text{C}5''\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 136.6 ( $\text{C}^{\text{Tr}}\text{-C}5$ ), 134.8 ( $\text{C}6$ ), 130.2 ( $\text{C}4''$ ), 128.9 ( $\text{C}5$ ), 128.3 ( $\text{C}4'/\text{C}5'$ ), 127.9 ( $\text{C}6''$ ), 126.3 ( $\text{CH}^{\text{Tr}}$ ), 120.9 ( $\text{C}3$ ), 120.3 ( $\text{C}1''$ ), 116.7 ( $\text{C}3'/\text{C}6'$ ), 52.3 (bridgehead-C), 35.8 ( $\text{C}3''\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.5 ( $\text{C}5''\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.9 ( $\text{C}5''\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.0 ( $\text{C}3''\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2955 (m), 2906 (w), 2867 (w), 1613 (s), 1574 (s), 1519 (s), 1486 (m), 1460 (s), 1424 (m), 1385 (m), 1356 (m), 1336 (m), 1264 (m), 1246 (m), 1177 (s), 1134 (m), 1111 (w), 940 (m), 922 (w), 885 (w), 830 (m), 787 (m), 742 (s), 638 (w).

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\lg(\epsilon)$ ): 239 (5.33), 267 (5.39), 293 (5.42), 384 (5.23), sh 458 (4.67), 498 (4.77).

**MS (MALDI-TOF):**  $[\text{M}]^+$ :  $m/z$  = 3153.016 (100)  $[\text{M}]^+$ .

**Elemental Analysis (%):** calcd for  $\text{C}_{188}\text{H}_{182}\text{N}_{12}\text{Ni}_6\text{O}_{12}$ : C, 71.60, H, 5.82, N, 5.33. Found: C, 71.37, H, 5.96, N, 5.33.



**Copper salphen complex ( $\text{Cu}_6\text{-87}$ ):** In a screw capped vessel salicyl aldehyde **86** (30.0 mg, 30.8  $\mu\text{mol}$ , 1.00 equiv.), half imine **157** (61.9 mg, 191  $\mu\text{mol}$ , 6.20 equiv.) and  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (38.1 mg, 191  $\mu\text{mol}$ , 6.20 equiv.) were mixed in dry DMF (3 mL). After stirring at room temperature for 4 d, methanol (20 mL) was added until a brown solid precipitated. It was filtered and washed with methanol (5 $\times$ 8 mL) and n-pentane (5 $\times$ 8 mL) to give **Cu<sub>6</sub>-87** as a brown powder. After column chromatography on silica gel using dichloromethane as eluent and subsequent sonification in ethanol, an analytical pure sample was obtained (90.9 mg, 28.6  $\mu\text{mol}$ , 92%).

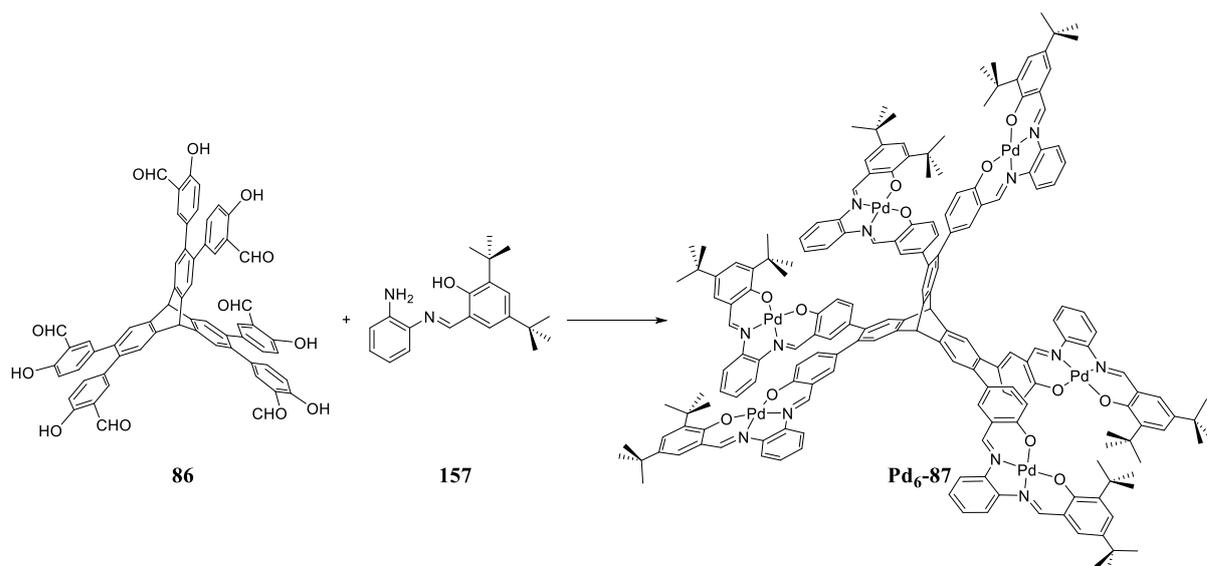
**M.p.** > 400 °C

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2953 (m), 2904 (w), 2868 (w), 1603 (s), 1576 (s), 1518 (s), 1482 (m), 1458 (s), 1421 (m), 1383 (m), 1358 (m), 1327 (w), 1258 (m), 1240 (w), 1193 (m), 1171 (s), 1132 (m), 1109 (w), 959 (w), 869 (w), 833 (m), 809 (w), 791 (w), 743 (s), 720 (w), 620 (w).

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\lg(\epsilon)$ ): 251 (5.23), 286 (5.38), 313 (5.36), sh 409 (4.87), 453 (5.03).

**MS (MALDI-TOF):**  $[\text{M}]^+$ :  $m/z$  = 3183.013 (100).

**Elemental Analysis (%):** calcd for  $\text{C}_{188}\text{H}_{182}\text{N}_{12}\text{O}_{12}\text{Cu}_6$ : C, 70.94, H, 5.76, N, 5.28; found: C, 70.67, H, 6.03, N, 4.98.



**Palladium salphen complex (Pd<sub>6</sub>-87):** In a screw capped vessel salicyl aldehyde **86** (40.0 mg, 41 μmol, 1.00 equiv.), half imine **157** (99.8 mg, 308 μmol, 7.50 equiv.) and Pd(OAc)<sub>2</sub> (69.0 mg, 308 μmol, 7.50 equiv.) were mixed in dry DMF (4 mL). After stirring at 40 °C for 4 d, methanol (20 mL) was added until a red solid precipitated. It was filtered and washed with methanol (5×8 mL) and n-pentane (5×8 mL) to give **Pd<sub>6</sub>-87** as an intense red powder. After column chromatography on silica gel using dichloromethane/*n*-pentane (10:1; V:V) as eluent and precipitation from dichloromethane/methanol, an analytical pure sample was obtained (132 mg, 38 μmol, 93%).

**M.p.** > 400 °C

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, dms<sub>o</sub>-d<sub>6</sub>):** δ [ppm] = 9.20 (s, 6H, *H*<sup>Im1</sup>), 9.13 (s, 6H, *H*<sup>Im2</sup>), 8.33 – 8.28 (m, 12H, *H*<sup>3</sup>/*H*<sup>6</sup>), 7.85 (s, 6H, *H*<sup>6</sup>), 7.69 (s, 6H, *H*<sup>Tr</sup>), 7.55 (s, 6H, *H*<sup>6''</sup>), 7.43 (s, 6H, *H*<sup>4''</sup>), 7.41 – 7.40 (m, 12H, *H*<sup>4</sup>/*H*<sup>5</sup>), 7.08 (d, *J* = 8.5 Hz, 6H, *H*<sup>2</sup>), 6.78 (d, *J* = 8.1 Hz, 6H, *H*<sup>3</sup>), 6.03 (s, 2H, bridgehead-*H*), 1.42 (s, 54H, *H*<sup>tBu2</sup>), 1.29 (s, 54H, *H*<sup>tBu1</sup>).

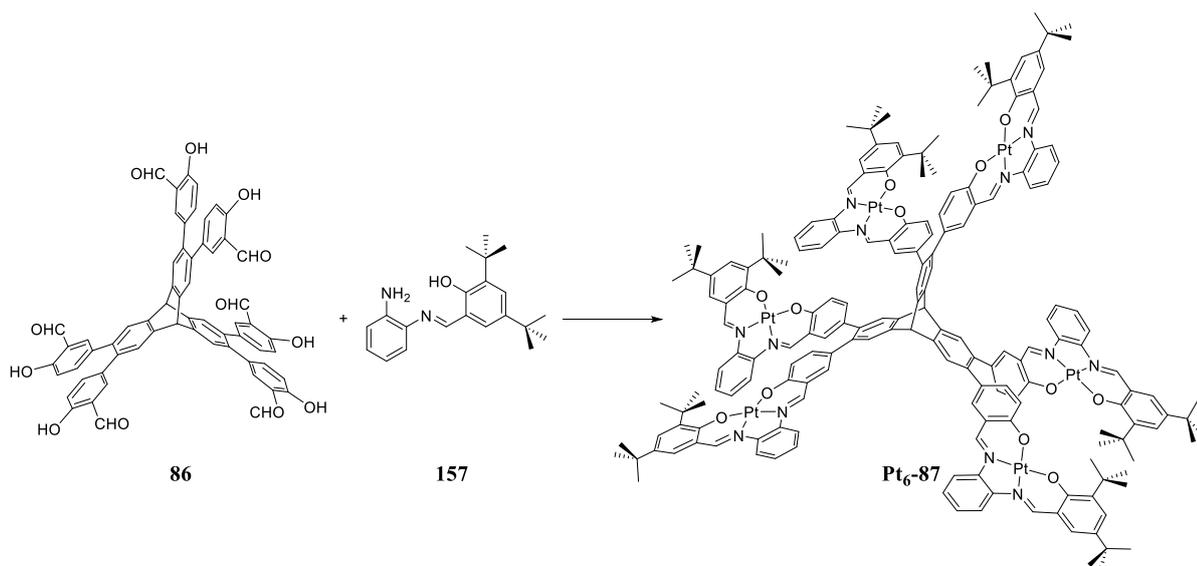
**<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, dms<sub>o</sub>-d<sub>6</sub>):** δ [ppm] = 165.6 (C<sub>2</sub>-O), 164.1 (C<sub>2''</sub>-O), 155.1 (C=N<sup>Im2</sup>), 154.4 (C=N<sup>Im1</sup>), 144.2 (C<sup>Tr</sup>-C<sup>br</sup>), 143.5 (C<sub>1'</sub>/C<sub>2'</sub>-N), 142.9 (C<sub>1'</sub>/C<sub>2'</sub>-N), 139.5 (C<sub>3''</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 137.7 (C<sub>4</sub>), 136.2 (C<sub>6</sub>), 135.9 (C<sub>5''</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 135.7 (C<sup>Tr</sup>-C<sub>5</sub>), 130.7 (C<sub>4''</sub>), 129.5 (C<sub>6''</sub>), 128.1 (C<sub>4'</sub>,<sub>5'</sub>), 127.7 (C<sub>5</sub>), 125.6 (CH<sup>Tr</sup>), 121.0 (C<sub>1</sub>), 120.8 (C<sub>3</sub>), 120.3 (C<sub>1''</sub>), 117.0 (C<sub>3'</sub>,<sub>6'</sub>), 51.7 (bridgehead-C), 35.5 (C<sub>3''</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.7 (C<sub>5''</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.2 ((C<sub>5''</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)), 29.5 (C<sub>3''</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2953 (w), 2906 (w), 2867 (w), 1603 (s), 1574 (s), 1511 (s), 1484 (m), 1456 (s), 1413 (m), 1385 (m), 1358 (m), 1329 (m), 1260 (m), 1247 (m), 1189 (m), 1168 (s), 1131 (m), 1107 (w), 1044 (w), 1028 (w), 938 (w), 830 (m), 785 (w), 740 (s), 718 (w), 634 (w), 610 (w).

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda_{\text{max}}$ /nm (lg( $\epsilon$ )): sh 246 (5.30), 291 (5.30), sh 312 (5.31), 320 (5.32), 348 (5.24), 364 (5.19), sh 392 (4.77), 502 (4.92).

**MS (MALDI-TOF):** [M]<sup>+</sup>: *m/z* 3439.826 (100).

**Elemental Analysis (%):** calcd for C<sub>188</sub>H<sub>182</sub>N<sub>12</sub>O<sub>12</sub>Pd<sub>6</sub>: C, 65.64, H, 5.33, N, 4.89; found: C, 65.42, H, 5.62, N, 4.89.



**Platinum salphen complex (Pt<sub>6</sub>-87):** In a screw capped vessel salicyl aldehyde **86** (53.6 mg, 55.0  $\mu\text{mol}$ , 1.00 equiv.), half imine **157** (111 mg, 341  $\mu\text{mol}$ , 6.20 equiv.) and Pt(dmsol)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> **165** (146 mg, 346  $\mu\text{mol}$ , 6.30 equiv.) were mixed in dry DMF (5.4 mL) containing triethylamine (229  $\mu\text{L}$ , 1.65 mmol, 30.0 equiv.). After stirring at 60 °C for 6 d, methanol (7 mL) was added until a dark red solid precipitated. It was filtered and washed with methanol (5 $\times$ 8 mL) and *n*-pentane (5 $\times$ 8 mL) to give **Pd-87** as a violet-red powder. After column chromatography on silica gel using dichloromethane/*n*-pentane (10:1; V:V) as eluent and precipitation from dichloromethane/methanol, a pure sample was obtained (66.0 mg, 16.6  $\mu\text{mol}$ , 30%).

**M.p.** > 400 °C

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, dmsol-d<sub>6</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 9.57 (s, 6H,  $H^{\text{Im}1}$ ), 9.51 (s, 6H,  $H^{\text{Im}2}$ ), 8.47 – 8.41 (m, 12H,  $H^3/H^6$ ), 8.01 (s, 6H,  $H^6$ ), 7.73 (s, 6H,  $H^{\text{Tr}}$ ), 7.69 (s, 6H,  $H^{6''}$ ), 7.56 (s, 6H,  $H^{4''}$ ), 7.45 – 7.38 (m, 12H,  $H^4/H^5$ ), 7.22 (d,  $J = 9.1$  Hz, 6H,  $H^2$ ), 6.88 (d,  $J = 8.8$  Hz, 6H,  $H^3$ ), 6.03 (s, 2H, bridgehead- $H^{\text{br}}$ ), 1.45 (s, 54H,  $H^{\text{tBu}2}$ ), 1.31 (s, 54H,  $H^{\text{tBu}1}$ ).

**<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, dmsol-d<sub>6</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 163.9 (C2-O), 162.4 (C2''-O), 151.6 (C=NH<sup>Im2</sup>), 150.9 (C=NH<sup>Im1</sup>), 144.9 (C2'-N), 144.6 (C1'-N), 144.4 (C<sup>Tr</sup>-C<sup>br</sup>), 139.8 (C3''-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 137.0 (C4), 136.8 (C5''-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 135.7 (C6), 130.1 (C4''), 129.1 (C1), 129.1 (C6''), 128.9 (C<sup>Tr</sup>-C5), 127.9 (C5'), 127.5 (C4'), 125.8 (CH<sup>Tr</sup>), 122.1 (C1''), 121.3 (C3), 116.6 (C3'/C6'), 51.7 (bridgehead-C), 35.5 (C3''-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.8 (C5''-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.2 ((C5''-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)), 29.6 (C3''-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

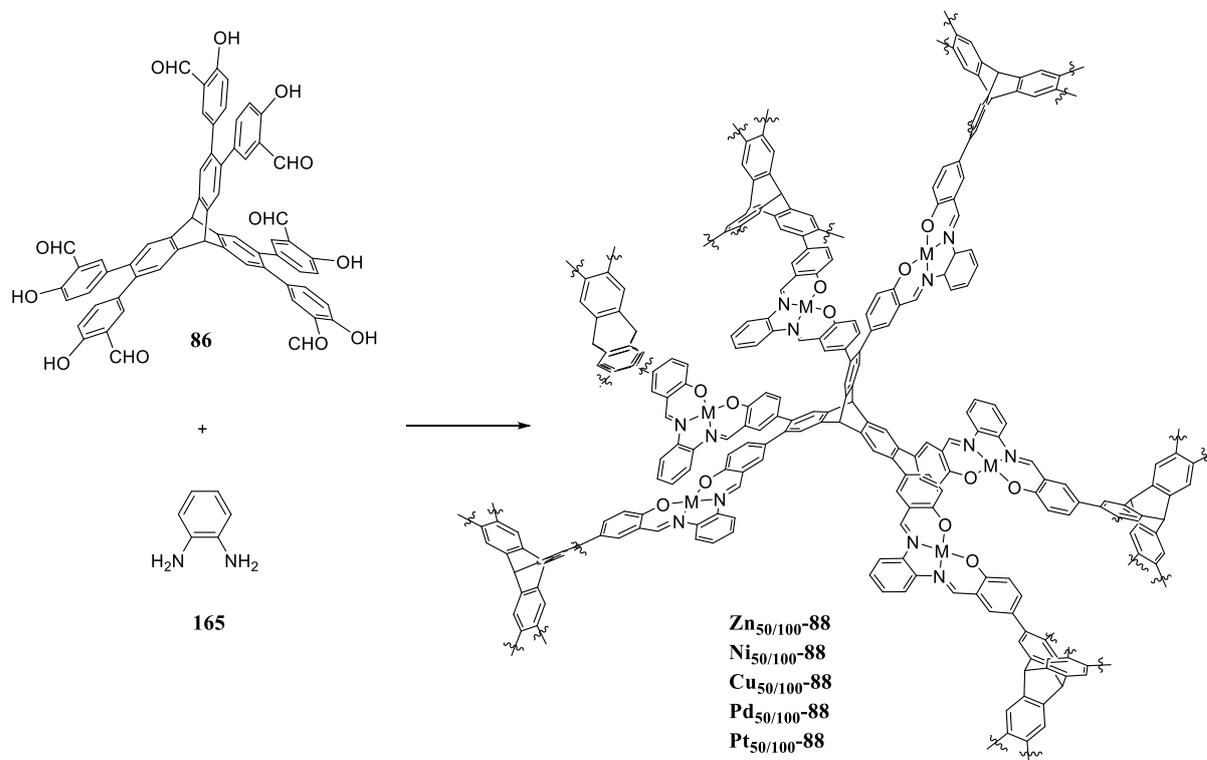
**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2955 (m), 2906 (w), 2867 (w), 1607 (s), 1576 (s), 1517 (s), 1482 (m), 1460 (s), 1417 (s), 1387 (m), 1358 (m), 1325 (m), 1270 (w), 1246 (m), 1189 (m), 1166 (s), 1134 (m), 1107 (w), 1044 (w), 930 (m), 895 (w), 867 (w), 828 (m), 783 (w), 740 (s).

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  (lg( $\epsilon$ )): 261 (5.30), 285 (5.24), sh 317 (5.21), 372 (5.29), 389 (5.30), 483 (4.69), sh 539 (4.59), 561 (4.63).

**MS (MALDI-TOF):** [M]<sup>+</sup>:  $m/z$  3971.091 (100).

**Elemental Analysis (%):** calcd for  $C_{188}H_{182}N_{12}O_{12}Pt_6$ : C, 56.85, H, 4.62, N, 4.23; found: C, 56.59, H, 4.91, N, 4.29.

## 2.4 Compounds of Chapter 3.4: MaSOF Compounds



**Zn-MaSOF<sub>50</sub> (Zn<sub>50-88</sub>):** Applying **GP5** using  $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ , **Zn<sub>50-88</sub>** could be obtained as a yellow-brown solid (52.0 mg, 91%)

**M.p.** > 400 °C

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 1614 (s), 1583 (s), 1524 (m), 1460 (s), 1379 (m), 1283 (m), 1163 (s), 1109 (w), 1045 (w), 976 (w), 928 (w), 887 (w), 831 (m), 802 (w), 746 (s), 673 (w).

**Elemental Analysis (%):** calcd for  $C_{80}H_{44}N_6O_6Zn_3 \cdot 13H_2O$ : C, 59.48, H, 4.37, N, 5.20; found: C, 59.14, H, 3.94, N, 5.74.

**Zn-MaSOF<sub>100</sub> (Zn<sub>100-88</sub>):** Applying **GP6** using  $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ , **Zn<sub>100-88</sub>** could be obtained as a light brown solid (69.3 mg, 97%).

**M.p.** > 400 °C

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3624 (b), 3381 (b), 1614 (s), 1583 (s), 1524 (m), 1462 (s), 1379 (m), 1304 (m), 1286 (m), 1165 (s), 1111 (w), 1045 (w), 978 (w), 932 (w), 887 (w), 831 (m), 748 (m), 719 (w), 675 (w).

**Elemental Analysis (%):** calcd for  $C_{80}H_{44}N_6O_6Zn_3 \cdot 11H_2O$ : C, 60.83, H, 4.21, N, 5.32; found: C, 61.04, H, 4.51, N, 5.66.

**Ni-MaSOF<sub>50</sub> (Ni<sub>50</sub>-88):** Applying **GP5** using Ni(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, **Ni<sub>50</sub>-88** could be obtained as a red-brown solid (53.0 mg, 94%).

**M.p.** > 400 °C

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3418 (b), 1612 (s), 1576 (s), 1522 (s), 1485 (s), 1460 (s), 1414 (m), 1381 (m), 1352 (w), 1325 (s), 1285 (m), 1213 (w), 1178 (s), 1165 (s), 1109 (m), 1074 (w), 1043 (w), 943 (w), 883 (w), 831 (m), 748 (s), 723 (w).

**Elemental Analysis (%):** calcd for C<sub>80</sub>H<sub>44</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>Ni<sub>3</sub>·18 H<sub>2</sub>O: C, 57.00, H, 4.78, N, 4.99; found: C, 56.10, H, 3.91, N, 5.21.

**Ni-MaSOF<sub>100</sub> (Ni<sub>100</sub>-88):** Applying **GP6** using Ni(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, **Ni<sub>100</sub>-88** could be obtained as a red-brown solid (63.2 mg, 90%).

**M.p.** > 400 °C

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3422 (b), 1739 (w), 1612 (s), 1576 (s), 1520 (s), 1483 (m), 1458 (s), 1379 (m), 1352 (w), 1325 (m), 1283 (w), 1177 (s), 1140 (m), 1111 (w), 1043 (w), 943 (w), 883 (w), 829 (s), 746 (s), 609 (w).

**Elemental Analysis (%):** calcd for C<sub>80</sub>H<sub>44</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>Ni<sub>3</sub>·20 H<sub>2</sub>O: C, 55.81, H, 4.92, N, 4.88; found: C, 55.30, H, 4.70, N, 5.25.

**Cu-MaSOF<sub>50</sub> (Cu<sub>50</sub>-88):** Applying **GP5** using Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, **Cu<sub>50</sub>-88** could be obtained as a yellow-brown solid (50.4 mg, 89%).

**M.p.** > 400 °C

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3408 (b), 1610 (s), 1578 (s), 1519 (s), 1458 (s), 1413 (m), 1381 (m), 1315 (m), 1225 (w), 1169(s), 1140 (m), 1109 (m), 1044 (w), 966 (w), 891 (w), 833 (m), 750 (m), 723 (w), 694 (w), 671 (w), 606 (w).

**Elemental Analysis (%):** calcd for C<sub>80</sub>H<sub>44</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>Cu<sub>3</sub>·14 H<sub>2</sub>O: C, 59.02, H, 4.46, N, 5.16; found: C, 59.13, H, 4.22, N, 5.37.

**Cu-MaSOF<sub>100</sub> (Cu<sub>100</sub>-88):** Applying **GP6** using Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, **Cu<sub>100</sub>-88** could be obtained as a dark brown solid (55.9 mg, 79%).

**M.p.** > 400 °C

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3407 (b), 1703 (w), 1646 (w), 1611 (s), 1578 (s), 1519 (s), 1458 (s), 1413 (m), 1378 (m), 1315 (m), 1225 (w), 1168(s), 1044 (w), 969 (w), 887 (w), 828 (m), 807 (w), 748 (m), 718 (w), 695 (w), 679 (w), 669 (w), 648 (w), 620 (w), 604 (w).

**Elemental Analysis (%):** calcd for C<sub>80</sub>H<sub>44</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>Cu<sub>3</sub>·15 H<sub>2</sub>O: C, 58.37, H, 4.53, N, 5.11; found: C, 58.52, H, 4.47, N, 5.60.

**Pd-MaSOF<sub>50</sub> (Pd<sub>50</sub>-88):** Applying **GP5** using Pd(OAc)<sub>2</sub>, **Pd<sub>50</sub>-88** could be obtained as a red solid (55.2 mg, 89%).

**M.p.** > 400 °C

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2970 (w), 2858 (w), 1653 (m), 1607 (s), 1576 (s), 1515 (s), 1485 (s), 1454 (s), 1408 (m), 1378 (m), 1317 (m), 1281 (m), 1247 (m), 1216 (m), 1161 (s), 1107 (m), 1043 (w), 940 (w), 889 (w), 827 (s), 746 (s), 719 (m), 677 (w).

**Elemental Analysis (%):** calcd for C<sub>80</sub>H<sub>44</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>Pd<sub>3</sub>·21 H<sub>2</sub>O: C, 51.03, H, 4.60, N, 4.46; found: C, 50.70, H, 3.89, N, 4.02.

**Pd-MaSOF<sub>100</sub> (Pd<sub>100</sub>-88):** Applying **GP6** using Pd(OAc)<sub>2</sub>, **Pd<sub>100</sub>-88** could be obtained as a dark red solid (66.0 mg, 85%).

**M.p.** > 400 °C

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3407 (w), 1703 (w), 1652 (m), 1605 (s), 1576 (s), 1515 (s), 1486 (s), 1456 (s), 1411 (m), 1374 (m), 1317 (s), 1283 (m), 1223 (m), 1162 (s), 1044 (w), 942 (w), 889 (w), 826 (m), 746 (m), 720 (w), 679 (w), 669 (w), 646 (w), 618 (w).

**Elemental Analysis (%):** calcd for C<sub>80</sub>H<sub>44</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>Pd<sub>3</sub>·11 H<sub>2</sub>O: C, 56.43, H, 3.91, N, 5.59; found: C, 55.45, H, 3.90, N, 4.94.

**Pt-MaSOF<sub>50</sub> (Pt<sub>50</sub>-88):** **Pt<sub>50</sub>-88** was prepared analogous to **GP5**. Pt(dmsO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> **165** (53.7 mg, 127 μmol, 3.10 equiv.) was used as Pt(II)-source. Additionally, triethyl amine (172 μL, 1.23 mmol, 30.0 equiv.) was added to the reaction solution. After workup and drying under reduced pressure, **Pt<sub>50</sub>-88** could be obtained as a dark red solid (59.9 mg, 33.8 μmol, 82%). For further analysis, the product was dried at the kugelrohr oven for 16 h at 180 °C.

**M.p.** > 400 °C

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3402 (w), 3391 (w), 1651 (m), 1605 (s), 1576 (s), 1516 (s), 1485 (m), 1452 (s), 1406 (m), 1398 (m), 1375 (m), 1313 (s), 1281 (m), 1215 (m), 1161 (s), 1138 (s), 1107 (m), 1043 (w), 1018 (w), 978 (w), 932 (w), 887 (w), 825 (s), 744 (s), 673 (w), 646 (w).

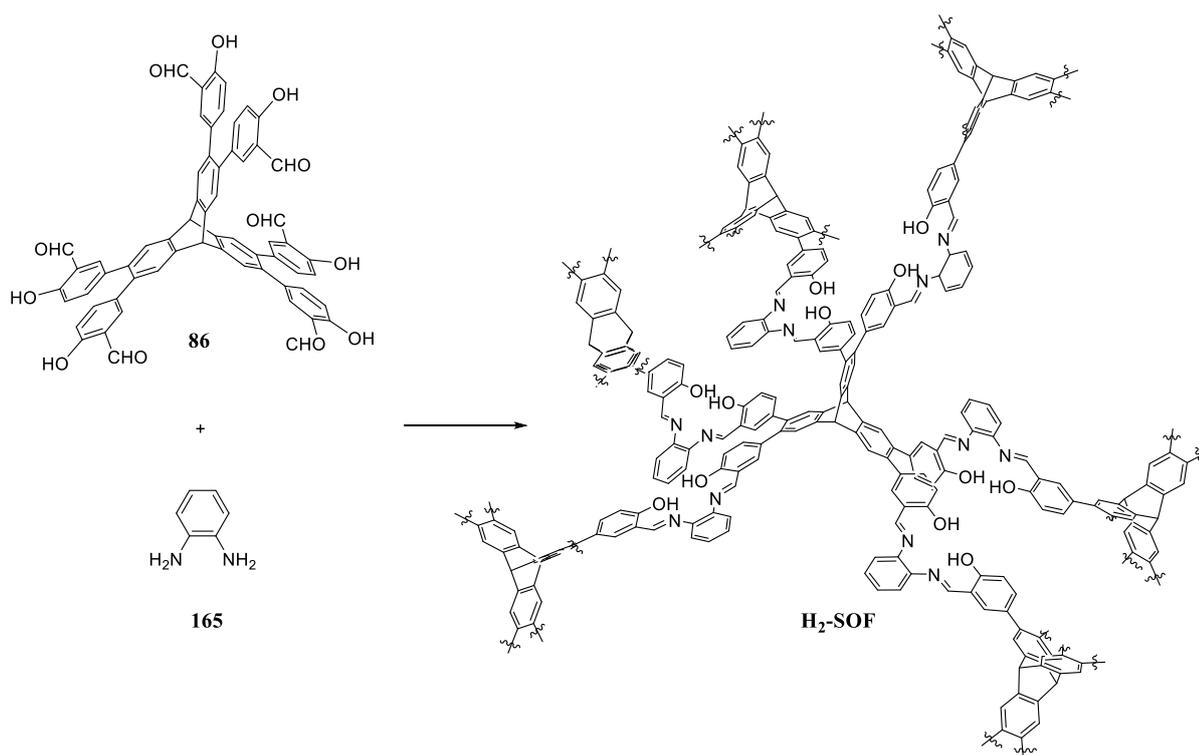
**Elemental Analysis (%):** calcd for C<sub>80</sub>H<sub>44</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>Pt<sub>3</sub>·20 H<sub>2</sub>O: C, 45.09, H, 3.97, N, 3.94; found: C, 42.10, H, 3.16, N, 3.57.

**Pt-MaSOF<sub>100</sub> (Pt<sub>100</sub>-88):** **Pt<sub>100</sub>-88** was prepared analogous to **GP6**. Pt(dmsO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (71.5 mg, 127 μmol, 3.30 equiv.) was used as Pt(II)-source. Additionally, triethyl amine (214 μL, 1.54 mmol, 30.0 equiv.) was added to the reaction solution. After workup and drying under reduced pressure, **Pt<sub>100</sub>-88** could be obtained as a dark red solid (85.4 mg, 48.2 μmol, 94%). For further analysis, the product was dried at the kugelrohr oven for 16 h at 180 °C.

**M.p.** > 400 °C

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3632 (w), 3435 (w), 3015 (w), 1651 (w), 1605 (s), 1574 (s), 1514 (s), 1454 (s), 1404 (m), 1375 (m), 1313 (s), 1283 (m), 1217 (w), 1161 (s), 1043 (w), 976 (w), 932 (w), 885 (w), 824 (s), 744 (s), 654 (w).

**Elemental Analysis (%):** calcd for C<sub>80</sub>H<sub>44</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>Pt<sub>3</sub>·7 H<sub>2</sub>O: C, 50.66, H, 3.08, N, 4.43; found: C, 50.71, H, 3.45, N, 4.78.



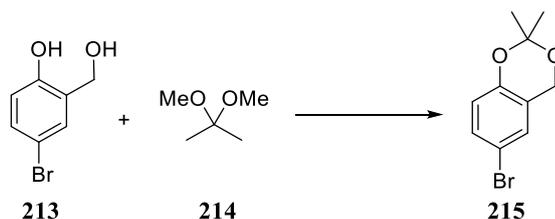
**H<sub>2</sub>-SOF:** In an 8 mL screw capped vessel salicylaldehyde **86** (20.0 mg, 20.5 μmol, 1.00 equiv.) and *o*-phenylene diamine **165** (6.7 mg, 61.5 μmol, 3.00 equiv.) were mixed in acetonitrile (2 mL). After stirring under reflux conditions for 5 d, the suspension was cooled to room temperature. The yellow precipitate was filtered off, washed with DMF (5×8 mL), methanol (5×8 mL), ethanol (5×8 mL) and diethyl ether (5×8 mL) and dried in the air to give **H<sub>2</sub>-SOF** as a yellow solid (23.6 mg, 19.8 μmol, 96%). For further analysis, the product was dried at the kugelrohr oven for 3 h at 180 °C.

**M.p.** > 400 °C

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3059 (w), 1654 (m), 1618 (s), 1583 (m), 1491 (s), 1464 (s), 1358 (w), 1317 (w), 1281 (s), 1219 (m), 1167 (s), 1130 (m), 1107 (w), 1043 (w), 976 (w), 889 (w), 831 (s), 798 (m), 744 (s), 673 (w), 627 (w).

**Elemental Analysis (%):** calcd for C<sub>80</sub>H<sub>50</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>·4 H<sub>2</sub>O: C, 76.06, H, 4.63, N, 6.65; found: C, 75.82, H, 4.71, N, 6.97.

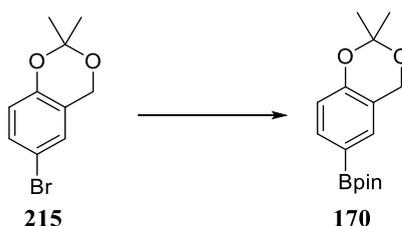
## 2.5 Compounds of Chapter 3.5: Rigid Salphen Compounds



**6-bromo-2,2-dimethyl-4H-benzo[d][1,3]dioxine (215):** According to a slightly modified procedure from Gisch et al.,<sup>[407]</sup> a 250 mL three neck flask was charged with salicyl alcohol **213** (3.00 g, 14.8 mmol, 1.00 equiv.), sodium sulfate (6.0 g), *p*-toluenesulfonic acid (281 mg, 1.48 mmol, 0.10 equiv.), 2,2-dimethoxypropane **214** (9.08 mL, 73.9 mmol, 5.00 equiv.) and acetone (60 mL). The mixture was stirred for 3 d at 40 °C and the solvent was removed under reduced pressure. The yellow colored residue was dissolved in ethyl acetate (100 mL) and water (100 mL), and the phases were separated. The aqueous phase was extracted with ethyl acetate (2×25 mL) and the combined organic extract was washed with water as well as brine. After drying over sodium sulfate and solvent removal under reduced pressure, the residue was further purified via flash column chromatography (SiO<sub>2</sub>; DCM) to give **215** as a yellowish oil (2.09 g, 10.1 mmol, 95%).

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.24 (dd, *J* = 8.7, 2.3 Hz, 1H, *H*-5), 7.10 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H, *H*-3), 6.70 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H, *H*-6), 4.81 (s, 2H, Bn-CH<sub>2</sub>), 1.53 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

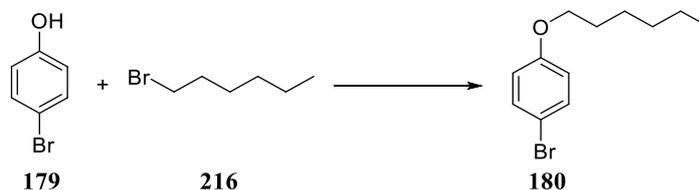
Analytical data are in accordance to those published before.<sup>[407]</sup>



**(2,2-dimethyl-4H-benzo[d][1,3]dioxin-6-yl)boronic acid pinacol ester (170):** In a flame dried and argon purged screw capped vessel, **215** (1.47 g, 6.05 mmol, 1.00 equiv.), bis(pinacolato)diboron (1.84 g, 7.26 mmol, 1.20 equiv.) and potassium acetate (1.78 g, 18.1 mmol, 3.00 equiv.) were mixed in dry 1,4-dioxane (17 mL). After addition of Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> (133 mg, 181 μmol, 0.03 equiv.), the suspension was purged again with argon and stirred at 90 °C overnight. After cooling to room temperature, the suspension was diluted with ethyl acetate (50 mL), filtrated, and the filtrate was washed with saturated ammonium chloride solution (50 mL), water (2×50 mL) as well as brine (50 mL) and dried over anhydrous magnesium sulfate. After solvent removal under reduced pressure, the dark residue was subjected to flash column chromatography (silica gel; dichloromethane/light petroleum ether; 1:1) to give **170** as a colorless oil (1.60 g, 5.51 mmol, 91%).

**<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 7.61 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 1H,  $H$ -5), 7.45 (s, 1H,  $H$ -3), 6.81 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 1H,  $H$ -6), 4.85 (s, 2H, Bn-CH<sub>2</sub>), 1.54 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.33 (s, 12 H, pin- $H$ ).

<sup>1</sup>H NMR data are in accordance to those published before.<sup>[408]</sup>

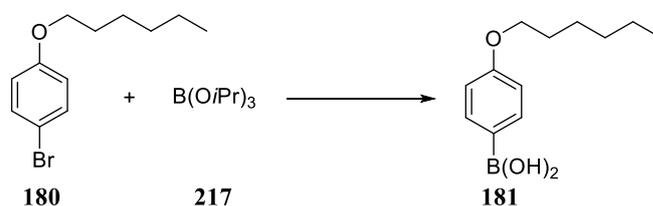


**1-Bromo-4-(hexyloxy)benzene (180):** According to a modified procedure from Wöhrle et al.,<sup>[409]</sup> a 250 mL three neck flask was charged with 4-bromophenol **179** (13.6 g, 78.7 mmol, 1.00 equiv.), potassium carbonate (23.9 g, 173 mmol, 2.20 equiv.) and acetonitrile (150 mL) which were stirred for 1 h at 55 °C. 1-bromohexane **216** (11.0 mL, 78.7 mmol, 1.00 equiv.) was added within 3 min and the mixture was heated overnight under reflux conditions. After cooling to room temperature, the mixture was filtrated, and the residual potassium carbonate was washed with diethyl ether (200 mL). The combined extracts were washed with sodium hydroxide solution (3×75 mL, 1M), water (150 mL) as well as brine (150 mL) and dried over magnesium sulfate. After removal of the solvent under reduced pressure, **180** could be obtained as a colorless liquid (19.3 g, 75.1 mmol, 95%).

**<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 7.36 (d,  $J$  = 9.0 Hz, 2H,  $H$ -2), 6.77 (d,  $J$  = 9.0 Hz, 2H,  $H$ -3), 3.91 (t,  $J$  = 6.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.83 – 1.71 (m, 2H), 1.49 – 1.39 (m, 2H), 1.38 – 1.26 (m, 4H), 0.90 (t,  $J$  = 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

**HRMS (EI+):** [M]<sup>+</sup>:  $m/z$  calcd for C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>OBr: 256.04573; found: 256.04545, [M-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>]<sup>+</sup>:  $m/z$  calcd for C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OBr: 171.95183; found: 171.95121.

Analytical data are in accordance to those published before.<sup>[410]</sup>



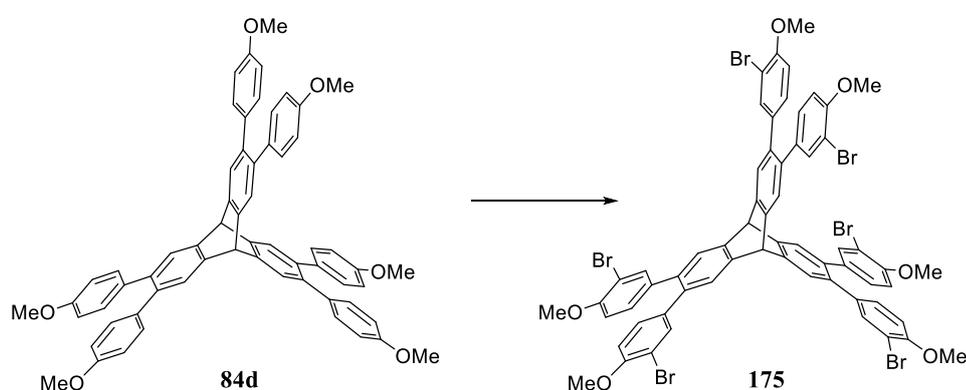
**4-(Hexyloxy)phenylboronic acid (181):** In a flame dried 500 mL Schlenk flask, 1-Bromo-4-(hexyloxy)benzene **180** (19.3 g, 75.1 mmol, 1.00 equiv.) was dissolved in anhydrous THF (300 mL) under argon atmosphere and *n*-butyllithium solution (2.5M in hexanes, 34.5 mL, 86.3 mmol, 1.15 equiv.) was added over the period of 1 h at -78 °C. After stirring for 30 min at the same temperature, boron triisopropylborate **217** (22.5 mL, 97.6 mmol, 1.30 equiv.) was added rapidly and the mixture was allowed to warm to room temperature overnight. The reaction was then quenched by the addition of hydrochloric acid (2M, 100 mL). After phase separation and extraction

of the aqueous phase with ethyl acetate (2×100 mL), the combined organic extract was washed with water (2×100 mL) as well as brine (100 mL) and dried over magnesium sulfate. After solvent removal under reduced pressure and trituration with a small amount of cold *n*-pentane, **181** was obtained as a colorless solid (15.6 g, 70.2 mmol, 93%).

**M.p.** = 91–92 °C [Lit: 89–91 °C]<sup>[411]</sup>

**<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, dms<sub>o</sub>-d<sub>6</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 7.82 (s, 2H, B(OH)<sub>2</sub>), 7.71 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2H, *H*-2,6), 6.86 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H, *H*-3,5), 3.96 (t,  $J$  = 6.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.73 – 1.66 (m, 2H), 1.45 – 1.36 (m, 2H), 1.33 – 1.27 (m, 4H), 0.87 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

Analytical data are in accordance to those published before.<sup>[411]</sup>



**2,3,6,7,12,13-Hexa-(3'-bromo-4'-methoxyphenyl)tritycene (175):** In a 20 mL screw capped vial, **84d** (563 mg, 0.63 mmol, 1.00 equiv.) and NBS (743 mg, 4.17 mmol, 6.60 equiv.) were suspended in DMF (10 mL) and stirred for 4 d at 40 °C. After cooling to room temperature, the yellow-orange solution was diluted with ethyl acetate (30 mL) and stirred vigorously with saturated sodium bisulfite solution for 10 min. The colorless organic layer was separated, and the aqueous phase was extracted with ethyl acetate (2×20 mL). The combined organic phase was washed with water (2×25 mL) and brine (25 mL), dried over anhydrous magnesium sulfate and the solvents were evaporated under reduced pressure. After precipitation from chloroform with methanol, the precipitate was filtered off, washed with methanol (3×12 mL) and *n*-pentane (20 mL) and dried in vacuum to give **175** as a colorless powder (791 mg, 0.58 mmol, 92%).

**M.p.** = 242–244 °C

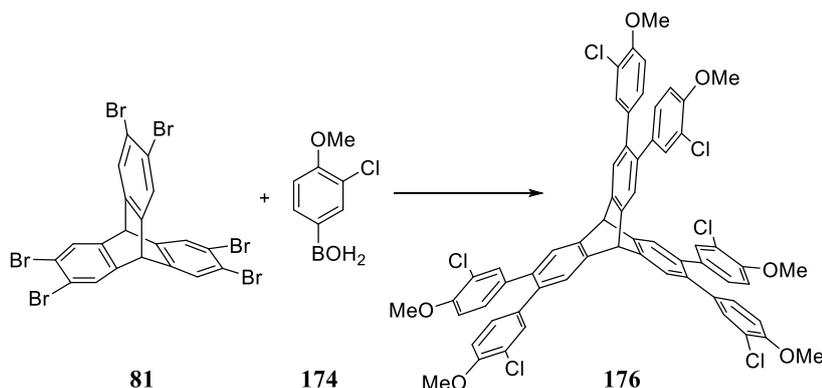
**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 7.47 (s, 6H, tript-*H*), 7.41 (d,  $J$  = 2.1 Hz, 6H, Ar-*H*-2'), 6.85 (dd,  $J$  = 8.5, 2.1 Hz, 6H, Ar-*H*-6'), 6.68 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 6H, Ar-*H*-5'), 5.60 (s, 2H, bridgehead-*H*), 3.85 (s, 18H, OCH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 154.7 (ArC-4'-OCH<sub>3</sub>), 144.3 (tript-C), 136.1 (tript-C-Ar), 135.0 (ArC-1'), 134.4 (ArC-2'), 130.4 (ArC-6'), 126.1 (triptC-H), 111.4 (ArC-5'), 111.3 (ArC-3'-Br), 56.4 (OCH<sub>3</sub>), 53.1 (bridgehead-C).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2957 (w), 2942 (w), 2836 (w), 1599 (m), 1499 (s), 1462 (s), 1438 (s), 1409 (w), 1372 (w), 1285 (s), 1258 (s), 1181 (m), 1146 (w), 1056 (s), 1020 (s), 958 (w), 883 (m), 865 (w), 812 (s), 785 (w), 761 (w), 746 (w), 722 (w), 699 (m), 683 (m).

**HRMS (MALDI-TOF+):** [M]<sup>+</sup>:  $m/z$  calcd for C<sub>62</sub>H<sub>44</sub>Br<sub>6</sub>O<sub>6</sub>: 1357.8233; found: 1357.815.

**Elemental Analysis (%):** calcd for C<sub>62</sub>H<sub>44</sub>Br<sub>6</sub>O<sub>6</sub>: C, 54.58, H, 3.25; found: C, 54.58, H, 3.43.



**2,3,6,7,12,13-Hexa-(3'-chloro-4'-methoxyphenyl)triptycene (176):** Analogous to **GP1**, hexabromotriptycene **81** (100 mg, 0.14 mmol, 1.00 equiv.) and 3-chloro-4-methoxyphenylboronic acid **174** (161 mg, 0.87 mmol, 6.30 equiv.) were given to a degassed mixture (4 mL; 1:1; V/V) of THF and potassium carbonate solution (1M). Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (15.1 mg, 0.02 mmol, 0.12 equiv.) and HP(*t*Bu)<sub>3</sub>BF<sub>4</sub> (12.0 mg, 0.04 mmol, 0.30 equiv.) were added and the mixture was heated for two hours. After standard workup procedure followed by precipitation from chloroform (4 mL) with methanol (30 mL), **176** was obtained as a colorless solid (126 mg, 0.12 mmol, 83%).

**M.p.** = 223–224 °C

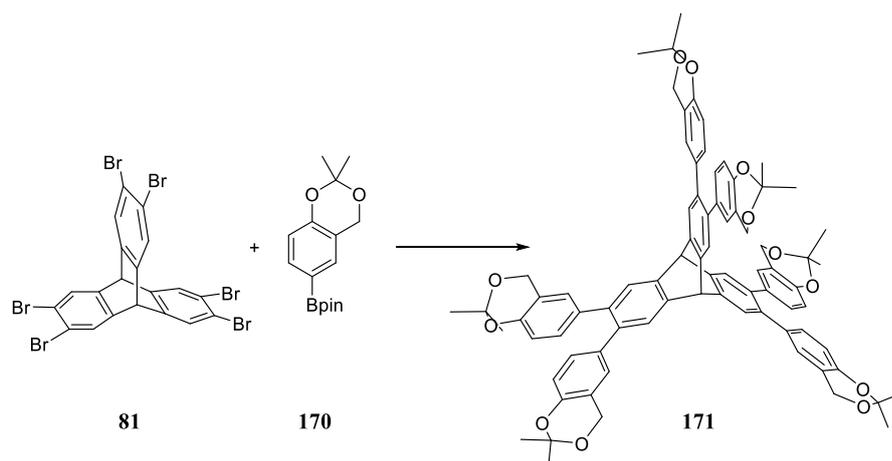
**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 7.47 (s, 6H, tript-*H*), 7.21 (d,  $J$  = 2.1 Hz, 6H, Ar-*H*-2'), 6.82 (dd,  $J$  = 8.5, 2.1 Hz, 6H, Ar-*H*-6'), 6.72 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 6H, Ar-*H*-5'), 5.60 (s, 2H, bridgehead-*H*), 3.86 (s, 18H, OCH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 153.8 (ArC-4'-OMe), 144.2 (tript-C), 136.2 (tript-C-Ar), 134.6 (ArC-1'), 131.4 (ArC-2'), 129.6 (ArC-6'), 126.1 (tript-CH), 122.1 (ArC-4'-Cl), 111.6 (ArC-5'), 56.2 (OCH<sub>3</sub>), 53.1 (bridgehead-C).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2957 (w), 2934 (w), 2838 (w), 1603 (w), 1503 (s), 1462 (s), 1440 (m), 1411 (w), 1376 (w), 1321 (w), 1289 (s), 1260 (s), 1183 (m), 1150 (m), 1115 (w), 1064 (s), 1022 (s), 965 (w), 942 (w), 885 (m), 848 (w), 812 (s), 787 (w), 763 (w), 748 (w), 712 (m).

**HRMS (MALDI-TOF+):** [M]<sup>+</sup>:  $m/z$  calcd for C<sub>62</sub>H<sub>44</sub>Cl<sub>6</sub>O<sub>6</sub>: 1094.1264; found: 1094.131.

**Elemental Analysis (%):** calcd for C<sub>62</sub>H<sub>44</sub>Cl<sub>6</sub>O<sub>6</sub>: C, 67.84, H, 4.04; found: C, 67.62, H, 4.17.



**2,3,6,7,12,13-Hexakis-(2,2-dimethyl-4H-benzo[d][1,3]dioxin-6-yl)triptycene (171):** Analogous to **GP1**, hexabromotriptycene **81** (515 mg, 0.57 mmol, 1.00 equiv.) and (2,2-dimethyl-4H-benzo[d][1,3]dioxin-6-yl)boronic acid pinacol ester **170** (1.54 g, 5.31 mmol, 7.50 equiv.) were given to a degassed mixture (17 mL; 1:1; V/V) of THF and potassium carbonate solution (1M). Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (77.8 mg, 84.9 μmol, 0.12 equiv.) and HP(*t*Bu)<sub>3</sub>BF<sub>4</sub> (61.6 mg, 212 μmol, 0.30 equiv.) were added and the mixture was heated overnight. After standard workup procedure followed by precipitation from chloroform (8 mL) with methanol (80 mL), **171** was obtained as a colorless solid (661 mg, 0.54 mmol, 76%).

**M.p.** > 210 °C (color change to brown; decomposition)

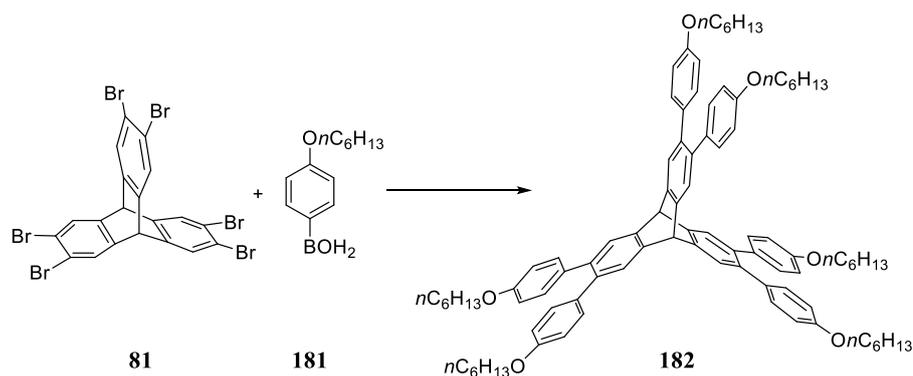
**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 7.44 (s, 6H, tript-*H*), 6.84 (dd, *J* = 8.4, 1.6 Hz, 6H, Ar-*H*-6'), 6.67 (d, *J* = 1.3 Hz, 6H, Ar-*H*-2'), 6.63 (d, *J* = 8.5 Hz, 6H, Ar-*H*-5'), 5.55 (s, 2H, bridgehead-*H*), 4.69 (s, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.52 (s, 36H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 150.0 (ArC-3'), 144.1 (tript-C), 137.1 (tript-C-Ar), 133.8 (ArC-1'), 129.9 (ArC-6'), 126.1 (ArC-2'), 126.0 (tript-CH), 118.9 (ArC-4'), 116.7 (ArC-5'), 99.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 61.1 (CH<sub>2</sub>), 53.2 (bridgehead-C), 24.8 (CH<sub>3</sub>).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2991 (w), 2944 (w), 2857 (w), 1739 (w), 1617 (w), 1588 (w), 1503 (s), 1462 (m), 1423 (w), 1383 (m), 1372 (m), 1348 (m), 1330 (w), 1266 (s), 1230 (m), 1201 (s), 1142 (s), 1117 (s), 1064 (m), 1044 (w), 1022 (w), 993 (w), 956 (m), 930 (w), 909 (m), 883 (m), 863 (s), 824 (m), 797 (m), 763 (w), 734 (w), 697 (w).

**MS (ESI+):** [M-6C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O]<sup>+</sup>: *m/z* = 878.271.

**Elemental Analysis (%):** calcd for C<sub>80</sub>H<sub>74</sub>O<sub>12</sub>: C, 78.28, H, 6.08; found: C, 78.01, H, 6.06.



**2,3,6,7,12,13-Hexakis-(4'-n-hexyloxyphenyl)tritycene (182):** Analogous to **GP1**, hexabromo-tritycene **81** (1.50 g, 2.06 mmol, 1.00 equiv.) and 4-*n*-hexyloxyphenylboronic acid **181** (3.39 g, 15.3 mmol, 7.40 equiv.) were given to a degassed mixture (48 mL; 1:1; V/V) of THF and potassium carbonate solution (1M). Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (227 mg, 0.25 mmol, 0.12 equiv.) and HP(*t*Bu)<sub>3</sub>BF<sub>4</sub> (179 mg, 0.62 mmol, 0.30 equiv.) were added and the mixture was heated for 5 h to 80 °C. After standard workup procedure, the crude residue was suspended in isopropyl alcohol (90 mL), refluxed for 3 min. After cooling to room temperature, the precipitate was filtered off, washed twice with isopropyl alcohol and dried under reduced pressure to give **182** as a colorless solid (2.59 g, 1.97 mmol, 95%).

**M.p.** > 154–155 °C

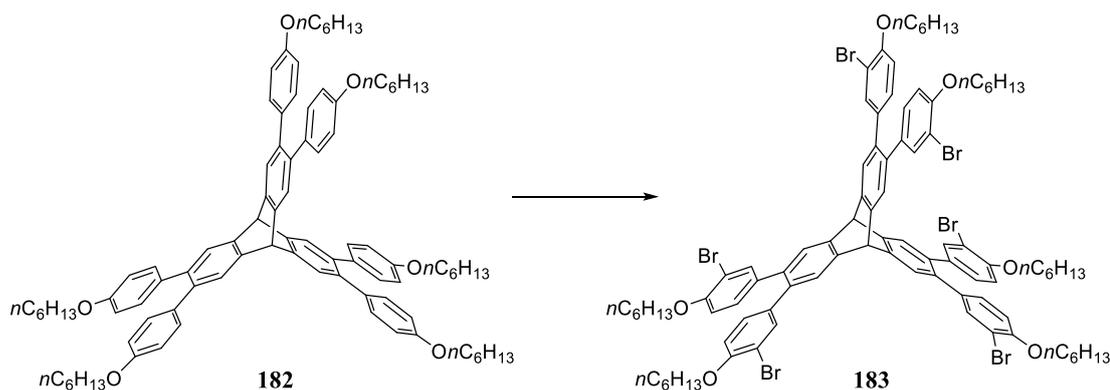
**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 7.47 (s, 6H, tript-*H*), 7.00 (d, *J* = 8.6 Hz, 12H, Ar-*H*-2'), 6.72 (d, *J* = 8.6 Hz, 12H, Ar-*H*-3'), 5.58 (s, 2H, bridgehead-*H*), 3.91 (t, *J* = 6.6 Hz, 12H, OCH<sub>2</sub>-1''), 1.80-1.72 (m, 12H, CH<sub>2</sub>-2''), 1.47-1.42 (m, 12H, CH<sub>2</sub>-3''), 1.37-1.32 (m, 24H, CH<sub>2</sub>-4'',5''), 0.91 (t, *J* = 6.6 Hz, 18H, CH<sub>3</sub>-6'').

**<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 157.8 (ArC-4'-OHx), 144.0 (tript-*C*), 137.3 (triptC-Ar), 134.1 (ArC-1'), 131.1 (ArC-2'), 126.1 (tript-CH), 114.0 (ArC-3'), 68.0 (O-CH<sub>2</sub>-1''), 53.3 (bridgehead-*C*), 31.8 (CH<sub>2</sub>-4''), 29.4 (CH<sub>2</sub>-2''), 25.9 (CH<sub>2</sub>-3''), 22.8 (CH<sub>2</sub>-5''), 14.2 (CH<sub>3</sub>-6'').

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2953 (w), 2928 (w), 2859 (w), 1609 (m), 1576 (w), 1511 (s), 1462 (m), 1423 (w), 1391 (w), 1287 (m), 1242 (s), 1197 (w), 1175 (s), 1128 (w), 1109 (w), 1042 (w), 1022 (m), 936 (w), 903 (w), 852 (w), 830 (s), 807 (w), 763 (w), 750 (w), 730 (w), 693 (w), 640 (w), 630 (w), 624 (w), 610 (w).

**HRMS (MALDI-TOF+):** [M]<sup>+</sup>: *m/z* calcd for C<sub>92</sub>H<sub>110</sub>O<sub>6</sub>: 1310.8297; found: 1310.824.

**Elemental Analysis (%):** calcd for C<sub>92</sub>H<sub>110</sub>O<sub>6</sub>: C, 84.23, H, 8.45; found: C, 83.76, H, 8.39.



**2,3,6,7,12,13-Hexakis-(3'-bromo-4'-n-hexyloxyphenyl)tritycene (183):** In a 25 mL screw capped vial, **182** (802 mg, 0.61 mmol, 1.00 equiv.) and NBS (729 mg, 4.10 mmol, 6.70 equiv.) were suspended in DMF (10 mL) and stirred for 4 d at 40 °C. After cooling to room temperature, methanol (50 mL) was added and the resulting suspension was stirred for another 20 min. The off-white precipitate was filtered off, washed with methanol (3×10 mL) and ethanol (2×10 mL) and dried in vacuum to give **183** as a colorless powder (1.05 g, 0.59 mmol, 96%).

**M.p.** = 111–112 °C

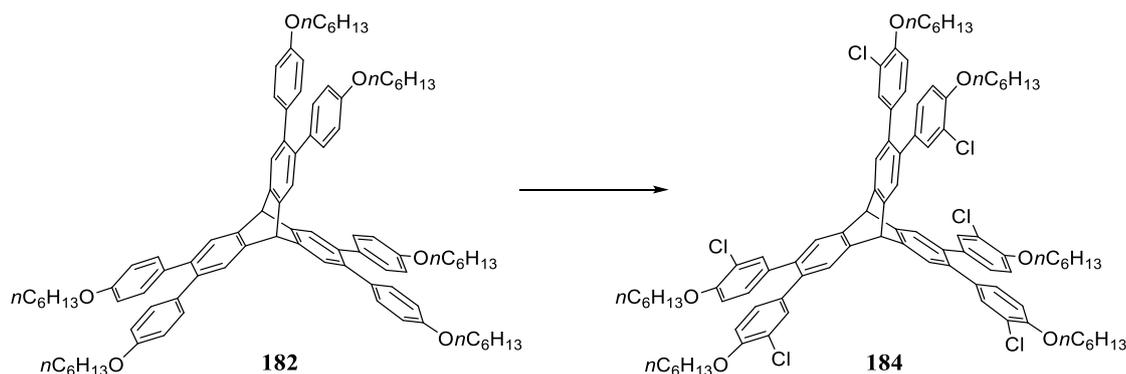
**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 7.45 (s, 6H, tript-*H*), 7.40 (d,  $J$  = 2.1 Hz, 6H, Ar-*H*-2'), 6.80 (dd,  $J$  = 8.5, 2.1 Hz, 6H, Ar-*H*-6'), 6.65 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 6H, Ar-*H*-5'), 5.58 (s, 2H, bridgehead-*H*), 3.96 (t,  $J$  = 6.5 Hz, 12H, OCH<sub>2</sub>-1''), 1.85 – 1.75 (m, 12H, CH<sub>2</sub>-2''), 1.52 – 1.44 (m, 12H, CH<sub>2</sub>-3''), 1.37 – 1.32 (m, 24H, CH<sub>2</sub>-4'',5''), 0.90 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 18H, CH<sub>3</sub>-6'').

**<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 154.3 (ArC-4'-OHx), 144.2 (tript-C), 136.2 (tript-C-Ar), 134.9 (ArC-1'), 134.3 (ArC-2'), 130.3 (ArC-6'), 126.1 (triptC-H), 112.6 (ArC-5'), 111.9 (ArC-4'-Br), 69.3 (O-CH<sub>2</sub>-1''), 53.1 (bridgehead-C), 31.7 (CH<sub>2</sub>-4''), 29.2 (CH<sub>2</sub>-2''), 25.8 (CH<sub>2</sub>-3''), 22.7 (CH<sub>2</sub>-5''), 14.2 (CH<sub>3</sub>-6'').

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2953 (m), 2930 (m), 2859 (w), 1601 (w), 1499 (s), 1460 (s), 1411 (w), 1378 (m), 1285 (s), 1254 (s), 1201 (w), 1148 (w), 1046 (s), 1011 (m), 958 (w), 938 (w), 885 (m), 812 (s), 763 (w), 748 (w), 724 (w), 708 (w), 685 (w), 671 (w), 606 (w).

**HRMS (MALDI-TOF+):** [M]<sup>+</sup>:  $m/z$  calcd for C<sub>92</sub>H<sub>104</sub><sup>79</sup>Br<sub>3</sub><sup>81</sup>Br<sub>3</sub>O<sub>6</sub>: 1784.2866; found: 1784.278.

**Elemental Analysis (%):** calcd for C<sub>92</sub>H<sub>104</sub>Br<sub>6</sub>O<sub>6</sub>: C, 61.90, H, 5.87; found: C, 61.87, H, 5.89.



**2,3,6,7,12,13-Hexa-(3'-chloro-4'-methoxyphenyl)tritycene (184):** In an 8 mL screw capped vial, **182** (200 mg, 0.15 mmol, 1.00 equiv.) and NCS (153 mg, 1.14 mmol, 7.50 equiv.) were suspended in DMF (3.8 mL) and stirred for 3 d at room temperature. After the given time the yellow-orange solution was diluted with ethyl acetate (30 mL) and stirred for 10 min vigorously with a saturated sodium bisulfite solution (30 mL). The colorless organic layer was separated, and the aqueous phase was extracted with ethyl acetate (2×10 mL). The combined organic phase was washed with water (3×25 mL) and brine (25 mL), dried over anhydrous magnesium sulfate and the solvents were evaporated in vacuum to give the crude product as an off-white residue. After precipitation from chloroform with methanol, the solid was filtered off, washed with methanol (5×10 mL) and dried in vacuum to give **184** as a colorless powder (227 mg, 0.15 mmol, 98%).

**M.p.** = 103–104 °C

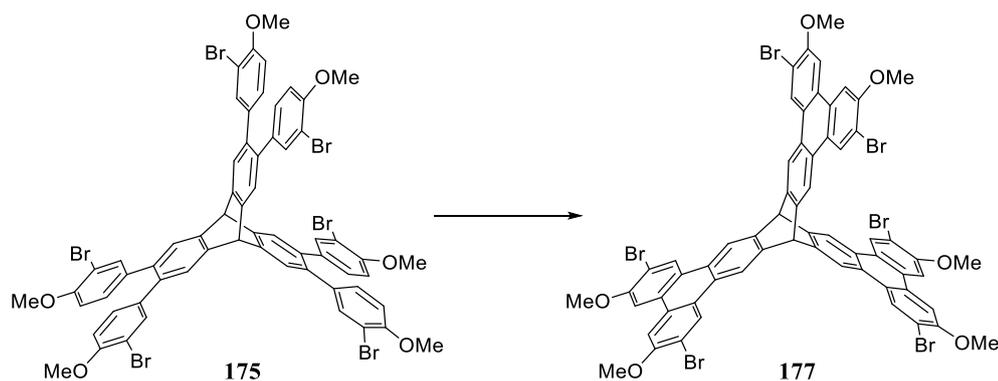
**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 7.45 (s, 6H, tript-*H*), 7.20 (d,  $J$  = 2.0 Hz, 6H, Ar-*H*-2'), 6.78 (dd,  $J$  = 8.5, 2.0 Hz, 6H, Ar-*H*-6'), 6.69 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 6H, Ar-*H*-5'), 5.58 (s, 2H, bridgehead-*H*), 3.97 (t,  $J$  = 6.6 Hz, 12H, OCH<sub>2</sub>-1''), 1.83 – 1.78 (m, 12H, CH<sub>2</sub>-2''), 1.50 – 1.44 (m, 12H, CH<sub>2</sub>-3''), 1.36 – 1.31 (m, 24H, CH<sub>2</sub>-4'', 5''), 0.90 (t,  $J$  = 6.9 Hz, 18H, CH<sub>3</sub>-6'').

**<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 153.4 (ArC-4'-OHx), 144.2 (tript-C), 136.3 (tript-C-Ar), 134.4 (ArC-1'), 131.3 (ArC-2'), 129.5 (ArC-6'), 126.1 (triptC-H), 122.5 (ArC-4'-Cl), 112.8 (ArC-5'), 69.3 (O-CH<sub>2</sub>-1''), 53.1 (bridgehead-C), 31.7 (CH<sub>2</sub>-4''), 29.2 (CH<sub>2</sub>-2''), 25.8 (CH<sub>2</sub>-3''), 22.7 (CH<sub>2</sub>-5''), 14.2 (CH<sub>3</sub>-6'').

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2951 (m), 2928 (m), 2858 (m), 1601 (w), 1556 (w), 1502 (s), 1460 (s), 1414 (w), 1381 (m), 1286 (s), 1256 (s), 1202 (w), 1151 (m), 1061 (s), 1013 (m), 966 (w), 937 (w), 881 (m), 810 (s), 723 (m), 708 (m), 685 (w), 679 (w), 631 (w), 606 (m).

**MS(MALDI-TOF+):** [M]<sup>+</sup>:  $m/z$  = 1518.424 (100).

**Elemental Analysis (%):** calcd for C<sub>92</sub>H<sub>104</sub>Cl<sub>6</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O: C, 71.91, H, 6.95; found: C, 71.99, H, 6.93.



**10,21-(6',11'-Dibromo-7',10'-dimethoxytriphenylen-2',3'-yl)-10,21-dihydro-(2,7,13,18-tetra-bromo-3,6,14,17-tetramethoxy)tetrabenzo[a,c,l,n]pentacene (177):** Analogous to **GP2**, DDQ (67 mg, 297  $\mu\text{mol}$ , 4.5 equiv.) was added under ice-bath cooling to a solution of **175** (90 mg, 66  $\mu\text{mol}$ , 1.0 equiv.) in dichloromethane (18 mL) and methanesulfonic acid (2 mL), and stirred 18 min at 0 °C. After quenching and standard workup, the crude product was washed with methanol and *n*-pentane. The crude product was further purified by recrystallization from hot 1,2-dichlorobenzene to give **177** as an off-white fine-crystalline solid (40 mg, 15  $\mu\text{mol}$ , 45%).

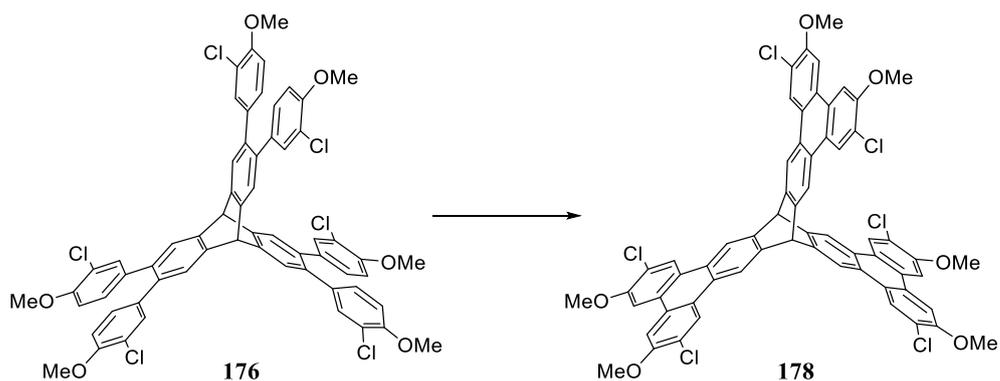
**M.p.** > 400 °C

**$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):**  $\delta$  [ppm] = 8.80 (s, 6H, *H*-5',12',1,8,12,19), 8.58 (s, 6H, *H*-1',4',9,11,20,22), 7.74 (s, 6H, *H*-8',9',4,5,15,16), 6.07 (s, 2H, bridgehead-*H*), 4.08 (s, 18H,  $\text{OCH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):**  $\delta$  [ppm] = 154.6 (*C*-7',10',3,6,14,17), 142.6 (*C*-2',3',9a,10a,20a,21a), 129.2 (*C*-8'a,8'b,4a,4b,15a, 15b), 128.4 (*C*-5',12',1,8,12,19), 125.8 (*C*-4'a,12'b,8b,11a,19b,22a), 125.0 (*C*-4'b,12'a,8a,11b,19a, 22b), 118.0 (*C*-1',4',9,11,20,22), 113.4 (*C*-6',11',2,7,13,18), 104.3 (*C*-8',9',4,5,15,16), 56.4 ( $\text{OCH}_3$ ), 53.7 (bridgehead-*C*).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2936 (w), 1599 (m), 1576 (w), 1519 (w), 1497 (m), 1460 (s), 1413 (m), 1403 (s), 1368 (m), 1319 (w), 1242 (s), 1211 (m), 1193 (m), 1164 (m), 1130 (w), 1056 (s), 1032 (m), 1005 (m), 958 (m), 948 (m), 885 (m), 869 (s), 830 (s), 812 (m), 773 (w), 746 (m), 708 (w), 683 (m), 632 (w), 612 (m).

**HRMS (MALDI-TOF+):**  $[\text{M}]^+$ :  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{62}\text{H}_{38}^{79}\text{Br}_5^{81}\text{BrO}_6$ : 1353.7743; found: 1353.768.



**10,21-(6',11'-Dichloro-7',10'-dimethoxytriphenylen-2',3'-yl)-10,21-dihydro-(2,7,13,18-tetrachloro-3,6,14,17-tetramethoxy)tetrabenzopentacene (178):** According to GP2, DDQ (31 mg, 137  $\mu\text{mol}$ , 4.0 equiv.) was added under ice-bath cooling to a solution of **176** (37 mg, 34  $\mu\text{mol}$ , 1.0 equiv.) in dichloromethane (9 mL) and methanesulfonic acid (1 mL), and stirred 17 min at 0 °C. After quenching and standard workup, the crude product was washed with methanol and *n*-pentane. The crude product was further purified by recrystallization from hot ethanol/chloroform and **178** was obtained as colorless fine-crystalline solid (26 mg, 34  $\mu\text{mol}$ , 70%).  
**M.p.** > 400 °C

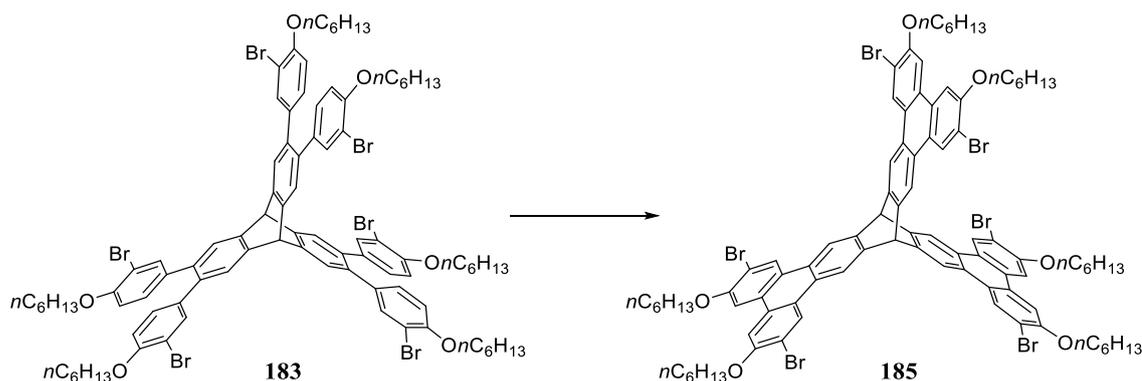
**$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{Cl}_2\text{CDCDCl}_2$ ):**  $\delta$  [ppm] = 8.53 (s, 6H, *H*-5',12',1,8,12,19), 8.47 (s, 6H, *H*-1',4',9,11,20,22), 7.72 (s, 6H, *H*-8',9',4,5,15,16), 6.01 (s, 2H, bridgehead-*H*), 4.08 (s, 18H,  $\text{OCH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{Cl}_2\text{CDCDCl}_2$ ):**  $\delta$  [ppm] = 153.7 (*C*-7',10',3,6,14,17), 142.5 (*C*-2',3',9a,10a,20a,21a), 128.5 (*C*-8'a,8'b,4a,4b,15a,15b), 125.8 (*C*-4'a,12'b,8b,11a,19b,22a), 125.0 (*C*-5',12',1,8,12,19), 124.3 (*C*-4'b,12'a,8a,11b,19a,22b), 123.6 (*C*-6',11',2,7,13,18), 117.9 (*C*-1',4',9,11,20,22), 104.6 (*C*-8',9',4,5,15,16), 56.3 ( $\text{OCH}_3$ ), 53.6 (bridgehead-*C*).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2953 (w), 2934 (w), 2836 (w), 1605 (m), 1578 (w), 1523 (m), 1499 (m), 1462 (s), 1405 (s), 1370 (m), 1321 (w), 1285 (w), 1262 (m), 1246 (s), 1211 (m), 1195 (m), 1166 (m), 1132 (w), 1066 (s), 1038 (s), 1013 (m), 967 (m), 948 (w), 873 (m), 832 (m), 812 (m), 773 (w), 730 (w), 708 (m), 640 (w), 614 (m).

**HRMS (MALDI-TOF+):**  $[\text{M}]^+$ :  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{68}\text{H}_{38}^{35}\text{Cl}_6\text{O}_6$ : 1088.0794; found: 1088.077.

**Elemental Analysis (%):** calcd for  $\text{C}_{68}\text{H}_{38}\text{Cl}_6\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : C, 66.03, H, 3.75; found: C, 66.25, H, 3.80.



**10,21-(6',11'-Dibromo-7',10'-dihexyloxytriphenylen-2',3'-yl)-10,21-dihydro-(2,7,13,18-tetra-bromo-3,6,14,17-tetrahexyloxy)tetrabenzo[a,c,l,n]pentacene (185):** Analogous to **GP2**, DDQ (675 mg, 2.97 mmol, 4.50 equiv.) was added to a solution of **183** (1.18 g, 661  $\mu\text{mol}$ , 1.00 equiv.) in dichloromethane (180 mL) and methanesulfonic acid (20 mL), and stirred 18 min at 0 °C. After quenching and standard workup, the crude product was washed with methanol and *n*-pentane. It was further purified by flash column chromatography on silica gel (dichloromethane/light petroleum ether 1:1) and precipitation via dropwise addition of a concentrated solution of **185** in dichloromethane (10 mL) in ethanol (35 mL). **185** was then obtained as colorless solid (1.11 g, 625  $\mu\text{mol}$ , 94%).

**M.p.** = 185–186 °C

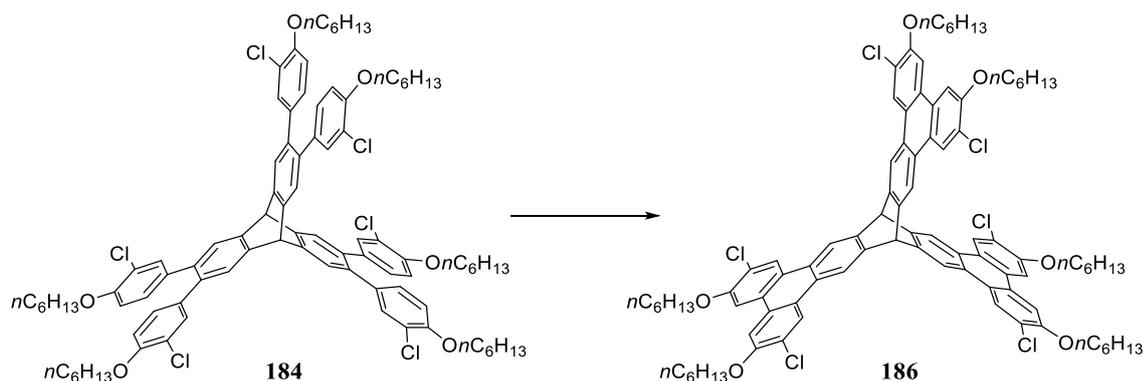
**$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 8.75 (s, 6H, *CH*-5',12',1,8,12,19), 8.52 (s, 6H, *CH*-1',4',9,11,20,22), 7.73 (s, 6H, *CH*-8',9',4,5,15,16), 6.04 (s, 2H, bridgehead-*H*), 4.23 (t,  $J$  = 6.3 Hz, 12H,  $\text{OCH}_2$ -1''), 2.01-1.88 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ -2''), 1.63-1.56 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ -3''), 1.47-1.33 (m, 24H,  $\text{CH}_2$ -4'',5''), 0.93 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 18H,  $\text{CH}_3$ -6'').

**$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 154.4 (*C*-7',10',3,6,14,17-OHx), 142.8 (*C*-2',3',9a,10a,20a,21a), 129.5 (*C*-8'a,8'b,4a,4b,15a,15b), 128.6 (*C*-5',12',1,8,12,19-H), 126.1 (*C*-4'a,12'b,8b,11a,19b,22a), 125.2 (*C*-4'b,12'a,8a,11b,19a,22b), 118.2 (*C*-1',4',9,11,20,22-H), 114.1 (*C*-6',11',2,7,13,18-Br), 105.7 (*C*-8',9',4,5,15,16-H), 69.6 ( $\text{OCH}_2$ -1''), 54.1 (bridgehead-*C*), 31.7 ( $\text{CH}_2$ -4''), 29.3 ( $\text{CH}_2$ -2''), 26.0 ( $\text{CH}_2$ -3''), 22.8 ( $\text{CH}_2$ -5''), 14.2 ( $\text{CH}_3$ -6'').

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2953 (m), 2928 (m), 2857 (w), 1599 (m), 1576 (w), 1517 (w), 1495 (m), 1468 (s), 1417 (s), 1387 (m), 1366 (m), 1240 (s), 1191 (w), 1170 (m), 1130 (w), 1060 (s), 1048 (s), 1024 (m), 958 (w), 924 (w), 871 (m), 832 (m), 724 (w), 689 (m), 634 (w), 620 (w).

**HRMS (MALDI-TOF+):**  $[\text{M}]^+$ :  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{92}\text{H}_{98}^{79}\text{Br}_5^{81}\text{BrO}_6$ : 1774.2445; found: 1774.2428.

**Elemental Analysis (%):** calcd for  $\text{C}_{92}\text{H}_{98}\text{Br}_6\text{O}_6$ : C, 62.11, H, 5.55. Found: C, 62.04, H, 5.76.



**10,21-(6',11'-Dichloro-7',10'-dihexyloxytriphenylen-2',3'-yl)-10,21-dihydro-(2,7,13,18-tetrachloro-3,6,14,17-tetrahexyloxy)tetrabenzo[a,c,l,n]pentacene (186):** Analogous to **GP2**, **DDQ** (67.4 mg, 297  $\mu\text{mol}$ , 4.50 equiv.) was added to a solution of **184** (100 g, 66.0  $\mu\text{mol}$ , 1.00 equiv.) in dichloromethane (18 mL) and methanesulfonic acid (2 mL), and stirred 15 min at 0 °C. After quenching and standard workup, the crude product was washed with methanol and *n*-pentane. It was further purified by flash column chromatography on silica gel (dichloromethane/light petroleum ether 1:1) and precipitation via dropwise addition of a concentrated solution of **186** in dichloromethane (1 mL) in ethanol (5 mL). **186** was then obtained as colorless solid (78.0 mg, 51.6  $\mu\text{mol}$ , 78%).

**M.p.** = 179–180 °C

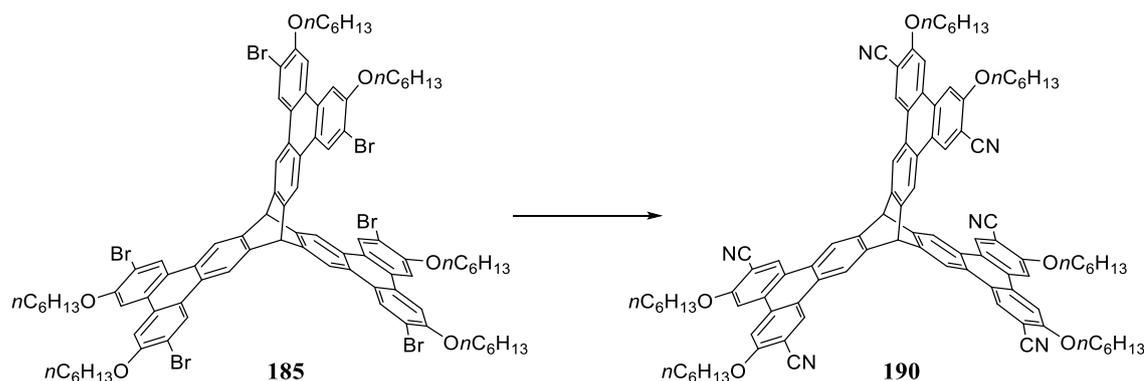
**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 8.51 (s, 6H, CH-5',12',1,8,12,19), 8.46 (s, 6H, CH-1',4',9,11,20,22), 7.73 (s, 6H, CH-8',9',4,5,15,16), 6.01 (s, 2H, bridgehead-H), 4.23 (t,  $J$  = 6.4 Hz, 12H, OCH<sub>2</sub>-1''), 1.98-1.92 (m, 12H, CH<sub>2</sub>-2''), 1.63-1.57 (m, 12H, CH<sub>2</sub>-3''), 1.44-1.36 (m, 24H, CH<sub>2</sub>-4'',5''), 0.93 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 18H, CH<sub>3</sub>-6'').

**<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 153.6 (C-7',10',3,6,14,17-OHx), 142.7 (C-2',3',9a,10a,20a,21a), 128.8 (C-8'a,8'b,4a,4b,15a,15b), 126.2 (C-4'a,12'b,8b,11a,19b,22a), 125.2 (C-5',12',1,8,12,19-H), 124.6 (C-4'b,12'a,8a,11b,19a,22b), 124.3 (C-6',11',2,7,13,18-Cl), 118.2 (C-1',4',9,11,20,22-H), 106.1 (C-8',9',4,5,15,16-H), 69.5 (OCH<sub>2</sub>-1''), 54.0 (bridgehead-C), 31.8 (CH<sub>2</sub>-4''), 29.3 (CH<sub>2</sub>-2''), 25.9 (CH<sub>2</sub>-3''), 22.8 (CH<sub>2</sub>-5''), 14.2 (CH<sub>3</sub>-6'').

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2951 (m), 2926 (m), 2858 (w), 1603 (m), 1578 (w), 1522 (w), 1499 (m), 1468 (s), 1420 (s), 1367 (m), 1319 (w), 1242 (s), 1192 (w), 1169 (m), 1130 (w), 1065 (s), 1024 (m), 964 (w), 924 (w), 870 (m), 831 (m), 808 (m), 770 (w), 712 (m), 642 (m), 623 (w), 600 (w).

**MS (MALDI-TOF+):** [M]<sup>+</sup>:  $m/z$  = 1512.390 (100).

**Elemental Analysis (%):** calcd for C<sub>92</sub>H<sub>98</sub>Cl<sub>6</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O: C, 72.20, H, 6.59. Found: C, 72.57, H, 6.54.



**10,21-(6',11'-Dicyano-7',10'-dihexyloxytriphenylen-2',3'-yl)-10,21-dihydro-(2,7,13,18-**

**tetracyano-3,6,14,17-tetrahexyloxy)tetrabenzo[a,c,l,n]pentacene (190):** In an 8 mL screw capped vessel, **185** (1.35 g, 757  $\mu$ mol, 1.00 equiv.) and CuCN (814 mg, 9.08 mmol, 12.0 equiv.) were suspended under argon atmosphere in anhydrous NMP (25 mL) and stirred 16 h at 190 °C. After cooling to room temperature, the solution was diluted with dichloromethane (200 mL) and stirred for 1 h intensely with an aqueous ethylene diamine solution (100 mL; 10%; V/V). The phases were separated, and the organic layer was washed with water (2 $\times$ 20 mL) and brine (20 mL). The extract was dried over anhydrous magnesium sulfate, filtrated and dichloromethane was removed under reduced pressure. After 3 days, **190** was filtered off the NMP mother liquor as pale yellow crystals. After washing with methanol (5 $\times$ 10 mL) and drying **190** was obtained as a yellowish solid (898 mg, 617  $\mu$ mol, 81%).

**M.p.** = 381 °C (dec.)

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 8.79 (s, 6H, CH-5',12',1,8,12,19), 8.54 (s, 6H, CH-1',4',9,11,20,22), 7.79 (s, 6H, CH-8',9',4,5,15,16), 6.13 (s, 2H, bridgehead-H), 4.31 (t,  $J$  = 6.3 Hz, 12H, OCH<sub>2</sub>-1''), 1.99-1.96 (m, 12H, CH<sub>2</sub>-2''), 1.62-1.57 (m, 12H, CH<sub>2</sub>-3''), 1.40-1.37 (m, 24H, CH<sub>2</sub>-4'',5''), 0.93 (t,  $J$  = 6.9 Hz, 18H, CH<sub>3</sub>-6'').

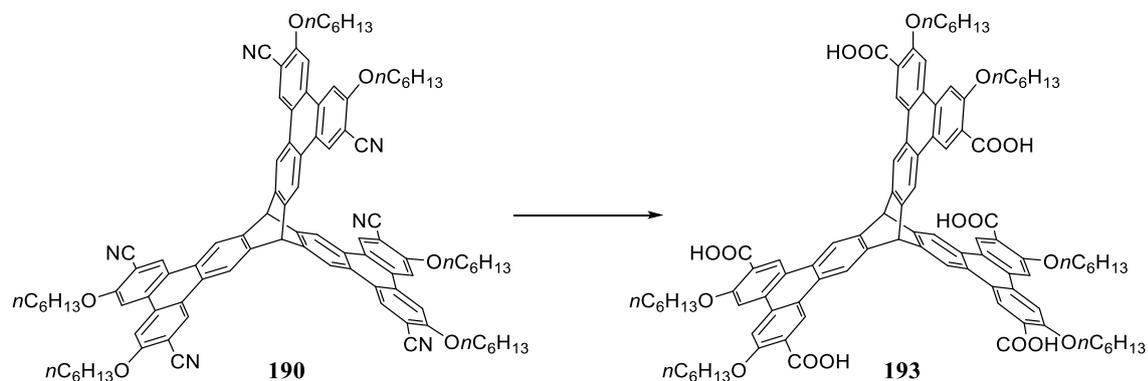
**<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 158.5 (C-7',10',3,6,14,17-OHx), 143.1 (C-2',3',9a,10a,20a,21a), 133.0 (C-8'a,8'b,4a,4b,15a,15b), 130.5 (C-5',12',1,8,12,19-H), 126.1 (C-4'a,12'b,8b,11a,19b,22a), 124.5 (C-4'b,12'a,8a,11b,19a,22b), 118.4 (C-1',4',9,11,20,22-H), 116.3 (Ar-CN), 105.6 (C-8',9',4,5,15,16-H), 104.5 (C-6',11',2,7,13,18-CN), 69.6 (OCH<sub>2</sub>-1''), 53.9 (bridgehead-C), 31.7 (CH<sub>2</sub>-4''), 29.1 (CH<sub>2</sub>-2''), 25.8 (CH<sub>2</sub>-3''), 22.7 (CH<sub>2</sub>-5''), 14.2 (CH<sub>3</sub>-6'').

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2953 (m), 2928 (m), 2859 (w), 2229 (m), 1613 (s), 1574 (w), 1529 (m), 1503 (m), 1464 (m), 1421 (s), 1364 (m), 1260 (s), 1219 (m), 1195 (m), 1177 (w), 1140 (s), 1024 (m), 889 (m), 838 (m), 726 (w), 628 (w).

**MS (MALDI-TOF-):** [M-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>]<sup>-</sup>:  $m/z$  = 1370.79.

**Elemental Analysis (%):** calcd for C<sub>98</sub>H<sub>98</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>·1/6 DCM: C, 80.23, H, 6.74, N, 5.72; found: C, 80.01, H, 6.73, N, 5.69.

Note, that crystals suitable for single crystal XRD analysis were obtained from the NMP mother liquor.



**10,21-(6',11'-Dicarboxyl-7',10'-dihexyloxytriphenylen-2',3'-yl)-10,21-dihydro-(2,7,13,18-**

**tetracarboxyl-3,6,14,17-tetrahexyloxy)tetrabenzo[a,c,l,n]pentacene (193):** In an 8 mL screw capped vessel, **190** (571 mg, 392  $\mu\text{mol}$ , 1.00 equiv.), potassium hydroxide (15.2 g, 270 mmol, 688 equiv.) and  $\text{N}(\text{n-Bu})_4\text{PF}_6$  (60.8 mg, 157  $\mu\text{mol}$ , 0.38 equiv.) were suspended in ethyleneglycol-monomethyl ether (2 mL) and heated 16 h at 120  $^\circ\text{C}$ . After cooling to room temperature, the yellow suspension was carefully poured in hydrochloric acid (300 mL; 1M) and stirred gently for 30 min. The yellowish precipitate was filtered off and washed with water (5 $\times$ 12 mL) and methanol (6 mL) before drying. **193** was obtained as an off-white solid (529 mg, 337  $\mu\text{mol}$ , 85%).

**M.p.** > 400  $^\circ\text{C}$

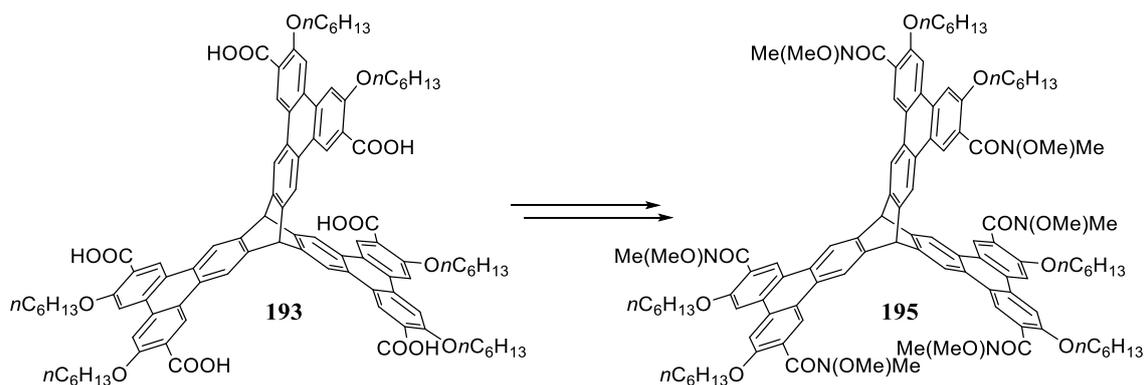
**$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 12.99 (s, 6H, COOH), 9.02 (s, 6H, CH-5',12',1,8,12,19), 8.89 (s, 6H, CH-1',4',9,11,20,22), 8.14 (s, 6H, CH-8',9',4,5,15,16), 6.55 (s, 2H, bridgehead-H), 4.33 (t,  $J$  = 6.3 Hz, 12H,  $\text{OCH}_2$ -1''), 1.82 – 1.78 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ -2''), 1.55 – 1.50 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ -3''), 1.37 – 1.29 (m, 24H,  $\text{CH}_2$ -4'',5''), 0.88 (t,  $J$  = 6.9 Hz, 18H,  $\text{CH}_3$ -6'').

**$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 167.4 (Ar-COOH), 156.0 (C-7',10',3,6,14,17), 143.4 (C-2',3',9a,10a,20a,21a), 131.7 (C-8'a,8'b,4a,4b,15a,15b), 126.1 (C-5',12',1,8,12,19-H), 125.8 (C-4'a,12'b,8b,11a,19b,22a), 123.7 (C-6',10',2,7,13,18), 123.1 (C-4'b,12'a,8a,11b,19a,22b), 118.3 (C-1',4',9,11,20,22), 107.2 (C-8',9',4,5,15,16), 68.7 ( $\text{OCH}_2$ -1''), 52.1 (bridgehead-C), 31.0 ( $\text{CH}_2$ -4''), 28.7 ( $\text{CH}_2$ -2''), 25.2 ( $\text{CH}_2$ -3''), 22.1 ( $\text{CH}_2$ -5''), 13.9 ( $\text{CH}_3$ -6'').

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3265 (b), 2953 (w), 2928 (m), 2859 (w), 1733 (s), 1703 (m), 1615 (s), 1576 (w), 1529 (w), 1460 (m), 1421 (s), 1397 (m), 1360 (s), 1215 (s), 1172 (m), 1134 (w), 1087 (m), 1042 (w), 1020 (m), 916 (w), 840 (w), 781 (w), 724 (w), 706 (w).

**HRMS (MALDI-TOF+):**  $[\text{M}+\text{H}]^+$ :  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{98}\text{H}_{105}\text{O}_{18}$ : 1569.7295; found: 1569.717.

**Elemental Analysis (%):** calcd for  $\text{C}_{98}\text{H}_{104}\text{O}_{18} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : C, 72.48, H, 6.83. Found: C, 72.65, H, 6.44.



**Hexa-Weinreb-amide (195):** In a 10 mL Schlenk flask, **193** (500 mg, 318  $\mu\text{mol}$ , 1.00 equiv.) was suspended under argon atmosphere in thionyl chloride (6.00 mL, 82.7 mmol, 260 equiv.) and stirred for 6 h under reflux conditions until a clear brownish solution was formed. The excess thionyl chloride was then removed via distillation and the brownish residue was dried in vacuum. Without any further purification, the sixfold acid chloride **194** was dissolved under argon atmosphere in dry dichloromethane (10 mL) to which first (*N,O*)-dimethylhydroxylamine hydrochloride (404 mg, 4.15 mmol, 13 equiv.) in one portion and second dry pyridine (0.67 mL, 8.29 mmol, 26.0 equiv.) was added dropwise at 0 °C. The mixture was then stirred for 16 h at room temperature before the reaction was quenched by addition of hydrochloric acid (10 mL; 1M) under ice bath cooling. After vigorous stirring for another 15 min, the phases were separated, and the organic layer was washed with saturated sodium bicarbonate solution, water and brine, followed by drying over magnesium sulfate and removal of the solvent under reduced pressure. The brownish residue was subjected to flash column chromatography ( $\text{SiO}_2$ ; dichloromethane/methanol; 40:1), to give **195** as an off-white solid (359 mg, 196  $\mu\text{mol}$ , 61%).

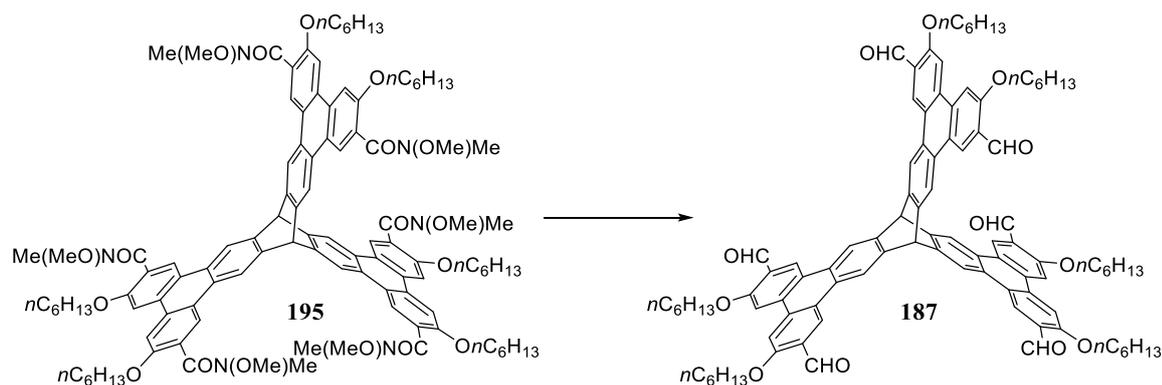
*Note, that an analytical pure sample of the compound could not be obtained.*

**M.p.** = 225–227 °C

**$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 8.67 (s, 6H, Ar-*H*), 8.60 (s, 6H, Ar-*H*), 7.81 (s, 6H, Ar-*H*), 6.04 (s, 2H, bridgehead-*H*), 4.22 (t, 12H,  $\text{OCH}_2$ -1''), 3.43 (bs, 36H,  $\text{NCH}_3/\text{N}(\text{OCH}_3)$ ), 1.97 – 1.79 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ -2''), 1.58 – 1.48 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ -3''), 1.43 – 1.29 (m, 24H,  $\text{CH}_2$ -4'',5''), 0.91 (t,  $J = 6.9$  Hz, 18H,  $\text{CH}_3$ -6'').

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3504 (b), 2930 (m), 2862 (w), 1742 (w), 1651 (s), 1616 (s), 1578 (w), 1529 (m), 1464 (s), 1420 (s), 1367 (s), 1300 (w), 1250 (s), 1194 (m), 1155 (s), 1126 (m), 1063 (m), 1016 (s), 968 (m), 887 (m), 845 (m), 812 (w), 766 (w), 723 (w), 631 (w).

**MS (MALDI-TOF-):**  $m/z = 1768.303$  [M-H].



**10,21-(6',11'-Dicarbonyl-7',10'-dihexyloxytriphenylen-2',3'-yl)-10,21-dihydro-(2,7,13,18-tetracarboxyl-3,6,14,17-tetrahexyloxy)tetrabenzo[a,c,l,n]pentacene (187):** In a flame dried 50 mL Schlenk tube, Schwartz's reagent (379 mg, 1.47 mmol, 7.50 equiv.) was suspended under argon atmosphere in dry THF (16 mL) and sixfold Weinreb amide **195** (359 mg, 196  $\mu$ mol, 1.00 equiv.) in dry THF (5 mL) was added dropwise. The mixture was stirred for 25 min at room temperature until it formed a clear, slightly brownish solution. The reaction was quenched by pouring the solution on wet flash silica gel (SiO<sub>2</sub>: 15 g; THF: 15 mL). The silica gel was washed with dichloromethane/ethyl acetate (10:1; V/V) and an intense yellow residue could be obtained after solvent removal under reduced pressure. For further purification, the residue was subjected twice to HPLC (normal phase; 1. chloroform/isopropyl alcohol, 100:1; 2. chloroform/isopropyl alcohol, 200:1) and gave after precipitation from chloroform with *n*-hexanes **187** as an intense yellow solid (129 mg, 87.4  $\mu$ mol, 44%).

**M.p.** = 341–342 °C (under dec.)

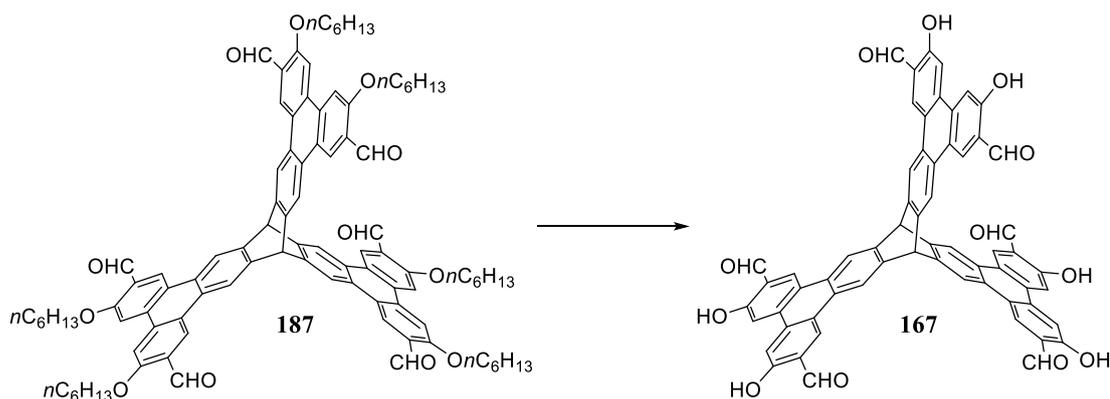
**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 10.67 (s, 6H, CHO), 9.13 (s, 6H, CH-5',12',1,8,12,19), 8.79 (s, 6H, CH-1',4',9,11,20,22), 7.79 (s, 6H, CH-8',9',4,5,15,16), 6.15 (s, 2H, bridgehead-H), 4.25 (t,  $J$  = 6.2 Hz, 12H, OCH<sub>2</sub>-1''), 1.96 – 1.90 (m, 12H, CH<sub>2</sub>-2''), 1.59 – 1.53 (m, 12H, CH<sub>2</sub>-3''), 1.40 – 1.34 (m, 24H, CH<sub>2</sub>-4'',5''), 0.91 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 18H, CH<sub>3</sub>-6'').

**<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 189.6 (Ar-CHO), 159.2 (C-7',10',3,6,14,17), 143.3 (C-2',3',9a,10a,20a,21a), 134.5 (C-8'a,8'b,4a,4b,15a,15b), 127.2 (C-4'a,12'b,8b,11a,19b,22a), 125.7 (C-6',10',2,7,13,18), 125.0 (C-5',12',1,8,12,19), 124.9 (C-4'b,12'a,8a,11b,19a,22b), 118.6 (C-1',4',9,11,20,22), 105.9 (C-8',9',4,5,15,16), 68.9 (OCH<sub>2</sub>-1''), 54.0 (bridgehead-C), 31.7 (CH<sub>2</sub>-4''), 29.2 (CH<sub>2</sub>-2''), 26.0 (CH<sub>2</sub>-3''), 22.7 (CH<sub>2</sub>-5''), 14.2 (CH<sub>3</sub>-6'').

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2953 (w), 2928 (m), 2858 (m), 2756 (w), 1684 (s), 1607 (s), 1576 (m), 1531 (w), 1460 (m), 1420 (s), 1383 (m), 1358 (m), 1327 (w), 1300 (w), 1256 (m), 1225 (w), 1205 (m), 1194 (m), 1157 (s), 1142 (s), 1123 (m), 1022 (m), 995 (m), 930 (w), 903 (m), 839 (m), 814 (m), 723 (w), 694 (w), 683 (w).

**HRMS (MALDI-TOF+):** [M]<sup>+</sup>:  $m/z$  calcd for C<sub>98</sub>H<sub>104</sub>O<sub>12</sub>: 1472.7522; found: 1472.7469.

**Elemental Analysis (%):** calcd for C<sub>98</sub>H<sub>104</sub>O<sub>12</sub>·0.5H<sub>2</sub>O: C, 79.38, H 7.14; found: C, 79.41, H, 7.33.



**10,21-(6',11'-Dicarbonyl-7',10'-dihydroxytriphenylen-2',3'-yl)-10,21-dihydro-(2,7,13,18-tetracarboxyl-3,6,14,17-tetrahydroxy)tetrabenzo[a,c,l,n]pentacene (167):** In a flame dried 25 mL Schlenk flask, **187** (54.0 mg, 36.6  $\mu\text{mol}$ , 1.00 equiv.) was dissolved in dry dichloromethane and boron tribromide (62.6  $\mu\text{L}$ , 659  $\mu\text{mol}$ , 18.0 equiv.) was added dropwise at 0 °C. The mixture was allowed to warm up to room temperature overnight, and the reaction was quenched by addition of iced water (2 mL) followed by hydrochloric acid (3 mL, 4M). After stirring for 1 h, the yellow precipitate was filtered off and washed with water (3 $\times$ 8 mL), ethanol (3 $\times$ 8 mL) as well as *n*-hexanes (2 $\times$ 8 mL) and dried under reduced pressure to give **167** as a yellow solid (30.5 mg, 31.5  $\mu\text{mol}$ , 85%).

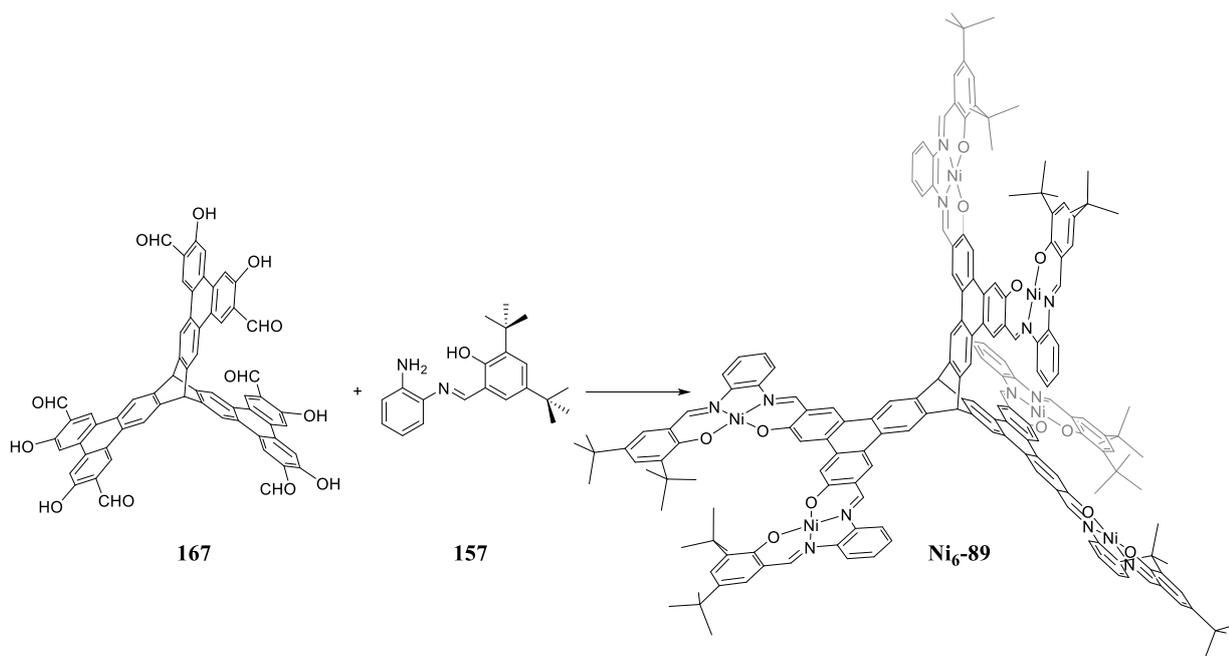
**M.p.** > 400 °C

**$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{dms}\text{-d}_6$ ):**  $\delta$  [ppm] = 11.19 (s, 6H, OH), 10.52 (s, 6H, CHO), 9.06 (s, 6H, CH-5',12',1,8,12,19), 8.87 (s, 6H, CH-1',4',9,11,20,22), 8.04 (s, 6H, CH-8',9',4,5,15,16), 6.55 (s, 2H, bridgehead-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{dms}\text{-d}_6$ ):**  $\delta$  [ppm] = 191.1 (Ar-CHO), 158.5 (C-7',10',3,6,14,17), 143.5 (C-2',3',9a,10a,20a,21a), 134.1 (C-8'a,8'b,4a,4b,15a,15b), 126.0 (C-4'a,12'b,8b,11a,19b,22a), 125.3 (C-5',12',1,8,12,19), 124.0 (C-6',10',2,7,13,18), 123.1 (C-4'b,12'a,8a,11b,19a,22b), 118.3 (C-1',4',9,11,20,22), 110.6 (C-8',9',4,5,15,16), 52.0 (bridgehead-C).

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3447 (w), 3234 (w), 2953 (w), 2928 (w), 2847 (w), 1655 (s), 1612 (s), 1578 (m), 1545 (m), 1485 (w), 1460 (m), 1425 (m), 1369 (m), 1346 (s), 1327 (m), 1229 (s), 1182 (s), 1121 (m), 1003 (w), 982 (w), 907 (m), 881 (m), 868 (m), 835 (w), 818 (m), 785 (m), 725 (w), 679 (m).

**HRMS (MALDI-TOF+):**  $[\text{M}]^+$ :  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{62}\text{H}_{32}\text{O}_{12}$ : 968.1888; found: 968.1874.



**Rigid Ni-Salphen (Ni-89):** In an 8 mL screw capped vial, rigid salicylaldehyde **167** (15.8 mg, 16.3  $\mu\text{mol}$ , 1.00 equiv.) half imine **157** (32.8 mg, 101  $\mu\text{mol}$ , 6.20 equiv.) and  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (25.2 mg, 101  $\mu\text{mol}$ , 6.20 equiv.) were suspended in DMF (2 mL) and stirred at 40 °C for 4 d. After cooling to room temperature, the brown precipitate was filtered off, washed with DMF (2 $\times$ 8 mL), methanol (3 $\times$ 8 mL), ethanol (3 $\times$ 8 mL) and diethyl ether (3 $\times$ 8 mL), and dried under reduced pressure. **Ni-89** could be obtained as a brown solid (45.3 mg, 14.4  $\mu\text{mol}$ , 88%).

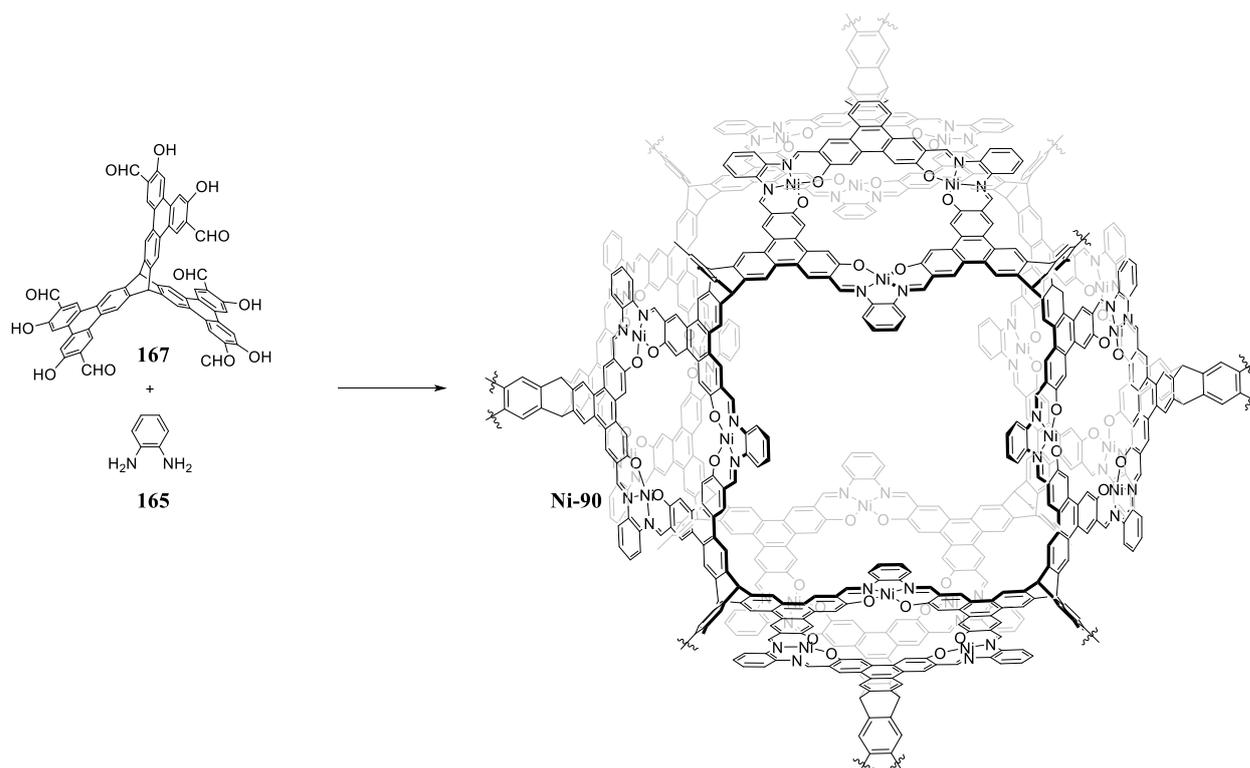
**M.p.** > 400 °C

*Note, that due to the poor solubility of Ni-89 in all tested deuterated solvents, no NMR spectra could have been reported for this compound.*

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2951 (m), 2905 (w), 2866 (w), 1605 (s), 1572 (s), 1522 (s), 1462 (s), 1423 (s), 1383 (m), 1358 (s), 1339 (m), 1285 (w), 1246 (m), 1231 (m), 1196 (s), 1178 (s), 1126 (m), 1111 (w), 1043 (w), 1028 (w), 988 (w), 930 (m), 889 (w), 868 (m), 841 (w), 787 (w), 739 (s), 638 (w).

**MS (MALDI-TOF+):**  $[\text{M}+\text{H}]^+$ :  $m/z$  = 3149.101.

**Elemental Analysis (%):** calcd for  $\text{C}_{188}\text{H}_{176}\text{N}_{12}\text{Ni}_6\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : C, 70.53, H 5.73, N, 5.25; found: C, 70.63, H, 5.82, N 4.90.



**Ni-MaSOF (Ni-90):** In an 8 mL screw capped vessel, salicyl aldehyde **167** (22.0 mg, 22.7  $\mu\text{mol}$ , 1.00 equiv.), *ortho*-phenylenediamine **165** (7.4 mg, 68.1  $\mu\text{mol}$ , 3.00 equiv.) and  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (18.7 mg, 74.9  $\mu\text{mol}$ , 3.30 equiv.) were mixed in 3.0 mL of dry DMF. After stirring (300 rpm) at 100  $^\circ\text{C}$  for 16 h, the suspension was cooled to room temperature. The precipitate was filtered off, washed with DMF (5 $\times$ 8 mL), methanol (5 $\times$ 8 mL), ethanol (5 $\times$ 8 mL) as well as diethyl ether (5 $\times$ 8 mL) and dried under reduced pressure. For further analysis, the product was dried in the kugelrohr oven for 16 h at 180  $^\circ\text{C}$  to give the corresponding Ni-MaSOF **Ni-90** material as a red-brown colored solid (30.2 mg, 22.3  $\mu\text{mol}$ , 98%).

**M.p.** > 400  $^\circ\text{C}$

**FTIR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3406 (w), 1657 (m), 1607 (s), 1574 (s), 1528 (s), 1468 (m), 1421 (s), 1377 (m), 1352 (m), 1256 (w), 1227 (m), 1192 (s), 1119 (w), 1011 (w), 989 (w), 924 (w), 870 (m), 820 (w), 743 (s), 667 (m), 644 (m), 588 (m).

**Elemental Analysis (%):** calcd for  $\text{C}_{80}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{O}_6\text{Ni}_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ : C, 57.21, H, 4.44, N, 5.00; found: C, 56.10, H, 3.91, N, 5.21.

### III Literaturverzeichnis

- [1] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1739-1758.
- [2] F. Schüth, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, *82*, 769-777.
- [3] D. H. Everett, *Pure Appl. Chem.* **1972**, *31*, 577-638.
- [4] B. Reinhardt, D. Enke, F. Syrowatka, *J. Am. Ceram. Soc.* **2012**, *95*, 461-465.
- [5] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834-10843.
- [6] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710-712.
- [7] a) D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548; b) D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024-6036.
- [8] Z. Alothman, *Materials* **2012**, *5*, 2874-2902.
- [9] a) B. G. Trewyn, J. A. Nieweg, Y. Zhao, V. S. Y. Lin, *Chem. Eng. J.* **2008**, *137*, 23-29; b) S. Vandghanooni, J. Barar, M. Eskandani, Y. Omid, *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2020**, *123*, 115759; c) S. Chen, H. Guo, M. Cui, R. Huang, R. Su, W. Qi, Z. He, *Colloids Surf., B* **2020**, *186*, 110657.
- [10] K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
- [11] Abbildung von: Mydriatic, *A micrograph of activated charcoal (GAC) under Scanning electron microscope*, abrufbar unter:  
[https://de.wikipedia.org/wiki/Aktivkohle#/media/Datei:Activated\\_Charcoal.jpg](https://de.wikipedia.org/wiki/Aktivkohle#/media/Datei:Activated_Charcoal.jpg), abgerufen am: 12.02.2020, lizenziert unter Creative Commons CC BY-SA 3.0-Lizenz: <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>.
- [12] J. Liu, E. M. Calverley, M. H. McAdon, J. M. Goss, Y. Liu, K. C. Andrews, T. D. Wolford, D. E. Beyer, C. S. Han, D. A. Anaya, R. P. Golombeski, C. F. Broomall, S. Sprague, H. Clements, K. F. Mabe, *Carbon* **2017**, *123*, 273-282.
- [13] J. N. Hao, B. Yan, *Dalton Trans* **2014**, *43*, 2810-2818.
- [14] a) M. Abdollahi, J. Yu, P. K. T. Liu, R. Ciora, M. Sahimi, T. T. Tsotsis, *J. Membr. Sci.* **2010**, *363*, 160-169; b) P. K. T. Liu, M. Sahimi, T. T. Tsotsis, *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2012**, *1*, 342-351; c) D. Parsley, R. J. Ciora, D. L. Flowers, J. Laukaitaus, A. Chen, P. K. T. Liu, J. Yu, M. Sahimi, A. Bonsu, T. T. Tsotsis, *J. Membr. Sci.* **2014**, *450*, 81-92.
- [15] N. Sazali, W. N. W. Salleh, N. A. H. M. Nordin, A. F. Ismail, *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *32*, 167-171.

- [16] K.-S. Liao, Y.-J. Fu, C.-C. Hu, J.-T. Chen, D.-W. Lin, K.-R. Lee, K.-L. Tung, Y. C. Jean, J.-Y. Lai, *Carbon* **2012**, *50*, 4220-4227.
- [17] P. H. T. Ngamou, M. E. Ivanova, O. Guillon, W. A. Meulenber, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 7082-7091.
- [18] A. F. Cronstedt, *Kongl. Vetenskaps Academiens Handlingar Stockholm* **1756**, *17*, 120-123.
- [19] A. Damour, *Ann. Mines* **1840**, *17*, 191-201.
- [20] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102 ed., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [21] W. Löwenstein, M. Lowenstein, *Am. Mineral.* **1954**, *39*, 92-96.
- [22] W. Hölderich, M. Hesse, F. Näumann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 232-251.
- [23] L. Puppe, *Chem. unserer Zeit* **1986**, *20*, 117-127.
- [24] R. M. Barrer, *J. Chem. Soc.* **1948**, 127-132.
- [25] G. E. Boyd, A. W. Adamson, L. S. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2836-2848.
- [26] a) S. Shirazian, S. N. Ashrafizadeh, *Fuel* **2015**, *148*, 112-119; b) Y. Yang, N. Burke, S. Ali, S. Huang, S. Lim, Y. Zhu, *RSC Advances* **2017**, *7*, 12629-12638.
- [27] a) G. Reiss, *Pressure Swing Process for the Adsorptive Separation of Gaseous Mixtures*, Patent US4614525, USA, **1986**; b) G. Reiss, *Oxygen Enrichment of Air With Molecular Sieve Zeolites Using The Psa/Vsa Technique*, in *Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 46* (Eds.: H. G. Karge, J. Weitkamp), Elsevier, **1989**, 607-614, [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)61015-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)61015-0); c) N. Kosinov, J. Gascon, F. Kapteijn, E. J. M. Hensen, *J. Membr. Sci.* **2016**, *499*, 65-79.
- [28] a) W. Hölderich, E. Gallei, *Chem. Ing. Tech.* **1984**, *56*, 908-915; b) J. Scherzer, *Cat. Rev.* **1989**, *31*, 215-354.
- [29] a) T. E. Whyte, R. A. D. Betta, *Cat. Rev.* **1982**, *24*, 567-598; b) C. Fernandez, I. Stan, J. P. Gilson, K. Thomas, A. Vicente, A. Bonilla, J. Pérez-Ramírez, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6224-6233.
- [30] C. D. Chang, J. C. W. Kuo, W. H. Lang, S. M. Jacob, J. J. Wise, A. J. Silvestri, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1978**, *17*, 255-260.
- [31] a) O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401-10402; b) O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703-706.
- [32] G. Demazeau, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2010**, *65*.
- [33] a) A. Kraft, *Bull. Hist. Chem.* **2009**, *34*, 134-140; b) A. Kraft, *ChemTexts* **2018**, *4*.
- [34] A. Jaffe, J. R. Long, *Nature* **2020**, *578*, 222-223.
- [35] X. Wu, M. Shao, C. Wu, J. Qian, Y. Cao, X. Ai, H. Yang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 23706-23712.
- [36] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309-319.
- [37] S. S. Kaye, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6506-6507.

- [38] A. Schoedel, O. M. Yaghi, *Porosity in Metal–Organic Compounds*, in *Macrocyclic and Supramolecular Chemistry* (Ed.: R. M. Izatt), John Wiley and Sons, **2016**, 200-219, 10.1002/9781119053859.ch9.
- [39] a) Y. Kinoshita, I. Matsubara, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1959**, *32*, 741-747; b) Y. Kinoshita, I. Matsubara, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1959**, *32*, 1216-1221; c) Y. Kinoshita, I. Matsubara, T. Higuchi, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1959**, *32*, 1221-1226.
- [40] H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8571-8572.
- [41] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276-279.
- [42] I. M. Honicke, I. Senkovska, V. Bon, I. A. Baburin, N. Bonisch, S. Raschke, J. D. Evans, S. Kaskel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 13780-13783.
- [43] P. Z. Moghadam, A. Li, S. B. Wiggin, A. Tao, A. G. P. Maloney, P. A. Wood, S. C. Ward, D. Fairen-Jimenez, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 2618-2625.
- [44] T. F. Stocker, D. Qin, G.-K. Plattner, M. M. B. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex, P. M. Midgley, *Climate Change 2013 : The Physical Science Basis : Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, New York, **2014**.
- [45] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. Keffe, O. M. Yaghi, *Science* **2003**, *300*, 1127.
- [46] S. S. Kaye, A. Dailly, O. M. Yaghi, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14176-14177.
- [47] L. J. Murray, M. Dincă, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1294-1314.
- [48] M. Rzepka, P. Lamp, M. A. de la Casa-Lillo, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10894-10898.
- [49] A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3494-3495.
- [50] 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.
- [51] a) M. T. Kapelewski, S. J. Geier, M. R. Hudson, D. Stück, J. A. Mason, J. N. Nelson, D. J. Xiao, Z. Hulvey, E. Gilmour, S. A. FitzGerald, M. Head-Gordon, C. M. Brown, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12119-12129; b) M. T. Kapelewski, T. Runčevski, J. D. Tarver, H. Z. H. Jiang, K. E. Hurst, P. A. Parilla, A. Ayala, T. Gennett, S. A. FitzGerald, C. M. Brown, J. R. Long, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 8179-8189.
- [52] S. S. Y. Chui, S. M. F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148.
- [53] a) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. Keffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469; b) 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.

- [54] a) Y. Peng, V. Krungleviciute, I. Eryazici, J. T. Hupp, O. K. Farha, T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11887-11894; b) J. A. Mason, M. Veenstra, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 32-51.
- [55] 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.
- [56] O. K. Farha, A. Özgür Yazaydın, 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.
- [57] H.-S. Choi, M. P. Suh, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6997-7001.
- [58] L.-C. Lin, J. Kim, X. Kong, E. Scott, T. M. McDonald, J. R. Long, J. A. Reimer, B. Smit, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4410-4413.
- [59] P. D. C. Dietzel, V. Besikiotis, R. Blom, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7362-7370.
- [60] a) D. Farrusseng, C. Daniel, C. Gaudillère, U. Ravon, Y. Schuurman, C. Mirodatos, D. Dubbeldam, H. Frost, R. Q. Snurr, *Langmuir* **2009**, *25*, 7383-7388; b) C. R. Wade, M. Dincă, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7931-7938.
- [61] 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.
- [62] Z. Bao, L. Yu, Q. Ren, X. Lu, S. Deng, *J. Colloid Interf. Sci.* **2011**, *353*, 549-556.
- [63] J. A. Mason, K. Sumida, Z. R. Herm, R. Krishna, J. R. Long, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3030-3040.
- [64] A. L. Myers, J. M. Prausnitz, *AIChE J.* **1965**, *11*, 121-127.
- [65] H. Bildirir, V. G. Gregoriou, A. Avgeropoulos, U. Scherf, C. L. Chochos, *Mater. Horiz.* **2017**, *4*, 546-556.
- [66] a) N. C. Burtch, H. Jasuja, K. S. Walton, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10575-10612; b) J. Gascon, A. Corma, F. Kapteijn, F. X. Llabrés i Xamena, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 361-378.
- [67] a) A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8328-8344; b) A. I. Cooper, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1291-1295; c) Y. Xu, S. Jin, H. Xu, A. Nagai, D. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8012-8031.
- [68] T. Zhang, G. Xing, W. Chen, L. Chen, *Mater. Chem. Front.* **2020**.
- [69] Q. Liu, Z. Tang, M. Wu, Z. Zhou, *Polym. Int.* **2014**, *63*, 381-392.
- [70] a) V. Davankov, M. Tsyurupa, *Chapter 9 - Hypercrosslinked Polymers – A Novel Class of Polymeric Materials*, in *Comprehensive Analytical Chemistry, Vol. 56* (Eds.: V. A. Davankov, M. P. Tsyurupa), Elsevier, **2011**, 315-358, [https://doi.org/10.1016/S0166-526X\(11\)56009-X](https://doi.org/10.1016/S0166-526X(11)56009-X); b) L. Tan, B. Tan, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3322-3356.
- [71] a) N. B. McKeown, P. M. Budd, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 675-683; b) N. B. McKeown, *Sci. China Chem.* **2017**, *60*, 1023-1032.

- [72] 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.
- [73] a) 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; b) J. L. Segura, M. J. Mancheño, F. Zamora, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5635-5671.
- [74] L. A. Baldwin, J. W. Crowe, D. A. Pyles, P. L. McGrier, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15134-15137.
- [75] 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. Khimiyak, A. I. Cooper, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8728-8732.
- [76] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467-4470.
- [77] a) J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, H. Niu, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimiyak, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7710-7720; b) J.-X. Jiang, A. Trewin, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1777-1781.
- [78] M. Trunk, A. Herrmann, H. Bildirir, A. Yassin, J. Schmidt, A. Thomas, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 7179-7183.
- [79] R. Dawson, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1173-1177.
- [80] L. Qin, G.-j. Xu, C. Yao, Y.-h. Xu, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 12602-12605.
- [81] K. Zhang, D. Kopetzki, P. H. Seeberger, M. Antonietti, F. Vilela, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1432-1436.
- [82] Z. Xie, C. Wang, K. E. deKrafft, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2056-2059.
- [83] L. Chen, Y. Honsho, S. Seki, D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6742-6748.
- [84] Y. Kou, Y. Xu, Z. Guo, D. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8753-8757.
- [85] Y. Yuan, G. Zhu, *ACS Cent. Sci.* **2019**, *5*, 409-418.
- [86] T. Yamamoto, A. Morita, Y. Miyazaki, T. Maruyama, H. Wakayama, Z. H. Zhou, Y. Nakamura, T. Kanbara, S. Sasaki, K. Kubota, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1214-1223.
- [87] T. Ben, C. Pei, D. Zhang, J. Xu, F. Deng, X. Jing, S. Qiu, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3991-3999.
- [88] T. Ben, Y. Li, L. Zhu, D. Zhang, D. Cao, Z. Xiang, X. Yao, S. Qiu, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8370-8376.
- [89] a) E. Merino, E. Verde-Sesto, E. M. Maya, M. Iglesias, F. Sánchez, A. Corma, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 981-988; b) Y. Zhang, B. Li, S. Ma, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8507-8510.
- [90] S. Lee, G. Barin, C. M. Ackerman, A. Muchenditsi, J. Xu, J. A. Reimer, S. Lutsenko, J. R. Long, C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7603-7609.
- [91] B. Li, Q. Sun, Y. Zhang, C. W. Abney, B. Aguila, W. Lin, S. Ma, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 12511-12517.
- [92] J.-H. Ahn, J.-E. Jang, C.-G. Oh, S.-K. Ihm, J. Cortez, D. C. Sherrington, *Macromolecules* **2006**, *39*, 627-632.

- [93] P. M. Budd, B. S. Ghanem, S. Makhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, *Chem. Commun.* **2004**, 230-231.
- [94] D. Wu, F. Xu, B. Sun, R. Fu, H. He, K. Matyjaszewski, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3959-4015.
- [95] J. Weber, Q. Su, M. Antonietti, A. Thomas, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1871-1876.
- [96] B. S. Ghanem, N. B. McKeown, P. M. Budd, D. Fritsch, *Macromolecules* **2008**, *41*, 1640-1646.
- [97] a) 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; b) B. Ghanem, Y. Belmabkhout, Y. Wang, Y. Zhao, Y. Han, M. Eddaoudi, I. Pinnau, *RSC Advances* **2016**, *6*, 97560-97565.
- [98] 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.* **2006**, *118*, 1836-1839.
- [99] a) 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; b) S. V. Adymkanov, Y. P. Yampol'skii, A. M. Polyakov, P. M. Budd, K. J. Reynolds, N. B. McKeown, K. J. Msayib, *Polym. Sci. Ser. A* **2008**, *50*, 444-450; c) P. Vandezande, L. E. M. Gevers, I. F. J. Vankelecom, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 365-405.
- [100] L. M. Robeson, *J. Membr. Sci.* **2008**, *320*, 390-400.
- [101] E. R. Cooper, C. D. Andrews, P. S. Wheatley, P. B. Webb, P. Wormald, R. E. Morris, *Nature* **2004**, *430*, 1012-1016.
- [102] a) J. M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2455-2463; b) Y. Jin, C. Yu, R. J. Denman, W. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6634-6654; c) Y. Jin, Q. Wang, P. Taynton, W. Zhang, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1575-1586.
- [103] a) A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, *310*, 1166; b) E. L. Spitler, W. R. Dichtel, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 672-677; c) E. L. Spitler, M. R. Giovino, S. L. White, W. R. Dichtel, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1588-1593.
- [104] F. J. Uribe-Romo, C. J. Doonan, H. Furukawa, K. Oisaki, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11478-11481.
- [105] J. Guo, Y. Xu, S. Jin, L. Chen, T. Kaji, Y. Honsho, M. A. Addicoat, J. Kim, A. Saeki, H. Ihee, S. Seki, S. Irlé, M. Hiramoto, J. Gao, D. Jiang, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2736.
- [106] S. Dalapati, S. Jin, J. Gao, Y. Xu, A. Nagai, D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17310-17313.
- [107] N. Huang, P. Wang, D. Jiang, *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 16068.
- [108] J.-M. Lehn, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 151-160.
- [109] C. J. Doonan, D. J. Tranchemontagne, T. G. Glover, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 235-238.
- [110] A. P. Côté, H. M. El-Kaderi, H. Furukawa, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12914-12915.

- [111] L. M. Lanni, R. W. Tilford, M. Bharathy, J. J. Lavigne, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13975-13983.
- [112] a) P. Kuhn, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3450-3453; b) M. J. Bojdys, J. Jeromenok, A. Thomas, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2202-2205; c) O. Yildirim, B. Derkus, *Journal of Materials Science* **2019**, *55*, 3034-3044; d) M. Liu, L. Guo, S. Jin, B. Tan, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 5153-5172.
- [113] H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. L. Mendoza-Cortés, A. P. Côté, R. E. Taylor, M. Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2007**, *316*, 268.
- [114] C. S. Diercks, O. M. Yaghi, *Science* **2017**, *355*, eaal1585.
- [115] I. Hisaki, C. Xin, K. Takahashi, T. Nakamura, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 11278-11288.
- [116] M. G. Rabbani, A. K. Sekizkardes, Z. Kahveci, T. E. Reich, R. Ding, H. M. El-Kaderi, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3324-3328.
- [117] 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.
- [118] B. Lukose, A. Kuc, T. Heine, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2388-2392.
- [119] a) E. Mugnaioli, I. Andrusenko, T. Schüler, N. Loges, R. E. Dinnebier, M. Panthöfer, W. Tremel, U. Kolb, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7041-7045; b) M. Gemmi, P. Oleynikov, Z. Kristallogr. Cryst. Mater. **2013**, *228*, 51; c) D. Shi, B. L. Nannenga, M. G. Iadanza, T. Gonen, *Elife* **2013**, *2*, e01345; d) Q. Sun, Y. Ma, N. Wang, X. Li, D. Xi, J. Xu, F. Deng, K. B. Yoon, P. Oleynikov, O. Terasaki, J. Yu, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 17828-17839; e) M. Gemmi, M. G. I. La Placa, A. S. Galanis, E. F. Rauch, S. Nicolopoulos, *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48*, 718-727.
- [120] B. H. Toby, *Powder Diffr.* **2006**, *21*, 67-70.
- [121] G.-Y. Lee, J. Lee, H. T. Vo, S. Kim, H. Lee, T. Park, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 557-557.
- [122] Y. Song, Q. Sun, B. Aguila, S. Ma, *Adv. Sci.* **2019**, *6*, 1801410.
- [123] H. Ma, H. Ren, S. Meng, Z. Yan, H. Zhao, F. Sun, G. Zhu, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9773-9775.
- [124] Z. Li, X. Feng, Y. Zou, Y. Zhang, H. Xia, X. Liu, Y. Mu, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 13825-13828.
- [125] Y. Zhao, K. X. Yao, B. Teng, T. Zhang, Y. Han, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3684-3692.
- [126] 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.
- [127] Q. Sun, Y. Jin, B. Aguila, X. Meng, S. Ma, F. S. Xiao, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 1160-1165.
- [128] 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.
- [129] V. S. Vyas, F. Haase, L. Stegbauer, G. Savasci, F. Podjaski, C. Ochsenfeld, B. V. Lotsch, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8508.

- [130] X. Han, Q. Xia, J. Huang, Y. Liu, C. Tan, Y. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8693-8697.
- [131] a) G. Das, B. P. Biswal, S. Kandambeth, V. Venkatesh, G. Kaur, M. Addicoat, T. Heine, S. Verma, R. Banerjee, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3931-3939; b) S.-Y. Ding, M. Dong, Y.-W. Wang, Y.-T. Chen, H.-Z. Wang, C.-Y. Su, W. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3031-3037; c) G. Lin, H. Ding, D. Yuan, B. Wang, C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3302-3305; d) M. R. Rao, Y. Fang, S. De Feyter, D. F. Perepichka, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2421-2427.
- [132] a) Q. Fang, J. Wang, S. Gu, R. B. Kaspar, Z. Zhuang, J. Zheng, H. Guo, S. Qiu, Y. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8352-8355; b) S. Mitra, H. S. Sasmal, T. Kundu, S. Kandambeth, K. Illath, D. Díaz Díaz, R. Banerjee, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4513-4520; c) V. S. Vyas, M. Vishwakarma, I. Moudrakovski, F. Haase, G. Savasci, C. Ochsenfeld, J. P. Spatz, B. V. Lotsch, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 8749-8754.
- [133] S. Wan, J. Guo, J. Kim, H. Ihee, D. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5439-5442.
- [134] Y. Du, H. Yang, J. M. Whiteley, S. Wan, Y. Jin, S. H. Lee, W. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *55*, 1737-1741.
- [135] M. A. Little, A. I. Cooper, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *n/a*, 1909842.
- [136] A. P. Dianin, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **1914**, *46*, 1310-1319.
- [137] R. M. Barrer, V. H. Shanson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 333-334.
- [138] M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10082-10091.
- [139] H. R. Allcock, L. A. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5140-5144.
- [140] a) P. Sozzani, A. Comotti, R. Simonutti, T. Meersmann, J. W. Logan, A. Pines, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2807-2810; b) P. Sozzani, S. Bracco, A. Comotti, L. Ferretti, R. Simonutti, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1850-1854.
- [141] J. Tian, P. K. Thallapally, S. J. Dalgarno, P. B. McGrail, J. L. Atwood, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5600-5603.
- [142] T. Tozawa, J. T. 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. Slawin, A. Steiner, A. I. Cooper, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 973-978.
- [143] N. T. Tsui, A. J. Paraskos, L. Torun, T. M. Swager, E. L. Thomas, *Macromolecules* **2006**, *39*, 3350-3358.
- [144] N. B. McKeown, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 10588-10597.
- [145] G. Couderc, T. Hertzsch, N. R. Behrnd, K. Krämer, J. Hulliger, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *88*, 170-175.
- [146] 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.
- [147] K. E. Schwiebert, D. N. Chin, J. C. MacDonald, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4018-4029.
- [148] M. Mastalerz, I. M. Oppel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5252-5255.

- [149] 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*, 657-664.
- [150] S. Höger, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1320-1329.
- [151] a) R. Behrend, E. Meyer, F. Rusche, *Liebigs Ann. Chem.* **1905**, *339*, 1-37; b) W. A. Freeman, W. L. Mock, N. Y. Shih, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7367-7368; c) J. Lagona, P. Mukhopadhyay, S. Chakrabarti, L. Isaacs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4844-4870; d) J. Tian, S. Ma, P. K. Thallapally, D. Fowler, B. P. McGrail, J. L. Atwood, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7626-7628.
- [152] K. Jie, M. Liu, Y. Zhou, M. A. Little, A. Pulido, S. Y. Chong, A. Stephenson, A. R. Hughes, F. Sakakibara, T. Ogoshi, F. Blanc, G. M. Day, F. Huang, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 6921-6930.
- [153] a) P. Timmerman, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 2663-2704; b) O. I. Koifman, N. Z. Mamardashvili, O. V. Surov, *Russ. Chem. Bull.* **2017**, *66*, 241-253; c) D. Shetty, T. Skorjanc, J. Raya, S. K. Sharma, I. Jahovic, K. Polychronopoulou, Z. Asfari, D. S. Han, S. Dewage, J.-C. Olsen, R. Jagannathan, S. Kirmizialtin, A. Trabolsi, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 17359-17365; d) V. Guérineau, M. Rollet, S. Viel, B. Lepoittevin, L. Costa, P. Saint-Aguet, R. Laurent, P. Roger, D. Gigmes, C. Martini, V. Huc, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 113.
- [154] a) M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5042-5053; b) G. Zhang, M. Mastalerz, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1934-1947; c) M. Mastalerz, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2411-2422.
- [155] a) C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2495-2496; b) C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017-7036.
- [156] B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 2889-2892.
- [157] W. Kiggen, F. Vögtle, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1984**, *23*, 714-715.
- [158] a) D. J. Cram, S. Karbach, Y. H. Kim, L. Baczynskyj, G. W. Kallemeyn, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2575-2576; b) M. L. C. Quan, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2754-2755.
- [159] D. MacDowell, J. Nelson, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 385-386.
- [160] T. Hasell, A. I. Cooper, *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 16053.
- [161] M. Mastalerz, *Chem. Commun.* **2008**, 4756-4758.
- [162] M. W. Schneider, I. M. Oppel, H. Ott, L. G. Lechner, H. J. Hauswald, R. Stoll, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 836-847.
- [163] G. Zhang, O. Presly, F. White, I. M. Oppel, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1516-1520.
- [164] a) N. B. McKeown, P. M. Budd, *Macromolecules* **2010**, *43*, 5163-5176; b) N. B. McKeown, *Organic Materials* **2020**, *02*, 020-025.
- [165] C. L. Hilton, C. R. Jamison, H. K. Zane, B. T. King, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 405-407.

- [166] J. H. Chong, S. J. Ardakani, K. J. Smith, M. J. MacLachlan, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11824-11828.
- [167] a) J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209-220; b) *Spartan'14*, Wavefunction Inc., Irvine, CA, **2014**; c) Y. Shao, L. F. Molnar, Y. Jung, J. Kussmann, C. Ochsenfeld, S. T. Brown, A. T. B. Gilbert, L. V. Slipchenko, S. V. Levchenko, D. P. O'Neill, R. A. DiStasio Jr, R. C. Lochan, T. Wang, G. J. O. Beran, N. A. Besley, J. M. Herbert, C. Yeh Lin, T. Van Voorhis, S. Hung Chien, A. Sodt, R. P. Steele, V. A. Rassolov, P. E. Maslen, P. P. Korambath, R. D. Adamson, B. Austin, J. Baker, E. F. C. Byrd, H. Dachsel, R. J. Doerksen, A. Dreuw, B. D. Dunietz, A. D. Dutoi, T. R. Furlani, S. R. Gwaltney, A. Heyden, S. Hirata, C.-P. Hsu, G. Kedziora, R. Z. Khalliulin, P. Klunzinger, A. M. Lee, M. S. Lee, W. Liang, I. Lotan, N. Nair, B. Peters, E. I. Proynov, P. A. Pieniazek, Y. Min Rhee, J. Ritchie, E. Rosta, C. David Sherrill, A. C. Simmonett, J. E. Subotnik, H. Lee Woodcock Iii, W. Zhang, A. T. Bell, A. K. Chakraborty, D. M. Chipman, F. J. Keil, A. Warshel, W. J. Hehre, H. F. Schaefer Iii, J. Kong, A. I. Krylov, P. M. W. Gill, M. Head-Gordon, *PCCP* **2006**, *8*, 3172-3191.
- [168] 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.
- [169] 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.
- [170] A. K. Crane, M. J. MacLachlan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 17-30.
- [171] D. Anselmo, G. Salassa, E. C. Escudero-Adán, E. Martin, A. W. Kleij, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7962-7970.
- [172] a) R. Scholl, J. Mansfeld, *Ber. dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 1734-1746; b) R. Scholl, C. Seer, *Liebigs Ann. Chem.* **1912**, *394*, 111-177; c) R. Scholl, C. Seer, *Ber. dtsch. Chem. Ges.* **1922**, *55*, 330-341.
- [173] a) E. Clar, J. F. Stephen, *Tetrahedron* **1965**, *21*, 467-470; b) E. Clar, C. C. Mackay, *Tetrahedron* **1972**, *28*, 6041-6047; c) E. Clar, D. G. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2667-2672.
- [174] A. Halleux, R. H. Martin, G. S. D. King, *Helv. Chim. Acta* **1958**, *41*, 1177-1183.
- [175] E. Clar, C. T. Ironside, M. Zander, *J. Chem. Soc.* **1959**, 142-147.
- [176] A. Narita, *Synthesis of Structurally Defined Nanographene Materials through Oxidative Cyclodehydrogenation*, in *Synthetic Methods for Conjugated Polymer and Carbon Materials*, 1. ed. (Eds.: M. Leclerc, J. F. Morin), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2017**, 183-228.
- [177] J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718-747.
- [178] a) P. Kovacic, A. Kyriakis, *Tetrahedron Lett.* **1962**, *3*, 467-469; b) P. Kovacic, A. Kyriakis, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 454-458; c) P. Kovacic, J. Oziomek, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 100-104.
- [179] P. Kovacic, F. W. Koch, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 1864-1867.

- [180] P. Kovacic, R. M. Lange, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 968-972.
- [181] V. S. Iyer, K. Yoshimura, V. Enkelmann, R. Epsch, J. P. Rabe, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2696-2699.
- [182] J. P. Rabe, A. Stabel, P. Herwig, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1768-1770.
- [183] S. Ito, M. Wehmeier, J. D. Brand, C. Kübel, R. Epsch, J. P. Rabe, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4327-4342.
- [184] A. Narita, X. Y. Wang, X. Feng, K. Mullen, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6616-6643.
- [185] a) S. R. Waldvogel, R. Fröhlich, C. A. Schalley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2472-2475; b) S. R. Waldvogel, *Synlett* **2002**, *2002*, 0622-0624; c) D. Mirk, B. Wibbeling, R. Fröhlich, S. R. Waldvogel, *Synlett* **2004**, *2004*, 1970-1974; d) S. R. Waldvogel, S. Trosien, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9109-9119; e) M. Schubert, S. Trosien, L. Schulz, C. Brandscheid, D. Schollmeyer, S. R. Waldvogel, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 7091-7094; f) M. Schubert, J. Leppin, K. Wehming, D. Schollmeyer, K. Heinze, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2494-2497.
- [186] K. Wang, M. Lü, A. Yu, X. Zhu, Q. Wang, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 935-938.
- [187] R. Rathore, A. S. Kumar, S. V. Lindeman, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5847-5856.
- [188] J. B. Aylward, *J. Chem. Soc. B: Phys. Org.* **1967**, 1268-1270.
- [189] A. McKillop, A. G. Turrell, D. W. Young, E. C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6504-6512.
- [190] K. Wang, Y. Hu, Z. Li, M. Wu, Z. Liu, B. Su, A. Yu, Y. Liu, Q. Wang, *Synthesis* **2010**, *2010*, 1083-1090.
- [191] B. Su, L. Li, Y. Hu, Y. Liu, Q. Wang, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 383-387.
- [192] a) A. Ronlan, O. Hammerich, V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7132-7138; b) A. Ronlan, V. D. Parker, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1014-1016; c) R. Rathore, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7479-7490.
- [193] a) L. Zhai, R. Shukla, R. Rathore, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3474-3477; b) L. Zhai, R. Shukla, S. H. Wadumethrige, R. Rathore, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4748-4760.
- [194] a) Y. Kita, M. Gyoten, M. Ohtsubo, H. Tohma, T. Takada, *Chem. Commun.* **1996**, 1481-1482; b) T. Takada, M. Arisawa, M. Gyoten, R. Hamada, H. Tohma, Y. Kita, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7698-7706; c) F. Churruca, R. SanMartin, M. Carril, M. K. Urriaga, X. Solans, I. Tellitu, E. Domínguez, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3178-3187; d) D. Mirk, A. Willner, R. Fröhlich, S. R. Waldvogel, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 675-681; e) T. Dohi, A. Maruyama, M. Yoshimura, K. Morimoto, H. Tohma, Y. Kita, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6349-6352; f) H. Tohma, H. Morioka, S. Takizawa, M. Arisawa, Y. Kita, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 345-352.
- [195] L. Gottlieb, A. I. Meyers, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5659-5662.
- [196] Z. Czarnocki, J. B. Mieczkowski, M. Ziólkowski, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 2711-2720.
- [197] O. Hoshino, M. Suzuki, H. Ogasawara, *Heterocycles* **2000**, *52*, 751-760.

- [198] W.-J. Huang, O. V. Singh, C.-H. Chen, S.-S. Lee, *Helv. Chim. Acta* **2004**, *87*, 167-174.
- [199] a) P. Rempala, J. Kroulík, B. T. King, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5067-5081; b) B. T. King, J. Kroulík, C. R. Robertson, P. Rempala, C. L. Hilton, J. D. Korinek, L. M. Gortari, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2279-2288.
- [200] D. S. Reinhard, *Entwicklung von rigiden ausgedehnten Triptycenderivaten als Bausteine für neue poröse Materialien*, Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (Heidelberg), Organisch-Chemisches Institut, **2013**,
- [201] A. Bashir-Hashemi, H. Hart, D. L. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6675-6679.
- [202] a) Y. Jiang, C.-F. Chen, *Synlett* **2010**, *2010*, 1679-1681; b) X. Roy, J. H. Chong, B. O. Patrick, M. J. MacLachlan, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 4551-4558.
- [203] S. R. Peurifoy, E. Castro, F. Liu, X. Y. Zhu, F. Ng, S. Jockusch, M. L. Steigerwald, L. Echegoyen, C. Nuckolls, T. J. Sisto, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 9341-9345.
- [204] B. L. Hu, C. An, M. Wagner, G. Ivanova, A. Ivanova, M. Baumgarten, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 5130-5134.
- [205] B. Kumar, C. E. Strasser, B. T. King, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 311-316.
- [206] C. L. Hilton, B. T. King, *Organometallics* **2006**, *25*, 4058-4061.
- [207] M. Grzybowski, K. Skonieczny, H. Butenschön, D. T. Gryko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9900-9930.
- [208] L. Friedman, F. M. Logullo, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1549-1549.
- [209] P. Kissel, D. J. Murray, W. J. Wulftange, V. J. Catalano, B. T. King, *Nat Chem* **2014**, *6*, 774-778.
- [210] F. Raymond, *Étude de l'association supramoléculaire à l'état solide des fullerènes C60 et C70 avec des dérivés triptycényles fonctionnalisés*, Dissertation, Université de Montréal (Montréal, Canada), Faculté des études supérieures, **2010**,
- [211] a) N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 866-867; b) N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513-519; c) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483; d) A. Suzuki, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6854-6869.
- [212] S. Lou, G. C. Fu, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2081-2084.
- [213] R. Rieger, K. Müllen, *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *23*, 315-325.
- [214] D. Reinhard, F. Rominger, M. Mastalerz, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 9342-9348.
- [215] a) C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885-3896; b) S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8617-8636.
- [216] J. H. Chong, M. J. MacLachlan, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3301-3315.
- [217] G. Wittig, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 40-40.
- [218] H. Hart, A. Bashir-Hashemi, J. Luo, M. A. Meador, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1641-1654.
- [219] a) K. Shahlai, H. Hart, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6905-6912; b) K. Shahlai, H. Hart, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3687-3688.

- [220] a) C. F. Huebner, R. T. Puckett, M. Brzechffa, S. L. Schwartz, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 359-362; b) H. Hart, S. Shamouilian, Y. Takehira, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4427-4432; c) K. Shahlai, H. Hart, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7136-7140; d) K. Shahlai, H. Hart, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2615-2620.
- [221] Z. Chen, T. M. Swager, *Macromolecules* **2008**, *41*, 6880-6885.
- [222] A. G. Crawford, Z. Liu, I. A. Mkhalid, M. H. Thibault, N. Schwarz, G. Alcaraz, A. Steffen, J. C. Collings, A. S. Batsanov, J. A. Howard, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5022-5035.
- [223] a) I. A. Mkhalid, J. H. Barnard, T. B. Marder, J. M. Murphy, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890-931; b) Y. Saito, Y. Segawa, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5193-5198.
- [224] T. Ishiyama, J. Takagi, K. Ishida, N. Miyaura, N. R. Anastasi, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 390-391.
- [225] L. Friedman, F. M. Logullo, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 3089-3092.
- [226] K. Baumgärtner, *Triptycen- und Pyren-Basierte Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe*, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (Heidelberg), Fakultät für Chemie und Geowissenschaften, Organisch-Chemisches Institut, **2018**, 10.11588/heidok.00025613.
- [227] H. Tanida, R. Muneyuki, *Tetrahedron Lett.* **1964**, *5*, 2787-2790.
- [228] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051-1069.
- [229] a) P. W. Atkins, J. de Paula, M. Bär, A. Schleitzer, C. Heinisch, *Physikalische Chemie*, Wiley, **2006**; b) G. Wedler, H.-J. Freund, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, 6., vollst. überarb. und aktualisierte Aufl. ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [230] a) R. Eisenschitz, F. London, *Z. Phys.* **1930**, *60*, 491-527; b) F. London, *Z. Phys.* **1930**, *63*, 245-279.
- [231] J. E. Lennard-Jones, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1932**, *28*, 333-359.
- [232] International Union of Pure and Applied Chemistry - Division of Physical Chemistry, *Appendix II - Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry - Part I* aus: *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units*, abrufbar unter: [https://old.iupac.org/reports/2001/colloid\\_2001/manual\\_of\\_s\\_and\\_t/manual\\_of\\_s\\_and\\_t.html](https://old.iupac.org/reports/2001/colloid_2001/manual_of_s_and_t/manual_of_s_and_t.html), abgerufen am: 28.01.2020.
- [233] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361-1403.
- [234] I. Langmuir, *Phys. Rev.* **1916**, *8*, 149-176.
- [235] Praktikumsskript, *Physikalische Chemie - Modul 4: Adsorption - Oberflächenbestimmung nach der BET-Methode*, Universität Bayreuth - Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften, **2008**, abrufbar unter: [http://www.chemie.uni-bayreuth.de/mcii/de/lehre/23489/iv\\_bet.pdf](http://www.chemie.uni-bayreuth.de/mcii/de/lehre/23489/iv_bet.pdf), abgerufen am: 28.01.2020.
- [236] J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *160*, 49-56.

- [237] Quantachrome Instruments, *autosorb iQ and ASiQwin - Gas Sorption System Operating Manual*, Boynton Beach (FL), USA, **2015**.
- [238] J. H. de Boer, B. G. Linsen, T. van der Plas, G. J. Zondervan, *J. Catal.* **1965**, *4*, 649-653.
- [239] W. Thomson, *Lond. Edinb. Dubl. Phil. Mag.* **1871**, *42*, 448-452.
- [240] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373-380.
- [241] a) C. Lastoskie, K. E. Gubbins, N. Quirke, *Langmuir* **1993**, *9*, 2693-2702; b) J. Landers, G. Y. Gor, A. V. Neimark, *Colloids Surf., A* **2013**, *437*, 3-32.
- [242] a) P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, *Langmuir* **2006**, *22*, 11171-11179; b) A. V. Neimark, Y. Lin, P. I. Ravikovitch, M. Thommes, *Carbon* **2009**, *47*, 1617-1628.
- [243] S. Sircar, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, *31*, 1813-1819.
- [244] S. Builes, S. I. Sandler, R. Xiong, *Langmuir* **2013**, *29*, 10416-10422.
- [245] a) J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1304-1315; b) X. Rao, J. Cai, J. Yu, Y. He, C. Wu, W. Zhou, T. Yildirim, B. Chen, G. Qian, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6719-6721; c) Z. Guo, H. Wu, G. Srinivas, Y. Zhou, S. Xiang, Z. Chen, Y. Yang, W. Zhou, M. O'Keeffe, B. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3178-3181.
- [246] L. Czepirski, J. Jagiello, *Chem. Eng. Sci.* **1989**, *44*, 797-801.
- [247] 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.
- [248] J. Tóth, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1995**, *55*, 1-239.
- [249] a) B. S. Ghanem, K. J. Msayib, N. B. McKeown, K. D. M. Harris, Z. Pan, P. M. Budd, A. Butler, J. Selbie, D. Book, A. Walton, *Chem. Commun.* **2007**, 67-69; b) 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.
- [250] a) M. Mastalerz, H. J. Hauswald, R. Stoll, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 130-132; b) D. Reinhard, W.-S. Zhang, Y. Vaynzof, F. Rominger, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 2781-2790; c) S. M. Elbert, W.-S. Zhang, Y. Vaynzof, N. Oberhof, M. Bernhardt, M. Pernpointner, F. Rominger, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 6210-6223.
- [251] S. H. Wadumethrige, R. Rathore, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5139-5142.
- [252] M. Valasek, K. Edelman, L. Gerhard, O. Fuhr, M. Lukas, M. Mayor, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 7342-7357.
- [253] C. Zhang, C.-F. Chen, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6626-6629.
- [254] F. B. Mallory, C. W. Mallory, *Photocyclization of Stilbenes and Related Molecules*, in *Organic Reactions*, John Wiley & Sons, New York, **2005**, 1-456, doi: 10.1002/0471264180.or030.01.
- [255] H. Meier, B. Rose, *Journal für Praktische Chemie/Chemiker-Zeitung* **1998**, *340*, 536-543.
- [256] P. Rempala, J. Kroulík, B. T. King, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15002-15003.
- [257] G. Baddeley, J. Kenner, *J. Chem. Soc.* **1935**, 303-309.
- [258] J. J. Rooney, R. C. Pink, *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 129-152.

- [259] O. Hammerich, V. D. Parker, *Kinetics and Mechanisms of Reactions of Organic Cation Radicals in Solution*, in *Adv. Phys. Org. Chem.*, Vol. 20 (Eds.: V. Gold, D. Bethell), Academic Press, **1984**, 55-189, [https://doi.org/10.1016/S0065-3160\(08\)60148-3](https://doi.org/10.1016/S0065-3160(08)60148-3).
- [260] a) C. D. Nenitzescu, A. Balaban, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2109-2116; b) A. T. Balaban, C. D. Nenitzescu, in *Friedel-Crafts and related reactions. Part II, Vol. 2* (Ed.: G. A. Olah), Pergamon, New York, **1964**, 979, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-012210-6.50106-X>.
- [261] G. Baddeley, *J. Chem. Soc.* **1950**, 994-997.
- [262] M. J. S. Dewar, D. W. Goodman, *J. Chem. Soc., Faraday Trans, 2* **1972**, *68*, 1784-1788.
- [263] M. Di Stefano, F. Negri, P. Carbone, K. Müllen, *Chem. Phys.* **2005**, *314*, 85-99.
- [264] O. C. Musgrave, *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 499-531.
- [265] a) R. Rathore, J. K. Kochi, *Acta Chem. Scand.* **1998**, *52*, 114-130; b) R. Rathore, C. L. Burns, M. I. Deselnicu, *Org. Synth.* **2005**, *82*, 1-6.
- [266] R. Rathore, P. Le Magueres, S. V. Lindeman, J. K. Kochi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 809-812.
- [267] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508-7510.
- [268] a) S. Chamoin, Q.-Y. Hu, J. Papillon, *Aryl pyridine as aldosterone synthase inhibitors*, Patent WO2010130796, **2010**; b) J. B. Xi, Y. F. Fang, B. Frett, M. L. Zhu, T. Zhu, Y. N. Kong, F. J. Guan, Y. Zhao, X. W. Zhang, H. Y. Li, M. L. Ma, W. Hu, *Eur. J. Med. Chem.* **2017**, *126*, 1083-1106.
- [269] W. Li, P. Sun, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 8362-8366.
- [270] R. H. Mitchell, Y.-H. Lai, R. V. Williams, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4733-4735.
- [271] G. P. Ellis, T. M. Romney-Alexander, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 779-794.
- [272] a) P. Kovacic, C. Wu, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 759-762; b) P. Kovacic, R. M. Lange, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 4251-4254.
- [273] a) J. Kenner, *J. Soc. Chem. Ind.* **1933**, *52*, 469-470; b) G. A. Clowes, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 2519-2526.
- [274] J. I. Seeman, *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 42.
- [275] K. Hengefeld, *Darstellung nicht-elektronenreicher Triphenylene durch oxidative Cyclodehydrierung*, Bachelorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (Heidelberg), Organisch-Chemisches Institut, **2016**,
- [276] a) T. Watanabe, T. Koshijima, *Agric. Biol. Chem.* **1988**, *52*, 2953-2955; b) J.-M. Vatéle, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2299-2301.
- [277] a) R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8*, 781-853; b) T. Bach, J. P. Hehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1000-1045; c) F. B. Mallory, K. E. Butler, A. Bérubé, E. D. Luzik, C. W. Mallory, E. J. Brondyke, R. Hiremath, P. Ngo, P. J. Carroll, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3715-3724; d) L. Liu, B. Yang, T. J. Katz, M. K. Poindexter, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*,

- 3769-3775; e) F. B. Mallory, K. E. Butler, A. C. Evans, E. J. Brondyke, C. W. Mallory, C. Yang, A. Ellenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2119-2124.
- [278] N. Kharasch, T. G. Alston, H. B. Lewis, W. Wolf, *Chem. Commun.* **1965**, 242-243.
- [279] a) M. C. Smith, J. A. Snyder, B. C. Streifel, A. E. Bragg, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1895-1900; b) M. S. Molloy, J. A. Snyder, A. E. Bragg, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 3913-3925.
- [280] a) T. Sato, S. Shimada, K. Hata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 2484-2490; b) H. Meier, B. Rose, *J. Prakt. Chem.* **1998**, *340*, 536-543.
- [281] K. Matsumoto, B. Saito, T. Katsuki, *Chem. Commun.* **2007**, 3619-3627.
- [282] a) W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2801-2803; b) W. Zhang, E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2296-2298; c) L. Deng, E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4320-4323.
- [283] a) R. Irie, K. Noda, Y. Ito, N. Matsumoto, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7345-7348; b) R. Irie, K. Noda, Y. Ito, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1055-1058; c) T. Katsuki, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *140*, 189-214.
- [284] T. P. Yoon, E. N. Jacobsen, *Science* **2003**, *299*, 1691.
- [285] a) A. Combes, *Compt. Rend.* **1889**, *108*, 1252; b) L. Canali, D. C. Sherrington, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 85-93.
- [286] A. Wang, U. Savas, M.-H. Hsu, C. D. Stout, E. F. Johnson, *J. Biol. Chem.* **2012**, *287*, 10834-10843.
- [287] A. S. Rose, A. R. Bradley, Y. Valasatava, J. M. Duarte, A. Prlić, P. W. Rose, *Bioinformatics* **2018**, *34*, 3755-3758.
- [288] A. K. Asatkar, S. P. Senanayak, A. Bedi, S. Panda, K. S. Narayan, S. S. Zade, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7036-7039.
- [289] S. M. Elbert, F. Rominger, M. Mastalerz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 606-610.
- [290] J. Wang, W. Huang, L. Pan, H. Wang, C. Zhang, X. Liu, *Macromol. Res.* **2015**, *23*, 309-312.
- [291] S. I. Vagin, R. Reichardt, S. Klaus, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14367-14369.
- [292] S. He, F. Wang, W.-L. Tong, S.-M. Yiu, M. C. W. Chan, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1017-1020.
- [293] a) S. M. Elbert, M. Mastalerz, *Organic Materials* **2020**, *accepted manuscript*; b) C. J. Whiteoak, G. Salassa, A. W. Kleij, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 622-631.
- [294] a) V. G. Manecke, W. E. Wille, *Macromol. Chem. Phys.* **1970**, *133*, 61-82; b) G. Manecke, W. E. Wille, G. Kossmehl, *Macromol. Chem. Phys.* **1972**, *160*, 111-126.
- [295] 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.
- [296] S. Akine, T. Taniguchi, T. Nabeshima, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8861-8864.
- [297] A. C. W. Leung, M. J. MacLachlan, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2007**, *17*, 57-89.
- [298] J. K. H. Hui, M. J. MacLachlan, *Chem. Commun.* **2006**, 2480-2482.

- [299] a) P. T. Corbett, J. Leclaire, L. Vial, K. R. West, J.-L. Wietor, J. K. M. Sanders, S. Otto, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3652-3711; b) F. Beuerle, B. Gole, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4850-4878.
- [300] M. H. Beyzavi, C. J. Stephenson, Y. Liu, O. Karagiari, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Front. Energy Res.* **2015**, *2*, 63.
- [301] M. Mastalerz, I. M. Oppel, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 5971-5980.
- [302] M. Mastalerz, Persönliche Mitteilung, Heidelberg, **2019**.
- [303] M.-A. Muñoz-Hernández, T. S. Keizer, S. Parkin, B. Patrick, D. A. Atwood, *Organometallics* **2000**, *19*, 4416-4421.
- [304] a) T. Z. Xie, K. Guo, M. Huang, X. Lu, S. Y. Liao, R. Sarkar, C. N. Moorefield, S. Z. Cheng, C. Wesdemiotis, G. R. Newkome, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 11291-11294; b) T. Z. Xie, X. Wu, K. J. Endres, Z. Guo, X. Lu, J. Li, E. Manandhar, J. M. Ludlow, 3rd, C. N. Moorefield, M. J. Saunders, C. Wesdemiotis, G. R. Newkome, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**.
- [305] J. C. Duff, E. J. Bills, *J. Chem. Soc.* **1932**, 1987-1988.
- [306] B. Felkner, *Laboratory Scientist Draws "Atoms-In-Depth" Using Computer-Oriented Graphic Technique*, in *The News: Oak Ridge National Laboratory*, **1965**.
- [307] S. Akine, Z. Varadi, T. Nabeshima, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 5987-5998.
- [308] a) S. Akine, S. Kagiyama, T. Nabeshima, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9525-9527; b) S. Akine, S. Sunaga, T. Taniguchi, H. Miyazaki, T. Nabeshima, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2959-2961; c) S. J. Wezenberg, E. C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz, A. W. Kleij, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3311-3314.
- [309] M. Basato, A. Biffis, G. Martinati, C. Tubaro, A. Venzo, P. Ganis, F. Benetollo, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *355*, 399-403.
- [310] 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. M. Belmonte, E. C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz, A. W. Kleij, *Dalton Trans* **2011**, *40*, 3352-3364.
- [311] J. H. Price, A. N. Williamson, R. F. Schramm, B. B. Wayland, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1280-1284.
- [312] S. J. Wezenberg, G. A. Metselaar, E. C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz, A. W. Kleij, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 1053-1057.
- [313] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie, Vol. 2019*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **2008**.
- [314] N. H. Abd Karim, O. Mendoza, A. Shivalingam, A. J. Thompson, S. Ghosh, M. K. Kuimova, R. Vilar, *RSC Advances* **2014**, *4*, 3355-3363.
- [315] H.-K. Fun, R. Kia, V. Mirkhani, H. Zargoshi, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2008**, *64*, m1181-m1182.
- [316] M. Niu, S. Fan, K. Liu, Z. Cao, D. Wang, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2010**, *66*, m77.
- [317] 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.

- [318] M.-J. Xie, S.-P. Yan, D.-Z. Liao, Z.-H. Jian, P. Chen, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2004**, *60*, m1530-m1532.
- [319] N. E. Eltayeb, S. G. Teoh, S. Chantrapromma, H.-K. Fun, K. Ibrahim, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2007**, *63*, m2838-m2839.
- [320] A. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7-13.
- [321] a) J. Muzart, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 8313-8323; b) J. A. Molina de la Torre, P. Espinet, A. C. Albéniz, *Organometallics* **2013**, *32*, 5428-5434.
- [322] J. Cheng, X. Ma, Y. Zhang, J. Liu, X. Zhou, H. Xiang, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3210-3219.
- [323] J. Zhang, F. Zhao, X. Zhu, W.-K. Wong, D. Ma, W.-Y. Wong, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 16448-16457.
- [324] M. J. Kamlet, J. L. Abboud, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6027-6038.
- [325] K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1963**, *661*, 1-37.
- [326] Solar Observatories Group at Stanford Solar Center of the Stanford University, *UV Light*, aus: abrufbar unter: <http://solar-center.stanford.edu/about/uvlight.html>, abgerufen am: 12.12.2019.
- [327] S. M. Elbert, *1,8,13-Trisubstituierte Triptycene als molekulare Bausteine für poröse Materialien*, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (Heidelberg), Fakultät für Chemie und Geowissenschaften, Organisch-Chemisches Institut, **2018**, 10.11588/heidok.00024714.
- [328] a) R. S. Mulliken, W. B. Person, *Molecular complexes : a lecture and reprint volume*, Wiley Interscience, New York; London, **1969**; b) W. Kaim, S. Ernst, S. Kohlmann, *Chem. unserer Zeit* **1987**, *21*, 50-58.
- [329] a) O. Rotthaus, O. Jarjayes, C. Philouze, C. P. Del Valle, F. Thomas, *Dalton Trans.* **2009**, 1792-1800; b) O. Rotthaus, O. Jarjayes, F. Thomas, C. Philouze, C. Perez Del Valle, E. Saint-Aman, J.-L. Pierre, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2293-2302.
- [330] a) J. R. Holst, A. Trewin, A. I. Cooper, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 915-920; b) J. Tian, P. K. Thallapally, B. P. McGrail, *Cryst. Eng. Comm.* **2012**, *14*; c) O. Miljanić, M. Hashim, C.-W. Hsu, H. Le, *Synlett* **2016**, *27*, 1907-1918.
- [331] M. E. Briggs, A. I. Cooper, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 149-157.
- [332] J. E. Mondloch, O. Karagiari, O. K. Farha, J. T. Hupp, *Cryst. Eng. Comm.* **2013**, *15*.
- [333] J. C. Lauer, W. S. Zhang, F. Rominger, R. R. Schroder, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1816-1820.
- [334] a) M. M. Belmonte, E. C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz, R. M. Haak, A. W. Kleij, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 4823-4831; b) 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.
- [335] F. Huber, J. Berwanger, S. Polesya, S. Mankovsky, H. Ebert, F. J. Giessibl, *Science* **2019**, *366*, 235.

- [336] a) C. Song, W. Pan, S. T. Srimat, J. Zheng, Y. Li, Y.-H. Wang, B.-Q. Xu, Q.-M. Zhu, *Tri-reforming of Methane over Ni Catalysts for CO<sub>2</sub> Conversion to Syngas With Desired H<sub>2</sub>/CO Ratios Using Flue Gas of Power Plants Without CO<sub>2</sub> Separation*, in *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 153 (Eds.: S.-E. Park, J.-S. Chang, K.-W. Lee), Elsevier, **2004**, 315-322, [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(04\)80270-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(04)80270-2); b) E. J. Granite, H. W. Pennline, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 5470-5476.
- [337] I. R. R. Urban-Kiss, *Handlungsempfehlung Durchführung von Deponiegasmessungen bei Altablagerungen - Deponiegas -*, Vol. 34, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe, **2001**.
- [338] a) R. Sips, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 490-495; b) R. Sips, *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 1024-1026.
- [339] a) S. R. Caskey, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10870-10871; b) T. Runčevski, M. T. Kapelewski, R. M. Torres-Gavosto, J. D. Tarver, C. M. Brown, J. R. Long, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 8251-8254.
- [340] a) H. Li, X. Ding, B.-H. Han, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11863-11868; b) K. Zhang, O. K. Farha, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4859-4866; c) R. K. Totten, Y.-S. Kim, M. H. Weston, O. K. Farha, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11720-11723; d) X. Feng, L. Liu, Y. Honsho, A. Saeki, S. Seki, S. Irle, Y. Dong, A. Nagai, D. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2618-2622; e) L. Chen, Y. Yang, Z. Guo, D. Jiang, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3149-3154.
- [341] a) X. Ding, B.-H. Han, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6536-6539; b) X. Ding, B.-H. Han, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12783-12786; c) X. Ding, X. Feng, A. Saeki, S. Seki, A. Nagai, D. Jiang, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8952-8954; d) S. Jin, X. Ding, X. Feng, M. Supur, K. Furukawa, S. Takahashi, M. Addicoat, M. E. El-Khouly, T. Nakamura, S. Irle, S. Fukuzumi, A. Nagai, D. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2017-2021.
- [342] a) R. Kitaura, G. Onoyama, H. Sakamoto, R. Matsuda, S.-i. Noro, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2684-2687; b) S.-H. Cho, B. Ma, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, T. E. Albrecht-Schmitt, *Chem. Commun.* **2006**, 2563-2565; c) Y.-M. Jeon, J. Heo, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7480-7481; d) 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; e) A. Bhunia, P. W. Roesky, Y. Lan, G. E. Kostakis, A. K. Powell, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10483-10485; f) J. M. Falkowski, S. Liu, C. Wang, W. Lin, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6508-6510; g) Y. Ren, Y. Shi, J. Chen, S. Yang, C. Qi, H. Jiang, *RSC Advances* **2013**, *3*, 2167-2170.
- [343] J. W. Ledbetter, *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 54-59.
- [344] a) Y. Jiao, C. R. Morelock, N. C. Burtch, W. P. Mounfield, J. T. Hungerford, K. S. Walton, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 12408-12414; b) B. Bueken, H. Reinsch, N. Heidenreich, A. Vandekerckhove, F. Vermoortele, C. E. A. Kirschhock, N. Stock, D. De Vos, R. Ameloot, *Cryst. Eng. Comm.* **2017**, *19*, 4152-4156.

- [345] S. Zuluaga, E. M. A. Fuentes-Fernandez, K. Tan, F. Xu, J. Li, Y. J. Chabal, T. Thonhauser, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 5176-5183.
- [346] E. C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz, A. W. Kleij, *Dalton Trans.* **2008**, 734-737.
- [347] 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.
- [348] Praktikumsskript, *Grundlagen der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-Ray Photoelectron Spectroscopy "XPS")*, Leibniz Universität Hannover, Fakultät für Mathematik und Physik, Institut für Festkörperphysik, **2008**, abrufbar unter: [https://www.fkp.uni-hannover.de/fileadmin/praktikum/anleitung\\_xps.pdf](https://www.fkp.uni-hannover.de/fileadmin/praktikum/anleitung_xps.pdf), abgerufen am: 10.01.2020.
- [349] K.-M. Schindler, *Chem. unserer Zeit* **1996**, *30*, 32-38.
- [350] VOM - Verbundzentrum für Oberflächen- und Mikrobereichsanalyse Münster, *ESCA/XPS (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, X-Ray Photoelectron Spectroscopy)*, aus: abrufbar unter: <https://www.vom-muenster.de/analyseverfahren/escaxps/>, abgerufen am: 10.01.2020.
- [351] H. Li, Z. Li, Y. Zhang, X. Luo, H. Xia, X. Liu, Y. Mu, *RSC Advances* **2014**, *4*, 37767-37772.
- [352] A. Decortes, M. Martínez Belmonte, J. Benet-Buchholz, A. W. Kleij, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4580-4582.
- [353] a) A. Abdolmaleki, S. R. Adariani, *Catal. Commun.* **2015**, *59*, 97-100; b) T. Chen, C. Cai, *Synth. Commun.* **2015**, *45*, 1334-1341.
- [354] Z. Guo, S. M. Yiu, M. C. Chan, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8937-8947.
- [355] M. G. Rabbani, H. M. El-Kaderi, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1511-1517.
- [356] C. Shen, H. Yu, Z. Wang, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11238-11241.
- [357] Y. Luo, B. Li, W. Wang, K. Wu, B. Tan, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5703-5707.
- [358] Y. Zeng, R. Zou, Y. Zhao, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 2855-2873.
- [359] J. M. Simmons, H. Wu, W. Zhou, T. Yildirim, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2177-2185.
- [360] a) H. Wu, K. Yao, Y. Zhu, B. Li, Z. Shi, R. Krishna, J. Li, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 16609-16618; b) S. Xiang, Y. He, Z. Zhang, H. Wu, W. Zhou, R. Krishna, B. Chen, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 954.
- [361] 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.
- [362] Y.-S. Bae, R. Q. Snurr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11586-11596.
- [363] O. K. Farha, A. M. Spokoyny, B. G. Hauser, Y.-S. Bae, S. E. Brown, R. Q. Snurr, C. A. Mirkin, J. T. Hupp, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3033-3035.
- [364] a) B. J. Smith, W. R. Dichtel, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8783-8789; b) B. J. Smith, N. Hwang, A. D. Chavez, J. L. Novotney, W. R. Dichtel, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7532-7535; c) B. J. Smith, A. C. Overholts, N. Hwang, W. R. Dichtel, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 3690-

- 3693; d) A. M. Evans, L. R. Parent, N. C. Flanders, R. P. Bisbey, E. Vitaku, M. S. Kirschner, R. D. Schaller, L. X. Chen, N. C. Gianneschi, W. R. Dichtel, *Science* **2018**, *361*, 52.
- [365] a) D. Beaudoin, T. Maris, J. D. Wuest, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 830-834; b) Y. Zhao, L. Guo, F. Gándara, Y. Ma, Z. Liu, C. Zhu, H. Lyu, C. A. Trickett, E. A. Kapustin, O. Terasaki, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13166-13172.
- [366] Y.-B. Zhang, J. Su, H. Furukawa, Y. Yun, F. Gándara, A. Duong, X. Zou, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16336-16339.
- [367] T. Ma, E. A. Kapustin, S. X. Yin, L. Liang, Z. Zhou, J. Niu, L.-H. Li, Y. Wang, J. Su, J. Li, X. Wang, W. D. Wang, W. Wang, J. Sun, O. M. Yaghi, *Science* **2018**, *361*, 48.
- [368] R. Sakamoto, T. Inada, S. Sakurai, K. Maruoka, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 6252-6255.
- [369] P. Beak, C. R. Payet, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3281-3286.
- [370] M. Ortega, M. A. Rodríguez, P. J. Campos, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 11686-11691.
- [371] J. Wagler, T. Doert, G. Roewer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2441-2444.
- [372] R. V. Stevens, A. W. M. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7032-7035.
- [373] A. Nickel, T. Maruyama, H. Tang, P. D. Murphy, B. Greene, N. Yusuff, J. L. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16300-16301.
- [374] a) N. Murai, M. Yonaga, K. Tanaka, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1278-1281; b) A. L. Chin, J. D. Carrick, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 1106-1115.
- [375] a) K. W. Rosenmund, E. Struck, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **1919**, *52*, 1749-1756; b) J. v. Braun, G. Manz, *Liebigs Ann. Chem.* **1931**, *488*, 111-126.
- [376] Z. Xu, Y. Xiao, H. Ding, C. Cao, H. Li, G. Pang, Y. Shi, *Synthesis* **2015**, *47*, 1560-1566.
- [377] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [378] E. A. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768-2813.
- [379] B. N. Norris, S. Zhang, C. M. Campbell, J. T. Auletta, P. Calvo-Marzal, G. R. Hutchison, T. Y. Meyer, *Macromolecules* **2013**, *46*, 1384-1392.
- [380] D. Webb, T. F. Jamison, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 568-571.
- [381] S. Nahm, S. M. Weinreb, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3815-3818.
- [382] M. Paris, C. Pothion, A. Heitz, J. Martinez, J.-A. Fehrentz, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1341-1344.
- [383] V. Micovic, M. Mihailovic, *J. Org. Chem.* **1953**, *18*, 1190-1200.
- [384] F. Velázquez, S. Venkatraman, C. A. Lesburg, J. Duca, S. B. Rosenblum, J. A. Kozlowski, F. G. Njoroge, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 556-559.
- [385] a) W. König, R. Geiger, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 788-798; b) R. Subirós-Funosas, R. Prohens, R. Barbas, A. El-Faham, F. Albericio, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9394-9403.
- [386] a) I. W. Davies, J.-F. Marcoux, E. G. Corley, M. Journet, D.-W. Cai, M. Palucki, J. Wu, R. D. Larsen, K. Rossen, P. J. Pye, L. DiMichele, P. Dormer, P. J. Reider, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*,

- 8415-8420; b) C. L. Bailey, J. W. Clary, C. Tansakul, L. Klabunde, C. L. Anderson, A. Y. Joh, A. T. Lill, N. Peer, R. Braslau, B. Singaram, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 706-709.
- [387] a) P. C. Wailes, H. Weigold, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, 405-411; b) P. C. Wailes, H. Weigold, A. P. Bell, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *27*, 373-378.
- [388] a) D. W. Hart, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 8115-8116; b) J. Schwartz, J. A. Labinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1976**, *15*, 333-340.
- [389] a) J. M. White, A. R. Tunoori, G. I. Georg, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11995-11996; b) J. T. Spletstoser, J. M. White, G. I. Georg, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2787-2789; c) A. Volkov, F. Tinnis, T. Slagbrand, P. Trillo, H. Adolfsson, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 6685-6697.
- [390] J. T. Spletstoser, J. M. White, A. R. Tunoori, G. I. Georg, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3408-3419.
- [391] a) R. Taylor, C. F. Macrae, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2001**, *57*, 815-827; b) I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2002**, *58*, 389-397; c) C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39*, 453-457; d) C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41*, 466-470; e) C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **2020**, *53*, 226-235.
- [392] D. Reinhard, W.-S. Zhang, F. Rominger, R. Curticean, I. Wacker, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 11433-11437.
- [393] T. T. Tidwell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 331-337.
- [394] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512-7515.
- [395] 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.
- [396] Cambridge Isotope Laboratories Inc., *NMR Solvent Data Chart*, aus: abrufbar unter: [http://www2.chem.umd.edu/nmr/reference/isotope\\_solvent.pdf](http://www2.chem.umd.edu/nmr/reference/isotope_solvent.pdf), abgerufen am: 18.10.2018.
- [397] G. M. Sheldrick, *SADABS 2012/1: Program for Absorption Correction*, Bruker Analytical X-ray Division, Madison, WI, **2012**.
- [398] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112-122.
- [399] L. Pasumansky, D. Haddenham, J. W. Clary, G. B. Fisher, C. T. Goralski, B. Singaram, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1898-1905.
- [400] J. Natera, L. Otero, L. Sereno, F. Fungo, N.-S. Wang, Y.-M. Tsai, T.-Y. Hwu, K.-T. Wong, *Macromolecules* **2007**, *40*, 4456-4463.
- [401] Y. Yang, K. Cheng, Y. Lu, D. Ma, D. Shi, Y. Sun, M. Yang, J. Li, J. Wei, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 2138-2142.

- [402] Z. Peng, N. Li, X. Sun, F. Wang, L. Xu, C. Jiang, L. Song, Z.-F. Yan, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 7800-7809.
- [403] C. C. Price, G. P. Mueller, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 632-634.
- [404] C.-G. Dong, Q.-S. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10006-10007.
- [405] F. Ibrahim, H. Nasrallah, X. Hong, M. Mellah, A. Hachem, G. Ibrahim, N. Jaber, E. Schulz, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 9954-9961.
- [406] I. Dodoff-Nicolay, D. Kovala-Demertzi, M. Kubiak, J. Kuduk-Jaworska, A. Kochel, A. Gorneva Galina, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2006**, *61*, 1110-1122.
- [407] N. Gisch, J. Balzarini, C. Meier, *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 1658-1667.
- [408] M. Å. Petersen, E. Deniz, M. B. Nielsen, S. Sortino, F. M. Raymo, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 4333-4339.
- [409] T. Wöhrle, R. Gundemir, W. Frey, F. Knecht, A. Kohn, S. Laschat, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 4149-4159.
- [410] D. Zhao, N. Wu, S. Zhang, P. Xi, X. Su, J. Lan, J. You, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8729-8732.
- [411] A. N. Cammidge, H. Gopee, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2009**, *13*, 235-246.

## IV Anhang

### 1. NMR-Spektren

Der folgende Abschnitt beinhaltet die NMR-Spektren der während der Promotion synthetisierten, jedoch nicht publizierten Verbindungen. Sämtliche hier nicht aufgeführten Spektren können in den folgenden Publikationen nachgeschlagen werden:

Verbindung	Referenz
<b>84a-f, h</b>	D. Reinhard, F. Rominger, M. Mastalerz, <i>J. Org. Chem.</i> <b>2015</b> , <i>80</i> , 9342-9348.
<b>85a-c,e</b>	„Synthesis of Triphenylene-Based Triptycenes via Suzuki-Miyaura Cross-
<b>81, 103-106</b>	<b>Coupling and Subsequent Scholl Reaction</b> “ <sup>[214]</sup>
<b>160, 86</b>	D. Reinhard, W.-S. Zhang, F. Rominger, R. Curticean, I. Wacker, R. R. Schröder,
<b>M<sub>6</sub>-87</b>	M. Mastalerz, <i>Chem. Eur. J.</i> <b>2018</b> , <i>24</i> , 11433-11437: „Discrete Triptycene-
	<b>based Hexakis-(metalsalphenes) - Extrinsic Soluble Porous Molecules of</b>
	<b>Isostructural Constitution</b> “ <sup>[392]</sup>
<b>161, 86</b>	D. Reinhard, W.-S. Zhang, Y. Vaynzof, F. Rominger, R. R. Schröder, M.
	Mastalerz, <i>Chem. Mater.</i> <b>2018</b> , <i>30</i> , 2781-2790: „Triptycene-Based Porous
	<b>Metal-Assisted Salphen Organic Frameworks: Influence of the Metal Ions on</b>
	<b>Formation and Gas Sorption</b> “ <sup>[250b]</sup>

Die NMR-Spektren der Verbindungen **110i,j** & **111i,j** wurden in Zusammenarbeit mit B. Sc. Karsten Hengefeld während seiner Bachelorarbeit erhalten.

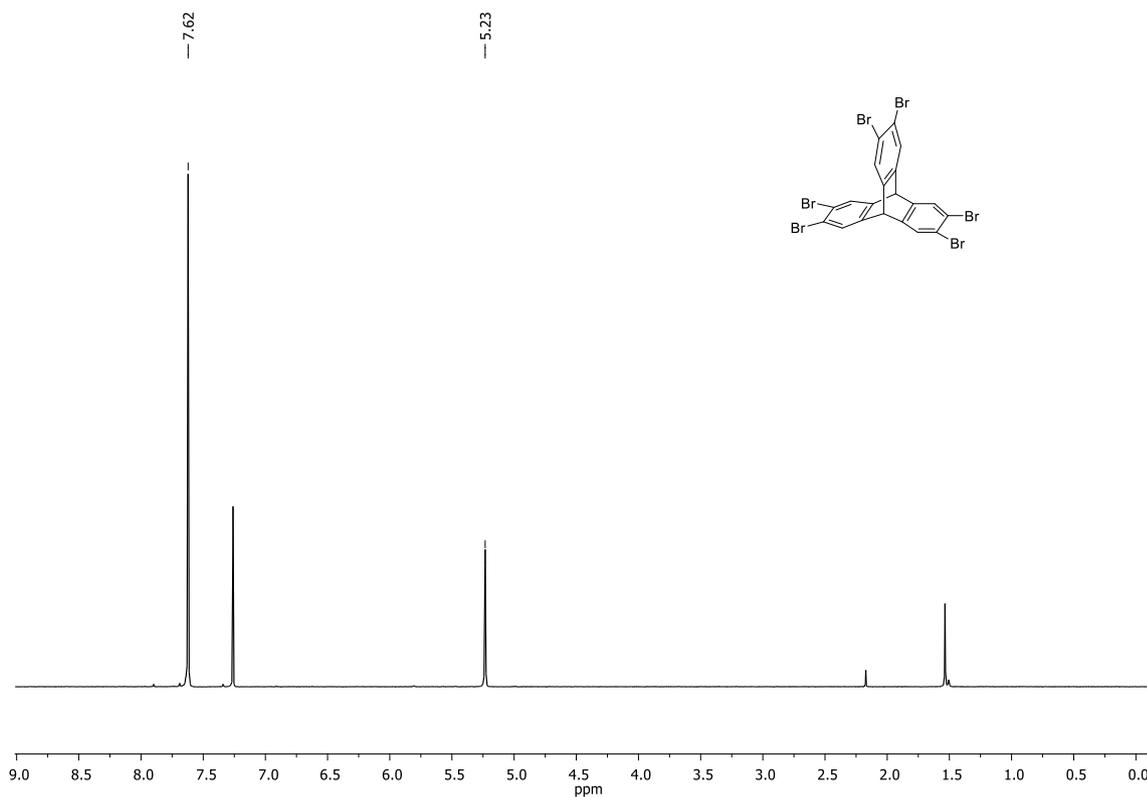


Abbildung 124:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ ) von Hexabromtriptycen **81**.

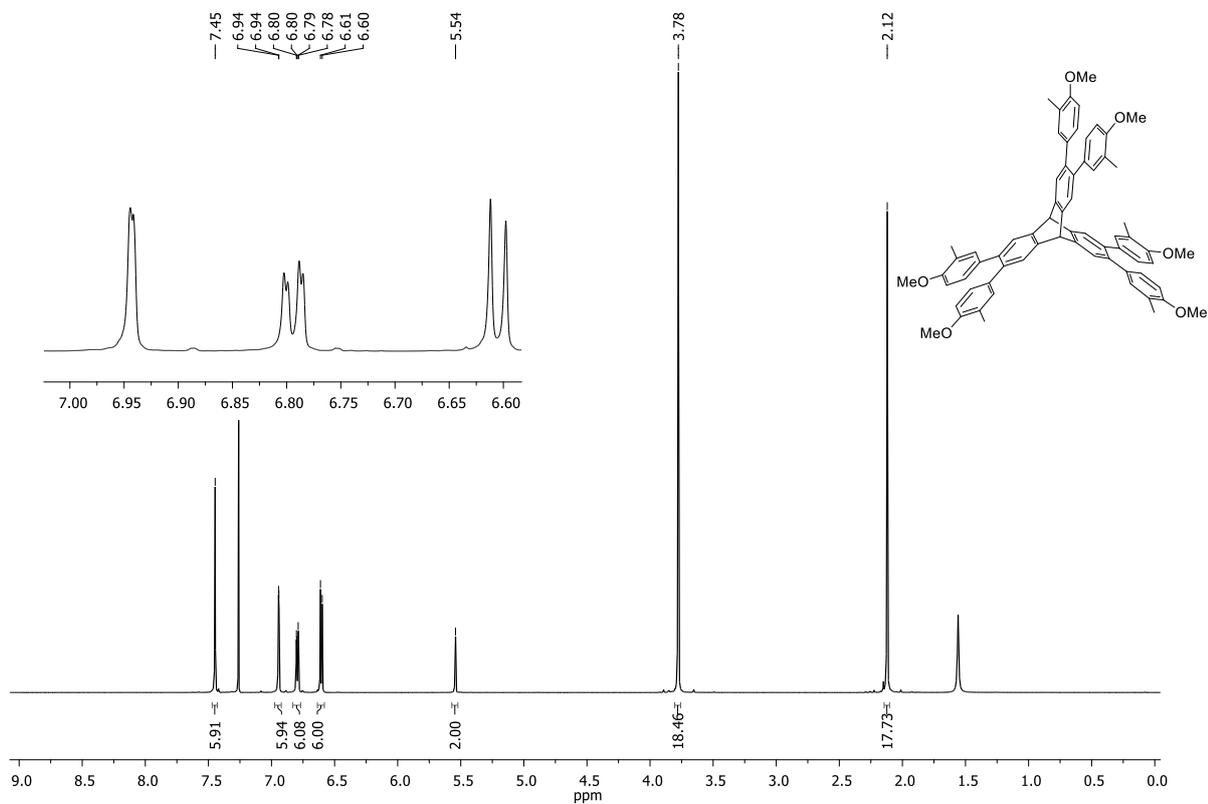
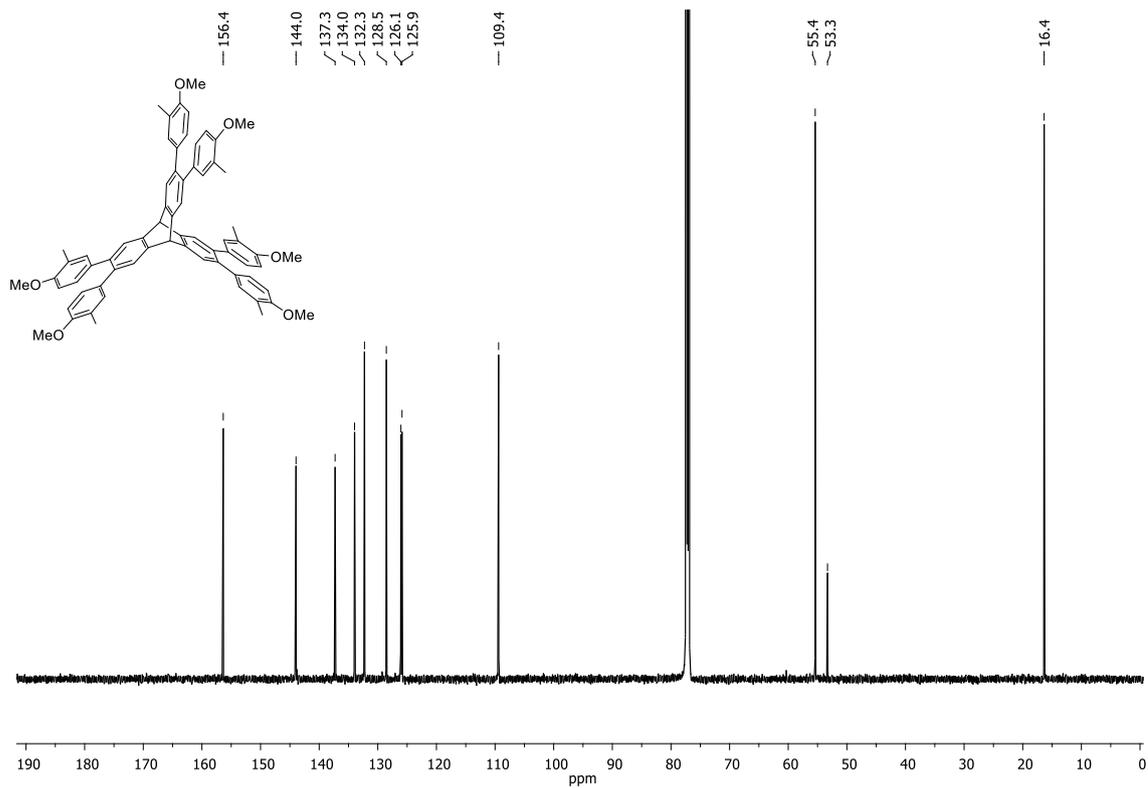
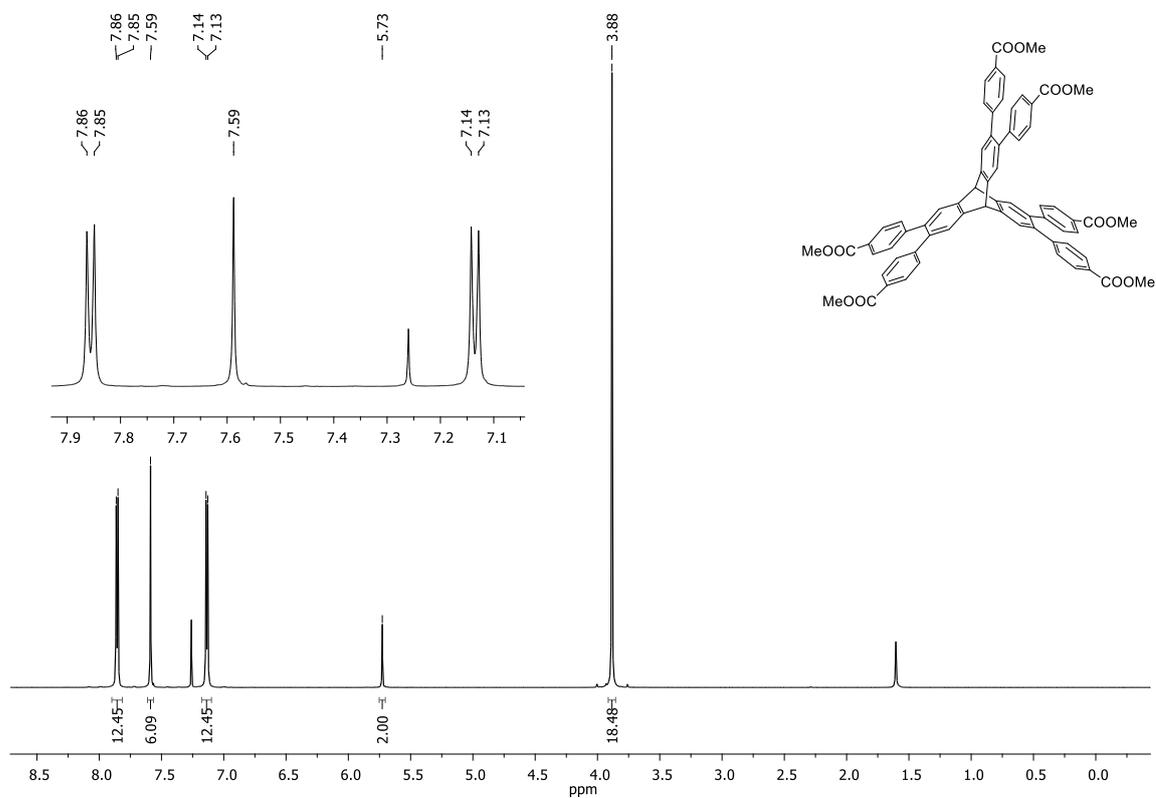


Abbildung 125:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von Verbindung **84g**.

Abbildung 126:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von Verbindung **84g**.Abbildung 127:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von Verbindung **84i**.

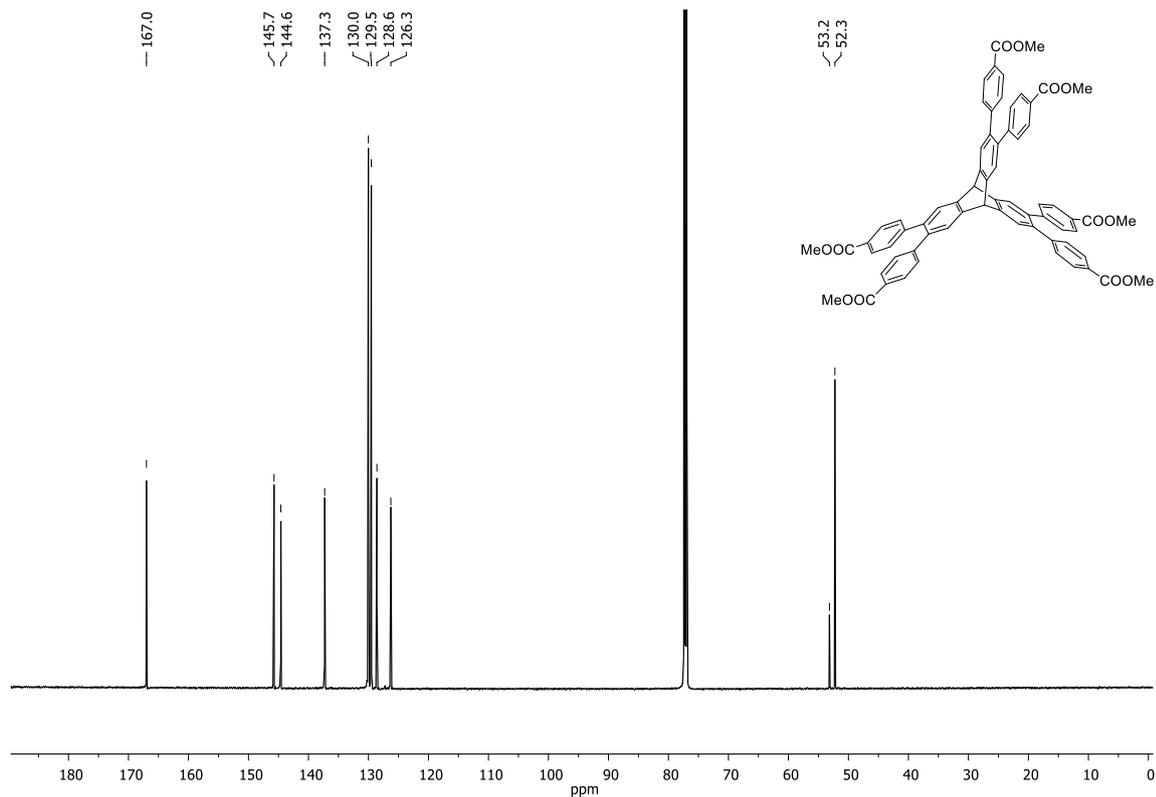


Abbildung 128:  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von Verbindung 84i.

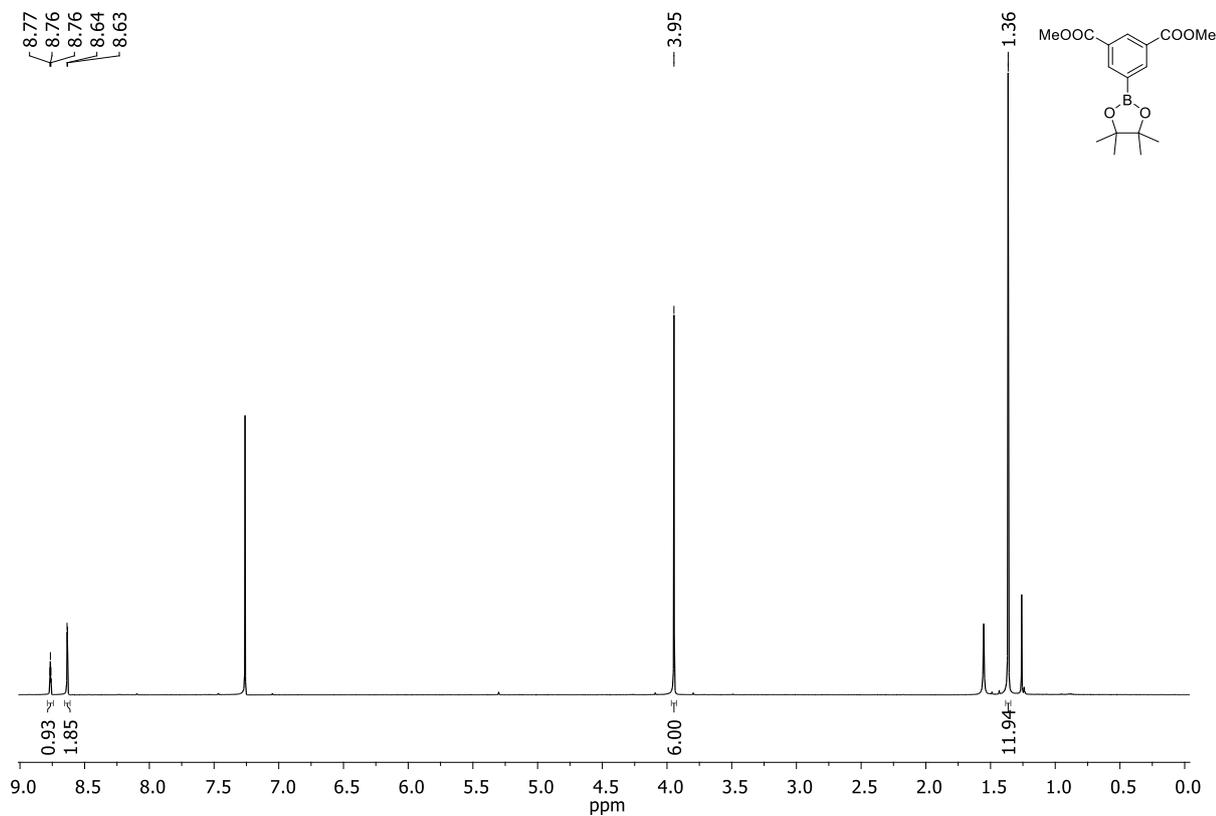


Abbildung 129:  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von Verbindung 82j.

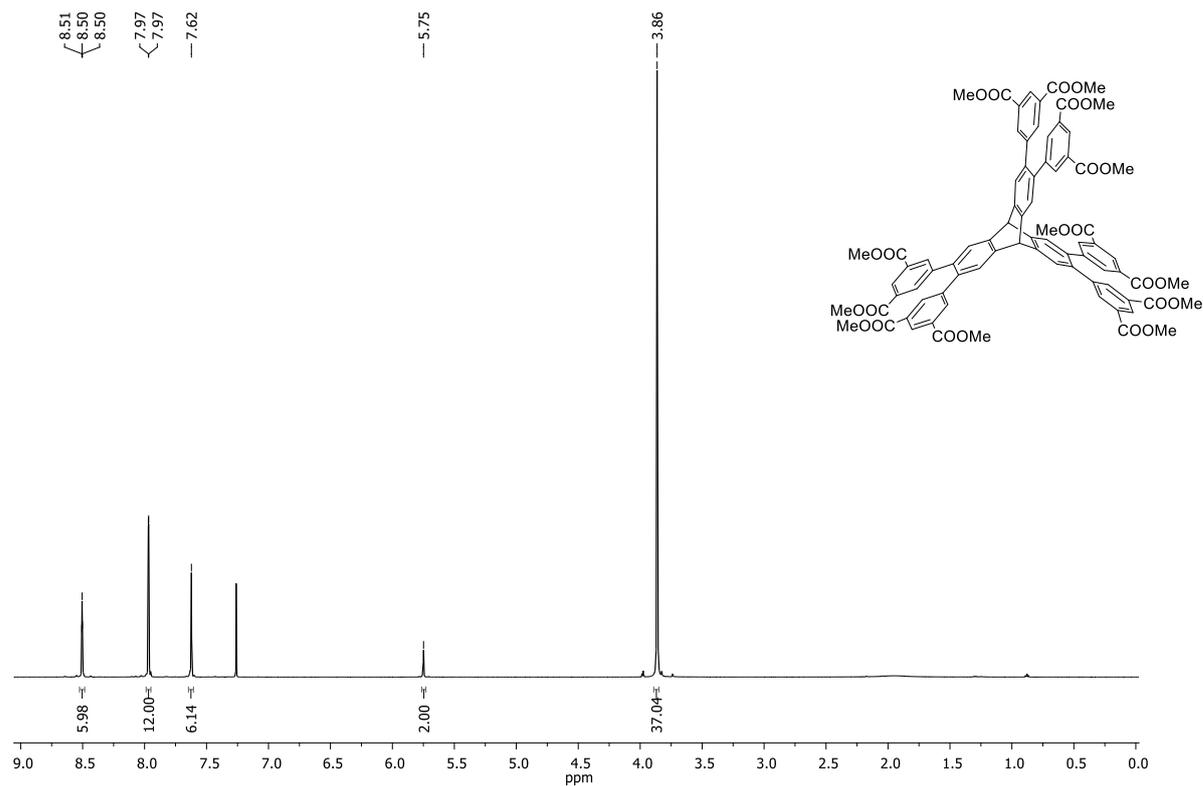


Abbildung 130: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 Mhz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 84j.

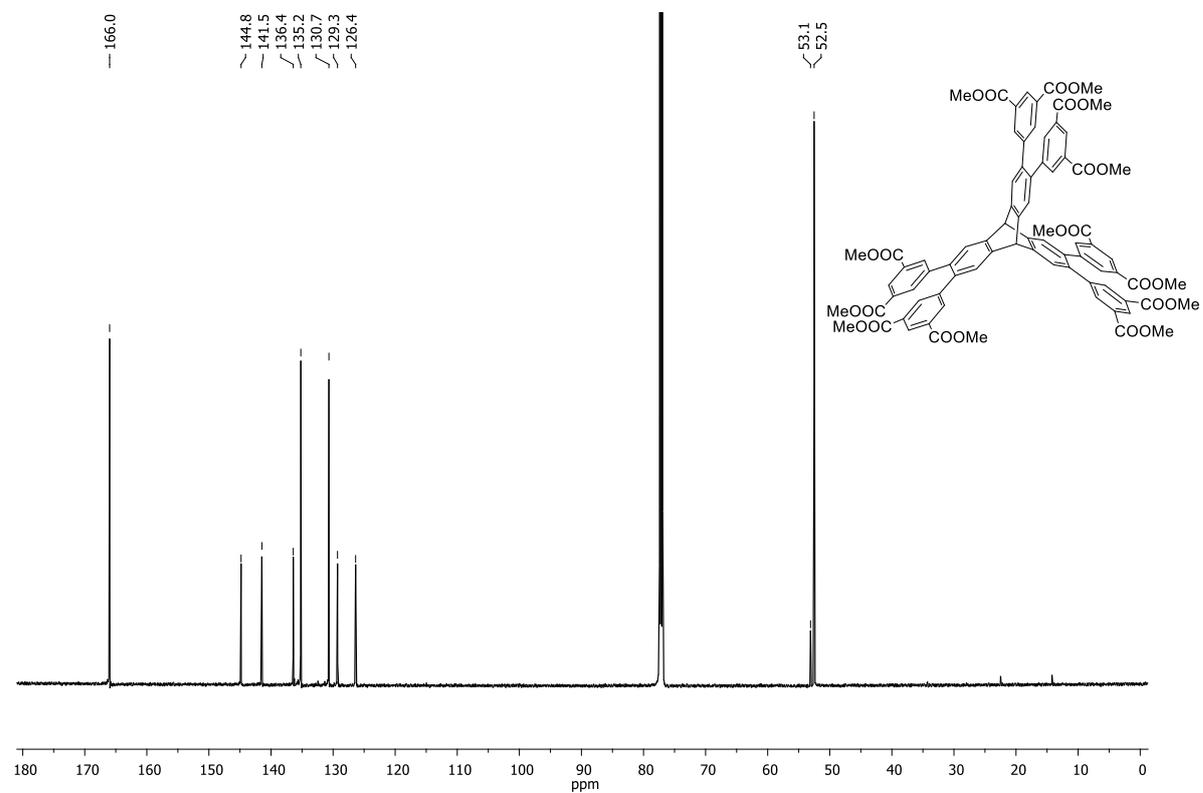


Abbildung 131: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 84j.

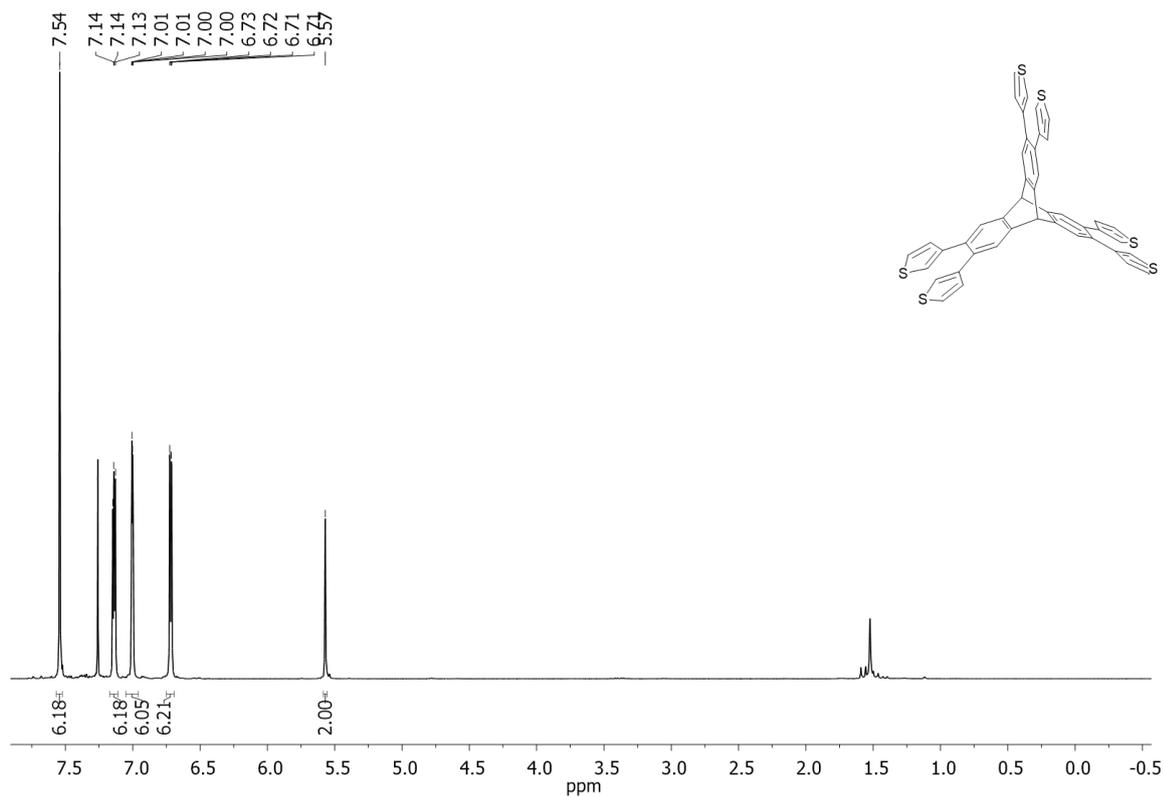


Abbildung 132: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 Mhz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 84k.

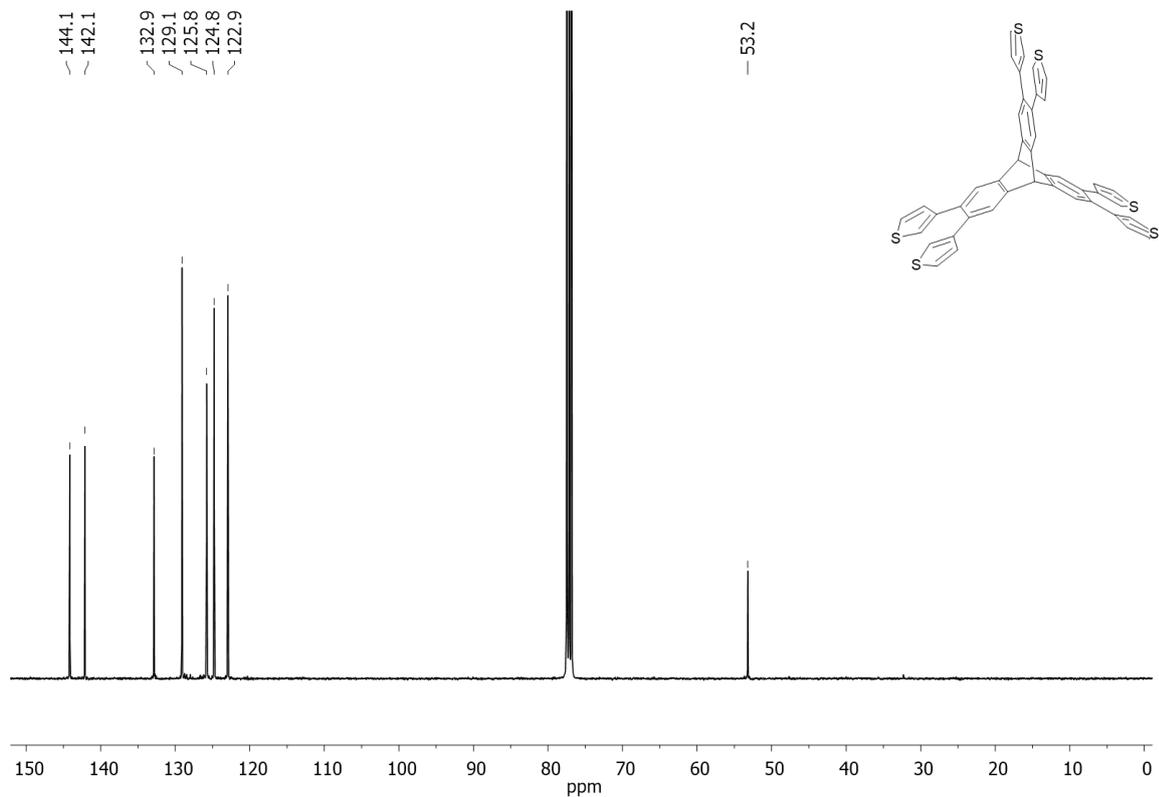
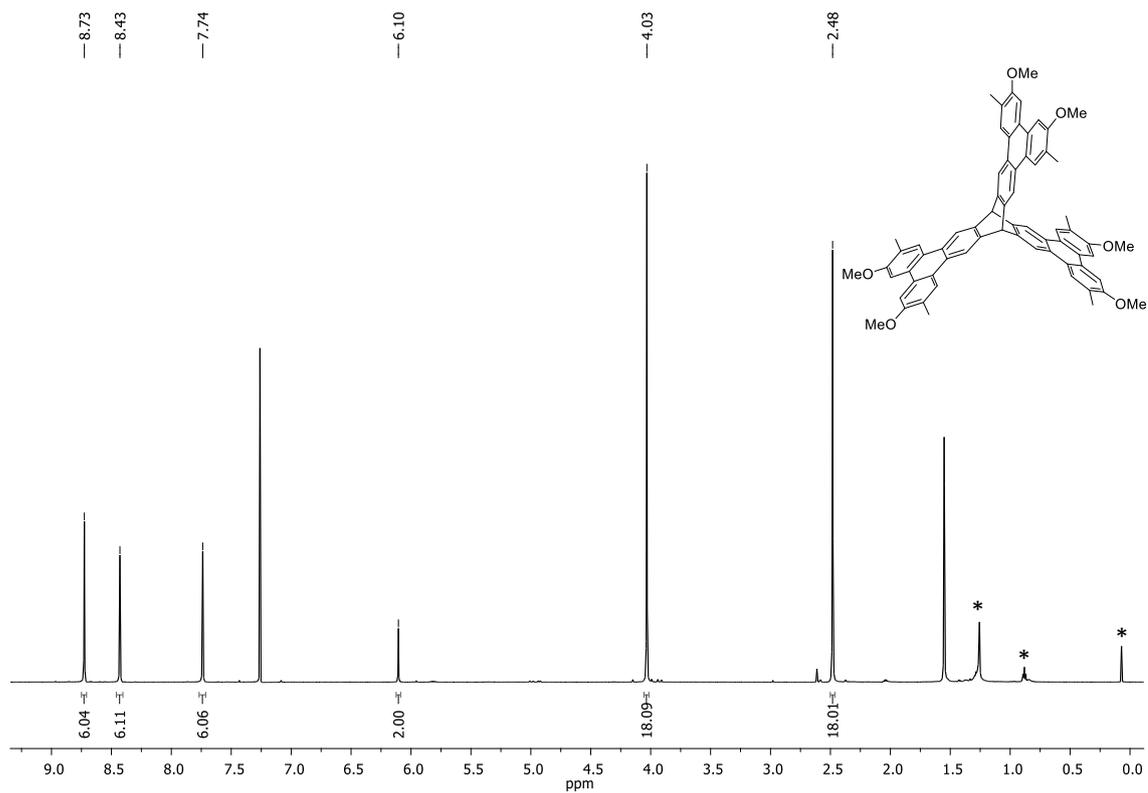
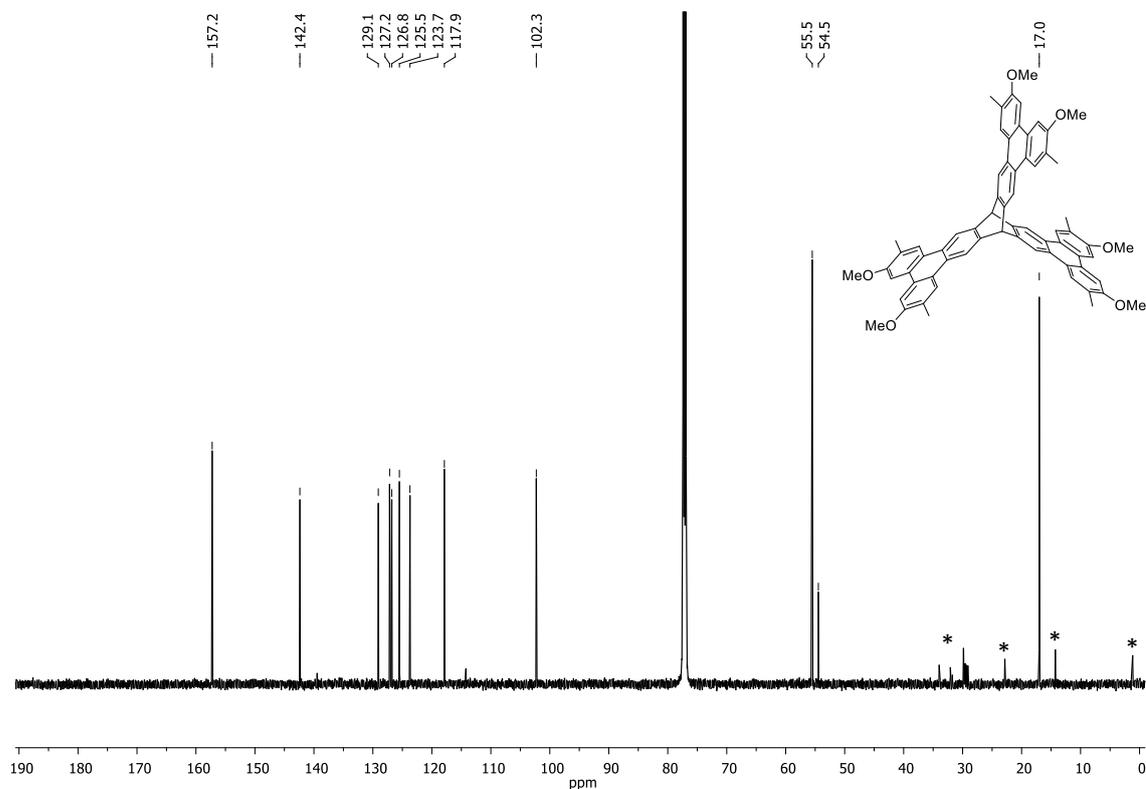


Abbildung 133: <sup>13</sup>C NMR-Spektrum (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 84k.



**Abbildung 134:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von Verbindung **85g**; Sternchen markieren Verunreinigungen durch Lösungsmittel bzw. Schliff fett.



**Abbildung 135:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von Verbindung **85g**; Sternchen markieren Verunreinigungen durch Lösungsmittel bzw. Schliff fett.

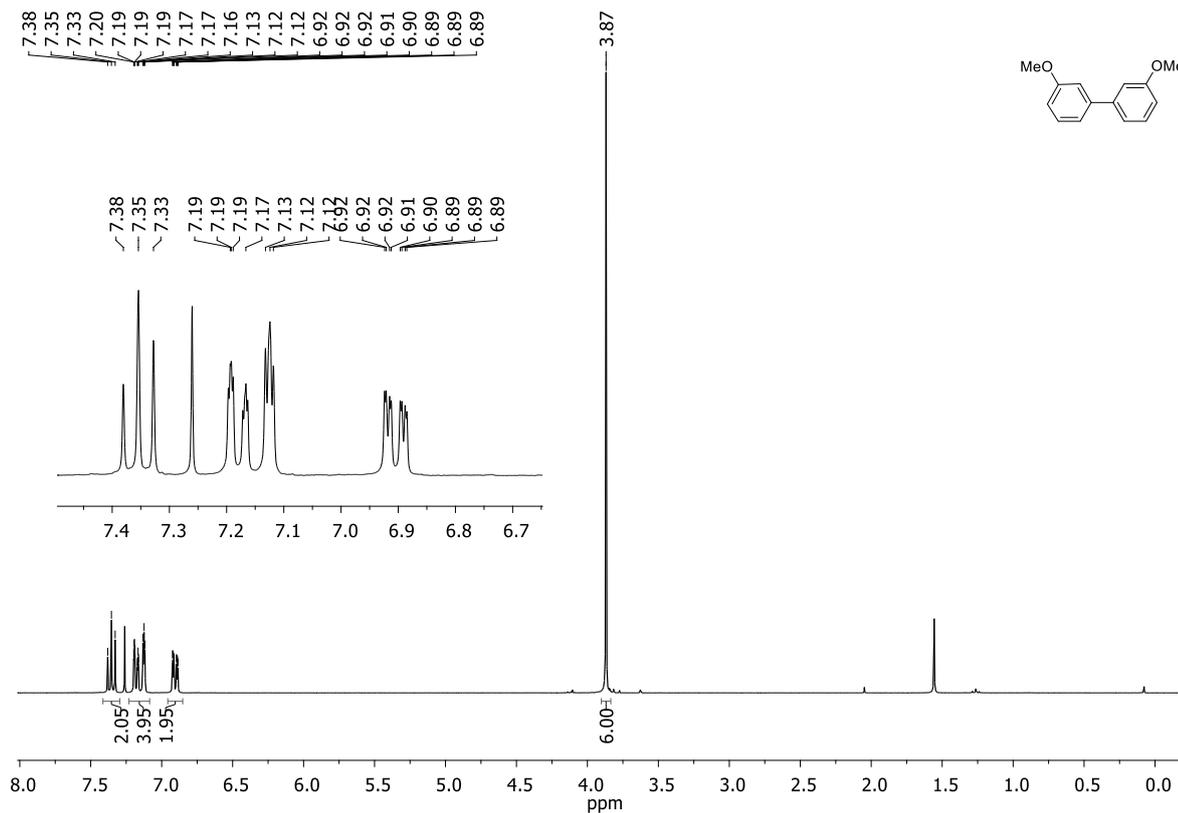


Abbildung 136: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung **118**.

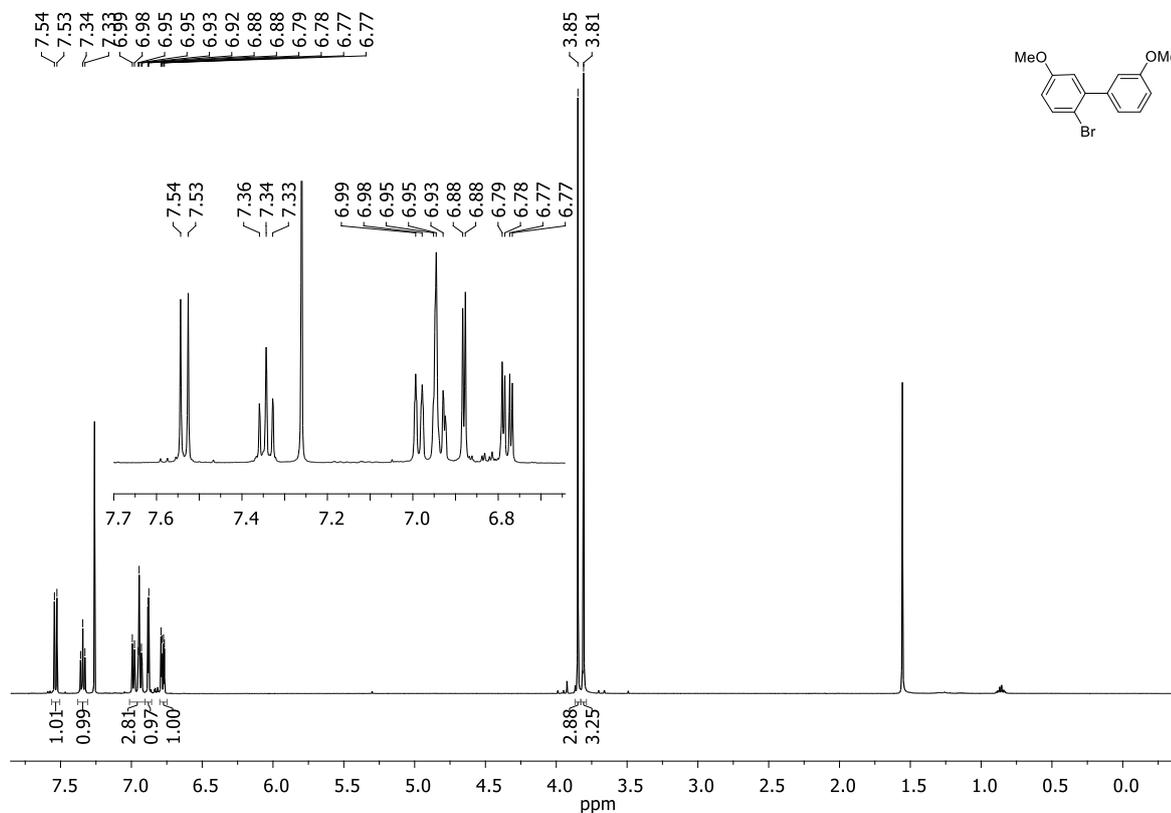
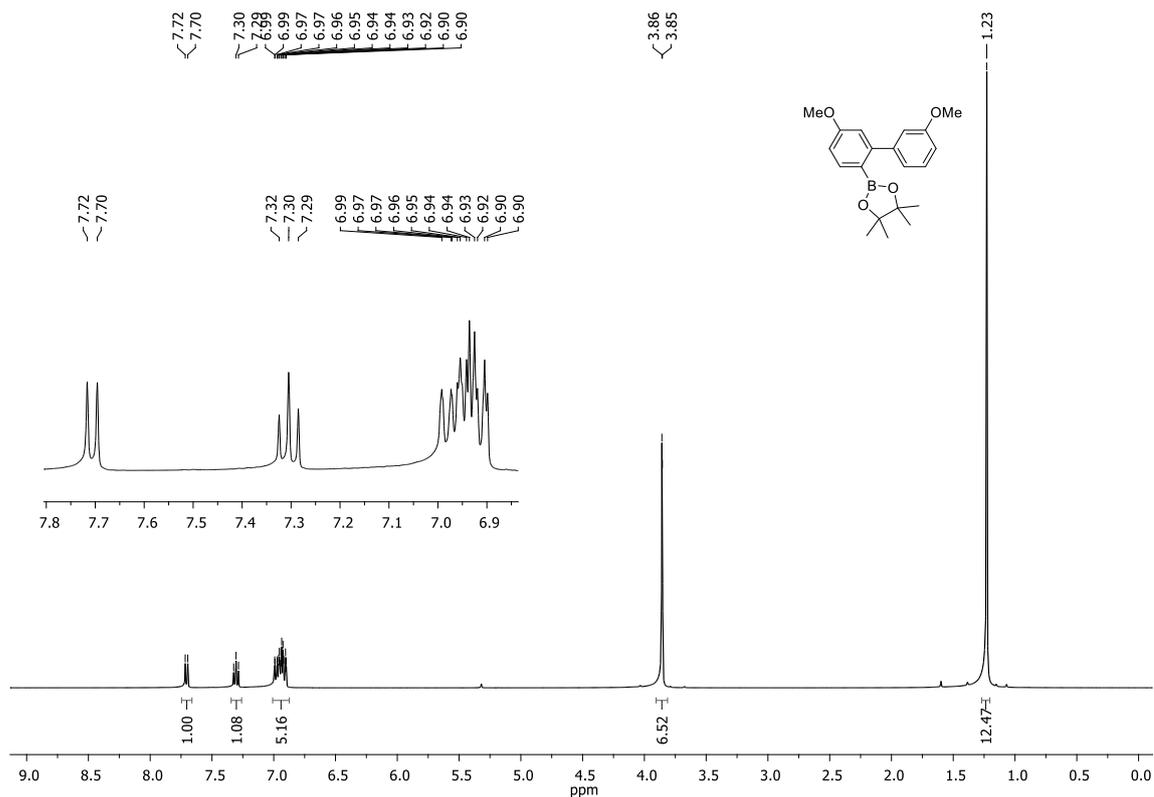
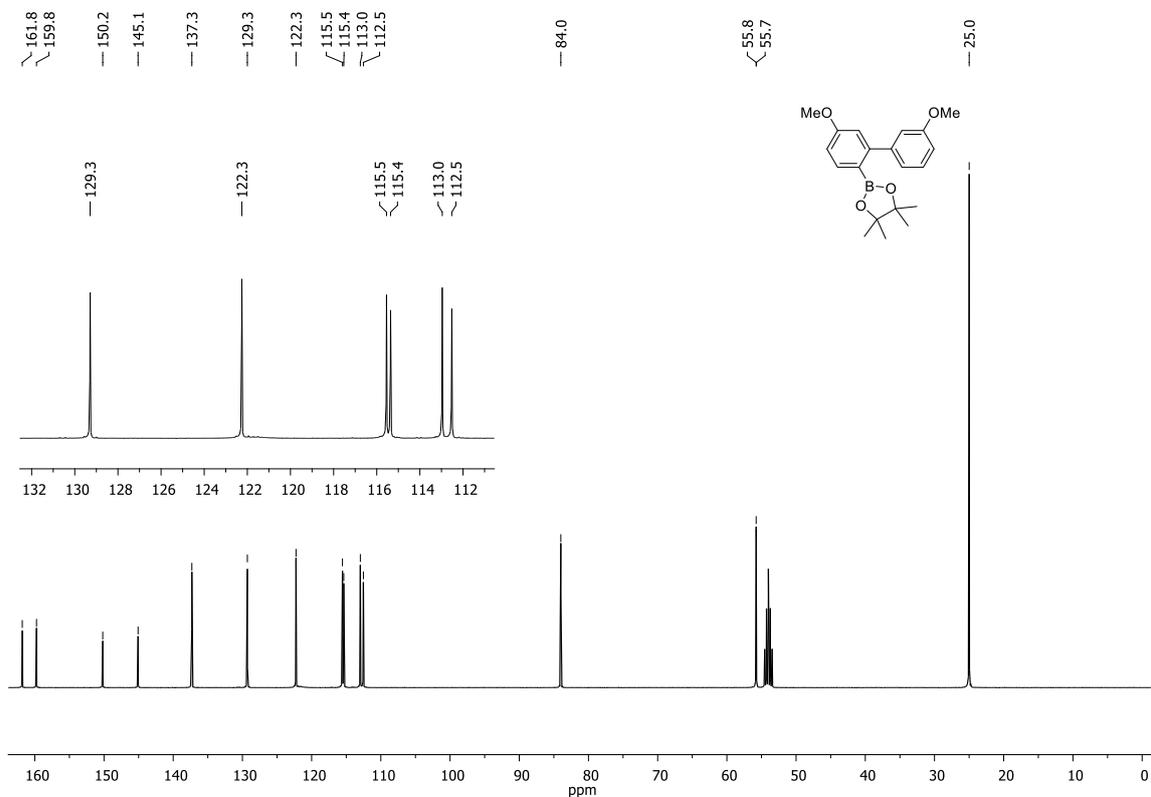


Abbildung 137: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung **119**.

Abbildung 138: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 Mhz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 120.Abbildung 139: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 120.

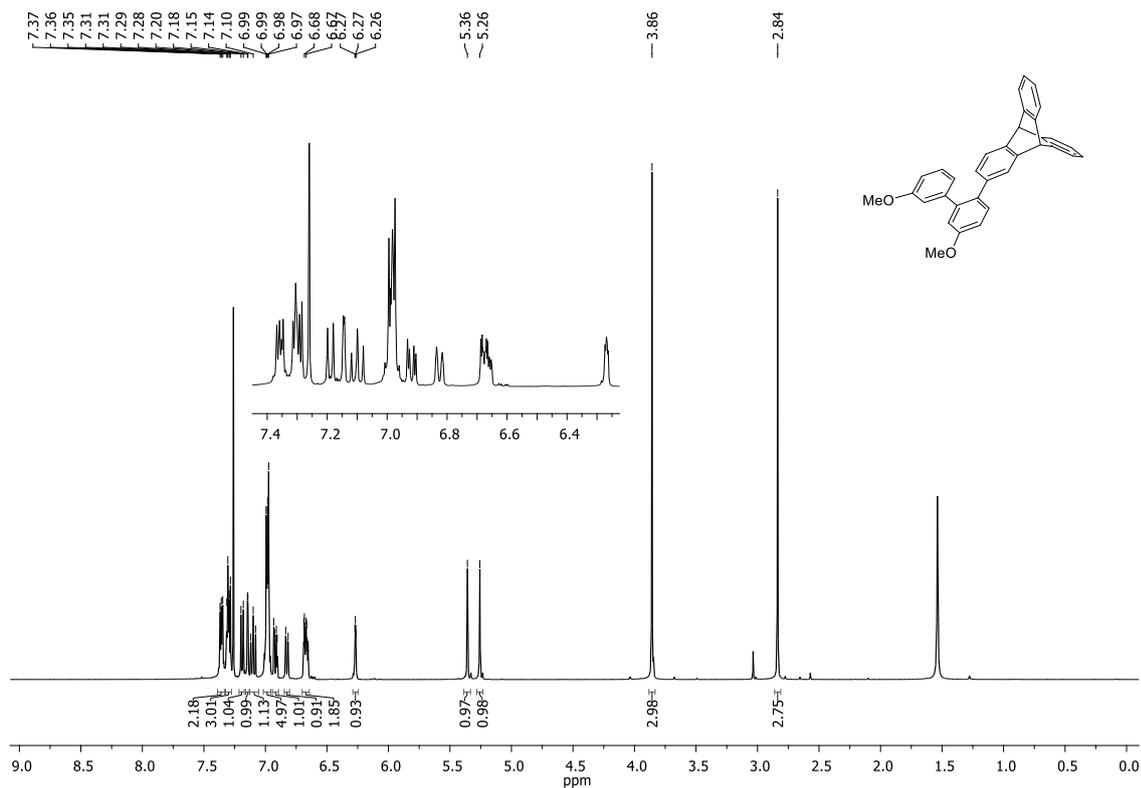


Abbildung 140: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 Mhz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 121.

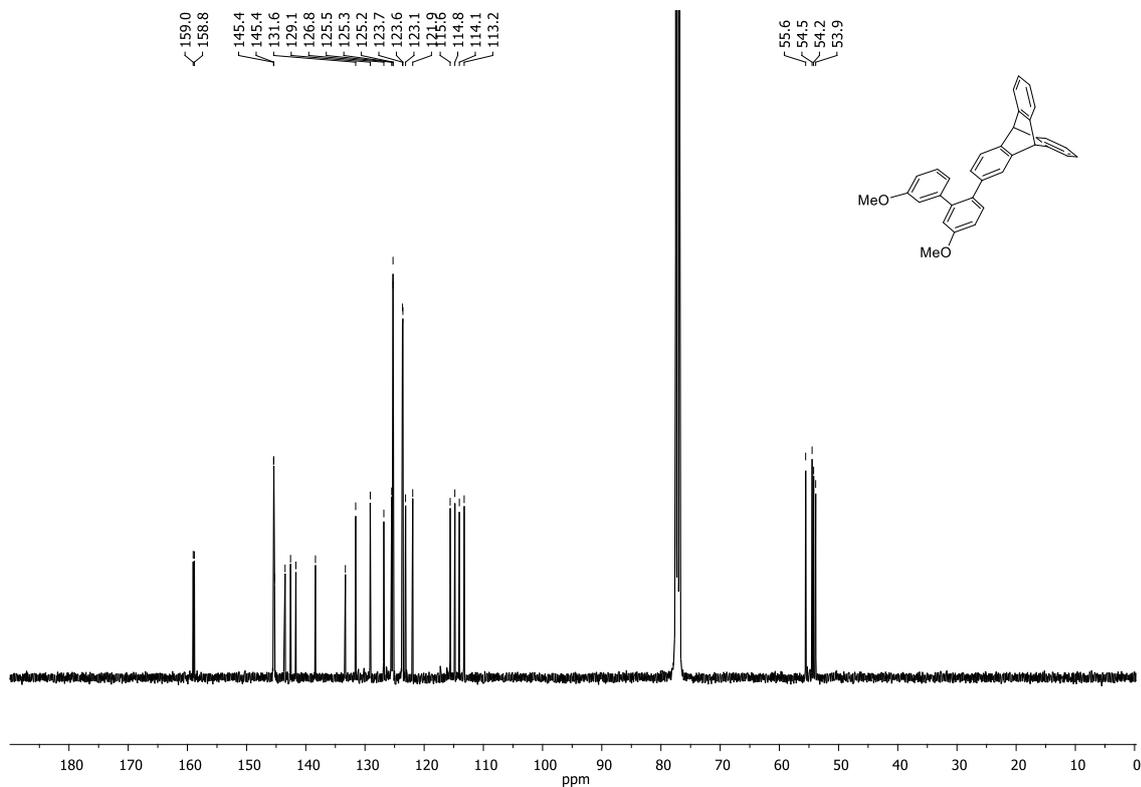
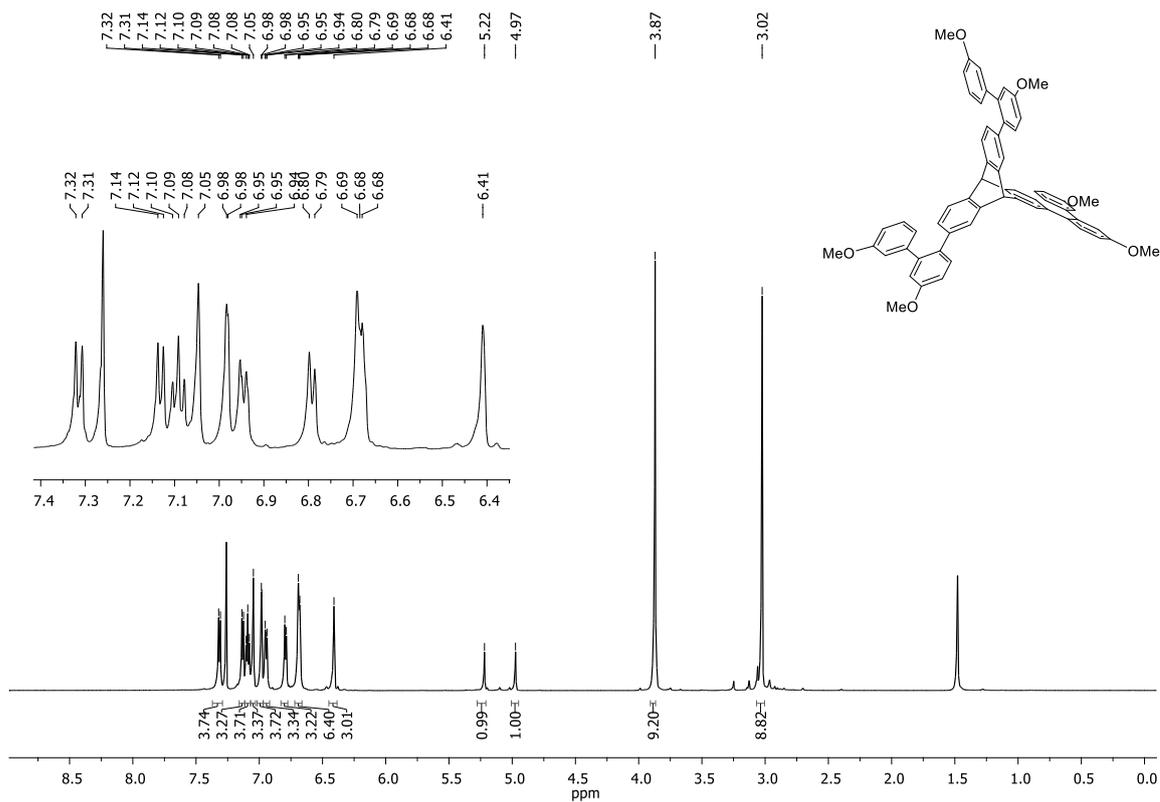
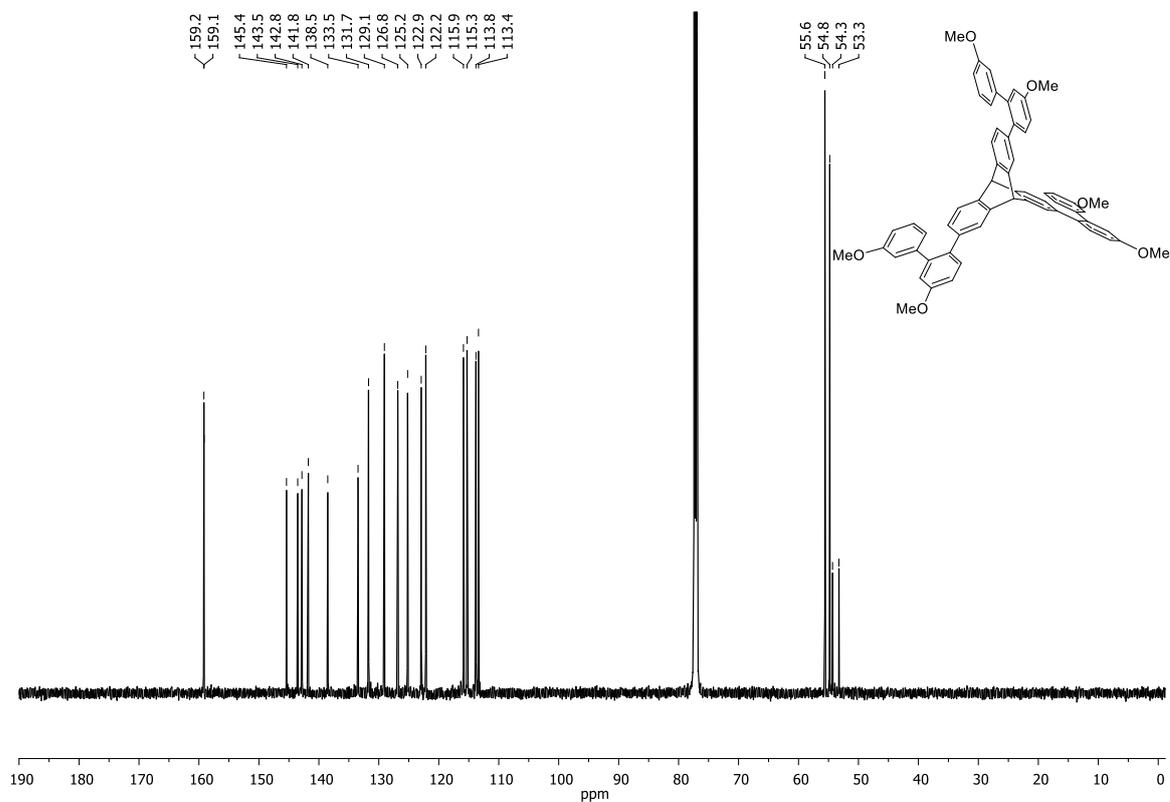


Abbildung 141: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (101 Mhz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 121.

Abbildung 142: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 Mhz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 125.Abbildung 143: <sup>13</sup>C NMR-Spektrum (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 125.

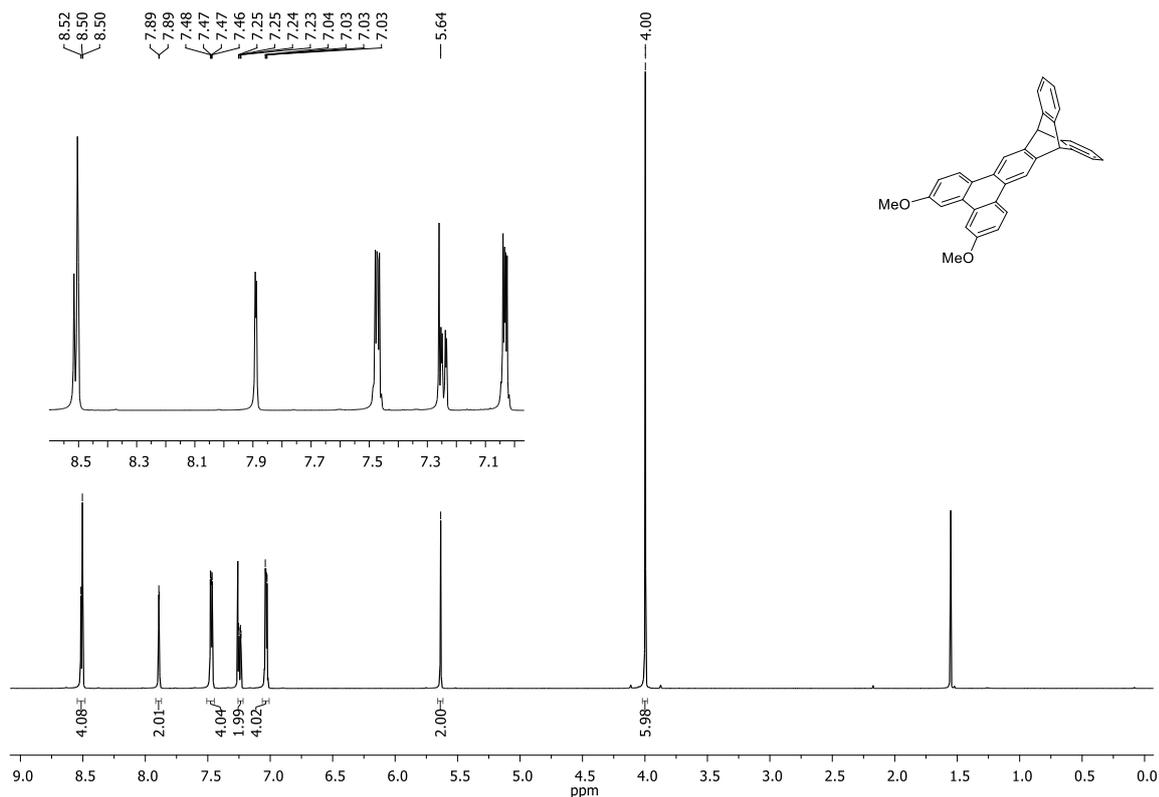


Abbildung 144:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (600 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ ) von Verbindung 122.

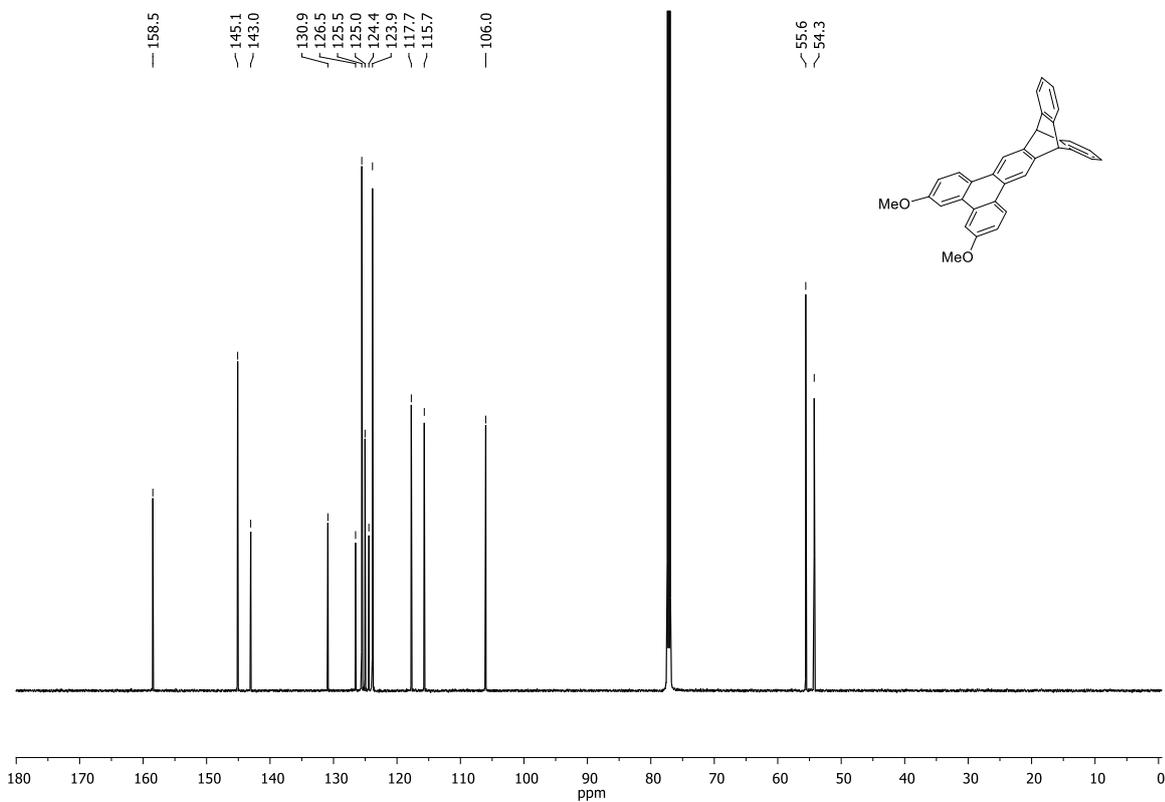


Abbildung 145:  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von Verbindung 122.

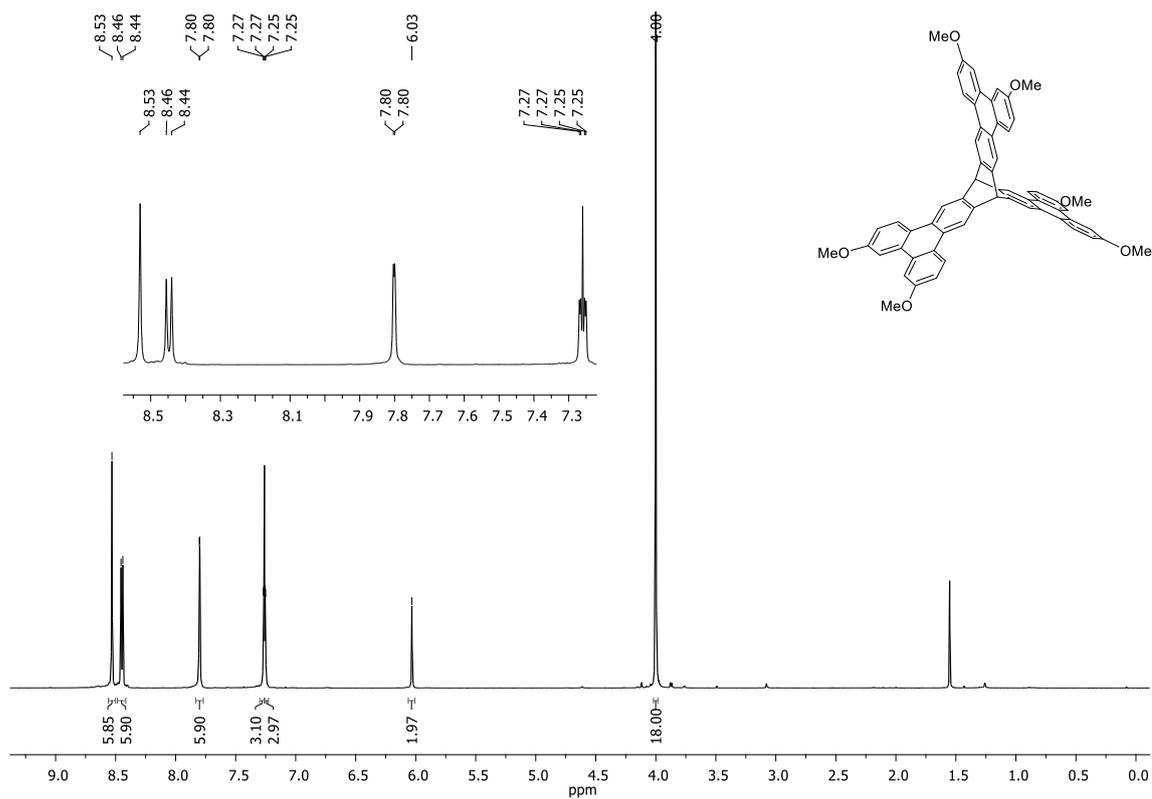


Abbildung 146: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) des ausgedehnten Hexamethoxytryptencins **85d**.

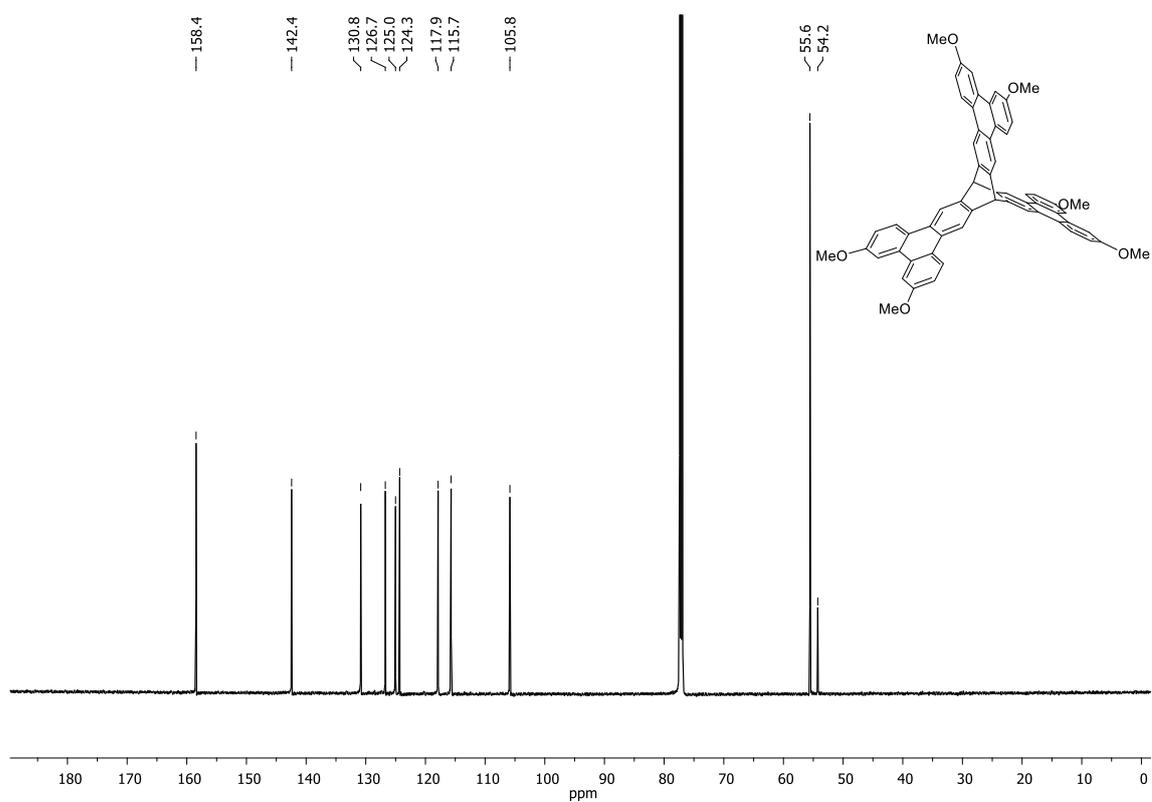


Abbildung 147: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) des ausgedehnten Hexamethoxytryptencins **85d**.

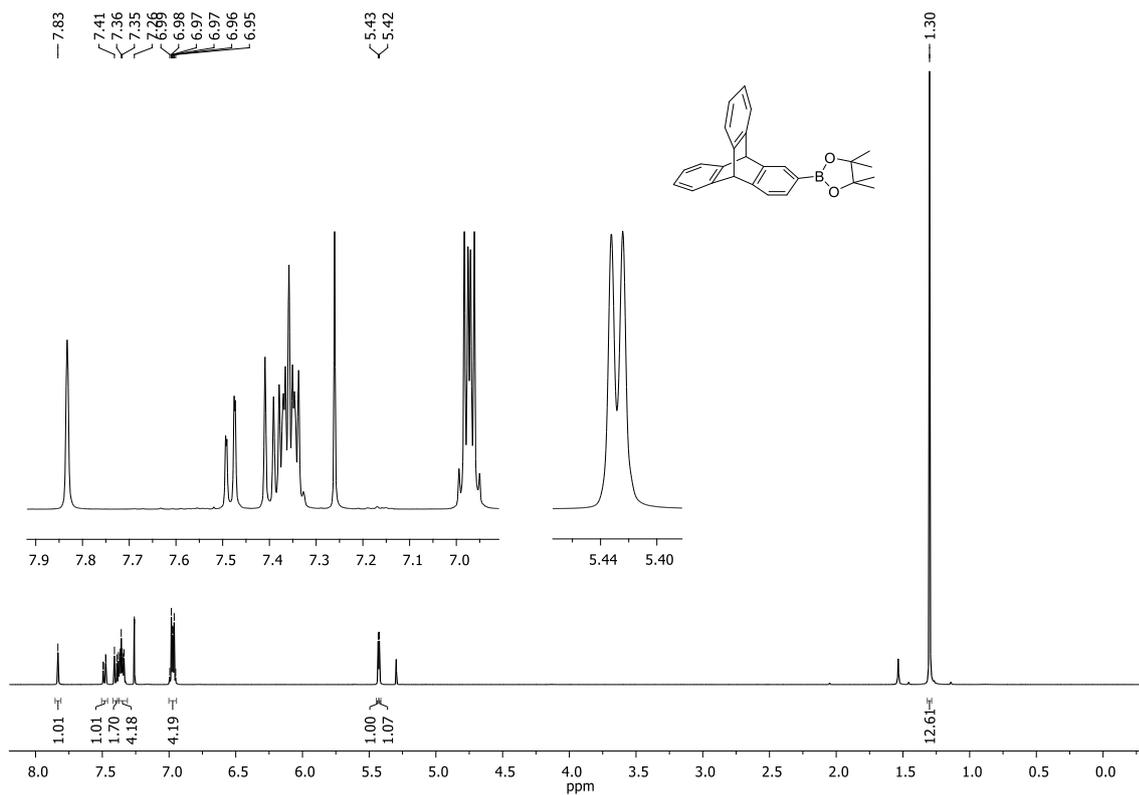


Abbildung 148:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von 2-Triptycpeninacolboran **104**.

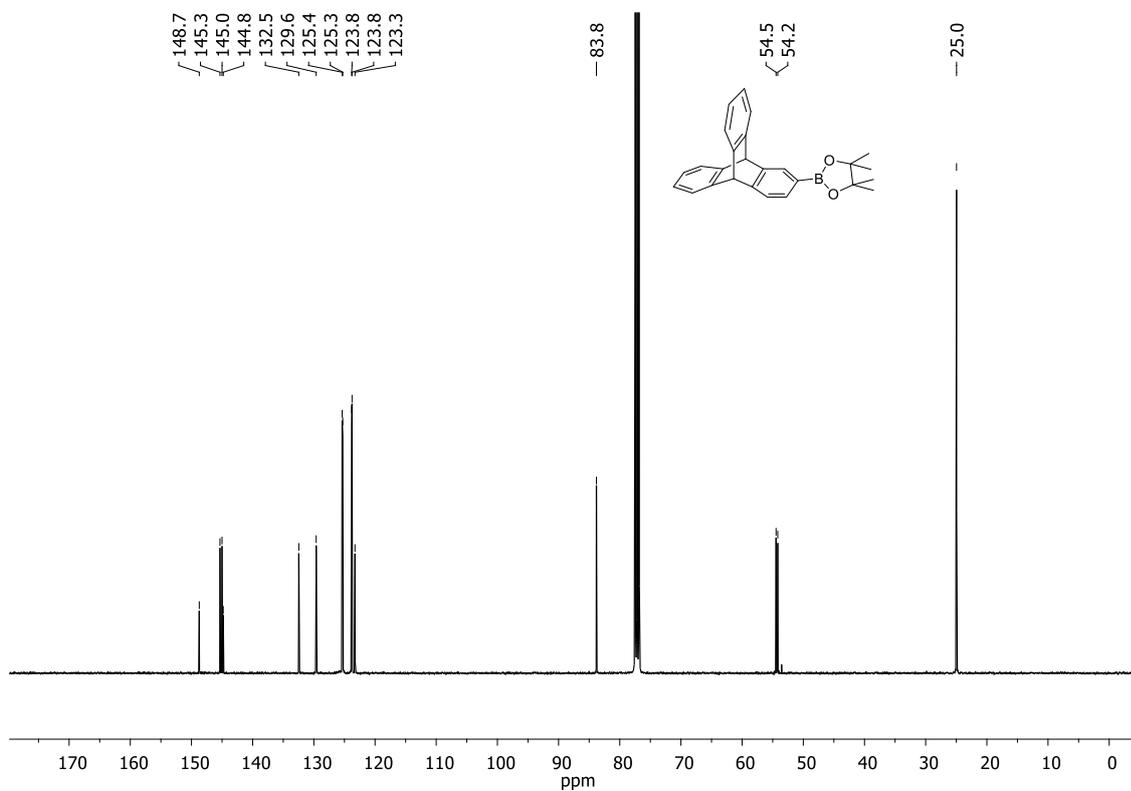
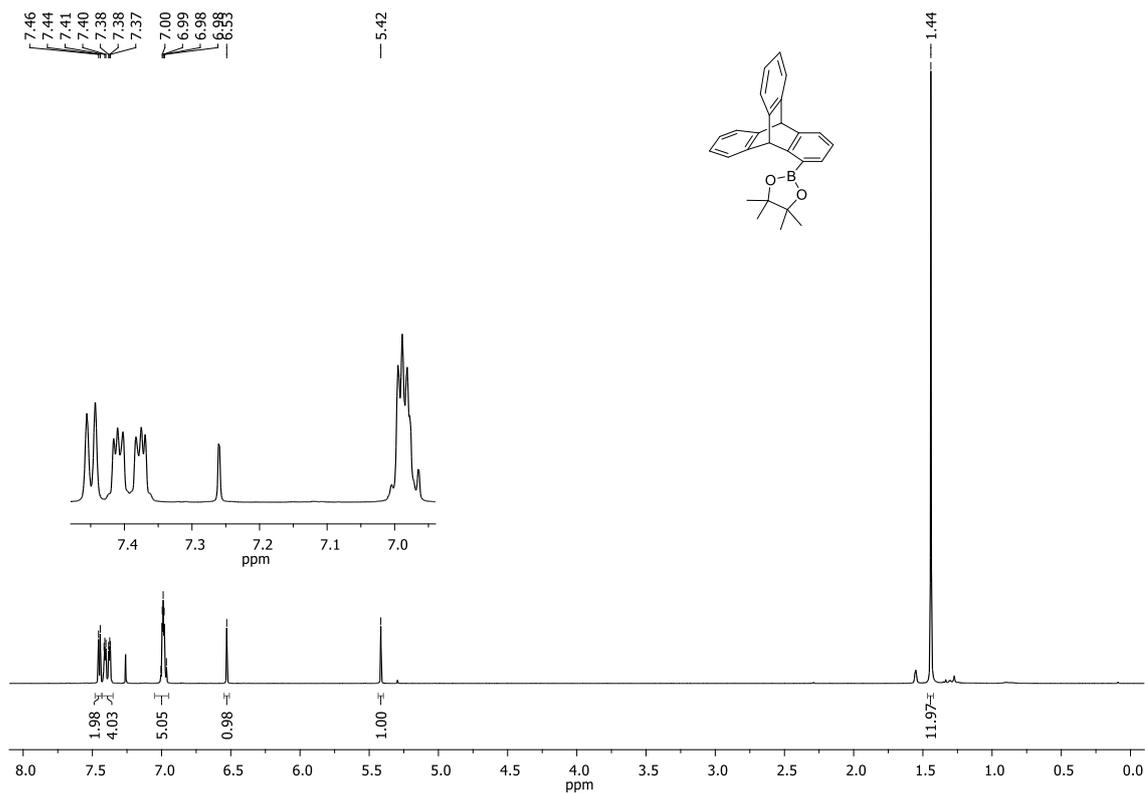
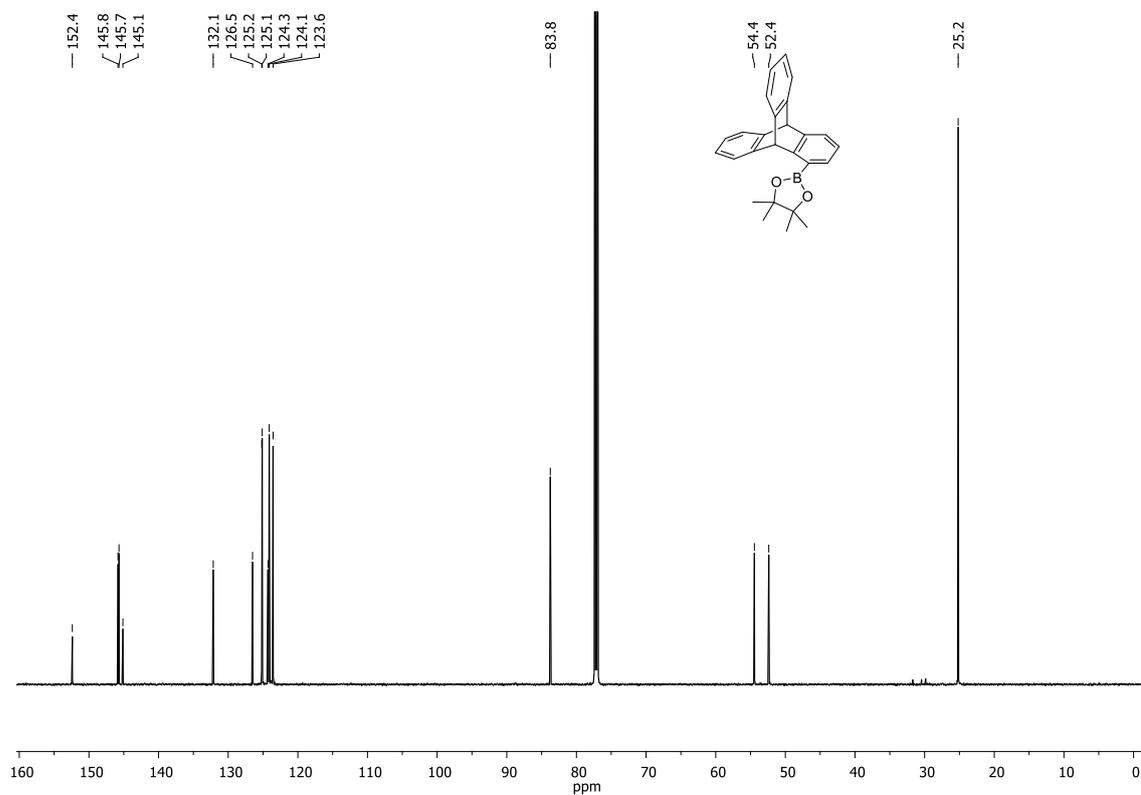


Abbildung 149:  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (151 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ ) von 2-Triptycpeninacolboran **104**.

Abbildung 150: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von 1-Triptycenylnacolboran **109**.Abbildung 151: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von 1-Triptycenylnacolboran **109**.

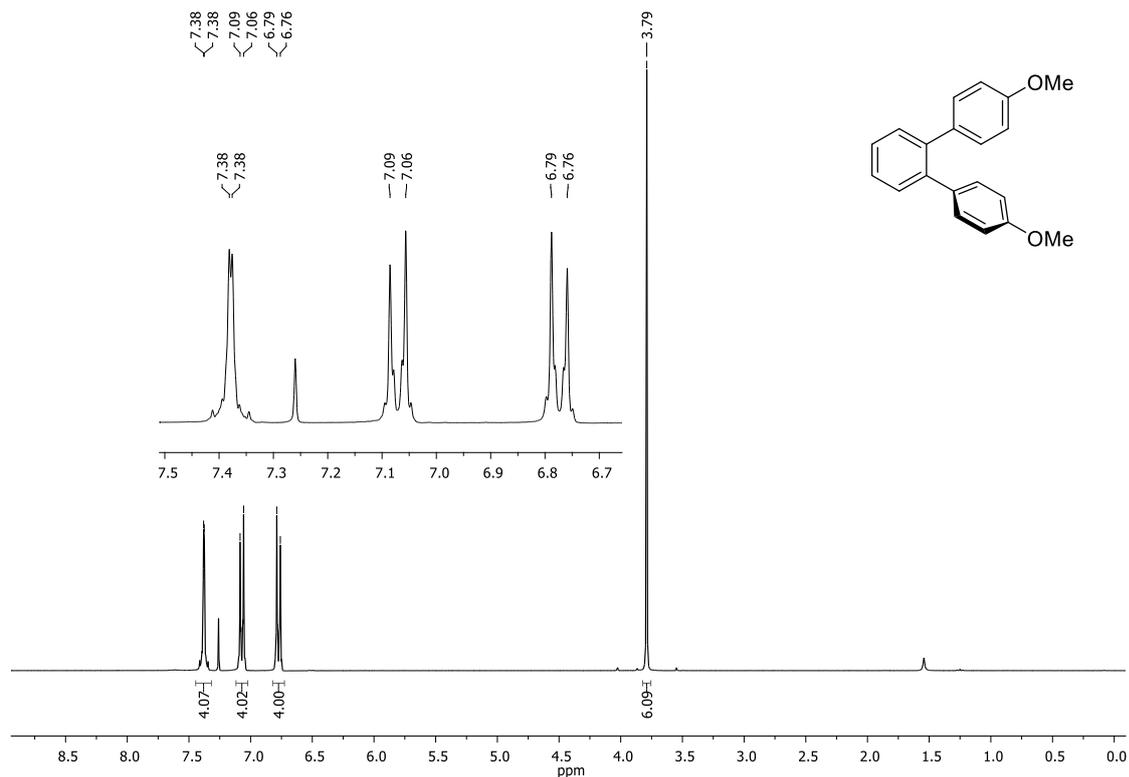


Abbildung 152: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 Mhz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 110a.

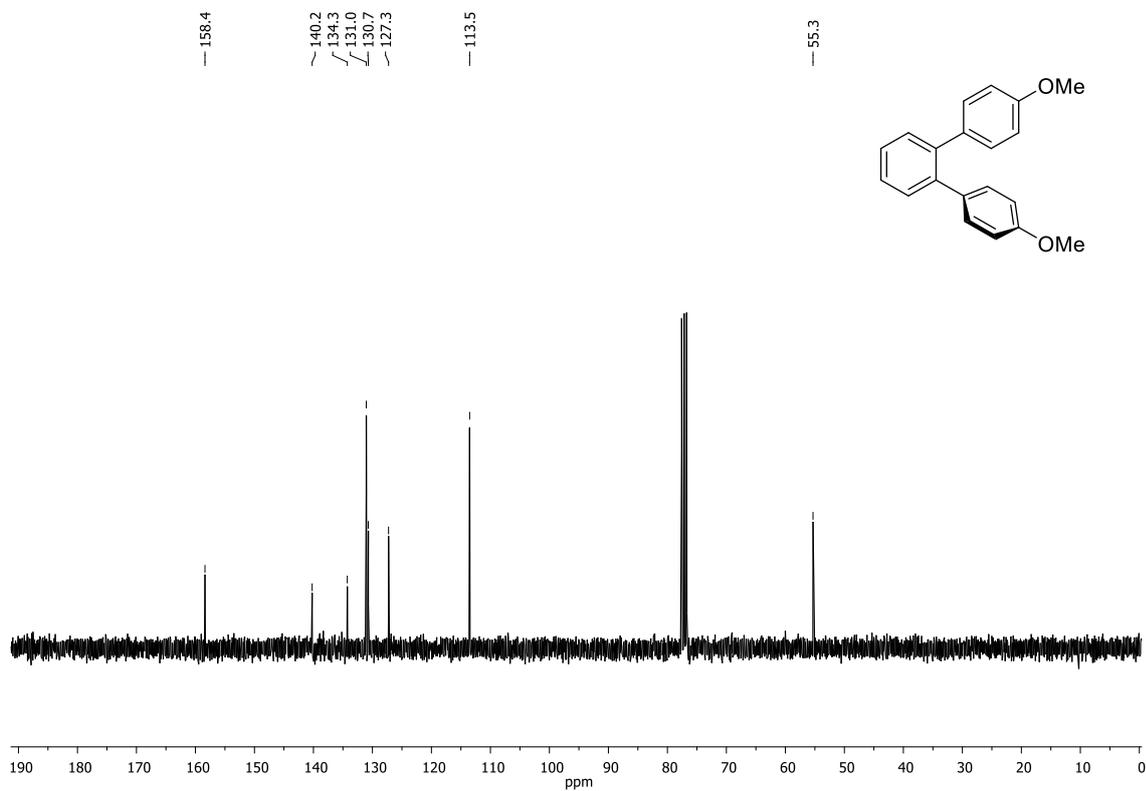
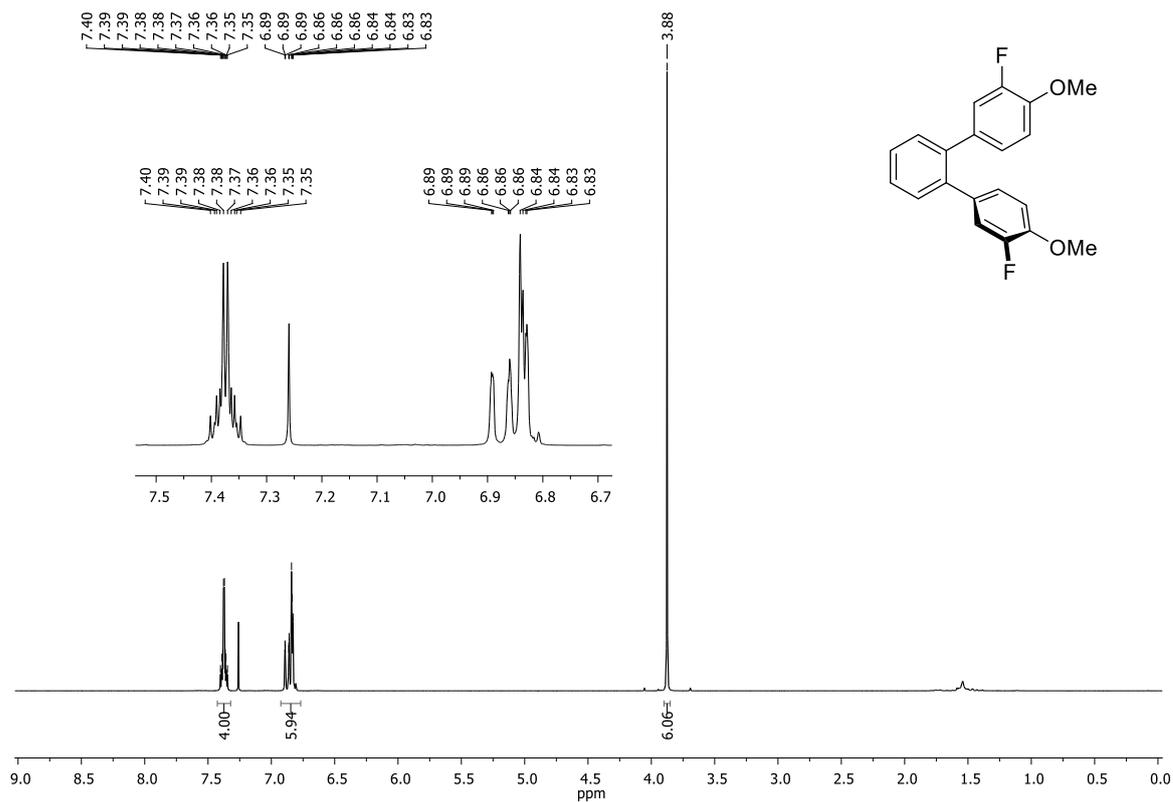
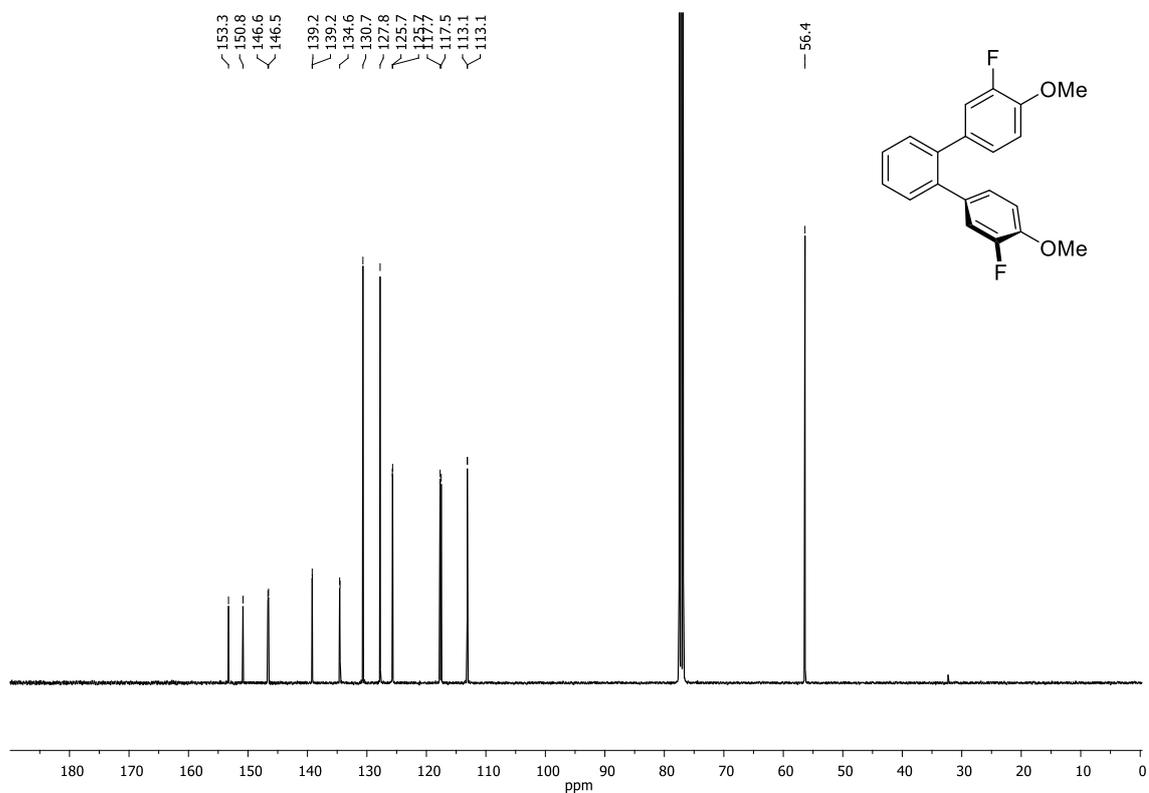


Abbildung 153: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 Mhz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 110a.

Abbildung 154:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ ) von Verbindung 110b.Abbildung 155:  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ ) von Verbindung 110b.

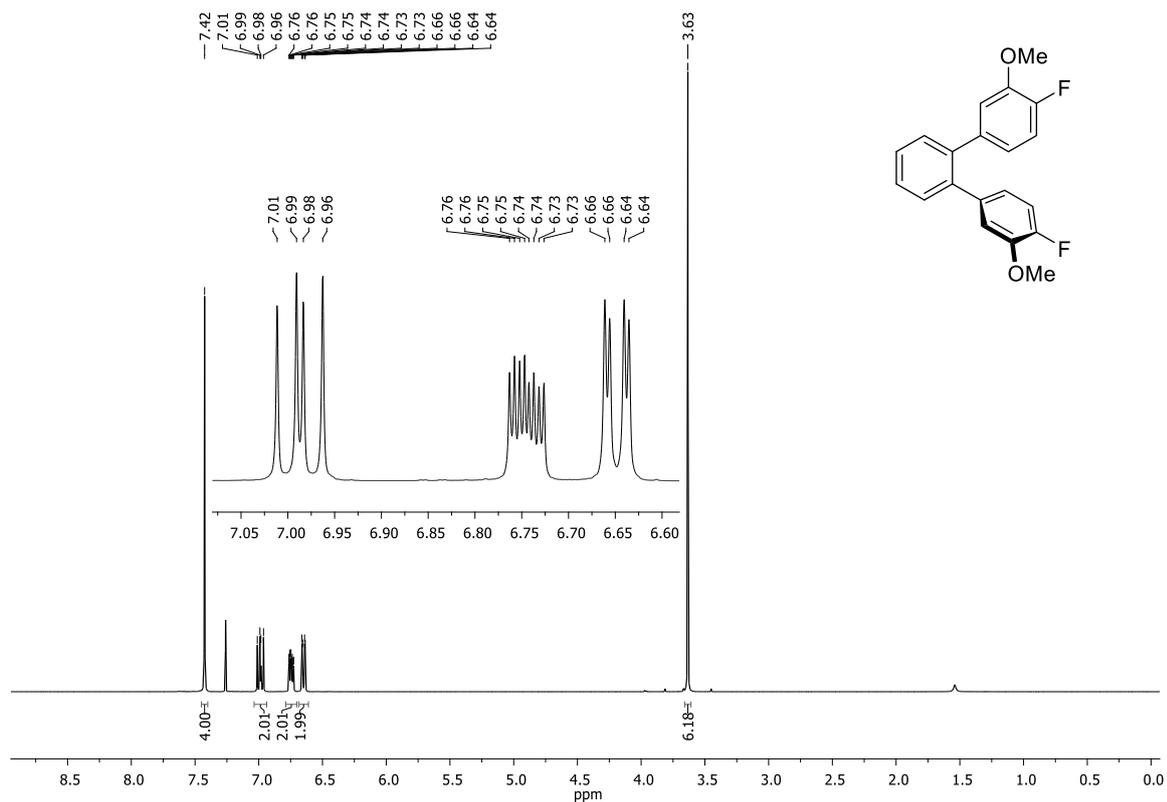


Abbildung 156:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ ) von Verbindung 110c.

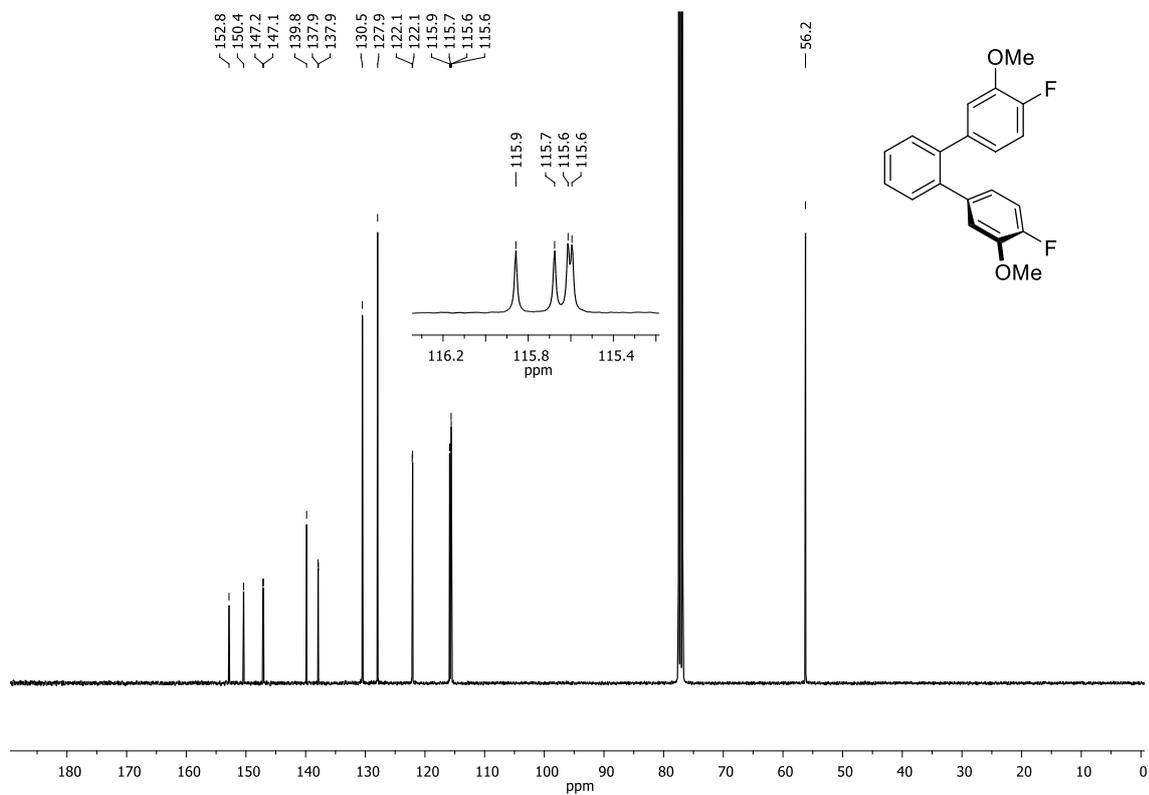


Abbildung 157:  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ ) von Verbindung 110c.

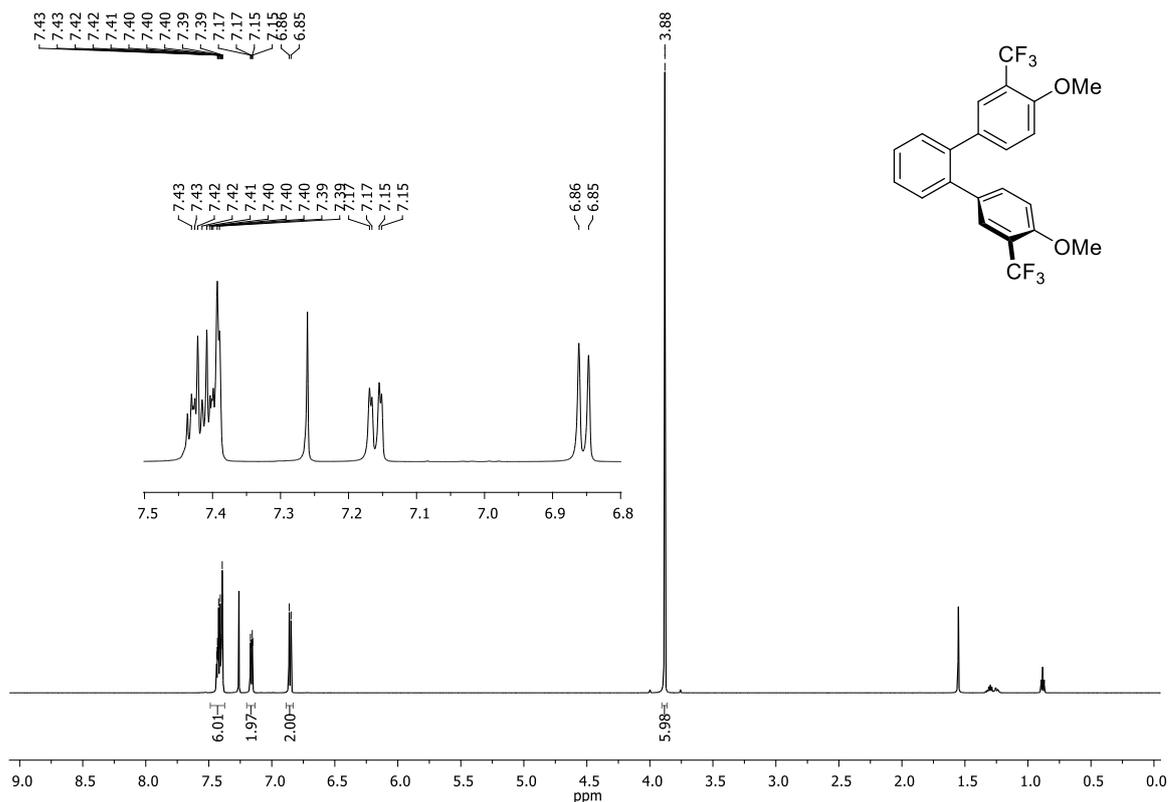


Abbildung 158: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 Mhz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 110d. \*Enthält Spuren von *n*-Pentan.

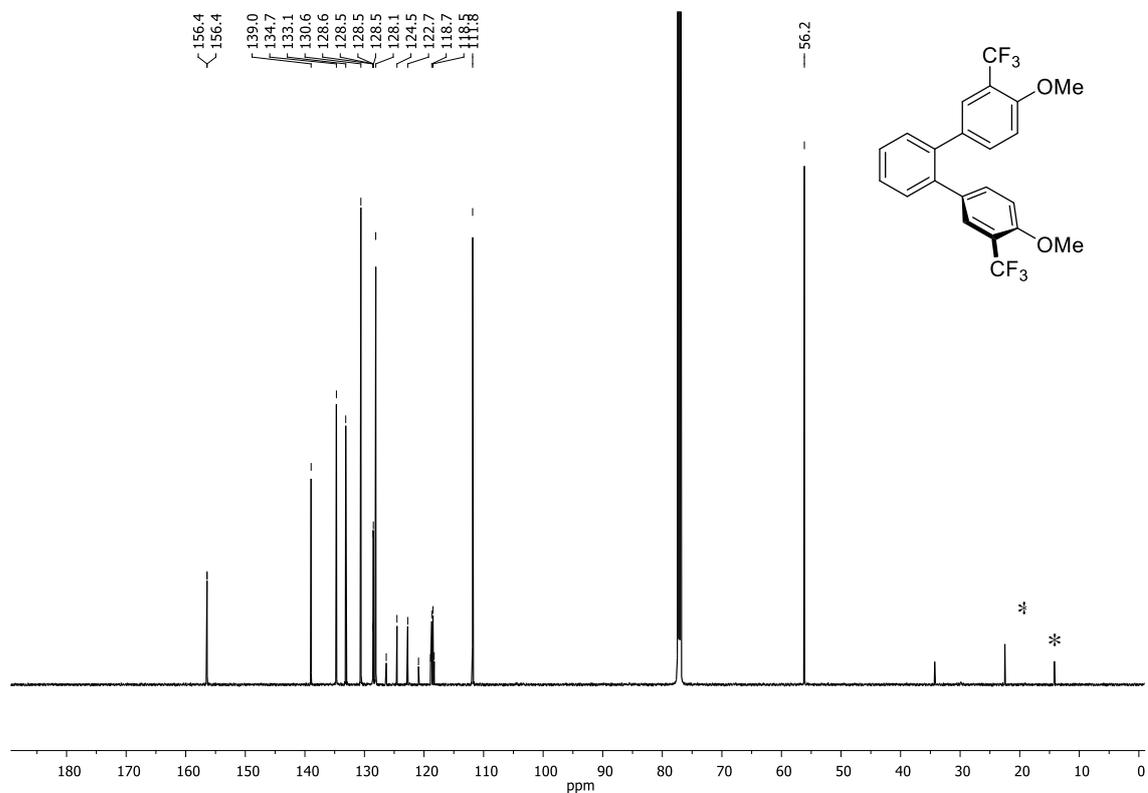


Abbildung 159: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (151 Mhz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 110d. \*Enthält Spuren von *n*-Pentan.

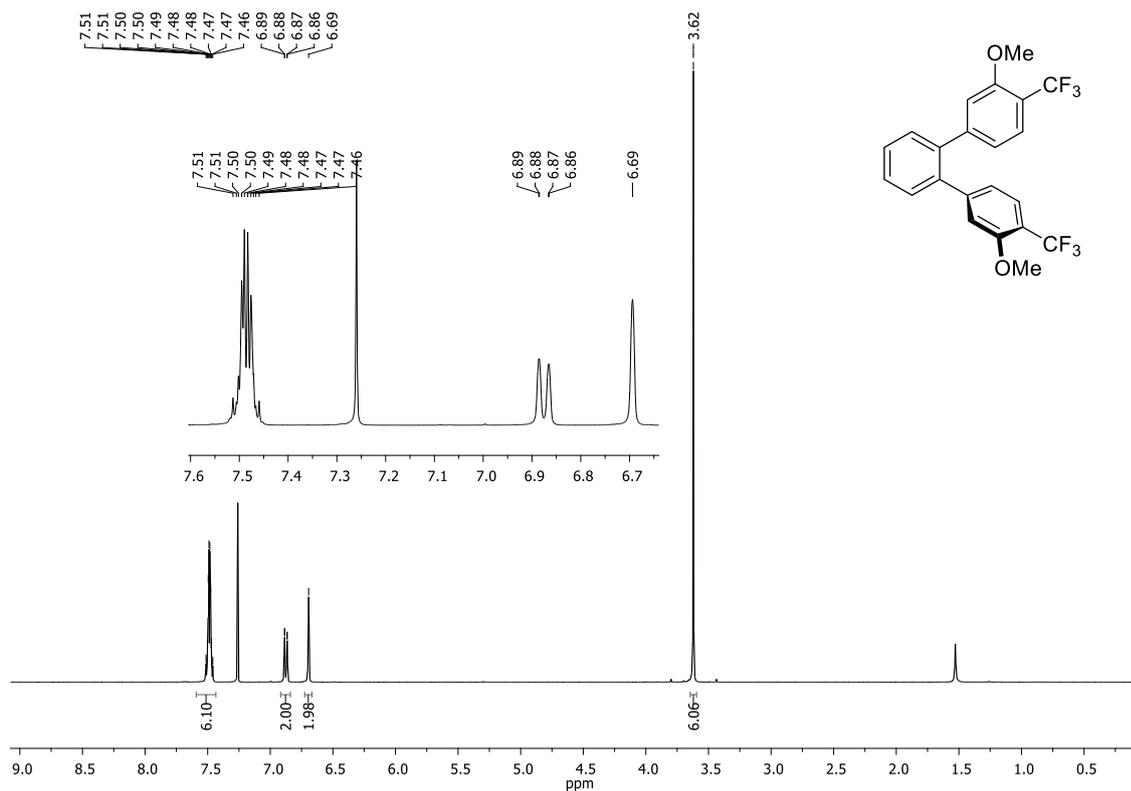


Abbildung 160: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 Mhz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 110e.

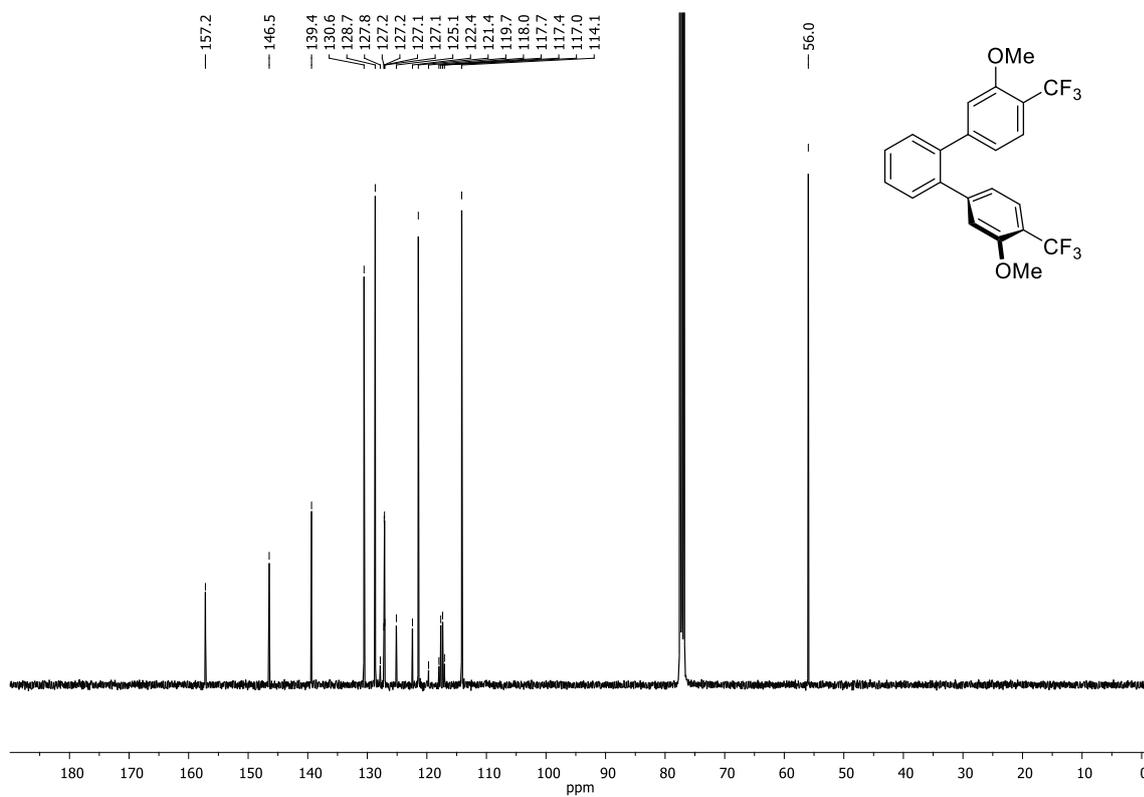
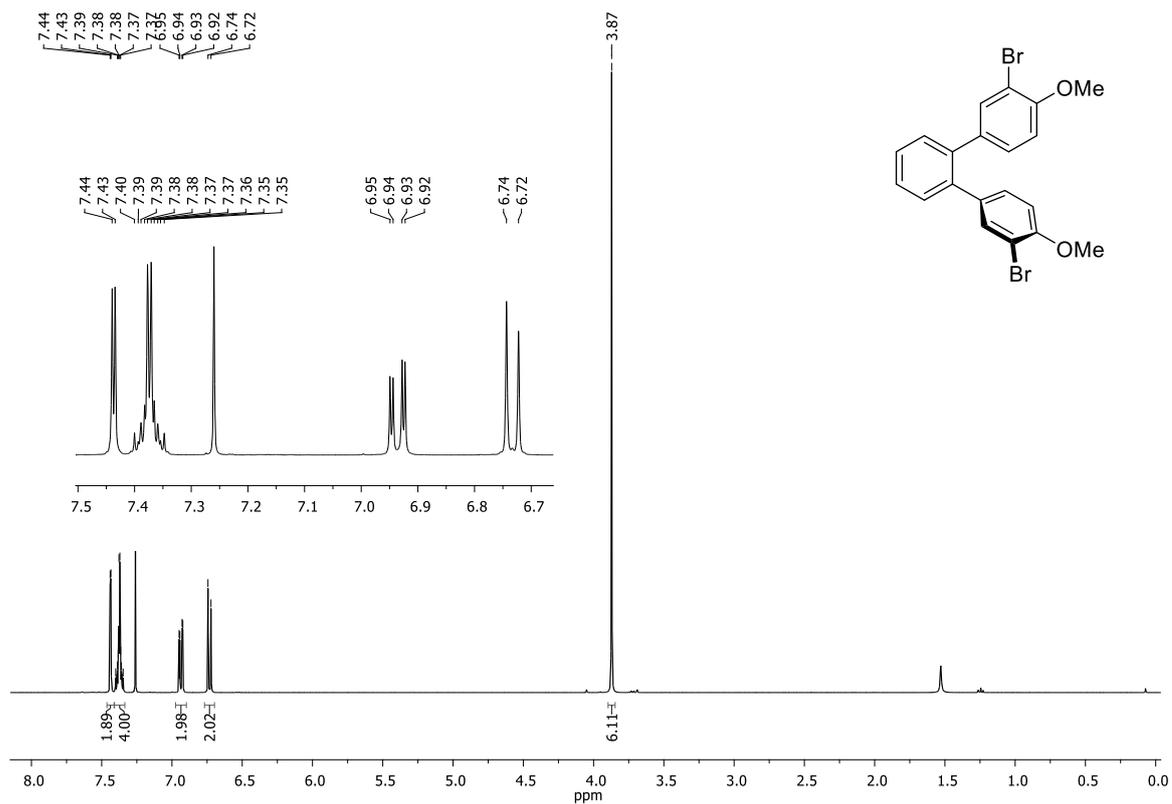
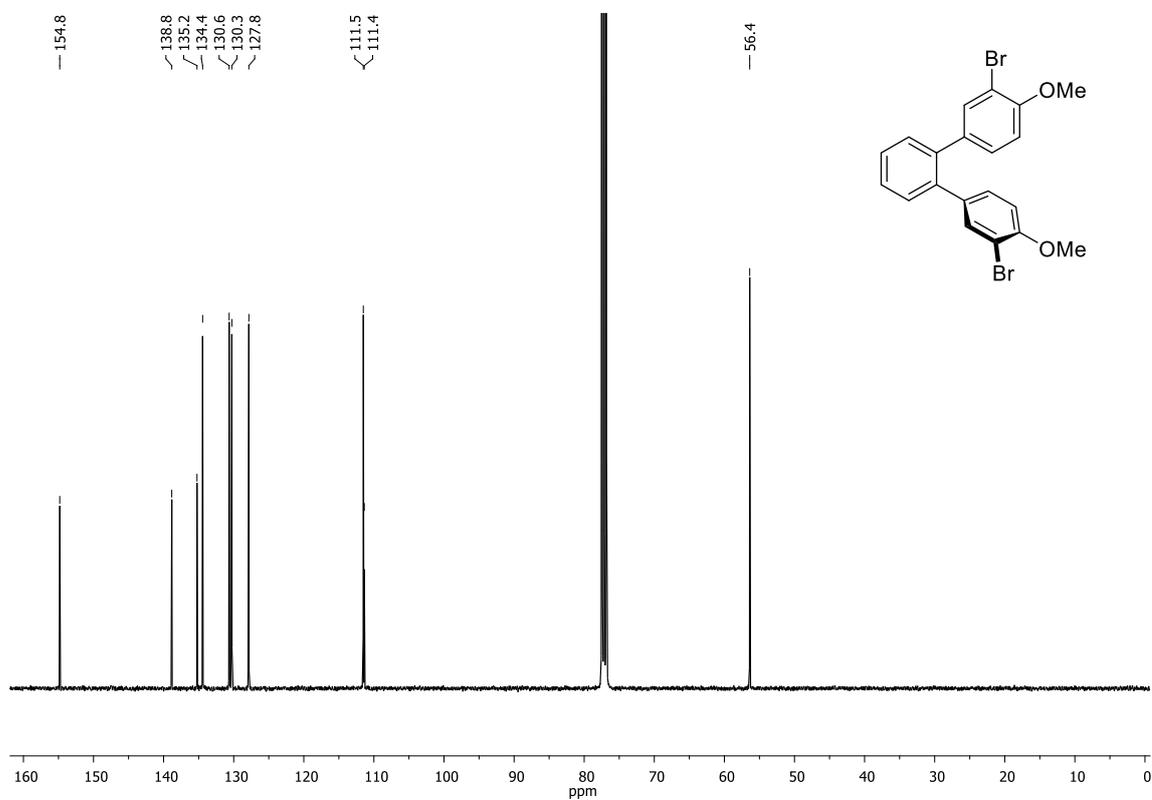


Abbildung 161: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (101 Mhz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 110e.

Abbildung 162: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 Mhz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 110f.Abbildung 163: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (101 Mhz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 110f.

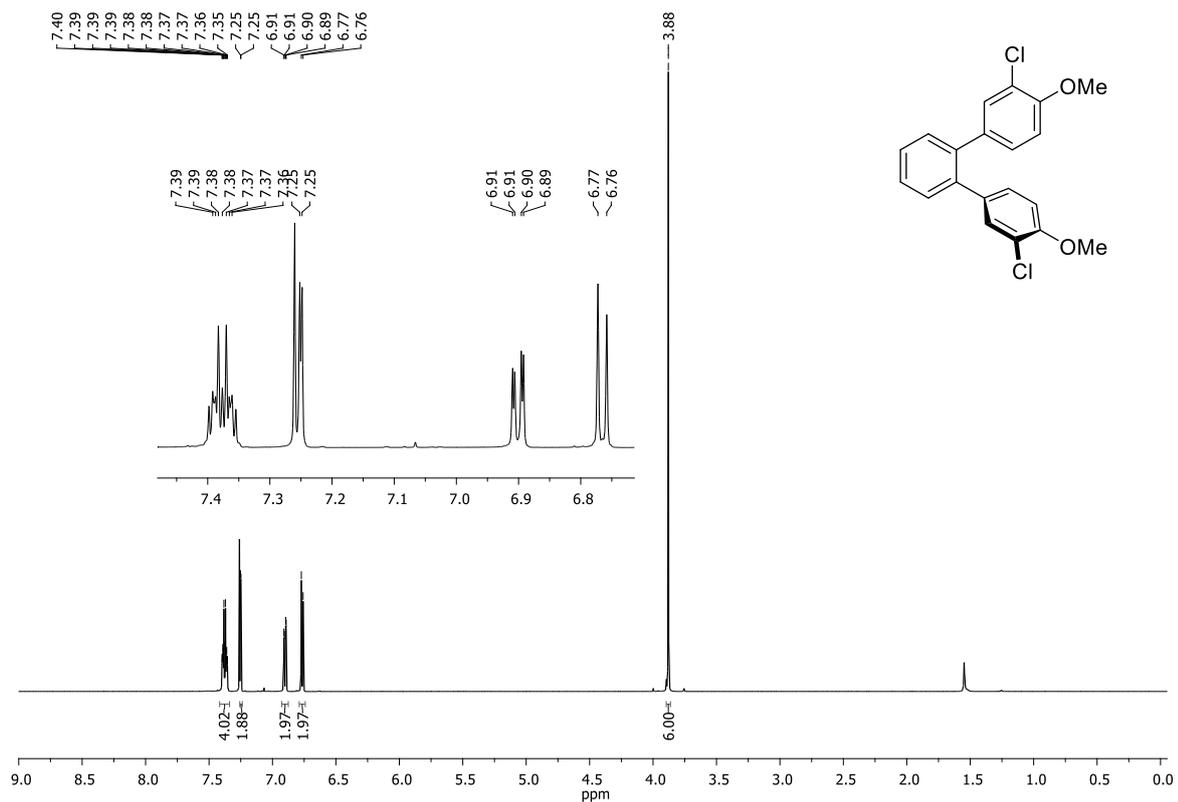


Abbildung 164: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 Mhz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 110g.

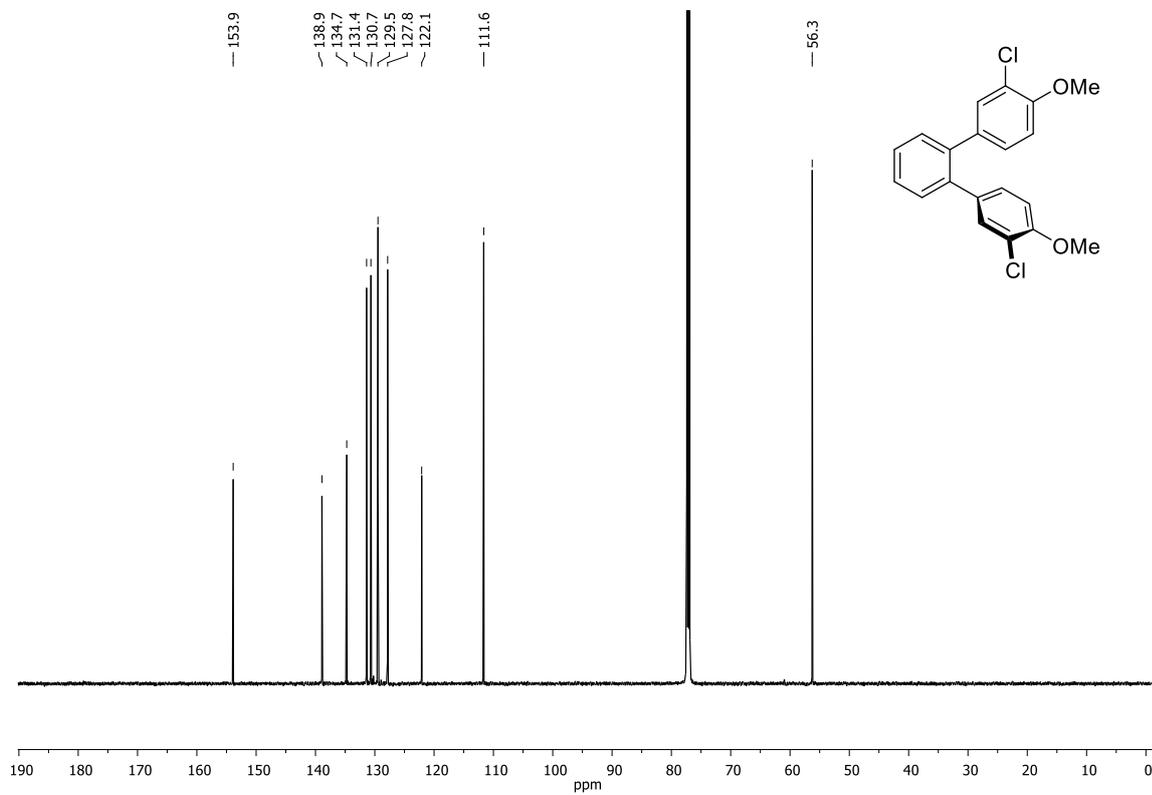
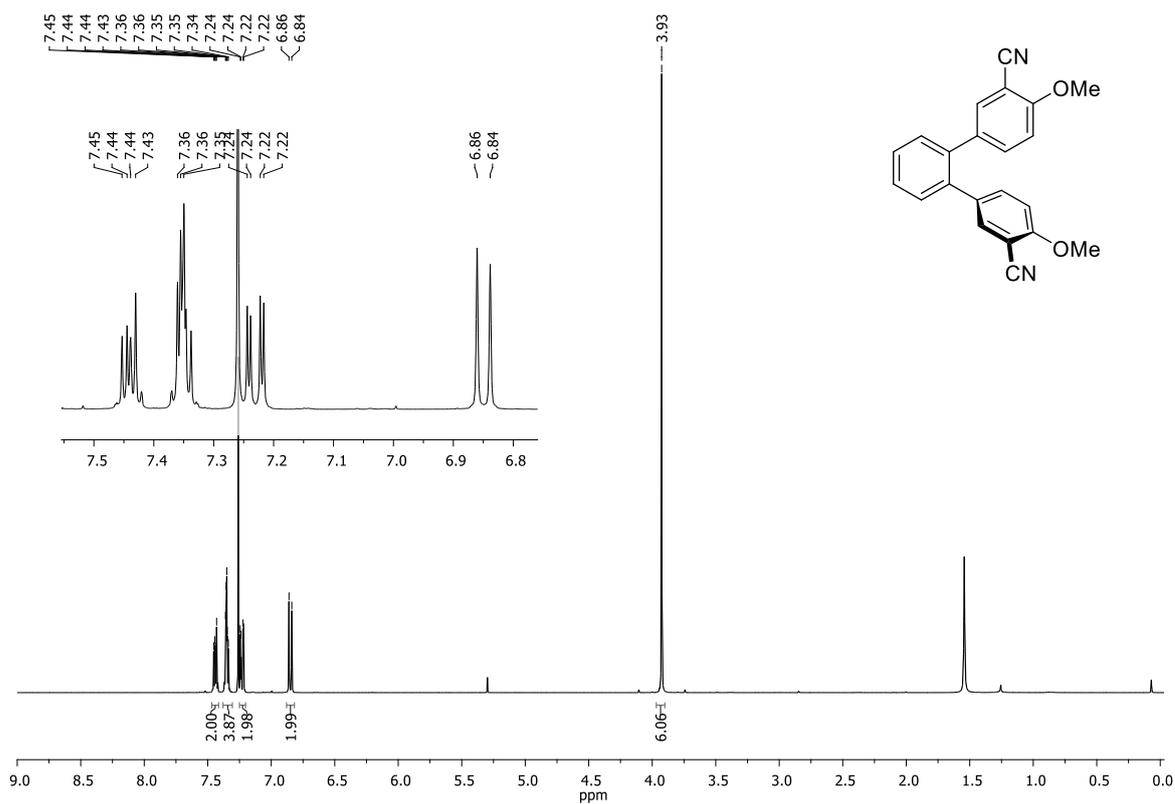
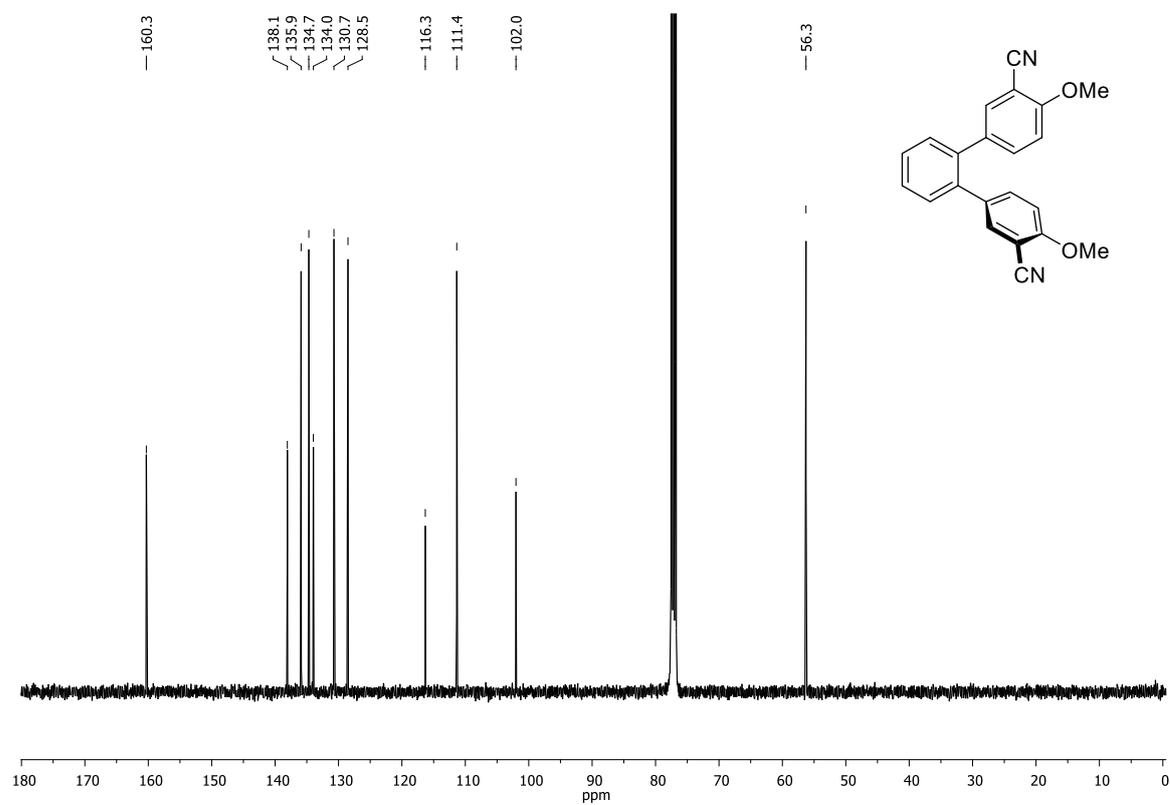


Abbildung 165: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (151 Mhz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 110g.

Abbildung 166:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ ) von Verbindung 110h.Abbildung 167:  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ ) von Verbindung 110h.

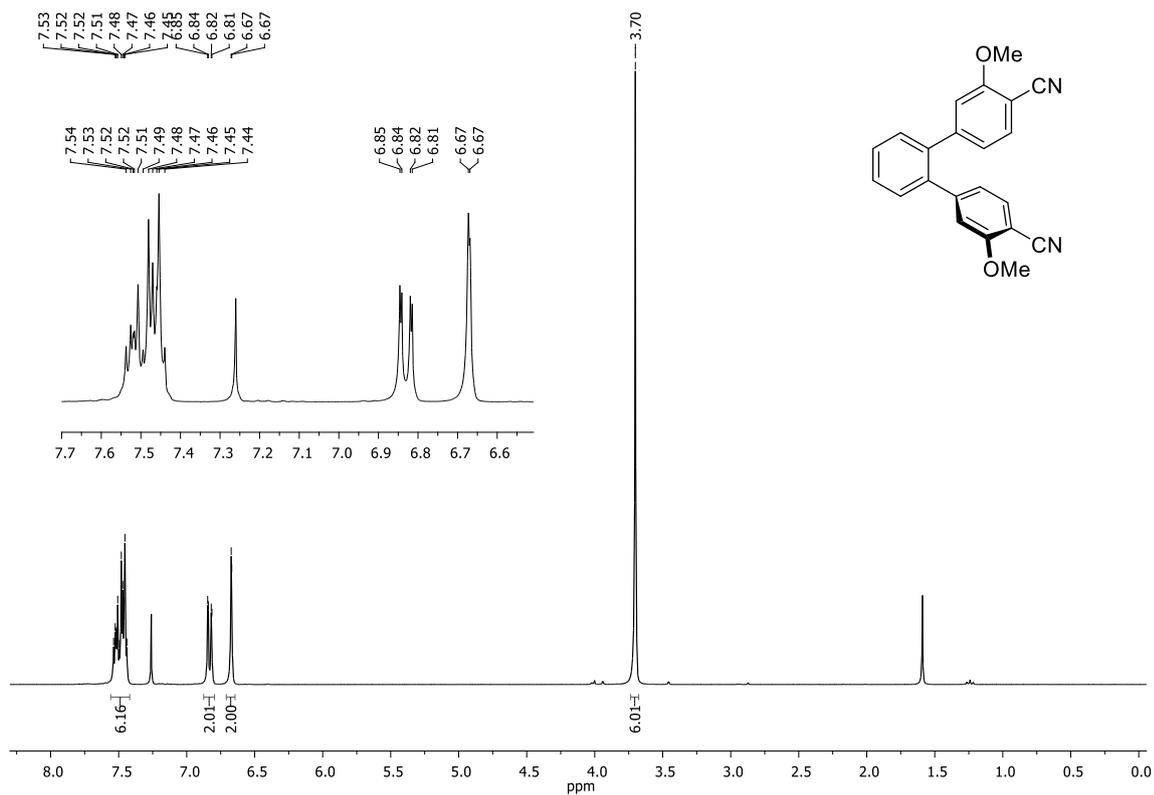


Abbildung 168: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 Mhz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 110i.

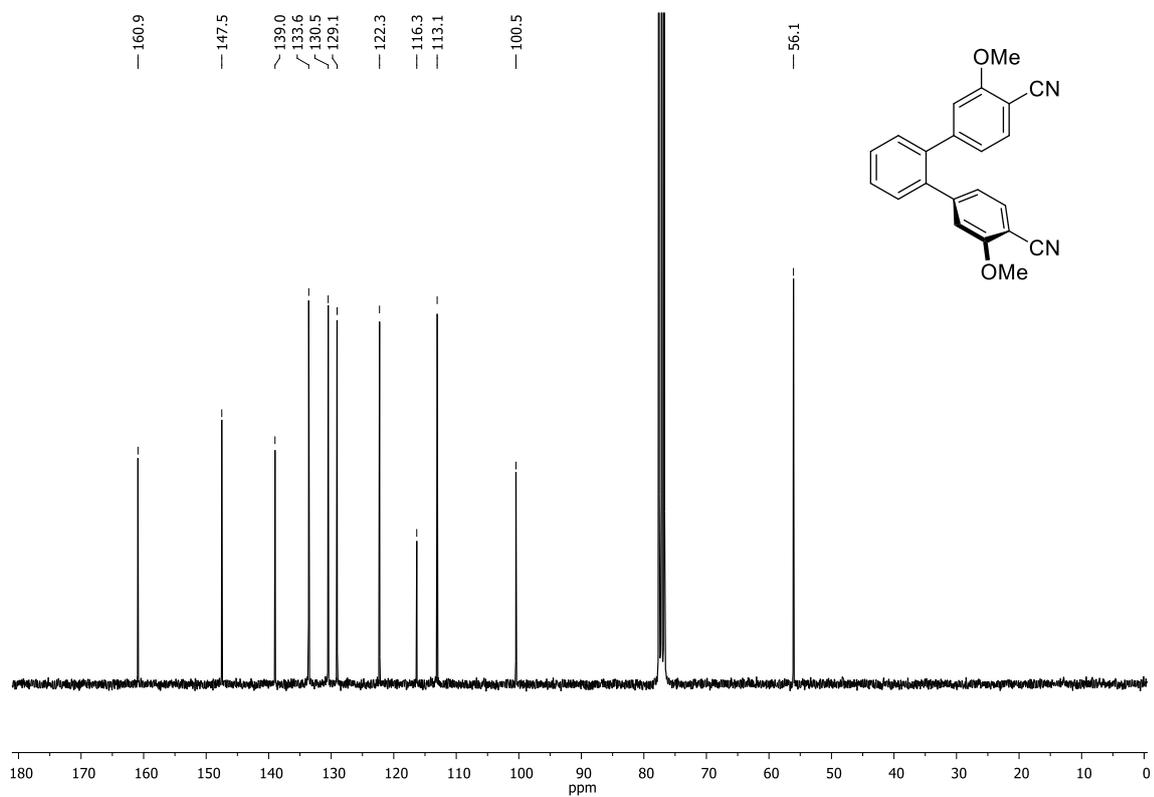
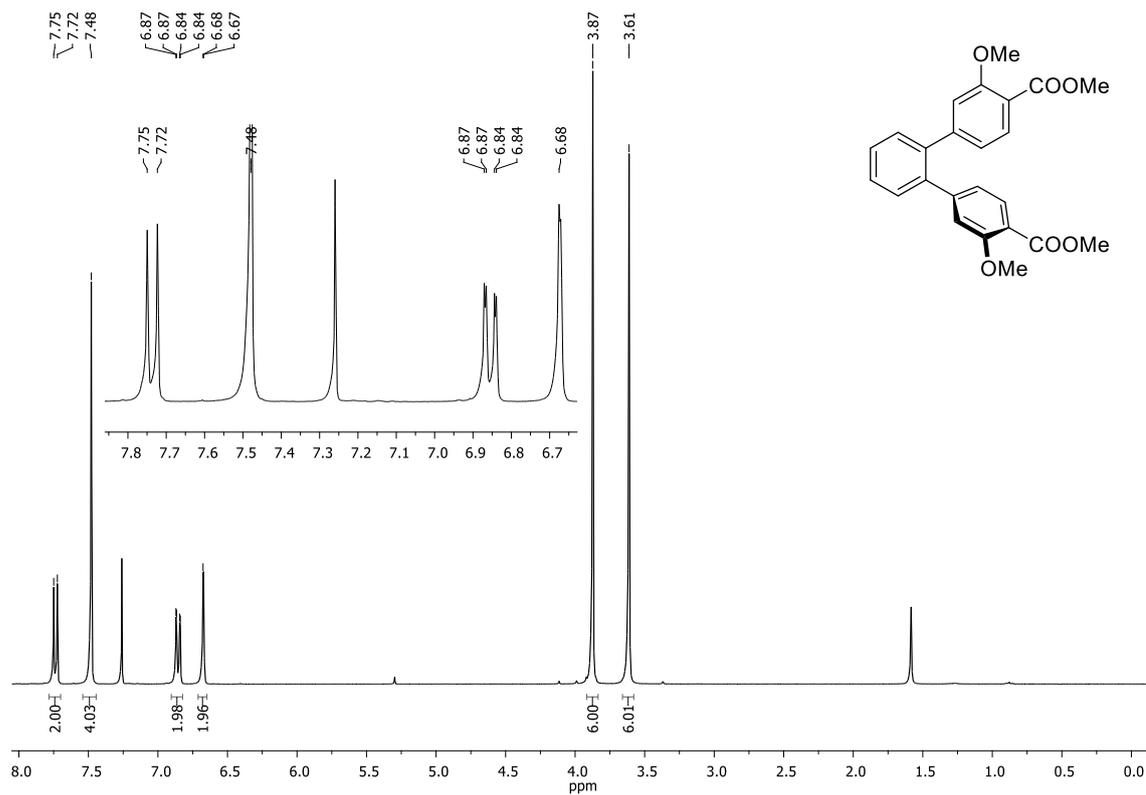
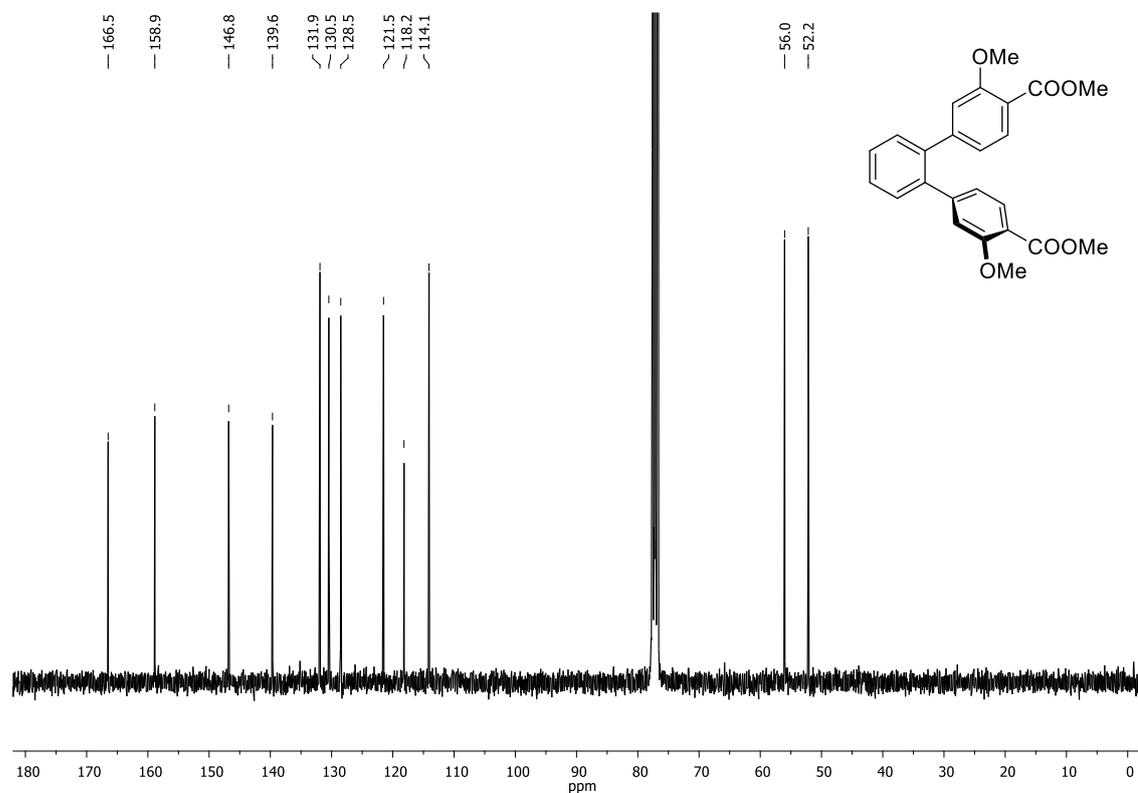


Abbildung 169: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 Mhz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 110i.

Abbildung 170:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ ) von Verbindung 110j.Abbildung 171:  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ ) von Verbindung 110j.

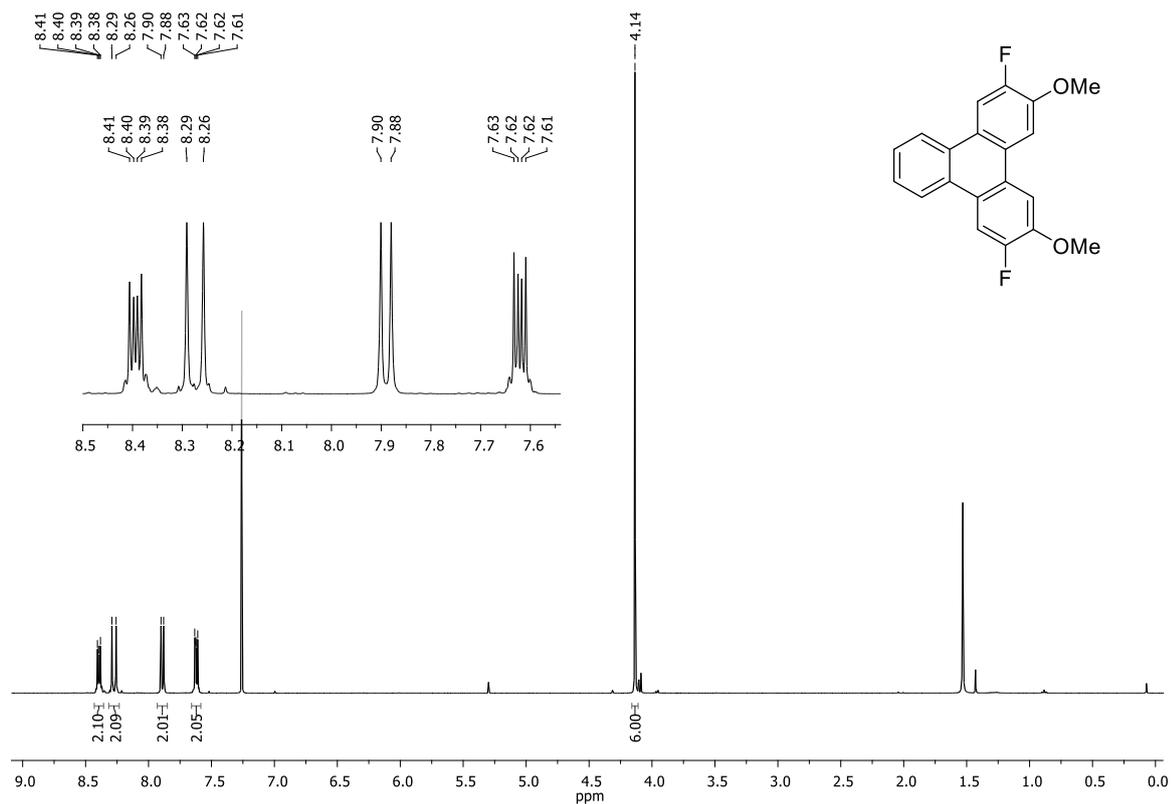


Abbildung 172: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 Mhz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 111b.

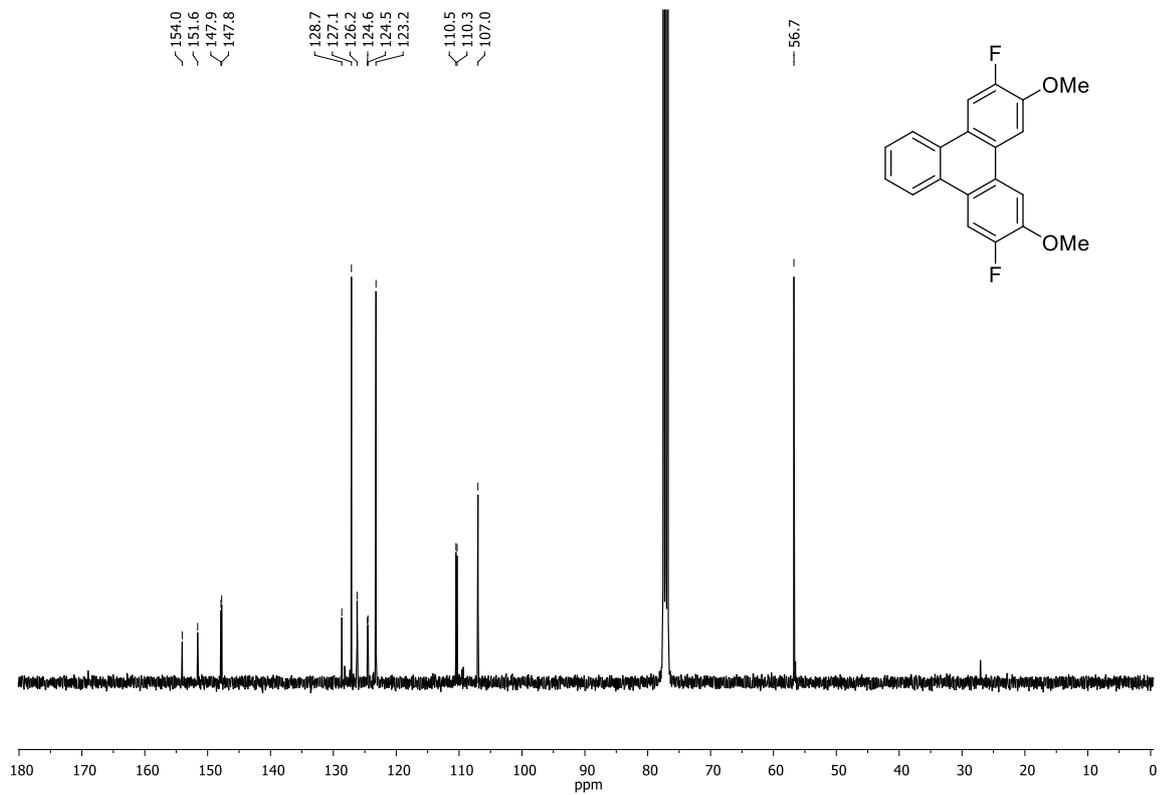
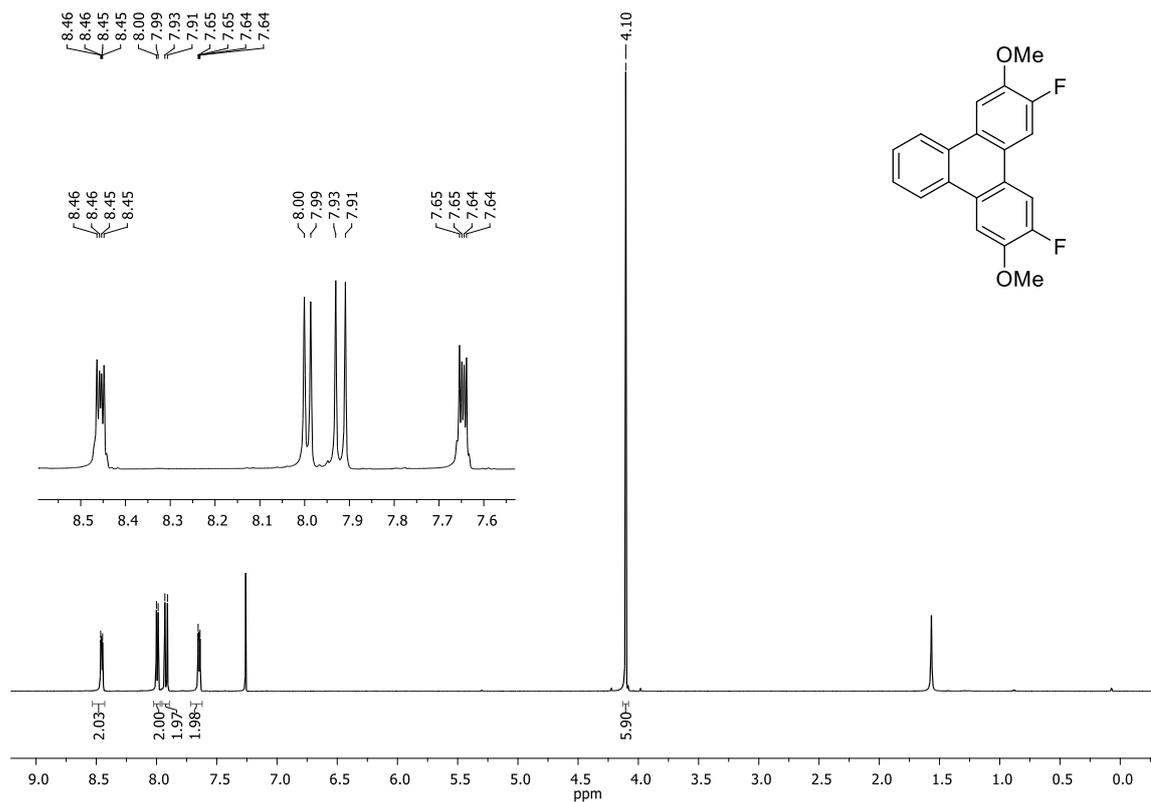
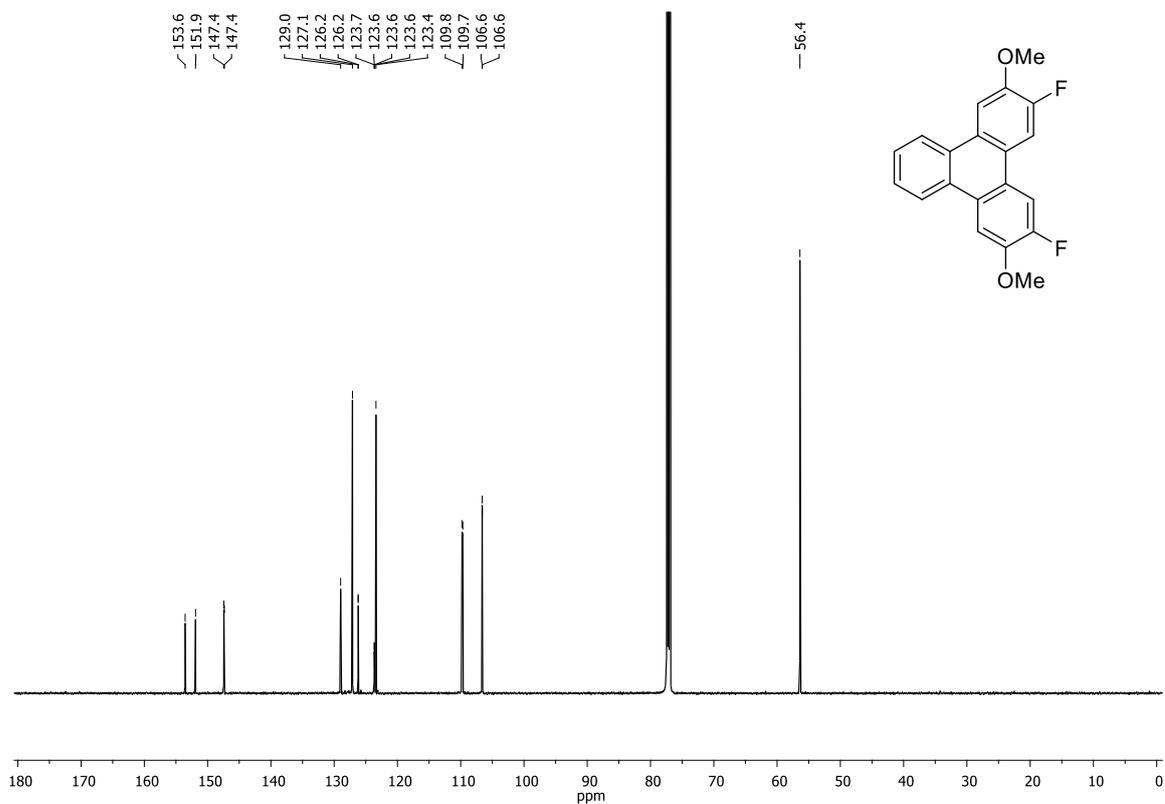


Abbildung 173: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (101 Mhz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 111b.

Abbildung 174: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 Mhz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 111c.Abbildung 175: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (151 Mhz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 111c.

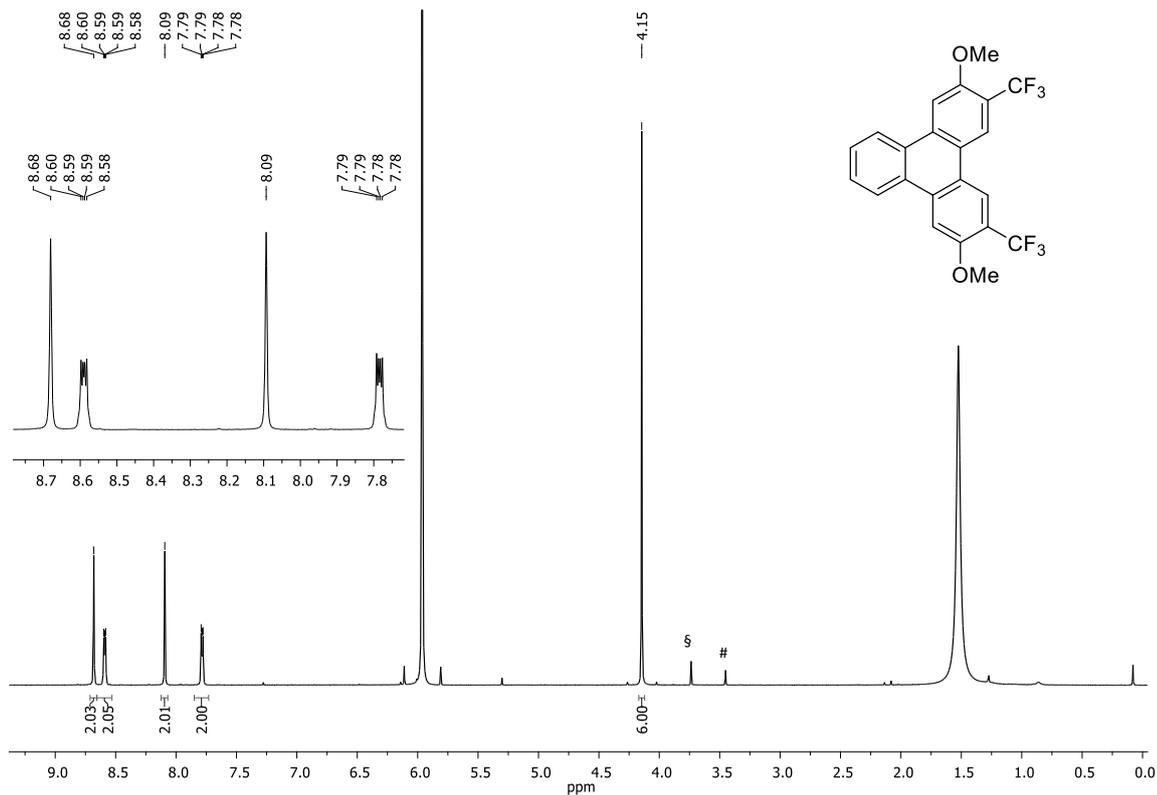


Abbildung 176:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (600 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ ) von Verbindung **111e**. $\text{\#}$ : Spuren von 1,2-DCE und *iso*-Propanol.

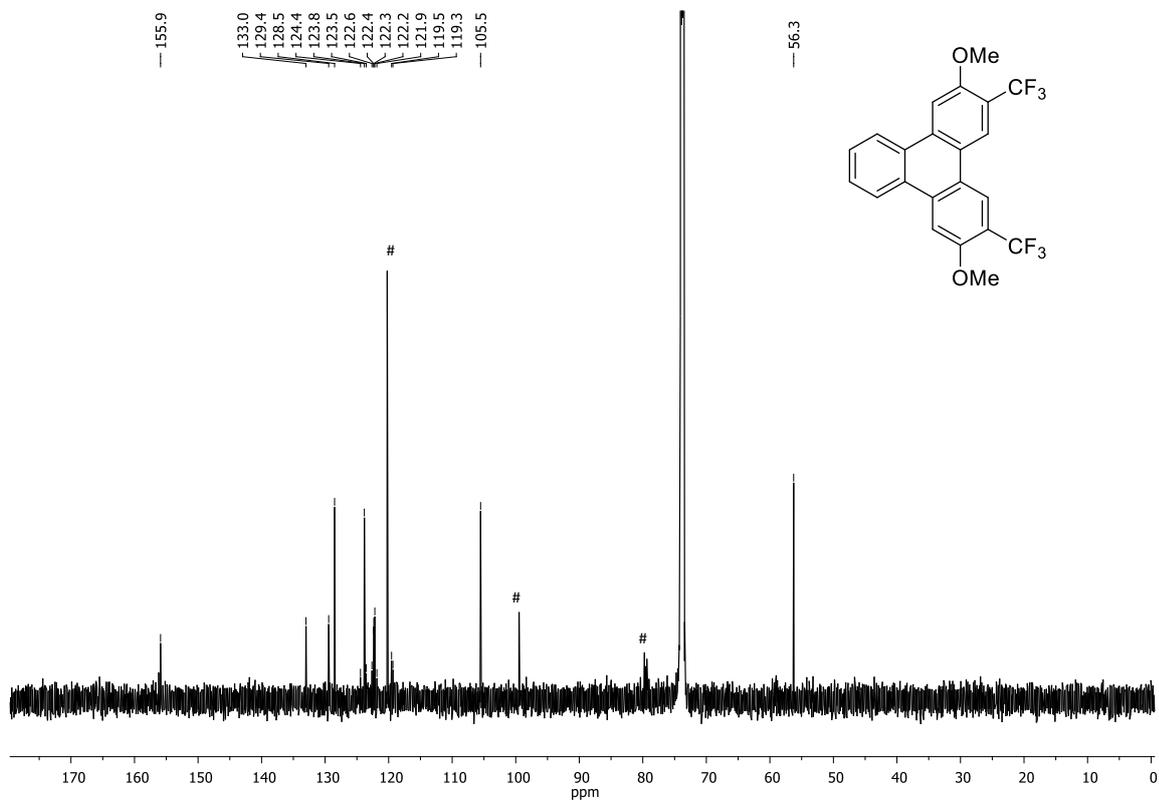
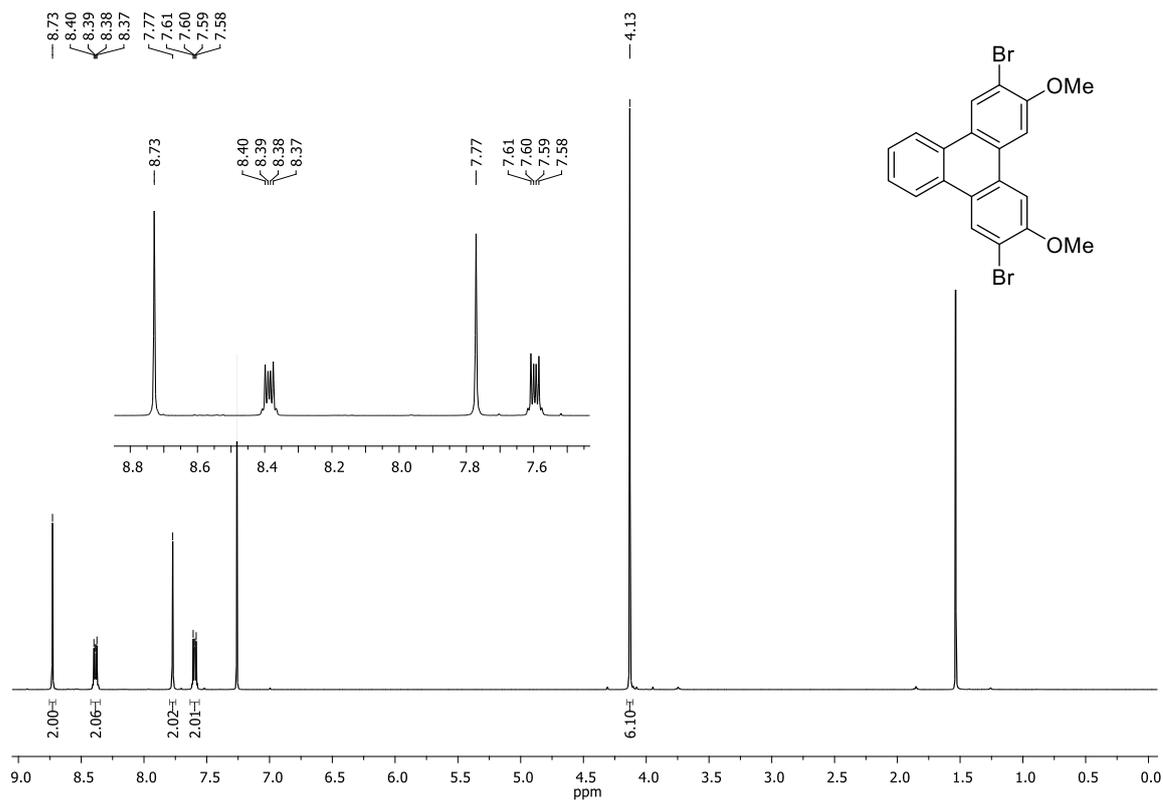
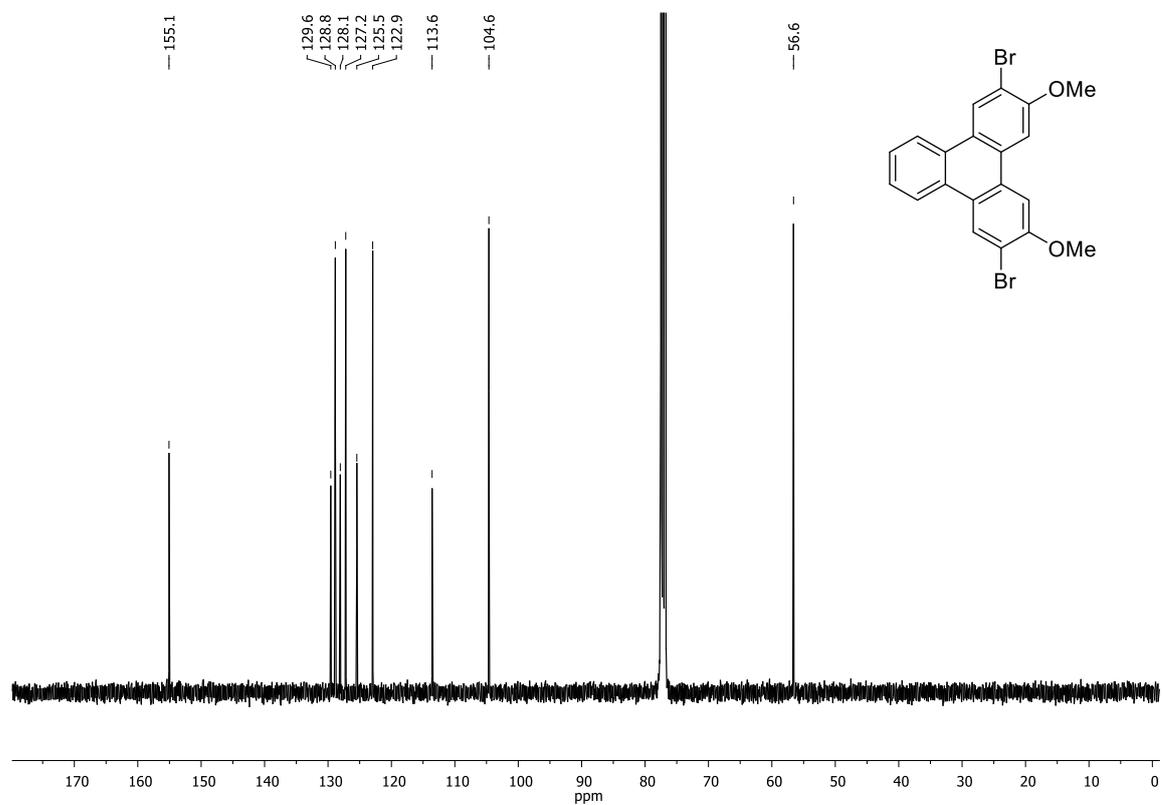
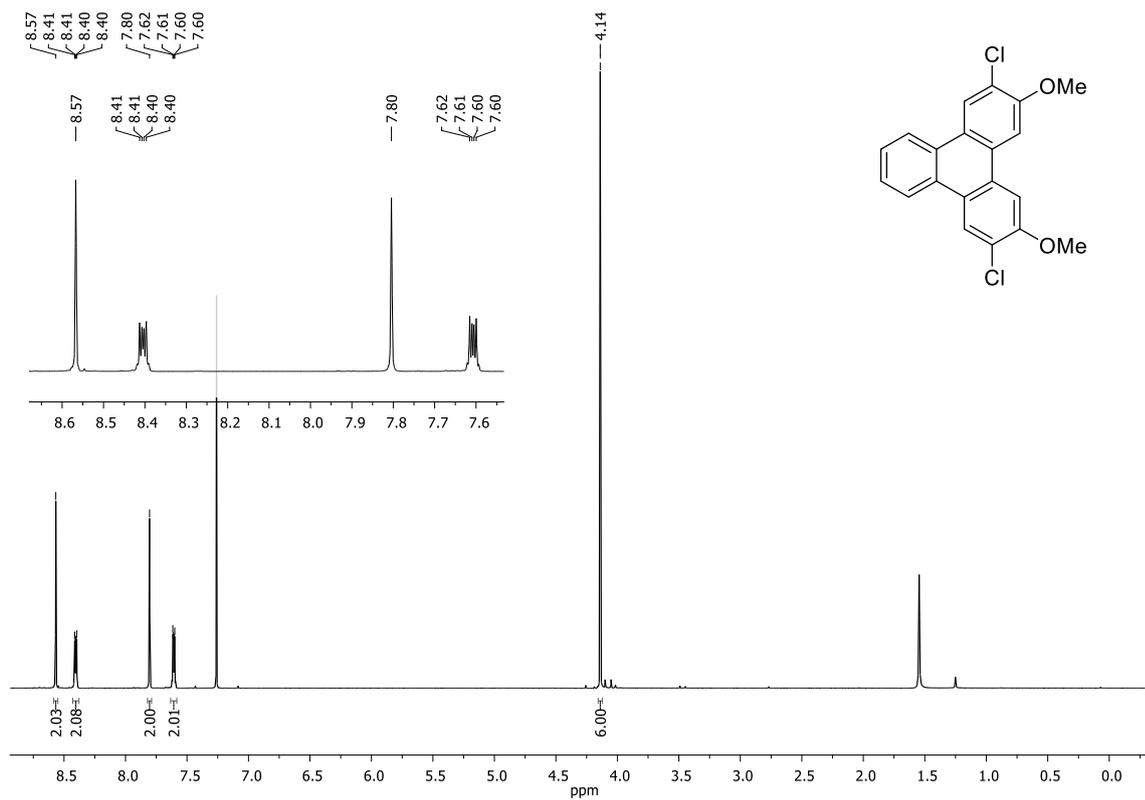
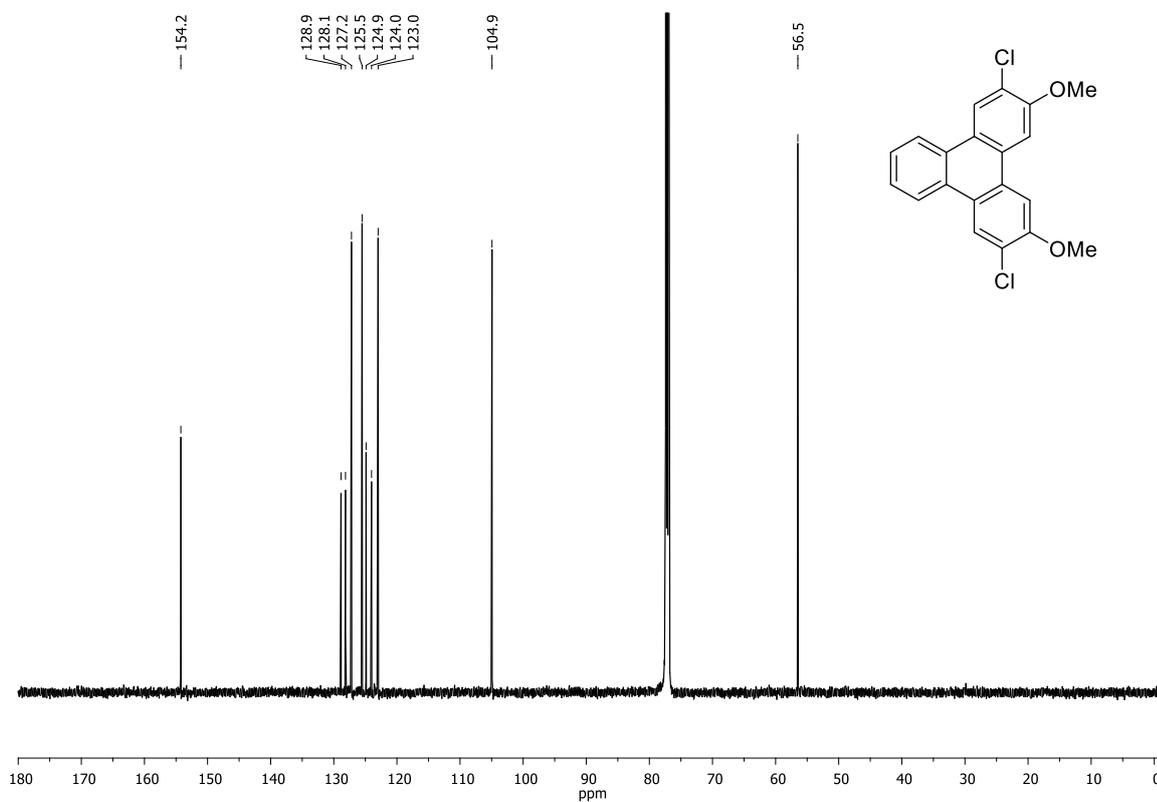
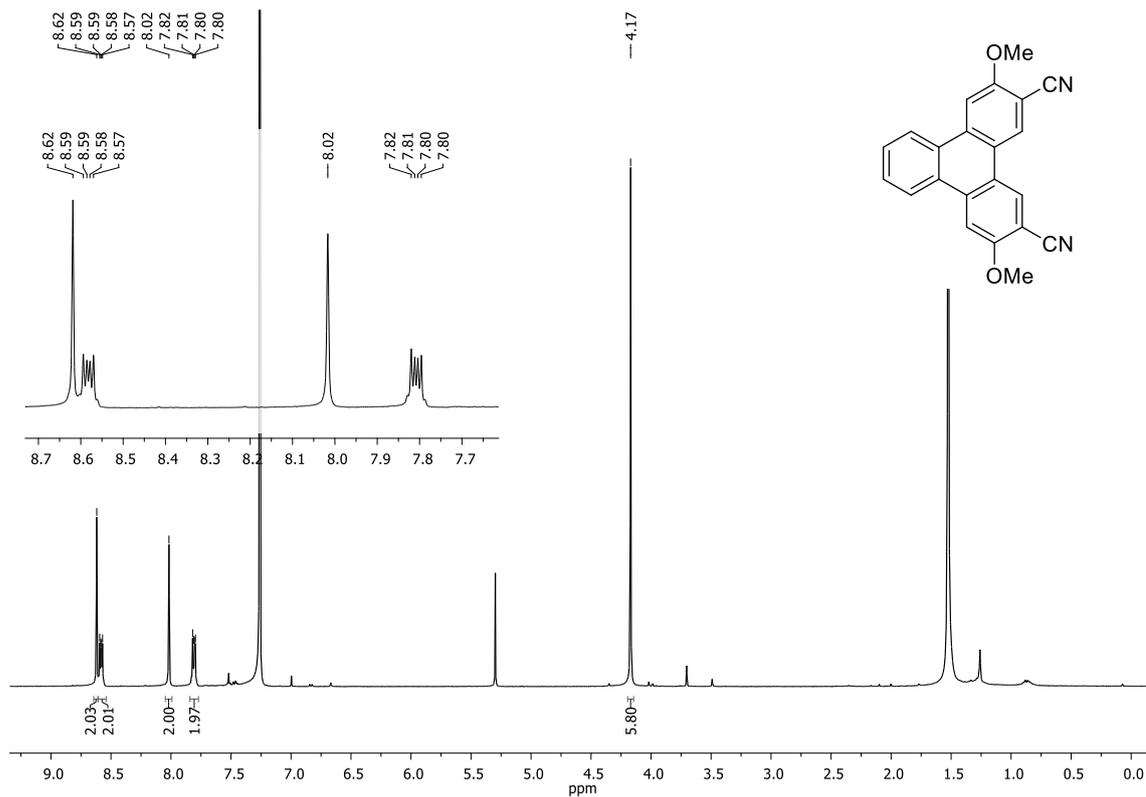
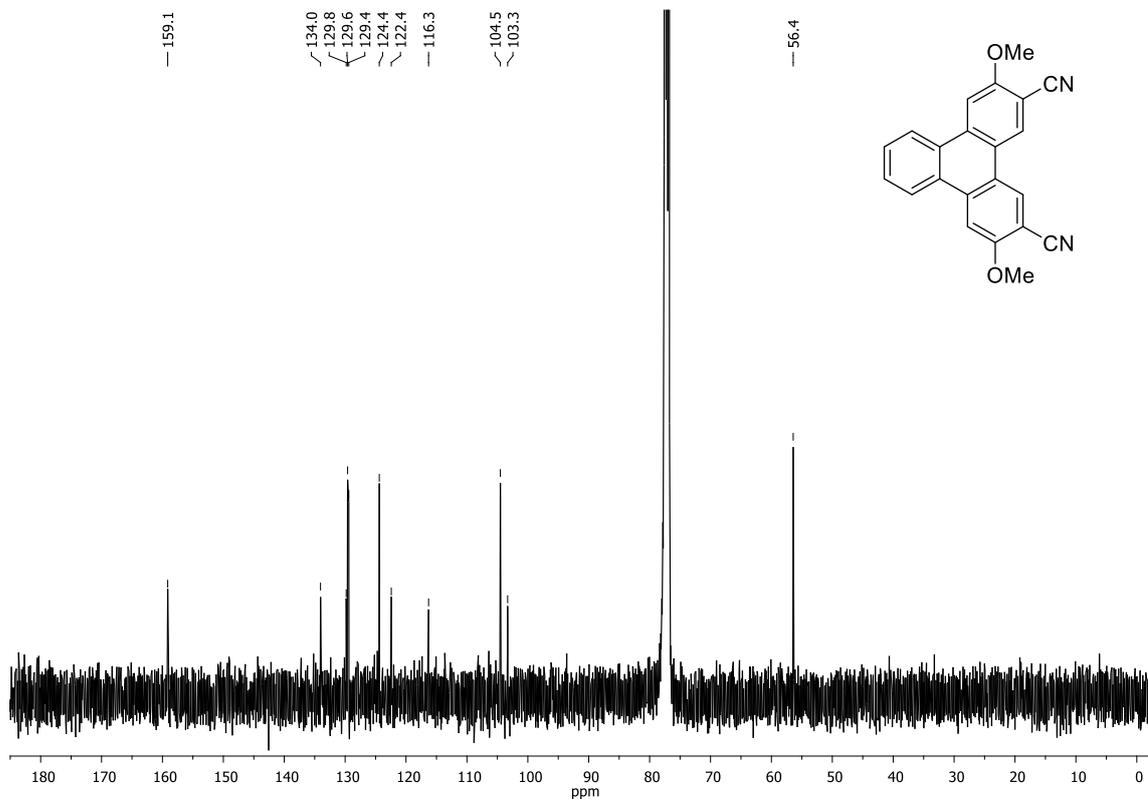
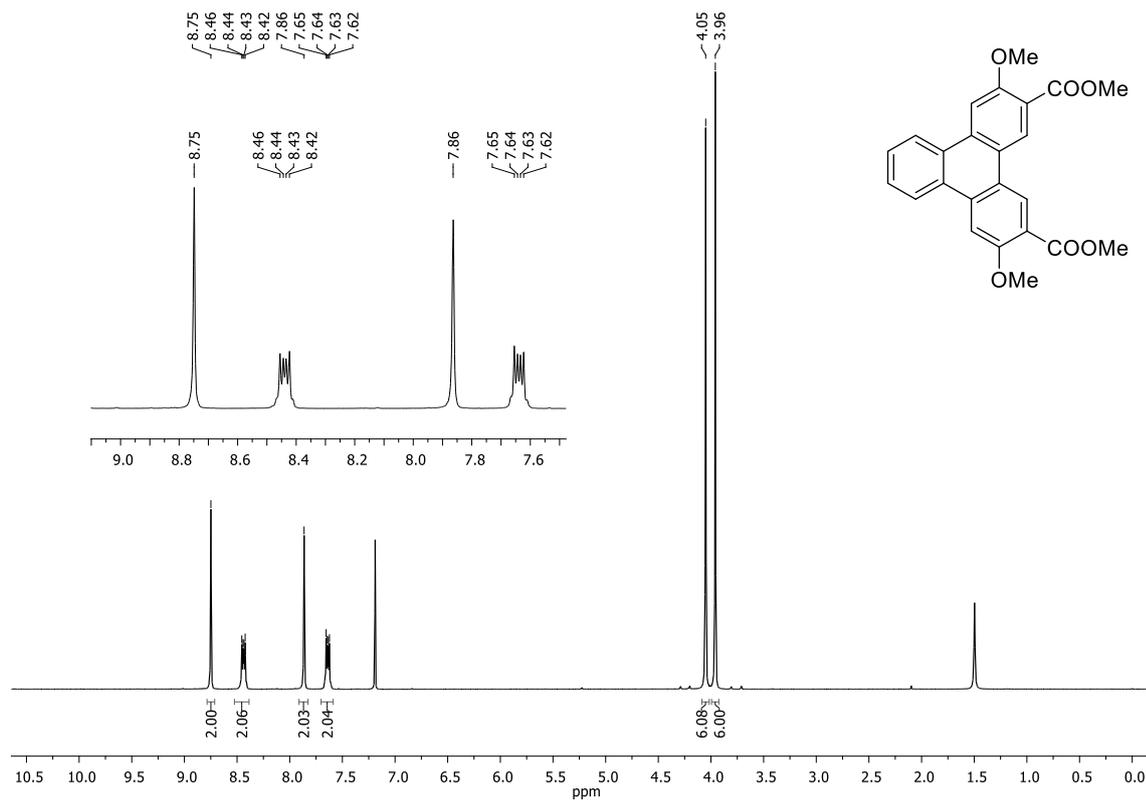
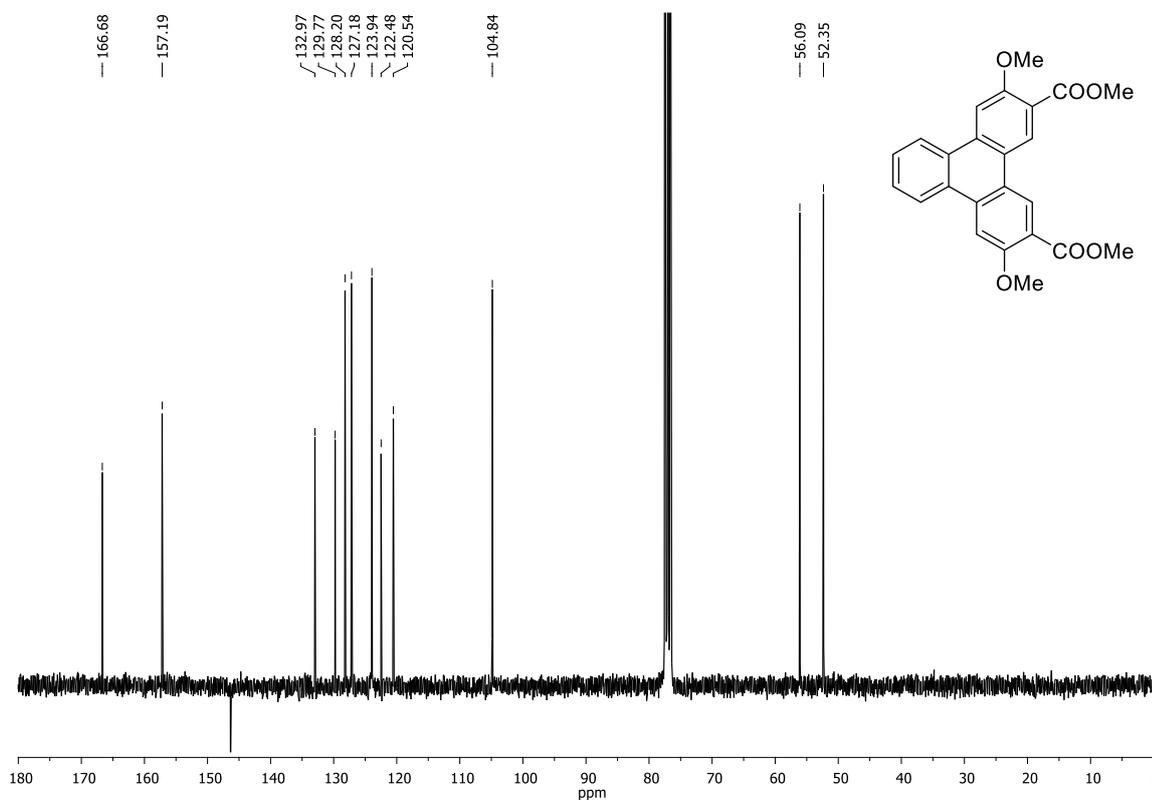


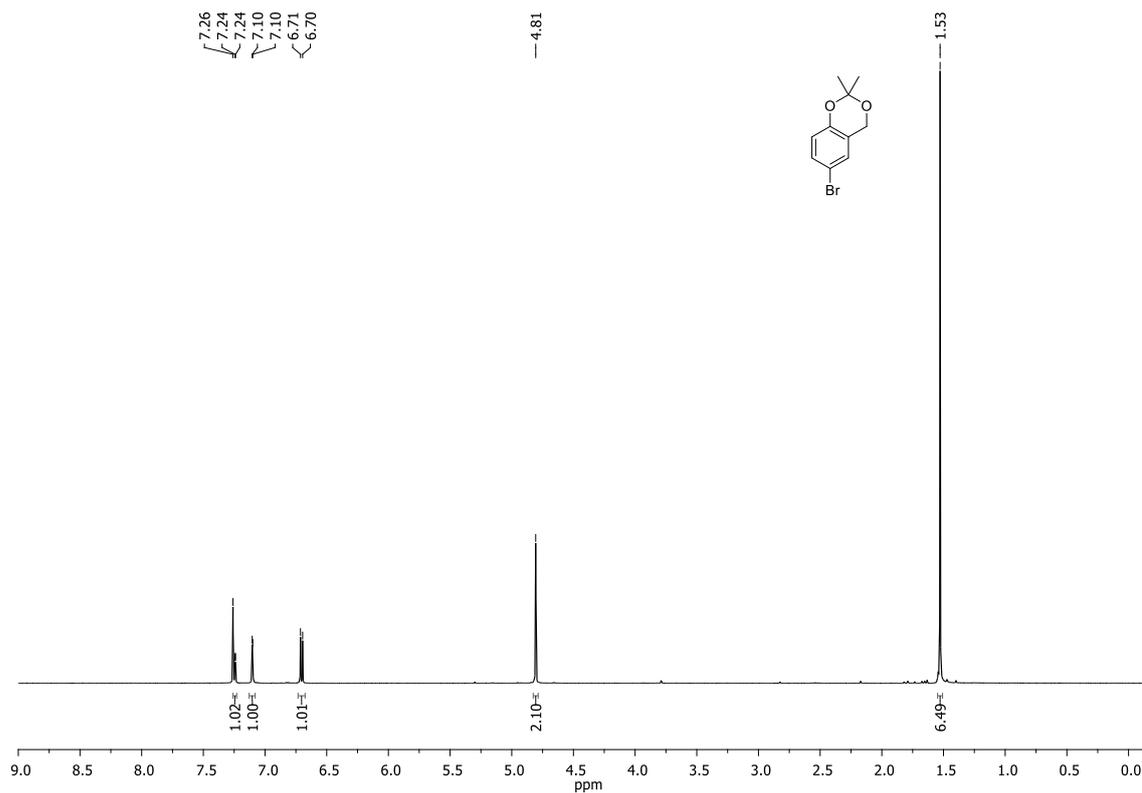
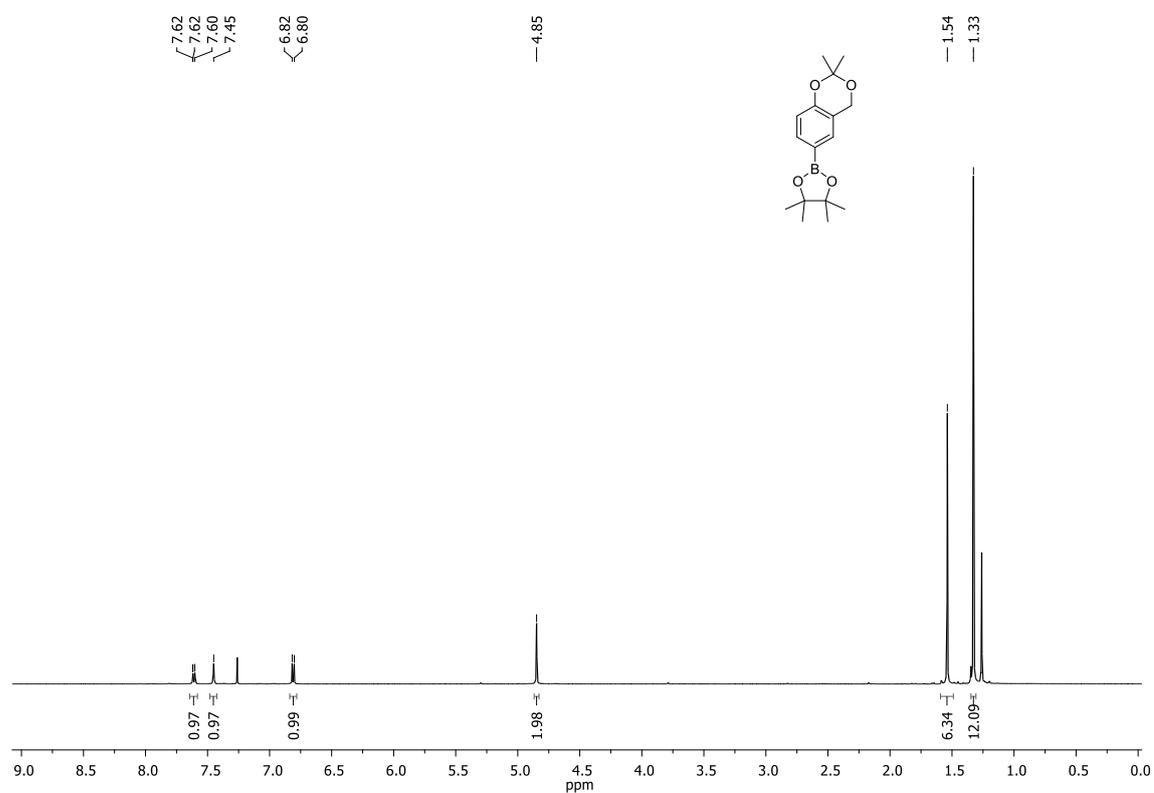
Abbildung 177:  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (151 Mhz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) von Verbindung **111e**.  $\text{\#}$ : Zersetzungsprodukte von  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ .

Abbildung 178:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ ) von Verbindung **111f**.Abbildung 179:  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ ) von Verbindung **111f**.

Abbildung 180:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (600 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ ) von Verbindung **111g**.Abbildung 181:  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (151 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ ) von Verbindung **111g**.

Abbildung 182:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ ) von Verbindung 111i.Abbildung 183:  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ ) von Verbindung 111i.

Abbildung 184:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ ) von Verbindung **111j**.Abbildung 185:  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ ) von Verbindung **111j**.

Abbildung 186: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 215.Abbildung 187: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 170.

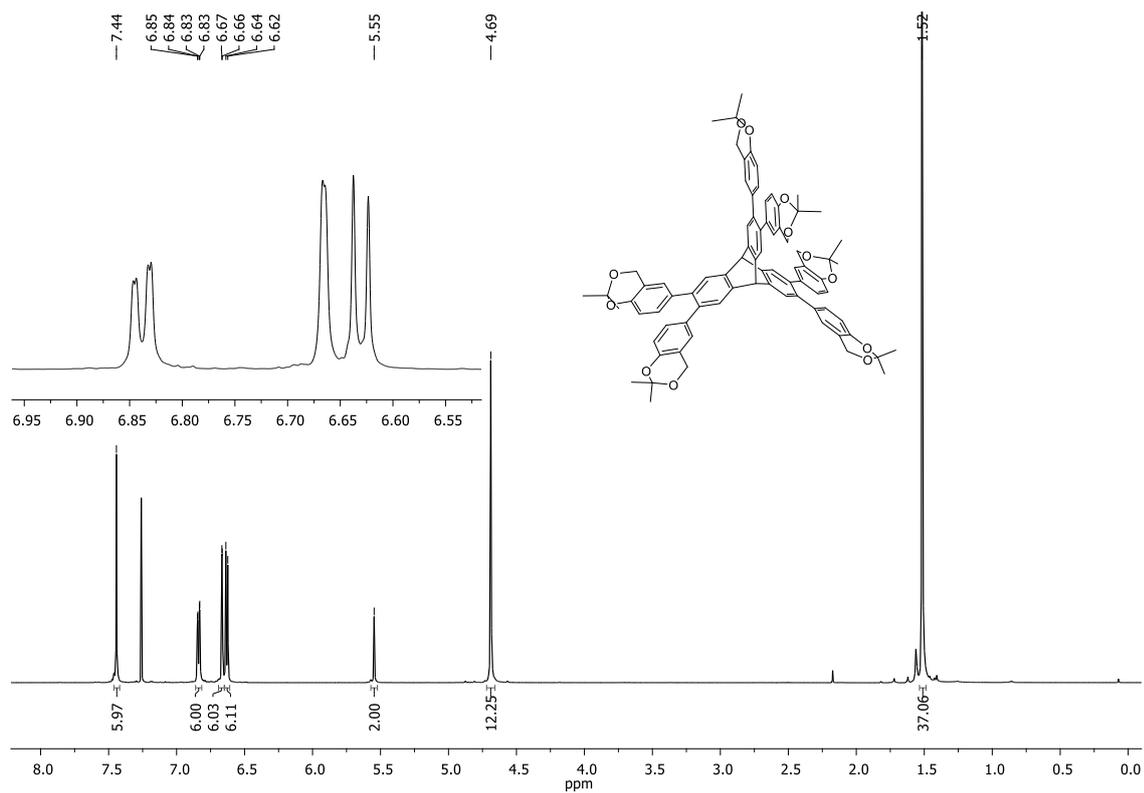


Abbildung 188:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von Verbindung 171.

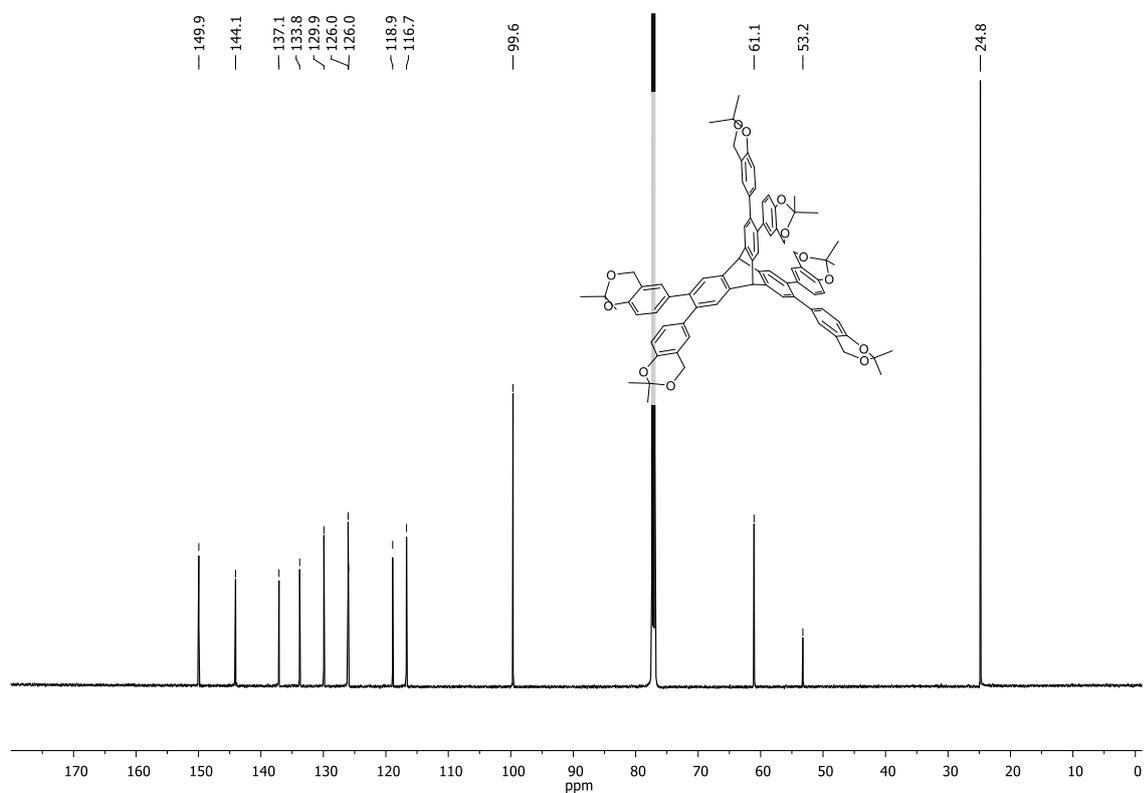
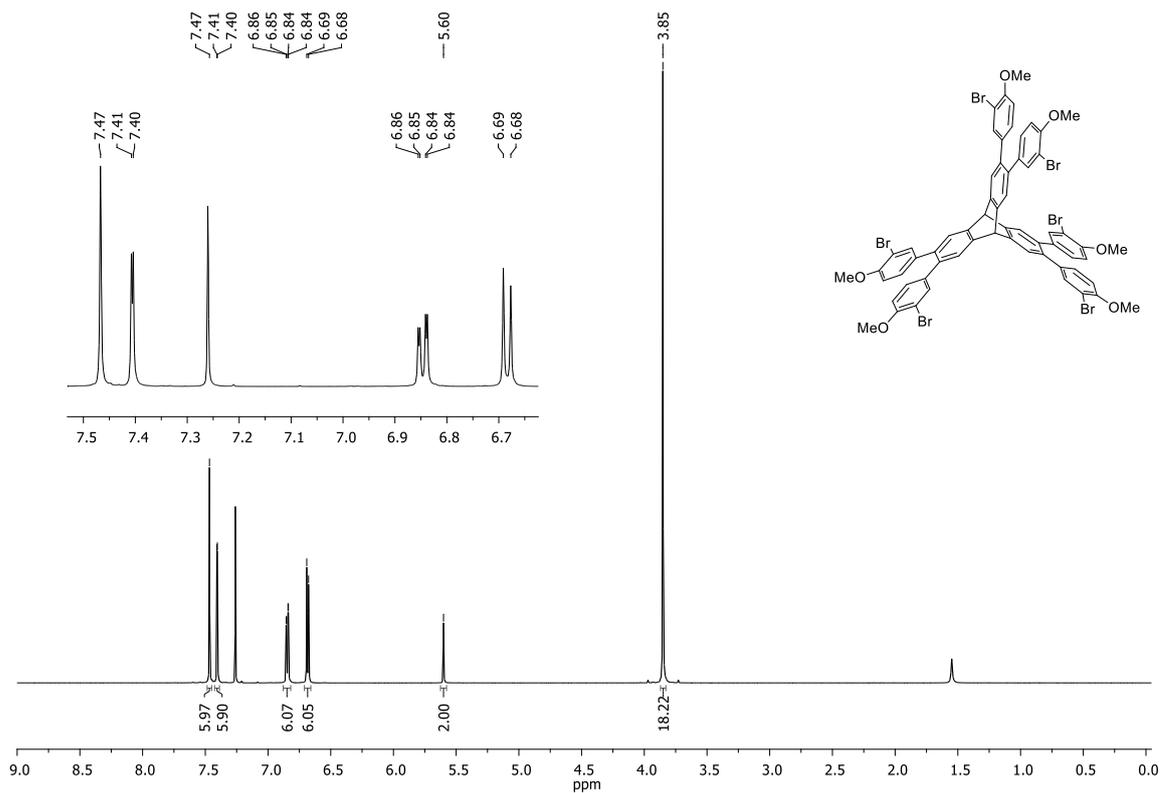
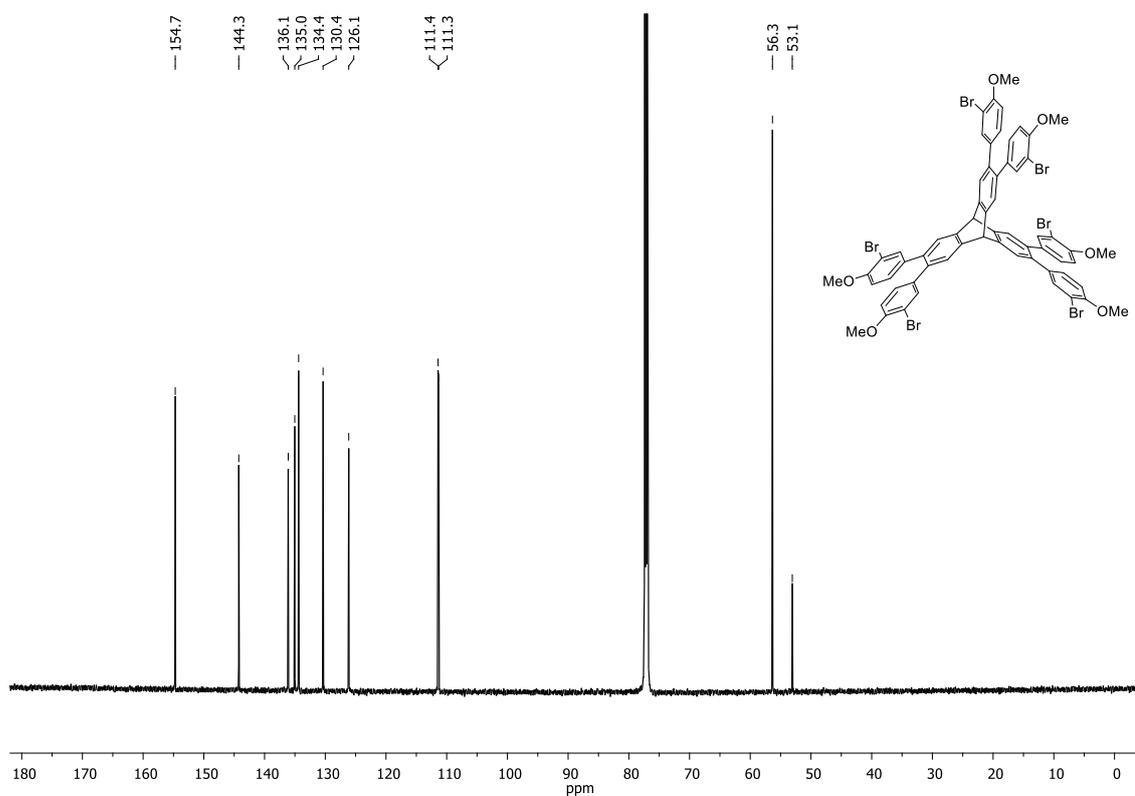


Abbildung 189:  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von Verbindung 171.

Abbildung 190: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 175.Abbildung 191: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 175.

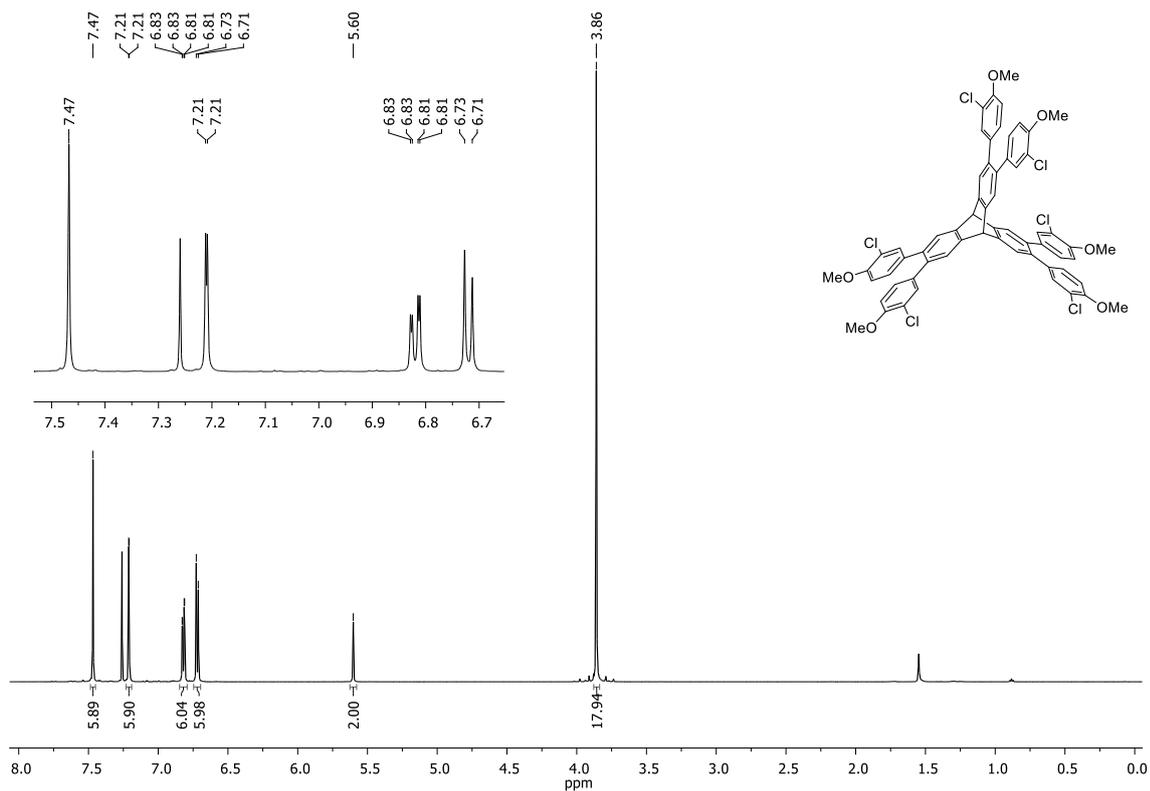


Abbildung 192: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 176.

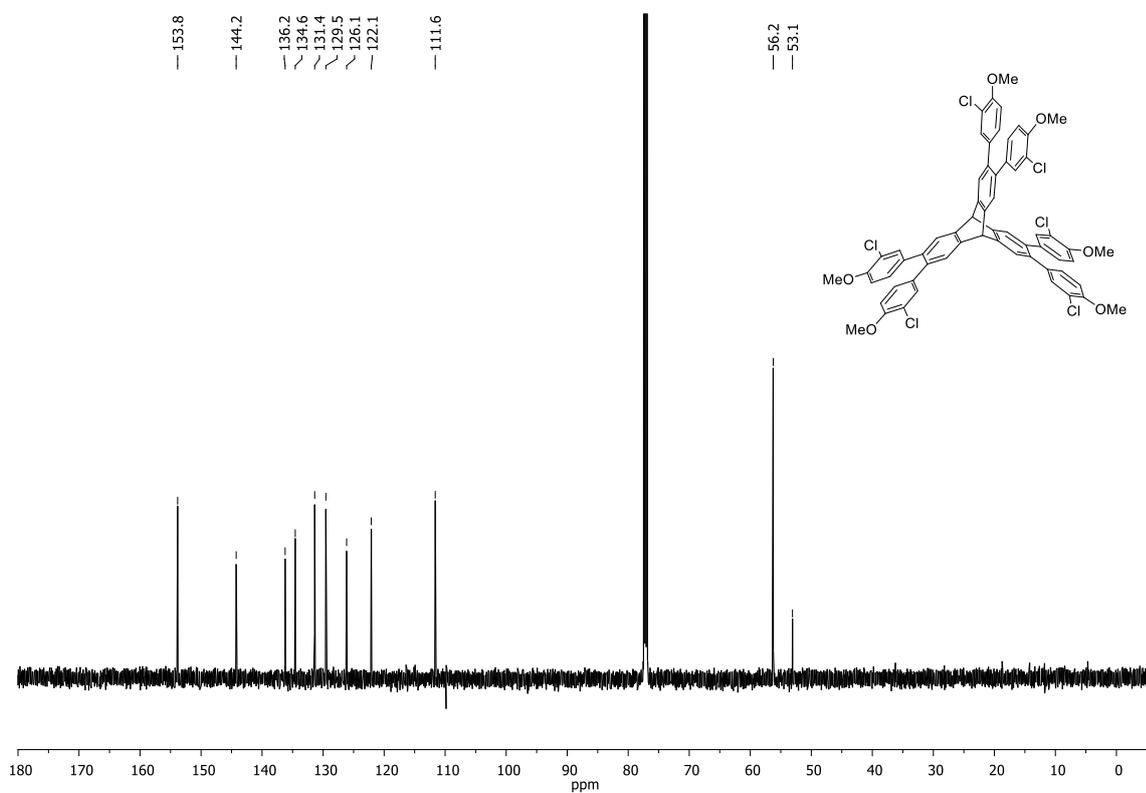


Abbildung 193: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 176.

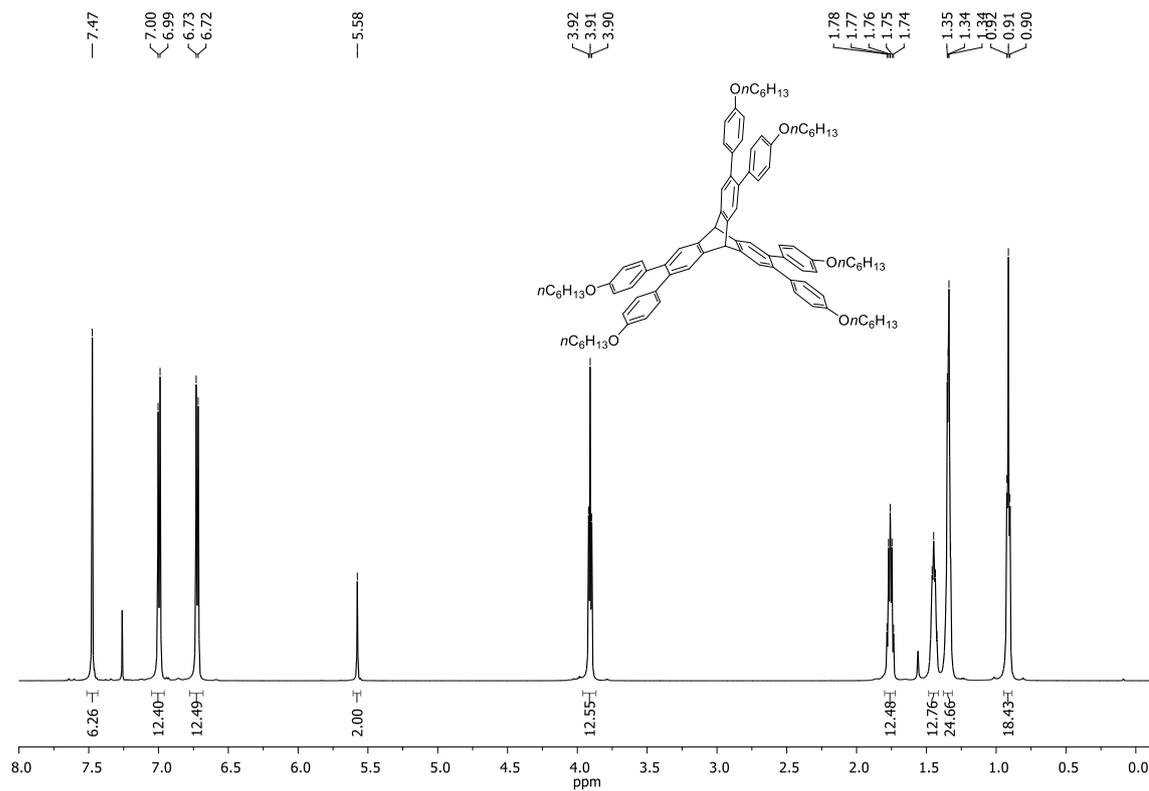


Abbildung 194:  $^1H$ -NMR-Spektrum (600 MHz,  $CDCl_3$ ) von Verbindung 182.

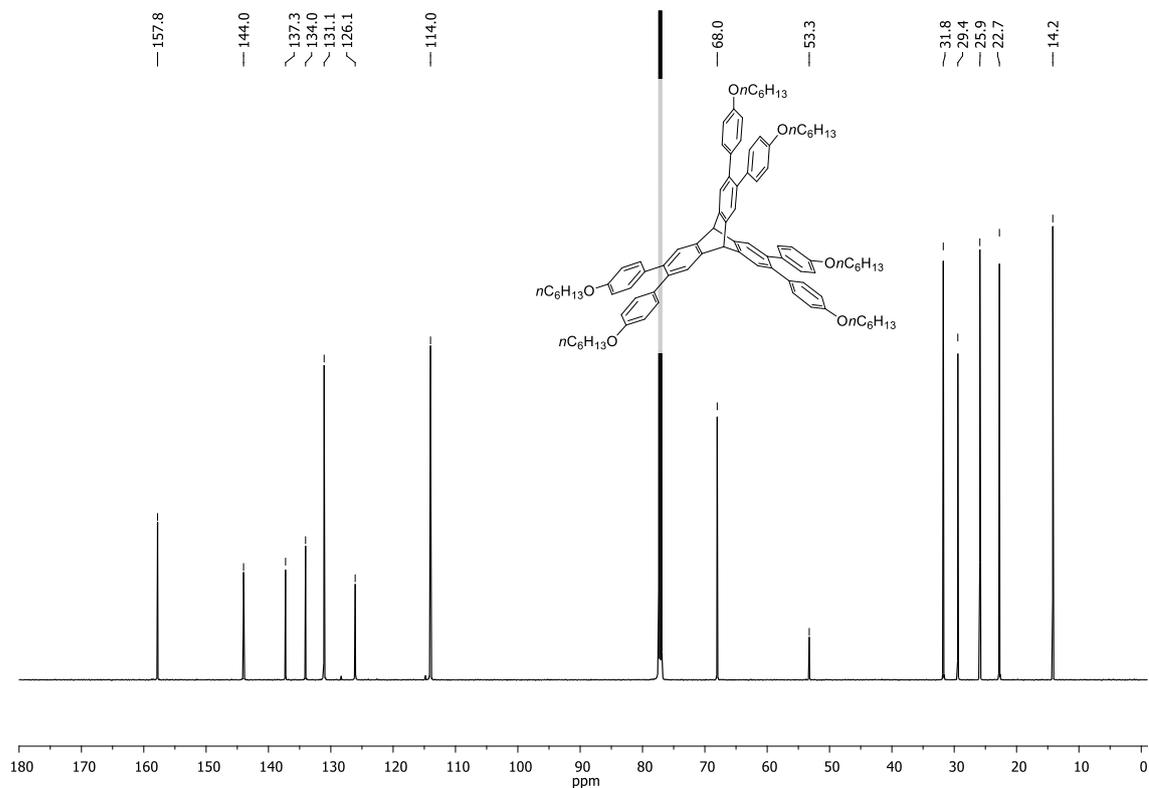


Abbildung 195:  $^{13}C$ -NMR-Spektrum (151 MHz,  $CDCl_3$ ) von Verbindung 182.

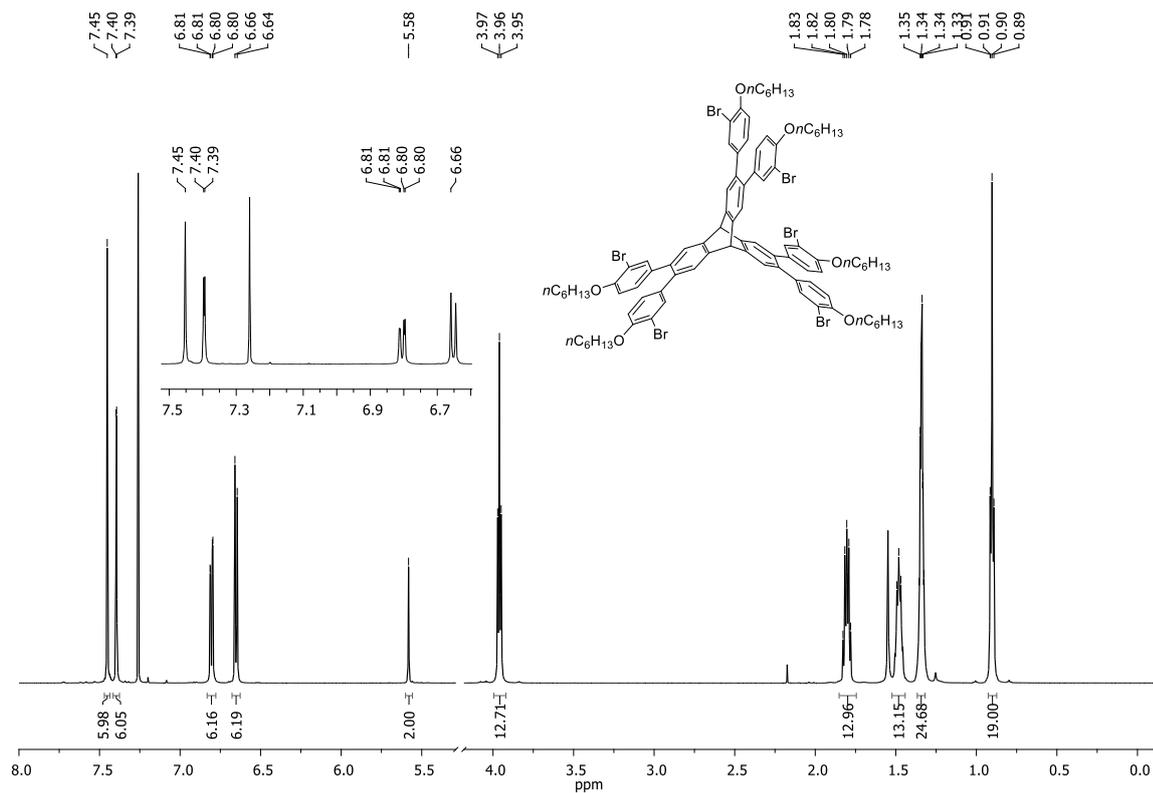


Abbildung 196: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung **183**.

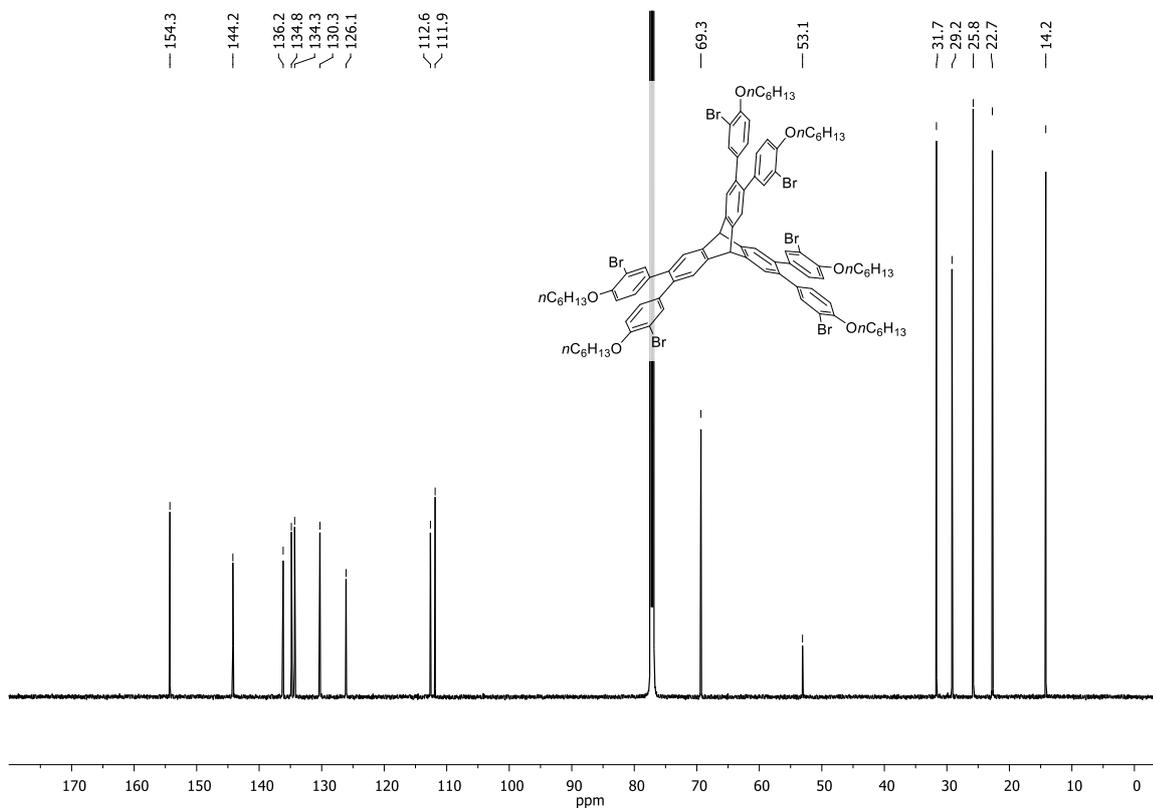
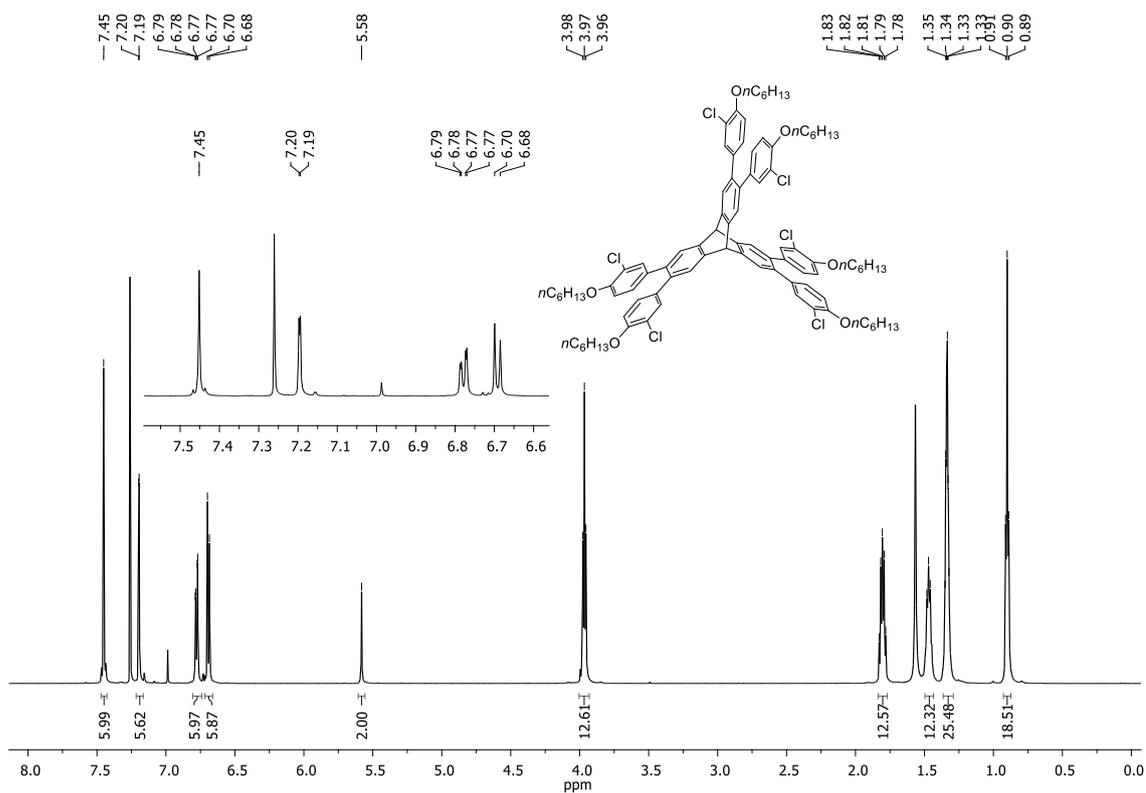
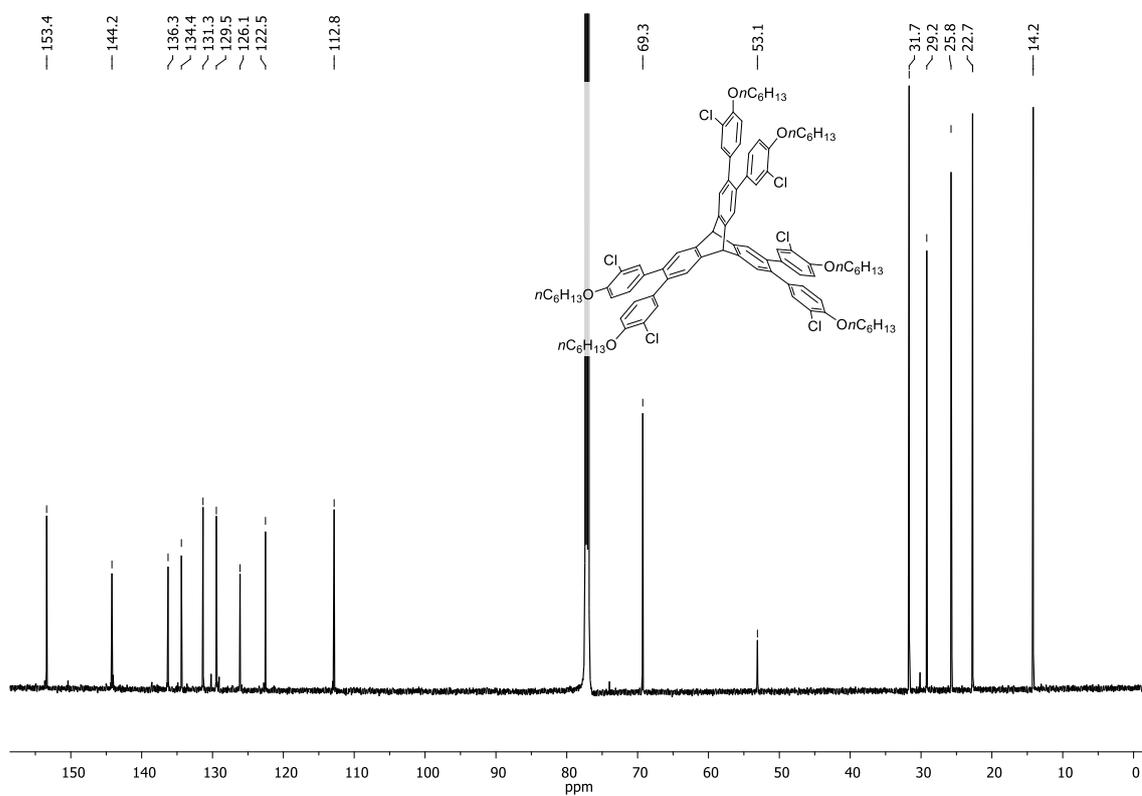


Abbildung 197: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung **183**.

Abbildung 198: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 184.Abbildung 199: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 184.

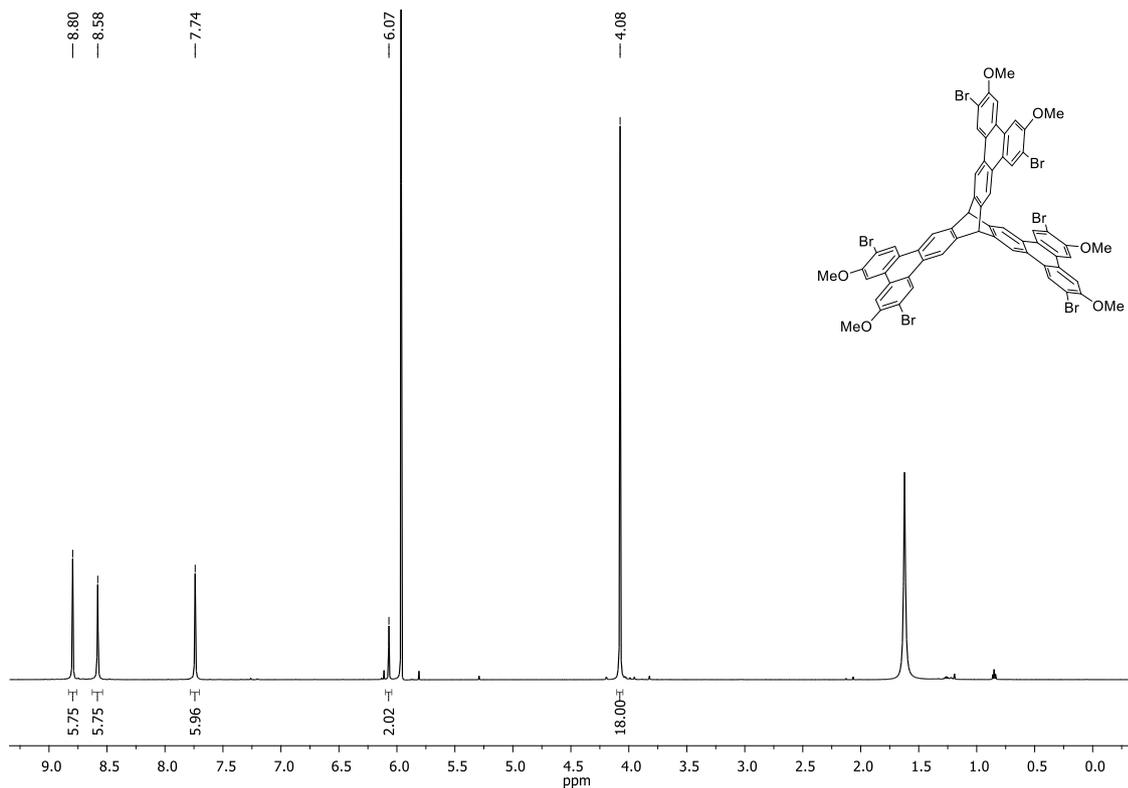


Abbildung 200: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) von Verbindung 177.

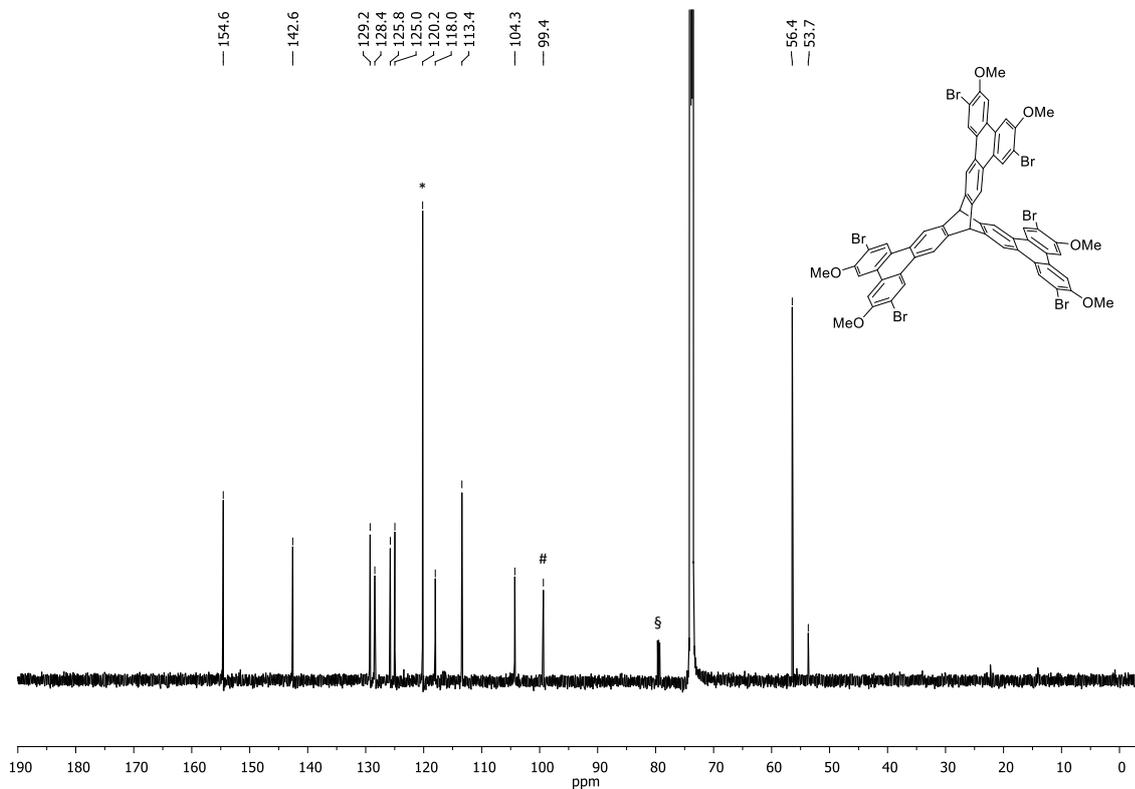


Abbildung 201: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (151 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) von Verbindung 177; \*: C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, #: CCl<sub>4</sub>, §: CHDCl<sub>2</sub> residues from solvent decomposition (C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>).

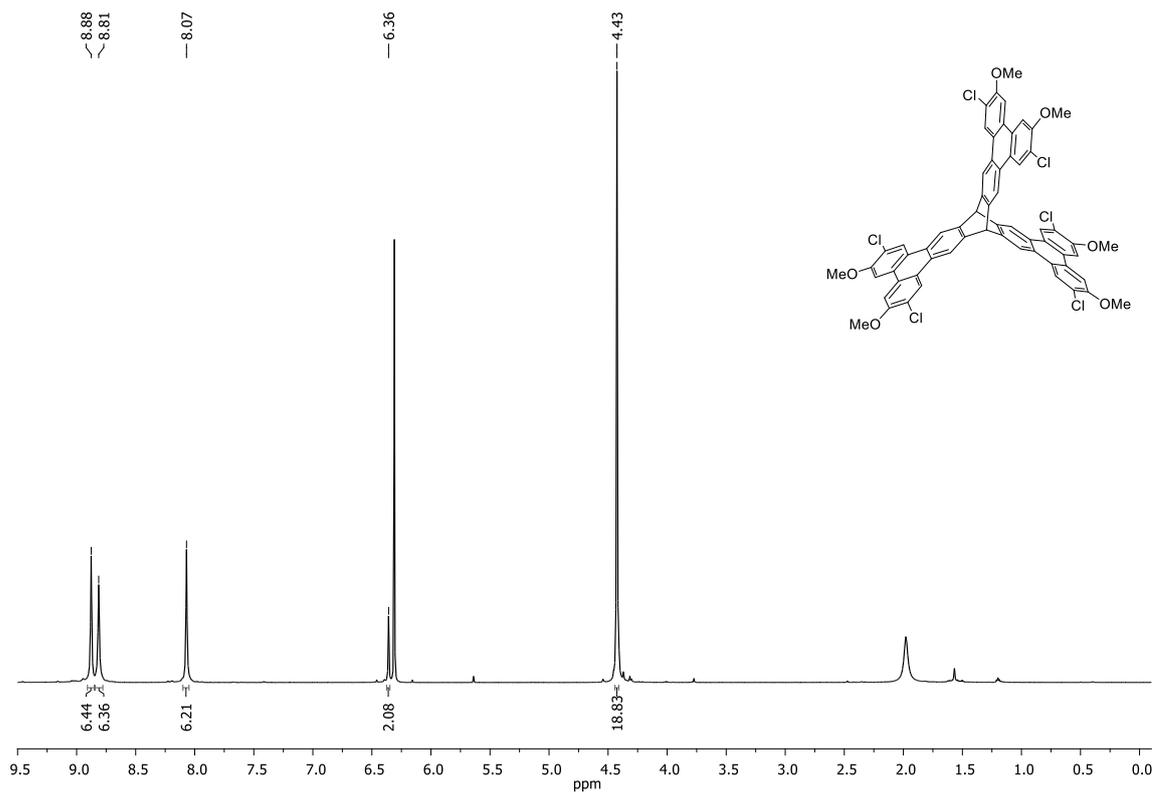


Abbildung 202: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 178.

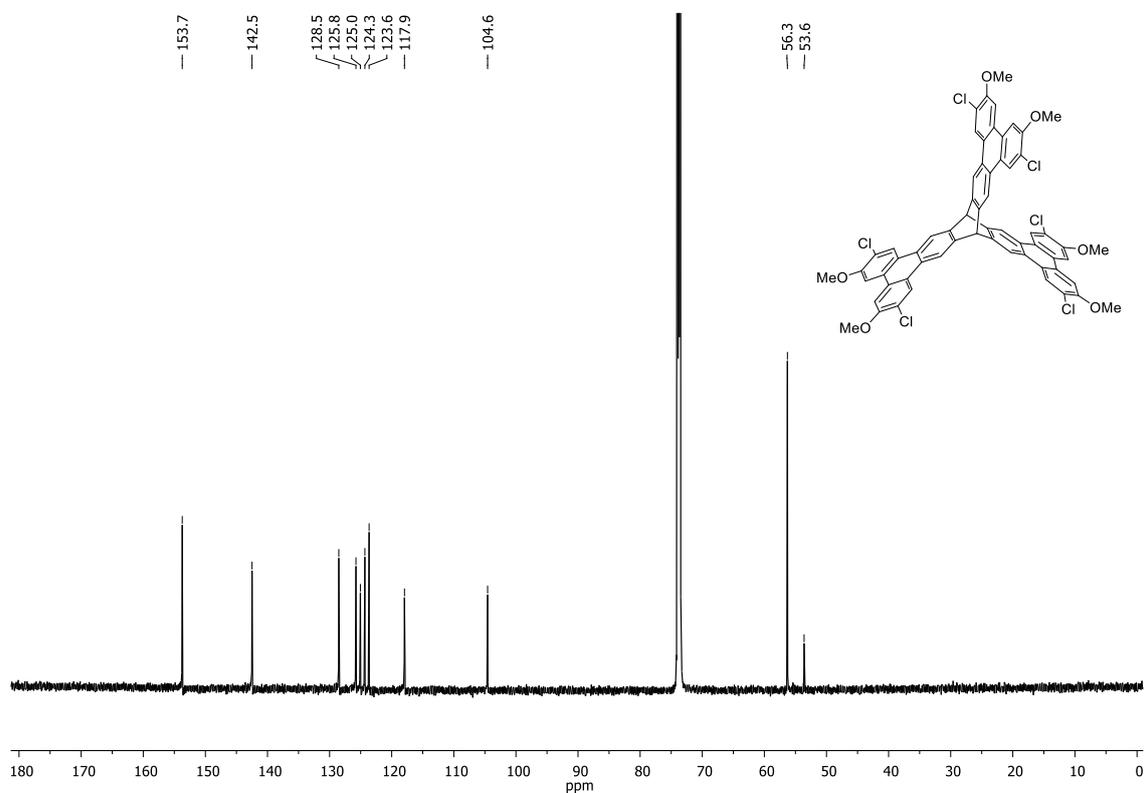


Abbildung 203: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 178.

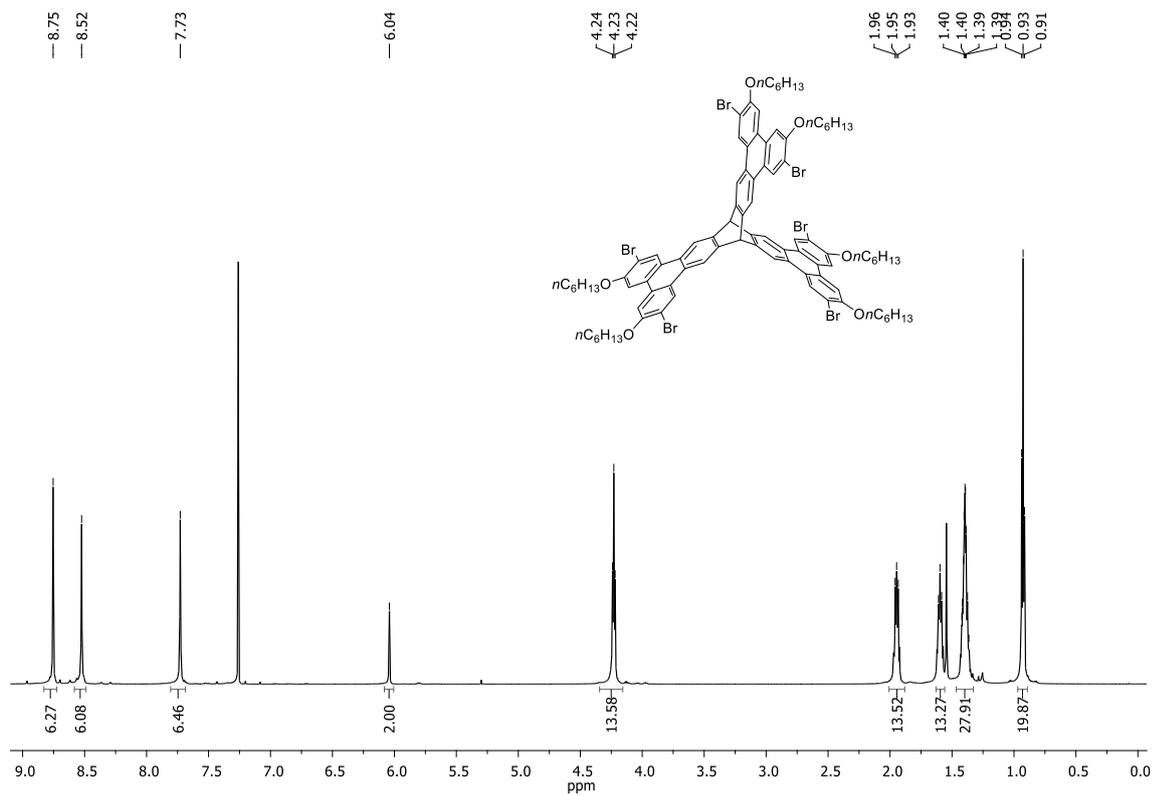


Abbildung 204: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 185.

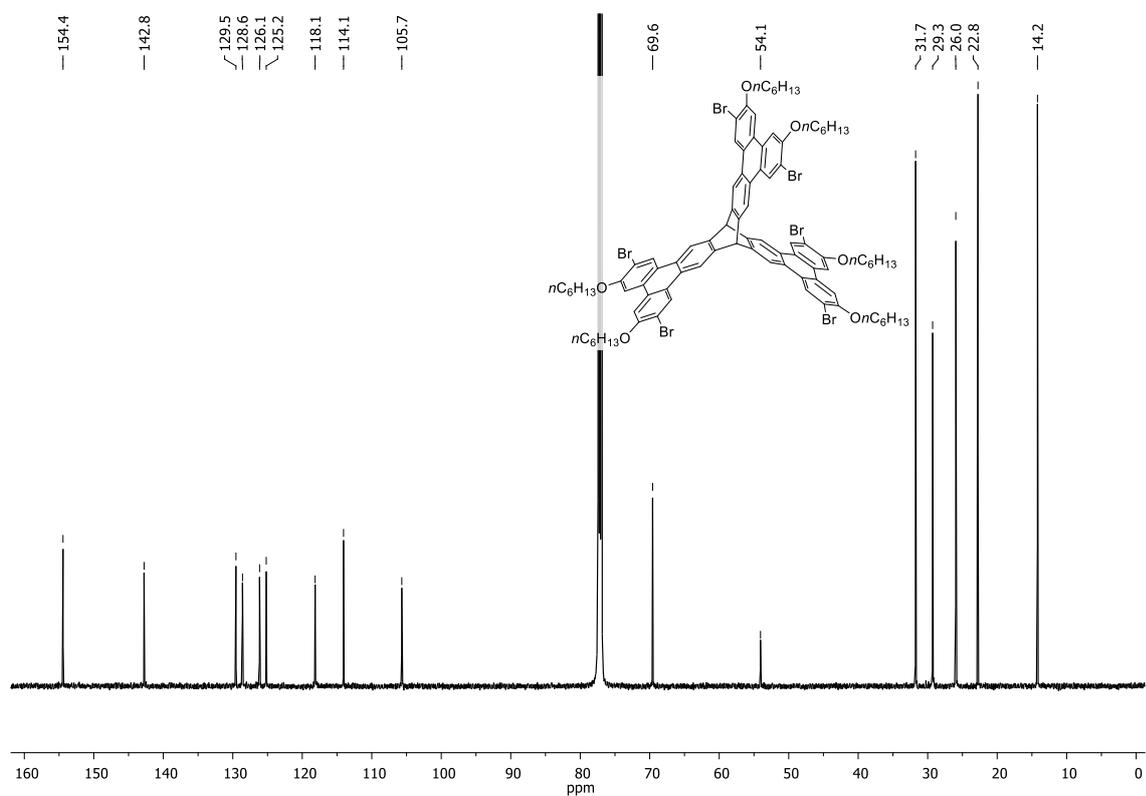
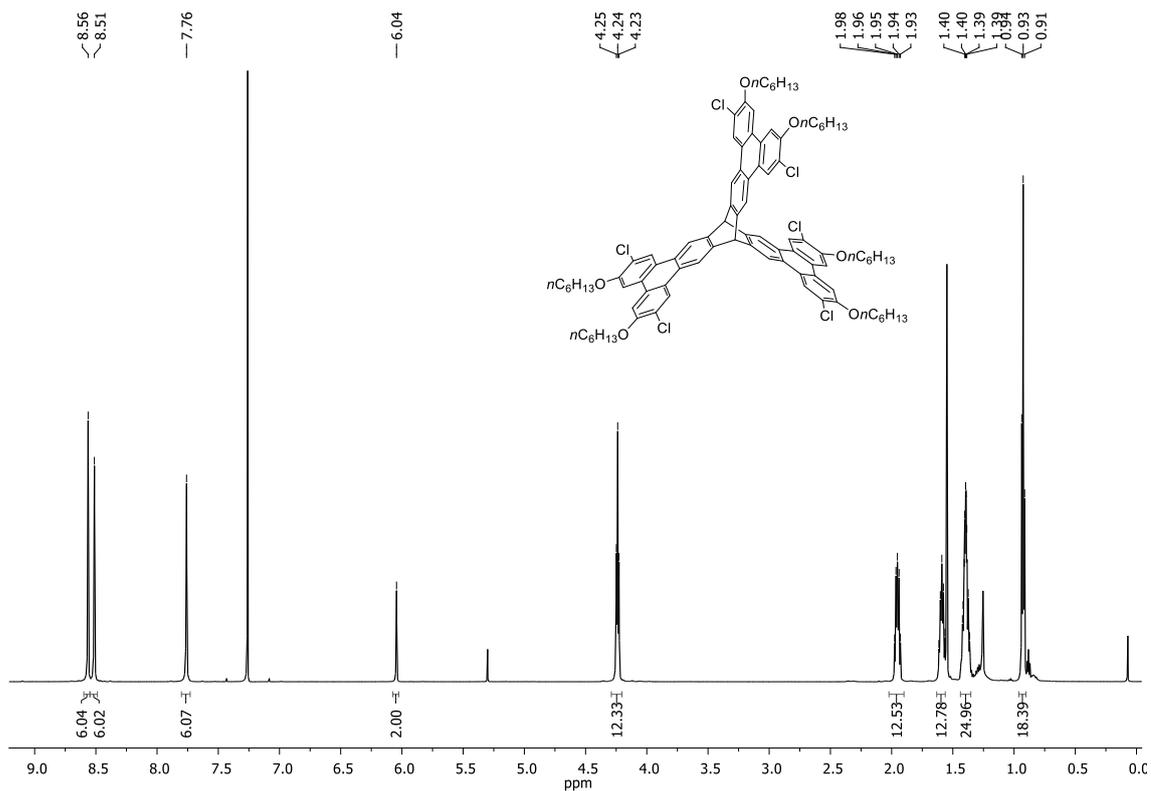
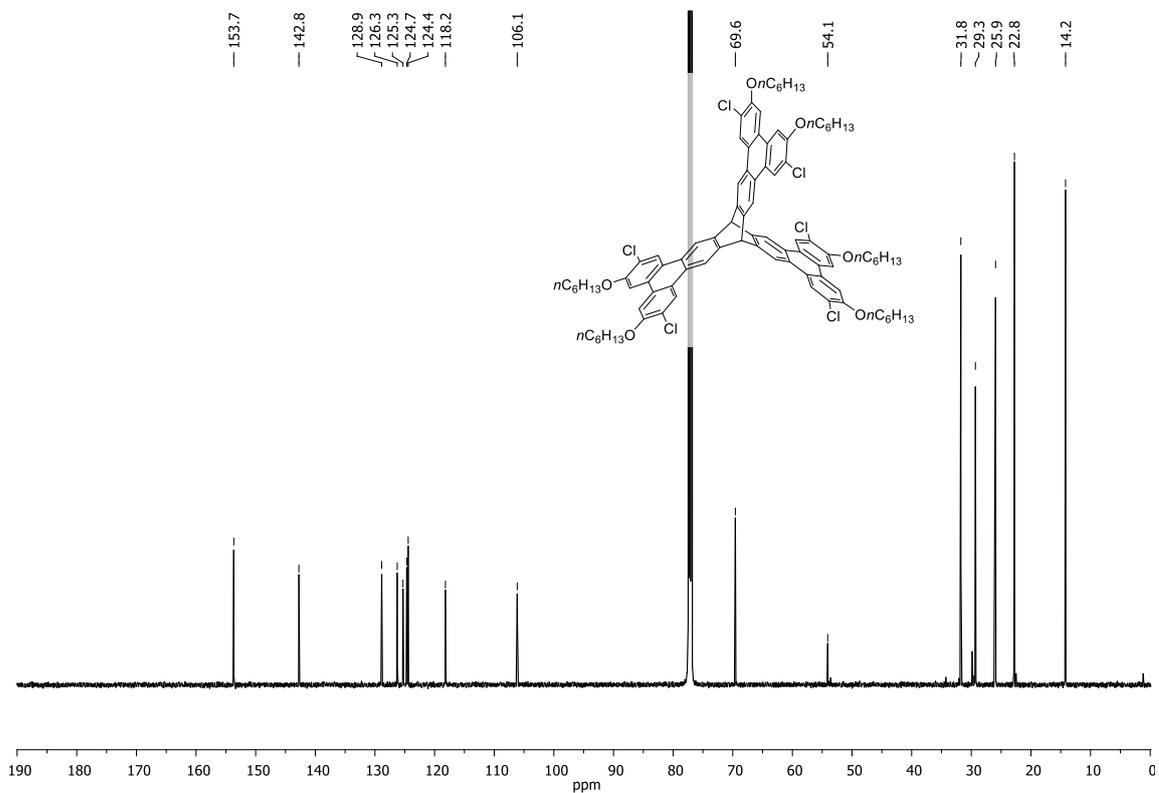


Abbildung 205: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 185.

Abbildung 206:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von Verbindung 186.Abbildung 207:  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von Verbindung 186.

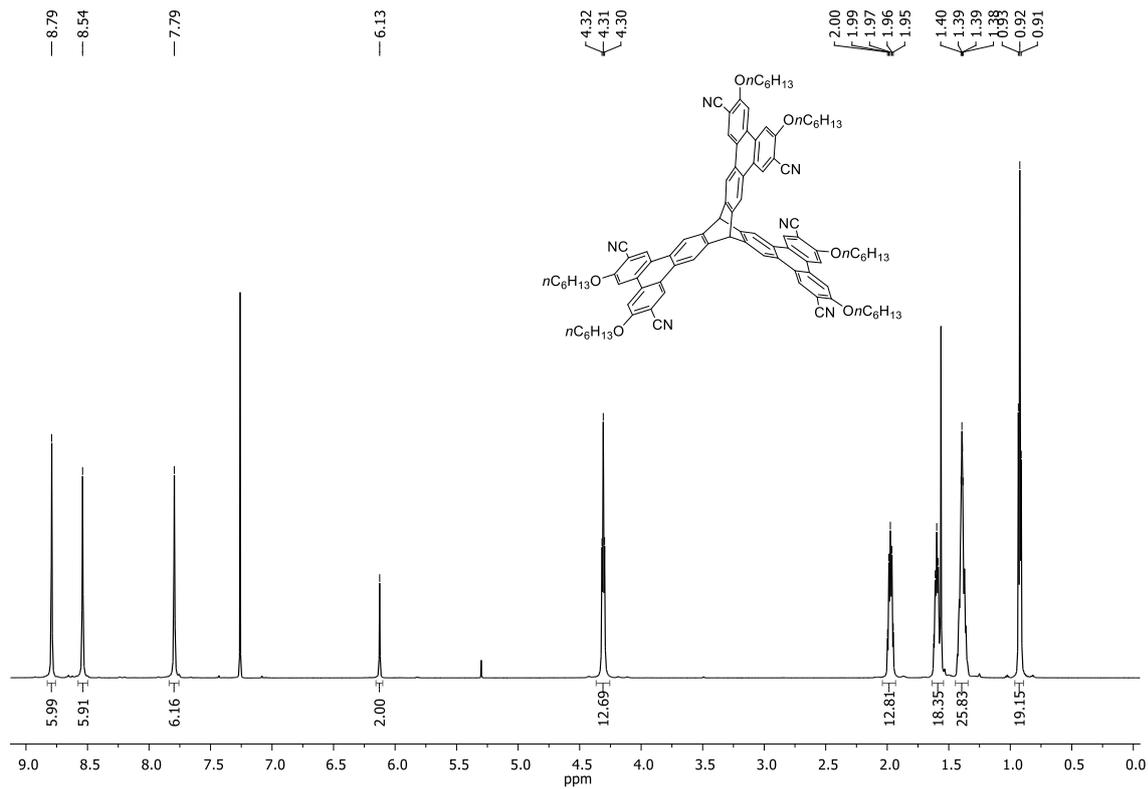


Abbildung 208: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 190.

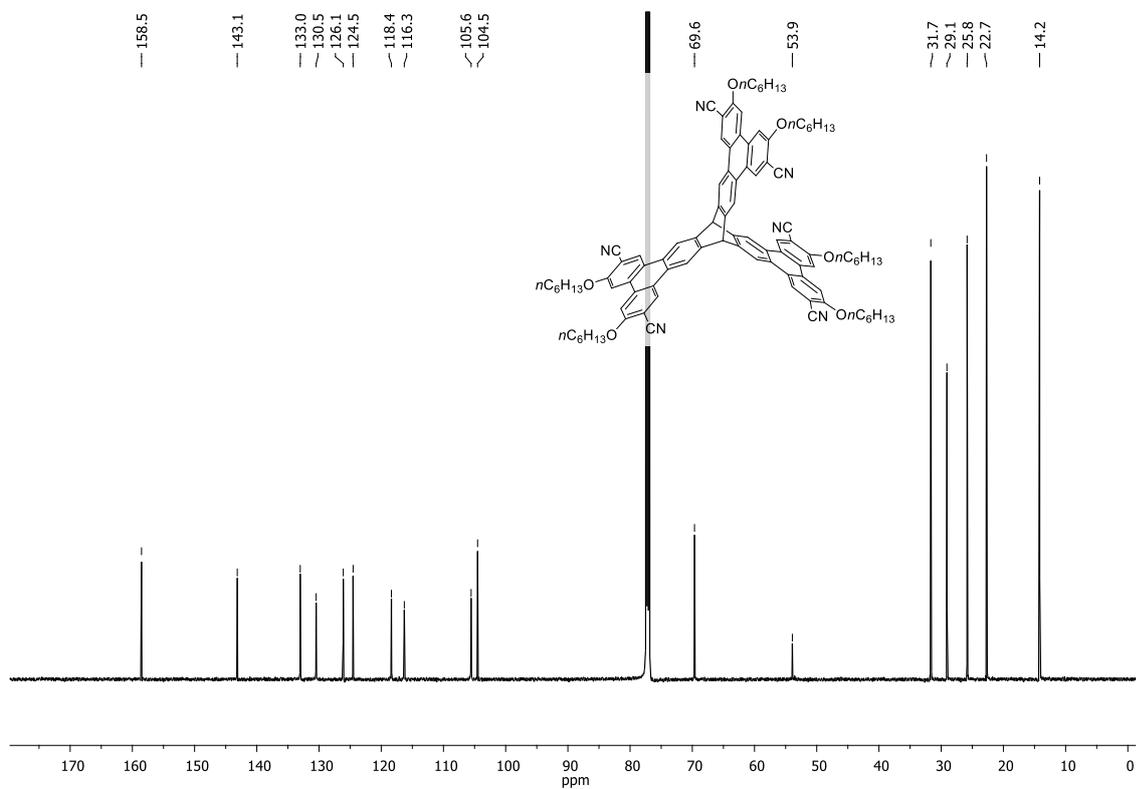
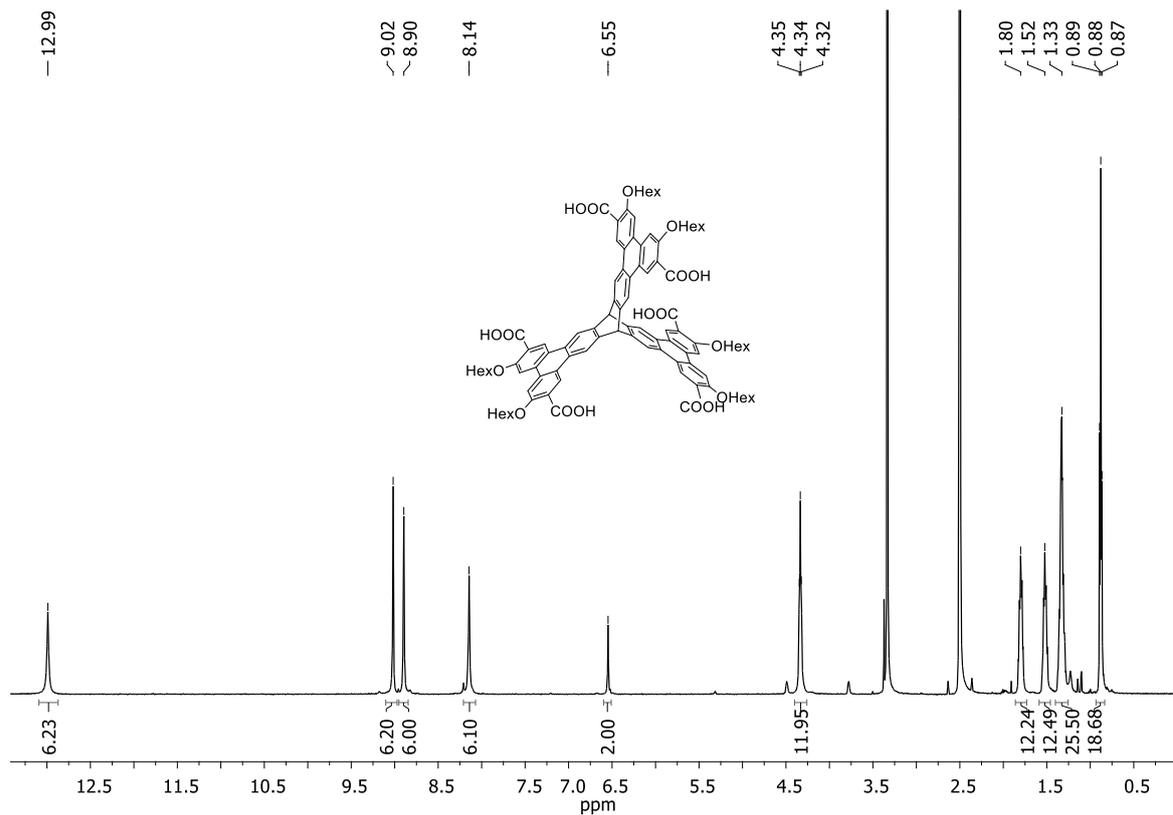
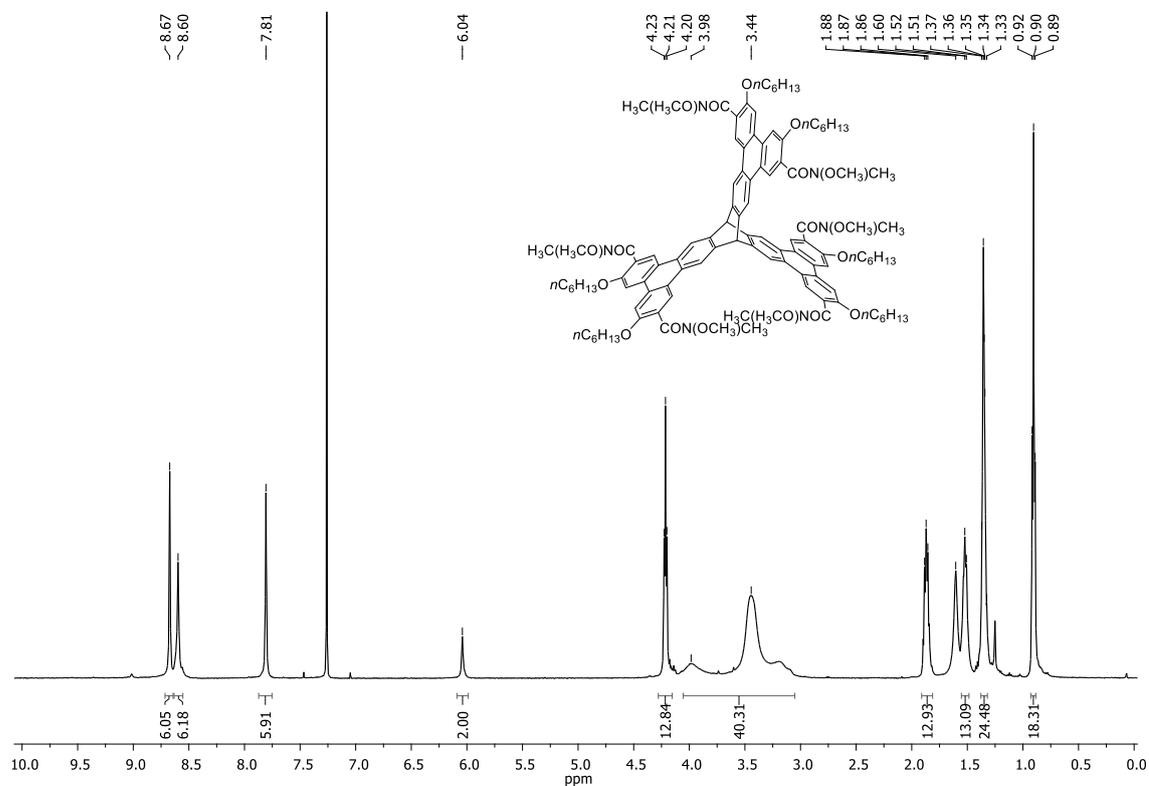


Abbildung 209: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 190.

Abbildung 210:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) von Verbindung 193.Abbildung 211:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von Verbindung 195.

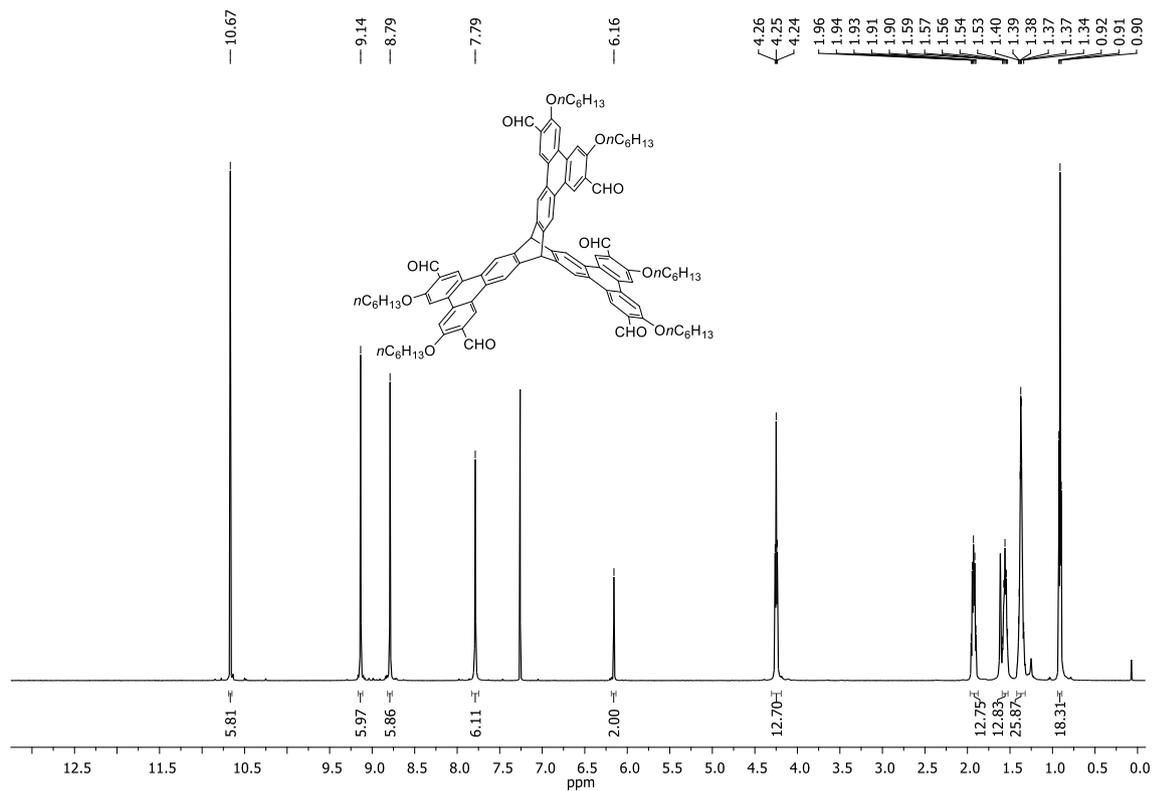


Abbildung 212: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 187.

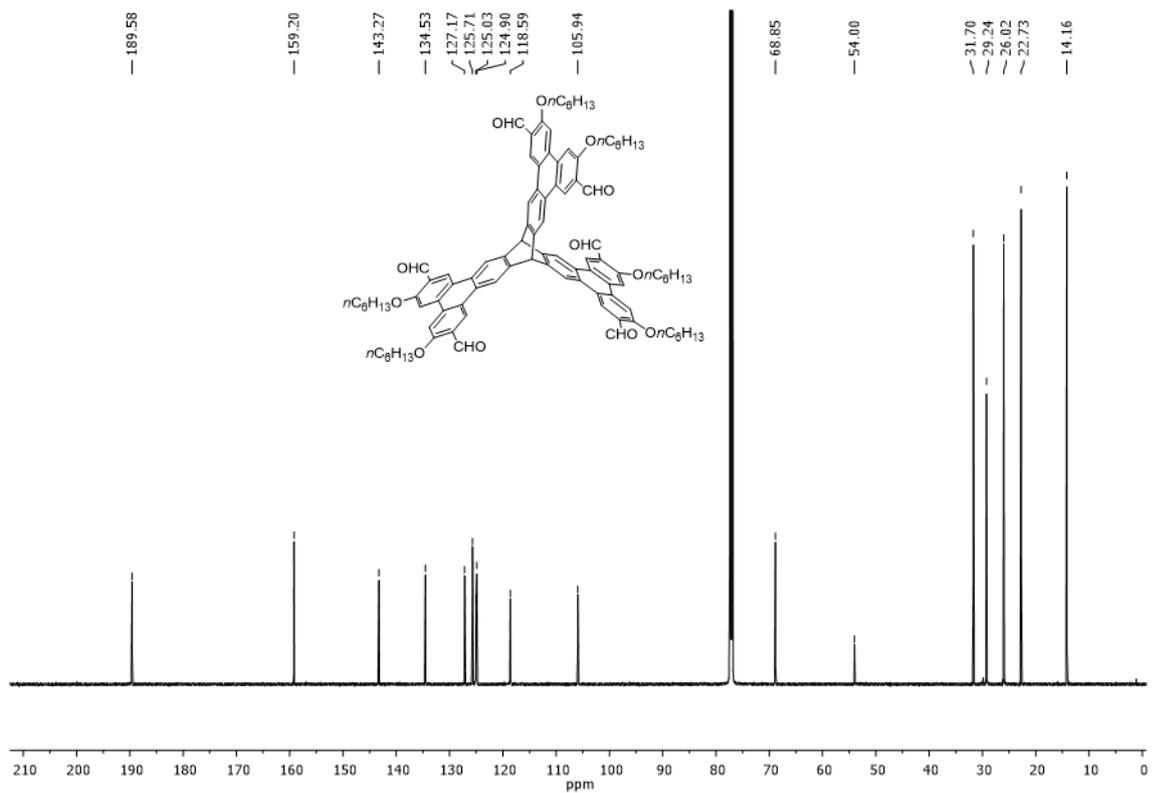


Abbildung 213: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von Verbindung 187.

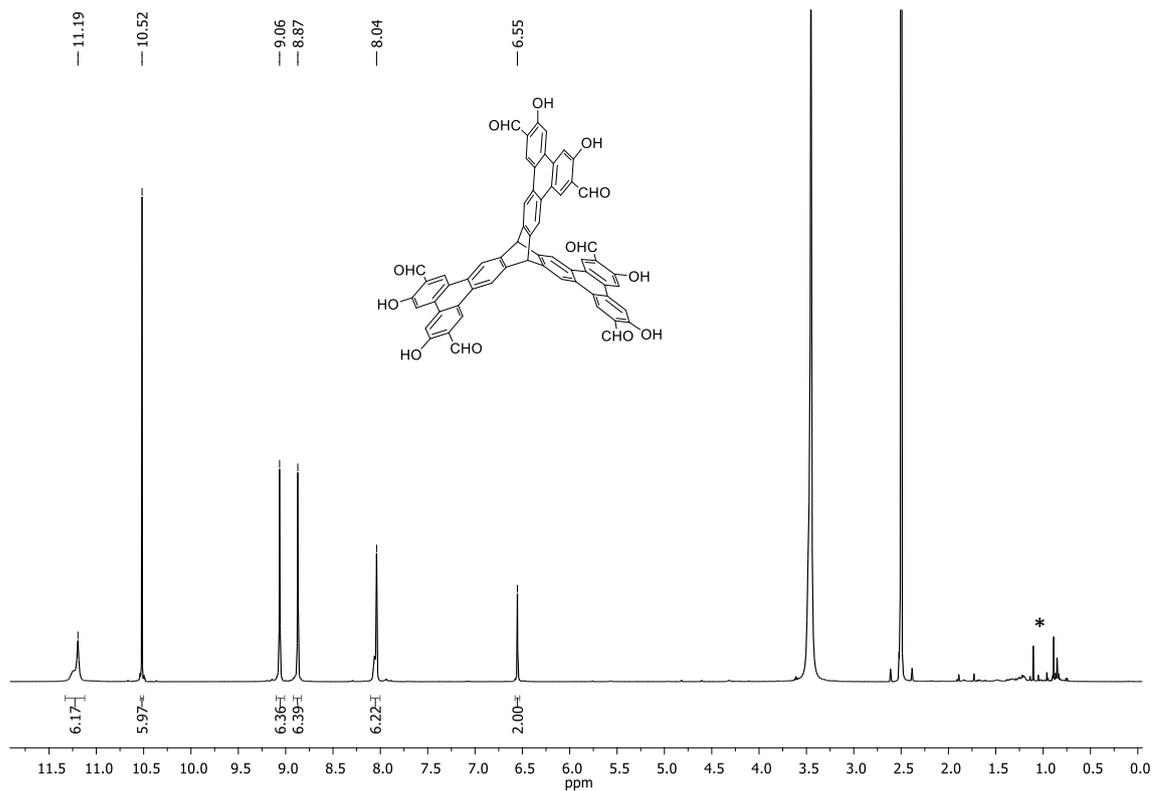


Abbildung 214:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (600 MHz, DMSO- $d_6$ ) von Verbindung **167**; the asterisk marks impurities.

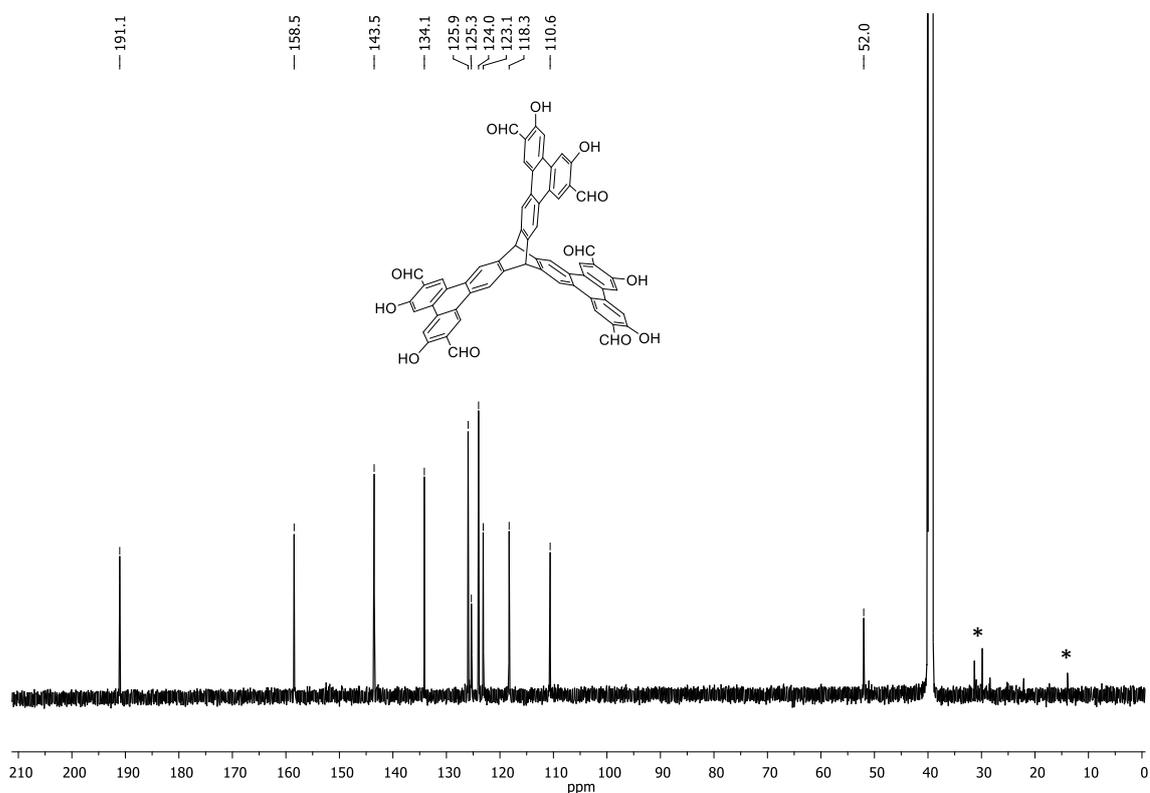


Abbildung 215:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (151 MHz, DMSO- $d_6$ ) von Verbindung **167**; the asterisks mark impurities.

## 2. IR-Spektren

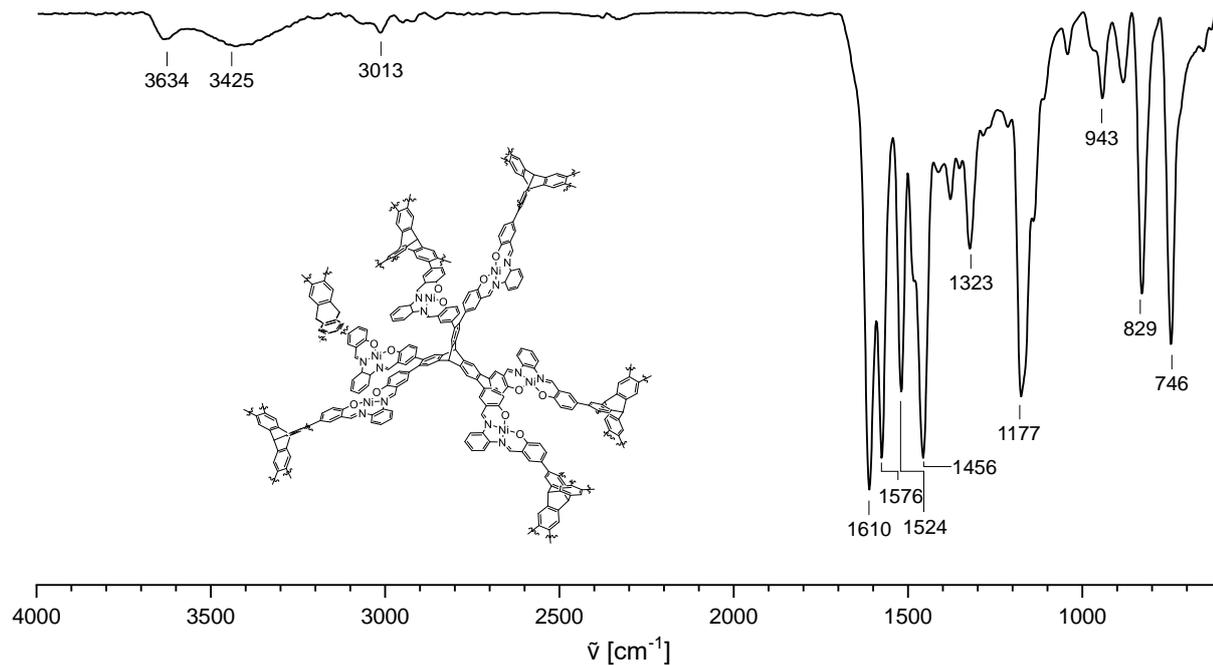


Abbildung 216: ATR-IR-Spektrum der MaSOF-Verbindung  $\text{Ni}_{100, \text{mod.1-87}}$ , gemessen nach modifizierter Aktivierung.

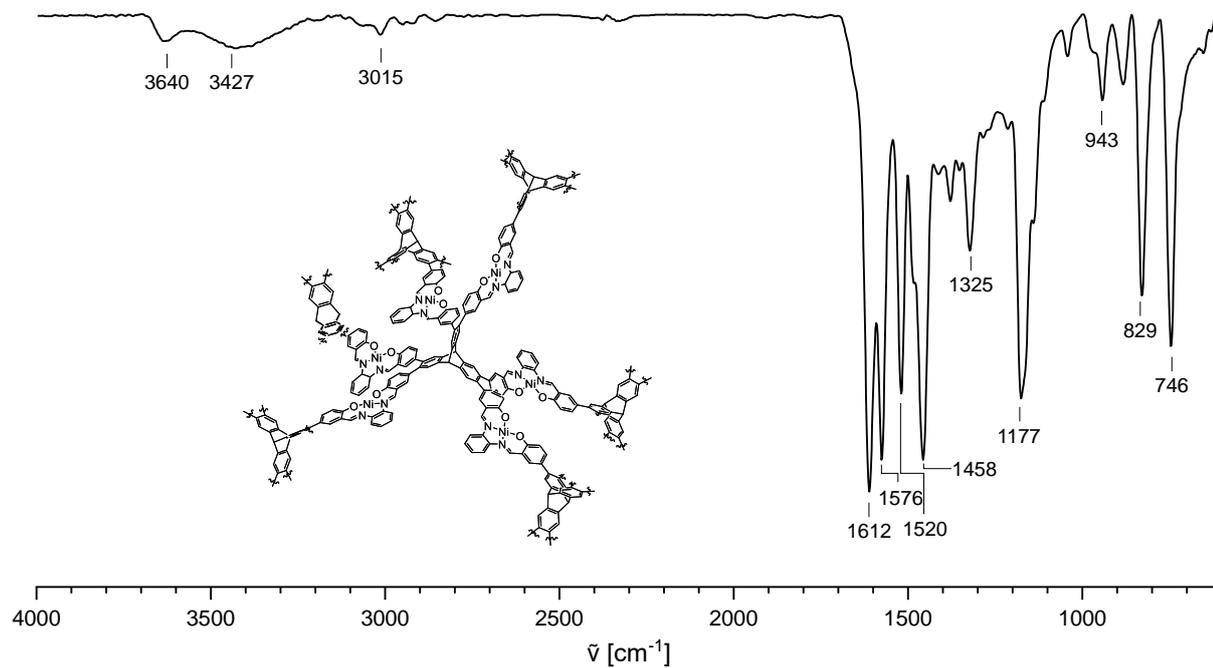
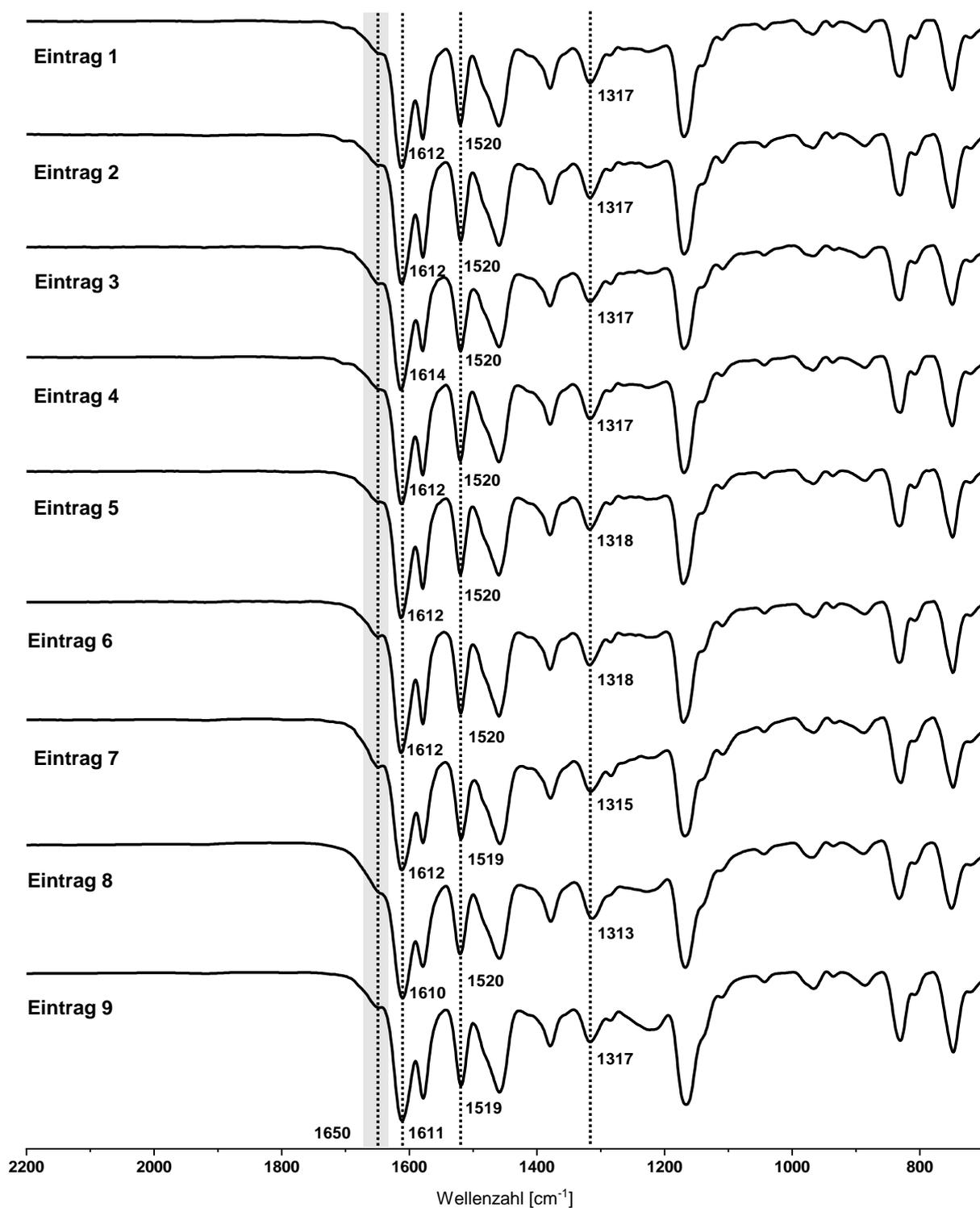


Abbildung 217: ATR-IR-Spektrum der MaSOF-Verbindung  $\text{Ni}_{100, \text{mod.2-87}}$ , gemessen nach modifizierter Aktivierung.



**Abbildung 218:** Vergleich der ATR-Infrarotspektren der in Kapitel I3.4.3, Tabelle 11 diskutierten Cu-MaSOF-Verbindungen. Die gepunkteten Linien liegen in Wellenzahlbereichen Cu-MaSOF-charakteristischer Banden bei  $\tilde{\nu} = 1610\text{-}1614\text{ cm}^{-1}$ ,  $1519\text{-}1520\text{ cm}^{-1}$  und  $1313\text{-}1318\text{ cm}^{-1}$ . Im Bereich von  $\tilde{\nu} = 1650\text{ cm}^{-1}$  erscheint die Schulter nicht vollständig umgesetzter Carbonylgruppen.

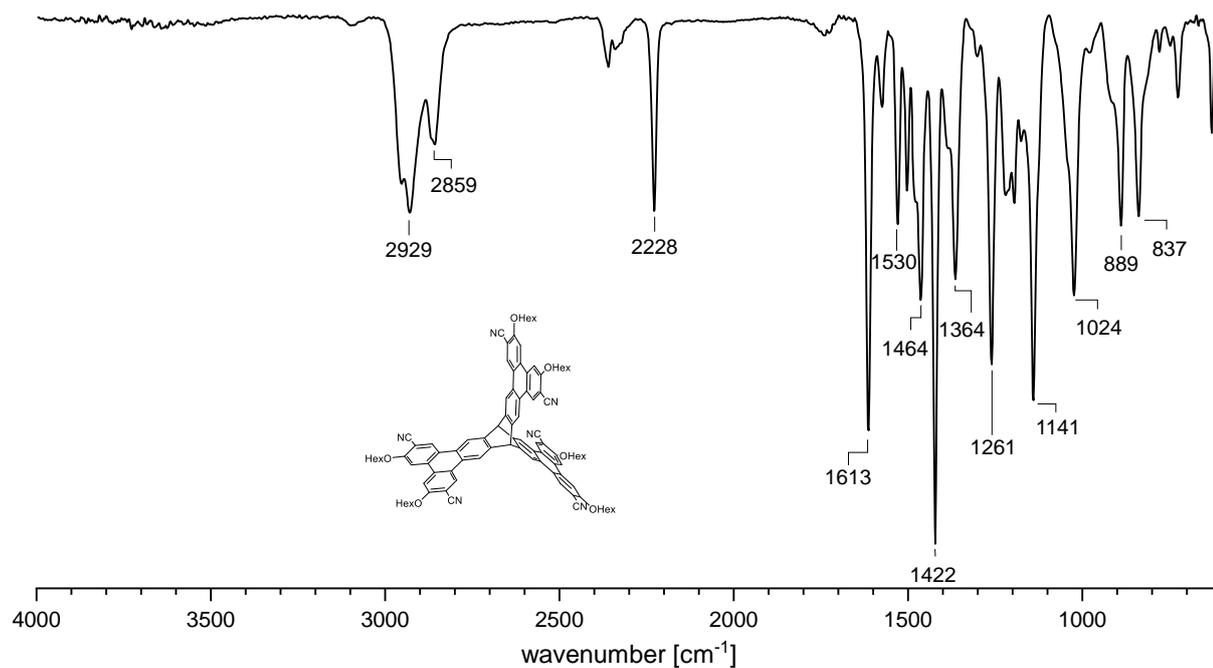


Abbildung 219: ATR-IR-Spektrum der hexyloxysubstituierten Hexacyanoverbindung **190**.

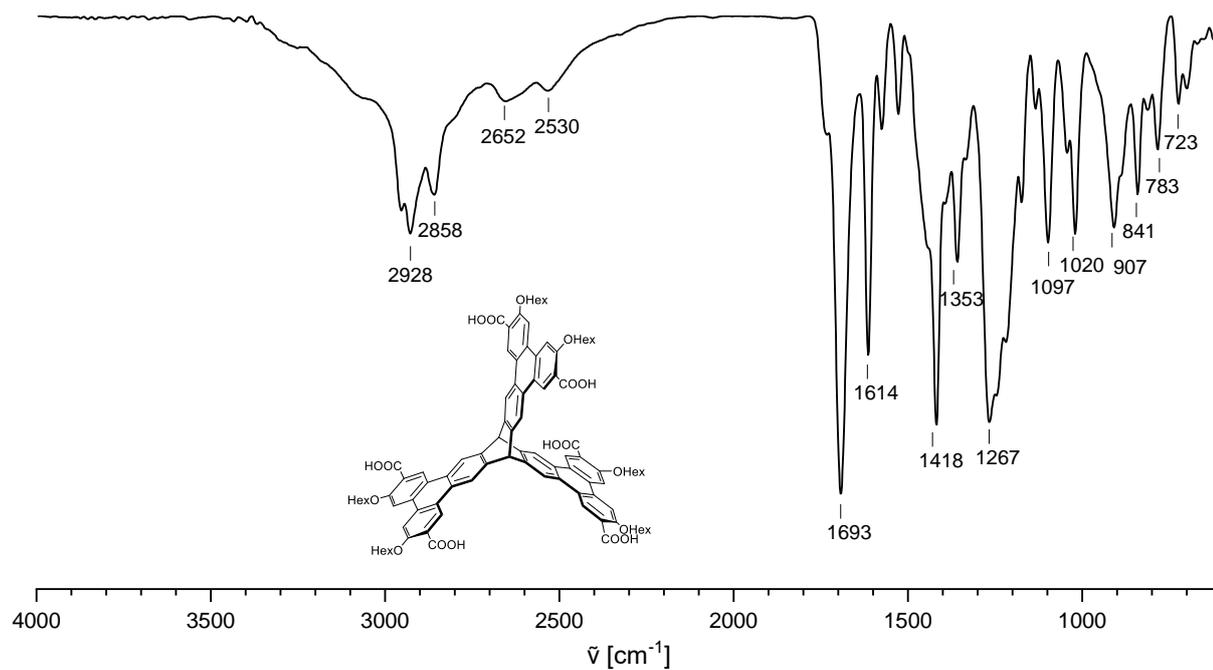


Abbildung 220: ATR-IR-Spektrum der hexyloxysubstituierten Hexacarboxylverbindung **193**.

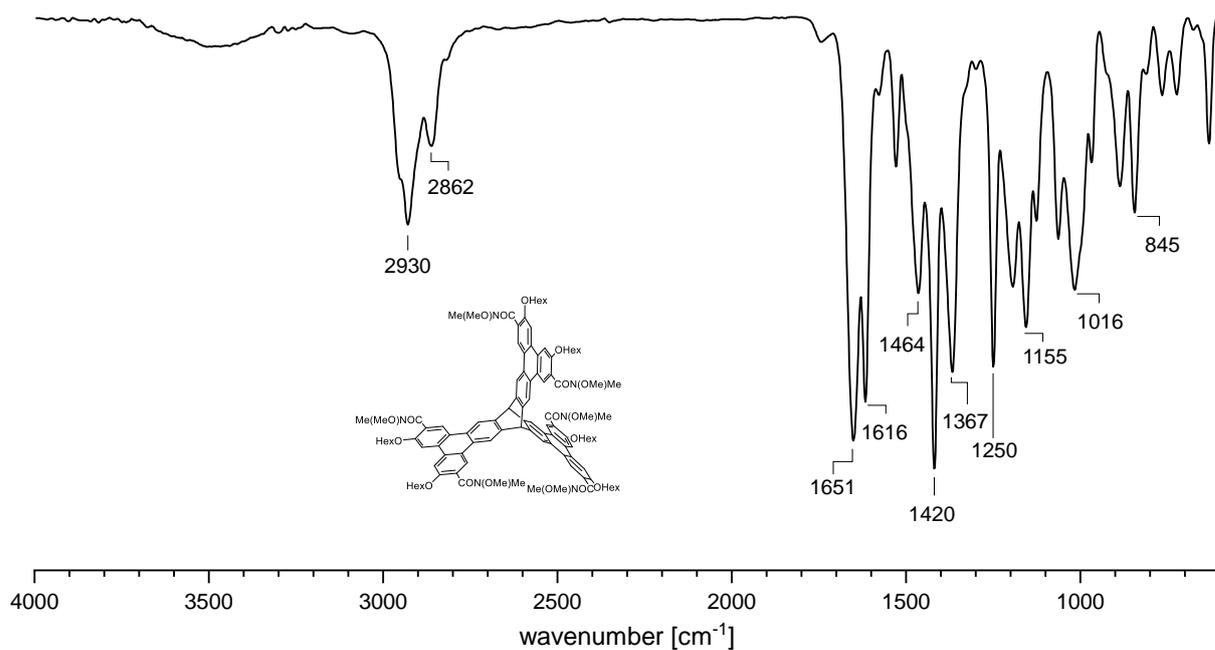


Abbildung 221: ATR-IR-Spektrum des sechsfachen Weinrebamids **195**.

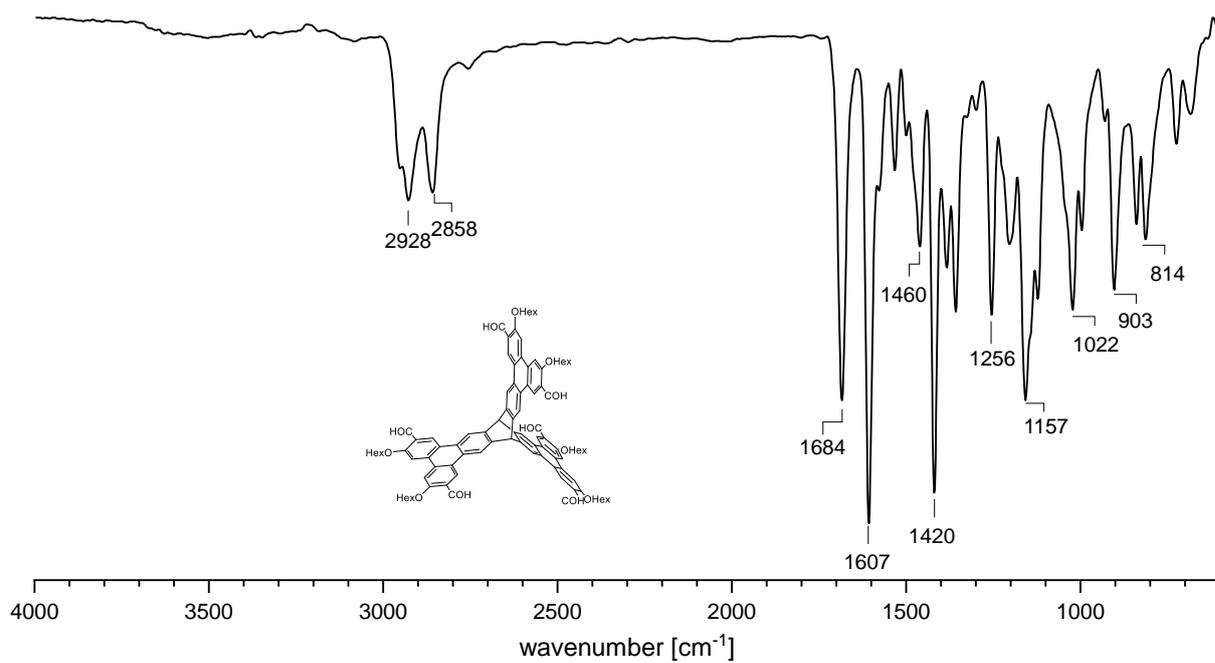


Abbildung 222: ATR-IR-Spektrum des sechsfachen hexyloxygeschützten Salicylaldehyds **187**.

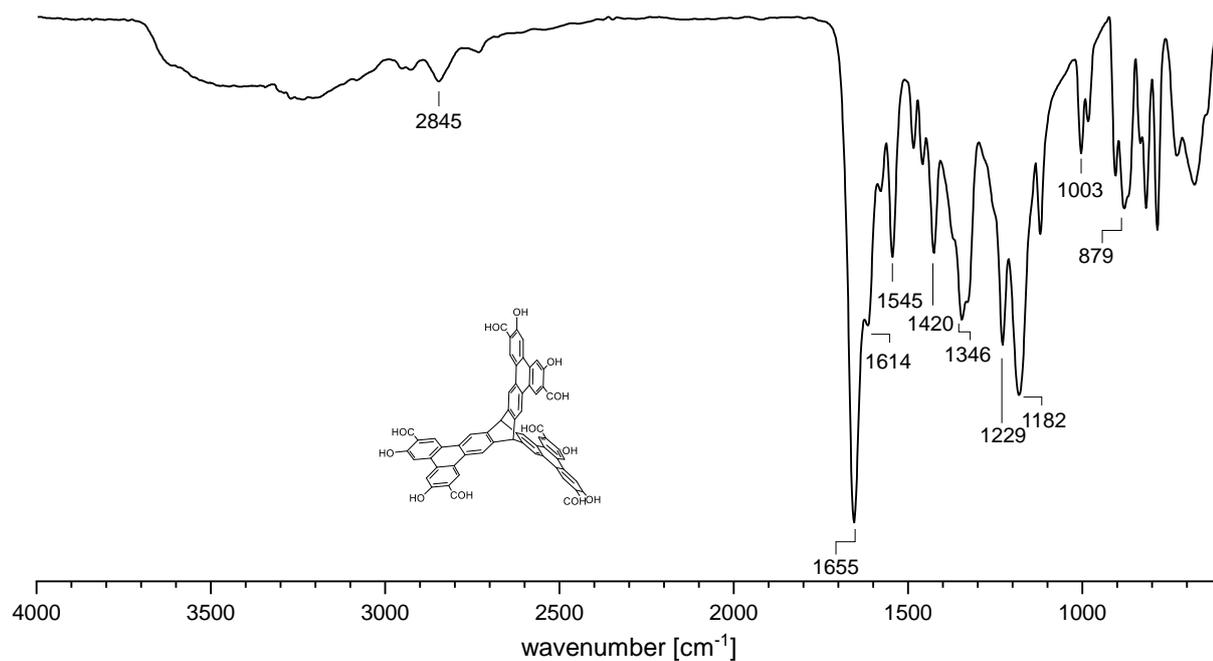


Abbildung 223: ATR-IR-Spektrum des sechsfachen rigiden Salicylaldehyds **167**.

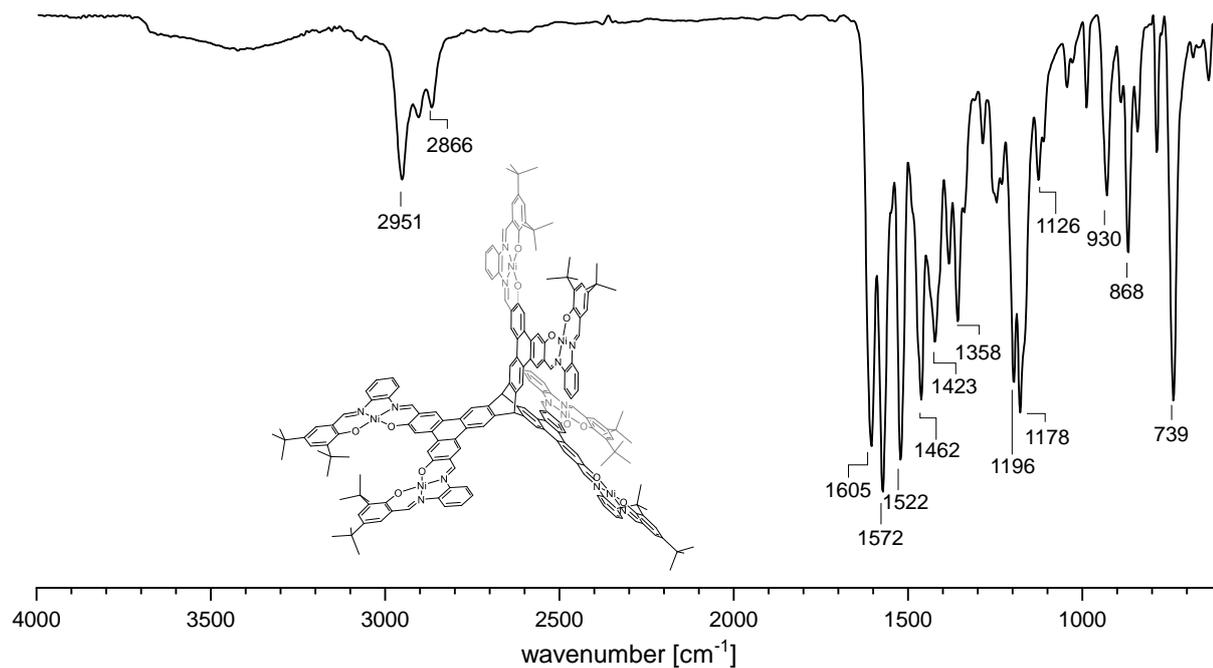


Abbildung 224: ATR-IR-Spektrum des rigiden hexanuklearen Ni-Salpens **Ni<sub>6</sub>-89**.

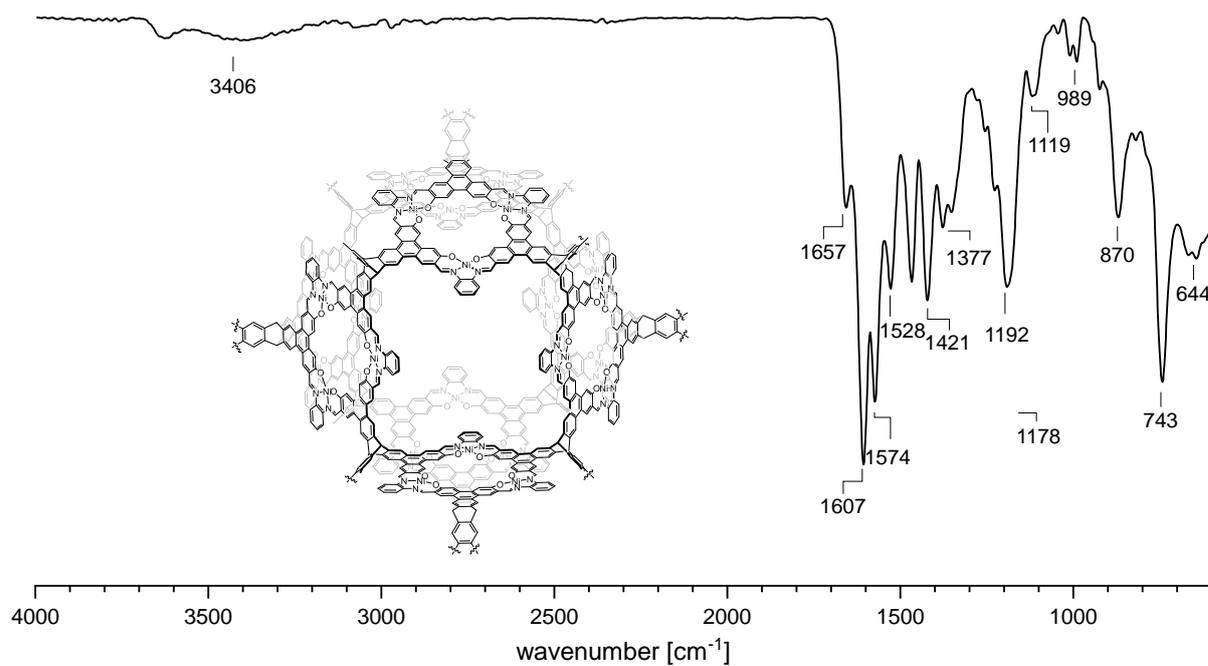


Abbildung 225: ATR-IR-Spektrum der Ni-MaSOF-Verbindung Ni-90.

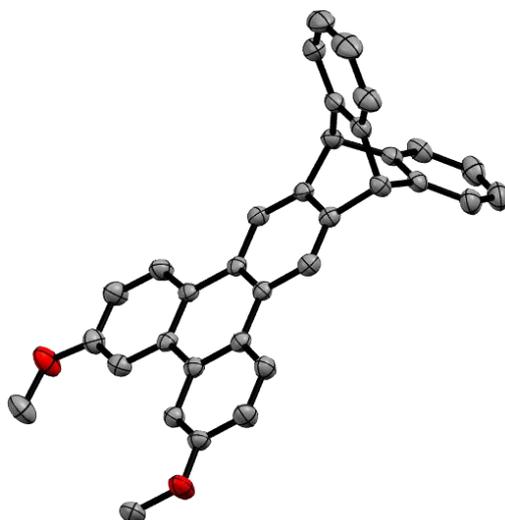
### 3. Kristallstrukturdaten

Der folgende Abschnitt beinhaltet die wichtigsten Kristalldaten und Angaben zu Strukturverfeinerungen der in dieser Arbeit aufgeführten Festkörperstrukturen. Sämtliche Lösungen der bereits publizierten Kristallstrukturen können in der Cambridge Structural Database (CSD) unter <https://www.ccdc.cam.ac.uk/> mithilfe der folgenden CCDC-Nummern aufgerufen werden:

**Tabelle 18:** CCDC-Nummern inkl. Referenzen der bereits publizierten Festkörperstrukturen.

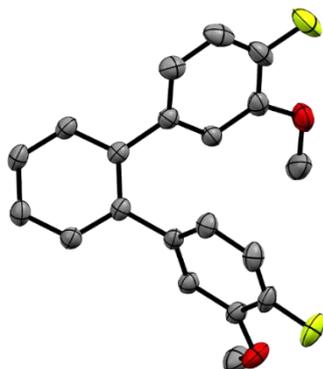
Verbindung	Referenz	CCDC-Nummer
<b>84a</b> ( <i>meta</i> -tBu-Hexaaryl)	[214]	1409998
<b>84b</b> ( <i>para</i> -tBu-Hexaaryl)	[214]	1409999
<b>84e</b> (Dodecamethoxy-TBT)	[214]	1410000
<b>160</b> (Salicylboronsäureester)	[392]	1838951
<b>Ni<sub>6</sub>-87</b>	[392]	1838948
<b>Pd<sub>6</sub>-87</b>	[392]	1838949
<b>Cu<sub>6</sub>-87</b>	[392]	1838950
<b>84d</b> ( <i>para</i> -OMeHexaaryl)	[250b]	1821673
<b>161</b> (methyl-Salicylaldehyd)	[250b]	1821674

Die Festkörperstrukturen der Verbindungen **110i,j** & **111i,j** wurden in Zusammenarbeit mit B. Sc. Karsten Hengefeld während seiner Bachelorarbeit erhalten.

**3,6-Dimethoxy-10,15-dihydro-10,15-[1,2]benzenodibenzo[a,c]tetracen (122):**

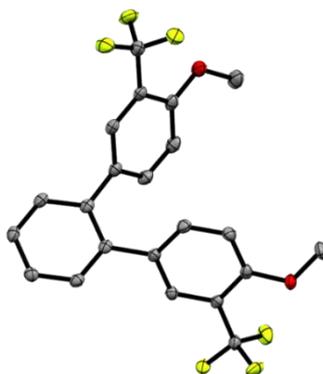
**Abbildung 226:** ORTEP-Darstellung von Verbindung **122** mit 50% Wahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide. Farben: Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot.

Verbindung	<b>122</b>
Summenformel	$C_{34}H_{24}O_2$
Molmasse	464.53
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Z	2
Gitterkonstanten	$a = 8.1815(7)$ Å $\alpha = 81.285(2)^\circ$ $b = 11.1743(9)$ Å $\beta = 84.777(2)^\circ$ $c = 13.7199(12)$ Å $\gamma = 73.010(2)^\circ$
Zellvolumen	1184.27(17) Å <sup>3</sup>
Dichte (berechnet)	1.303 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.080 mm <sup>-1</sup>
Kristallform	Planke
Kristallgröße	0.134 x 0.100 x 0.061 mm <sup>3</sup>
Kristallfarbe	farblos
Gemessener Theta-Bereich	1.503 bis 25.844 °
Indexgrenzen	-10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 16
Gemessene Reflexe	20111
Unabhängige Reflexe	4545 (R(int) = 0.0618)
Beobachtete Reflexe	2511 (I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max./min. Transmission	0.96 und 0.90
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten/Restraints/Parameter	4545 / 0 / 327
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.01
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.051, wR2 = 0.115
Max./min. Restelektronendichte	0.17 und -0.24 eÅ <sup>-3</sup>

**4,4''-Difluor-3,3''-dimethoxy-1,1':2',1''-terphenyl (110c):**

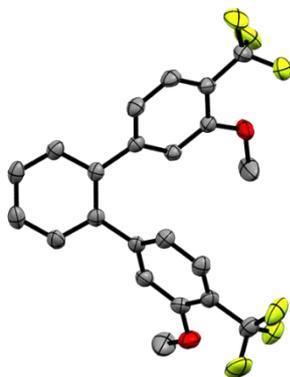
**Abbildung 227:** ORTEP-Darstellung von Terphenyl **110c** mit 50% Wahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide. Farben: Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot; Fluor: hellgrün.

Verbindung	<b>110c</b>
Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> F <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Molmasse	326.33
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Z	2
Gitterkonstanten	$a = 6.7963(4)$ Å $\alpha = 70.5028(17)^\circ$ $b = 10.5051(6)$ Å $\beta = 83.2447(19)^\circ$ $c = 12.3575(7)$ Å $\gamma = 72.4145(17)^\circ$
Zellvolumen	792.68(8) Å <sup>3</sup>
Dichte (berechnet)	1.37 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.10 mm <sup>-1</sup>
Kristallform	Plättchen
Kristallgröße	0.229 x 0.132 x 0.037 mm <sup>3</sup>
Kristallfarbe	farblos
Gemessener Theta-Bereich	1.7 bis 27.9 °
Indexgrenzen	-8 ≤ h ≤ 8, -13 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 16
Gemessene Reflexe	27051
Unabhängige Reflexe	3780 (R(int) = 0.0591)
Beobachtete Reflexe	2411 (I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max./min. Transmission	0.96 und 0.91
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten/Restraints/Parameter	3780 / 0 / 219
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.05
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.050, wR2 = 0.102
Max./min. Restelektronendichte	0.22 und -0.24 eÅ <sup>-3</sup>

**4,4''-Dimethoxy-3,3''-bis(trifluormethyl)-1,1':2',1''-terphenyl (110d)**

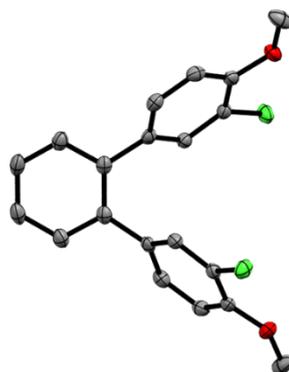
**Abbildung 228:** ORTEP-Darstellung von Terphenyl **110d** mit 50% Wahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide. Farben: Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot; Fluor: hellgrün.

Verbindung	<b>110d</b>	
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> F <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	
Molmasse	426.35	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	1.54178 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Z	4	
Gitterkonstanten	$a = 8.6513(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 26.8975(7) \text{ \AA}$	$\beta = 93.663(3)^\circ$
	$c = 8.3825(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	1946.61(11) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.46 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	1.15 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Ziegelförmig	
Kristallgröße	0.030 x 0.021 x 0.019 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	farblos	
Gemessener Theta-Bereich	5.1 bis 68.3 °	
Indexgrenzen	-9 ≤ h ≤ 10, -25 ≤ k ≤ 31, -8 ≤ l ≤ 10	
Gemessene Reflexe	13972	
Unabhängige Reflexe	3440 (R(int) = 0.0208)	
Beobachtete Reflexe	3015 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max./min. Transmission	1.76 und 0.69	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	3440 / 0 / 273	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.04	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.028, wR2 = 0.066	
Max./min. Restelektronendichte	0.22 und -0.22 eÅ <sup>-3</sup>	

**3,3''-Dimethoxy-4,4''-bis(trifluormethyl)-1,1':2',1''-terphenyl (110e)**

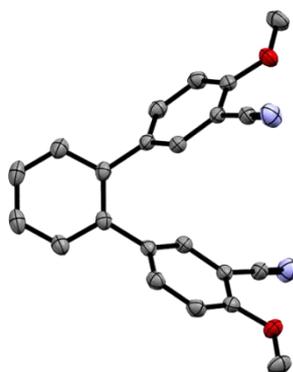
**Abbildung 229:** ORTEP-Darstellung von Terphenyl **110e** mit 50% Wahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide. Farben: Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot; Fluor: hellgrün.

Verbindung	<b>110e</b>
Summenformel	$C_{22}H_{16}F_6O_2$
Molmasse	426.35
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	1.54178 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Z	4
Gitterkonstanten	$a = 16.3148(10)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 15.6335(10)$ Å $\beta = 100.0307(11)^\circ$ $c = 7.6018(5)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$1909.3(2)$ Å <sup>3</sup>
Dichte (berechnet)	1.48 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.13 mm <sup>-1</sup>
Kristallform	Nadeln
Kristallgröße	0.839 x 0.260 x 0.136 mm <sup>3</sup>
Kristallfarbe	farblos
Gemessener Theta-Bereich	1.3 bis 28.7 °
Indexgrenzen	$-22 \leq h \leq 20$ , $-21 \leq k \leq 21$ , $-10 \leq l \leq 10$
Gemessene Reflexe	22990
Unabhängige Reflexe	4928 (R(int) = 0.0324)
Beobachtete Reflexe	3493 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max./min. Transmission	0.96 und 0.90
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Restraints/Parameter	4928 / 0 / 273
Goodness-of-fit on $F^2$	1.06
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0.046$ , $wR2 = 0.107$
Max./min. Restelektronendichte	0.25 und -0.23 eÅ <sup>-3</sup>

**3,3''-Dichlor-4,4''-dimethoxy-1,1':2',1''-terphenyl (110g)**

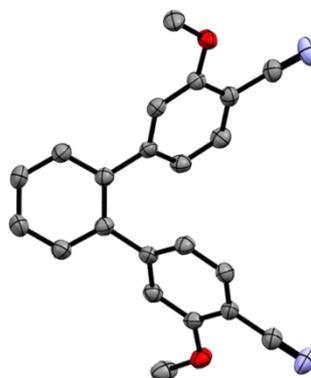
**Abbildung 230:** ORTEP-Darstellung von Terphenyl **110g** mit 50% Wahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide. Farben: Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot; Chlor: grün.

Verbindung	<b>110g</b>
Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Molmasse	359.23
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	1.54178 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Z	4
Gitterkonstanten	$a = 13.2688(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 8.7942(5) \text{ \AA}$ $\beta = 107.820(3)^\circ$ $c = 15.0490(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	1671.79(13) Å <sup>3</sup>
Dichte (berechnet)	1.43 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient $\mu$	3.56 mm <sup>-1</sup>
Kristallform	Nadeln
Kristallgröße	0.150 x 0.080 x 0.060 mm <sup>3</sup>
Kristallfarbe	farblos
Gemessener Theta-Bereich	6.1 bis 68.2 °
Indexgrenzen	-10 ≤ h ≤ 15, -10 ≤ k ≤ 9, -18 ≤ l ≤ 12
Gemessene Reflexe	5007
Unabhängige Reflexe	1483 (R(int) = 0.0144)
Beobachtete Reflexe	1401 (I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max./min. Transmission	1.93 und 0.48
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten/Restraints/Parameter	1483 / 0 / 115
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.09
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.027, wR2 = 0.069
Max./min. Restelektronendichte	0.20 und -0.20 eÅ <sup>-3</sup>

**3,3''-Dicyano-4,4''-dimethoxy-1,1':2',1''-terphenyl (110h)**

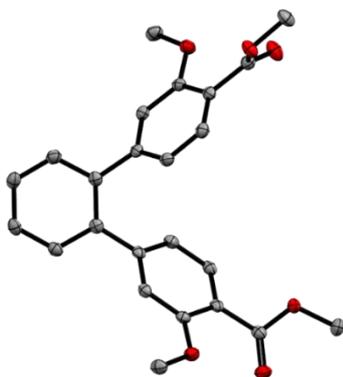
**Abbildung 231:** ORTEP-Darstellung von Terphenyl **110h** mit 50% Wahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide. Farben: Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot; Stickstoff: hellblau.

Verbindung	<b>110h</b>
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Molmasse	340.37
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Z	4
Gitterkonstanten	$a = 13.767(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 9.0883(14) \text{ \AA}$ $\beta = 112.707(2)^\circ$ $c = 14.962(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	1727.0(5) Å <sup>3</sup>
Dichte (berechnet)	1.31 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.09 mm <sup>-1</sup>
Kristallform	unregelmäßig
Kristallgröße	0.210 x 0.080 x 0.050 mm <sup>3</sup>
Kristallfarbe	farblos
Gemessener Theta-Bereich	2.8 bis 30.2 °
Indexgrenzen	-19 ≤ h ≤ 19, -12 ≤ k ≤ 12, -20 ≤ l ≤ 20
Gemessene Reflexe	17414
Unabhängige Reflexe	2442 (R(int) = 0.0414)
Beobachtete Reflexe	1801 (I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max./min. Transmission	0.96 und 0.91
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten/Restraints/Parameter	2442 / 0 / 119
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.04
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.048, wR2 = 0.113
Max./min. Restelektronendichte	0.22 und -0.20 eÅ <sup>-3</sup>

**4,4''-Dicyano-3,3''-dimethoxy-1,1':2',1''-terphenyl (110i)**

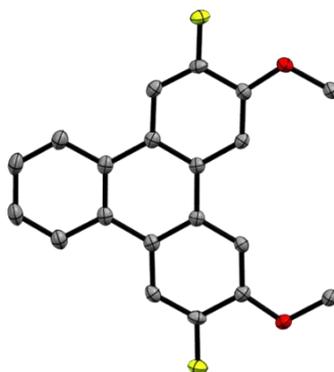
**Abbildung 232:** ORTEP-Darstellung von Terphenyl **110i** mit 50% Wahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide. Farben: Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot; Stickstoff: hellblau.

Verbindung	<b>110i</b>
Summenformel	$C_{22}H_{16}N_2O_2$
Molmasse	340.37
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pna2_1$
Z	4
Gitterkonstanten	$a = 11.9115(7)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 19.0156(11)$ Å $\beta = 90^\circ$ $c = 7.5560(5)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$1711.47(18)$ Å <sup>3</sup>
Dichte (berechnet)	1.32 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.09 mm <sup>-1</sup>
Kristallform	länglich
Kristallgröße	0.210 x 0.150 x 0.120 mm <sup>3</sup>
Kristallfarbe	farblos
Gemessener Theta-Bereich	2.0 bis 26.1 °
Indexgrenzen	$-14 \leq h \leq 14$ , $-21 \leq k \leq 23$ , $-9 \leq l \leq 9$
Gemessene Reflexe	11247
Unabhängige Reflexe	3390 (R(int) = 0.0389)
Beobachtete Reflexe	2918 (I > 2 $\sigma$ (I))
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max./min. Transmission	0.96 und 0.90
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten/Restraints/Parameter	3390 / 1 / 237
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.05
R-Werte (I > 2 $\sigma$ (I))	R1 = 0.045, wR2 = 0.100
Max./min. Restelektronendichte	0.16 und -0.15 eÅ <sup>-3</sup>

**Dimethyl-3,3''-dimethoxy-1,1':2',1''-terphenyl-4,4''-dicarboxylat (110j)**

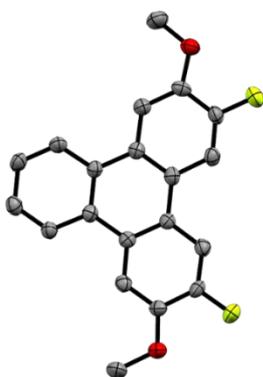
**Abbildung 233:** ORTEP-Darstellung von Terphenyl **110j** mit 50% Wahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide. Farben: Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot.

Verbindung	<b>110j</b>
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub>
Molmasse	406.41
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	1.54178 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c
Z	4
Gitterkonstanten	$a = 17.2065(8) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 6.9568(3) \text{ \AA}$ $\beta = 103.267(4)^\circ$ $c = 17.2067(9) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	2004.71(17) Å <sup>3</sup>
Dichte (berechnet)	1.35 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.80 mm <sup>-1</sup>
Kristallform	stabförmig
Kristallgröße	0.060 x 0.050 x 0.050 mm <sup>3</sup>
Kristallfarbe	farblos
Gemessener Theta-Bereich	2.6 bis 61.1 °
Indexgrenzen	-10 ≤ h ≤ 19, -6 ≤ k ≤ 7, -18 ≤ l ≤ 19
Gemessene Reflexe	6584
Unabhängige Reflexe	2945 (R(int) = 0.0156)
Beobachtete Reflexe	2673 (I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max./min. Transmission	1.33 und 0.83
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten/Restraints/Parameter	2945 / 0 / 276
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.03
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.029, wR2 = 0.071
Max./min. Restelektronendichte	0.13 und -0.16 eÅ <sup>-3</sup>

**2,7-Difluor-3,6-dimethoxytriphenylen (111b)**

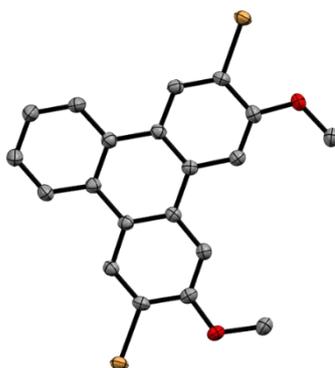
**Abbildung 234:** ORTEP-Darstellung von Triphenylen **111b** mit 50% Wahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide. Farben: Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot; Fluor: hellgrün.

Verbindung	<b>111b</b>
Summenformel	$C_{20}H_{14}F_2O_2$
Molmasse	324.31
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	1.54178 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Z	4
Gitterkonstanten	$a = 17.8908(11) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 11.6961(11) \text{ \AA}$ $\beta = 94.373(5)^\circ$ $c = 6.9161(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$1443.00(18) \text{ \AA}^3$
Dichte (berechnet)	$1.49 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient $\mu$	$0.95 \text{ mm}^{-1}$
Kristallform	unregelmäßig
Kristallgröße	$0.170 \times 0.070 \times 0.050 \text{ mm}^3$
Kristallfarbe	farblos
Gemessener Theta-Bereich	4.5 bis $68.1^\circ$
Indexgrenzen	$-21 \leq h \leq 18$ , $-14 \leq k \leq 12$ , $-8 \leq l \leq 4$
Gemessene Reflexe	3284
Unabhängige Reflexe	1276 (R(int) = 0.0201)
Beobachtete Reflexe	1135 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max./min. Transmission	1.65 und 0.59
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Restraints/Parameter	1276 / 0 / 110
Goodness-of-fit on $F^2$	1.12
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0.040$ , $wR2 = 0.104$
Max./min. Restelektronendichte	0.16 und $-0.24 \text{ e\AA}^{-3}$

**3,6-Difluor-2,7-dimethoxytriphenylen (111c)**

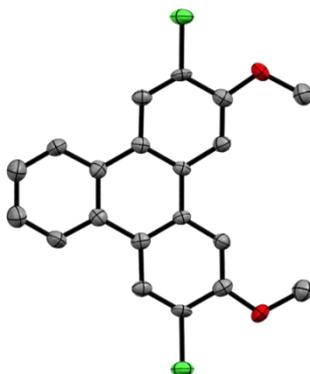
**Abbildung 235:** ORTEP-Darstellung von Triphenylen **111c** mit 50% Wahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide. Farben: Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot; Fluor: hellgrün.

Verbindung	<b>111c</b>	
Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> F <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
Molmasse	324.31	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	
Z	4	
Gitterkonstanten	$a = 6.2247(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14.9610(10) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 15.8084(10) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	1472.20(17) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.46 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.11 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Nadeln	
Kristallgröße	0.144 x 0.099 x 0.061 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	violett	
Gemessener Theta-Bereich	1.9 bis 25.0 °	
Indexgrenzen	$-7 \leq h \leq 7, -17 \leq k \leq 17, -18 \leq l \leq 18$	
Gemessene Reflexe	9453	
Unabhängige Reflexe	2609 (R(int) = 0.0538)	
Beobachtete Reflexe	1772 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max./min. Transmission	0.96 und 0.89	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	2609 / 0 / 219	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.99	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.044, wR2 = 0.086	
Max./min. Restelektronendichte	0.15 und -0.18 eÅ <sup>-3</sup>	

**2,7-Dibrom-3,6-dimethoxytriphenylen (111f)**

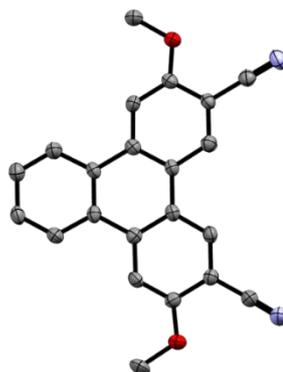
**Abbildung 236:** ORTEP-Darstellung von Triphenylen **111f** mit 50% Wahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide. Farben: Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot; Brom: orange.

Verbindung	<b>111f</b>	
Summenformel	$C_{20}H_{14}Br_2O_2$	
Molmasse	446.13	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	1.54178 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Z	4	
Gitterkonstanten	$a = 17.5700(9)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.7849(7)$ Å	$\beta = 94.853(4)^\circ$
	$c = 7.5152(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	1682.09(14) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.76 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	6.19 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Nadeln	
Kristallgröße	0.400 x 0.055 x 0.044 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	farblos	
Gemessener Theta-Bereich	4.3 bis 68.1 °	
Indexgrenzen	$-20 \leq h \leq 20$ , $-13 \leq k \leq 15$ , $-8 \leq l \leq 4$	
Gemessene Reflexe	4396	
Unabhängige Reflexe	1495 (R(int) = 0.0193)	
Beobachtete Reflexe	1396 (I > 2 $\sigma$ (I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max./min. Transmission	1.65 und 0.61	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	1495 / 0 / 110	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.09	
R-Werte (I > 2 $\sigma$ (I))	R1 = 0.025, wR2 = 0.064	
Max./min. Restelektronendichte	0.36 und -0.32 eÅ <sup>-3</sup>	

**2,7-Dichlor-3,6-dimethoxytriphenylen (111g)**

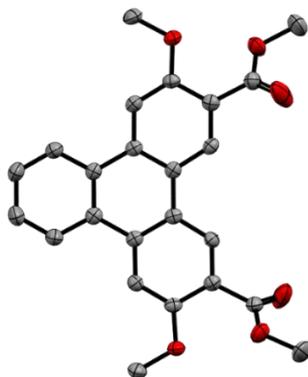
**Abbildung 237:** ORTEP-Darstellung von Triphenylen **111g** mit 50% Wahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide. Farben: Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot; Chlor: grün.

Verbindung	<b>111g</b>
Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Molmasse	357.21
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Z	4
Gitterkonstanten	$a = 17.7846(15) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 12.3338(10) \text{ \AA}$ $\beta = 92.010(5)^\circ$ $c = 7.3417(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	1609.4(2) Å <sup>3</sup>
Dichte (berechnet)	1.47 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.41 mm <sup>-1</sup>
Kristallform	Nadeln
Kristallgröße	0.154 x 0.065 x 0.023 mm <sup>3</sup>
Kristallfarbe	farblos
Gemessener Theta-Bereich	2.0 bis 25.0 °
Indexgrenzen	-21 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -8 ≤ l ≤ 8
Gemessene Reflexe	4992
Unabhängige Reflexe	1423 (R(int) = 0.1022)
Beobachtete Reflexe	721 (I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max./min. Transmission	0.96 und 0.88
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten/Restraints/Parameter	1423 / 0 / 110
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.97
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.058, wR2 = 0.095
Max./min. Restelektronendichte	0.30 und -0.30 eÅ <sup>-3</sup>

**2,7-Methoxy-3,6-dicyanotriphenylen (111i)**

**Abbildung 238:** ORTEP-Darstellung von Triphenylen **111i** mit 50% Wahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide. Farben: Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot; Stickstoff: hellblau.

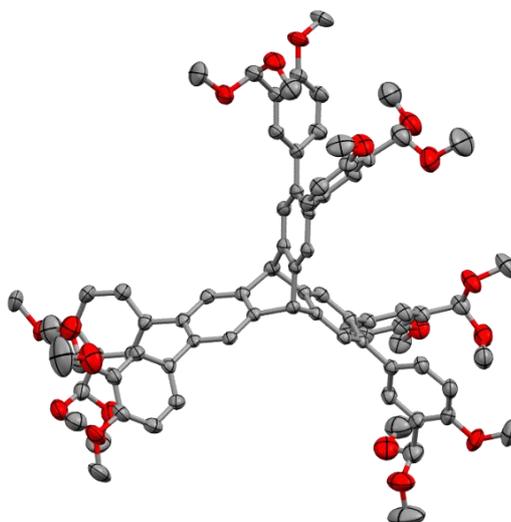
Verbindung	<b>111i</b>	
Summenformel	$C_{22}H_{14}N_2O_2$	
Molmasse	338.35	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	$a = 7.1280(8) \text{ \AA}$	$\alpha = 100.234(3)^\circ$
	$b = 9.4847(10) \text{ \AA}$	$\beta = 99.789(3)^\circ$
	$c = 12.2584(13) \text{ \AA}$	$\gamma = 91.718(3)^\circ$
Zellvolumen	802.14(15) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.40 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.09 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	länglich	
Kristallgröße	0.420 x 0.100 x 0.040 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	farblos	
Gemessener Theta-Bereich	1.7 bis 24.1 °	
Indexgrenzen	$-8 \leq h \leq 8, -10 \leq k \leq 10, -0 \leq l \leq 14$	
Gemessene Reflexe	17348	
Unabhängige Reflexe	4332 (R(int) = 0.0548)	
Beobachtete Reflexe	2966 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max./min. Transmission	0.96 und 0.89	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	4332 / 0 / 238	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.06	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.056, wR2 = 0.133	
Max./min. Restelektronendichte	0.22 und -0.23 eÅ <sup>-3</sup>	

**Dimethyl-2,7-dimethoxytriphenylen-3,6-dicarboxylat (111j)**

**Abbildung 239:** ORTEP-Darstellung von Triphenylen **111j** mit 50% Wahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide. Farben: Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot.

Verbindung	<b>111j</b>	
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub>	
Molmasse	404.40	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Z	4	
Gitterkonstanten	$a = 10.8347(9) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 6.9282(5) \text{ \AA}$	$\beta = 98.968(2)^\circ$
	$c = 25.800(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	1913.0(3) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.40 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.10 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Nadeln	
Kristallgröße	0.320 x 0.060 x 0.060 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	farblos	
Gemessener Theta-Bereich	1.6 bis 25.1 °	
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 12, -8 ≤ k ≤ 8, -30 ≤ l ≤ 26	
Gemessene Reflexe	11715	
Unabhängige Reflexe	3379 (R(int) = 0.0347)	
Beobachtete Reflexe	2364 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max./min. Transmission	0.96 und 0.88	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	3379 / 0 / 275	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.03	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.054, wR2 = 0.138	
Max./min. Restelektronendichte	0.36 und -0.27 eÅ <sup>-3</sup>	

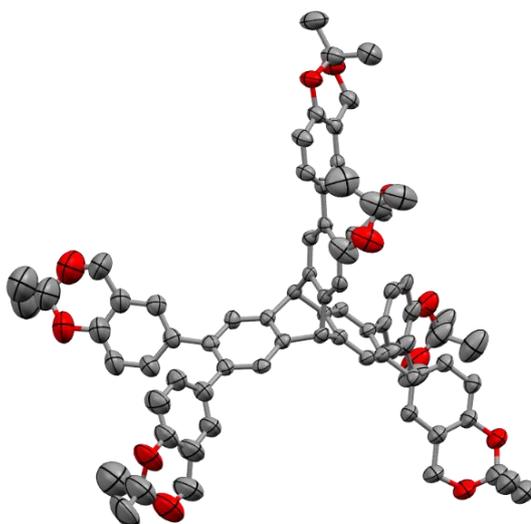
## 2,3,6,7,12,13-Hexa-(3'-(dimethoxymethyl)-4'-methoxyphenyl)tritypcen (169)



**Abbildung 240:** ORTEP-Darstellung von **169** mit 50% Wahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide. Farben: Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot.

Verbindung	<b>169</b>	
Summenformel	$C_{80}H_{86}Br_6O_{18}$	
Molmasse	1335.48	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	trigonal	
Raumgruppe	$R\bar{3}$	
Z	6	
Gitterkonstanten	$a = 20.4927(17)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 20.4927(17)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 29.231(2)$ Å	$\gamma = 120^\circ$
Zellvolumen	$10631(2)$ Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	$1.252$ g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	$0.088$ mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	$0.190 \times 0.190 \times 0.150$ mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	farblos	
Gemessener Theta-Bereich	1.342 bis 21.991 °	
Indexgrenzen	$-21 \leq h \leq 21, -21 \leq k \leq 21, -30 \leq l \leq 30$	
Gemessene Reflexe	22909	
Unabhängige Reflexe	2894 ( $R(\text{int}) = 0.0496$ )	
Beobachtete Reflexe	2032 ( $I > 2\sigma(I)$ )	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max./min. Transmission	0.96 und 0.87	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Daten/Restraints/Parameter	2894 / 258 / 305	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.10	
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0.075, wR2 = 0.207$	
Max./min. Restelektronendichte	0.45 und $-0.38$ eÅ <sup>-3</sup>	

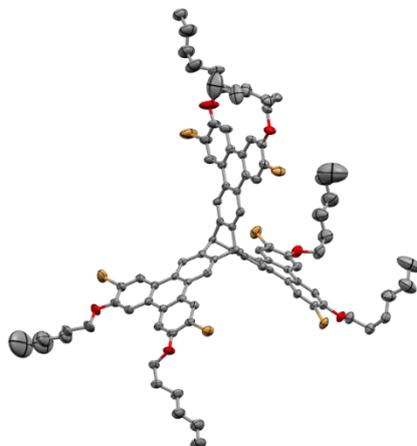
## 2,3,6,7,12,13-Hexakis-(2,2-dimethyl-4H-benzo[d][1,3]dioxin-6-yl)tritypcen (171):



**Abbildung 241:** ORTEP-Darstellung von **171** mit 50% Wahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide. Farben: Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot.

Verbindung	<b>171</b>	
Summenformel	C <sub>80</sub> H <sub>74</sub> O <sub>12</sub>	
Molmasse	1227.39	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Z	4	
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 17.3113(8) Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 13.0345(5) Å	$\beta = 103.3203(13)^\circ$
	<i>c</i> = 35.9134(17) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	7885.6(6) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.034 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.069 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Nadel	
Kristallgröße	0.260 x 0.180 x 0.130 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	farblos	
Gemessener Theta-Bereich	1.473 bis 20.600 °	
Indexgrenzen	-? ≤ <i>h</i> ≤ ?, -? ≤ <i>k</i> ≤ ?, -? ≤ <i>l</i> ≤ ?	
Gemessene Reflexe	31073	
Unabhängige Reflexe	7120 (R(int) = 0.0368)	
Beobachtete Reflexe	4408 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max./min. Transmission	0.96 und 0.59	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	7120 / 4205 / 1112	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.72	
R-Werte ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	R1 = 0.136, wR2 = 0.420	
Max./min. Restelektronendichte	0.83 und -0.69 eÅ <sup>-3</sup>	

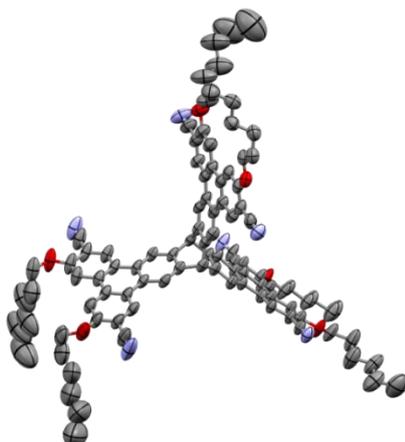
**10,21-(6',11'-Dibromo-7',10'-dihexyloxytriphenylen-2',3'-yl)-10,21-dihydro-(2,7,13,18-tetra-bromo-3,6,14,17-tetrahexyloxy)tetrabenzo[a,c,l,n]pentacen (185)**



**Abbildung 242:** ORTEP-Darstellung von **185** mit 50% Wahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide. Farben: Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot; Brom: ockerfarben. Co-kristallisierte Dichlormethanmoleküle wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Verbindung	<b>185</b>	
Summenformel	$C_{92}H_{98}Br_6O_6 \cdot 1.x$ dcm	
Molmasse	1885.74	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	$a = 13.1254(6)$ Å	$\alpha = 67.6989(13)^\circ$
	$b = 18.4740(9)$ Å	$\beta = 74.8780(13)^\circ$
	$c = 20.8970(10)$ Å	$\gamma = 75.2154(13)^\circ$
Zellvolumen	4456.0(4) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.405 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	2.829 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.120 x 0.090 x 0.050 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	farblos	
Gemessener Theta-Bereich	1.071 bis 22.985 °	
Indexgrenzen	$-14 \leq h \leq 14$ , $-20 \leq k \leq 20$ , $-22 \leq l \leq 22$	
Gemessene Reflexe	60083	
Unabhängige Reflexe	12399 (R(int) = 0.0941)	
Beobachtete Reflexe	7506 (I > 2 $\sigma$ (I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max./min. Transmission	0.90 und 0.80	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	12399 / 1687 / 1053	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.03	
R-Werte (I > 2 $\sigma$ (I))	R1 = 0.061, wR2 = 0.130	
Max./min. Restelektronendichte	0.47 und -0.55 eÅ <sup>-3</sup>	

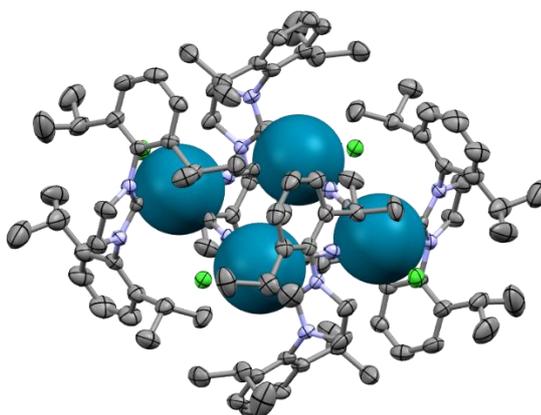
**10,21-(6',11'-Dicyano-7',10'-dihexyloxytriphenylen-2',3'-yl)-10,21-dihydro-(2,7,13,18-tetracyano-3,6,14,17-tetrahexyloxy)tetrabenzo[a,c,l,n]pentacen (190)**



**Abbildung 243:** ORTEP-Darstellung von **190** mit 50% Wahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide. Farben: Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot; Stickstoff: blau.

Verbindung	<b>190</b>	
Summenformel	C <sub>98</sub> H <sub>98</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	
Molmasse	1455.82	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	1.54178 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	6	
Gitterkonstanten	$a = 25.9616(9)$ Å	$\alpha = 84.343(3)$ °
	$b = 27.5127(8)$ Å	$\beta = 64.687(2)$ °
	$c = 30.0195(14)$ Å	$\gamma = 62.985(2)$ °
Zellvolumen	17146.1(12) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	0.846 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.411 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	kleine Stäbchen	
Kristallgröße	0.350 x 0.140 x 0.080 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	gelblich	
Gemessener Theta-Bereich	3.041 bis 51.139 °	
Indexgrenzen	-26 ≤ h ≤ 26, -25 ≤ k ≤ 27, -30 ≤ l ≤ 27	
Gemessene Reflexe	90759	
Unabhängige Reflexe	36082 (R(int) = 0.0641)	
Beobachtete Reflexe	18932 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max./min. Transmission	1.55 und 0.56	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	36082 / 17013 / 2944	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.97	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.128, wR2 = 0.343	
Max./min. Restelektronendichte	0.91 und -0.39 eÅ <sup>-3</sup>	

## NHC-Palladium-Cyanid-Aggregat (192)



**Abbildung 244:** Gemischte ORTEP- und Kalottendarstellung von **192** mit 50% Wahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide. Farben: Kohlenstoff: grau; Stickstoff: blau; Palladium: petrolfarben. Co-kristallisierte Chloroformmoleküle wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Verbindung	<b>192</b>	
Summenformel	$C_{60}H_{80}Cl_{14}N_6Pd_2$	
Molmasse	1594.40	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Z	4	
Gitterkonstanten	$a = 15.9271(7)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.6590(7)$ Å	$\beta = 96.1497(8)^\circ$
	$c = 29.4530(12)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	7303.4(5) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.450 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	1.044 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Quader	
Kristallgröße	0.210 x 0.130 x 0.110 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	farblos	
Gemessener Theta-Bereich	1.391 bis 28.719 °	
Indexgrenzen	$-19 \leq h \leq 21, -21 \leq k \leq 21, -39 \leq l \leq 39$	
Gemessene Reflexe	77972	
Unabhängige Reflexe	18855 (R(int) = 0.0641)	
Beobachtete Reflexe	12744 ( $I > 2\sigma(I)$ )	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max./min. Transmission	0.91 und 0.84	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Daten/Restraints/Parameter	18855 / 132 / 739	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.04	
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	R1 = 0.070, wR2 = 0.186	
Max./min. Restelektronendichte	2.16 und -1.46 eÅ <sup>-3</sup>	

## 4. Pulverdiffraktogramme

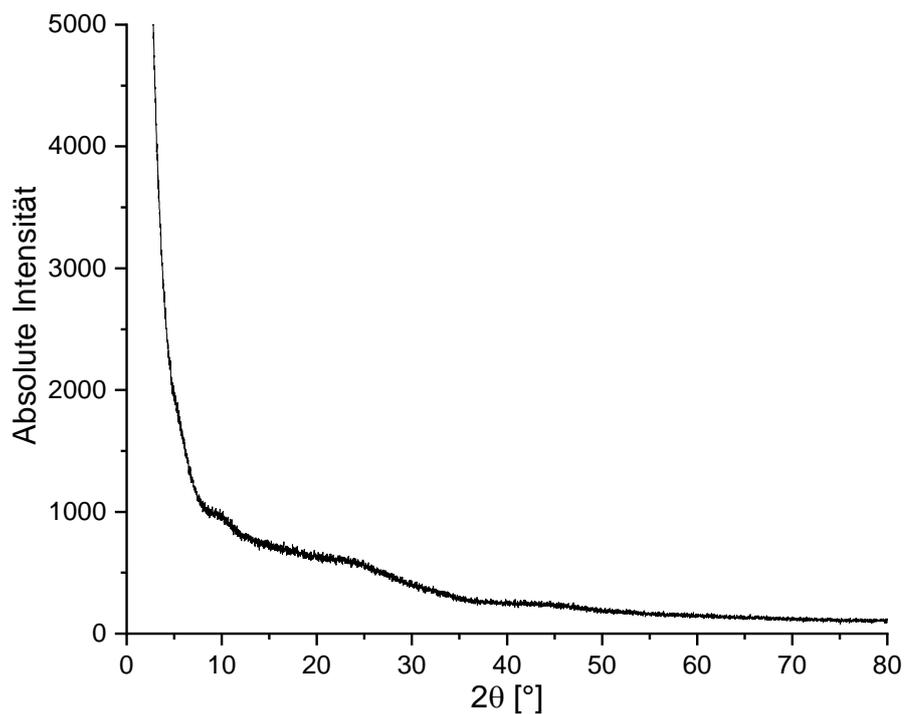


Abbildung 245: Pulverdiffraktogramm des MaSOF-Polymers  $\text{Ni}_{100, \text{mod.1-87}}$  für  $2^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ .

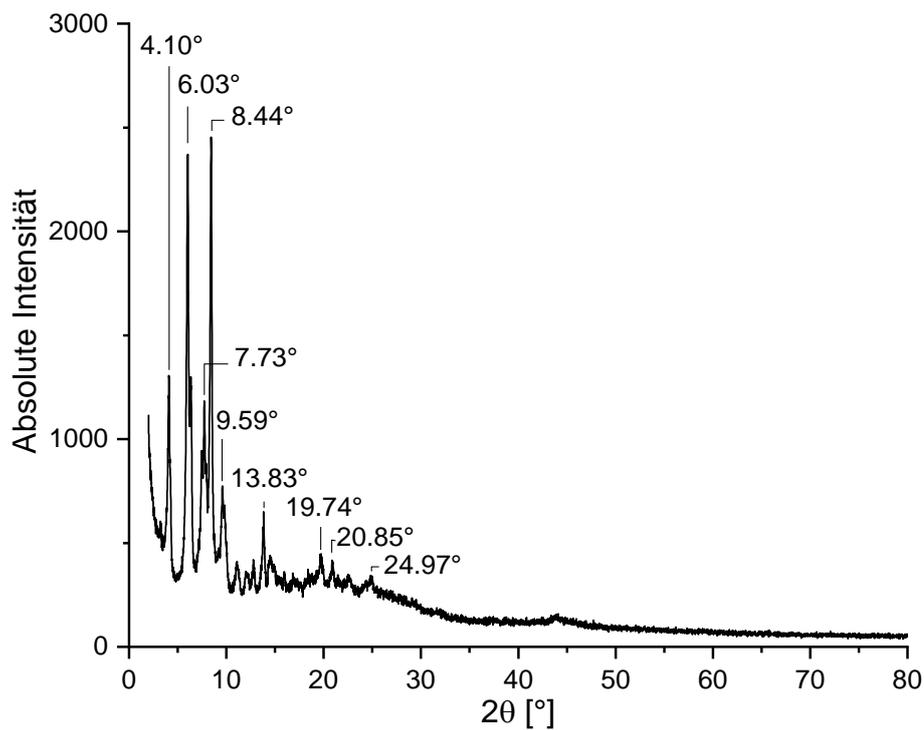


Abbildung 246: Pulverdiffraktogramm des rigiden Ni-Salphen  $\text{Ni}_6\text{-89}$  für  $2^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ .

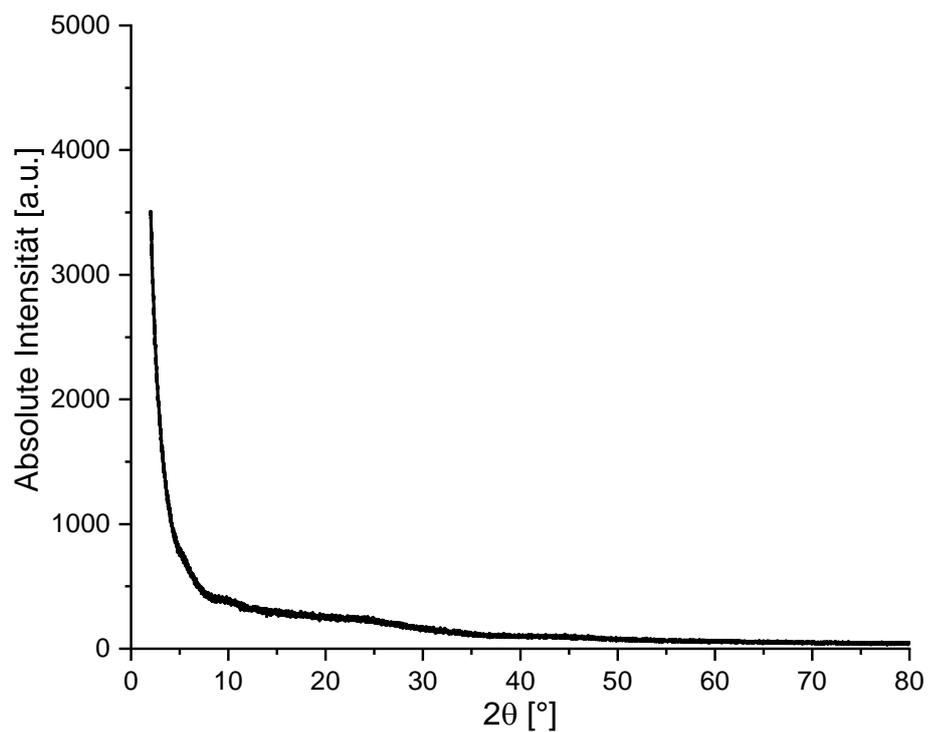
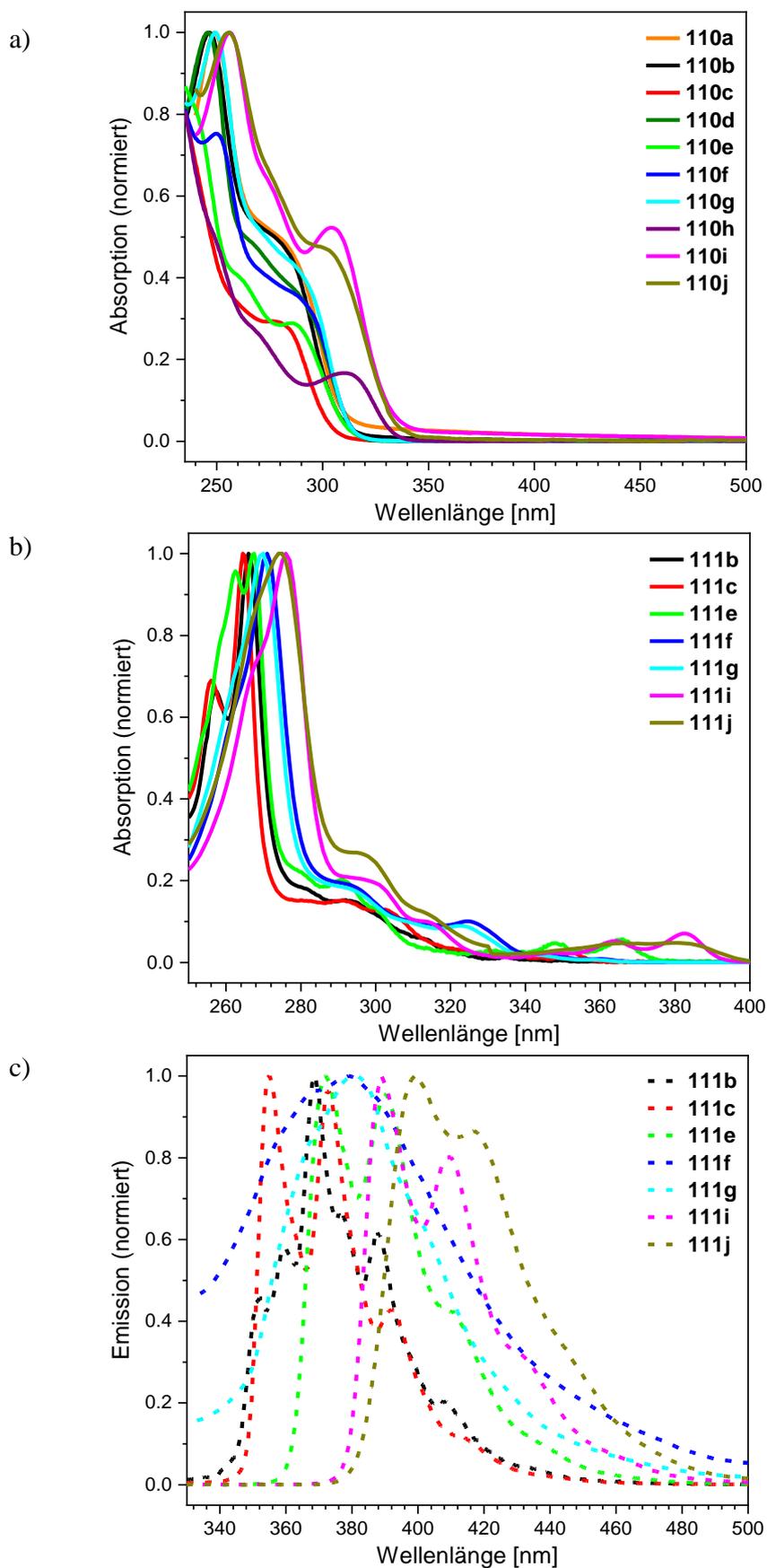


Abbildung 247: Pulverdiffraktogramm des Ni-MaSOFs Ni-90 für  $2^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ .

## 5. Absorptions- und emissionsspektroskopische Daten



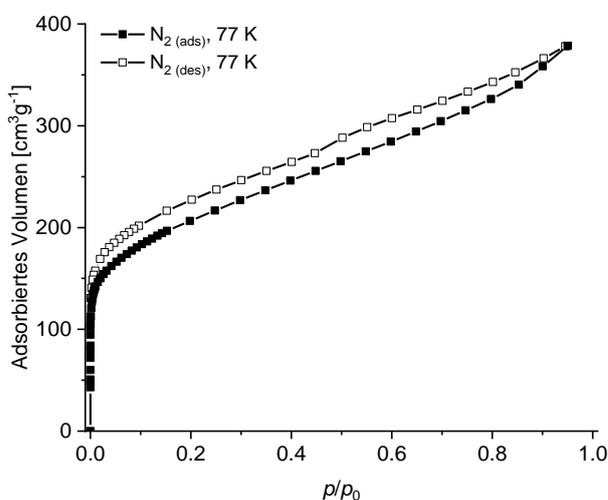
**Abbildung 248:** a) Normierte Absorptionsspektren (DCM) der Terphenylverbindungen **110a-j** und b) normierte Absorptionsspektren (DCM; durchgezogene Linie) und c) Emissionsspektren (gestrichelt) der Triphenylene **111b-c,e-g,i-j**.

## 6. Gassorptionsdaten

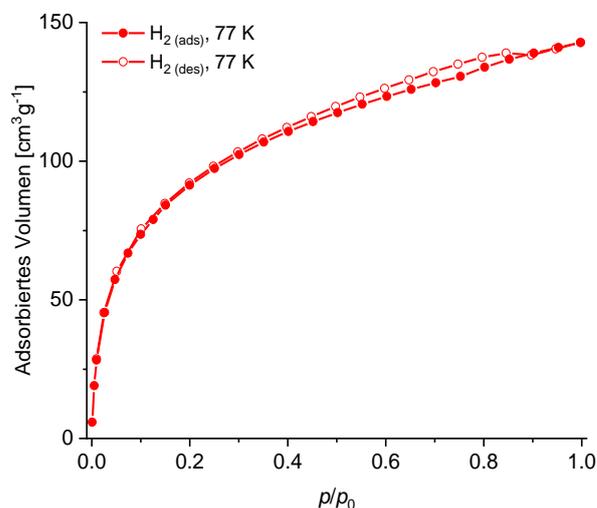
Der folgende Abschnitt beinhaltet die graphischen Auswertungen der Gassorptionsdaten von relevanten Verbindungen, die während der Promotion synthetisiert, aber nicht publiziert wurden. Sämtliche hier nicht abgebildeten Isothermen und Gassorptions-Graphen der Salphenkomplex-Serie **M<sub>6-87</sub>** sowie der MaSOF-Serien **M<sub>50/100-88</sub>** können der jeweiligen *Supporting Information* der nachfolgend aufgeführten Publikationen entnommen werden:

Verbindung	Referenz
<b>M<sub>6-87</sub></b>	D. Reinhard et al., <i>Chem. Eur. J.</i> <b>2018</b> , <i>24</i> , 11433-11437. <sup>[392]</sup>
<b>M<sub>50/100-88</sub></b>	D. Reinhard et al., <i>Chem. Mater.</i> <b>2018</b> , <i>30</i> , 2781-2790. <sup>[250b]</sup>

**Supertritycyen 106 – N<sub>2</sub>-Sorption, 77 K**

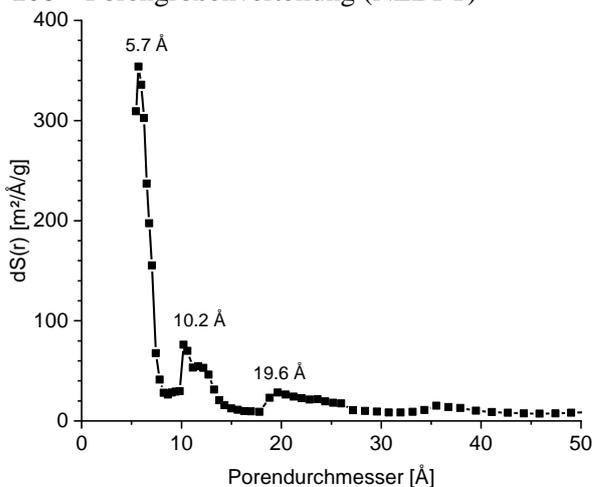


**Supertritycyen 106 – H<sub>2</sub>-Sorption, 77 K**

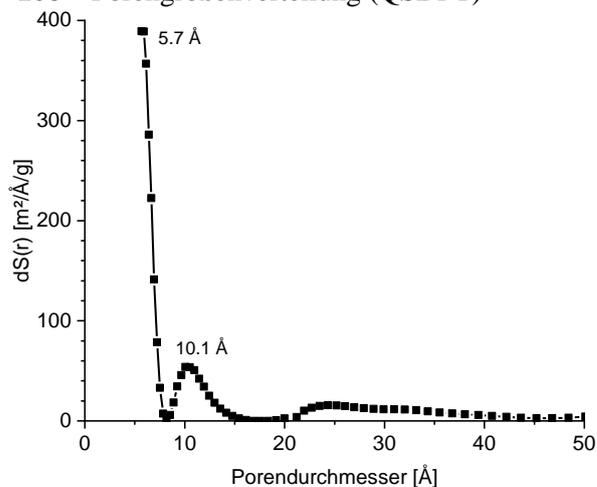


**Abbildung 249:** N<sub>2</sub>-(links) und H<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen (rechts) von Supertritycyen **106** bei 77 K.

**106 – Porengrößenverteilung (NLDFT)**



**106 – Porengrößenverteilung (QSDFT)**



**Abbildung 250:** Porengrößenverteilungen von Supertritycyen **106**. Links: NLDFT; N<sub>2</sub>-Adsorption bei 77 K; Modell: schlitzförmige/zylindrische Poren auf Kohlenstoff. Rechts: QSDFT; N<sub>2</sub>-Adsorption bei 77 K; Modell: schlitzförmige/zylindrische/sphärische Poren auf Kohlenstoff.

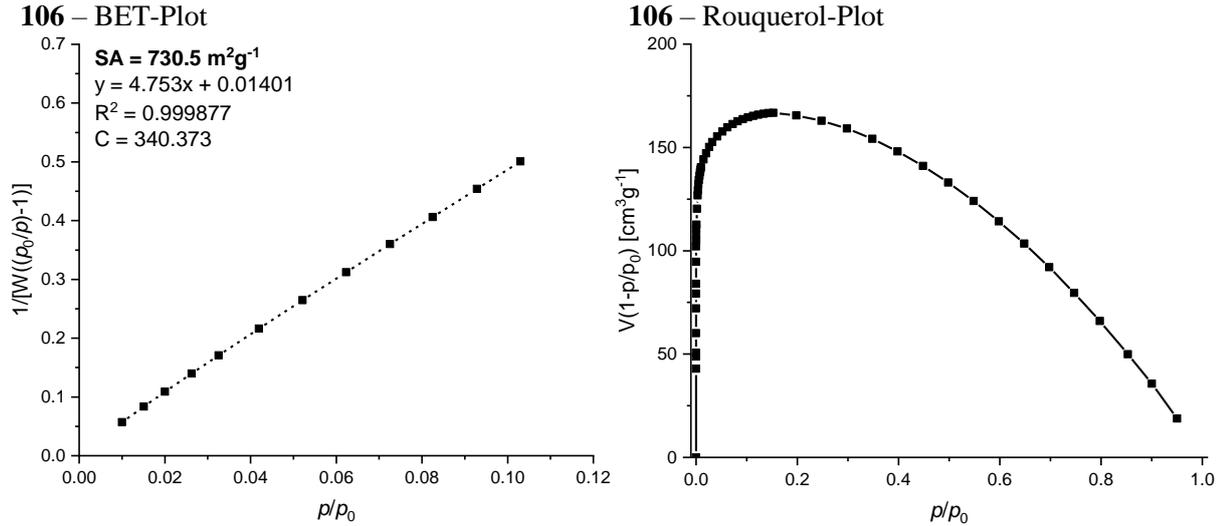


Abbildung 251: BET- (links) und Rouquerol-Plot (rechts) berechnet aus N<sub>2</sub>-Adsorptionsdaten (77 K) von Supertriptycens **106**.

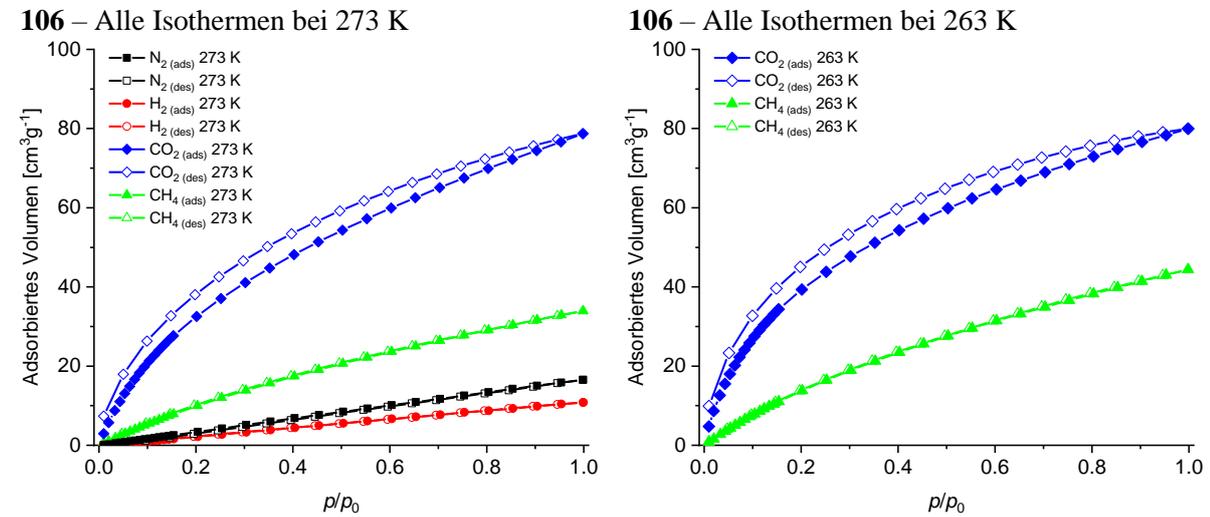


Abbildung 252: Gassorptionsisothermen von Supertriptycens **106** bei 273 k (links) und 263 K (rechts).

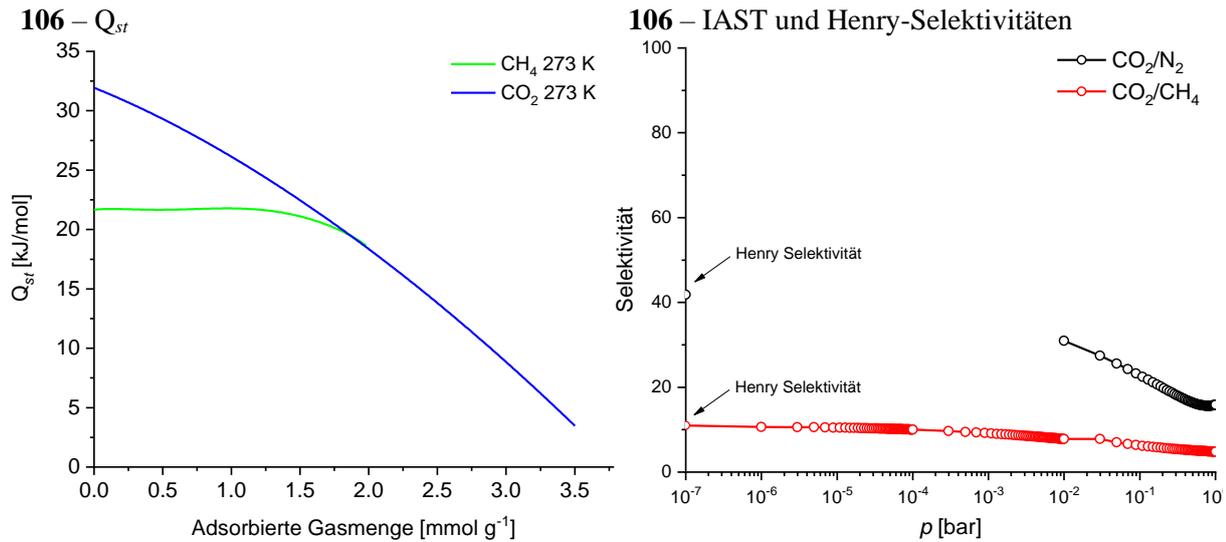
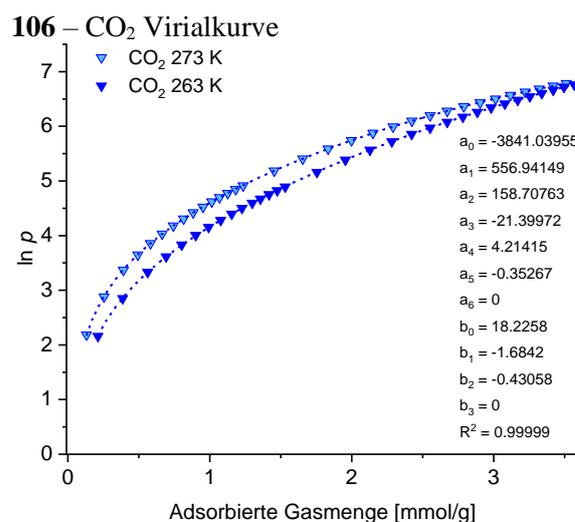
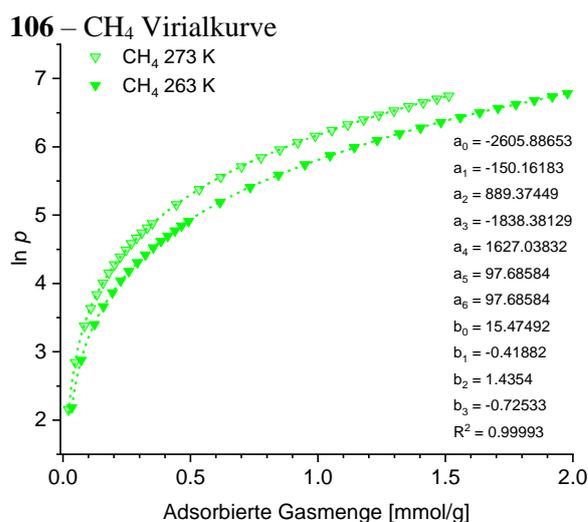
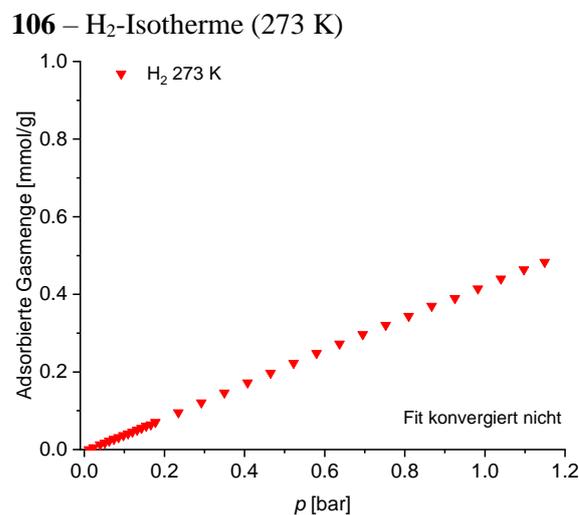
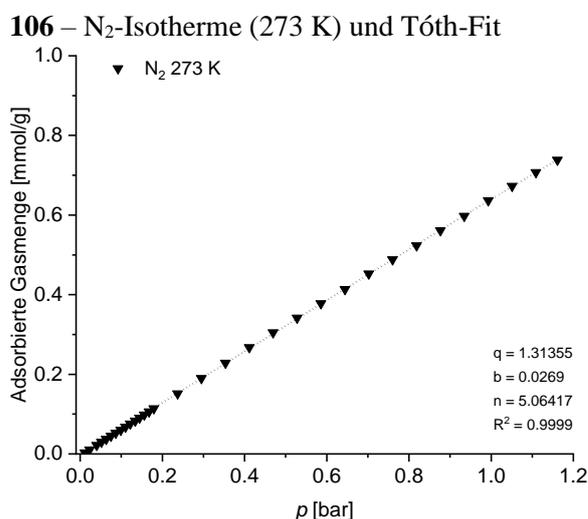


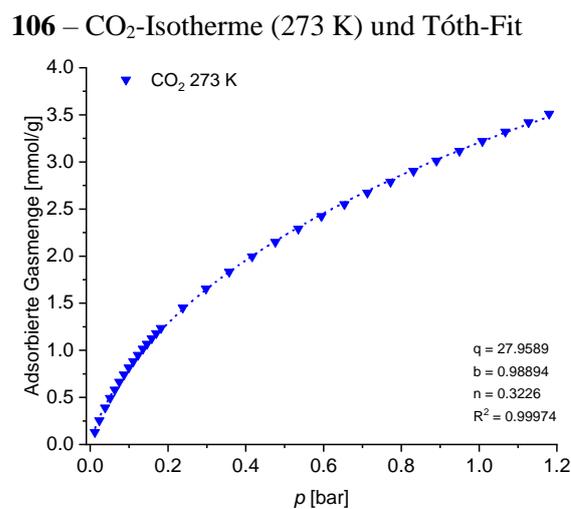
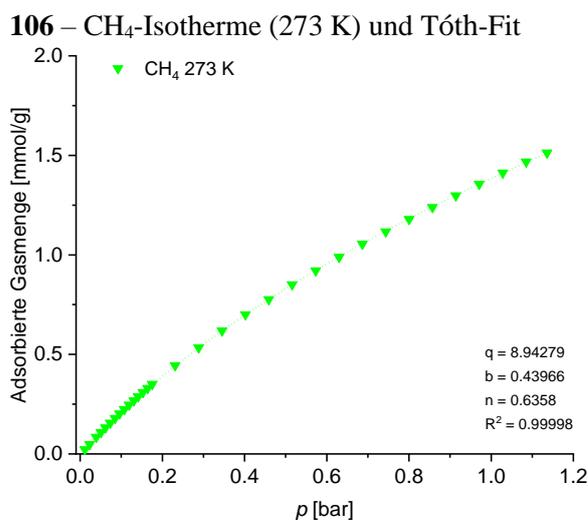
Abbildung 253: Links: Berechnete Adsorptionswärmen von **106** für CO<sub>2</sub> (blau) und CH<sub>4</sub> (grün). Rechts: IAST- und Henry-Selektivitäten von **106**. Im Fall der Henry-Selektivitäten entspricht der Abszissenwert von 10<sup>-7</sup> bar dem Grenzwert  $p \rightarrow 0$ .



**Abbildung 254:** CH<sub>4</sub>- (links) und CO<sub>2</sub>-Adsorptionsisothermen (rechts) für **106** bei 263 K und 273 K inkl. Virialkurve und -Parameter.



**Abbildung 255:** N<sub>2</sub>- (links) und H<sub>2</sub>-Adsorptionsisothermen (rechts) von **106** bei 273 K und Tóth-Kurven inkl. Parameter.



**Abbildung 256:** CH<sub>4</sub>- (links) und CO<sub>2</sub>-Adsorptionsisothermen (rechts) von **106** bei 273 K und Tóth-Kurven inkl. Parameter.

**Dodecamethoxy-TBT 85e – N<sub>2</sub>-Sorptions, 77 K**

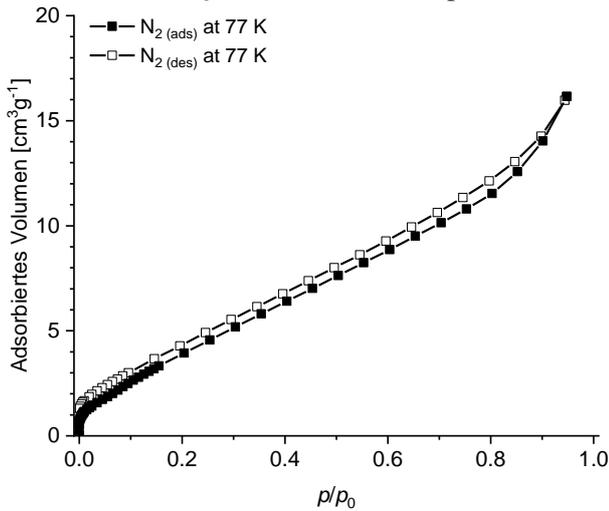
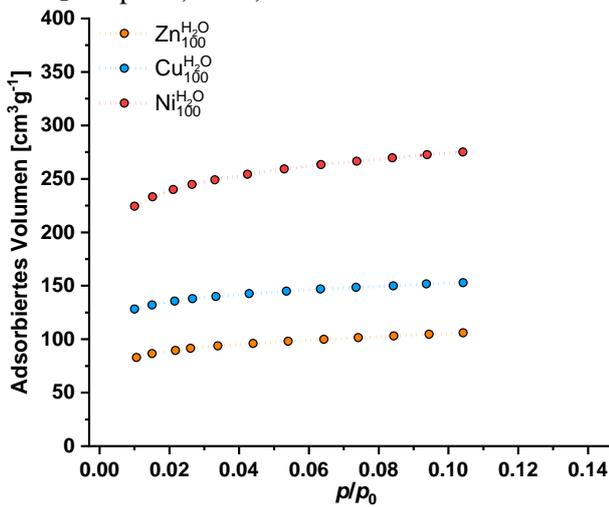


Abbildung 257: N<sub>2</sub>-Isotherme von Dodecamethoxy-TBT 85e bei 77 K.

**Zn<sub>100</sub>-, Ni<sub>100</sub>- & Cu<sub>100</sub>-88 nach H<sub>2</sub>O-Behandlung – N<sub>2</sub>-Sorptions, 77 K, 12 P-Isotherme**



**Zn<sub>100</sub>-88 nach H<sub>2</sub>O-Behandlung – BET-plot**

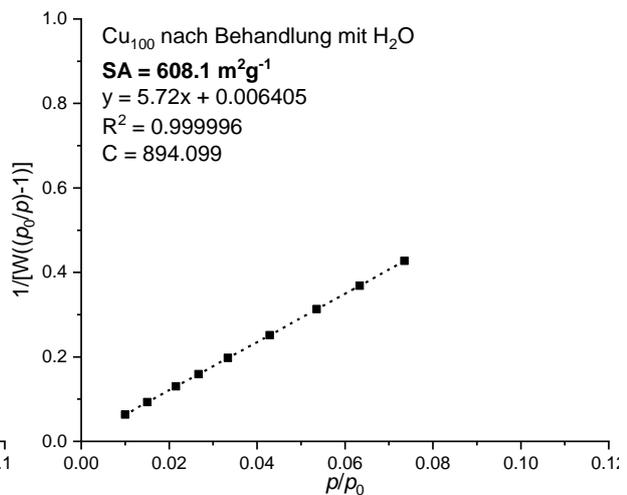
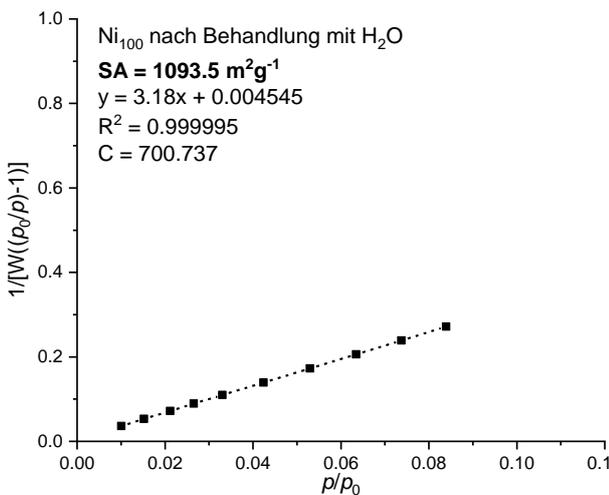
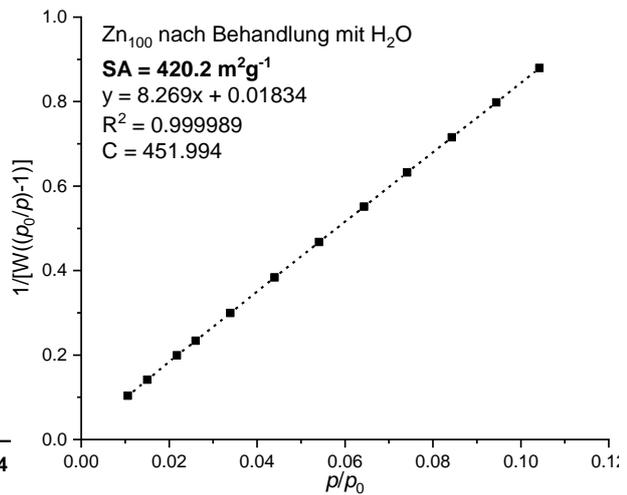
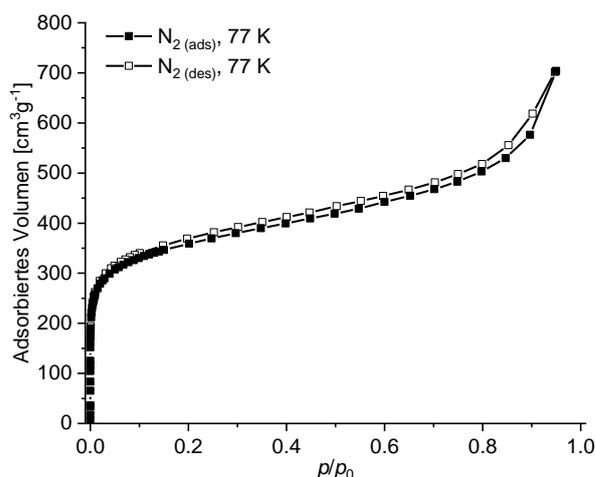
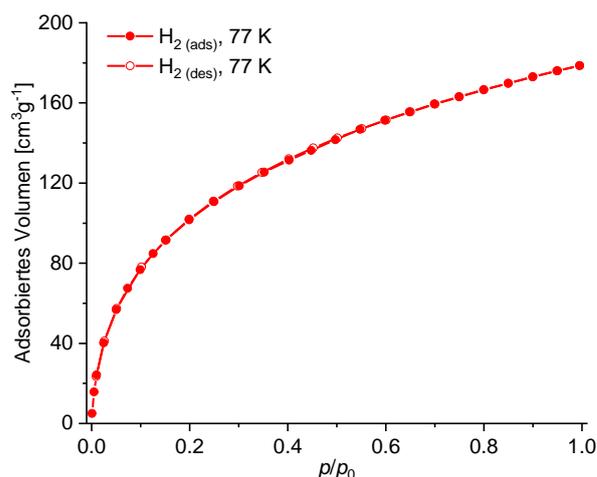
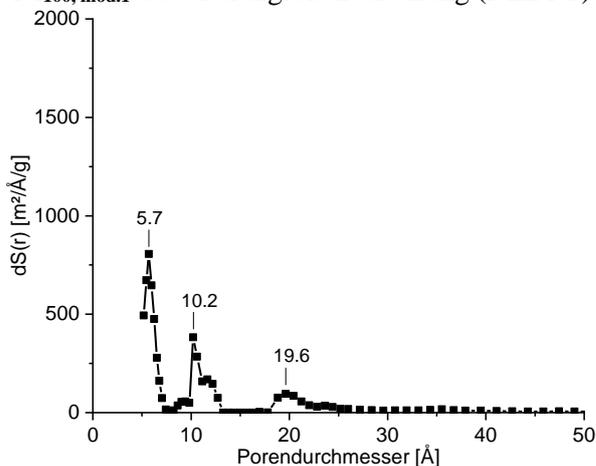
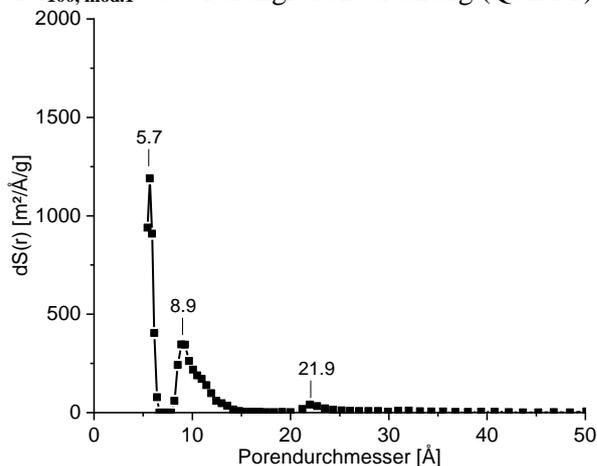
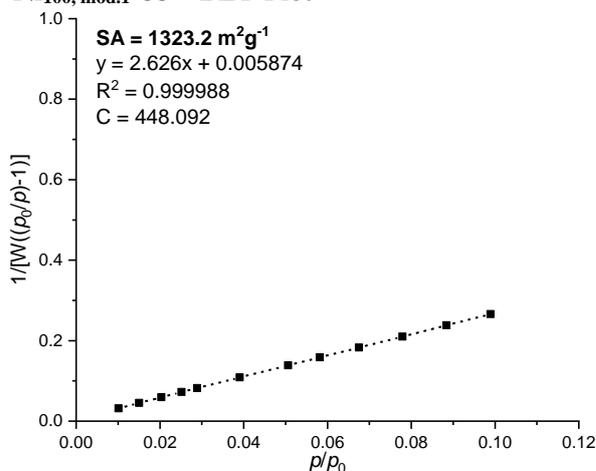
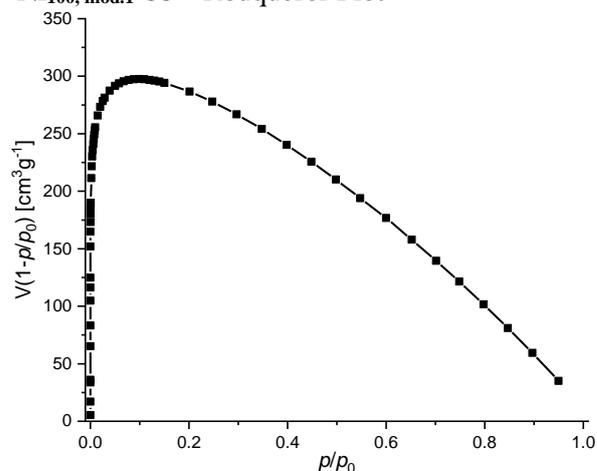
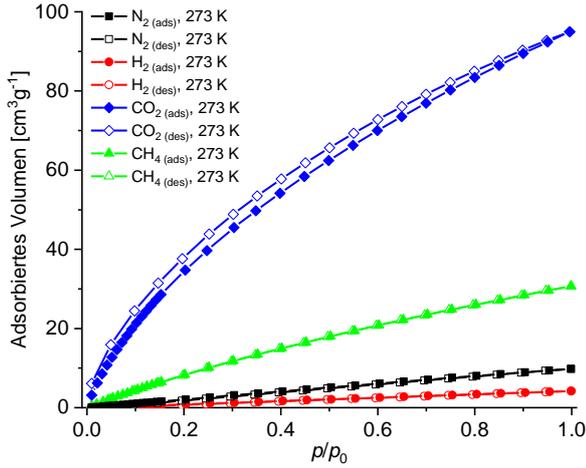


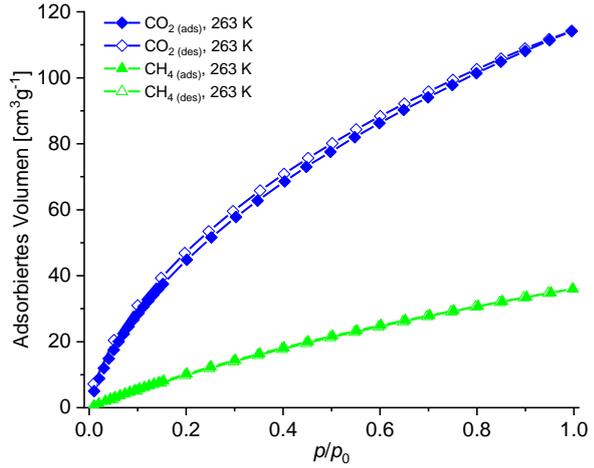
Abbildung 258: Vergleich der N<sub>2</sub>-Isothermen (12 P) bei 77 K der MaSOFs Zn<sub>100</sub>-, Ni<sub>100</sub>- & Cu<sub>100</sub>-88 nach dreitägiger Behandlung in siedendem H<sub>2</sub>O (oben links) sowie deren BET-Plots.

**Ni<sub>100, mod.1-88</sub> – N<sub>2</sub>-Sorptions, 77 K****Ni<sub>100, mod.1-88</sub> – H<sub>2</sub>-Sorptions, 77 K****Abbildung 259:** N<sub>2</sub>-(links) und H<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen (rechts) des bzgl. der Aktivierung modifizierten Ni<sub>100, mod.1-88</sub> bei 77 K.**Ni<sub>100, mod.1-88</sub> – Porengrößenverteilung (NLDFT)****Ni<sub>100, mod.1-88</sub> – Porengrößenverteilung (QSDFT)****Abbildung 260:** Porengrößenverteilungen von Ni<sub>100, mod.1-88</sub>. Links: NLDFT; N<sub>2</sub>-Adsorption bei 77 K; Modell: schlitzförmige/zylindrische Poren auf Kohlenstoff. Rechts: QSDFT; N<sub>2</sub>-Adsorption bei 77 K; Modell: schlitzförmige /zylindrische/sphärische Poren auf Kohlenstoff.**Ni<sub>100, mod.1-88</sub> – BET-Plot****Ni<sub>100, mod.1-88</sub> – Rouquerol-Plot****Abbildung 261:** BET- (links) und Rouquerol-Plot (rechts) berechnet aus N<sub>2</sub>-Adsorptionsdaten (77 K) von Ni<sub>100, mod.1-88</sub>.

**Ni<sub>100, mod.1-88</sub> – Alle Isothermen bei 273 K**

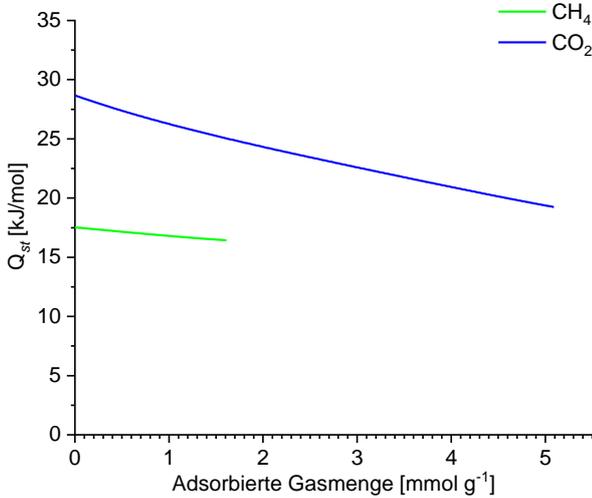


**Ni<sub>100, mod.1-88</sub> – Alle Isothermen bei 263 K**

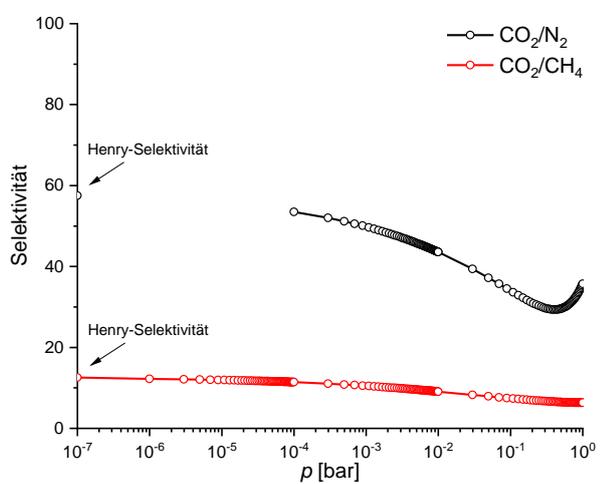


**Abbildung 262:** Gassorptionsisothermen des Ni-MaSOF Ni<sub>100, mod.1-88</sub> bei 273 K (links) und 263 K (rechts).

**Ni<sub>100, mod.1-88</sub> – Q<sub>st</sub>**

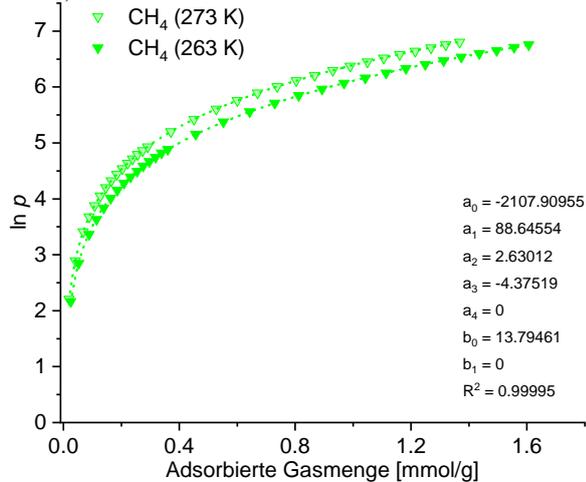


**Ni<sub>100, mod.1-88</sub> – IAST und Henry-Selektivitäten**

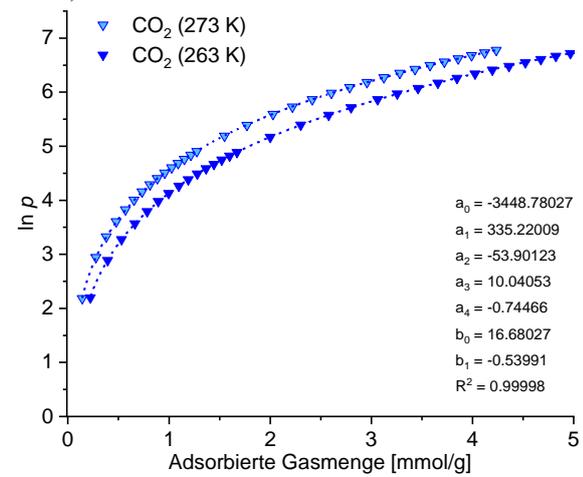


**Abbildung 263:** Links: Berechnete Adsorptionswärmen von Ni<sub>100, mod.1-88</sub> für CO<sub>2</sub> (blau) und CH<sub>4</sub> (grün). Rechts: IAST- & Henry-Selektivitäten f. Ni<sub>100, mod.1-88</sub>. Bei den Henry-Sel. entspricht der Abszissenwert von 10<sup>-7</sup> bar dem Grenzwert p → 0.

**Ni<sub>100, mod.1-88</sub> – CH<sub>4</sub> Virialkurve**



**Ni<sub>100, mod.1-88</sub> – CO<sub>2</sub> Virialkurve**



**Abbildung 264:** CH<sub>4</sub>- (links) und CO<sub>2</sub>-Adsorptionsisothermen (rechts) für Ni<sub>100, mod.1-88</sub> bei 263 K und 273 K inkl. Virialkurve und -Parameter.

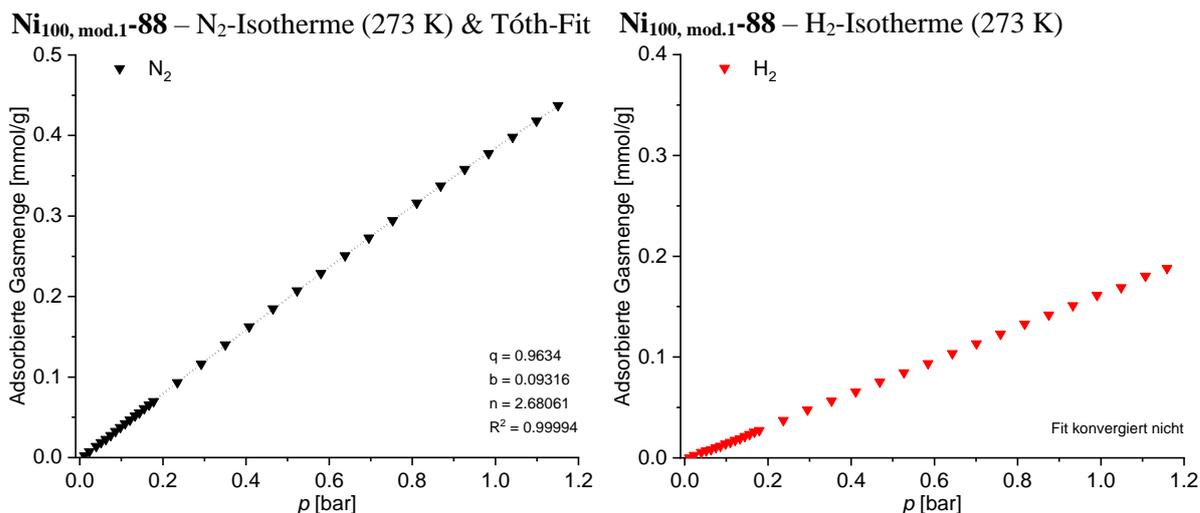


Abbildung 265: N<sub>2</sub>- (links) und H<sub>2</sub>-Adsorptionsisothermen (rechts) von Ni<sub>100, mod.1-88</sub> bei 273 K und Tóth-Kurven inkl. Parameter.

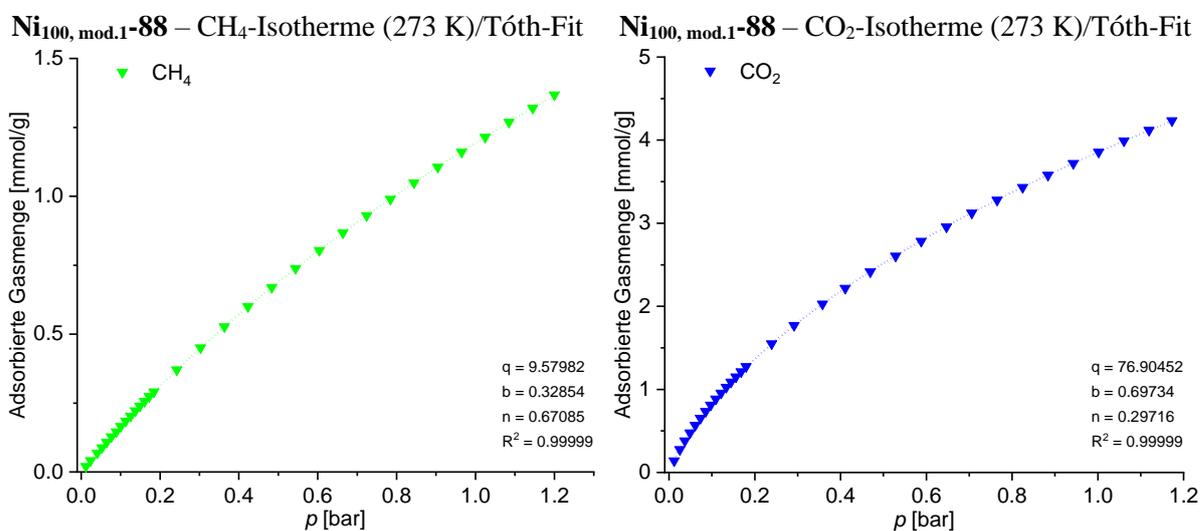


Abbildung 266: CH<sub>4</sub>- (links) und CO<sub>2</sub>-Adsorptionsisothermen (rechts) von Ni<sub>100, mod.1-88</sub> (273 K) & Tóth-Kurven inkl. Parameter.

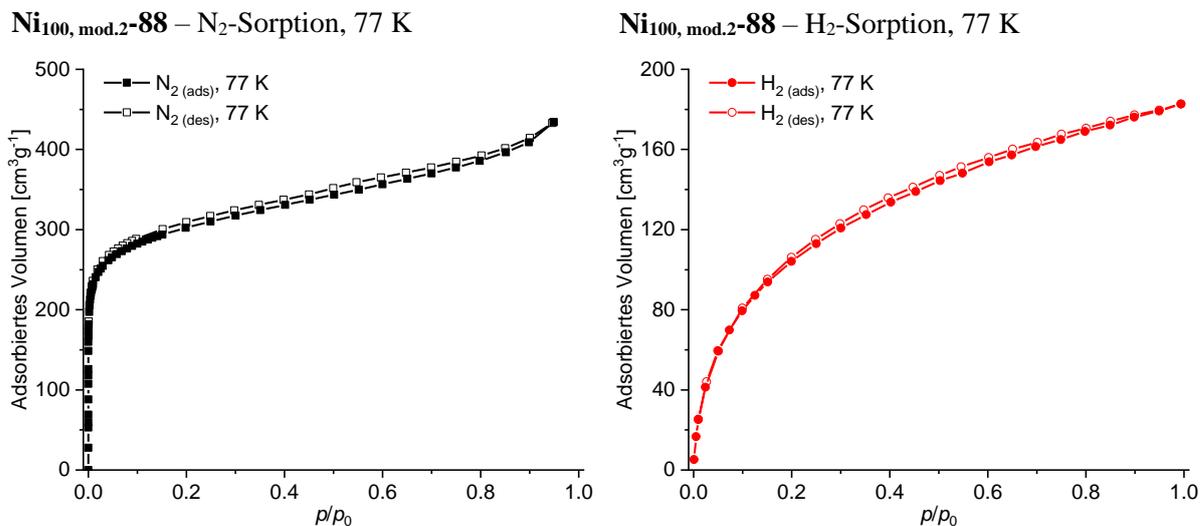


Abbildung 267: N<sub>2</sub>- (links) und H<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen (rechts) des bzgl. der Aktivierung modifizierten Ni<sub>100, mod.2-88</sub> (77 K).

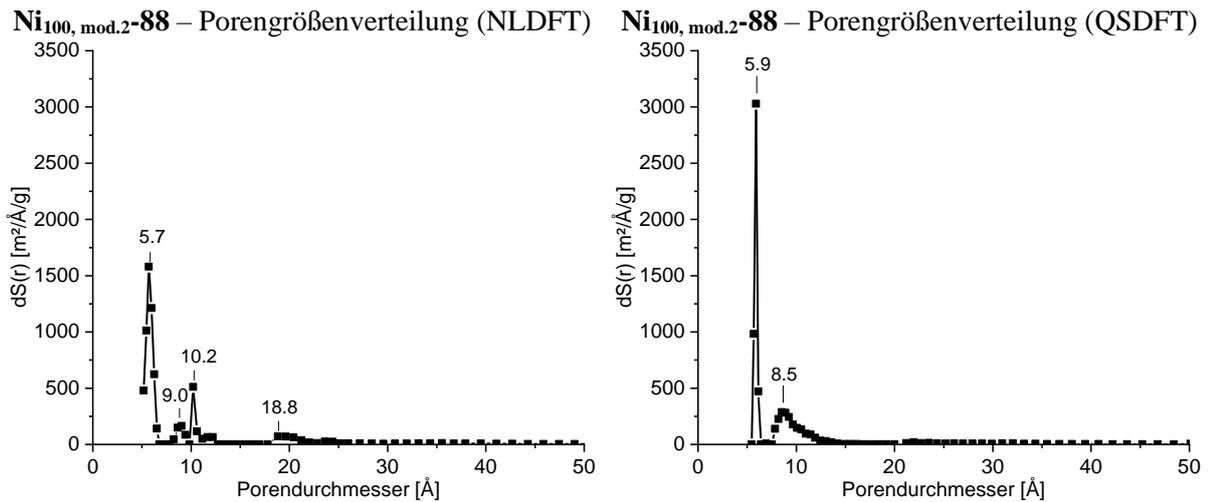


Abbildung 268: Porengrößenverteilungen von Ni<sub>100, mod.2-88</sub>. Links: NLDFT; N<sub>2</sub>-Adsorption bei 77 K; Modell: schlitzförmige/zylindrische Poren auf Kohlenstoff. Rechts: QSDFT; N<sub>2</sub>-Adsorption bei 77 K; Modell: schlitzförmige/zylindrische/sphärische Poren auf Kohlenstoff.

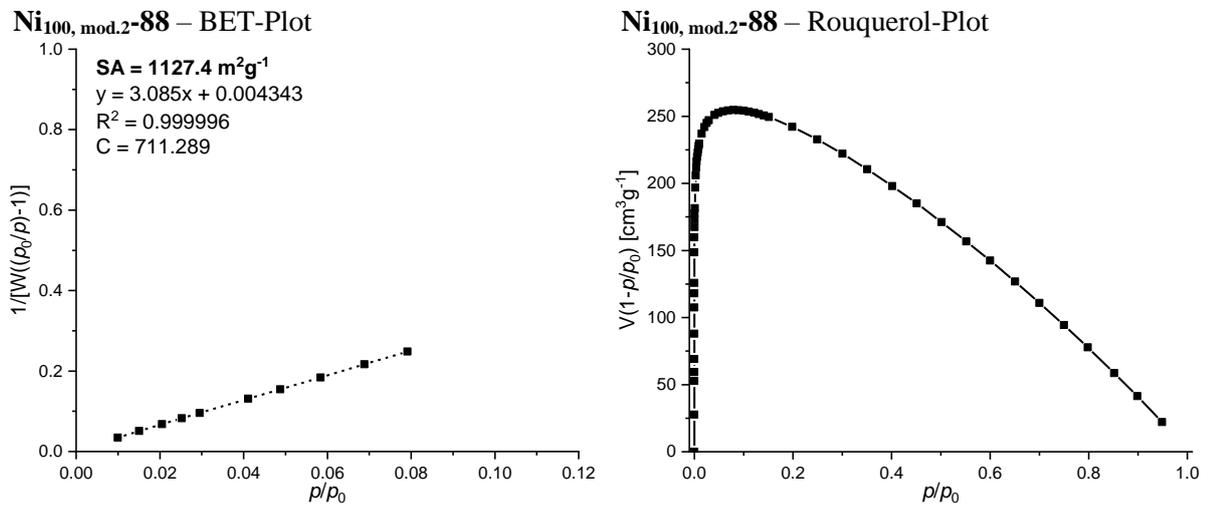


Abbildung 269: BET- (links) und Rouquerol-Plot (rechts) berechnet aus N<sub>2</sub>-Adsorptionsdaten (77 K) von Ni<sub>100, mod.2-88</sub>.

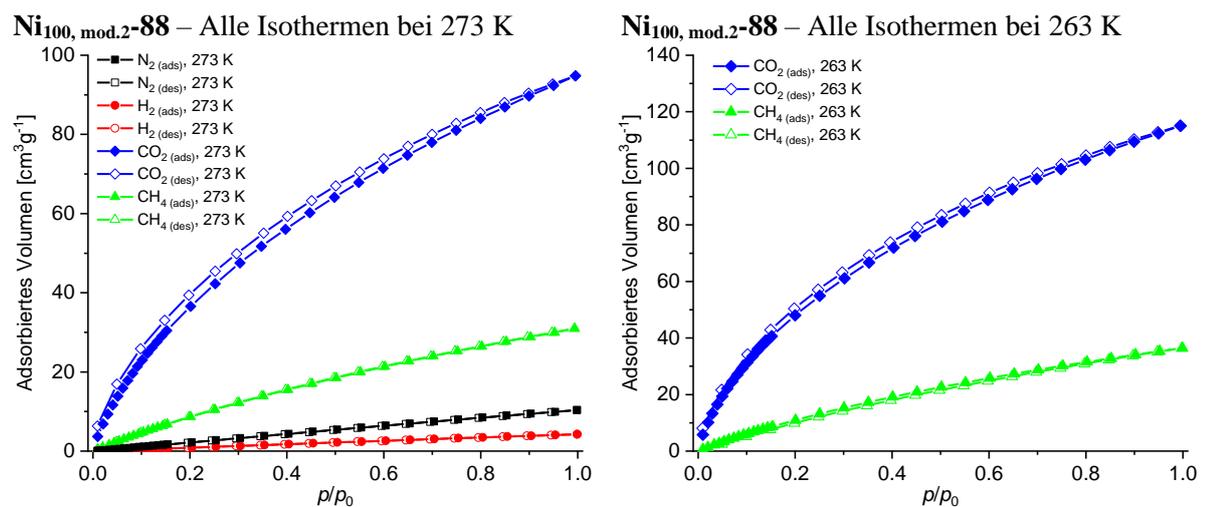
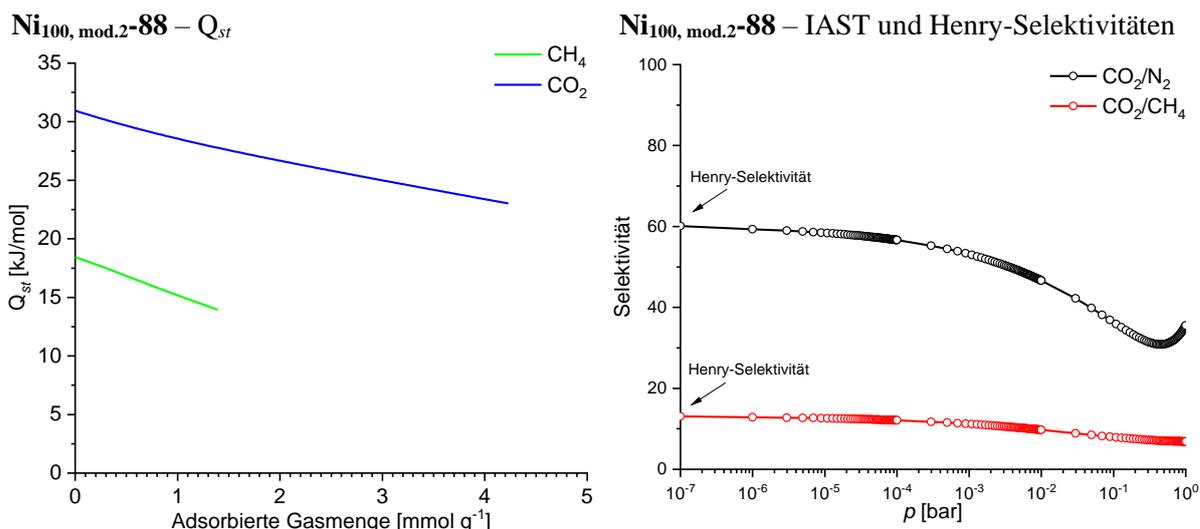
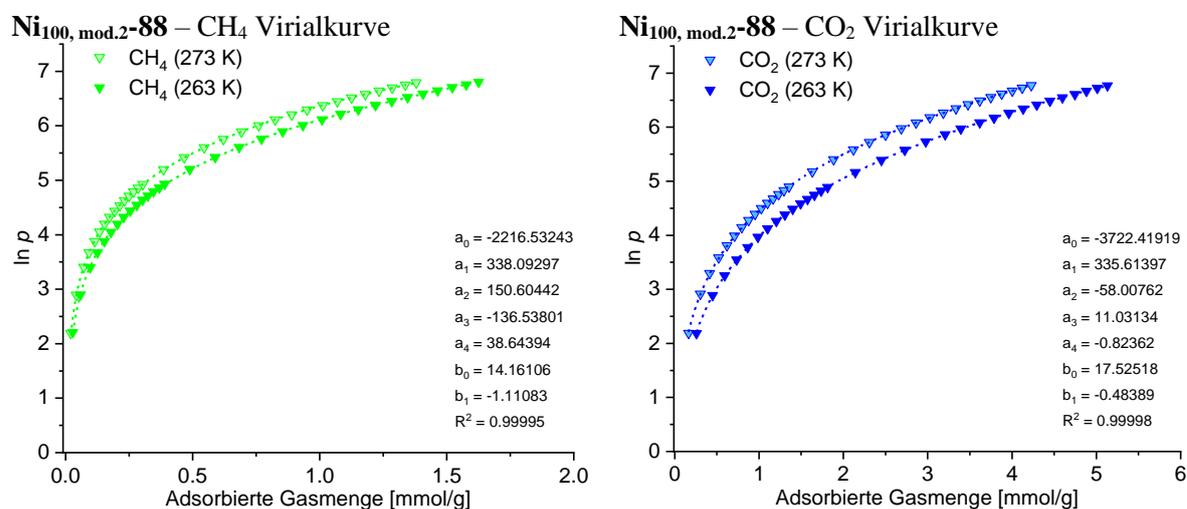


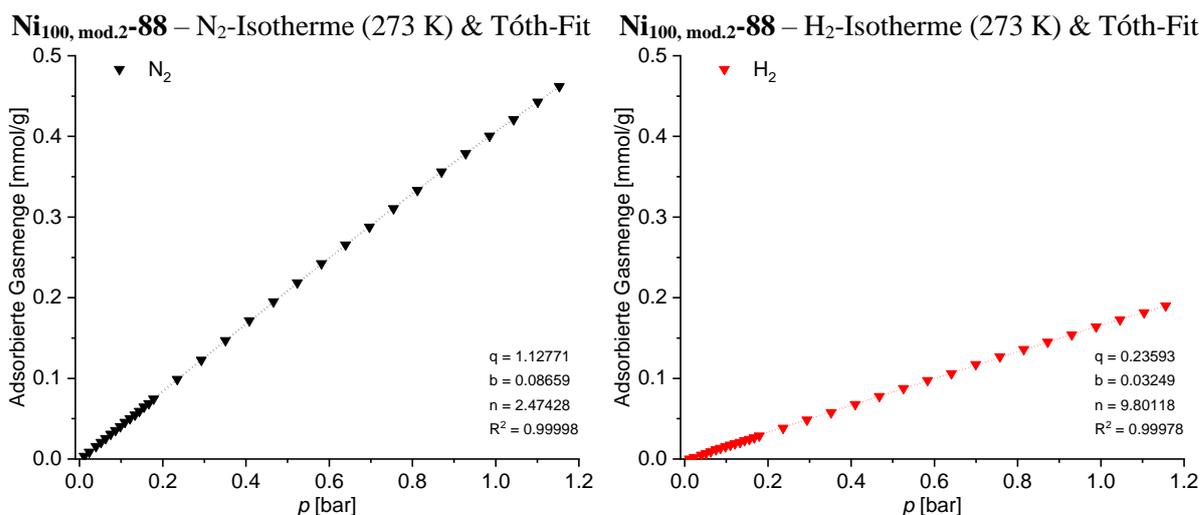
Abbildung 270: Gassorptionsisothermen des Ni-MaSOF Ni<sub>100, mod.2-88</sub> bei 273 K (links) und 263 K (rechts).



**Abbildung 271:** Links: Berechnete Adsorptionswärmen von **Ni<sub>100, mod.2-88</sub>** für CO<sub>2</sub> (blau) und CH<sub>4</sub> (grün). Rechts: IAST- & Henry-Selektivitäten f. **Ni<sub>100, mod.2-88</sub>**. Bei den Henry-Sel. entspricht der Abszissenwert von 10<sup>-7</sup> bar dem Grenzwert  $p \rightarrow 0$ .

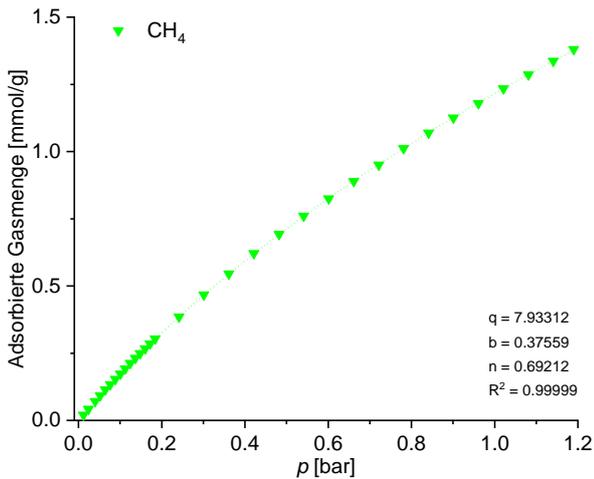


**Abbildung 272:** CH<sub>4</sub>- (links) und CO<sub>2</sub>-Adsorptionsisothermen (rechts) für **Ni<sub>100, mod.2-88</sub>** bei 263 K und 273 K inkl. Virialkurve und -Parameter.

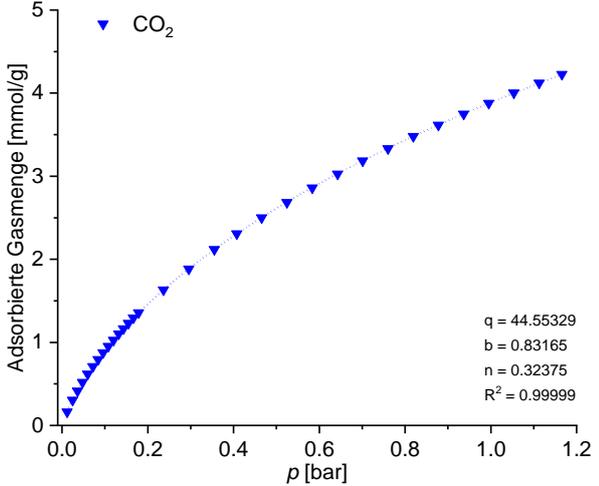


**Abbildung 273:** N<sub>2</sub>- (links) und H<sub>2</sub>-Adsorptionsisothermen (rechts) von **Ni<sub>100, mod.2-88</sub>** bei 273 K und Tóth-Kurven inkl. Parameter.

**Ni<sub>100, mod.2-88</sub> – CH<sub>4</sub>-Isotherme (273 K)/Tóth-Fit**

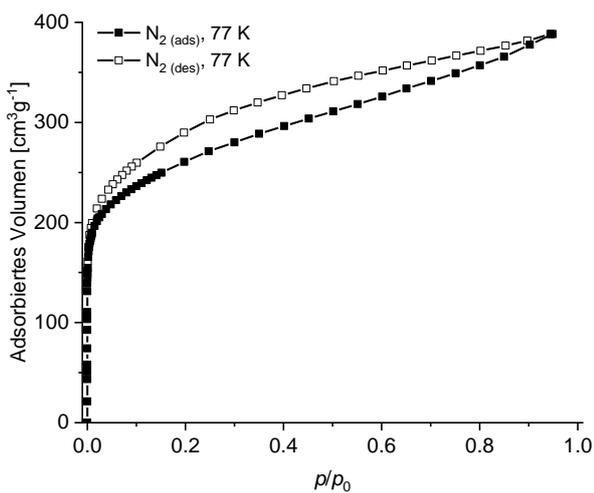


**Ni<sub>100, mod.2-88</sub> – CO<sub>2</sub>-Isotherme (273 K)/Tóth-Fit**

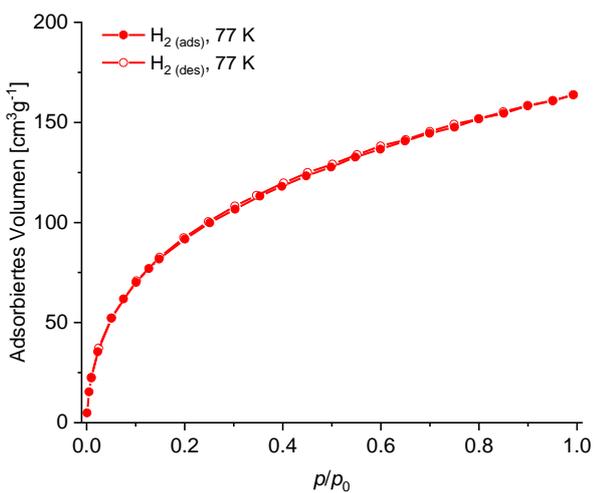


**Abbildung 274:** CH<sub>4</sub>- (links) und CO<sub>2</sub>-Adsorptionsisothermen (rechts) von Ni<sub>100, mod.2-88</sub> (273 K) & Tóth-Kurven inkl. Parameter.

**Cu-MaSOF 88<sub>kr</sub> – N<sub>2</sub>-Sorption, 77 K**

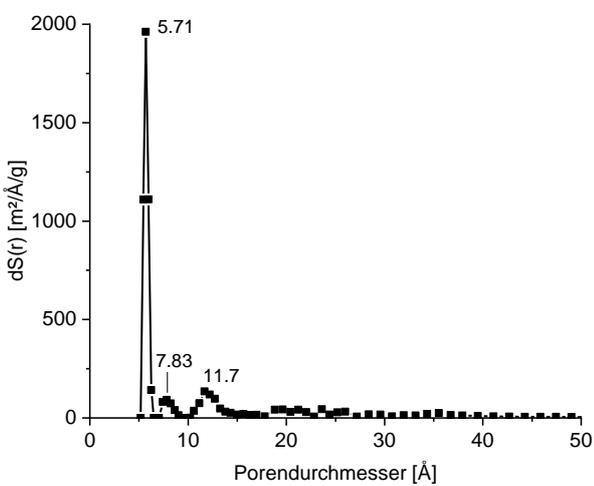


**Cu-MaSOF 88<sub>kr</sub> – H<sub>2</sub>-Sorption, 77 K**

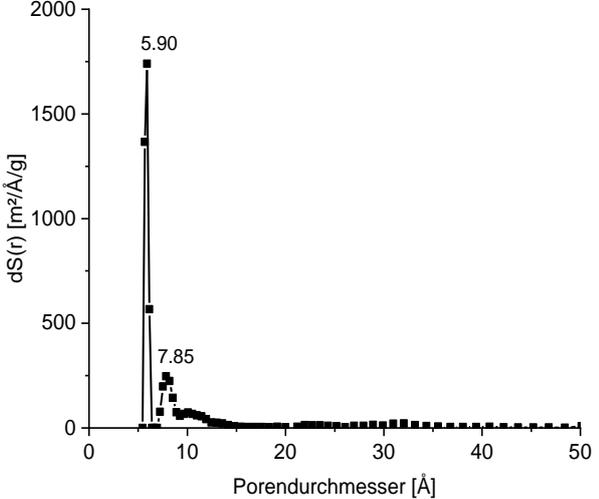


**Abbildung 275:** N<sub>2</sub>- (links) and H<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen (rechts) von Cu-MaSOF 88<sub>kr</sub> bei 77 K.

**Cu-88<sub>kr</sub> – Porengrößenverteilung (NLDFT)**



**Cu-88<sub>kr</sub> – Porengrößenverteilung (QSDFT)**



**Abbildung 276:** Porengrößenverteilungen von Cu-MaSOF **Cu-88<sub>kr</sub>**. Links: NLDFT; N<sub>2</sub>-Adsorption bei 77 K; Modell: schlitzförmige/zylindrische Poren auf Kohlenstoff. Rechts: QSDFT; N<sub>2</sub>-Adsorption bei 77 K; Modell: schlitzförmige/zylindrische/sphärische Poren auf Kohlenstoff.

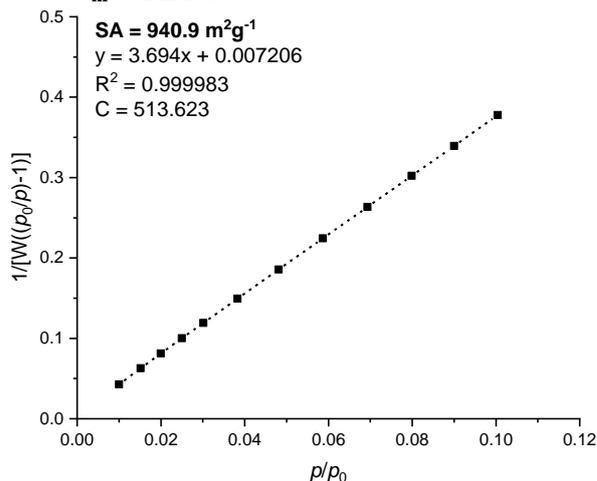
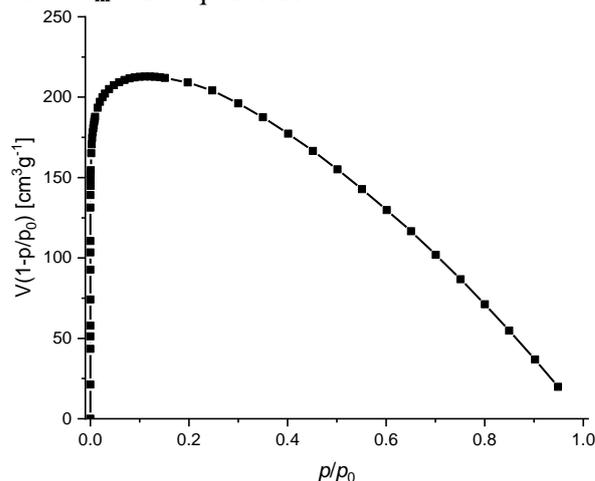
Cu-88<sub>kr</sub> – BET-PlotCu-88<sub>kr</sub> – Rouquerol-Plot

Abbildung 277: BET- (links) und Rouquerol-Plot (rechts) berechnet aus N<sub>2</sub>-Adsorptionsdaten (77 K) von Cu-MaSOF Cu-88<sub>kr</sub>.

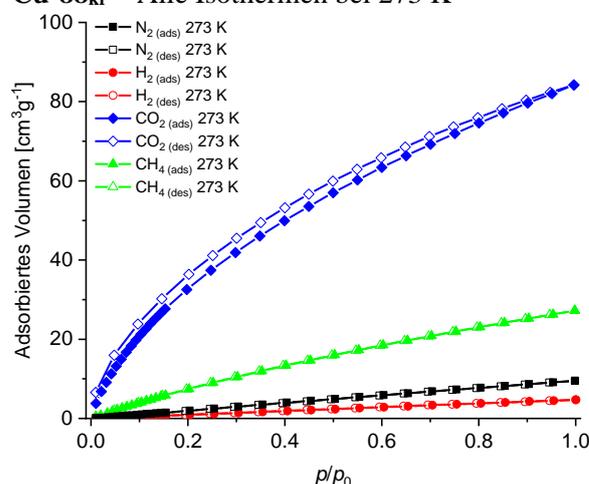
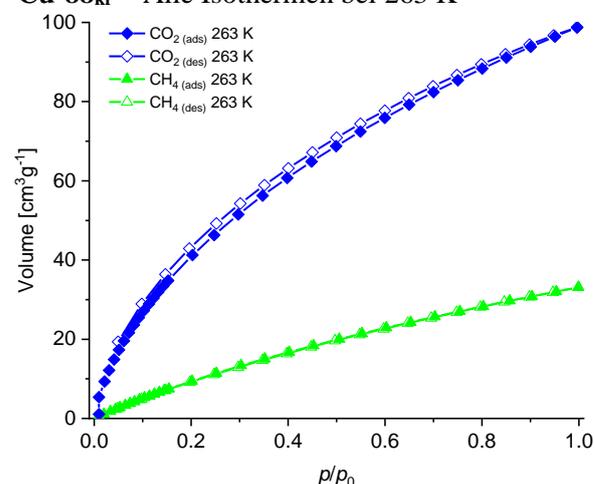
Cu-88<sub>kr</sub> – Alle Isothermen bei 273 KCu-88<sub>kr</sub> – Alle Isothermen bei 263 K

Abbildung 278: Gassorptionsisothermen des Cu-MaSOF Cu-88<sub>kr</sub> bei 273 K (links) und 263 K (rechts).

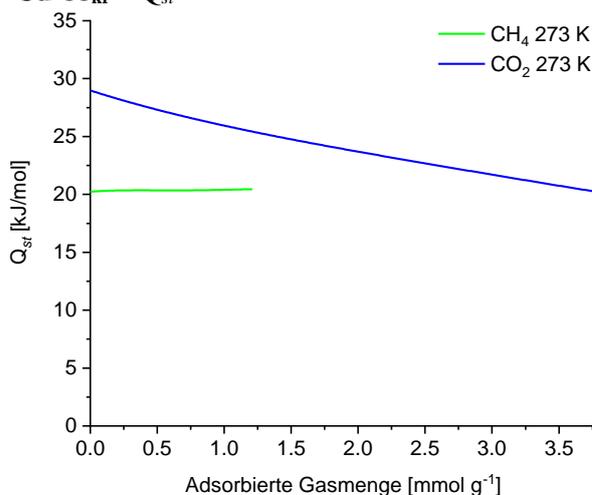
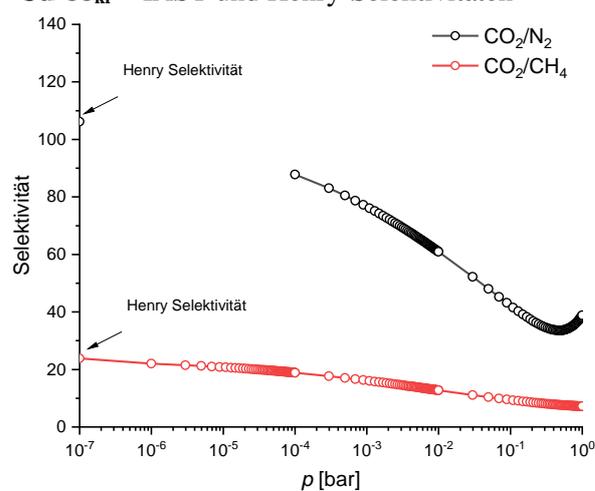
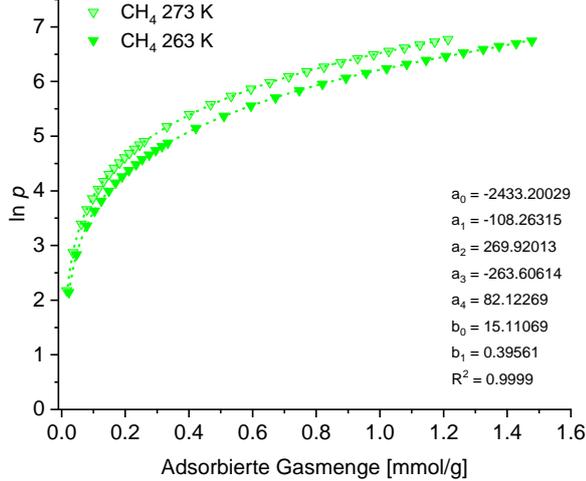
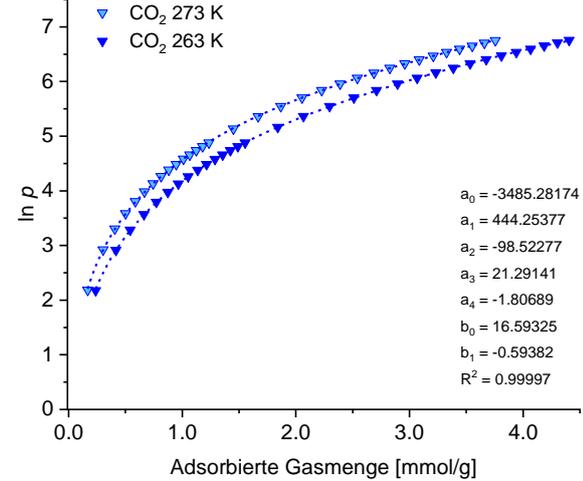
Cu-88<sub>kr</sub> – Q<sub>st</sub>Cu-88<sub>kr</sub> – IAST und Henry-Selektivitäten

Abbildung 279: Links: Berechnete Adsorptionswärmen von Cu-88<sub>kr</sub> für CO<sub>2</sub> (blau) und CH<sub>4</sub> (grün). Rechts: IAST- und Henry-Selektivitäten von Cu-88<sub>kr</sub>. Im Fall der Henry-Selektivitäten entspricht der Abszissenwert von 10<sup>-7</sup> bar dem Grenzwert  $p \rightarrow 0$ .

**Cu-88<sub>kr</sub> – CH<sub>4</sub> Virialkurve**

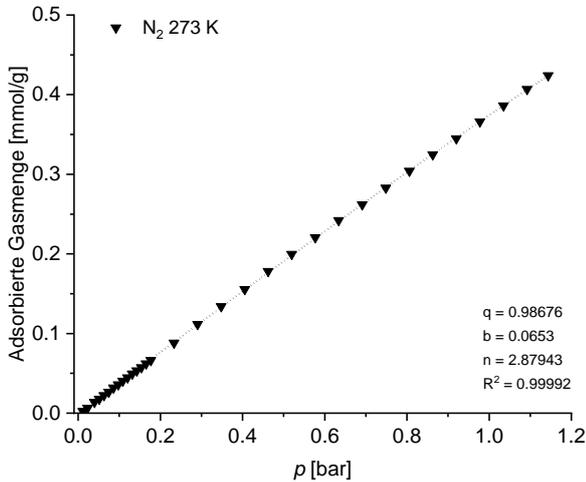


**Cu-88<sub>kr</sub> – CO<sub>2</sub> Virialkurve**

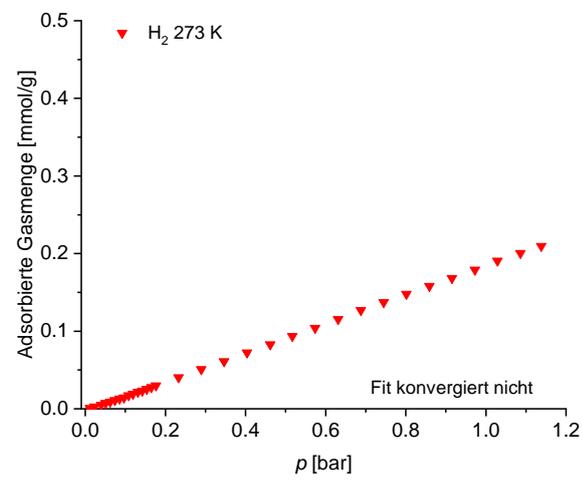


**Abbildung 280:** CH<sub>4</sub>- (links) und CO<sub>2</sub>-Adsorptionsisothermen (rechts) für **Cu-88<sub>kr</sub>** bei 263 K und 273 K inkl. Virialkurve und -Parameter.

**Cu-88<sub>kr</sub> – N<sub>2</sub>-Isotherme (273 K) und Tóth-Fit**

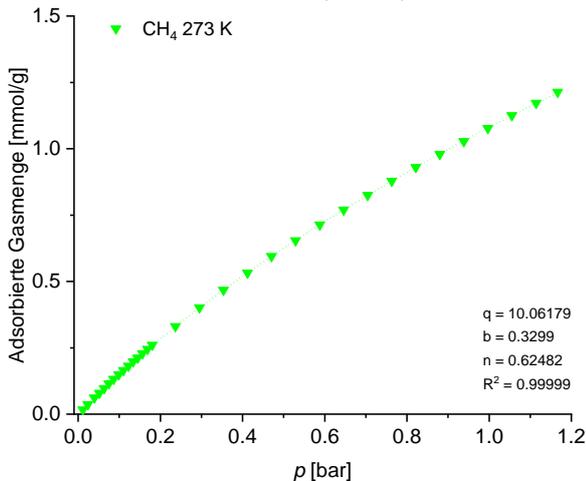


**Cu-88<sub>kr</sub> – H<sub>2</sub>-Isotherme (273 K)**

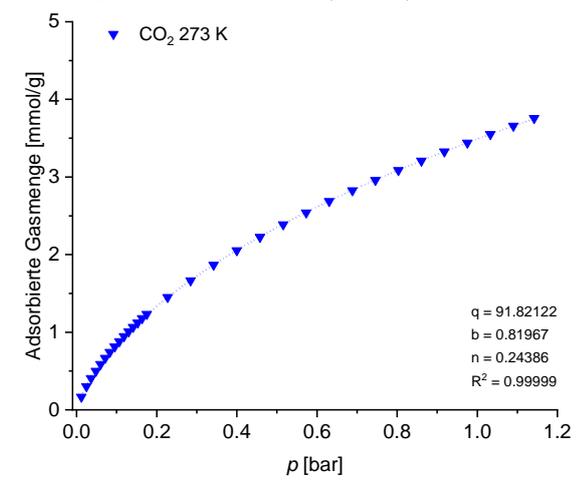


**Abbildung 281:** N<sub>2</sub>- (links) und H<sub>2</sub>-Adsorptionsisothermen (rechts) von **Cu-88<sub>kr</sub>** bei 273 K und Tóth-Kurven inkl. Parameter.

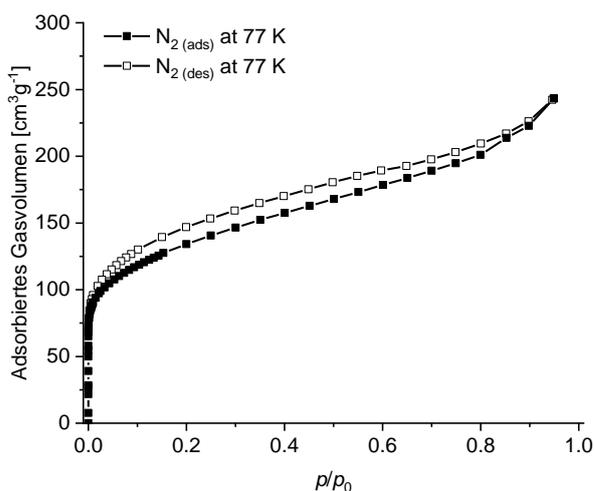
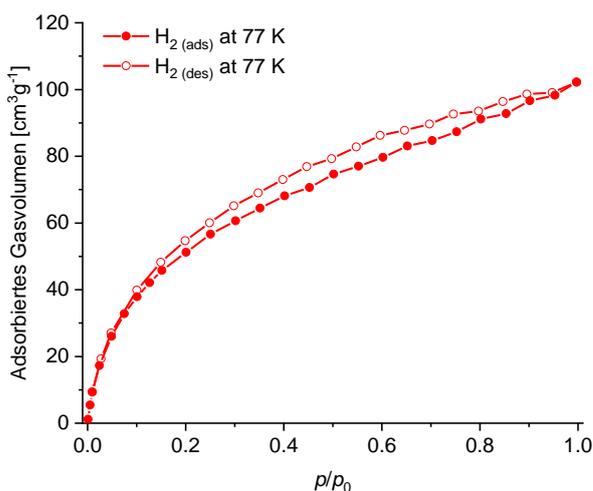
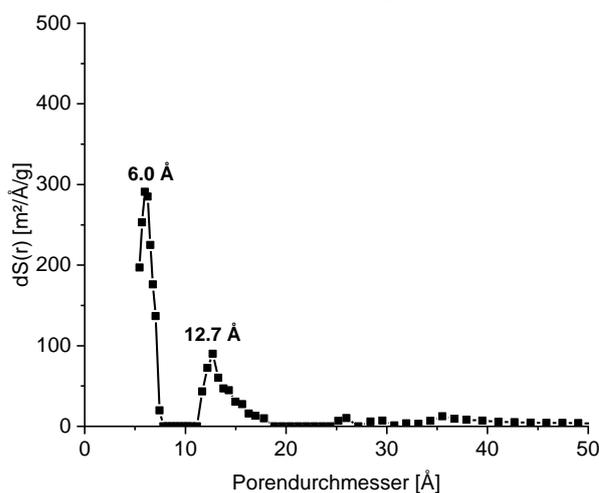
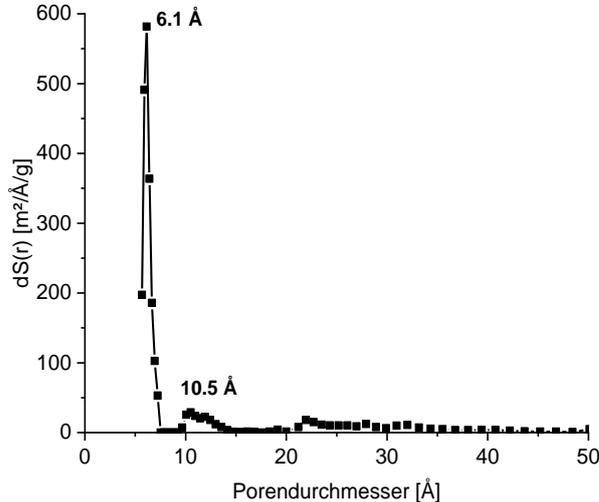
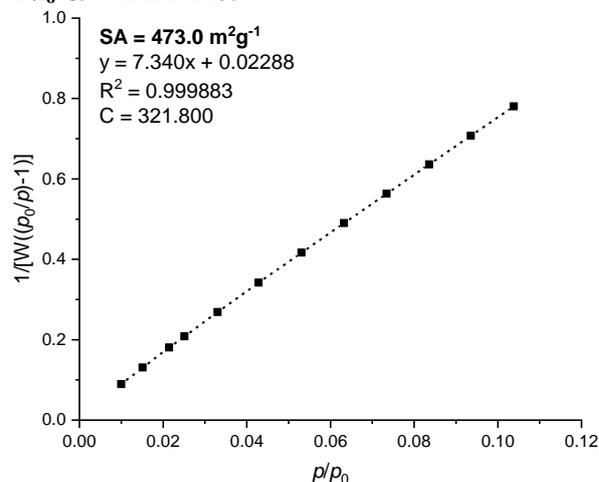
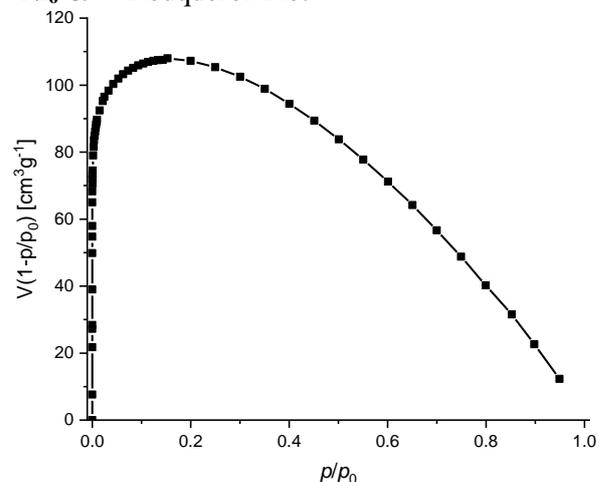
**Cu-88<sub>kr</sub> – CH<sub>4</sub>-Isotherme (273 K) und Tóth-Fit**



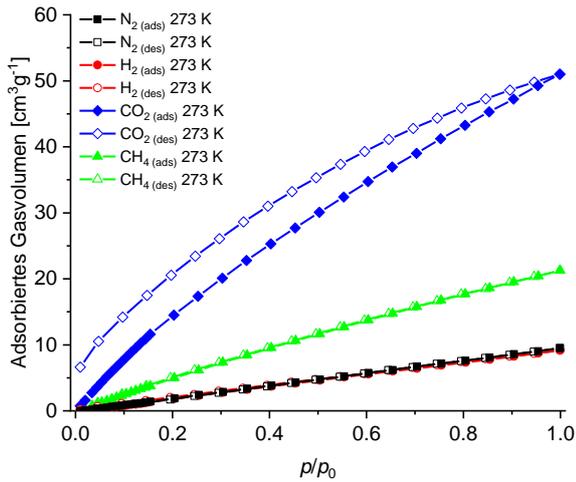
**Cu-88<sub>kr</sub> – CO<sub>2</sub>-Isotherme (273 K) und Tóth-Fit**



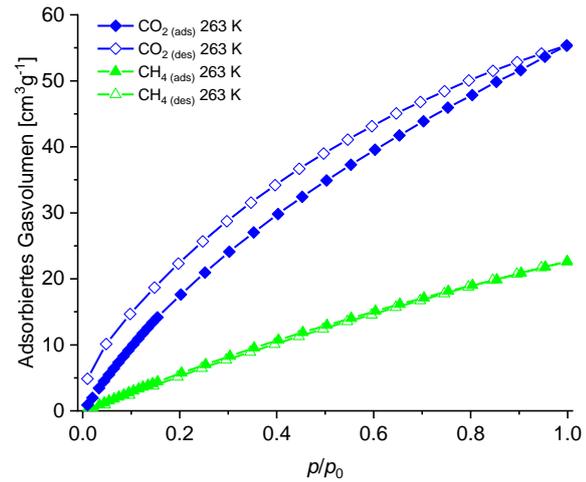
**Abbildung 282:** CH<sub>4</sub>- (links) und CO<sub>2</sub>-Adsorptionsisothermen (rechts) von **Cu-88<sub>kr</sub>** bei 273 K und Tóth-Kurven inkl. Parameter.

**Rigides Ni-Salphen Ni<sub>6</sub>-89 – N<sub>2</sub>-Sorption, 77 K****Rigides Ni-Salphen Ni<sub>6</sub>-89 – H<sub>2</sub>-Sorption, 77 K****Abbildung 283:** N<sub>2</sub>-(links) and H<sub>2</sub>-Sorptionisothermen (rechts) des rigiden Ni-Salphens **Ni<sub>6</sub>-89** bei 77 K.**Ni<sub>6</sub>-89 – Porengrößenverteilung (NLDFT)****Ni<sub>6</sub>-89 – Porengrößenverteilung (QSDFT)****Abbildung 284:** Porengrößenverteilungen des rigiden Ni-Salphens **Ni<sub>6</sub>-89**. Links: NLDFT; N<sub>2</sub>-Adsorption bei 77 K; Modell: schlitzförmige/zylindrische Poren auf Kohlenstoff. Rechts: QSDFT; N<sub>2</sub>-Adsorption bei 77 K; Modell: schlitzförmige/zylindrische/sphärische Poren auf Kohlenstoff.**Ni<sub>6</sub>-89 – BET-Plot****Ni<sub>6</sub>-89 – Rouquerol-Plot****Abbildung 285:** BET- (links) und Rouquerol-Plot (rechts) berechnet aus N<sub>2</sub>-Adsorptionsdaten (77 K) des Ni-Salphens **Ni<sub>6</sub>-89**.

**Ni<sub>6</sub>-89 – Alle Isothermen bei 273 K**

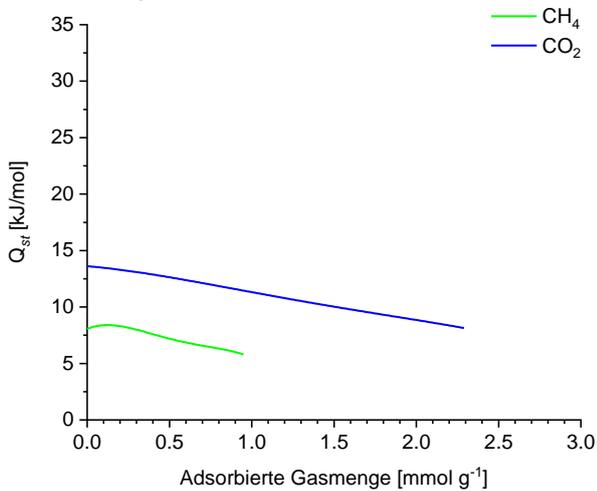


**Ni<sub>6</sub>-89 – Alle Isothermen bei 263 K**

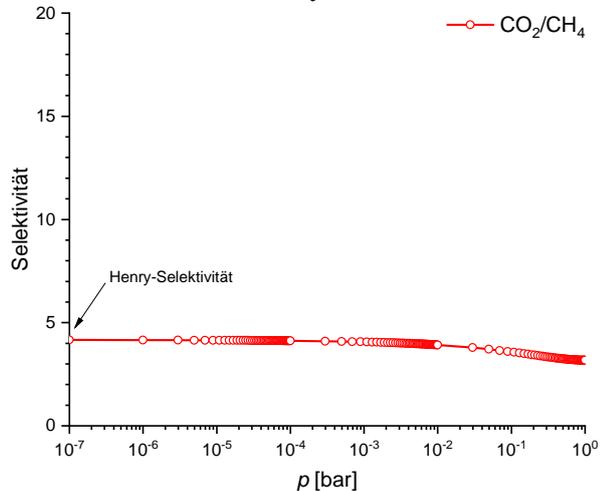


**Abbildung 286:** Gassorptionsisothermen des rigiden Ni-Salphens **Ni<sub>6</sub>-89** bei 273 k (links) und 263 K (rechts).

**Ni<sub>6</sub>-89 – Q<sub>st</sub>**

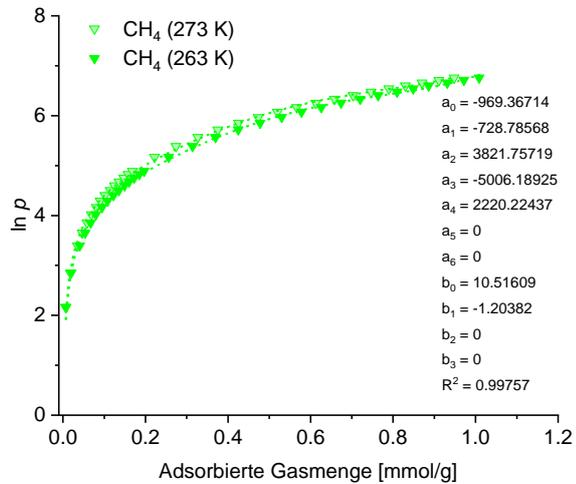


**Ni<sub>6</sub>-89 – IAST und Henry-Selektivität CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>**

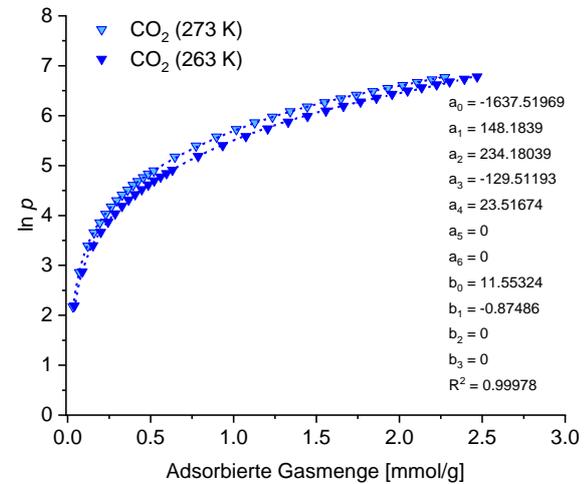


**Abbildung 287:** Links: Berechnete Adsorptionswärmen von **Ni<sub>6</sub>-89** für CO<sub>2</sub> (blau) und CH<sub>4</sub> (grün). Rechts: IAST- und Henry-Selektivität (für CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>) von **Ni<sub>6</sub>-89**. Die Henry-Selektivität entspricht dem Abszissenwert von 10<sup>-7</sup> bar bzw. dem Grenzwert  $p \rightarrow 0$ .

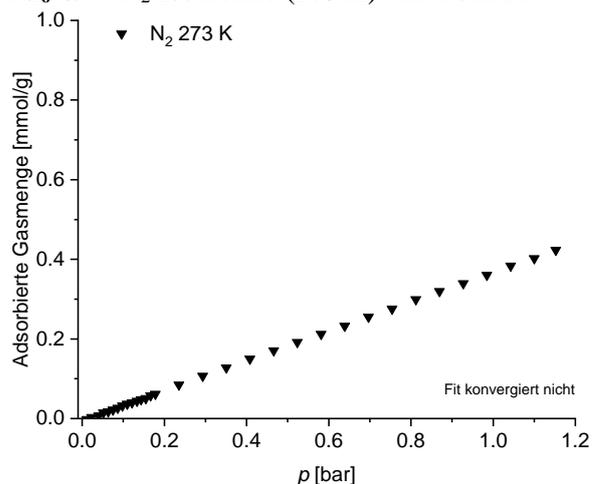
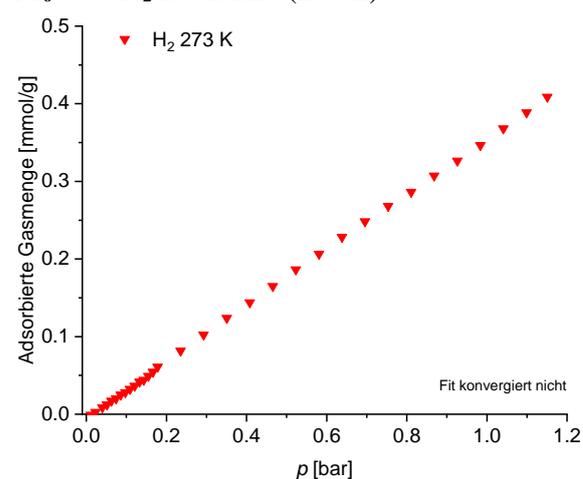
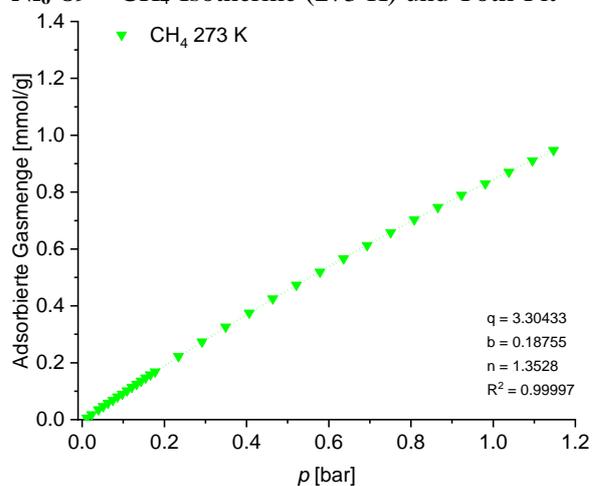
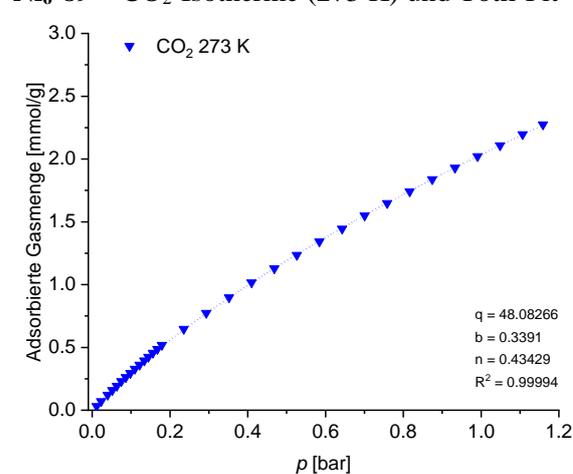
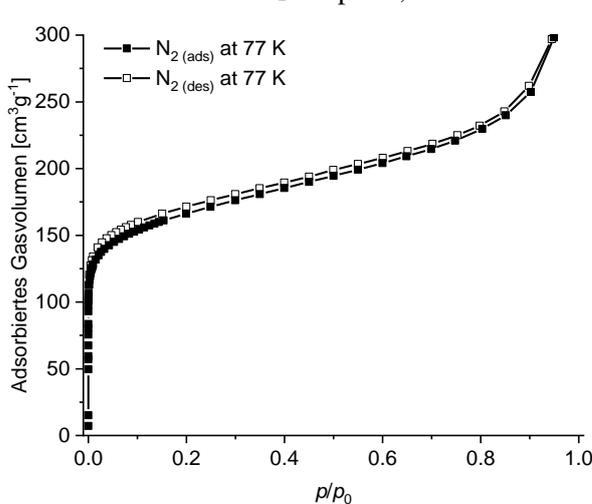
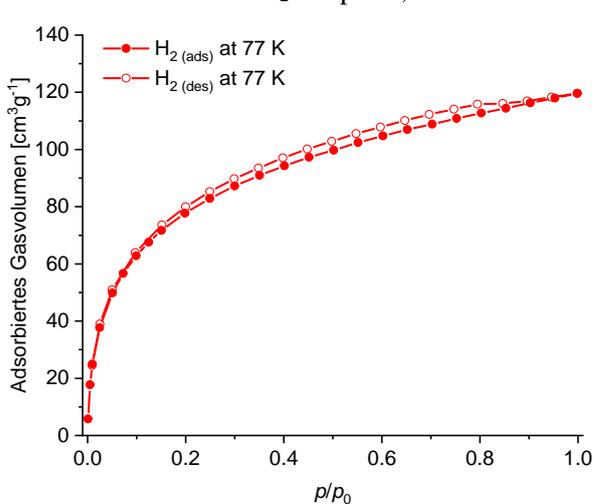
**Ni<sub>6</sub>-89 – CH<sub>4</sub> Virialkurve**



**Ni<sub>6</sub>-89 – CO<sub>2</sub> Virialkurve**



**Abbildung 288:** CH<sub>4</sub>- (links) und CO<sub>2</sub>-Adsorptionsisothermen (rechts) für **Ni<sub>6</sub>-89** bei 263 K und 273 K inkl. Virialkurve und -Parameter.

**Ni<sub>6</sub>-89** – N<sub>2</sub>-Isotherme (273 K) und Tóth-Fit**Ni<sub>6</sub>-89** – H<sub>2</sub>-Isotherme (273 K)**Abbildung 289:** N<sub>2</sub>- (links) und H<sub>2</sub>-Adsorptionsisothermen (rechts) von **Ni<sub>6</sub>-89** bei 273 K und Tóth-Kurven inkl. Parameter.**Ni<sub>6</sub>-89** – CH<sub>4</sub>-Isotherme (273 K) und Tóth-Fit**Ni<sub>6</sub>-89** – CO<sub>2</sub>-Isotherme (273 K) und Tóth-Fit**Abbildung 290:** CH<sub>4</sub>- (links) und CO<sub>2</sub>-Adsorptionsisothermen (rechts) von **Ni<sub>6</sub>-89** bei 273 K und Tóth-Kurven inkl. Parameter.**Ni-MaSOF Ni-90** – N<sub>2</sub>-Sorption, 77 K**Ni-MaSOF Ni-90** – H<sub>2</sub>-Sorption, 77 K**Abbildung 291:** N<sub>2</sub>- (links) und H<sub>2</sub>-Sorptionisothermen (rechts) des Ni-MaSOF-Netzwerks **Ni-90** bei 77 K.

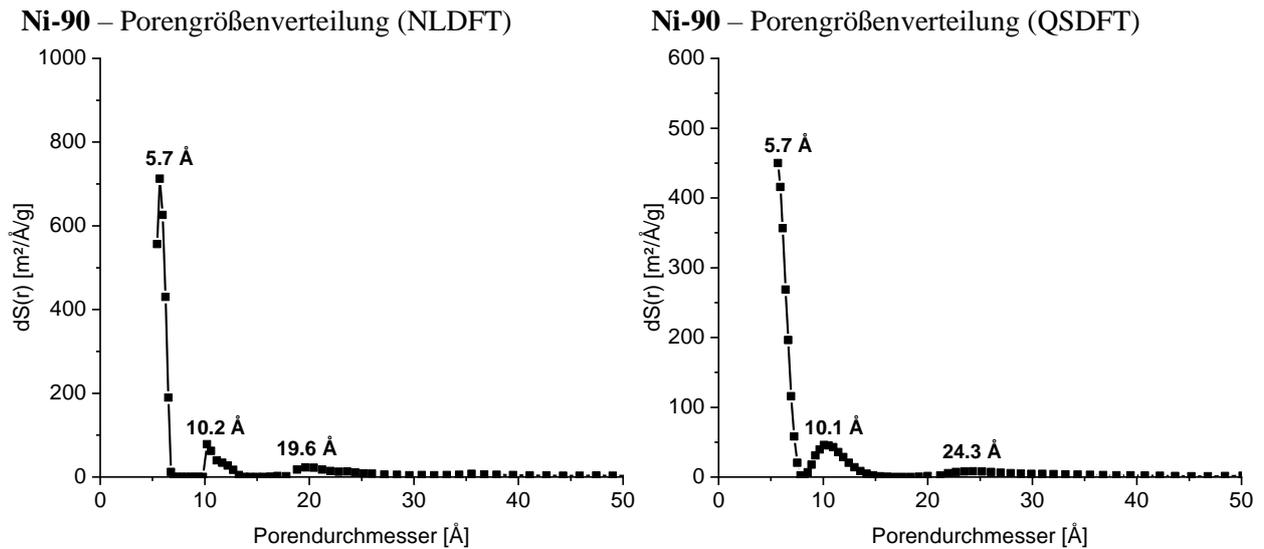


Abbildung 292: Porengrößenverteilungen des Ni-MaSOFs **Ni-90**. Links: NLDFT; N<sub>2</sub>-Adsorption bei 77 K; Modell: schlitzförmige/zylindrische Poren auf Kohlenstoff. Rechts: QSDFT; N<sub>2</sub>-Adsorption bei 77 K; Modell: schlitzförmige/zylindrische/sphärische Poren auf Kohlenstoff.

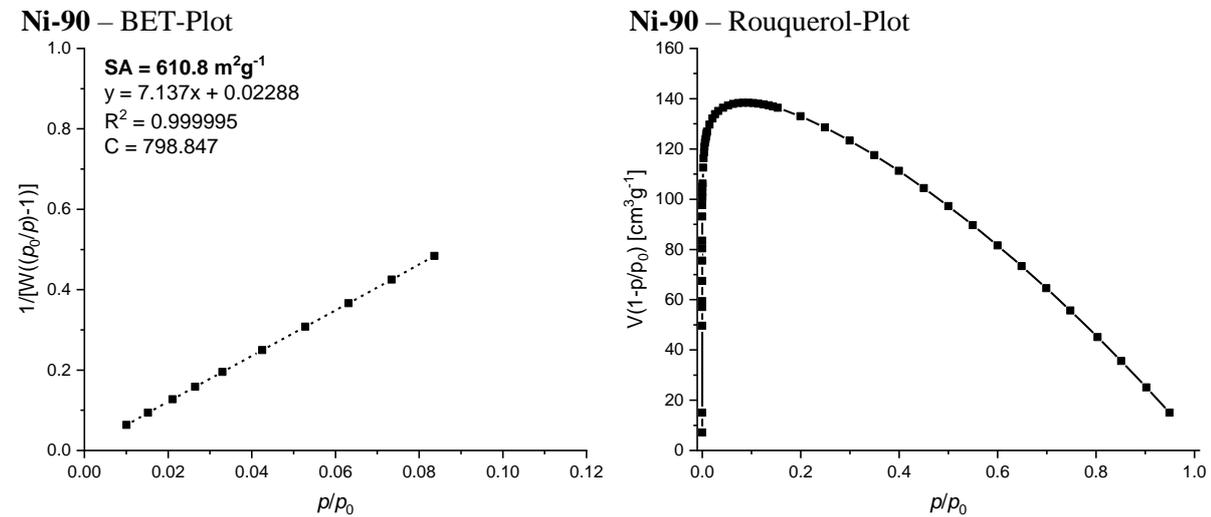


Abbildung 293: BET- (links) und Rouquerol-Plot (rechts) berechnet aus N<sub>2</sub>-Adsorptionsdaten (77 K) des Ni-MaSOFs **Ni-90**.

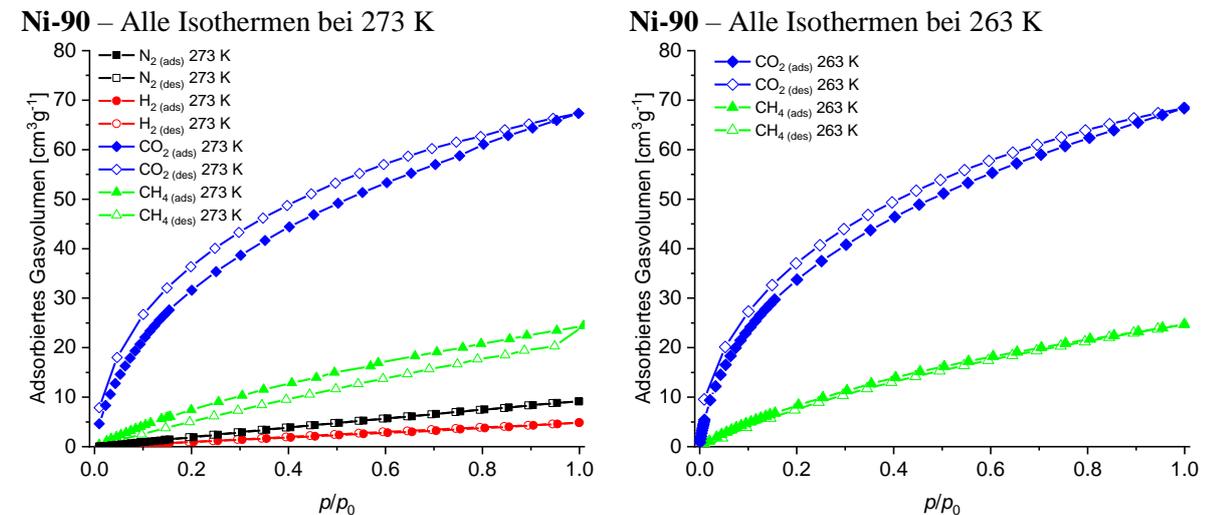
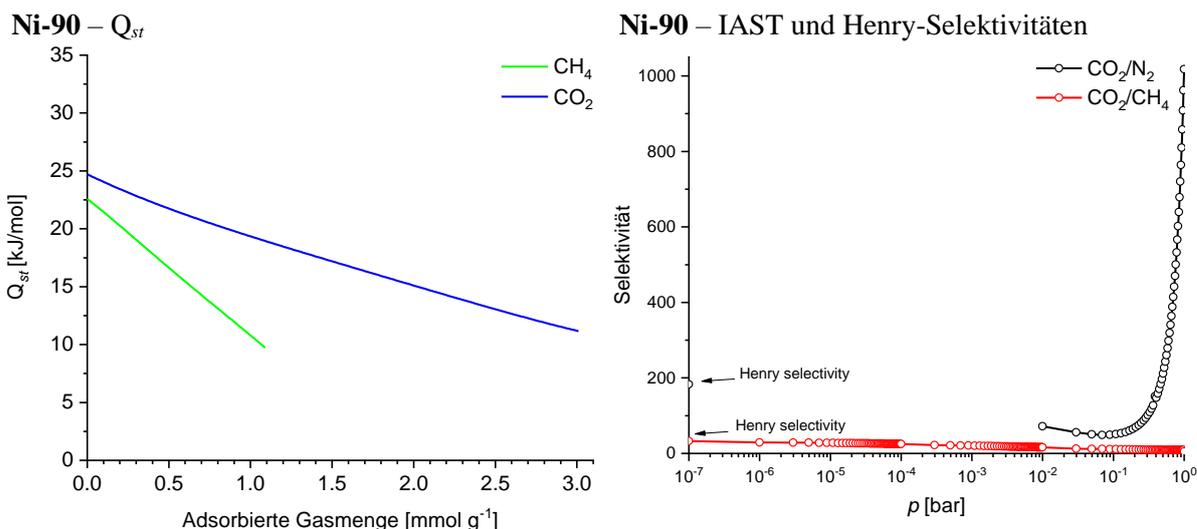
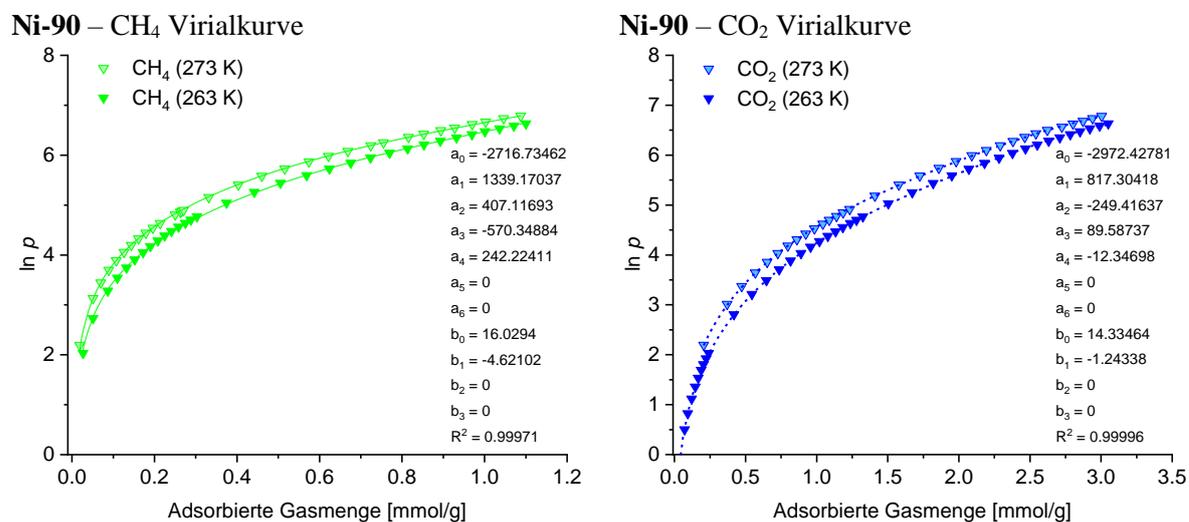


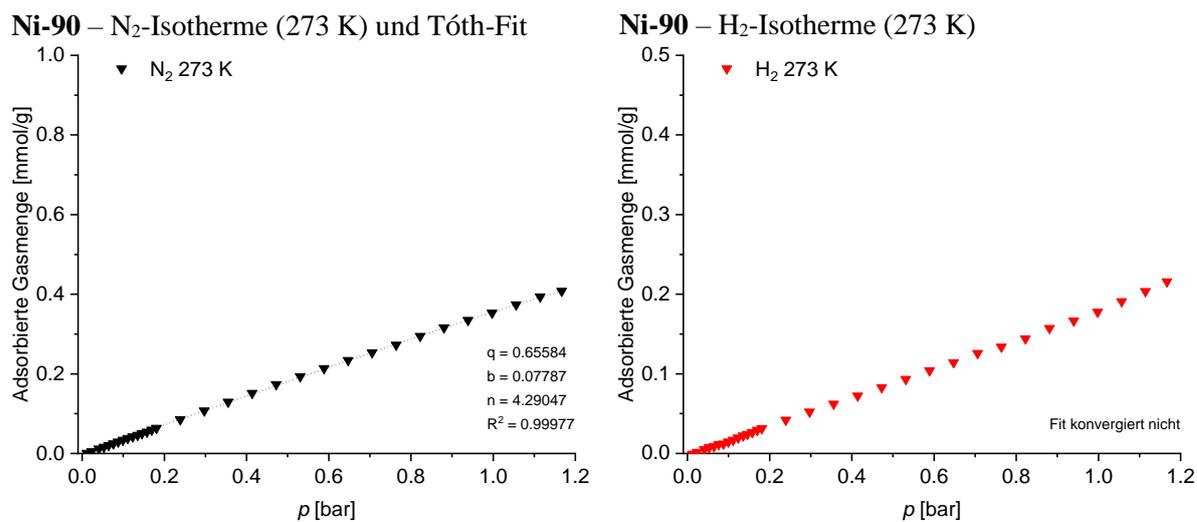
Abbildung 294: Gassorptionsisothermen des Ni-MaSOFs **Ni-90** bei 273 K (links) und 263 K (rechts).



**Abbildung 295:** Links: Berechnete Adsorptionswärmen von Ni-90 für CO<sub>2</sub> (blau) und CH<sub>4</sub> (grün). Rechts: IAST- und Henry-Selektivitäten von Ni-90. Im Fall der Henry-Selektivitäten entspricht der Abszissenwert von 10<sup>-7</sup> bar dem Grenzwert  $p \rightarrow 0$ .

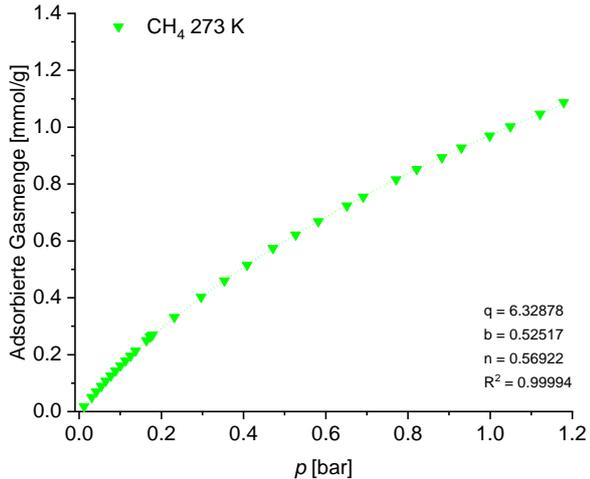


**Abbildung 296:** CH<sub>4</sub>- (links) und CO<sub>2</sub>-Adsorptionsisothermen (rechts) für Ni-90 bei 263 K und 273 K inkl. Virialkurve und -Parameter.



**Abbildung 297:** N<sub>2</sub>- (links) und H<sub>2</sub>-Adsorptionsisothermen (rechts) von Ni-90 bei 273 K und Tóth-Kurven inkl. Parameter.

Ni-90 – CH<sub>4</sub>-Isotherme (273 K) und Tóth-Fit



Ni-90 – CO<sub>2</sub>-Isotherme (273 K) und Tóth-Fit

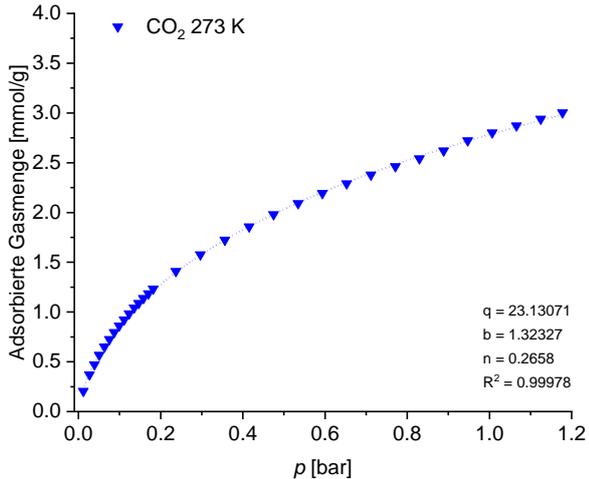


Abbildung 298: CH<sub>4</sub>- (links) und CO<sub>2</sub>-Adsorptionsisothermen (rechts) von Ni-90 bei 273 K und Tóth-Kurven inkl. Parameter.

## 7. Abkürzungsverzeichnis

3D-EDT	3D-Elektronendiffraktions-Tomographie
µm	Mikrometer
Å	Ångström
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
a.u.	engl.: <i>Arbitrary unit</i>
BDC	1,4-Benzoldicarboxylat
BE	Bindungsenergie
BET	Brunauer-Emmett-Teller(-Theorie)
BTB	1,3,5-Benzoltribenzoat
BTC	1,3,5-Benzoltricarboxylat
CCDC	engl.: <i>The Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
CMP	engl.: <i>Conjugated Microporous Polymer</i>
CMS	engl.: <i>Carbon Molecular Sieve(s)</i>
cod	Cyclooctadien
COF	engl.: <i>Covalent Organic Framework</i>
CSD	Cambridge Structural Database
DART	engl.: <i>Direct Analysis in Real Time</i>
dba	Dibenzylidenacetone
DBA	Dehydrobenzannulen
DCC	engl.: <i>Dynamic Covalent</i> oder <i>Combinatorial Chemistry</i>
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DCTB	<i>trans</i> -2-[3-(4- <i>tert</i> -butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile
DDQ	2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
DIBAL-H	Di- <i>iso</i> -butylaluminiumhydrid
DMAc	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
dobdc	Dioxidobenzoldicarboxylat
d <sub>p</sub>	Porendurchmesser
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
DTBPy	Di- <i>tert</i> -butylbipyridin
DUT	Dresden University of Technology
EDCI	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid
EGME	Ethylenglykolmonomethylether
ESR	Elektronenspin-Resonanz-Spektroskopie

EWG	engl.: <i>electron withdrawing group(s)</i>
HBC	Hexabenzocoronen
HCP	engl.: <i>Hyper-crosslinked Polymer</i>
HHTP	2,3,6,7,10,11-Hexahydroxytriphenylen
HKUST	Hong Kong University of Science and Technology
HMBC	engl.: <i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
HMTA	Hexamethylentetraamin (Urotropin)
HOBT	1-Hydroxybenzotriazol
HOMO	engl.: <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HPLC	engl.: <i>High Performance Liquid Chromatography</i>
HR	engl.: <i>High Resolution</i>
HSQC	engl.: <i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>
IAST	engl.: <i>Ideal Adsorbed Solution Theory</i>
IMFV	Internes molekulares freies Volumen
IR	Infrarot
IRMOF	engl.: <i>Isorecticular MOF</i>
IUPAC	engl.: <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LAH	Lithiumaluminiumhydrid
LUMO	engl.: <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MALDI	Matrix–Assistierte Laser–Desorptions–Ionisierung
MAS	engl.: <i>Magic Angle Spinning</i>
MaSOF	engl.: <i>Metal assisted Salphen Organic Framework</i>
MCM	<i>Mobil Crystalline Materials</i>
mCPBA	engl.: <i>meta-chloroperbenzoic acid</i>
MLCT	engl.: <i>metal to ligand charge transfer</i>
MOF	engl.: „ <i>Metal Organic Framework</i> “
M.p.	Schmelzpunkt (engl.: <i>melting point</i> )
MS	Massenspektrometrie
MTG	engl. für: „ <i>Methanol to Gasoline</i> “
μW	Mikrowelle
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NCS	<i>N</i> -Chlorsuccinimid
NHC	<i>N</i> -Heterocyclischer Ligand
NLDFT	Nicht-lineare DFT
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NMR	engl.: <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>

NU	Northwestern University		
OMIM	Organisches Molekül mit intrinsischer Mikroporosität		
ORTEP	engl.: <i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot</i>		
PAF	engl.: <i>Porous Aromatic Framework</i>		
PAKs	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe		
PHOLED	engl.: <i>phosphorescent organic light-emitting device</i>		
PIFA	[Bis(trifluoroacetoxy)iodo]benzol		
PIM	engl.: <i>Polymer of Intrinsic Microporosity</i>		
POP	engl.: <i>Porous Organic Polymer</i>		
PXRD	engl.: <i>Powder X-ray diffraction</i> ; dt.: Pulver-Röntgendiffraktometrie		
QSDFT	engl.: Quenched Solid DFT		
REM	Rasterelektronenmikroskopie		
ROP	Ringöffnungspolymerisation (engl.: <i>ring opening polymerization</i> )		
rpm	Umdrehungen pro Minute (engl.: <i>rounds per minute</i> )		
S <sub>ABET</sub>	engl.: <i>Specific Surface Area</i> ; Spezifische Oberfläche (nach BET-Modell)		
SBA	<i>Santa Barbara Amorphous</i>		
SBU	engl.: <i>Secondary Building Unit</i>		
SCE	Kalomelektrode; engl.: <i>Saturated Calomel Electrode</i>		
TAC	engl.: <i>Total Absorbance Chromatogram</i>		
TBT	Triphenylenbasiertes Triptycen		
TEM	Tunnelelektronenmikroskopie		
TGA	Thermogravimetrie-Analyse		
THF	Tetrahydrofuran		
TIC	engl.: <i>Total Ion Chromatogram</i>		
TLC	engl.: <i>Thin Layer Chromatography</i>		
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin		
TOF	engl.: <i>Time of flight</i>		
TPP	Tris-( <i>ortho</i> -phenylendioxy)phosphazen		
tQPP	Tris(quinoxalinophenanthro)phenazin		
TTBI	Triptycentrisbenzimidazoln		
UHV	Ultrahochvakuum		
UPLC	engl.: <i>Ultra Performance Liquid Chromatography</i>		
UV	Ultraviolett		
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie	engl.: <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>	

## Danksagung

Zu allererst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Michael Mastalerz für das in mich gesetzte Vertrauen und die interessanten, herausfordernden Themenstellungen bedanken. Sowohl während meiner Diplomarbeit als auch im Verlauf der Promotion konnte ich jederzeit mit ihm theoretische und praktische Probleme diskutieren und auf seine Ratschläge zählen. Ferner möchte ich ihm für seine Geduld und Unterstützung in der auch für mich privat spannenden Zeit vor und nach der Geburt meines Sohnes bedanken, die in den Zeitraum meiner Promotion fiel.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Milan Kivala für die freundliche Übernahme des Koreferats bedanken.

Herrn Prof. Dr. Uwe Buz gilt mein Dank für die Benutzung zahlreicher analytischer Geräte seiner Arbeitsgruppe.

Es ist mir ein wichtiges Anliegen, mich ganz besonders auch bei allen Mitarbeitern des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg zu bedanken: Dem Team um Dr. Frank Rominger danke ich für das Messen und Lösen zahlreicher Festkörperstrukturen, auch wenn sich manch funkelnder Kristall als Nullnummer herausstellte. Dr. Jürgen Graf, Tanja Coelho und besonders auch Christian Henke danke ich für die hohe Professionalität und Flexibilität beim Messen der NMR-Spektren. Zudem möchte ich mich auch bei den Mitarbeitern des Massenspektrometrie-Service, allen voran Frau Doris Lang, sowie Dr. Jürgen Gross bedanken, dessen Expertise mir bei einigen Fragestellungen entscheidend weiterhalf. Ebenso gilt mein Dank den Mitarbeiterinnen der Mikroanalyse, besonders aber unserer guten Seele Frau Ute Gärtner, auf welche sowohl bei der Bestimmung von Elementaranalysen als auch in unserem Arbeitskreis immer Verlass war. Ein großer Dank gebührt auch Frau Petra Krämer, die zu Beginn der Promotion zahllose IR- und UV/Vis-Spektren für unseren, damals noch kleinen Arbeitskreis aufgenommen hat.

Ganz herzlich möchte ich mich zudem bei meiner Kooperationspartnerin Frau Dr. Wen-Shan Zhang vom Centre for Advanced Materials für die Benutzung der Laborgeräte, Erstellung und Bereitstellung von REM-Aufnahmen sowie die umfangreichen Vorschläge und Diskussionen rund um das Thema der Salphenmaterialien bedanken. In diesem Kontext gilt mein Dank auch Frau Prof. Dr. Yana Vaynzof für die Aufnahme der XPS-Spektren.

Eines der Fundamente dieser Promotion waren die Kollegen und Freunde im Arbeitskreis Mastalerz. Ich möchte mich daher bei allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern, Post-Docs, Doktoranden, Master- und Bachelorstudenten sowie Praktikanten bedanken, die stets für eine harmonisches Arbeitsumfeld sorgten, auf die Verlass war und deren Gesellschaft in den Pausen den Alltagsstress etwas vergessen ließen. Besonders möchte ich hierbei Dr. Sven Elbert, Dr. Kevin Baumgärtner, Dr. Bernd Kohl, Dr. Gang Zhang und Dr. Daniel Beaudoin danken, mit denen ich hervorragend zusammenarbeiten, diskutieren und lachen konnte und welche meine Promotion

entscheidend geprägt haben. Zudem möchte ich mich bei meinem Labornachbar Jochen Lauer bedanken; um es kurz zu machen: Es gibt keinen besseren. Dr. Sven Elbert und Philippe Wagner danke ich für zahlreiche Diskussionen. Mein Dank gilt auch Lucas Übricke und seiner Hilfsbereitschaft bei analytischen Fragestellungen. Außerdem möchte ich mich bei Eva-Maria Waldherr und Janine Tornow-Gaisbauer nicht nur für die administrative Hilfe, sondern auch für hilfreiche Gespräche und Tipps bedanken, die über den reinen Arbeitshorizont hinausgingen und im Leben durchaus weiterhalfen.

Bei den Studenten, die ich in meiner Zeit als Doktorand betreuen durfte, bedanke ich mich für die großartige Zusammenarbeit und die hervorragenden Ergebnisse. Die Impulse, die während dieser Zusammenarbeit gesetzt wurden, brachten mich ungemein weiter. Vielen Dank daher an Manuela Casutt, Victor Brosius, Luca Blicher, Michael Ganschow, Karsten Hengefeld und Trisha Geiß.

Institutsübergreifend gilt mein Dank vor allem den Mitarbeitern des Arbeitskreises von Prof. Himmel im Anorganisch-Chemischen-Institut, namentlich Dr. Hendrik Herrmann, Anna Widera und Thomas Jannack für die Aufnahmen zahlreicher PXRD-Spektren.

Für das Korrekturlesen meiner Arbeit bedanke ich mich bei Dr. Sven Elbert, Jochen Lauer und Philippe Wagner.

Die wichtigste Säule in meinem Leben ist meine Familie, ohne deren Unterstützung ich dieses Mammutprojekt niemals geschafft hätte. Mein Schatz und unsere Kinder haben mich auf meinem Weg zur Promotion begleitet, haben alle Höhen, aber auch die Tiefen miterlebt und haben mir nicht nur am Morgen und Abend eines jeden Arbeitstages gezeigt, was für ein Glück mir in meinem Leben widerfahren ist. Ich danke ihnen für ihre Unterstützung, Fürsorge und Liebe. *Mulțumesc mult!*

Meinem Vater, seiner Frau und meinem Bruder danke ich von ganzem Herzen für die bedingungslose Unterstützung und den Rückhalt in jeder Lebenssituation sowie das Vertrauen, dass sie in mich gesetzt haben. Auch in schwierigsten Zeiten konnte ich immer auf sie zählen.

Das gilt in gleichem Maße für meine „Schwiegereltern“, denen ich dafür danke, dass sie immer an mich glaubten, und unsere kleine Familie bereits so oft und unter großen persönlichen Opfern bedingungslos unterstützt haben. *Mulțumesc mult!*

Meiner verstorbenen Mutter bin ich für immer in Liebe und tiefster Dankbarkeit verbunden.

**Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der Universität Heidelberg**

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „*Von Triptycen-basierten polycyclischen Kohlenwasserstoffen und porösen Metall-assistierten Salphen-organischen Komplexen und 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 erkläre und nichts verschwiegen habe.

---

Ort und Datum

---

Unterschrift