

**Synthese und Charakterisierung mehrkerniger  
metallosupramolekularer Aggregate auf der Basis des  
planar chiralen 4,15-disubstituierten  
[2.2]Paracyclophans**

**Dissertation**

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

**Jana Anhäuser**

aus Neuwied

Bonn, 2019







## Für meine Mama

Manchmal träume ich schwer  
Und dann denk' ich es wär'  
Zeit zu bleiben und nun  
Was ganz And'res zu tun  
So vergeht Jahr um Jahr  
Und es ist mir längst klar  
Dass nichts bleibt  
Dass nichts bleibt, wie es war

Hannes Wader, 1972

## Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Arne Lützen herzlich für die Möglichkeit bedanken, unter seiner Betreuung meine Promotion in organischer Chemie zu absolvieren. In den letzten vier Jahren haben Sie mich stets unterstützt und motiviert, mir vertraut, viele Ratschläge gegeben und Freiheiten gewährt. Vielen Dank!

Ich danke Herrn Prof. Dr. Sigurd Höger für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens sowie Herrn Prof. Dr. Stefan Grimme und Herrn Prof. Dr. Thomas Martin für die Teilnahme an meiner Prüfungskommission.

Der Studienstiftung des deutschen Volkes danke ich für die ideelle und finanzielle Förderung während meiner Promotionszeit. Der Bonn International Graduate School Chemistry danke ich für ein Forschungsstipendium im Ausland.

Herrn Prof. Dr. Kari Rissanen und Herrn Dr. Rakesh Puttreddy danke ich für die großartige Betreuung während meines Forschungsaufenthalts in Jyväskylä, für die vielen röntgenkristallographischen Messungen und Kristallstrukturverfeinerungen sowie die gute Zusammenarbeit.

Allen Mitarbeiter/-innen der wissenschaftlichen Serviceeinrichtungen der chemischen Institute Endenich danke ich für die vielen NMR-spektroskopischen, massenspektrometrischen und röntgenkristallographischen Untersuchungen, die Elementaranalysen und HPLC-Trennungen. Insbesondere möchte ich mich bei Herrn Andreas Schneider für die vielen mühseligen analytischen und semipräparativen Racematspaltungen mittels HPLC bedanken. Des Weiteren danke ich Frau Dipl. Chem. Yvonne Lorenz und Frau Dr. Marianne Engeser herzlich für ihre umfangreichen massenspektrometrischen Analysen und die gute Zusammenarbeit.

Herrn Dr. Christoph Bannwarth und Herrn M.Sc. Fabian Bohle aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Stefan Grimme danke ich für viele quantenchemische Berechnungen.

Herrn M.Sc. Alexander Karbstein aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Robert Glaum danke ich für die Hilfe bei der Durchführung von Feststoffexperimenten.

Meinem Bachelorstudenten B.Sc. Lukas Glanz danke ich für seine mühevollen Vorarbeiten bei der Darstellung der Iminkomplexe.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Lützen danke ich für eine einmalige Zeit im und neben dem Labor. Besonders bedanken möchte ich mich bei meiner Laborkollegin Tina für ihre vielen chromatographischen Tipps und Tricks, bei Björn für viele Gespräche und

seine Bemühungen mir die Bonner Kneipenszene zu zeigen, bei Matthias H. für seine vielen fachlichen Tipps und Hilfestellungen, bei Jenny, Biene, Anne und Elisa für unbeschwerte Bachelor- und Bachelorette-Abende, bei Matti für die häufigen Aufforderungen, dass ich alles ein wenig ruhiger angehen soll, bei Sven für die unermüdliche gegenseitige Motivation und Unterstützung, bei meinem Sitznachbarn Chris für viele schöne und lustige Momente, bei meiner Mitstreiterin Lucy für die große gegenseitige Hilfe dabei das [2.2]Paracyclophan zu verstehen, viele Gespräche und gemeinsame Wohlfühlaktivitäten sowie bei meinem Laborkollegen Daniel für seine immerwährende Hilfsbereitschaft, das gegenseitige Aufpassen an zu vielen Abenden im Labor und das gründliche Korrekturlesen dieser Dissertation.

Allen Aktiven des JCF Bonn der letzten fünf Jahre danke ich für eine super Zusammenarbeit bei dem Planen und Durchführen unserer Veranstaltungen.

Meinem besten Freund Steffen danke ich für den Zusammenhalt während des gemeinsamen Studiums und der Promotion, die ein oder andere Krisenbewältigung, einige lustige Koch- und Filmabende in der WG sowie die unterhaltsamen Autofahrten.

Meinen Mädels aus der Heimat – Meike, Patricia, Tina, Danny, Julia und Nora – danke ich für alle wunderbaren Treffen fernab des Laboralltags.

Mein größter Dank gilt meiner Familie, ohne deren Unterstützung, Liebe, Zuspruch, Ausgleich und Motivation ich das Studium und die Promotion nicht geschafft hätte. Darüber hinaus danke ich Harald für die vielen Fahrradinspektionen und Fahrdienste, Tim für das Mitnehmen in die schönen Skiurlaube und seinen bedingungslosen Rückhalt, Lea und meiner Mama für den einzigartigen Zusammenhalt, das Mutmachen und das mir entgegengebrachte Vertrauen!



## Zusammenfassung

Ziel dieses Promotionsprojektes war die Darstellung neuer metallosupramolekularer Aggregate aus planar chiralen, dissymmetrischen ditopen Liganden auf der Basis des 4,15-disubstituierten [2.2]Paracyclophans nach dem *Molecular-Library* und dem *Symmetry-Interaction*-Ansatz. Das rigide V-förmige Grundgerüst dieser Liganden, verbunden mit unterschiedlichen mono- und bidentaten Metallbindungsmotiven, erwies sich als idealer Baustein, um in Kombination mit verschiedenen Metallkationen diskrete molekulare Rauten und Käfige sowie Helikate aufzubauen. Die Selbstorganisationsprozesse wurden sowohl mit enantiomerenreinen als auch racemischen Liganden durchgeführt, um jeweils das chirale Selbstsortierungsverhalten zu untersuchen. Erstmals wurde auch ein 4,15-disubstituiertes [2.2]Paracyclophan in einem *subcomponent self-assembly*-Ansatz eingesetzt.

Es wurden zehn neue 4,15-difunktionalisierte [2.2]Paracyclophanderivate synthetisiert, davon konnten fünf mittels analytischer und semipräparativer HPLC an chiralen stationären Phasen in ihre Enantiomere getrennt werden. Die Bestimmung der absoluten Konfiguration erfolgte jeweils mittels Röntgenkristallstrukturanalyse oder durch den Vergleich von experimentellen mit berechneten CD-Spektren.

Die Komplexierungsexperimente mit zwei Sauerstoffdonorliganden waren eine Herausforderung. Ein molekularer Tetraeder aus einem Bis(acetylaceton)liganden und dreiwertigen Metallkationen konnte nicht dargestellt werden. Hingegen kam es mit einem Bis(catechol)liganden unerwartet zu der Bildung eines zweikernigen zweisträngigen Gallium(III)helikats. Zweisträngige Helikate von Gallium(III)ionen mit tetraedrischer Koordination sind in der Literatur bisher noch nicht bekannt. Die Kombination aus Palladium(II)ionen und Bis(pyridin)liganden bewährte sich auch im Rahmen dieser Arbeit als zuverlässiges Koordinationsmotiv. Zwei Konstitutionsisomere mit Pyridineinheiten bildeten mit *cis*-geschützten bivalenten oder tetravalenten Palladium(II)ionen zweikernige rauten- und käfigförmige Aggregate und zeigten bemerkenswerte Unterschiede in ihrer chiralen Selbstsortierungsfähigkeit. Im Zuge dessen wurde auch erfahren, dass die Liganden aufgrund ihres starren Grundgerüsts bedeutend präorganisiert sind, was für die Planbarkeit der Selbstorganisationsprozesse einerseits hilfreich war, andererseits aber auch limitierend. So war neben einer tetraedrischen auch eine würfelförmige Struktur nicht zugänglich. Die Bildung von Helikaten aus einem Bis(2-pyridylimin)liganden mit Silber(I)- und Eisen(II)ionen nach dem *subcomponent self-assembly*-Ansatz verlief erwartungsgemäß höchst diastereoselektiv. Während sich wie geplant zweikernige zweisträngige Silber(I)helikate bildeten, kam es mit Eisen(II)ionen zu einer bisher einzigartigen Selbstorganisation eines vierkernigen cyclischen Helikats. Der letzte Fall demonstrierte noch einmal eindrucksvoll die starke Kontrolle eines Selbstorganisationsprozesses durch die Präorganisation des eingesetzten Liganden.

## Publikationen & Posterbeiträge

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht:

„*Chiral self-sorting behaviour of [2.2]paracyclophane-based bis(pyridine) ligands*“,

J. Anhäuser, R. Puttreddy, Y. Lorenz, A. Schneider, M. Engeser, K. Rissanen, A. Lützen, *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 1226–1235.

„*[2.2]Paracyclophane bis(pyridine)-based metallosupramolecular rhombs in the gas phase: Competitive cleavage of non-covalent and weak covalent bonds*“,

Y. Lorenz, J. Anhäuser, A. Lützen, M. Engeser, *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* **2019**, DOI: 10.1007/s13361-019-02218-2.

„*Subcomponent self-assembly of a cyclic tetranuclear Fe(II) helicate in a highly diastereoselective self-sorting manner*“,

J. Anhäuser, R. Puttreddy, L. Glanz, A. Schneider, M. Engeser, K. Rissanen, A. Lützen; *zur Veröffentlichung eingereicht.*

Teile dieser Arbeit wurden auf mehreren Konferenzen in Form von Posterbeiträgen vorgestellt:

„*Metallosupramolecular aggregates of dissymmetric 4,15-disubstituted [2.2]paracyclophanes*“,

J. Anhäuser, G. Meyer-Eppler, A. Lützen, JCF Frühjahrssymposium 2016, Kiel, 16.–19.03.2016.

„*A ditopic ligand on the basis of 4,15-disubstituted [2.2]paracyclophane and its self-assembly into metallosupramolecular aggregates*“,

J. Anhäuser, C. Bannwarth, A. Lützen, ORCHEM 2016, Weimar, 05.–07.09.2016.

„*Ditopic ligands on the basis of 4,15-disubstituted [2.2]paracyclophane – Synthesis, chiral resolution and their self-assembly into metallosupramolecular aggregates*“,

J. Anhäuser, G. Meyer-Eppler, A. Lützen, SupraChem 2017, Aachen, 13.–14.02.2017.

„*Ditopic ligands on the basis of 4,15-disubstituted [2.2]paracyclophane – Synthesis, chiral resolution and their self-assembly into metallosupramolecular aggregates*“,

J. Anhäuser, G. Meyer-Eppler, F. Bohle, A. Lützen, ESOC 2017, Köln, 02.–06.07.2017 und BIGS Chemistry Summer School 2017, Bonn, 13.–15.09.2017.

„*Chiral self-sorting behaviour of [2.2]paracyclophane-based bis(pyridine) ligands*“,

J. Anhäuser, R. Puttreddy, Y. Lorenz, A. Schneider, M. Engeser, K. Rissanen, A. Lützen, Carl-Glaser-Symposium 2019, Bad Honnef, 26.–28.05.2019.

# Inhaltsverzeichnis

1	<b>MOTIVATION UND HINTERGRUND</b> .....	1
2	<b>AUFGABENSTELLUNG</b> .....	3
3	<b>DESIGN, SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG DER LIGANDEN</b> .....	4
3.1	Das 4,15-disubstituierte [2.2]Paracyclophan als chirales Grundgerüst .....	4
3.2	Auswahl der Metallbindungsmotive.....	10
3.3	Neue 4,15-disubstituierte [2.2]Paracyclophane .....	15
4	<b>SELBSTORGANISATION MEHRKERNIGER METALLOSUPRAMOLEKULARER KOMPLEXE</b> ..	29
4.1	Chirale Selbstsortierung – ein ungelöstes Rätsel.....	30
4.2	Aggregate aus Sauerstoffdonorliganden – eine wahre Herausforderung .....	32
4.2.1	Versuche zur Bildung vierkerniger Komplexe aus Ligand 1 .....	34
4.2.2	Zweikernige Helikate aus Ligand 2.....	38
4.3	Bis(pyridin)liganden und Pd(II)ionen – eine zuverlässige Kombination .....	49
4.3.1	Zweikernige Rauten aus Ligand 3 .....	50
4.3.2	Versuche zur Bildung sechskerniger Komplexe aus Ligand 3.....	55
4.3.3	Zweikernige Käfige aus Ligand 4.....	60
4.4	Helikate – eine große Überraschung.....	67
4.4.1	Zweisträngige Helikate aus Ligand 5.....	69
4.4.2	Cyclische Helikate aus Ligand 5 .....	79
5	<b>RESÜMEE UND AUSBLICK</b> .....	88
6	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b> .....	96
6.1	Allgemeine Angaben und Arbeitstechniken .....	96
6.2	Synthese der Ligandenvorläufer .....	99
6.3	Synthese der Liganden .....	109
6.4	Synthese der metallosupramolekularen Komplexe.....	119
7	<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</b> .....	134
8	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	138
9	<b>ANHANG</b> .....	146
9.1	Nummerierung der Ligandenvorläufer und der Liganden .....	146
9.2	Metallosupramolekulare Komplexe – ergänzende Beiträge .....	146
9.2.1	Lösungsmittelunabhängigkeit der chiralen Selbstsortierung der Rauten aus 3 .....	146
9.2.2	Lösungsmittelunabhängigkeit der Diastereomerenbildung der Käfige aus 4.....	149
9.2.3	Kinetikstudie der Käfige aus 4 .....	152
9.2.4	Stabilität der zweisträngigen Helikate aus 5 in Abhängigkeit des Lösungsmittels.....	153

9.2.5	Schematische Modelle aller Diastereomere der cyclischen Helikate aus 5 .....	155
9.3	Weitere experimentelle Spektren .....	158
9.3.1	NMR-Spektren.....	158
9.3.2	Massenspektren .....	208
9.3.3	UV-Vis-Spektren .....	215

# 1 Motivation und Hintergrund

Der hohe Lebensstandard, den wir heute hier in Deutschland und an vielen anderen Orten auf dieser Welt genießen, kommt nicht von ungefähr, sondern ist Ergebnis eines über Jahrhunderte andauernden Prozesses. Getrieben davon ungeklärte Fragestellungen zu beantworten und fokussierend auf den reinen Erkenntnisgewinn, ist die naturwissenschaftliche und medizinische Grundlagenforschung notwendige Basis für stetige Weiterentwicklung. Denn nur durch engagiertes Forschen und Experimentieren konnte grundlegendes Verständnis von biologischen Strukturen, mathematischen Zusammenhängen sowie chemischen und physikalischen Vorgängen erlangt werden, was zu der Entwicklung aktueller Anwendungen, Methoden und Technologien führte, z.B. in der Medizin, der Elektronik, der Produktion von Konsumgütern oder der Energiegewinnung. Dass Grundlagenforschung nicht direkt anwendungsorientiert, sondern zweckfrei, aber nicht zwecklos ist, kombiniert mit dem menschlichen Bestreben nach Wissen leitet immer wieder zu neuen Ideen und Inspirationen. Neugierforschung ist Nährboden für kontinuierlichen Fortschritt in der Wissenschaft, was letztendlich für eine starke Wirtschaft und den Wunsch eines steigenden Lebensstandards erforderlich ist.<sup>[1]</sup>

In der Natur finden wir unzählige Phänomene und Prozesse, die der Mensch seit jeher erfolgreich zu verstehen und erklären versucht. Ansätze gibt es natürlich viele, abhängig von der wissenschaftlichen Ausrichtung. Eine Möglichkeit bietet die supramolekulare Chemie, deren Grundidee es ist, das aus der Natur bekannte Phänomen nachzuahmen, kleine Moleküle über nicht-kovalente Wechselwirkungen zu hoch komplexen, funktionell spezifischen Biomolekülen zu organisieren. Die supramolekulare Chemie ist die Chemie der geplanten intermolekularen, nicht-kovalenten Bindungen, die zur Assoziation von zwei oder mehreren chemischen Spezies und somit zur Ausbildung einer übergeordneten Struktur führen. Die sich bildenden Überstrukturen können völlig andere Eigenschaften als ihre kleinen Untereinheiten besitzen. Nach *Lehn* wird die supramolekulare Chemie als die „Chemie jenseits des Moleküls“ beschrieben.<sup>[2,3]</sup> Zu den attraktiven supramolekularen Interaktionen gehören van-der-Waals-Kräfte, CH- $\pi$ -/ $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen, Kation-/Anion- $\pi$ -Wechselwirkungen, Ion-Ion-Wechselwirkungen, Ion-Dipol-Wechselwirkungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Closed-Shell-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen, Halogenbrücken, Metallkoordination, Kristallpackungseffekte und solvophobe Effekte.<sup>[4]</sup> In einem Selbstorganisationsprozess ordnen sich gleiche oder unterschiedliche kleinere Untereinheiten zu einem komplexen supramolekularen Aggregat zusammen. Dies erfolgt durch die Nutzung schwacher nicht-kovalenter Bindungen spontan, reversibel, idealerweise modular und schnell, sodass das System selbstkorrigierend ist und das unter den gegebenen Bedingungen thermodynamisch stabilste Aggregat gebildet wird.<sup>[5,6,7]</sup> Besonders spannend ist in diesem

Zusammenhang die Verwendung von chiralen Komponenten, da sich so eine Reihe komplexer stereochemischer Herausforderungen beim Aufbau supramolekularer Strukturen ergeben.

Chiralität ist in der Natur in so vielfältiger Weise präsent.<sup>[8,9,10]</sup> Funktionell spezifische Biomoleküle sind fast ausschließlich chiral. Auch wenn die einzelnen Untereinheiten an sich nicht chiral sind, kann durch deren über supramolekulare Wechselwirkungen definierte Anordnung Chiralität in dem gebildeten Aggregat erzeugt werden. Chirale Komponenten verleihen einem Selbstorganisationsprozess zusätzliche Komplexität. Denn bei der Ausbildung von nicht-kovalenten Bindungen ist neben der interaktionellen auch die geometrische Komplementarität entscheidend.<sup>[4]</sup> Metalloenzyme, Metalloproteine oder Ribozyme sind Biomoleküle, für deren Funktion die in ihren Strukturen eingebundenen Metallzentren von essentieller Bedeutung sind.<sup>[11,12]</sup> Bei der Metallkoordination ist die räumliche Anordnung der Liganden um das Metallzentrum maßgeblich für die Stabilität des gebildeten Komplexes und somit auch für seine reaktiven Eigenschaften verantwortlich. Dabei sind enantiomorphe Liganden, die sich weder in ihrer Größe noch in ihrer Form, sondern ausschließlich in der räumlichen Orientierung ihres Metallbindungsmotives unterscheiden, bei der Koordination eines Metallzentrums große Konkurrenten. Aus der Synthese und Charakterisierung artifizieller chiraler Metallkoordinationsverbindungen können Erkenntnisse gewonnen werden, die möglicherweise bei der Entwicklung neuer Medikamente oder Therapiemethoden helfen, deren Angriffspunkte Metallobiomoleküle sind. Damit ist die supramolekulare Grundlagenforschung natürlich nicht direkt zweckgebunden, doch keinesfalls sinnlos. Auch wenn der Nutzen nicht gleich entspringt, verbirgt sich ihr Reiz für den Moment in neu gewonnen Ideen, spannenden neuen Strukturmotiven mit bis *dato* unbekanntem Eigenschaften und Anregungen auf dem Weg zu wissenschaftlichem Fortschritt.

Mit dieser Dissertation möchte ich einen kleinen Beitrag zur chemischen Grundlagenforschung im Bereich der supramolekularen Selbstorganisation von chiralen Untereinheiten durch Metallkoordination liefern.

## 2 Aufgabenstellung

Planar chirale 4,12- und 4,15-disubstituierte [2.2]Paracyclophane haben sich als vielversprechende Rückgratmoleküle für Liganden in metallosupramolekularen Selbstorganisationsprozessen erwiesen. Während im Zuge zweier, in unserer Arbeitsgruppe abgeschlossener Promotionsprojekte das Selbstorganisationsverhalten von 4,12-disubstituierten [2.2]Paracyclophanliganden schon sehr umfangreich analysiert wurde, ergeben sich für [2.2]Paracyclophanliganden basierend auf dem 4,15-Disubstitutionsmuster einige bisher noch nicht untersuchte interessante Fragestellungen. Gerade aufgrund des größeren Öffnungswinkels sollten prinzipiell auch größere käfigförmige Aggregate oder helikale Strukturen zugänglich sein.<sup>[13,14,15]</sup>

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte daher das Selbstorganisationsverhalten von neuen 4,15-disubstituierten [2.2]Paracyclophanliganden zu metallosupramolekularen Aggregaten detailliert untersucht werden. Das 4,15-Disubstitutionsmuster am [2.2]Paracyclophan generiert planare Chiralität, sodass bei der Verwendung enantiomerenreiner Liganden in Selbstorganisationsprozessen chirale Komplexe gebildet werden. Gelingt es so, selektiv diskrete chirale Aggregate darzustellen, sollte anschließend unter Einsatz der racemischen Liganden geprüft werden, wie die Selbstorganisationsprozesse hinsichtlich der Diastereoselektivität bzw. des chiralen Selbstsortierungsverhaltens verlaufen. Neben monodentaten sollten dabei auch bidentate Metallbindungsmotive betrachtet werden. Im Fall chelatisierender Liganden sollte das Betrachtungsspektrum auf anionische und neutrale Metallbindungsstellen ausgeweitet werden.

Ziel dieses Promotionsprojektes war demnach, das Konzept der Selbstorganisation zum selektiven Aufbau metallosupramolekularer Aggregate auf der Basis des 4,15-disubstituierten [2.2]Paracyclophans zu nutzen, die mit einer großen Bandbreite an unterschiedlichen Analysemethoden charakterisiert werden sollten.

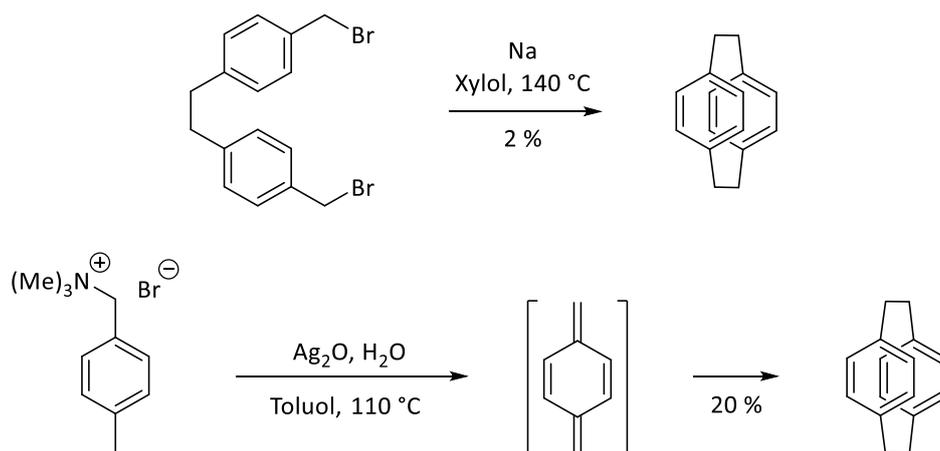
### 3 Design, Synthese und Charakterisierung der Liganden

Entscheidend für die Selbstorganisation kleiner Untereinheiten, den Liganden, durch Metallkoordination zu einem wohldefinierten diskreten Aggregat ist vor allem die Orientierung der Metallbindungsstellen, die durch die Symmetrie des Ligandenrückgrats sowie die bevorzugte Koordinationsgeometrie der Metallionen vorgegeben wird. Beides muss wie in einem modularen Baukastensystem möglichst gut aufeinander abgestimmt sein.<sup>[16]</sup> Eine sorgfältige Auswahl des Ligandengrundgerüsts und der Metallbindungsmotive ist unabdingbar.

Im Folgenden wird das 4,15-disubstituierte [2.2]Paracyclophangerüst als attraktives dissymmetrisches Rückgratmolekül eingeführt sowie die darauf basierenden, im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Liganden mit unterschiedlichen, anhand zweier verschiedener Designstrategien sorgfältig ausgesuchten Metallbindungsmotiven vorgestellt.

#### 3.1 Das 4,15-disubstituierte [2.2]Paracyclophan als chirales Grundgerüst

Im Jahr 1949 führten *Brown* und *Farthing* die Polymerisation von *p*-Xylol durch. Dabei identifizierten sie als Nebenprodukt erstmals das [2.2]Paracyclophan. Sie charakterisierten es und gaben ihm den Trivialnamen Di-*p*-xylylen.<sup>[17]</sup> *Cram* und *Steinberg* stellten 1951 die erste gezielte Synthese des [2.2]Paracyclophans vor. Die Synthese gelang über eine *Wurtz*-Reaktion ausgehend von 1,2-Bis(4-(brommethyl)phenyl)ethan, jedoch nur mit geringer Ausbeute (Schema 1 oben).<sup>[18]</sup>

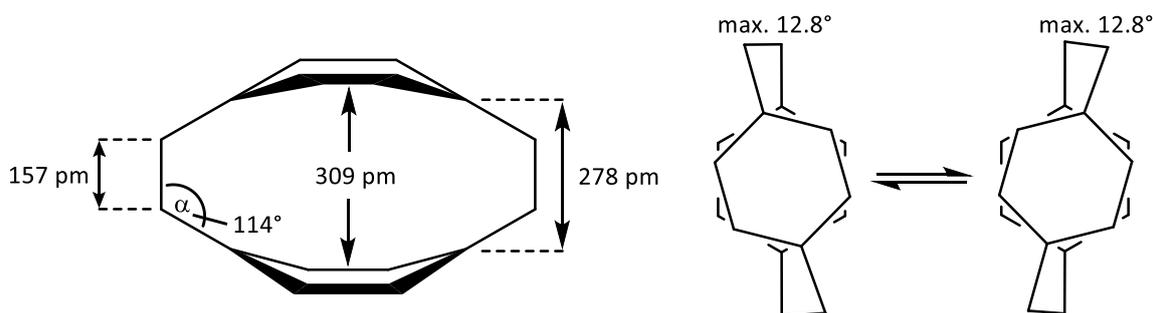


**Schema 1:** Synthese des [2.2]Paracyclophans *via* *Wurtz*-Reaktion (oben) und *via* 1,6-*Hofmann*-Eliminierung (unten).<sup>[18,19]</sup>

Bis heute wurden viele verschiedene Syntheserouten zum [2.2]Paracyclophan entwickelt, beispielsweise *via* 1,6-*Hofmann*-Eliminierung (Schema 1 unten) von *p*-Methylbenzyltrimethylammoniumbromid (1959),<sup>[19]</sup> *via* *Diels-Alder*-Reaktion von 1,2,4,5-Hexatetraen mit einem

substituierten Acetylen (1981)<sup>[20]</sup> oder *via* Sulfonylpyrolyse nach *Vögtle*.<sup>[21]</sup> Anfangs lag das Augenmerk vor allem auf der Präparation sowie der strukturellen und spektroskopischen Analyse von [2.2]Paracyclophanen. Heute ist das [2.2]Paracyclophan kommerziell erhältlich und findet zunehmend Anwendung in den Materialwissenschaften<sup>[22]</sup> sowie in Form seiner chiralen Derivaten in asymmetrischen Katalysen.<sup>[23]</sup>

Die Bezeichnung Cyclophan setzt sich aus *Cyclo*, *Phenyl* und *Alkan* zusammen und wurde von *Cram* eingeführt. Nach *Vögtle* werden alle mit Alkylketten verbrückte Benzolderivate dazu gezählt. Das [2.2]Paracyclophan gehört zu der Familie der [n.m]Cyclophane. Dabei geben n und m die Anzahl der Methylengruppen an, über die zwei Phenylringe miteinander verknüpft sind. Die Ergänzung *para* gibt die Anordnung der Alkylbrücken zueinander an, also das Substitutionsmuster der Phenylringe. Bei [2.2]Paracyclophanen liegen die Phenylringe wie Decks übereinander. Aufgrund dieser stapelförmigen Anordnung treten zwischen den  $\pi$ -Elektronensystemen der beiden Phenylringebenen Wechselwirkungen auf, die die chemischen und physikalischen Eigenschaften der [2.2]Paracyclophane beeinflussen. Letzteres konnte schon 1970 durch spektroskopische Untersuchungen belegt werden.<sup>[24,25]</sup>

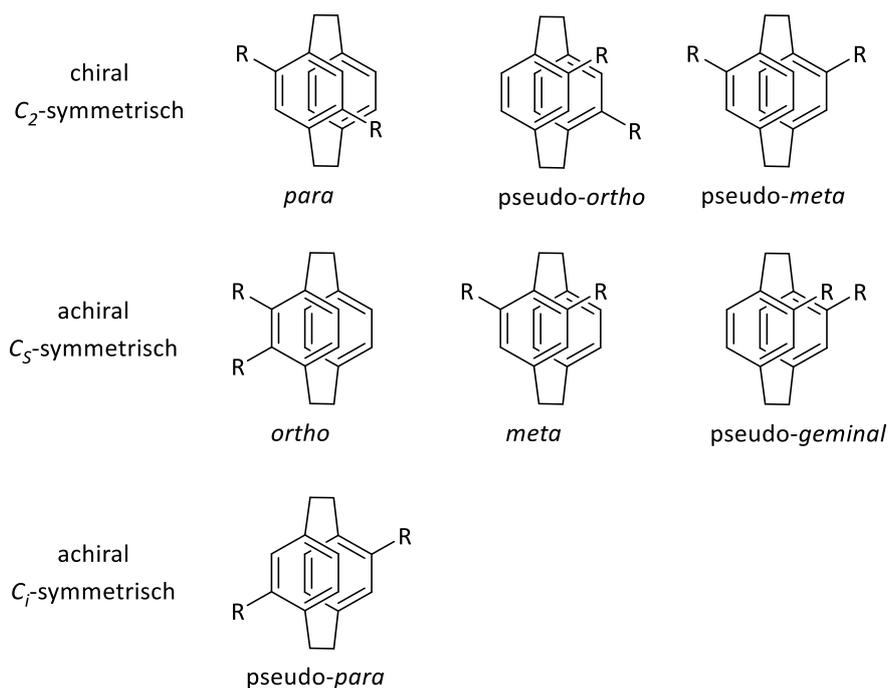


**Abbildung 1:** [2.2]Paracyclophangerüst, schematisch dargestellt mit Strukturparametern.<sup>[26,27, 32]</sup>

Die ersten Kristallstrukturanalysen des [2.2]Paracyclophangerüsts wurden 1953 von *Brown* und 1960 von *Lonsdale* durchgeführt und lieferten folgende Ergebnisse:<sup>[26,27]</sup> Das [2.2]Paracyclophan ist  $D_{2h}$ -symmetrisch. Die Brückenkopfatom werden aufgrund der Ethylenbrücke auf einen Abstand von 278 pm gezwungen. Die Phenylringe sind wannenförmig nach außen gebogen, sodass der Abstand in der Mitte 309 pm beträgt (Abbildung 1) und ist damit geringer als der Abstand zweier parallel zueinander liegender Benzolringe im Graphit mit 335 pm.<sup>[28]</sup> Gleichzeitig bedingt die räumliche Nähe repulsive Wechselwirkungen, sodass die C-C-Einfachbindung der Ethylenbrücke auf 157 pm gestreckt (vgl. 154 pm für C-C-Bindung im Ethan) und der Winkel  $\alpha$  auf  $114^\circ$  aufgeweitet (vgl.  $109.5^\circ$  für Tetraederwinkel) wird.

*Lonsdale* beschrieb schon Probleme bei dem Zuweisen der korrekten Raumgruppe während des Lösens der Kristallstruktur, welcher Daten über ein Temperaturintervall von 93–291 K

gesammelte hatte.<sup>[27]</sup> 1972 wurde das [2.2]Paracyclophan von *Bernstein* nochmals röntgenkristallographisch bei Raumtemperatur untersucht, womit eine starke thermische Bewegung der Ethylenbrücken bestätigt wurde.<sup>[29]</sup> Quantenchemische Berechnungen zeigten, dass ein  $D_2$ -symmetrisches Konformer mit gegeneinander verdrehten Phenylringen im Vergleich zu der nicht verdrehten  $D_{2h}$ -Struktur energetisch bevorzugt ist. Die kalkulierten Werte für den Torsionswinkel reichten jedoch von  $3.9\text{--}21.8^\circ$ .<sup>[30]</sup> *Grimme* berechnete eine sehr geringe energetisch  $D_2$ - $D_{2h}$ -Torsionsbarriere von  $0.2\text{ kcal/mol}$ , sodass vermutlich nicht-harmonische Schwingungseffekte die experimentelle Bestimmung des Torsionswinkels erschweren.<sup>[31]</sup> Erst 2014 konnte *Stalke* mittels Röntgenkristallstrukturanalyse bei  $15\text{ K}$  die  $D_2$ -symmetrische Struktur mit einer maximalen Torsion von  $12.8^\circ$  im Tieftemperaturbereich ( $<45\text{ K}$ ) eindeutig beweisen. Zwischen  $45$  und  $55\text{ K}$  findet der Phasenübergang statt, sodass oberhalb die Struktur zwischen der verdrehten  $D_2$ - und der symmetrischen  $D_{2h}$ -Geometrie schwingt.<sup>[32]</sup> Auch wenn sich die Phenylringe gegeneinander verdrehen können (Abbildung 1), unterliegt das [2.2]Paracyclophan einer beachtlichen Ringspannung von  $134\text{ kJ/mol}$ .<sup>[33]</sup>

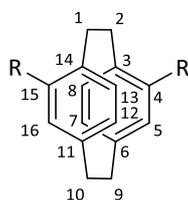


**Abbildung 2:** Benennung disubstituierter [2.2]Paracyclophane bei Verwendung des Präfixes pseudo.<sup>[34]</sup>

Für die Zweifachsubstitution am aromatischen Grundgerüst eines [2.2]Paracyclophans gibt es sieben verschiedene Möglichkeiten, darunter sowohl symmetrisch achirale als auch dissymmetrisch planar chirale Isomere (Abbildung 2). Dabei sind die Substituenten entweder beide am selben Phenylring gebunden oder es befindet sich jeweils ein Substituent an einem der Phenylringe. Um diesen Unterschied zu verdeutlichen, wurde von *Cram* vorgeschlagen, das Präfix pseudo bei der Benennung von [2.2]Paracyclophanen zu verwenden, wenn die Substituenten an verschiedenen

Phenylringen gebunden sind. Aufgrund der kurzen Ethylenverbrückung ist die  $180^\circ$ -Drehung der Phenylringe behindert, sodass bis maximal  $200^\circ\text{C}$  in Lösung eine hohe Konfigurationsstabilität eines disubstituierten [2.2]Paracyclophans resultiert.<sup>[34,35]</sup>

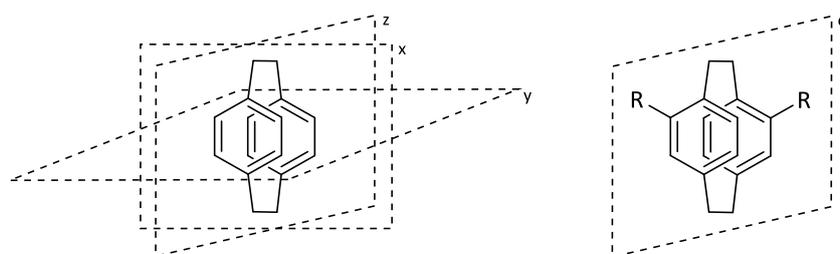
Um disubstituierte [2.2]Paracyclophane ohne Verwendung des Präfixes *pseudo* eindeutig zu benennen, ist eine einheitliche Nummerierung erforderlich. Bei der IUPAC-Nomenklatur sollen die Kohlenstoffatome nach höchster Priorität durchnummeriert werden. Dabei würden sowohl die Regioisomere *pseudo-ortho* und *pseudo-para* als auch *pseudo-geminal* und *pseudo-meta* dieselbe Nummerierung erhalten. Bei der heute etablierten Nomenklatur für [2.2]Paracyclophane wird durch den ersten Substituenten eine Molekülfront definiert. Entlang dieser wird sowohl der erste als auch der zweite Ring durchnummeriert (Abbildung 3).<sup>[34]</sup>



**Abbildung 3:** Nummerierung substituiertes [2.2]Paracyclophan  
am Beispiel der 4,15-Disubstitution.<sup>[34]</sup>

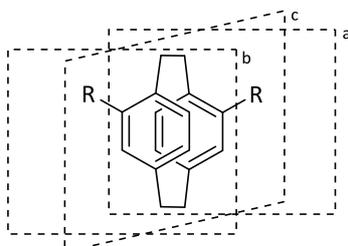
*Pseudo-meta* 4,15- und *pseudo-ortho* 4,12-disubstituierte [2.2]Paracyclophane sind dissymmetrische planar chirale Moleküle. Im Rahmen dieses Promotionsprojekts wurde ausschließlich mit dem 4,15-disubstituierten [2.2]Paracyclophan gearbeitet, sodass im Folgenden nur dessen Symmetrie anhand des von *Cahn, Ingold* und *Prelog* 1966 eingeführten *CIP*-Systems betrachtet wird.<sup>[36]</sup> Der Einfachheit halber wird die Planarität und eine parallele Anordnung der Phenylringe angenommen.

Nicht funktionalisiertes [2.2]Paracyclophan besitzt drei senkrecht zueinander stehende  $C_2$ -Achsen und drei Spiegelebenen ( $x, y, z$ ). Diese werden durch die 4,15-Disubstitution zu einer Chiralitätsebene ( $c$ ) reduziert (Abbildung 4), sodass 4,15-difunktionalisierte [2.2]Paracyclophane  $C_2$ -symmetrisch sind.



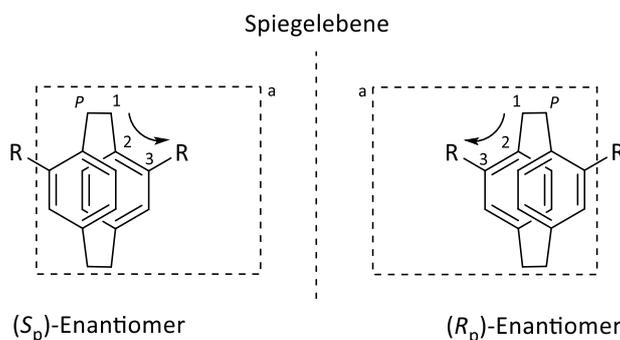
**Abbildung 4:** Spiegelebenen ( $x, y, z$ ) im [2.2]Paracyclophan (links) und Chiralitätsebene ( $c$ ) im  
4,15-disubstituierten [2.2]Paracyclophan (rechts).

Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration werden durch die Brückenkopf-atome und die planaren Phenylringe jeweils eine Ebene (a, b) gelegt. Diese sind somit parallel zueinander und senkrecht zur Chiralitätsebene c (Abbildung 5). Mithilfe dieser Ebenen kann nun die absolute Konfiguration nach *CIP*-Priorität durch die Definition der Referenzebene a sowie des Pilotatoms *P* bestimmt werden (bei  $R = R$  kann sowohl a als auch b als Referenzebenen festgelegt werden).



**Abbildung 5:** Definition weiterer Ebenen (a, b).

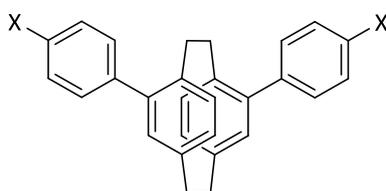
Das Pilotatom *P* ist das Atom höchster *CIP*-Priorität, das direkt an ein Atom der Referenzebene gebunden ist. Letzteres ist folglich das Atom mit höchster Priorität in der Referenzebene und gleichzeitig Ausgangsatom für die Priorisierung der Atome in der Referenzebene nach den *CIP*-Regeln. Sind die drei Kohlenstoffatome höchster Priorität bestimmt, kann der Drehsinn des 4,15-disubstituierten [2.2]Paracyclophans bestimmt werden und die absolute Konfiguration nach *CIP* steht fest. Zur Kennzeichnung planarer Chiralität wird den Deskriptoren zur Bezeichnung der absoluten Stereoinformation der Index *p* hinzugefügt –  $S_p$  bzw.  $R_p$  (Abbildung 6).



**Abbildung 6:**  $(S_p)$ - und  $(R_p)$ -Enantiomere planar chiraler 4,15-disubstituierter [2.2]Paracyclophane.

Sowohl die planare Chiralität als auch die geometrische Anordnung der funktionellen Gruppen bei dem pseudo-*meta* Disubstitutionsmuster machen die 4,15-difunktionalisierten [2.2]Paracyclophane zu interessanten chiralen Bausteinen. Die Substituenten des [2.2]Paracyclophans sind in einem Winkel von  $120^\circ$  bei planarer und paralleler Anordnung der aromatischen Ringe beziehungsweise minimal  $108^\circ$  oder maximal  $132^\circ$  unter Berücksichtigung der Torsion zueinander angeordnet. Geometrisch betrachtet eignet sich diese Struktur, um ditope V-förmige Liganden mit einem stumpfen Öffnungswinkel aufzubauen, mit denen metallosupramolekulare Rauten, Käfige und

Helikate in einem Selbstorganisationsprozess realisierbar sein sollten.<sup>[14,15]</sup> Das [2.2]Paracyclophanrückgrat bringt dabei eine außergewöhnliche Rigidität mit sich, die für den zielgerichteten Aufbau definierter metallocupramolekularer Aggregate in der Regel vorteilhaft ist. Durch das Einbauen eines geeigneten Spacers zwischen dem Rückgrat und der Metallkoordinationseinheit kann so ein rigider Ligand aufgebaut werden. Während aliphatische Spacer Flexibilität in die Struktur einbringen, übertragen Spacer mit konjugierten  $\pi$ -Systemen die Rigidität des Rückgrates auf die äußere Peripherie des Substituenten.<sup>[37]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurde sich für einen Phenylspacer entschieden, da diese relativ leicht durch *Suzuki*-Kreuzkupplungen angebracht werden können und so planar chirale, dissymmetrische ditope Liganden mit unterschiedlichen Metallbindungsmotiven (X) zugänglich sein sollten (Abbildung 7).



**Abbildung 7:** Design des planar chiralen Ligandengrundgerüsts.

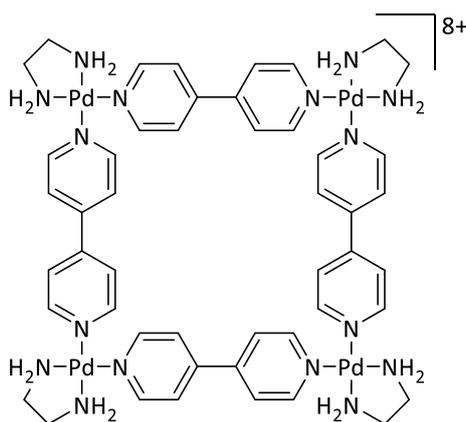
### 3.2 Auswahl der Metallbindungsmotive

Supramolekulare Aggregate durch Metallkoordination aufzubauen ist eine sehr elegante Methode, um allein durch kleine Variationen im Ligandengrundgerüst, z.B. durch Austausch von Metallbindungsmotiven oder durch Änderung der Ausrichtung der Metallbindungsstelle schnell eine Palette an Strukturen unterschiedlicher Größe, Zusammensetzung, Geometrie und Symmetrie zu erhalten. Das dazu passende Metallzentrum wird dann je nach dem Design des jeweiligen Liganden ausgewählt. Dabei sind verschiedene Charakteristika der Metallionen wie ihre Oxidationszahl, die Elektronenkonfiguration, der Spinzustand, die Größe und die relative Härte nach dem HSAB-Konzept maßgeblich für ihre bevorzugte Koordinationszahl und Koordinationsgeometrie, die letztlich auch das Ausmaß der sterischen Ligand-Ligand-Repulsion und somit auch das Aussehen des metallosupramolekularen Komplexes bestimmt.<sup>[37]</sup>

Das *maximum occupancy*-Prinzip besagt, dass in einem Selbstorganisationsprozess in der Regel die kleinstmöglichen Strukturen gebildet werden, in denen alle Koordinationsstellen abgesättigt und somit alle möglichen attraktiven nicht-kovalenten Wechselwirkungen ausgebildet sind, da dies aus enthalpischer als auch entropischer Sicht am günstigsten ist.<sup>[38]</sup> Um nach diesem Prinzip selektiv zu einer bestimmtem Struktur zu gelangen, ist es nötig das Ligandengrundgerüst, die Metallbindungsstellen und das Metallion genau aufeinander abzustimmen. Dabei können zwei Designstrategien helfen: 1. *Molecular-Library*, 2. *Symmetry-Interaction*.

1. *Molecular-Library*- (Stang)<sup>[39]</sup>, *Directional-Bonding*- (Mirkin)<sup>[40]</sup> oder *Molecular-Panelling*-Ansatz (Fujita)<sup>[41]</sup>:

Das Prinzip dieses Ansatzes ist es, Metallzentren und organische Moleküle zu Aggregaten bestimmter Geometrie zu kombinieren. Die Metallzentren dienen durch ihre spezifisch festgelegte Anzahl an Koordinationsstellen und ihre daraus resultierenden Bindungswinkel als Ecken oder Kanten mit einer stark dirigierenden Wirkung auf die Geometrie der aufzubauenden komplexen Struktur. Die Metallzentren werden durch starre monodentate mindestens ditope Liganden in einem Winkel von 0° bis 180° miteinander verknüpft. Die sich jeweils bildende koordinative Bindung zwischen einem Metallzentrum und einem Liganden ist kinetisch labil, jedoch hochgradig gerichtet. Beliebte Bindungsmotive sind Pyridin- oder Nitrilfunktionen, die an *cis*-geschützte bivalente Pd(II)ionen koordinieren (Abbildung 8).<sup>[41,42]</sup>

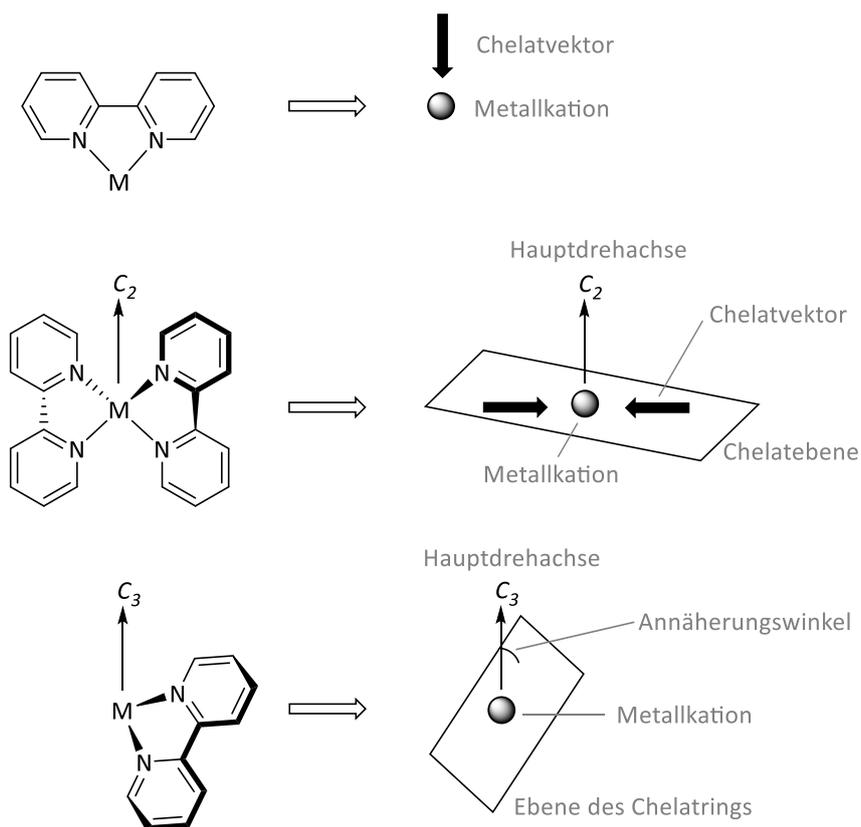


**Abbildung 8:** Molekulares Quadrat von Fujita.<sup>[41]</sup>

Die Stärke des *Molecular-Library*-Ansatzes ist sein kombinatorisches Potential. Verschiedene Zusammenstellungen von definierten Metallzentren und rigiden Liganden liefern zuverlässig Polygone oder Polyeder bestimmter Größe und Geometrie.<sup>[41,42]</sup>

## 2. *Symmetry-Interaction*-Ansatz (Raymond)<sup>[43]</sup>:

Bei diesem Ansatz werden bis-, tris- oder oligochelatisierende Liganden mit Metallzentren kombiniert. Bei dieser Kombination wird sowohl die Koordinationsumgebung des Metalls als auch die Art der Bindung und die Orientierung der Bindungsstellen des chelatisierenden Liganden beachtet und allesamt aufeinander abgestimmt, sodass es zur Bildung eines in sich geschlossenen, also koordinativ gesättigten, diskreten Aggregats kommen kann. Hierbei werden ausschließlich Metallkationen mit schwach koordinierenden Gegenionen und präorganisierte Liganden mit fixierten Metallbindungsstellen eingesetzt, um negative entropische Anteile der Aggregation zu kompensieren, sodass die Selbstorganisation der Bausteine begünstigt ist und symmetrietreiben erfolgt. Auch wenn der *Symmetry-Interaction*-Ansatz sehr komplex ist, gelang es eine rationale Synthesestrategie mithilfe von Parametern zu entwickeln, die die genaue geometrische Beziehung zwischen einem Metallion und einem Liganden beschreibt. Bei den Parametern handelt es sich um den Chelatvektor eines bi- oder multidentaten Liganden, die Chelatebene und den Annäherungswinkel (Schema 2). Diese Strategie unterstützt bei der Darstellung komplizierter molekularer Polyeder und vielseitiger helikaler Strukturen, im Hinblick darauf, ungewünschte Nebenspezies zu eliminieren.<sup>[42,43]</sup>

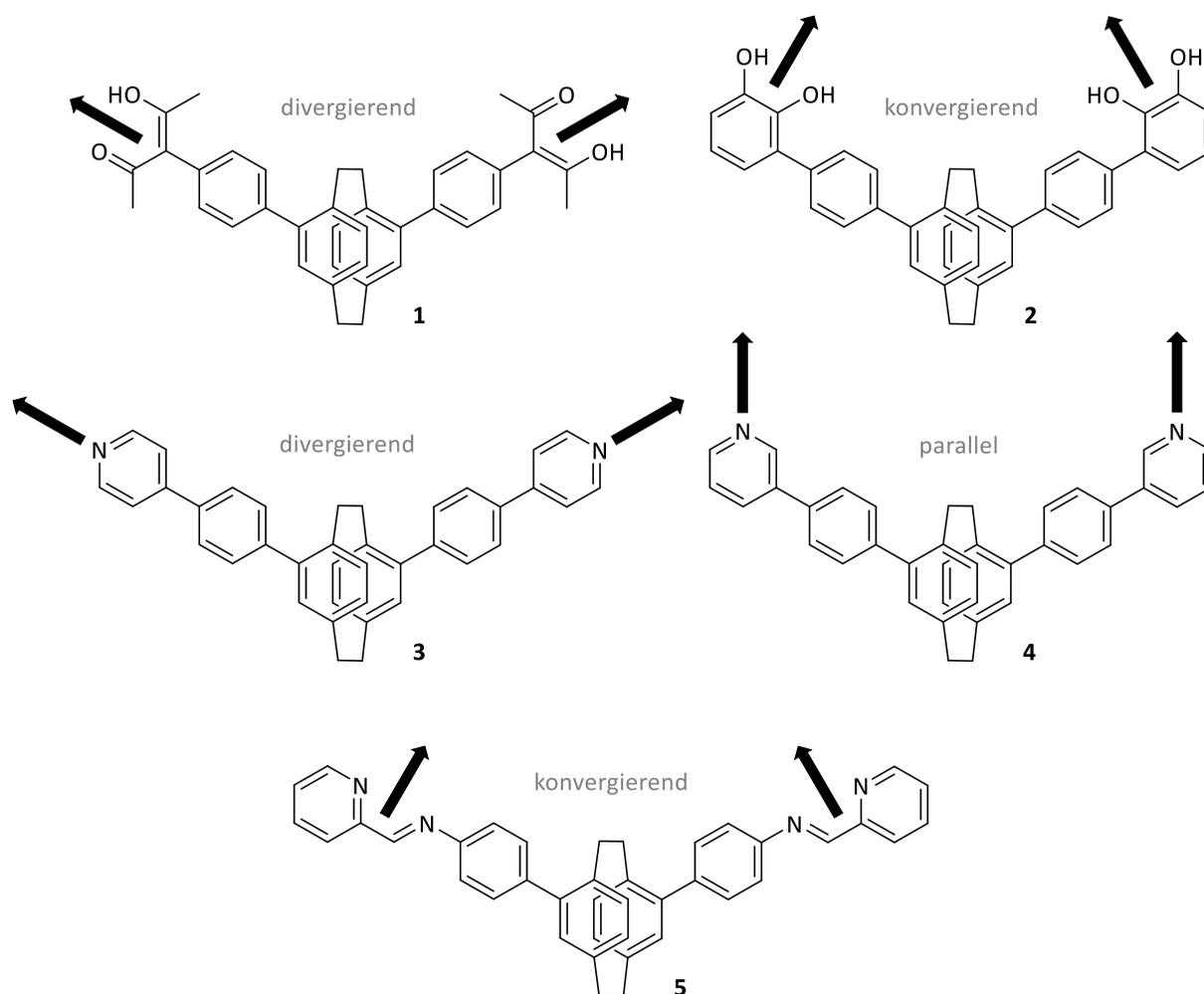


**Schema 2:** Geometrieparameter für den *Symmetry-Interaction*-Ansatz (oben: Chelatvektor eines bidentaten Liganden; Mitte: Chelatebene – Ebene orthogonal zur Hauptsymmetrieachse des Metallzentrums, die alle Chelatvektoren enthält; unten: Annäherungswinkel – Winkel zwischen der Ebene des Chelatrings zur Hauptsymmetrieachse des Aggregats).<sup>[42]</sup>

Das in Kapitel 3.1 vorgestellte relativ starre Grundgerüst des [2.2]Paracyclophans (Abbildung 7) eignet sich, um das Selbstorganisationsverhalten der Liganden mit verschiedenen Metallkationen sowohl nach dem *Molecular-Library*- als auch dem *Symmetry-Interaction*-Ansatz zu untersuchen. Dementsprechend wurden fünf verschiedene Metallbindungsmotive ausgewählt, die zu kationischen, neutralen und anionischen Aggregaten führen sollten. In Abbildung 9 sind diese Metallbindungsmotive, gebunden an das designte [2.2]Paracyclophangrundgerüst in den fertigen Liganden, dargestellt.

Unter den vorgestellten Metallbindungsmotiven sind sowohl solche mit Sauerstoffdonor- als auch welche mit Stickstoffdonorfunktion enthalten. Die Acetylaceton- und Catecholeinheit (Ligand 1 und 2) werden in einem Selbstorganisationsprozess durch basische Gegenionen deprotoniert und sollten als chelatisierende Koordinationsmotive mit ihren harten Lewis-basischen Sauerstoffdonoratomen harte Lewissäuren wie Aluminium(III)-, Gallium(III)-, Eisen(III)- oder Titan(IV)ionen zuverlässig oktaedrisch koordinieren und stabile Komplexe bilden. Beide Chelateinheiten sind mit dem [2.2]Paracyclophangerüst so verknüpft, dass sie unterschiedlich ausgerichtet sind, um so den Effekt der divergierenden und konvergierenden Orientierung auf die

Struktur ihrer metallocupramolekularen Aggregate aufzudecken. Hinzu kommt ein wichtiger Unterschied in der Ladung. Zwar sind beide Motive anionisch, aber entweder mono- (**1**) oder dianionisch (**2**). Dementsprechend sollten sie zu anionischen (**2**) oder neutralen (**1**) Aggregaten führen.

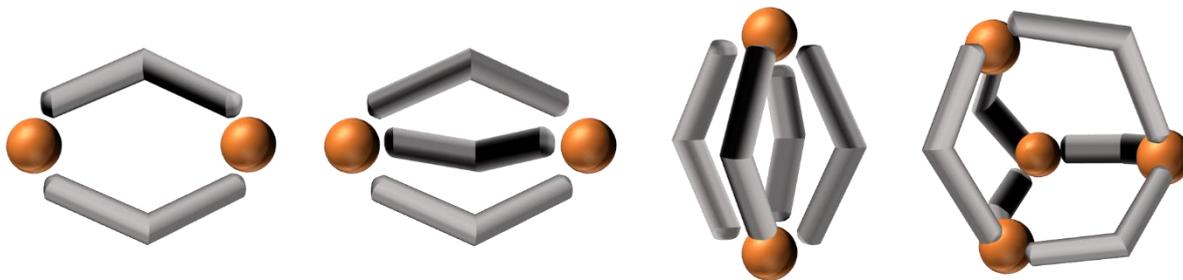


**Abbildung 9:** Designierte planar chirale Liganden mit unterschiedlich ausgerichteten (divergierend, konvergierend oder parallel) Metallbindungsstellen. Die schwarzen Pfeile zeigen die Koordinationsvektoren der monodentaten bzw. die Chelatvektoren der bidentaten Liganden und damit die jeweilige Ausrichtung der Metallbindungsstellen an.

Demgegenüber steht der neutrale Chelatligand **5** mit zwei Stickstoffdonorzentren. Die 2-Pyridylimineinheit ist mit dem Ligandengrundgerüst so verknüpft, dass seine Chelatvektoren genauso konvergieren wie die des Liganden **2**. Allerdings bedingt die Änderung des Ladungszustandes die Änderung des HSAB-Charakters der Donoratome und damit die Kombination mit anderen eher weichen Lewis-sauren Metallionen wie Eisen(II)- oder Silber(I)ionen.

Auch die monodentaten Liganden **3** und **4** sollten Komplexe mit weichen Akzeptoren wie Palladium(II)ionen aufbauen. Diese Kombination hat sich in den letzten Jahrzehnten als ausgesprochen gut geeignet erwiesen, um eine enorme Vielfalt neuartiger metallosupramolekularer Aggregate zu erzeugen. Dies liegt unter anderem daran, dass die Kombination von Palladium(II)ionen und Stickstoffdonorliganden wie Pyridinen eine ausgewogene Bilanz an thermodynamischer Stabilität und kinetischer Labilität aufweist, die eine Selbstkorrektur im Verlauf der Selbstorganisationsprozesse erlaubt. Die Pyridineinheit des Liganden **3** hat die gleiche divergierende Ausrichtung am [2.2]Paracyclophangerüst wie die Acetylacetoneneinheit des Liganden **1**. Während **3** jedoch Palladium(II)ionen koordinieren kann, die eine quadratisch planare Koordinationssphäre bevorzugen, sollte **1** in eine oktaedrische Koordinationsgeometrie von Aluminium(III)-, Gallium(III)- oder Titan(IV)ionen eingebunden sein. So sind trotz gleicher Ausrichtung ganz unterschiedliche Aggregatstrukturen zu erwarten. Ähnliches ist bei dem Vergleich des Aggregationsverhaltens von **4** und **3** zu vermuten. Sie sind Konstitutionsisomere, die sich in der Position des Pyridinstickstoffes und damit der Orientierung der Koordinationsvektoren (divergierend (**3**) vs. parallel (**4**)) unterscheiden, was zu bedeutenden Unterschieden in einem Selbstorganisationsprozess führen sollte.

Mit den Liganden **1–5** liegt eine sorgfältig ausgesuchte, variationsreiche Auswahl an pseudo-*meta* disubstituierten [2.2]Paracyclophanliganden vor. Die V-förmige Struktur der planar chiralen, dissymmetrischen ditopen Liganden mit mono- und bidentaten Metallbindungsmotiven in divergierender, konvergierender oder paralleler Ausrichtung sollten kombiniert mit den richtigen Metallkationen zu einer ganzen Reihe unterschiedlicher metallosupramolekularer Aggregaten führen (Abbildung 10). So sollten mit den Liganden **1**, **3** und **4** molekulare Käfige oder Polyeder wie Tetraeder oder Würfel erreichbar sein. Ligand **3** ist zusätzlich präorganisiert dafür, molekulare Rauten zu bilden. Die Liganden **2** und **5** sind hingegen dazu geeignet entweder durch tetraedrische oder oktaedrische Koordination von Metallzentren Helikate zu formen. Dabei sind zwei- oder dreisträngige Helikate denkbar.



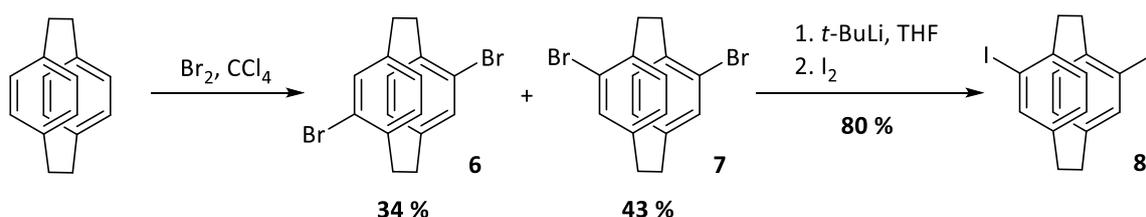
**Abbildung 10:** Schematische Darstellung möglicher molekularer Strukturen aus 4,15-disubstituierten [2.2]Paracyclophanliganden (graue Bausteine) und Metallkationen (orange Kugeln).

### 3.3 Neue 4,15-disubstituierte [2.2]Paracyclophane

In den letzten Jahren wurde in unserer Arbeitsgruppe insbesondere das 4,12-disubstituierte aber auch erste Vertreter des 4,15-disubstituierten [2.2]Paracyclophans als Grundgerüst für chirale Liganden etabliert. Mit den richtigen Reaktionsbedingungen kann das [2.2]Paracyclophan relativ leicht zu seinen disubstituierten Derivaten funktionalisiert werden, welche durch HPLC an chiralen stationären Phasen auch in enantiomerenreiner Form zugänglich sind. Die eindeutige Charakterisierung enantiomerenreiner Verbindungen ist oft anspruchsvoll. Gerade wenn keine Einkristalle gezüchtet werden können und die Bestimmung der absoluten Konfiguration durch Röntgenkristallstrukturanalyse nicht möglich ist,<sup>[44]</sup> muss eine andere Methode herangezogen werden. Hierbei hat sich der Vergleich von experimentellen und quantenchemisch berechneten CD-Spektren bewährt.<sup>[14,15,45]</sup>

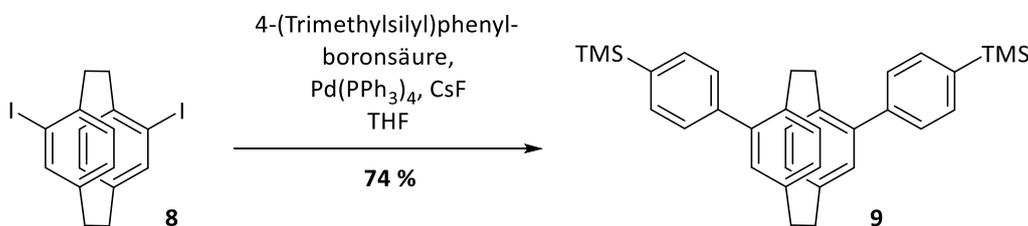
Im Folgenden werden die ausgearbeiteten Syntheserouten zu zehn neuen 4,15-disubstituierten [2.2]Paracyclophanen und die Ergebnisse der Enantiomerentrennung mittels chiraler HPLC sowie der absoluten Konfigurationsdetermination mittels Röntgenkristallstrukturanalyse und CD-Spektroskopie vorgestellt. Die neuen [2.2]Paracyclophanderivate wurden zudem *via* NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Elementaranalyse, Schmelzpunktbestimmung, UV-Vis-Spektroskopie und Polarimetrie charakterisiert. Die Details dieser Untersuchungen sind in dem Experimentellen Teil (Kapitel 6) und dem Anhang (Kapitel 9) aufgeführt.

Eine recht einfache Möglichkeit das [2.2]Paracyclophan für weitere Reaktionen zu funktionalisieren ist der von *Hopf* vorgestellte Ansatz einer nicht katalytischen Dibromierung, die sowohl 4,16- als auch (*rac*)-4,15-Dibrom[2.2]paracyclophan (**6** und (*rac*)-**7**) als Hauptprodukte liefert (Schema 3).<sup>[22a,46]</sup> Durch Umkristallisation in Dichlormethan wird zunächst **6** abgetrennt. Durch weitere Umkristallisation in Ethanol wird (*rac*)-**7** isoliert. Letzteres kann anschließend mittels Lithium-Halogen-Austausch in das entsprechende iodierte Analogon überführt werden. Wie aus früheren Arbeiten in unserer Arbeitsgruppe bekannt, ist das 4,15-Diiod[2.2]paracyclophan (*rac*)-**8**<sup>[45]</sup> eine viel besser geeignete Ausgangsverbindung für die Darstellung weiterer pseudo-*meta* difunktionalisierter [2.2]Paracyclophanderivate mittels *Suzuki*-Kreuzkupplungsreaktionen als (*rac*)-**7**.



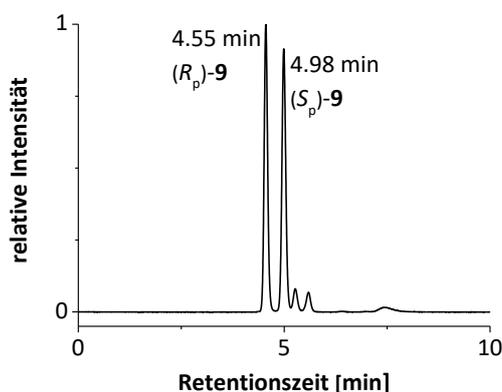
**Schema 3:** Synthese der Ausgangsverbindung **8** für *Suzuki*-Kreuzkupplungsreaktionen.<sup>[22,45,46]</sup>

Um einen vielseitig einsetzbaren funktionalisierten Phenylspacer anzubauen, fiel die Wahl auf eine Reaktion von (*rac*)-**8** mit 4-(Trimethylsilyl)phenylboronsäure unter *Suzuki*-Kreuzkupplungsbedingungen. Dabei wurde 4,15-Bis(4-trimethylsilylphenyl)[2.2]paracyclophan (*rac*)-**9** mit einer guten Ausbeute von 74 % erhalten (Schema 4).

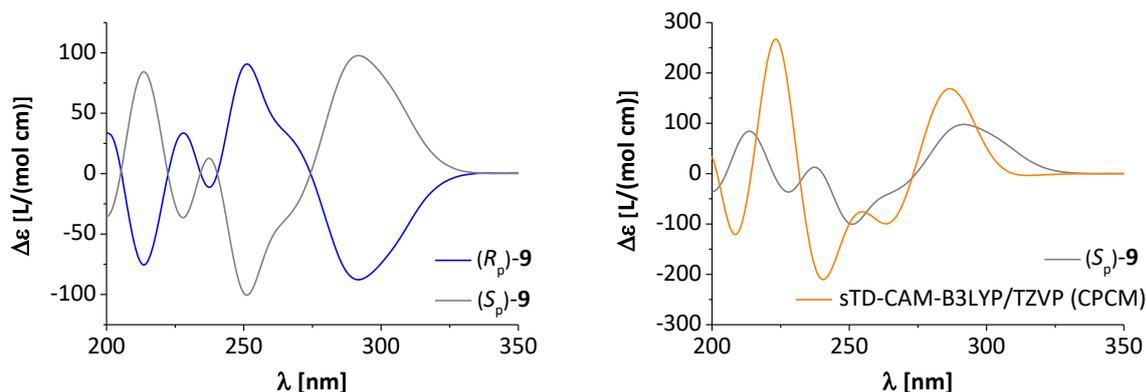


**Schema 4:** *Suzuki*-Kreuzkupplungsreaktion zu **9**.

Das disubstituierte [2.2]Paracyclophanderivat **9** konnte sowohl analytisch als auch semipräparativ mittels HPLC an der chiralen Säule *CHIRALPAK*<sup>®</sup> *IB* in seine Enantiomere getrennt werden. Als Eluent wurde ein Gemisch aus Methanol/Ethanol (90/10) verwendet. Aufgrund eines moderaten Trennfaktors von  $\alpha = 1.09$  und einer Verunreinigung, war trotz einer relativ guten Auflösung von  $R = 1.25$  bei der analytischen Trennung (Abbildung 11) das „Upscaling“ auf den semipräparativen Maßstab nur im Recyclingmodus möglich.<sup>[47]</sup> Nach dem vierten Recyclingzyklus wurden die beide Enantiomere mit *ee*-Werten von 97 % und 99 % erhalten, deren absolute Konfiguration durch den Vergleich experimenteller und berechneter CD-Spektren bestimmt wurde (Abbildung 12). Die quantenchemische Berechnung der CD-Spektren wurde von *F. Boble* aus der Arbeitsgruppe *Grimme* (Bonn) mit dem *sTD-DFT*-Ansatz durchgeführt.<sup>[48]</sup> Dabei wurden Lösungsmittelleffekte implizit durch CPCM (Acetonitril) berücksichtigt.<sup>[49]</sup> Als Dichtefunktional wurde CAM-B3LYP<sup>[50]</sup> und als Basissatz TZVP<sup>[51]</sup> verwendet.

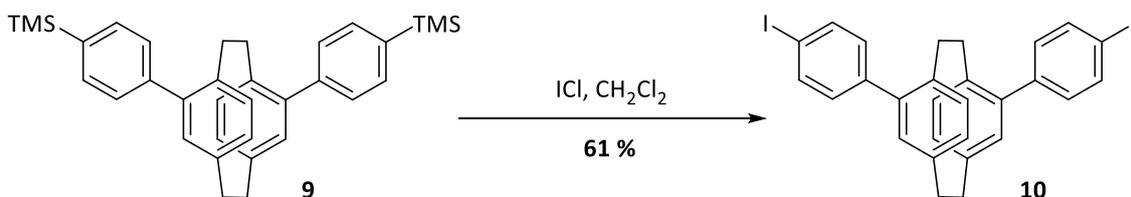


**Abbildung 11:** Chromatogramm der analytischen Trennung von (*rac*)-**9** mittels chiraler HPLC (chirale stationäre Phase: *CHIRALPAK*<sup>®</sup> *IB* Säule, Eluent: Methanol/Ethanol (90/10), Flussrate: 1 mL/min, Detektionswellenlänge: 285 nm).

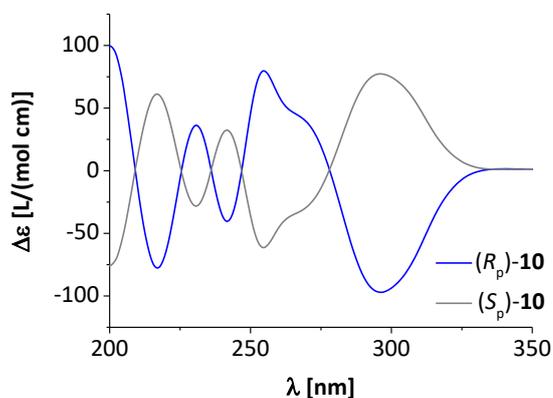


**Abbildung 12:** Experimentelle CD-Spektren von  $(R_p)$ - und  $(S_p)$ -9 ( $c = 198 \mu\text{M}$  in Acetonitril) (links); Vergleich des experimentellen CD-Spektrums von  $(S_p)$ -9 und des berechneten CD-Spektrums von  $(S_p)$ -9 nach sTD-DFT (CAM-B3LYP/TZVP (CPCM(Acetonitril))) (um  $-0.2$  eV verschoben) (rechts).

Um **9** in ein geeignetes Substrat für weitere Kreuzkupplungen zu transformieren, wurde die Trimethylsilylgruppe mit Iodmonochlorid durch Iod substituiert. Die Ausbeute dieser elektrophilen aromatischen *ipso*-Substitution betrug zufriedenstellende 61 % (Schema 5). Für eine Racematspaltung des ausgehend von  $(rac)$ -**9** hergestellten 4,15-Bis(4-iodphenyl)[2.2]paracyclophans  $(rac)$ -**10** mittels chiraler HPLC konnten zwar keine geeigneten Bedingungen entwickelt werden, allerdings konnten  $(R_p)$ - und  $(S_p)$ -**10** enantiomerenrein durch die Synthese ausgehend von den Enantiomeren  $(R_p)$ - und  $(S_p)$ -**9** erhalten und als solche auch CD-spektroskopisch charakterisiert werden (Abbildung 13).

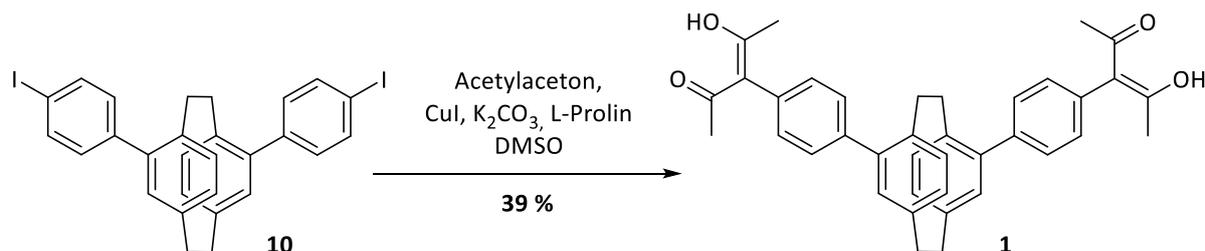


**Schema 5:** Elektrophile aromatische *ipso*-Substitution zu **10**.



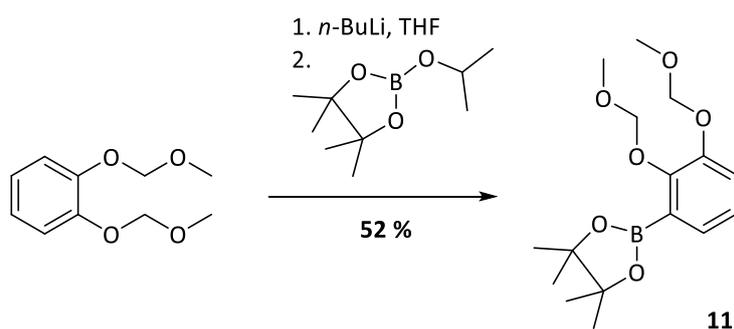
**Abbildung 13:** Experimentelle CD-Spektren von  $(R_p)$ - und  $(S_p)$ -**10** ( $c = 163 \mu\text{M}$  in Acetonitril).

Ausgehend von (*rac*)-**10** wurden unter verschiedenen Kreuzkupplungsbedingungen die Liganden **1–4** zunächst racemisch dargestellt (Schemata 6–10). In einer Kupfer(I)-katalysierten *Ullmann*-Kupplung unter *Miura*-Bedingungen<sup>[52]</sup> wurde (*rac*)-**10** zu 4,15-Bis((4,1-phenylen)-4-hydroxypent-3-en-2-on)[2.2]paracyclophan (*rac*)-**1** umgesetzt. Obwohl die Reaktionsgeschwindigkeit und die Ausbeute einer *Ullmann*-Kupplung durch die Zugabe einer katalytischen Menge an L-Prolin gesteigert werden konnte,<sup>[53,54]</sup> wurde (*rac*)-**1** trotzdem nur mit einer Ausbeute von 39 % erhalten (Schema 6).



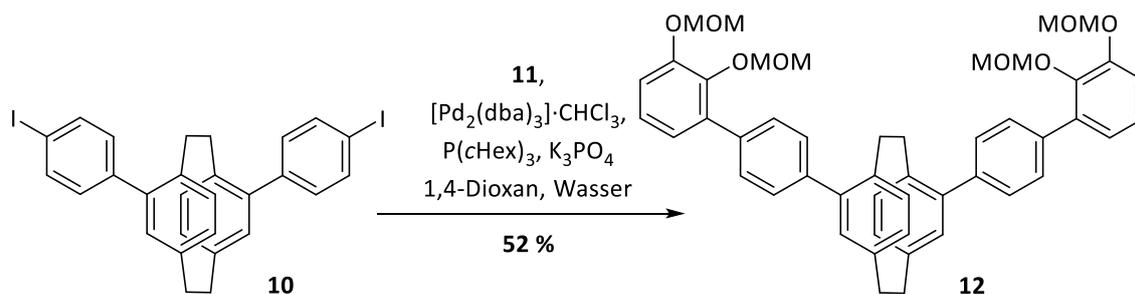
Schema 6: *Ullmann*-Kupplung zu **1**.

Für die Darstellung von 4,15-Bis((2',3'-dihydroxy)-(1,1'-biphenyl)-4-yl)[2.2]paracyclophan (*rac*)-**2** war es zunächst nötig, ein geeignetes Catecholderivat herzustellen, das mit (*rac*)-**10** gekuppelt werden kann. Dazu wurde der Boronsäureester 2-(2,3-Bis(methoxymethoxy)phenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan **11** hergestellt (Schema 7). Die Synthese erfolgte mit 52 % Ausbeute ausgehend von dem leicht zugänglichen literaturbekannten 1,2-Bis(methoxymethoxy)benzol<sup>[55]</sup> über eine *ortho*-Lithiierung und anschließender Umsetzung mit dem kommerziell erhältlichen Borylierungsreagenz 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan.

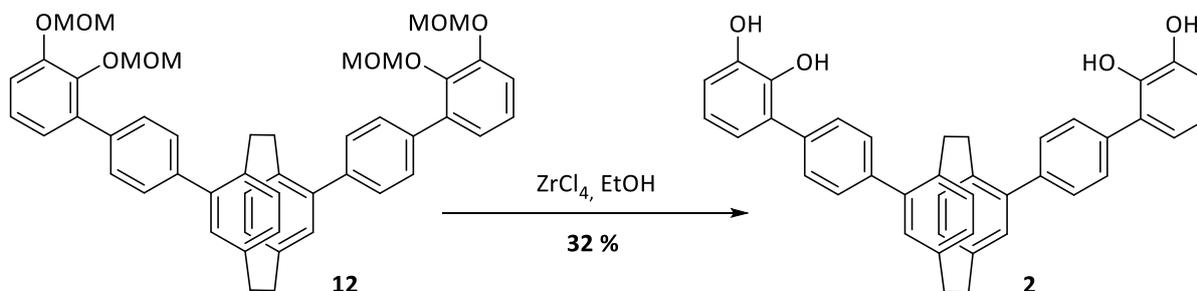


Schema 7: Synthese des Kupplungsreagenzes **11**.<sup>[55]</sup>

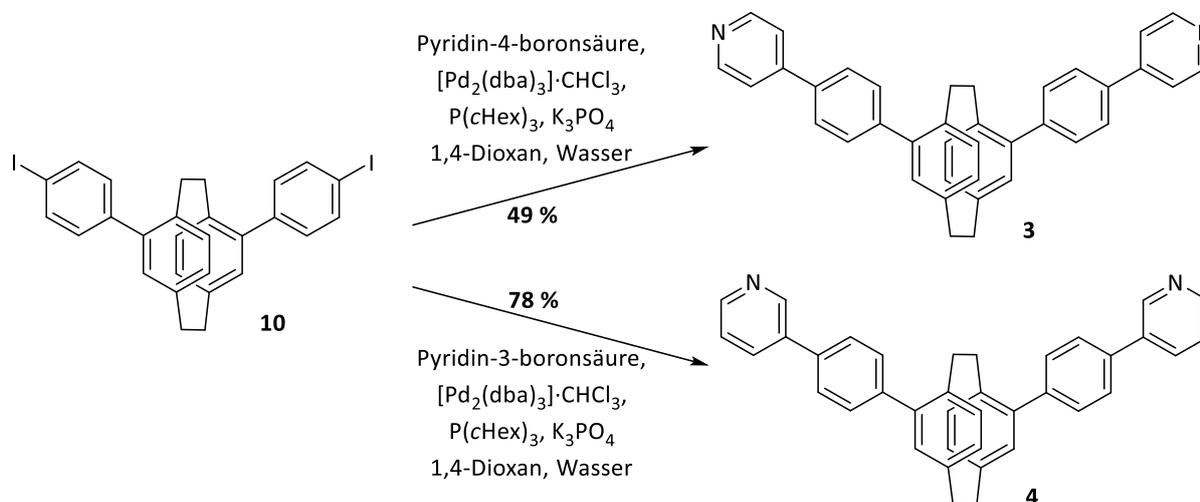
Die *Suzuki*-Kreuzkupplungsreaktion zwischen **11** mit (*rac*)-**10** zu 4,15-Bis((2',3'-bis(methoxymethoxy))-(1,1'-biphenyl)-4-yl)[2.2]paracyclophan (*rac*)-**12** konnte dann mit einer Ausbeute von ebenfalls 52 % erreicht werden (Schema 8).


**Schema 8:** Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion zu **12**.

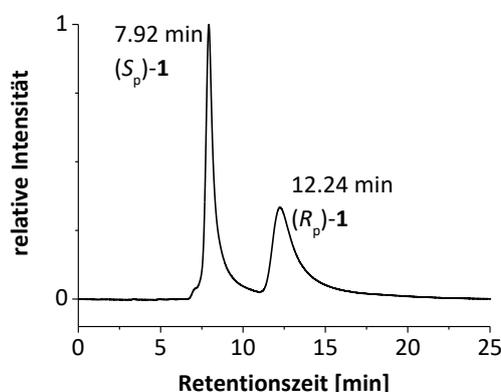
Die Methoxymethyl-Gruppen des Ligandenvorläufers (*rac*)-**12** konnten dann jedoch nicht wie eigentlich geplant im Säuren mit Salzsäure abgespalten werden.<sup>[56]</sup> Die Entschützung konnte stattdessen unter den Bedingungen einer von *Sharma* ausgearbeiteten Variante mit Zirkonium(IV)chlorid<sup>[57]</sup> erreicht und (*rac*)-**2** gewonnen werden – allerdings nur mit einer Ausbeute von 32 % (Schema 9).


**Schema 9:** Entschützung zu **2**.

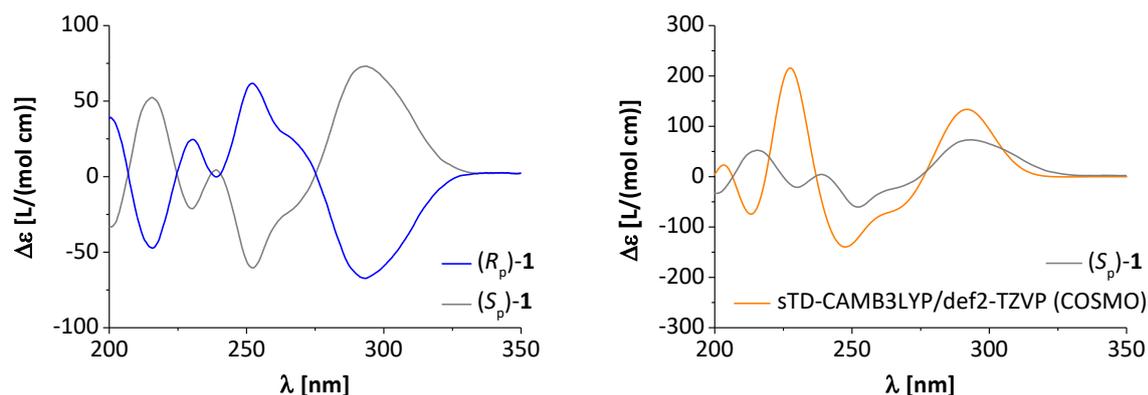
Die *Suzuki*-Kreuzkupplungsreaktion zwischen (*rac*)-**10** und Pyridin-4-boronsäure zu 4,15-Bis(4-(4'-pyridin)phenyl)[2.2]paracyclophan (*rac*)-**3** verlief leider nur mit 49 % Ausbeute, wohingegen bei der Umsetzung von (*rac*)-**10** mit Pyridin-3-boronsäure 4,15-Bis(4-(3'-pyridin)phenyl)[2.2]paracyclophan (*rac*)-**4** mit einer guten Ausbeute von 78 % erhalten wurde (Schema 10).


**Schema 10:** Suzuki-Kreuzkupplungsreaktionen zu **3** und **4**.

Nach erfolgreicher Synthese der racemischen Liganden **1–4**, wurde sich auf deren enantiomerenreine Isolierung konzentriert. Dabei konnte Ligand **1** sowohl analytisch als auch semipräparativ mittels HPLC an der chiralen Säule *CHIRALPAK® IA* in seine Enantiomere getrennt werden (Abbildung 14). Als Eluent wurde ein Gemisch aus *n*-Hexan/Chloroform (75/25) verwendet. Aufgrund des „Tailings“ beider Peaks, konnte keine Basislinientrennung erzielt werden, sodass in diesem Fall eine Bestimmung des Trennfaktors  $\alpha$  und der Auflösung  $R$  nicht sinnvoll ist.<sup>[47]</sup> Die semipräparative Trennung war dementsprechend anspruchsvoll. Dennoch konnte das Enantiomer, das als zweites von der Säule eluiert wurde, mit einem für diesen Fall zufriedenstellenden *ee*-Wert von 94 % gewonnen werden. Das zuerst eluierte Enantiomer wurde mit einem *ee*-Wert von >99 % erhalten. Da von Ligand **1** keine für die Röntgenkristallstrukturanalyse verwendbaren Einkristalle gezüchtet werden konnten, wurde auch hier die absolute Konfiguration der Enantiomere durch den Vergleich von experimentellen und berechneter CD-Spektren ermittelt (Abbildung 15). Die quantenchemische Berechnung der CD-Spektren wurde von *C. Bannwarth* aus der Arbeitsgruppe *Grimme* (Bonn) mit dem sTD-DFT-Ansatz durchgeführt.<sup>[48]</sup> Dabei wurden Lösungsmittelleffekte implizit durch COSMO (Acetonitril) berücksichtigt.<sup>[58]</sup> Als Dichtefunktional wurde CAM-B3LYP<sup>[50]</sup> und als Basissatz def2-TZVP<sup>[51]</sup> verwendet.

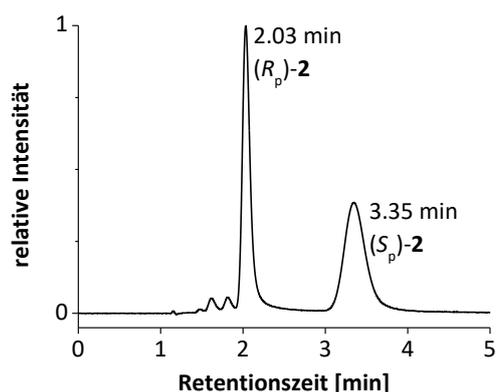


**Abbildung 14:** Chromatogramm der analytischen Trennung von (*rac*)-**1** mittels chiraler HPLC (chirale stationäre Phase: *CHIRALPAK® IA* Säule, Eluent: *n*-Hexan/Chloroform (75/25), Flussrate: 1 mL/min, Detektionswellenlänge: 285 nm).

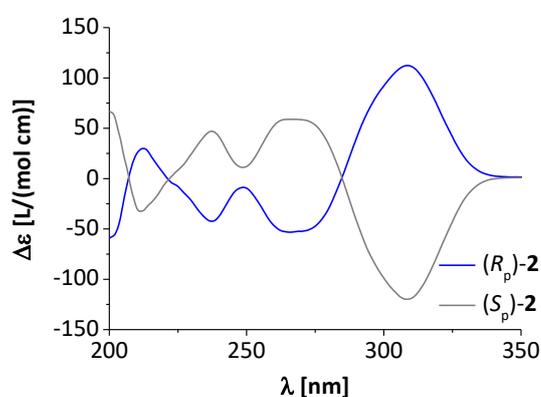


**Abbildung 15:** Experimentelle CD-Spektren von  $(R_p)$ - und  $(S_p)$ -1 ( $c = 100 \mu\text{M}$  in Acetonitril) (links); Vergleich des experimentellen CD-Spektrums von  $(S_p)$ -1 und des berechneten CD-Spektrums von  $(S_p)$ -1 nach sTD-DFT (CAM-B3LYP/def2-TZVP (COSMO(Acetonitril))) (um  $-0.3 \text{ eV}$  verschoben) (rechts).

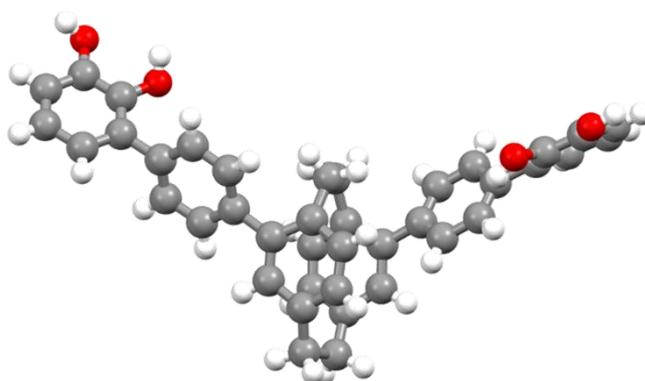
Die analytische Racematspaltung von Ligand **2** *via* HPLC konnte an der chiralen Säule CHIRALPAK® IA-U unter Verwendung eines Gemisches aus *tert*-Butylmethylether/Ethanol (50/50) als Eluent mit einem Trennfaktor von  $\alpha = 1.65$  und einer Auflösung von  $R = 1.7$  erfolgreich durchgeführt werden (Abbildung 16).<sup>[47]</sup> So war auch die semipräparative Trennung an einer CHIRALPAK® IA Säule problemlos möglich und die beiden Enantiomere wurden mit *ee*-Werten von  $>99 \%$  und von  $98 \%$  gewonnen und anschließend CD-spektroskopisch untersucht (Abbildung 17). Erfreulicherweise konnte durch langsame Diffusion von Cyclohexan in eine Lösung des später eluierten Enantiomers in Dichlormethan Einkristalle geeigneter Qualität erhalten werden, sodass eine Charakterisierung mittels Röntgenkristallstrukturanalyse durchgeführt wurde.  $(-)$ -**2** kristallisiert in der monoklinen chiralen Raumgruppe  $C_2$ . Leider konnten nur passable Messdaten erhalten werden, wodurch kein besserer Flackparameter<sup>[44b,c]</sup> als  $0.12(4)$  erzielt werden konnten. In Anbetracht dessen, dass die Enantiomerenreinheit zusätzlich chromatographisch geprüft wurde, ist der Wert des Flackparameters in diesem Fall trotzdem ausreichend, um die absolute Konfiguration als  $(S_p)$ -**2** zu bestimmen. In Abbildung 18 ist die Kristallstruktur von  $(S_p)$ -**2** dargestellt.



**Abbildung 16:** Chromatogramm der analytischen Trennung von (*rac*)-**2** mittels chiraler HPLC (chirale stationäre Phase: *CHIRALPAK*<sup>®</sup> *IA-U* Säule, Eluent: *tert*-Butylmethylether/Ethanol (50/50), Flussrate: 0.43 mL/min, Detektionswellenlänge: 260 nm).



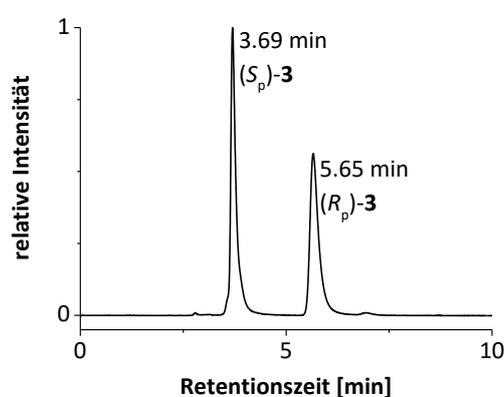
**Abbildung 17:** Experimentelle CD-Spektren von (*R<sub>p</sub>*)- und (*S<sub>p</sub>*)-**2** (*c* = 173 μm in Acetonitril).



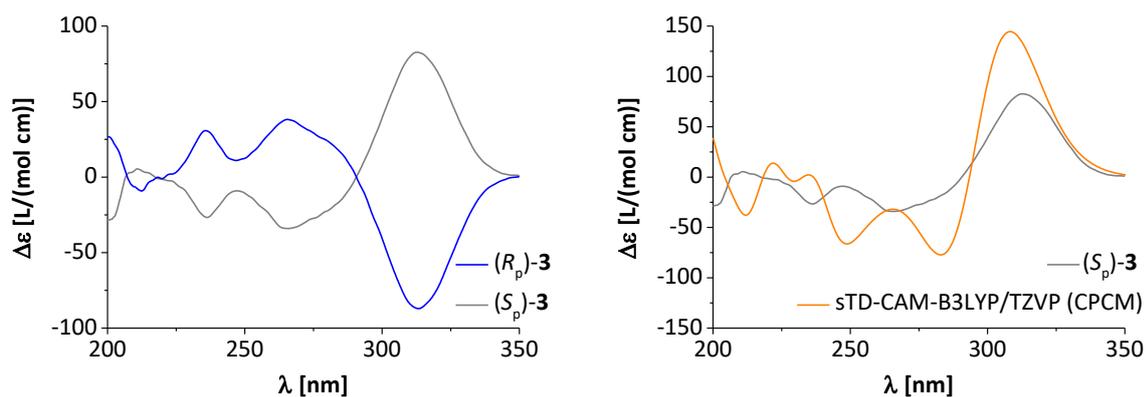
**Abbildung 18:** Kristallstruktur von (*S<sub>p</sub>*)-**2** (erhalten durch Dampfdiffusion von Cyclohexan in Dichlormethan); Farbschema: grau – Kohlenstoff, weiß – Wasserstoff, rot – Sauerstoff; Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Ligand **3** konnte ebenfalls sowohl analytisch als auch semipräparativ erfolgreich mittels HPLC an der chiralen Säule *CHIRALPAK*<sup>®</sup> *IA* und mit einem Gemisch aus Dichlormethan/Ethanol (95/5) als Eluent in seine Enantiomere getrennt werden. Der aus der analytischen Trennung bestimmte

Trennfaktor von  $\alpha = 1.53$  und die Auflösung von  $R = 2.11$  spiegeln eine gelungene Basislinientrennung wider (Abbildung 19).<sup>[47]</sup> Wie bei Ligand **2** wurden nach der semipräparativen Trennung die Enantiomere mit *ee*-Werten von  $>99\%$  und  $98\%$  erhalten. Leider konnten zunächst keine geeigneten Einkristalle des enantiomerenreinen Liganden **3** gezüchtet werden, sodass wieder experimentelle mit berechneten CD-Spektren verglichen wurden (Abbildung 20). Die quantenchemische Berechnung der CD-Spektren wurde von *F. Bohle* aus der Arbeitsgruppe *Grimme* (Bonn) mit dem sTD-DFT-Ansatz durchgeführt.<sup>[48]</sup> Dabei wurden Lösungsmittelleffekte implizit durch CPCM (Acetonitril) berücksichtigt.<sup>[49]</sup> Als Dichtefunktional wurde CAM-B3LYP<sup>[50]</sup> und als Basissatz TZVP<sup>[51]</sup> verwendet.



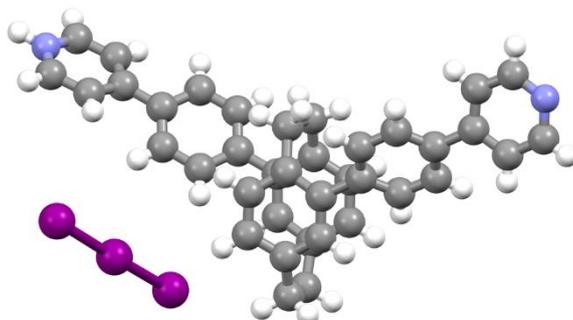
**Abbildung 19:** Chromatogramm der analytischen Trennung von (*rac*)-**3** mittels chiraler HPLC (chirale stationäre Phase: CHIRALPAK® IA Säule, Eluent: Dichlormethan/Ethanol (95/5), Flussrate: 1 mL/min, Detektionswellenlänge: 305 nm).



**Abbildung 20:** Experimentelle CD-Spektren von (*R<sub>p</sub>*)- und (*S<sub>p</sub>*)-**3** ( $c = 194 \mu\text{M}$  in Acetonitril) (links); Vergleich des experimentellen CD-Spektrums von (*S<sub>p</sub>*)-**3** und des berechneten CD-Spektrums von (*S<sub>p</sub>*)-**3** nach sTD-DFT (CAM-B3LYP/TZVP (CPCM(Acetonitril))) (rechts).

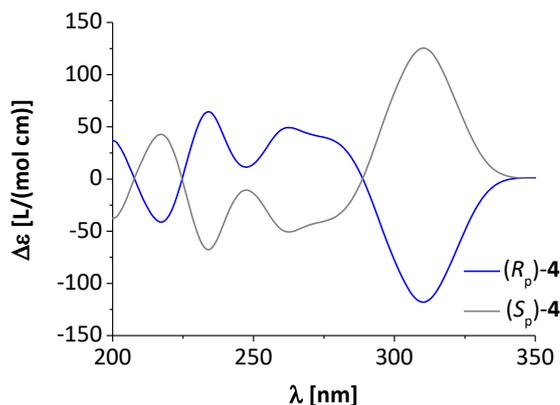
Nachdem alle Kristallisationsversuche zunächst erfolglos blieben, konnte das zuerst eluierte Enantiomer doch noch in Salzform als  $\{(R_p)\text{-3} + \text{H}\}^+ \text{I}_3^-$  kristallisiert werden (Abbildung 21). Die für die Röntgenkristallstrukturanalyse verwendbaren Kristalle wurden durch langsames

Verdampfen einer Lösung aus (+)-**3** in einem Gemisch aus Methanol/Wasser (1/1) mit jeweils einem Tropfen Acetonitril und Iodwasserstoffsäure erhalten. Das Addukt kristallisiert in der tetragonalen chiralen Raumgruppe  $P4_12_12$ . Nach Strukturverfeinerung betrug der Flackparameter der Kristallstruktur  $-0.004(8)$ , sodass die absolute Konfiguration eindeutig zugeordnet werden kann und ebenfalls mit dem Ergebnis der quantenchemischen Berechnung übereinstimmt.

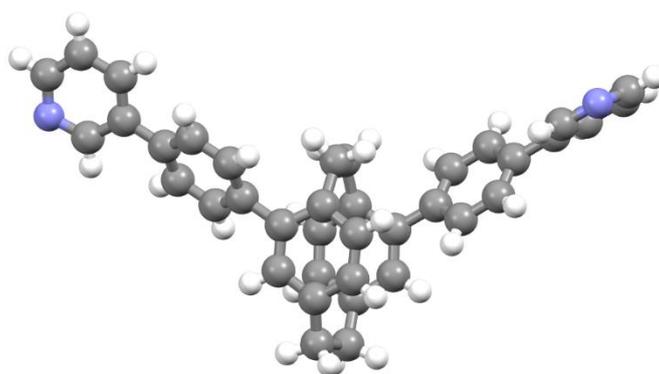


**Abbildung 21:** Kristallstruktur von  $\{(R_p)\text{-3} + \text{H}\}^+\text{I}_3^-$  (erhalten durch Verdampfen einer Mischung aus Methanol/Wasser (1/1) mit jeweils einem Tropfen Acetonitril und Iodwasserstoffsäure); Farbschema: grau – Kohlenstoff, weiß – Wasserstoff, blau – Stickstoff; lila – Iod; Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Während eine solide Racematspaltung von Ligand **3** mittels chiraler HPLC möglich war, konnten für eine entsprechende Trennung seines Konstitutionsisomers **4** trotz vieler Versuche leider keine geeigneten Bedingungen ausgearbeitet werden. Als Alternative wurden  $(R_p)$ - und  $(S_p)$ -**4** daher über zwei Stufen ausgehend von  $(R_p)$ - und  $(S_p)$ -**9** in enantiomerenreiner Form hergestellt und anschließend auch CD-spektroskopisch charakterisiert (Abbildung 22). Durch langsame Diffusion von Cyclopentan in eine Lösung aus (+)-**4** in Dichlormethan wurden röntgenkristallographisch vermessbare Einkristalle gewonnen. Enantiomer (+)-**4** kristallisiert in der monoklinen chiralen Raumgruppe  $P2_1$ . Leider reichte die Qualität der Kristalle nicht aus, um hinreichend gute Daten zur eindeutigen Konfigurationsdetermination zu erhalten. Der Flackparameter der Kristallstruktur beträgt  $-0.3(6)$ , sodass keine Aussage über die absolute Stereoinformation getroffen werden kann. Die Kristallstruktur (Abbildung 23) dient hier nur als Strukturbeweis. Da die absolute Konfiguration von Ausgangsverbindung  $(S_p)$ -**9** bekannt war, wurde  $(S_p)$ -**4** kristallisiert.

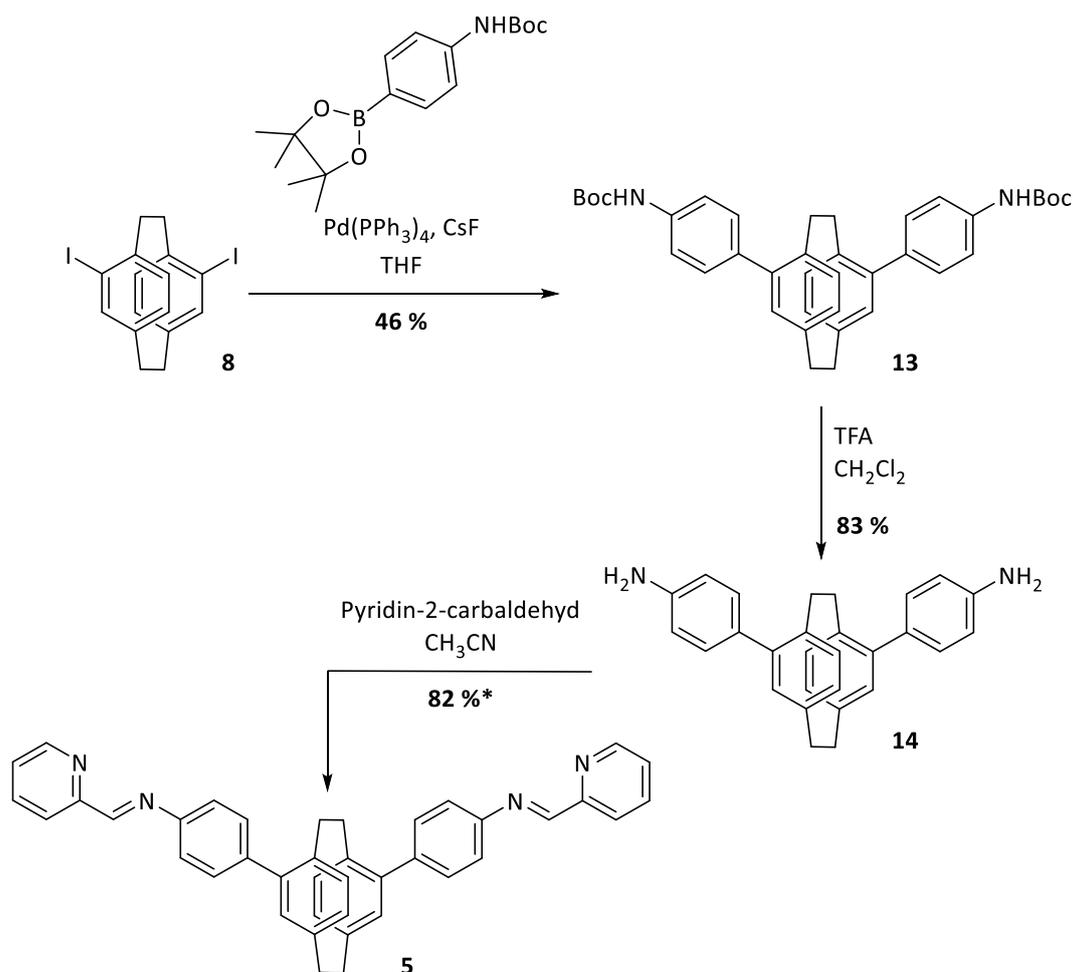


**Abbildung 22:** Experimentelle CD-Spektren von ( $R_p$ )- und ( $S_p$ )-**4** ( $c = 194 \mu\text{M}$  in Acetonitril).



**Abbildung 23:** Kristallstruktur von ( $S_p$ )-**4** (erhalten durch Dampfdiffusion von Cyclopentan in Dichlormethan); Farbschema: grau – Kohlenstoff, weiß – Wasserstoff, blau – Stickstoff; Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

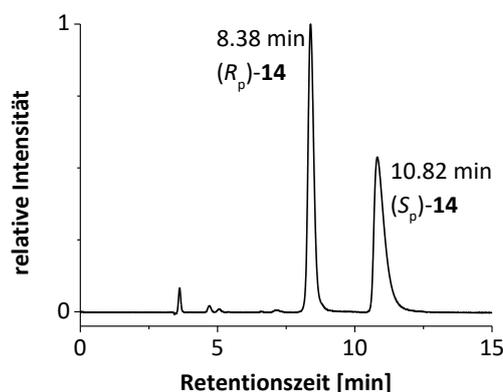
Zuletzt wurde sich auf die Synthese von 4,15-Bis(4-(2'-pyridylimin)phenyl)[2.2]paracyclophan (*rac*)-**5** konzentriert (Schema 11). Hierbei diente nun wieder das 4,15-Diod[2.2]Paracyclophan (*rac*)-**8** als Ausgangspunkt. In einer *Suzuki*-Kreuzkupplungsreaktion mit *tert*-Butyl-*N*-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)carbammat wurde (*rac*)-**8** zu 4,15-Bis-((4,1-phenylen)-*N*-(*tert*-butyloxycarbonyl)amin)[2.2]paracyclophan (*rac*)-**13** mit einer befriedigenden Ausbeute von 46 % umgesetzt. Die darauffolgende Entschützung im Säuren mit Trifluoressigsäure zum gewünschten 4,15-Bis(4-aminophenyl)[2.2]paracyclophan (*rac*)-**14** verlief mit 83 % Ausbeute sehr zufriedenstellend.



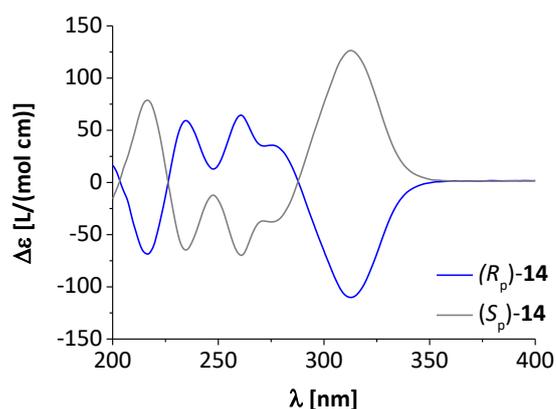
**Schema 11:** Syntheseroute zu **5** (\*Ausbeute inklusive 3 % Verunreinigungen).

Die Kondensation von (*rac*)-**14** mit Pyridin-2-carbaldehyd lieferte (*rac*)-**5** als Hauptprodukt. NMR-spektroskopisch konnte jedoch festgemacht werden, dass darin noch ca. 3 % Verunreinigungen durch Pyridin-2-carbaldehyd und andere Paracyclophanespezies enthalten sind. Letztere wurden zwar nicht genau identifiziert, aber aufgrund deren Vorhandensein musste in Erwägung gezogen werden, dass **5** möglicherweise allein in Lösung nicht stabil ist. Deshalb wurde sich dafür entschieden, im Rahmen dieses Teilprojekts erstmals den *subcomponent self-assembly*-Ansatz<sup>[59]</sup> am 4,15-disubstituierten [2.2]Paracyclophangrundgerüst zu testen. Dabei sollte der Ligandvorläufer **14** in einer Eintopfreaktion mit Pyridin-2-caraldehyd und dem ausgewählten Metallsalz umgesetzt werden, sodass Ligand **5** *in situ* während der Selbstorganisation der Untereinheiten gebildet wird und nicht isoliert werden muss. Für diese Vorgehensweise war es jedoch notwendig **14** enantiomerenrein darzustellen, was erfreulicherweise auch realisiert werden konnte. Die analytische und semipräparative Racematspaltung von (*rac*)-**14** erfolgt mittels HPLC an der chiralen Säule *CHIRALPAK*<sup>®</sup> *IB* (Abbildung 24). Als Eluent wurde ein Gemisch aus Methanol/Wasser (95/5) verwendet. Die guten Werte für den Trennfaktor  $\alpha = 1.29$  und die Auflösung  $R = 1.42$  zeigen,<sup>[47]</sup> dass das „Upscaling“ zum semipräparativen Modus ohne Schwierigkeiten möglich war und die

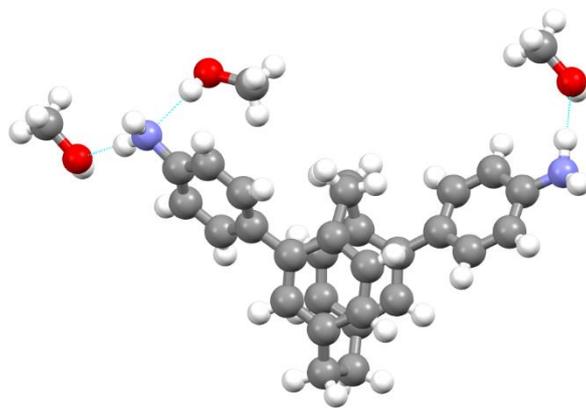
beiden Enantiomere mit  $ee$ -Werten von  $>99\%$  und  $97\%$  erhalten und anschließend CD-spektroskopisch charakterisiert wurden (Abbildung 25). Es konnten geeignete Einkristalle durch langsames Verdampfen einer Lösung des später eluierten Enantiomers in Methanol mit der Zugabe eines Tropfens von Triethylamin erhalten werden. Unter Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Aminfunktionen und Methanol kristallisiert (+)-**14** in der orthorhombischen chiralen Raumgruppe  $P2_12_12_1$ . Der nach Strukturverfeinerung erhaltene Flackparameter von  $-0.04(8)$  erlaubt die Bestimmung der absoluten Konfiguration des eingesetzten Enantiomers ( $S_p$ )-**14**.



**Abbildung 24:** Chromatogramm der analytischen Trennung von (*rac*)-**14** mittels chiraler HPLC (chirale stationäre Phase: *CHIRALPAK*<sup>®</sup> *IB* Säule, Eluent: Methanol/Wasser (95/5), Flussrate: 1 mL/min, Detektionswellenlänge: 290 nm).



**Abbildung 25:** Experimentelle CD-Spektren von ( $R_p$ )- und ( $S_p$ )-**14** ( $c = 256 \mu\text{M}$  in Acetonitril).



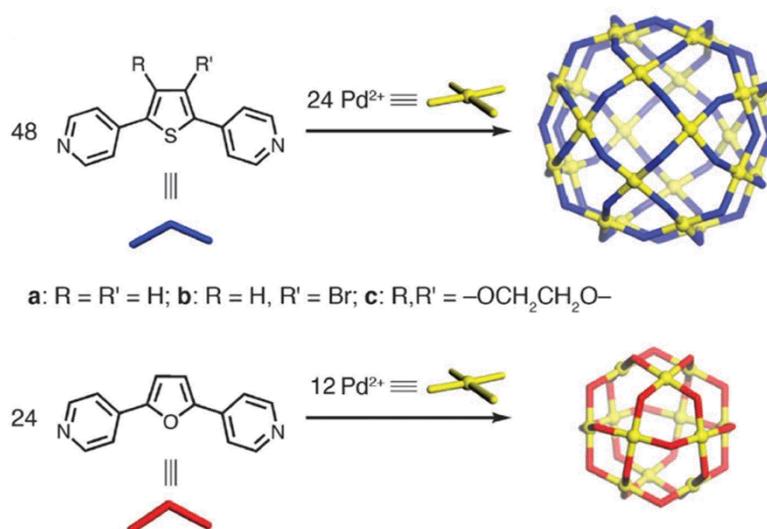
**Abbildung 26:** Kristallstruktur von ( $S_p$ )-**14** (erhalten durch Verdampfen von Methanol mit einem Tropfen Triethylamin); Farbschema: grau – Kohlenstoff, weiß – Wasserstoff, blau – Stickstoff, rot – Sauerstoff.

Nachdem die auf dem pseudo-*meta* disubstituierten [2.2]Paracyclophangerüst basierenden Liganden **1–4** und Ligandvorläufer **14** nicht nur racemisch, sondern auch enantiomerenrein in ausreichenden Mengen für Komplexierungsexperimente erfolgreich dargestellt werden konnten, war es nun spannend zu untersuchen, welche metallosupramolekularen Strukturen mit diesen [2.2]Paracyclophanderivaten realisierbar sind.

## 4 Selbstorganisation mehrkerniger metallosupramolekularer Komplexe

Ohne Frage ist die metallosupramolekulare Chemie eine besonders elegante und erfolgreiche Methode komplexe supramolekulare Modellsysteme aufzubauen, an denen der Ablauf und die Triebkräfte von Selbstorganisationsprozessen studiert werden können. Durch die große Vielfalt von möglichen Metallzentren, Metallbindungsmotiven und Ligandengerüsten, die miteinander kombiniert werden können, ist ein enorm breites Spektrum an Variationsmöglichkeiten zugänglich, um diskrete mehrkernige Komplexe darzustellen. Der essenzielle Aspekt dabei ist, dass rigide Liganden und die Richtungspräferenz der koordinativen Bindung den Selbstorganisationsprozess planbar machen. Kontrolle über die Aggregatbildung zu haben, ist reizvoll und dies konnte auch während der letzten 30 Jahre sehr erfolgreich zur Darstellung von molekularen Polygonen und Polyeder sowie Helikaten umgesetzt werden.<sup>[60]</sup>

Ein beeindruckendes Beispiel, allein durch kleine Veränderungen im Ligandengerüst die Zusammensetzung des entstehenden Aggregats zu kontrollieren, lieferte *Fujita*.<sup>[61]</sup> Die quadratisch planare Koordinationsgeometrie der Palladium(II)ionen ist obligatorisch, wodurch ein 2/1 Verhältnis der ditopen Ligandmoleküle zu den Metallzentren festgelegt wird. Die Größe der resultierenden metallosupramolekularen Sphäre ist jedoch abhängig von dem Winkel des Ligandenrückgrates. Der Bis(pyridin)ligand mit dem Furanspacer hat einen Öffnungswinkel von  $127^\circ$  und führt zu einer  $[\text{Pd}_{12}\text{L}_{24}]$ -Sphäre. Der Ligand mit dem Thiophenspacer hat einen stumpferen Öffnungswinkel ( $149^\circ$ ) und bildet dementsprechend eine größere  $[\text{Pd}_{24}\text{L}_{48}]$ -Sphäre (Schema 12).

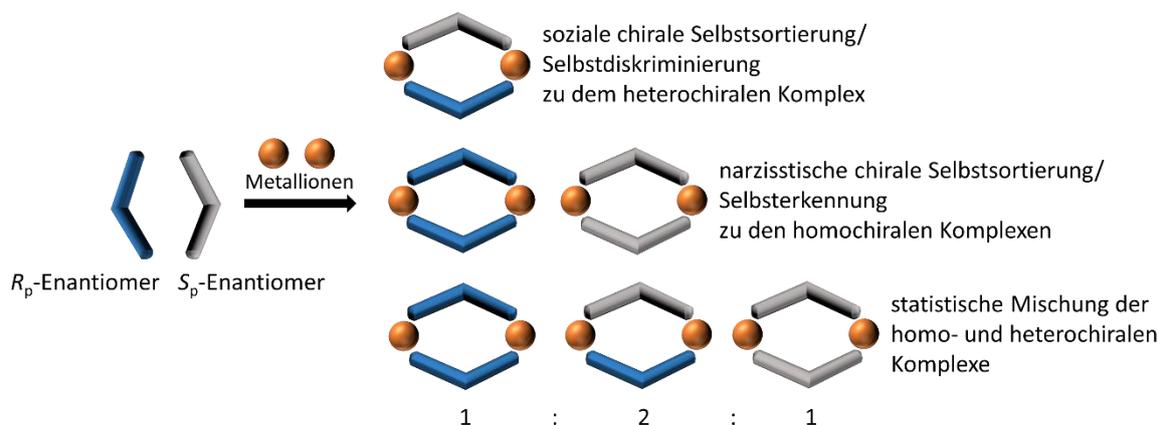


**Schema 12:** Selbstorganisation von *Fujita*-Sphären in Abhängigkeit des Winkels des Ligandenrückgrates.<sup>[61]</sup> Das Schema wurde mit freundlicher Genehmigung der Fachzeitschrift *Science* übernommen.

#### 4.1 Chirale Selbstsortierung – ein ungelöstes Rätsel

Solange ein Zweikomponentensystem, d. h. eine Sorte von Liganden und eine Sorte von Metallzentren, vorliegt, ist die Kontrolle der Selbstorganisation dieser Bausteine eine zunehmend besser beherrschbare Aufgabe. Deutlich komplizierter werden Selbstorganisationsprozesse hingegen in Systemen aus drei oder mehr Komponenten. Häufig kommt es zu einer statistischen Mischung aller möglichen Aggregate. Bildet sich allerdings anstelle dieser Mischung nur eine Auswahl einiger – im Extremfall sogar nur ein einzelnes Aggregat, so liegt das Phänomen der Selbstsortierung vor. Nach Definition von *Isaacs* wird dabei zwischen einer narzisstischen Selbstsortierung im Sinne einer Selbsterkennung unter Bildung homomerer Komplexe und einer sozialen Selbstsortierung im Sinne einer Selbstdiskriminierung unter Bildung heteromerer Komplexe unterschieden.<sup>[62]</sup> Während im festen Zustand Selbstsortierung für gewöhnlich durch Packungseffekte, Orientierungszwänge und kooperative Wachstumsmechanismen bedingt wird,<sup>[63]</sup> ist Selbstsortierung im flüssigen Zustand oft ein komplizierter Prozess. Bislang konnten schon einige Strategien und Konzepte ausgearbeitet werden, um auch in Lösung einen Selbstorganisationsprozess hinsichtlich der Selbstsortierung der Untereinheiten zu dirigieren. Dabei werden die Komponenten bewusst nach geometrischer Komplementarität bezüglich ihrer Größe und Gestalt, nach sterischen und topologischen Aspekten oder nach ladungsspezifischen und koordinativen Bedingungen ausgewählt.<sup>[64]</sup>

Im Rahmen dieses Promotionsprojektes wurde das in Kapitel 3.1 vorgestellte planar chirale 4,15-disubstituierte [2.2]Paracyclophan als Ligandengrundgerüst ausgesucht. Chiralität bringt die Möglichkeit mit, dass während eines Selbstorganisationsprozesses verschiedene Stereoisomere gebildet werden können (Schema 13).



**Schema 13:** Mögliche Szenarien einer chiralen Selbstsortierung in einem Selbstorganisationsprozess eines V-förmigen racemischen Liganden (graue und blaue Bausteine) und einer Sorte von Metallionen (orange Kugeln) zu metallosupramolekularen Rauten, in denen die Metallzentren keine stereogenen Zentren sind.

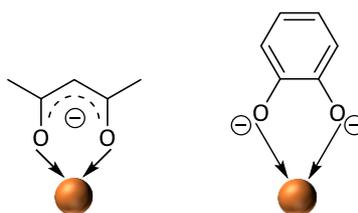
Angesichts der Selbstsortierung stellt die Verwendung racemischer Komponenten eine anspruchsvolle Aufgabe dar. Da sich die spiegelbildlichen Enantiomere nicht in ihrer Form oder Größe unterscheiden, sondern nur in ihrer relativen räumlichen Ausrichtung, sind sie in einem Selbstsortierungsprozess schwer unterscheidbare Konkurrenten.<sup>[64a]</sup> Dadurch ist die Kontrolle chiraler Selbstsortierung hin zu homochiralen Aggregaten unter narzisstischer Selbsterkennung oder zu heterochiralen Aggregaten unter sozialer Selbstdiskriminierung eine Herausforderung.<sup>[65]</sup> In der metallosupramolekularen Chemie wurde sich noch nicht so ausgiebig mit diesen beiden Szenarien beschäftigt, sodass sich bislang nur wagen Vermutungen anstellen lassen, wie das Zusammenspiel von Ligandengrundgerüst und Metallbindungsmotiv die Diastereoselektivität eines Selbstorganisationsprozesses beeinflusst.

Der Einsatz von langen flexiblen Liganden führt häufig zu einer statistischen Mischung homo- und heterochiraler Komplexe, was bei Liganden mit einem rigiden Rückgrat und sterisch anspruchsvollen Gruppen in ihrer Peripherie weniger der Fall ist. Bei Verwendung von monodentaten Liganden, auch wenn sie rigide sind, ist es dennoch sehr schwierig die Selbstorganisation entweder zur Bildung homochiraler<sup>[13,66]</sup> oder heterochiraler<sup>[67]</sup> Aggregate zu dirigieren. Schon geringfügige Änderungen am Liganden können bedeutenden Einfluss auf das Selbstsortierungsverhalten haben. Hingegen lässt sich mit chelatisierenden chiralen Liganden generell ein hoher Grad an Diastereoselektivität erreichen. Dies erscheint zunächst widersprüchlich, da durch Koordination von Chelatdonoren die Metallzentren selbst zu stereogenen Zentren werden.<sup>[68]</sup> Folglich wird der Selbstorganisationsprozess noch einmal komplexer, da gerade bei dem Einsatz eines racemischen Liganden sehr viele Stereoisomere möglich sind. Doch die Struktur eines starren Liganden, bei dem das die Stereoinformation tragende Element nicht zu weit von der chelatisierenden Metallbindungsstelle entfernt ist, führt häufig zu einer deutlich bevorzugten räumlichen Orientierung um das neu gebildete Metallzentrum. Das bedingt in der Regel eine hohe Diastereoselektivität, wenn die sterische Spannung, die mit der Aggregatbildung einhergeht, die energetischen Unterschiede der verschiedenen Stereoisomere nicht übersteigt.<sup>[69]</sup> Der Einsatz von chelatisierenden Liganden sichert meist einerseits die Diastereoselektivität hinsichtlich der Metallkoordination und andererseits einen hohen Grad an chiraler Selbstsortierung, wobei die narzisstische Selbsterkennung<sup>[70]</sup> gegenüber der sozialen Selbstdiskriminierung<sup>[71]</sup> in den allermeisten Fällen bevorzugt ist.

Einen Selbstorganisationsprozess mit racemisch eingesetzten Liganden so zu kontrollieren, dass eine Selbstsortierung stattfindet, ist also erreichbar, doch klare Regeln, wann homo- und wann heterochirale Komplexe gebildet werden, sind trotzdem noch nicht etabliert. Chirale Selbstsortierung bleibt ein Stück weit rätselhaft, was es umso interessanter macht, neue Systeme zu untersuchen.

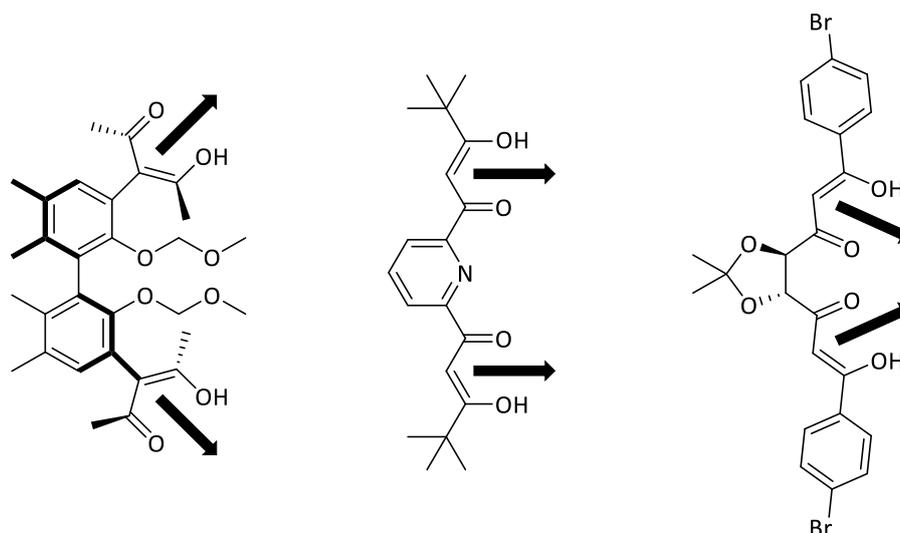
## 4.2 Aggregate aus Sauerstoffdonorliganden – eine wahre Herausforderung

Liganden mit Acetylaceton- oder Catecholeinheiten sind in einem metallosupramolekularen Aggregat negative Ladungsträger. Durch basische Gegenionen der eingesetzten Metallkationen oder durch die Zugabe einer weiteren Base werden sie während der Selbstorganisation deprotoniert. Acetylacetonate sind einfach negativ und Catecholate zweifach negativ geladene Sauerstoffdonorliganden (Abbildung 27), mit denen neutrale und anionische metallosupramolekulare Strukturen zugänglich sind.



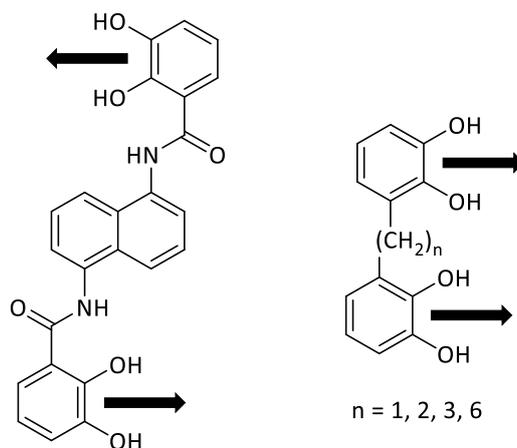
**Abbildung 27:** Negativ geladene bidentate Metallbindungs motive: Acetylacetonat (links) und Catecholat (rechts) (orange Kugeln stellen Metallkationen dar).

Je nachdem wie diese chelatisierenden Metallbindungs motive an einem Ligandengrundgerüst ausgerichtet sind, ist es möglich molekulare Tetraeder oder Helikate aufzubauen. Dies wird bei dem Vergleich der in Abbildung 28 dargestellten Liganden veranschaulicht. *Cui* wählte mit einem 1,1'-Biphenyl ein lineares Ligandengrundgerüst, bei dem die Acetylacetoneneinheiten nach außen gerichtet angeknüpft sind. Enantiomerenrein eingesetzt bildete dieser axial chirale Ligand in Kombination mit Eisen(III)- oder Gallium(III)ionen in einem diastereoselektiven Selbstorganisationsprozess die Kanten eines vierkernigen Tetraeders.<sup>[72]</sup> *Saalfrank* entschied sich für einen einfachen auf Pyridin basierenden achiralen ditopen Liganden, an dem die beiden Acetylacetoneneinheiten parallel zueinander orientiert sind. Durch Umsetzung mit Eisen(III)ionen konnte ein zweikerniges dreisträngiges Helikat aufgebaut werden.<sup>[73]</sup> *Albrecht* designte ausgehend von dem Acetonketal der L-Weinsäure einen ditopen chiralen Liganden mit nach innen gerichteten Acetylacetoneneinheiten, der sowohl mit Eisen(III)- als auch mit Gallium(III)ionen ebenfalls zweikernige dreisträngige Helikate formte.<sup>[74]</sup> Hier wird also deutlich, wie gut sich die Form und das Aussehen eines metallosupramolekularen Aggregats durch entsprechende Orientierung der Metallbindungsstellen kontrollieren lässt.



**Abbildung 28:** Acetylacetonliganden von *Cui* zur Bildung eines vierkernigen Tetraeders<sup>[72]</sup> (links) sowie von *Saalfrank* (Mitte)<sup>[73]</sup> und *Albrecht* (rechts)<sup>[74]</sup> zur Bildung zweikerniger dreisträngiger Helikate. Die Pfeile geben die Ausrichtung der Chelatvektoren an.

Für Catecholliganden und deren metallocupramolekulare Komplexe wurden von *Albrecht* und *Raymond* entsprechende Beobachtungen gemacht (Abbildung 29).<sup>[75,76]</sup> Letzterer entschied sich ganz bewusst für Naphthalin als Rückgrat für einen  $C_2$ -symmetrischen ditopen Liganden, wodurch eine entgegengesetzte Ausrichtung der Catecholeinheiten resultierte. Somit war dieser Ligand präorganisiert dafür, in Kombination mit Gallium(III)ionen die Kanten eines vierkernigen Tetraeders zu bilden.<sup>[76b]</sup> Durch Variation der Länge des Alkylspacers analysierte *Albrecht* die Bildung zweikerniger dreisträngiger Titan(IV)-Catecholhelikate.<sup>[75b,c]</sup> Auch hier zeigt sich, dass durch ein entsprechendes Ligandendesign die Aggregation gezielt zu einem Tetraeder oder einem Helikat dirigiert werden kann.

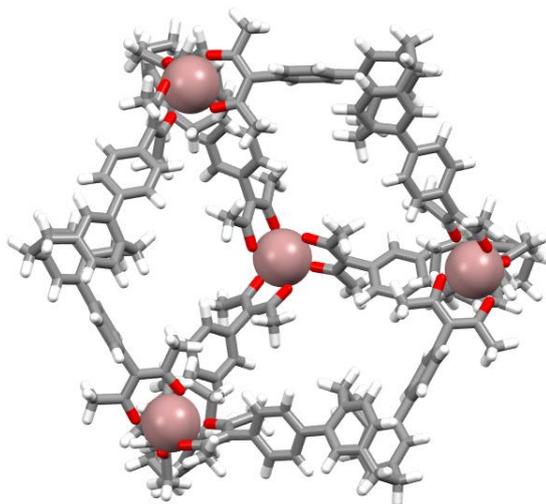


**Abbildung 29:** Catecholliganden von *Raymond* zur Bildung eines vierkernigen Tetraeders (links)<sup>[76b]</sup> und von *Albrecht* (rechts) zur Bildung zweikerniger dreisträngiger Helikate.<sup>[75b,c]</sup> Die Pfeile geben die Ausrichtung der Chelatvektoren an.

Das 4,15-disubstituierte [2.2]Paracyclophan induziert ein V-förmiges Ligandenrückgrat. Ligand **1** wurde so gestaltet, dass die beiden Acetylacetoneneinheiten divergent nach außen orientiert sind und somit in einem Öffnungswinkel von circa  $120^\circ$  zueinanderstehen. Bei Ligand **2** wurden die Catecholeinheiten so an das Ligandengrundgerüst geknüpft, dass diese konvergent nach innen gerichtet sind. An den Literaturbeispiele orientierend und der Beachtung der Prinzipien des *Symmetry-Interaction-Ansatzes* sollten mit Ligand **1** ein molekularer Tetraeder und mit Ligand **2** zweikernige dreisträngige Helikate zugänglich sein.

### 4.2.1 Versuche zur Bildung vierkernige Komplexe aus Ligand 1

In einem Selbstorganisationsprozess sollte nun der Bis(acetylaceton)ligand **1** die Kanten eines vierkernigen Tetraeders bilden. Dabei formen die Metallzentren die Ecken, indem jeweils drei Kanten verbrückt werden. Jedes Metallkation wird also von drei einfach negativ geladenen Acetylacetonatmotiven oktaedrisch koordiniert. Durch die Wahl dreiwertiger harter Lewis-saurer Metallionen wie Gallium(III), Aluminium(III) oder Eisen(III) sollte so ein neutraler tetraedrischer Komplex entstehen, für dessen Stabilisierung keine zusätzlichen Gegenionen notwendig sind. Dabei wurde erwartet, dass die Selbstorganisation diastereoselektiv erfolgt, sodass bei Einsatz des enantiomerenreinen Liganden alle vier Metallzentren die gleiche faciale Konfiguration aufweisen sollten und sich ein homochiraler vierkerniger  $M_4L_6$ -Komplex bildet (Abbildung 30).



**Abbildung 30:** Mögliche Struktur eines  $(\Delta,\Delta,\Delta,\Delta)$ - $[Ga_4\{(S_p)\text{-}\mathbf{1}\}_6\text{-}12H]$ -Tetraeders (GFN2-xTB optimierte Struktur (Gasphase);<sup>[77]</sup> Farbschema: grau – Kohlenstoff, weiß – Wasserstoff, rot – Sauerstoff, violett – Gallium; Gegenionen wurden bei der Berechnung nicht berücksichtigt).

Die in Abbildung 30 vorgestellte Struktur ist kapselförmig, neutral und bietet einen chiralen Hohlraum. Die Kombination dieser Eigenschaften in einem metallosupramolekularen Aggregat ist

bisher vergleichsweise unerschlossen,<sup>[78]</sup> bietet jedoch großes Potential für zukünftige Anwendungen. So zeigte *Cuis* chiraler neutraler Tetraeder auf der Basis eines axial chiralen ditopen Bis(acetylaceton)liganden (Abbildung 28 links) enantioselektive Erkennungseigenschaften gegenüber chiralen Gästen.<sup>[72]</sup> *Raymonds* anionischer Tetraeder aus axial chiralen ditopen Bis(catechol)liganden (Abbildung 29 links) konnte als chirale metallocupramolekulare Reaktionskammer zur stereoselektiven Katalyse von nukleophilen Substitutionsreaktionen eingesetzt werden.<sup>[79]</sup> In dem System von *Raymond* stabilisiert der molekulare Reaktionsraum mithilfe seines  $\pi$ -Systems kationische Intermediate. Alle Beispiele belegen eindrucksvoll, dass auch neutrale chirale metallocupramolekulare Kapseln großes Potential zur selektiven Erkennung chiraler Gäste und als molekulare Reaktionskammer zur stereoselektiven Transformation von eingeschlossenen Substraten haben sollten. Gelänge die diastereoselektive Synthese des in Abbildung 30 dargestellten neutralen chiralen Tetraeders aus dem enantiomerenreinen Liganden **1**, besäße dieser eine chirale Kavität, in die Gäste eingeschlossen und z.B. durch Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen stabilisiert werden könnten. In diesem Fall wäre es also sehr interessant, sie hinsichtlich einer Verwendung als Reaktionskammer für stereoselektive Katalysen oder zur Racematspaltung chiraler Gäste zu untersuchen.

Zur Untersuchung des Selbstorganisationsverhaltens wurden ca. 3 mg (3 Äquivalente) von (*rac*)-**1** in 0.5 mL eines deuterierten Lösungsmittels gelöst und es wurde die entsprechende Menge an Metallsalz (2 Äquivalente), in 0.2 mL des jeweiligen deuterierten Lösungsmittels gelöst, hinzugefügt. Je nach eingesetztem Metallsalz wurde zudem noch Base (6.6 Äquivalente) hinzugegeben. Anschließend wurden die Komplexlösungen gerührt. Tabelle 1 zeigt die Reaktionsbedingungen der verschiedenen Komplexierungsexperimente (**I–XIII**). Dabei wurde Ligand **1** racemisch eingesetzt. Erst wenn geeignete Bedingungen zur Komplexbildung gefunden würden, sollte **1** in enantiomerenreiner Form eingesetzt werden. Diese Reihenfolge wurde ausschließlich bei den Komplexierungsexperimenten mit **1** gewählt. Grund hierfür war die anspruchsvolle semipräparative Racematspaltung von (*rac*)-**1** *via* HPLC an einer chiralen stationären Phase (Abbildung 14), sodass nur geringe Mengen an enantiomerenreinem Liganden **1** erhalten werden konnten. In regelmäßigen Abständen wurde den Ansätzen **I–XIII** Proben entnommen, die massenspektrometrisch (ESI(+)-MS oder MALDI) analysiert wurden.

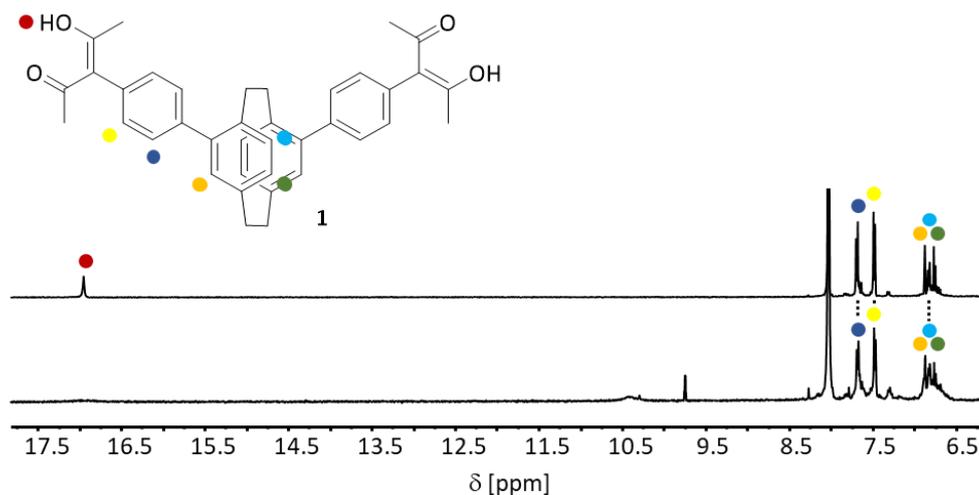
Es wurden verschiedene Metallsalze und Lösungsmittel verwendet sowie unterschiedliche Reaktionstemperaturen gewählt. Die Ansätze **I**, **II** und **III** wurden zunächst ohne Zusatz einer Base gestartet, nach einiger Zeit aber doch noch mit Base versetzt. Dazu wurden Diisopropylethylamin und Triethylamin als basische Alkylamine verwendet, da *Raymond* eine Einkapselung von Alkylammoniumkationen in seinen anionischen metallocupramolekularen Tetraeder basierend auf

Bis(catechol)liganden (Abbildung 29 links) beobachtet hatte.<sup>[76b]</sup> Es wurde vermutet, dass auch der neutrale Tetraeder auf [2.2]Paracyclophanbasis durch Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen Alkylammoniumkationen in seiner Kavität einschließen könnte, das sich möglicherweise als Templateffekt erweisen und so die Selbstorganisation zu dem gewünschten Aggregat begünstigen könnte.<sup>[80]</sup>

**Tabelle 1:** Komplexierungsexperimente mit (*rac*)-**1** zu einem vierkernigen Tetraeder. Die Anzahl der Tage gibt den Zeitraum an, nach dem entweder ein massenspektrometrisches Ergebnis erhalten werden konnte, Base im Nachhinein hinzugefügt oder das Experiment abgebrochen wurde.

Ansatz	Metallsalz	Lösungsmittel	Base	T [°C]	t [d]	Ergebnis Masse
I	Ga(acac) <sub>3</sub>	CDCl <sub>3</sub>	DIPEA	20	14	-
					28	[Ga{(rac)-1}-2H] <sup>+</sup>
II	Ga(acac) <sub>3</sub>	DMF- <i>d</i> <sub>7</sub>	TEA	70	31	-
					50	-
III	Ga(acac) <sub>3</sub>	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	TEA	70	31	-
					50	-
IV	Ga(acac) <sub>3</sub>	DMF- <i>d</i> <sub>7</sub>	TEA	20	50	-
V	Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	DMF- <i>d</i> <sub>7</sub>	DIPEA	50	14	[Ga <sub>2</sub> {(rac)-1} <sub>3</sub> -5H] <sup>+</sup> , [Ga{(rac)-1} <sub>2</sub> -2H] <sup>+</sup>
					21	[Ga{(rac)-1} <sub>2</sub> -2H] <sup>+</sup>
					32	[Ga{(rac)-1} <sub>2</sub> -2H] <sup>+</sup>
VI	Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , DMF- <i>d</i> <sub>7</sub>	DIPEA	20	34	[Ga{(rac)-1} <sub>2</sub> -2H] <sup>+</sup>
VII	Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CD <sub>3</sub> CN	TEA	20	8	-
VIII	Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	DMF- <i>d</i> <sub>7</sub>	TEA	50	5	[Ga <sub>2</sub> {(rac)-1} <sub>4</sub> -5H] <sup>+</sup>
					11	[Ga <sub>2</sub> {(rac)-1} <sub>3</sub> -5H] <sup>+</sup>
					21	[Ga <sub>2</sub> {(rac)-1} <sub>4</sub> -5H] <sup>+</sup>
IX	Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	DMF- <i>d</i> <sub>7</sub>	TEA	20	50	-
X	GaCl <sub>3</sub>	DMF- <i>d</i> <sub>7</sub>	-	20	40	-
XI	AlCl <sub>3</sub>	DMF- <i>d</i> <sub>7</sub>	-	20	40	-
XII	FeCl <sub>3</sub>	DMF- <i>d</i> <sub>7</sub>	TEA	20	40	-
XIII	FeCl <sub>3</sub>	DMF- <i>d</i> <sub>7</sub>	-	20	50	-

Leider konnten wenn überhaupt nur Komplexfragmente massenspektrometrisch detektiert werden. Das beste Ergebnis wurde bei der Verwendung von Gallium(III)nitrat als Metallsalz und deuteriertem Dimethylformamid als Lösungsmittel bei 50 °C erhalten (Ansatz **V** und **VIII**). Ansatz **V** wurde zusätzlich NMR-spektroskopisch untersucht. Leider stellte sich dabei heraus, dass es zu keiner selektiven Bildung des gewünschten diskreten Komplexes gekommen war. Im aromatischen Bereich des <sup>1</sup>H NMR-Spektrums von **V** (Abbildung 31) sind keine signifikanten Verschiebungen im Vergleich zu den Ligandensignalen zu erkennen. Dennoch ist das charakteristische Singulett der Hydroxyfunktion der Enolform des Acetylacetonmotives von **1** bei 16.95 ppm verschwunden, was zumindest auf eine erfolgreiche Deprotonierung des Liganden **1** hinweist.



**Abbildung 31:** Aromatischer Bereich der  $^1\text{H}$  NMR-Spektren (400 MHz,  $\text{DMF-}d_7$ , 298 K) von  $(rac)\text{-1}$  (oben) und Ansatz **V** (unten).

Es wurde vermutet, dass die Konzentration der Lösungen **I–XIII** unterhalb der kritischen Selbstorganisation liegt, wodurch die Selbstorganisation der einzelnen Komponenten verhindert wird. Metallocupramolekulare Aggregate konnten auch schon lösungsmittelfrei in einer Kugelmühle dargestellt werden.<sup>[81]</sup> Eine Kugelmühle stand leider nicht zur Verfügung, aber in Zusammenarbeit mit *A. Karbstein* aus der Arbeitsgruppe *Glaum* (Bonn) wurden zwei Feststoffreaktionen im Mörser getestet. Dazu wurde zunächst  $(rac)\text{-1}$  in Toluol gelöst und durch Zugabe von zwei Äquivalenten Natriumhydrid (60 %ige Dispersion in Mineralöl) deprotoniert. Das ausgefallene Salz  $\text{Na}_2\{(rac)\text{-1} - 2\text{H}\}$  wurde abfiltriert, in Methanol gelöst, mit Cyclohexan gewaschen und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde  $\text{Na}_2\{(rac)\text{-1} - 2\text{H}\}$  in einem Ansatz mit Aluminium(III)chlorid und Aceton sowie in einem zweiten Ansatz mit Gallium(III)chlorid und Aceton in einem Mörser verrieben. Der jeweils entstandene gelbe Feststoff wurde mittels Pulverdiffraktometrie analysiert, womit die erwartete Bildung von Natriumchlorid auch nachgewiesen werden konnte. Die beiden Feststofffraktionen wurden für drei Tage bei 50 °C und anschließend noch eine Stunde bei 100 °C unter Vakuum getempert. Danach konnten die beiden Proben jedoch leider nicht mehr gelöst werden. Wahrscheinlich kam es durch die hohe Konzentration zur Polymerbildung.

Nach 13 Ansätzen in Lösung, bei denen sowohl das Metallsalz, das Lösungsmittel, die Base sowie die Reaktionstemperatur variiert wurden, und zwei Feststoffexperimenten, die allesamt nicht zur Bildung der gewünschten Zielstruktur – ein chiraler neutraler molekularer Tetraeder (Abbildung 30) – führten, wurde dieses Teilprojekt beendet und sich auf das Selbstorganisationsverhalten des zweiten verfügbaren Sauerstoffdonorliganden **2** konzentriert.

#### 4.2.2 Zweikernige Helikate aus Ligand **2**

Der Bis(catechol)ligand **2** sollte ideal präorganisiert dafür sein, mit Metallkationen, die eine oktaedrische Koordinationsgeometrie bevorzugen, zweikernige dreisträngige Helikate zu formen. Im Zuge von *Albrechts* Studien zu Catecholhelikaten mit Titan(IV)ionen erwies sich Methanol als ideales Lösungsmittel und Lithium-, Natrium- oder Kaliumcarbonat als geeignete Basen.<sup>[75b,c]</sup> Komplexierungsexperimente mit Ligand **2** und dieser Kombination von Lösungsmittel und Base waren aufgrund der schlechten Löslichkeit von **2** in Methanol aber leider nicht realisierbar. Durch die Zugabe von Triethylamin konnte eine moderate Löslichkeit erreicht werden. Somit wurden zunächst drei Testexperimente (**I–III**) durchgeführt (Tabelle 2). Titan(IV)oxyacetylacetonat und Gallium(III)acetylacetonat wurden als Metallsalze gewählt. War Methanol Lösungsmittel, wurde Triethylamin als Base eingesetzt (**I** und **II**). Da sich **2** sehr gut in Dimethylsulfoxid löste, wurde bei Ansatz **III** Kaliumcarbonat als Base gewählt. Die Ansätze **I–III** wurden wie folgt ausgeführt: Ca. 3 mg (3 Äquivalente) von (*R<sub>p</sub>*)-**2** wurden in 0.5 mL eines deuterierten Lösungsmittels gelöst. Anschließend wurde zuerst die Base (12 Äquivalente) und dann die entsprechende Menge an Metallsalz (2 Äquivalente), in 0.2 mL des jeweiligen deuterierten Lösungsmittels gelöst, hinzugefügt. Unmittelbar beim Mischen, kam es bei Ansatz **I** und **II** zur Suspensionsbildung, Ansatz **III** blieb eine klare, leicht gelbliche Lösung. Die Komplexmischungen wurden bei verschiedenen Temperaturen über Nacht gerührt (Tabelle 2).

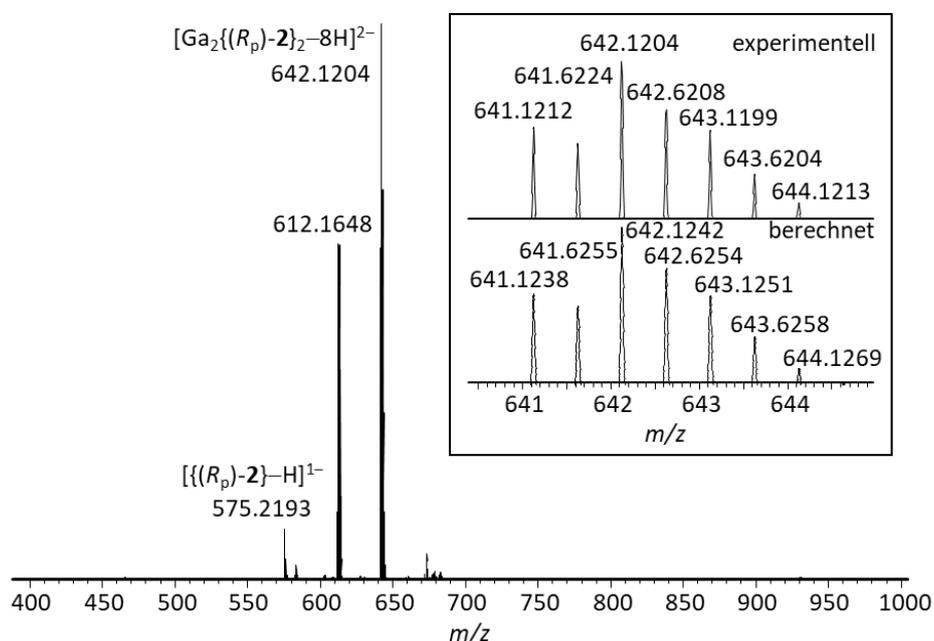
**Tabelle 2:** Erste Komplexierungsexperimente von (*R<sub>p</sub>*)-**2** zu einem zweikernigen Helikat.

Ansatz	Metallsalz	Lösungsmittel	Base	T [°C]	t [h]	Ergebnis Masse
<b>I</b>	TiO(acac) <sub>2</sub>	CD <sub>3</sub> OD	TEA	40	18	[Ti <sub>2</sub> {( <i>R<sub>p</sub></i> )- <b>2</b> ] <sub>3</sub> -11H] <sup>3-</sup>
<b>II</b>	Ga(acac) <sub>3</sub>	CD <sub>3</sub> OD	TEA	40	15	[Ga <sub>2</sub> {( <i>R<sub>p</sub></i> )- <b>2</b> ] <sub>2</sub> -8H] <sup>2-</sup>
<b>III</b>	Ga(acac) <sub>3</sub>	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	70	20	[Ga <sub>2</sub> {( <i>R<sub>p</sub></i> )- <b>2</b> ] <sub>2</sub> -8H] <sup>2-</sup>

Der fein verteilte orange Niederschlag in Ansatz **I** wurde mithilfe eines Spritzenfilters abgetrennt und mit Diethylether gewaschen. Der orange Feststoff war sehr schlecht löslich. Nur in deuteriertem Dimethylsulfoxid konnte eine Probe für die massenspektrometrische und NMR-spektroskopische Analyse präpariert werden. Erfreulicherweise zeigte das ESI(-)-Massenspektrum ein Signal, das einer [Ti<sub>2</sub>{(*R<sub>p</sub>*)-**2**]<sub>3</sub>-11H]<sup>3-</sup>-Spezies zugeordnet werden kann. Als nächstes wurde das <sup>1</sup>H NMR-Spektrum betrachtet. Hier ist leider kein definierter Signalsatz zu erkennen (Abbildung 33b), was nicht auf die Bildung einer diskreten Spezies hinweist. Neben den breiten Multipletts sind zudem auch noch die Hydroxysignale des freien Liganden zu erkennen. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass die Komplexierung nicht vollständig abgelaufen war. Ein Fragment des gewünschten dreisträngigen Helikats konnte massenspektrometrisch identifiziert

werden, aber vermutlich kam es vor allem zur Bildung von Oligomeren, wovon die Multipletts im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum resultieren und die massenspektrometrisch nicht detektierbar sind.

Die gelblich-weiße Suspension des Ansatzes **II** wurde ebenfalls durch einen Spritzenfilter filtriert, mit Diethylether gewaschen und mit deuteriertem Dimethylsulfoxid wurde der gelbe Rückstand aus dem Filter gelöst. Die ESI(-)-massenspektrometrische Analyse lieferte ein unerwartetes Ergebnis. Neben einem Signal für den freien Liganden ( $R_p$ )-**2** und einem unbekanntem Signal ( $m/z$  612.1648) lässt sich kein dreisträngiges sondern ein zweifach negativ geladenes, zweikerniges zweisträngiges Helikat mit der Zusammensetzung  $[\text{Ga}_2\{(\text{R}_p)\text{-2}\}_2\text{-8H}]^{2-}$  identifizieren (Abbildung 32). Spannend war nun, was das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum zeigen wird. Tatsächlich sind drei unterschiedliche, aber definierte Signalsätze zu erkennen (Abbildung 33c und Abbildung 35b). Mittels  $^1\text{H}$ -2D-DOSY NMR-Spektroskopie konnten drei Spezies mit unterschiedlichen hydrodynamischen Radien ermittelt werden und werden wie folgt zugeordnet:  $R_H = 8.6 \text{ \AA}$  zu ( $R_p$ )-**2**,  $R_H = 10.7 \text{ \AA}$  zum  $[\text{Ga}_2\{(\text{R}_p)\text{-2}\}_2\text{-8H}]^{2-}$ -Helikat und  $R_H = 13.5 \text{ \AA}$  zu einer unbekanntem Spezies. Leider gelang es nicht, durch langsame Diffusion von Diethylether in die Dimethylsulfoxidlösung dieser drei Komponenten, den zweikernigen Komplex auszufällen und zu isolieren.

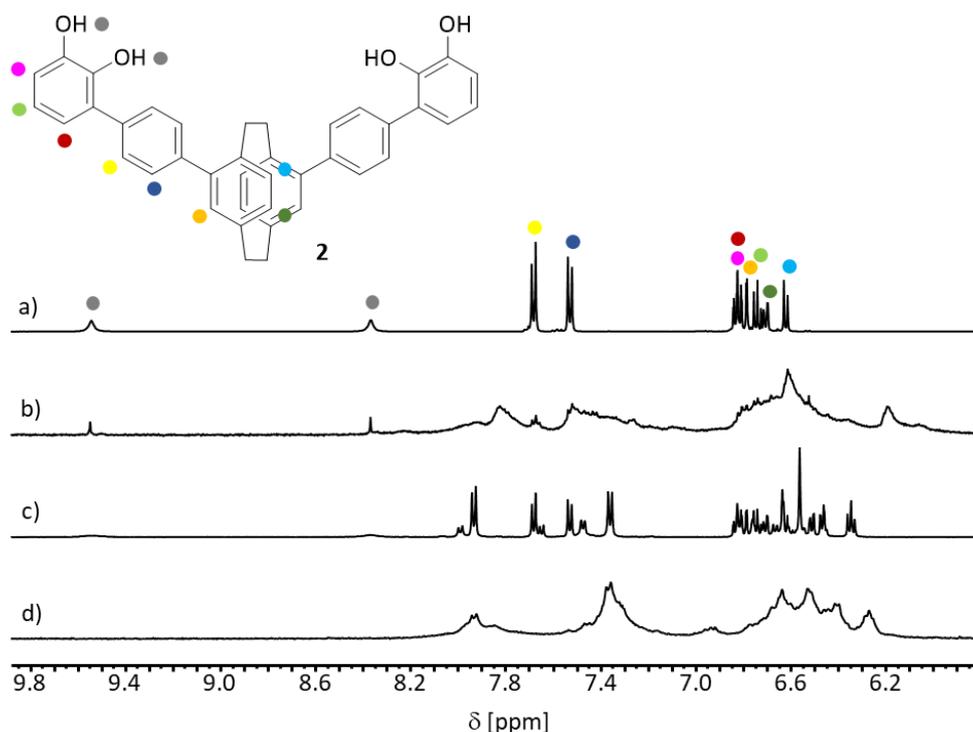


**Abbildung 32:** ESI(-)-Massenspektrum einer 3/2 Mischung aus ( $R_p$ )-**2** und  $\text{Ga}(\text{acac})_3$  in deuteriertem Dimethylsulfoxid (Ansatz II).

Die Komplexlösung **III** wurde auch massenspektrometrisch untersucht. Ein kleines Signal ist ebenfalls dem zweikernigen zweisträngigen  $[\text{Ga}_2\{(\text{R}_p)\text{-2}\}_2\text{-8H}]^{2-}$ -Helikat zuzuordnen. Das ESI(-)-Massenspektrum zeigt zusätzlich viele Signale, die nicht zugeordnet werden können. Das  $^1\text{H}$  NMR-

Spektrum zeigt außerdem keinen definierten Signalsatz (Abbildung 33d), was nicht auf die Bildung einer diskreten Spezies hinweist.

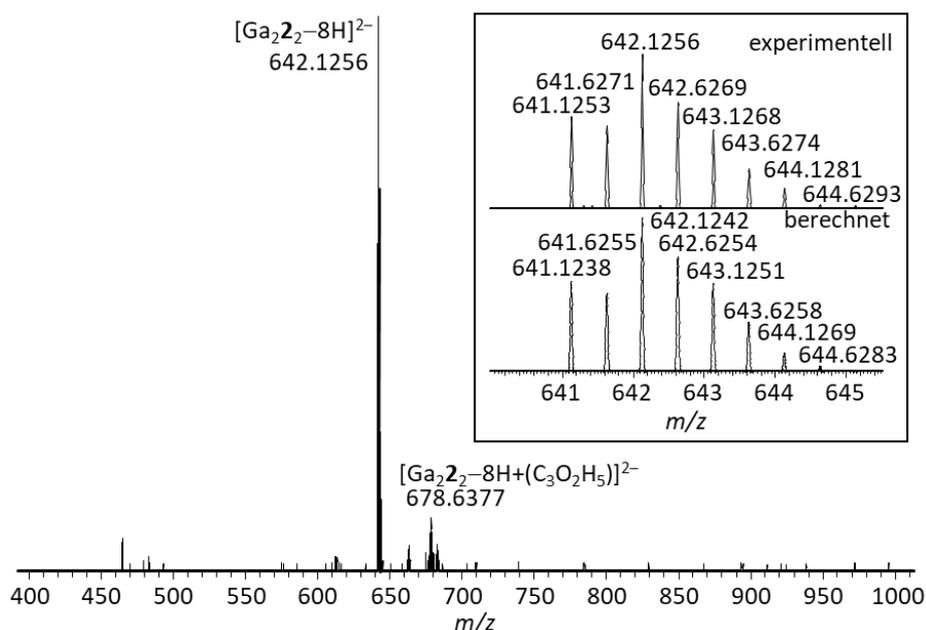
Die Ergebnisse der Ansätze **I–III** ließen vermuten, dass die erwartete dreisträngige Struktur mit Ligand **2** wahrscheinlich zu überfrachtet ist, sodass sich eher zweisträngige Helikate bilden. In diesem Fall koordinieren nur zwei Catecholatenheiten an ein Metallzentrum. Titan(IV)- und Gallium(III)ionen präferieren generell eine oktaedrische Koordinationssphäre. Die Resultate von Ansatz **I** und **II** weisen darauf hin, dass die Bildung eines diskreten Helikats mit Ligand **2** und Titan(IV) vermutlich nicht zu erreichen, mit Gallium(III) aber unter geeigneten Reaktionsbedingungen möglich ist. Deshalb wurde sich im Folgenden nur noch auf die Komplexierung von Gallium(III)ionen konzentriert. Es galt nun die notwendigen Reaktionsbedingungen für eine vollständige Komplexbildung auszuarbeiten sowie die Koordinationssituation der Gallium(III)zentren zu erklären



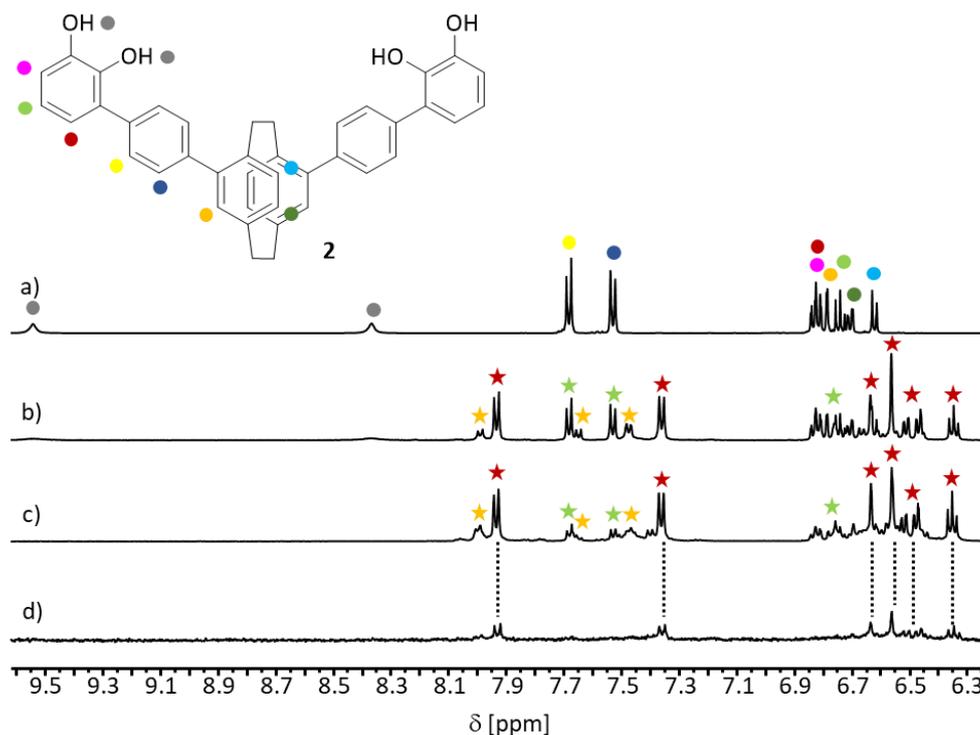
**Abbildung 33:** Ausschnitt des aromatischen Bereichs der  $^1\text{H}$  NMR-Spektren (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ , 298 K) von a) **2**, b) Ansatz **I**, c) Ansatz **II** und d) Ansatz **III**.

Auch wenn mit den Reaktionsbedingungen von Experiment **II** weder eine vollständige Komplexierung erzielt noch ein sauberer Komplex erhalten werden konnte, implizieren die massenspektrometrischen und NMR-spektroskopischen Analysen, dass daran angeknüpft werden sollte, da schon teilweise ein diskretes Aggregat mit zunächst doch unerwarteter Zusammensetzung gebildet wurde. Es wurde ein neuer Komplexansatz (**IV**) angesetzt, dessen Präparation und Aufarbeitung genauso durchgeführt wurde wie **II** nur mit (*rac*)-**2** anstelle (*R<sub>p</sub>*)-**2**. Das  $^1\text{H}$  NMR-

Spektrum von Ansatz **IV** in deuteriertem Dimethylsulfoxid weist genau die gleichen Signalsätze und Verschiebungen auf wie das von Ansatz **II** (Abbildung 35c). Mittels  $^1\text{H}$ -2D-DOSY NMR-Spektroskopie konnten ebenfalls drei unterschiedlich große Spezies identifiziert werden. Erfreulicherweise war es hier möglich durch langsame Diffusion von Diethylether in die Dimethylsulfoxidlösung von **IV** den Komplex auszufällen. Der braune Feststoff wurde isoliert und in deuteriertem Dimethylsulfoxid gelöst. Im  $^1\text{H}$  NMR Spektrum sind trotz sehr geringer Intensität die Komplexsignale deutlich zu erkennen (Abbildung 35d). Die gleichen Verschiebungen der Signale wie die Komplexsignale des Ansatzes **II** mit Einsatz des enantiomerenreinen Liganden weisen auf ein narzisstisches Selbstsortierungsverhalten hin. Mittels ESI(+)-Massenspektrometrie wurde die Isolierung des  $[\text{Ga}_2\{(\text{rac})\text{-2}\}_2\text{-8H}]^{2-}$ -Helikats bestätigt (Abbildung 34). Leider konnte das Prozedere von Ansatz **IV** inklusive der Isolierung des Komplexes nicht reproduziert werden. Um besonders die Diastereoselektivität und das Selbstsortierungsverhalten eindeutig zu untersuchen, bedurfte es also der Entwicklung einer neuen Komplexierungsmethode.



**Abbildung 34:** ESI(-)-Massenspektrum einer 3/2 Mischung aus *(rac)*-**2** und  $\text{Ga}(\text{acac})_3$  in deuteriertem Dimethylsulfoxid (verdünnt in Acetonitril) (Ansatz **IV**).



**Abbildung 35:** Ausschnitt des aromatischen Bereichs der  $^1\text{H}$  NMR-Spektren (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ , 298 K) von a) **2**, b) Ansatz **II**, c) Ansatz **IV** und d) des isolierten Helikats aus Ansatz **IV** (Signalzuordnung *via* Farbcode der Sterne: hellgrün – **2**, rot –  $[\text{Ga}_2\text{Z}_2\text{-}8\text{H}]^{2-}$ -Helikat, gelb – unbekannte Spezies; Zuordnung erfolgte mittels  $^1\text{H}$ -2D-DOSY NMR-Spektren).

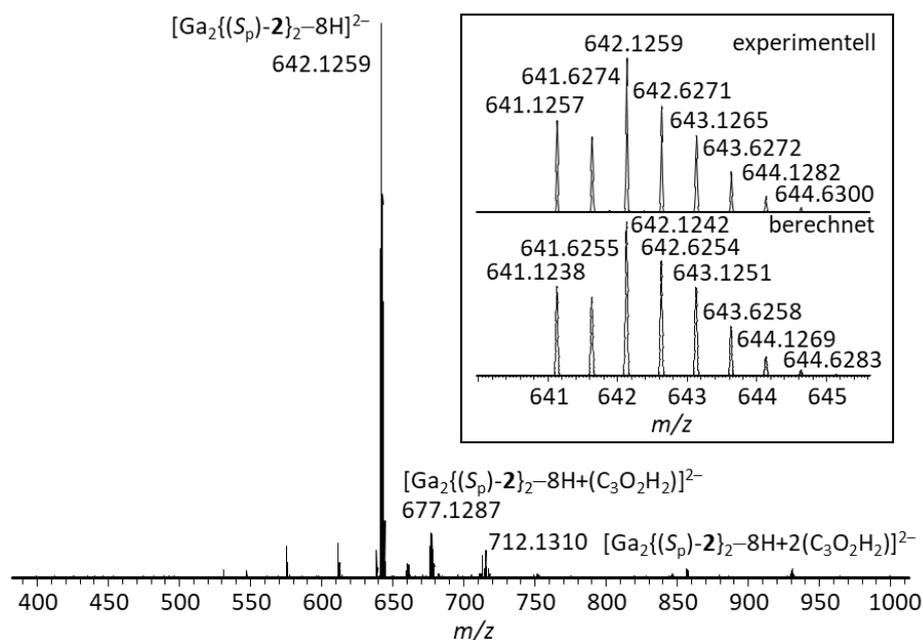
Da nun sicher war, dass sowohl bei Verwendung von **2** in enantiomerenreiner als auch in racemischer Form die Bildung eines zweisträngigen zweikernigen Helikats gegenüber eines dreisträngigen thermodynamisch begünstigt ist, wurden **2** und Gallium(III)acetylacetonat im Folgenden in einem 1/1 Verhältnis eingesetzt. Als Lösungsmittel wurde nun Acetonitril gewählt, in dem Ligand **1** im Vergleich zu Methanol sehr gut löslich ist. Dadurch eröffnete sich die Möglichkeit, eine andere Base als Triethylamin einzusetzen. Anfänglich war Triethylamin als Base gewählt worden, da so die Löslichkeit von **2** in Methanol verbessert werden konnte. Bei der Wahl einer neuen Base, wurden *Albrechts* Beobachtungen berücksichtigt.<sup>[75b,c,e]</sup> Bei der Bildung seiner Helikate aus alkyverbrückten ditopen Catecholliganden (Abbildung 29 rechts) beobachtete er einen Gegenioneneffekt. Dabei sind die Alkalikationen während der Selbstorganisation keine unabhängigen Betrachter, sondern fungieren als Template. Je nach Größe des Helikats induzieren entweder Lithium-, Natrium- oder Kaliumkationen die Bildung eines diskreten dreisträngigen Helikats, indem sie in dessen Kavität eingeschlossen werden und eine kryptandenartige Struktur resultiert. Möglicherweise könnte die Selbstorganisation aus Gallium(III)acetylacetonat und Ligand **2** auch templatinduziert ablaufen und somit das entstehende Helikat stabilisiert werden. Deshalb wurde in den nächsten Ansätzen (**V**–**VII**) in unterschiedlichen Mengen Natriummethanolat als Base eingesetzt. Es wurden ca. 3 mg (1 Äquivalent) von (*S<sub>p</sub>*)-**2** und die entsprechende Menge an

Natriummethanolat (4, 6 oder 8 Äquivalente) vorgelegt und in 0.5 mL Acetonitril gelöst. Anschließend wurde Gallium(III)acetylacetonat (1 Äquivalent), gelöst in 0.2 mL Acetonitril, hinzugefügt (Tabelle 3). Hierbei kam es nicht direkt zu einer Suspensionsbildung, was zuvor bei den Ansätzen **II** und **IV** beobachtet worden war. Die Komplexlösungen **V–VII** wurden bei 60 °C über Nacht gerührt. Danach war jeder dieser drei Ansätze zu einer gelblich-weißen Suspension geworden, die jeweils durch einen Spritzenfilter filtriert, mit Acetonitril und Diethylether gewaschen und der gelbe Rückstand aus dem Filter mit deuteriertem Dimethylsulfoxid gelöst wurde.

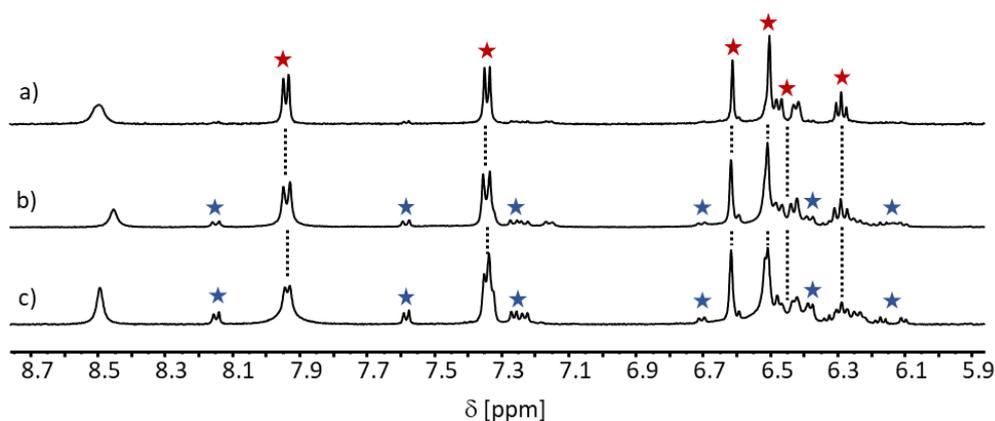
**Tabelle 3:** Komplexierungsexperimente von ( $S_p$ )-**2** zu einem zweikernigen zweisträngigen Helikat.

Ansatz	Metallsalz	Lösungsmittel	Äq. NaOMe	T [°C]	t [h]	Ergebnis Masse
<b>V</b>	Ga(acac) <sub>3</sub>	CD <sub>3</sub> CN	4	60	18	[Ga <sub>2</sub> {(S <sub>p</sub> )- <b>2</b> ] <sub>2</sub> -8H] <sup>2-</sup>
<b>VI</b>	Ga(acac) <sub>3</sub>	CD <sub>3</sub> CN	6	60	18	[Ga <sub>2</sub> {(S <sub>p</sub> )- <b>2</b> ] <sub>2</sub> -8H] <sup>2-</sup>
<b>VII</b>	Ga(acac) <sub>3</sub>	CD <sub>3</sub> CN	8	60	18	[Ga <sub>2</sub> {(S <sub>p</sub> )- <b>2</b> ] <sub>2</sub> -8H] <sup>2-</sup>

Massenspektrometrisch konnte auch hier bei allen drei Ansätzen (**V–VII**) die Bildung des zweikernigen zweisträngigen [Ga<sub>2</sub>{(S<sub>p</sub>)-**2**]<sub>2</sub>-8H]<sup>2-</sup>-Helikats bestätigt werden (bspw. Ansatz **V** in Abbildung 36). Bei dem Vergleich der <sup>1</sup>H NMR-Spektren waren allerdings Unterschiede zu erkennen: Bei der Verwendung von vier Äquivalenten Natriummethanolat (Ansatz **V**) wird der gewünschte Komplex erfreulicherweise selektiv und vollständig gebildet (Abbildung 37a und Abbildung 39b). Bei Erhöhung der Äquivalente an Natriummethanolat (Ansätze **VI** und **VII**) sind neben den Komplexsignalen noch weitere Signale erkennbar (Abbildung 37). <sup>1</sup>H-2D-DOSY NMR-spektroskopische Analysen indizieren jedoch, dass alle Signale zu ähnlich großen Spezies gehören. Die massenspektrometrischen Analysen von **VI** und **VII** hatten keinen Hinweis auf eine Nebenspezies gegeben. Wie in Abbildung 36 für Ansatz **V** abgebildet, zeigen auch die ESI(-)-Massenspektren von Ansatz **VI** und **VII** das [Ga<sub>2</sub>{(S<sub>p</sub>)-**2**]<sub>2</sub>-8H]<sup>2-</sup>-Signal als Basispeak. Die anderen Signale können Komplexaddukten zugeordnet werden. Durch Tandem-Massenspektrometrie wurde ermittelt, dass sich ein Molekül mit der Zusammensetzung C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> an den Komplex anlagert, dessen Struktur und Herkunft aber nicht erklärt werden kann und es sich vermutlich um eine Verunreinigung im Massenspektrometer handelt.

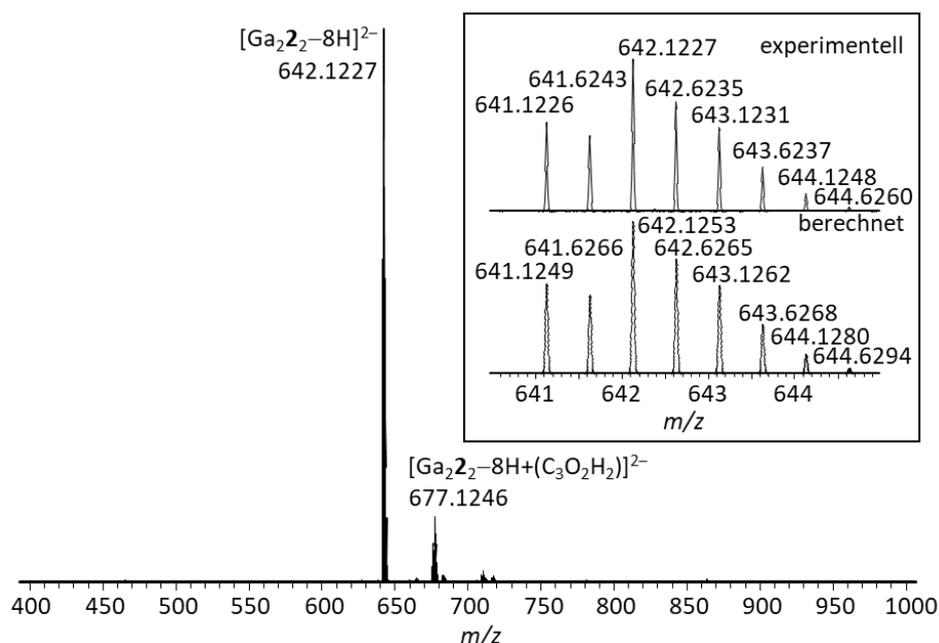


**Abbildung 36:** ESI(-)-Massenspektrum einer 1/1/4 Mischung aus (*S<sub>p</sub>*)-**2**, Ga(acac)<sub>3</sub> und NaOMe in deuteriertem Dimethylsulfoxid (verdünnt in Acetonitril) (Ansatz **V**).



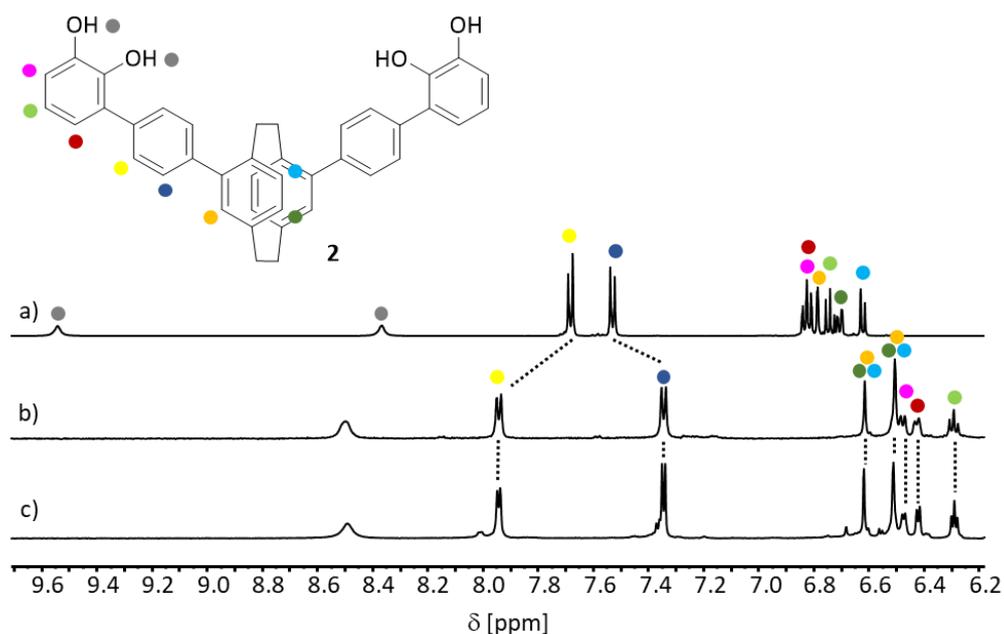
**Abbildung 37:** Ausschnitt des aromatischen Bereichs der <sup>1</sup>H NMR-Spektren (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 298 K) von a) Ansatz **V**, b) Ansatz **VI** und c) Ansatz **VII** (Signalzuordnung *via* Farbcode der Sterne: rot – [Ga<sub>2</sub>{(*S<sub>p</sub>)-2*]<sub>2</sub>-8H]<sup>2-</sup>-Helikat, blau – neue unbekannte Spezies).

Da mit den Bedingungen von Ansatz **V** eine vollständige Komplexierung ohne Bildung eines Nebenprodukts erzielt werden konnte, wurde unter gleicher Durchführung und Präparation ein weiteres Experiment (Ansatz **VIII**) mit Verwendung von (*rac*)-**2** anstelle (*S<sub>p</sub>*)-**2** durchgeführt. Die ESI(-)-massenspektrometrische Analyse bestätigte wie erwartete die Bildung des [Ga<sub>2</sub>{(*rac*)-**2**]<sub>2</sub>-8H]<sup>2-</sup>-Helikats (Abbildung 38).

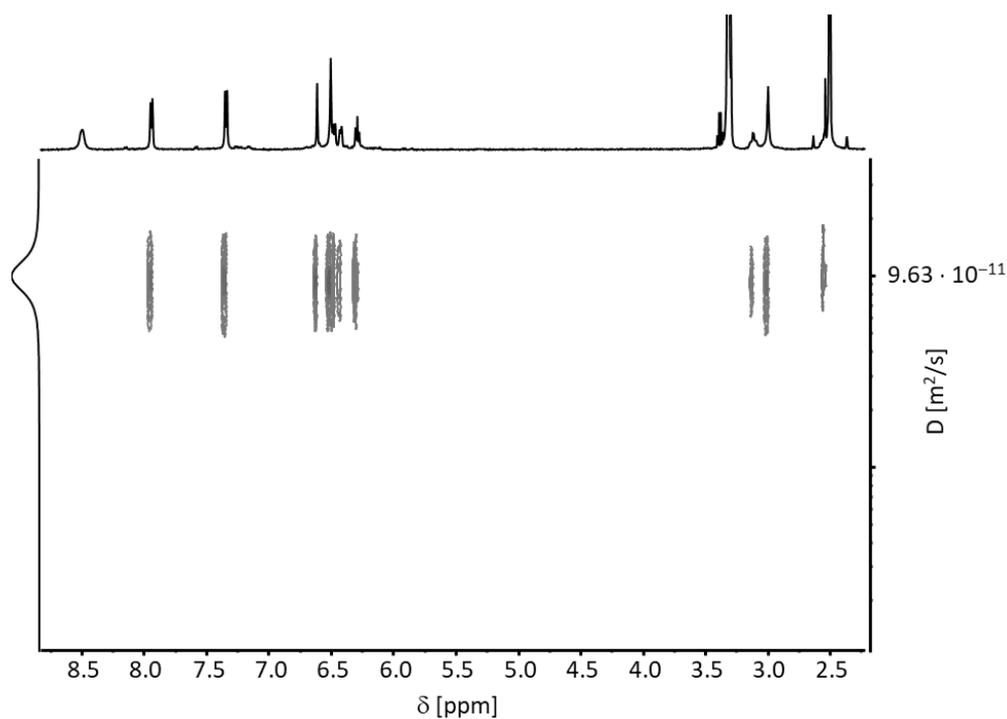


**Abbildung 38:** ESI(-)-Massenspektrum einer 1/1/4 Mischung aus (*rac*)-**2**,  $\text{Ga}(\text{acac})_3$  und NaOMe in deuteriertem Dimethylsulfoxid (verdünnt in Acetonitril) (Ansatz **VIII**).

Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum zeigt ebenfalls eine vollständige Komplexbildung (Abbildung 39c), jedoch konnte der Komplex nicht so sauber wie bei Verwendung des enantiomerenreinen Liganden (Abbildung 39b) erhalten werden. Bei dem Vergleich der  $^1\text{H}$  NMR-Spektren ist deutlich zu erkennen, dass die von Experiment **V** und **VIII** resultierenden Signale die gleichen Verschiebungen aufweisen (Abbildung 39). Wie schon bei den vorausgegangenen Komplexbildungsexperimenten beobachtet, weist dieses Ergebnis nochmals auf ein chirales narzisstisches Selbstsortierungsverhalten unter Bildung der homochiralen Komplexe hin, sodass bei Ansatz **VIII** ein racemisches Gemisch des  $[\text{Ga}_2\{(\text{R}_p)\text{-}\mathbf{2}\}_2-8\text{H}]^{2-}$ - und des  $[\text{Ga}_2\{(\text{S}_p)\text{-}\mathbf{2}\}_2-8\text{H}]^{2-}$ -Helikats vorliegt. Das Signal bei 8.55 ppm ist nach  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY und  $^1\text{H}$ -2D-DOSY NMR-spektroskopischer Analysen eindeutig nicht dem Komplex zuzuordnen (Abbildung 40), kann abschließend auch nicht identifiziert werden. Mittels  $^1\text{H}$ -2D-DOSY NMR-Spektroskopie wurden sehr gut übereinstimmende hydrodynamische Radien der Helikate für Ansatz **V** mit  $R_H = 11.5 \text{ \AA}$  ( $D = 9.63 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ) und für Ansatz **VIII** mit  $R_H = 11.8 \text{ \AA}$  ( $D = 9.34 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ) berechnet.



**Abbildung 39:** Ausschnitt des aromatischen Bereichs der  $^1\text{H}$  NMR-Spektren (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ , 298 K) von a) **2**, b) Ansatz **V** und c) Ansatz **VIII**.



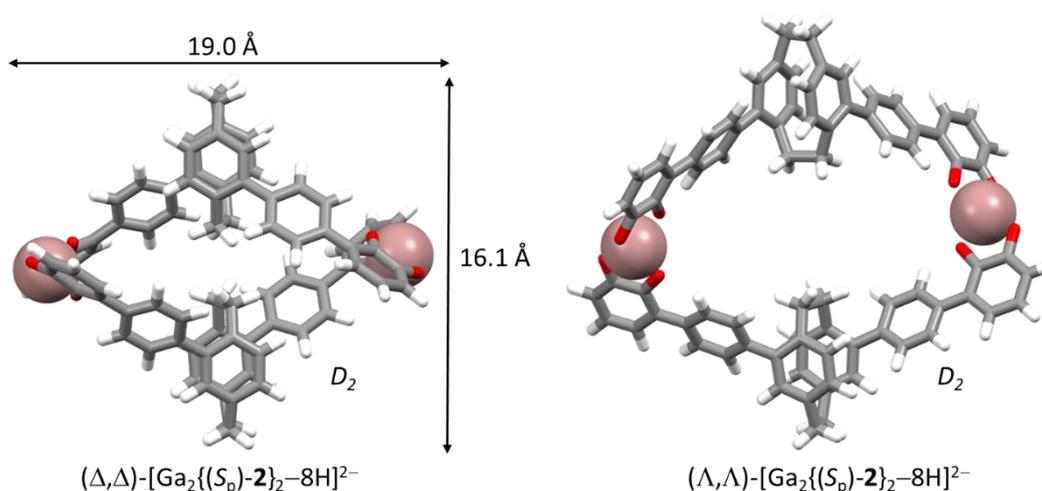
**Abbildung 40:**  $^1\text{H}$ -2D-DOSY NMR-Spektrum (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ , 298 K) von Ansatz **V**.

Es war sehr erfreulich, dass so schließlich Bedingungen für die erfolgreiche Bildung eines diskreten zweikernigen zweisträngigen Helikats ausgearbeitet werden konnten. Zu diskutieren ist nun noch die Koordination der Gallium(III)ionen. Basierend auf den massenspektrometrischen Ergebnissen ist eine oktaedrische Koordination hinfällig. Vielmehr ist von einer vierfachen Koordination mit einer tetraedrischen Umgebung der Gallium(III)zentren durch je zwei Catecholate auszugehen. Eine vierfache Koordination von Gallium(III) ist nicht außergewöhnlich,<sup>[82]</sup> zweikernige

zweisträngige Helikate aus Gallium(III)ionen und ditopen Catecholliganden sind bisher jedoch noch nicht in der Literatur bekannt. *Albrecht* beobachtete tatsächlich auch ein Komplexfragment bestehend aus einem Gallium(III)ion und zwei Catecholaten als stabilste Spezies in der Gasphase.<sup>[83]</sup>

Abschließend kann die Struktur hinsichtlich der Gegenionen nicht endgültig bestätigt werden. Da nur ESI(-)-Massenspektren aufgenommen wurden, die ausschließlich den zweifach negativ geladenen Komplex zeigen, kann nur vermutet werden, dass Natriumkationen die Gegenionen bilden. In Anbetracht dessen, dass erst durch Zugabe des Natriumsalzes eine vollständige Komplexbildung erzielt werden konnte, erscheint dies aber als sehr wahrscheinlich. Vielleicht spielt die Wahl der Gegenionen auch bei einem zweikernigen zweisträngigen Catecholhelikat ohne Kavität eine wichtige Rolle.

Ein symmetrischer Signalsatz mit der beobachteten Anzahl an Signalen im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum von Ansatz **V**, bei dem der enantiomerenreine Ligand (*S<sub>p</sub>*)-**2** eingesetzt wurde, begründet die diastereoselektive Bildung eines *D*<sub>2</sub>-symmetrischen Helikats mit identisch konfigurierten Metallzentren. Würden die Metallzentren unterschiedlich konfiguriert sein, würde ein Signalsatz mit doppelt so vielen Signalen resultieren. Ein absoluter Konfigurationsbeweis, ob (Λ,Λ)-[Ga<sub>2</sub>{(*S<sub>p</sub>*)-**2**]<sub>2</sub>-8H]<sup>2-</sup> oder (Δ,Δ)-[Ga<sub>2</sub>{(*S<sub>p</sub>*)-**2**]<sub>2</sub>-8H]<sup>2-</sup> vorliegt, wurde leider nicht erhalten. Zum einen konnten keine geeigneten Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse gezüchtet werden. Zum anderen konnten keine aussagekräftigen experimentellen CD-Spektren gemessen werden, da die UV-Cut-off-Wellenlänge<sup>[84]</sup> von Dimethylsulfoxid bei 265 nm und somit im Bereich der Komplexabsorption liegt. Ein Vergleich von experimentellen mit berechneten CD-Spektren zur Bestimmung der absoluten Konfiguration war somit nicht möglich. Ergebnisse der ESI(-)-Massenspektrometrie und der <sup>1</sup>H sowie <sup>1</sup>H-2D-DOSY NMR-Spektroskopie rechtfertigen die in Abbildung 41 dargestellten berechneten diastereomorphen Strukturen der zweifach negativ geladenen *D*<sub>2</sub>-symmetrischen (Δ,Δ)-[Ga<sub>2</sub>{(*S<sub>p</sub>*)-**2**]<sub>2</sub>-8H]<sup>2-</sup> (Abbildung 41 links) und (Λ,Λ)-[Ga<sub>2</sub>{(*S<sub>p</sub>*)-**2**]<sub>2</sub>-8H]<sup>2-</sup>-Helikate (Abbildung 41 rechts). Um abzuschätzen, welches Diastereomer wahrscheinlich das energetisch bevorzugt ist, wurden die Energien der beiden GFN2-xTB optimierten Strukturen miteinander verglichen.<sup>[77]</sup> Dabei wurden Lösungsmittelleffekte implizit durch GBSA (Dimethylsulfoxid) berücksichtigt,<sup>[85]</sup> Gegenionen wurden nicht beachtet. Sie unterscheiden sich relativ zueinander um 1.5 kcal/mol, wobei (Δ,Δ)-[Ga<sub>2</sub>{(*S<sub>p</sub>*)-**2**]<sub>2</sub>-8H]<sup>2-</sup> das stabilere Diastereomer ist. Daraus lässt sich für den Fall der narzisstischen Selbsterkennung bei Einsatz von (*rac*)-**2** (Ansatz **VIII**) schlussfolgern, dass eine racemische Mischung der homochiralen Komplexe aus (Δ,Δ)-[Ga<sub>2</sub>{(*S<sub>p</sub>*)-**2**]<sub>2</sub>-8H]<sup>2-</sup> und (Λ,Λ)-[Ga<sub>2</sub>{(*R<sub>p</sub>*)-**2**]<sub>2</sub>-8H]<sup>2-</sup> gebildet wird.



**Abbildung 41:** Mögliche diastereomorphe  $[Ga_2\{(S_p)\text{-}2\}_2\text{-}8H]^{2-}$ -Helikate (GFN2-xTB/(GBSA(DMSO))) optimierte Strukturen;<sup>[77,85]</sup> Farbschema: grau – Kohlenstoff, weiß – Wasserstoff, rot – Sauerstoff; violett – Gallium; Gegenionen wurden bei der Berechnung nicht berücksichtigt).

Nach Abschluss der Komplexierungsexperimente mit den Sauerstoffdonorliganden **1** und **2** konnten folgende Ergebnisse festgehalten werden. Wurde anfänglich angenommen, dass Bis(acetylaceton)ligand **1** präorganisiert dafür ist, mit dreiwertigen Metallkationen einen molekularen Tetraeder aufzubauen, so wurde dies schnell widerlegt. Verschiedenste Reaktionsbedingungen wurden getestet, eine Methode zur erfolgreichen Aggregatbildung konnte jedoch leider nicht gefunden werden. Ebenso herausfordernd waren die Arbeiten mit dem Bis(catechol)liganden **2**. Es konnte ein Konzept zur Bildung einer diskreten Struktur ausgearbeitet werden. Überraschenderweise bildete sich mit Gallium(III) kein dreisträngiges, sondern ein zweikerniges zweisträngiges Helikat, dies hingegen erwartungsgemäß distereoselektiv bezüglich der Metallkonfiguration und im Sinne der narzisstischen chiralen Selbstsortierung. Die entsprechende dreisträngige Struktur ist anscheinend aufgrund des Ligandengerüsts sterisch so überfrachtet, dass sie nicht realisierbar ist. Tolerieren Gallium(III)ionen eine tetraedrische Koordinationssphäre von zwei bidentaten Liganden, so akzeptiert Titan(IV) keine vierfache Koordination, sodass es hier zu Bildung von Oligomeren kam. Da erst durch den Zusatz eines Natriumsalzes die Helikatbildung vollständig erfolgte, wäre es interessant zu analysieren, ob auch hier ein Gegenioneneffekt wie bei *Albrechts* Helikaten beobachtet werden kann.<sup>[75b,c,e]</sup> Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht. Im Hinblick auf die geplanten Komplexierungsexperimente, bei denen Bis(2-pyridylimin) **5** als Ligand fungieren wird, war es umso spannender zu erfahren, ob mit diesem Liganden dreisträngige Helikate zugänglich sein werden.

### 4.3 Bis(pyridin)liganden und Pd(II)ionen – eine zuverlässige Kombination

Die Koordination von Palladium(II)ionen an Pyridin ist wohl eine der bisher am häufigsten angewendeten Kombinationen aus Metallzentrum und Metallbindungsmotiv in der metallocsupramolekularen Chemie. Grund dafür ist eine günstige Balance zwischen ausreichender thermodynamischer Stabilität und kinetischer Labilität der koordinativen Bindung. Dies führt in der Regel zu thermodynamisch eindeutig bevorzugten Produkten bei gleichzeitig gegebener Fähigkeit zur Selbstkorrektur einzelner Schritte im Zuge des Selbstorganisationsprozesses. Gerade letzteres ist bei den kinetisch stabileren Platin(II)komplexen nicht so gegeben, was teilweise zu deutlich längeren Organisationszeiten der entsprechenden Aggregate führt, wenn sie nicht sogar gänzlich in kinetischen Fallen verbleiben.<sup>[42,86]</sup> Des Weiteren unterstützt die von Palladium(II)zentren streng geforderte quadratische planare Koordinationssphäre die Planbarkeit eines Selbstorganisationsprozesses nach dem *Molecular-Library*-Ansatz<sup>[39]</sup> und liefert viele geometrisch interessante Struktur motive, die anders kaum zugänglich wären, wie man an den vielen maßgebenden Arbeiten von *Fujita* und *Stang* ersehen mag.<sup>[39a,42,41,61,87]</sup>

In unserer Arbeitsgruppe hat sich in den letzten Jahren der Aufbau solcher Systemen aus *cis*-geschützten bivalenten oder tetravalenten Palladium(II)ionen und chiralen oder achiralen oligotopen Pyridinliganden unter Verwendung von divalentem [1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]palladium(II)triflat und tetravalenten Tetrakis(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat bewährt.<sup>[66i,80,88,89]</sup> Während das [1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]palladium(II)-Fragment nur noch zwei freie *cis*-ständige Koordinationsstellen für Pyridinliganden bereitstellt und somit sehr gut präorganisiert ist, die Ecken molekularer Quadrate, Rauten, Oktaeder oder trigonaler Bipyramiden zu bilden, wird Tetrakis(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat vor allem zur Bildung von Flächen molekularer Würfel oder Käfige eingesetzt, indem es von vier Pyridineinheiten quadratisch planar koordiniert wird.

Die beiden V-förmigen Bis(pyridin)liganden **3** und **4** unterscheiden sich nur in der Position des Stickstoffdonors. Dieser kleine Unterschied in ihrer Konstitution sollte in Kombination mit *cis*-geschützten und tetravalenten Palladium(II)ionen zu charakteristisch unterschiedlichen Aggregaten führen.

## 4.3.1 Zweikernige Rauten aus Ligand 3

Aufgrund der divergent nach außen gerichteten Orientierung der Pyridinstickstoffatome am 4,15-disubstituierten [2.2]Paracyclophangerüst, stehen die Metallbindungsstellen in einem Winkel von  $120^\circ$  zueinander, wodurch Ligand **3** idealerweise die Kanten einer zweikernigen Raute aufbauen sollte, deren beiden Spitzen durch *cis*-geschützte bivalente Palladium(II)ecken geformt werden. Dabei ist es besonders interessant zu untersuchen, ob trotz des großen Öffnungswinkels von **3** ein chirales Selbstsortierungsverhalten beobachtet werden kann. Um dies zu ergründen, wurde ein Äquivalent ( $R_p$ )-**3** mit einem Äquivalent [1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]palladium(II)triflat, jeweils in deuteriertem Acetonitril gelöst, vermischt. Massenspektrometrisch konnte die Bildung des erwarteten  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{R}_p)\text{-3}\}_2](\text{OTf})_4$ -Aggregats bewiesen werden. Das ESI(+)-Massenspektrum zeigt eine typische Serie intakter molekularer Rauten unter Verlust von zwei, drei oder vier Triflatgegenionen (Abbildung 42). Trotz einer sanften Ionisierung während der ESI(+)-massenspektrometrischen Messung, konnte die Fragmentierung in kleinere Komplexe nicht vollständig vermieden werden. Das spezielle Fragmentierungsverhalten der zweikernigen Raute wurde mittels Tandem-Massenspektrometrie ausführlich von Engeser untersucht<sup>[90]</sup>. Dabei wurde eine außergewöhnliche Beobachtung gemacht: Eine einfache Spaltung der kovalenten C-C-Einfachbindung der Ethylenbrücken des [2.2]Paracyclophangrundgerüsts ist gegenüber einem Bruch der schwachen koordinativen Palladium(II)-Pyridin-Bindung bevorzugt.

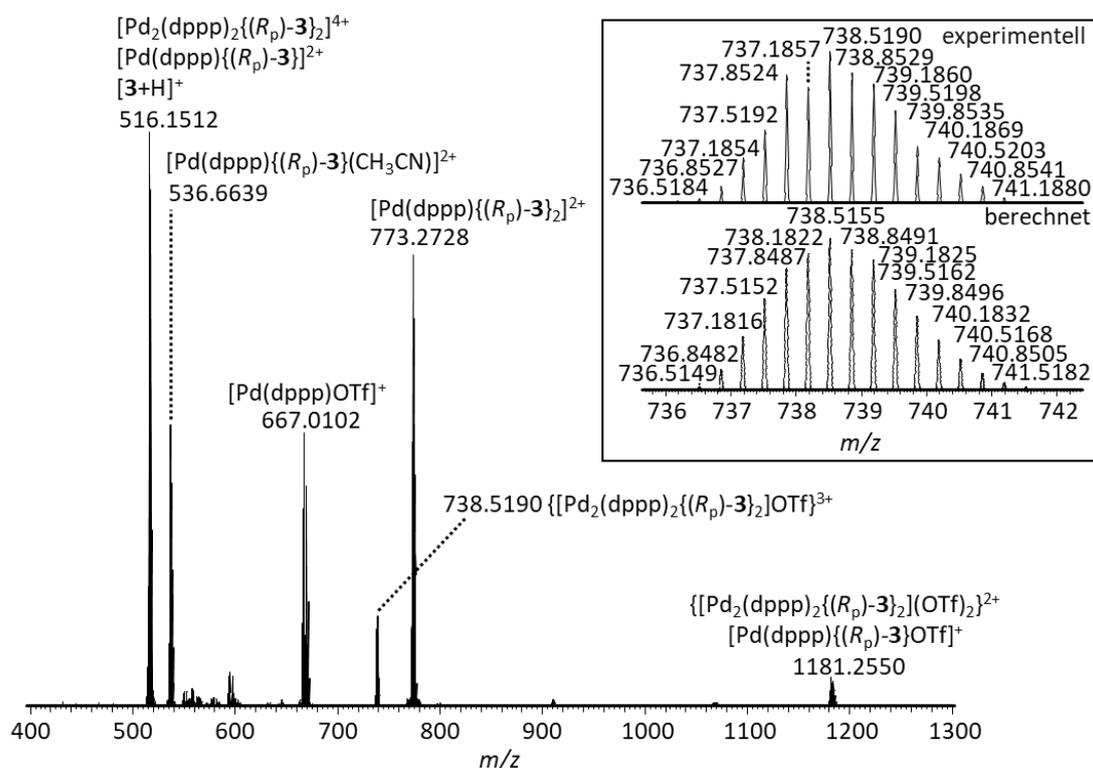
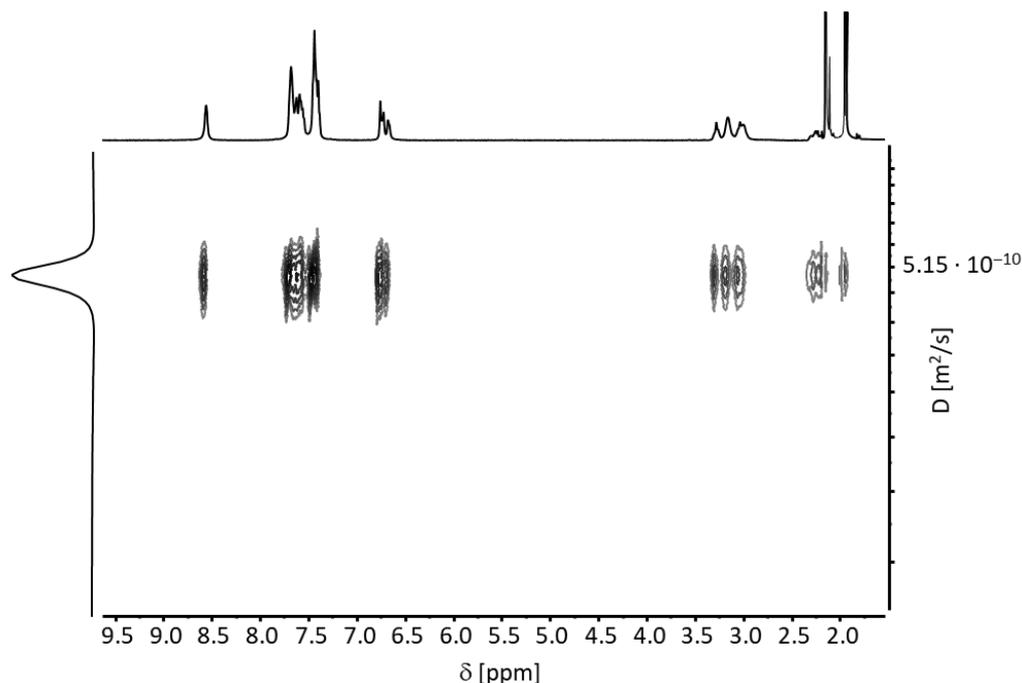
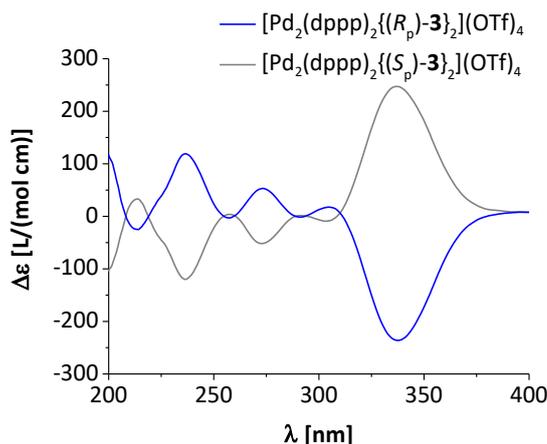


Abbildung 42: ESI(+)-Massenspektrum einer 1/1 Mischung aus ( $R_p$ )-**3** und  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2]$  in deuteriertem Acetonitril (verdünnt in Acetonitril).

Die  $^1\text{H}$  NMR-spektroskopische Analyse bestätigte ebenfalls eine vollständige Komplexbildung (Abbildung 45b). Der aus einer  $^1\text{H}$ -2D-DOSY NMR-spektroskopischen Messung (Abbildung 43) ermittelte hydrodynamische Radius von  $R_{\text{H}} = 13.2 \text{ \AA}$  ( $D = 5.15 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ) ist in Übereinstimmung mit der erwarteten Struktur einer zweikernigen cyclischen Raute. Dieses Komplexbildungsexperiment wurde mit dem ( $S_{\text{p}}$ )-**3** Enantiomer wiederholt und alle Ergebnisse bestätigt. Die enantiomorphen homochiralen Komplexe  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(R_{\text{p}})\text{-3}\}_2](\text{OTf})_4$  und  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(S_{\text{p}})\text{-3}\}_2](\text{OTf})_4$  wurden zudem CD-spektroskopisch charakterisiert (Abbildung 44).



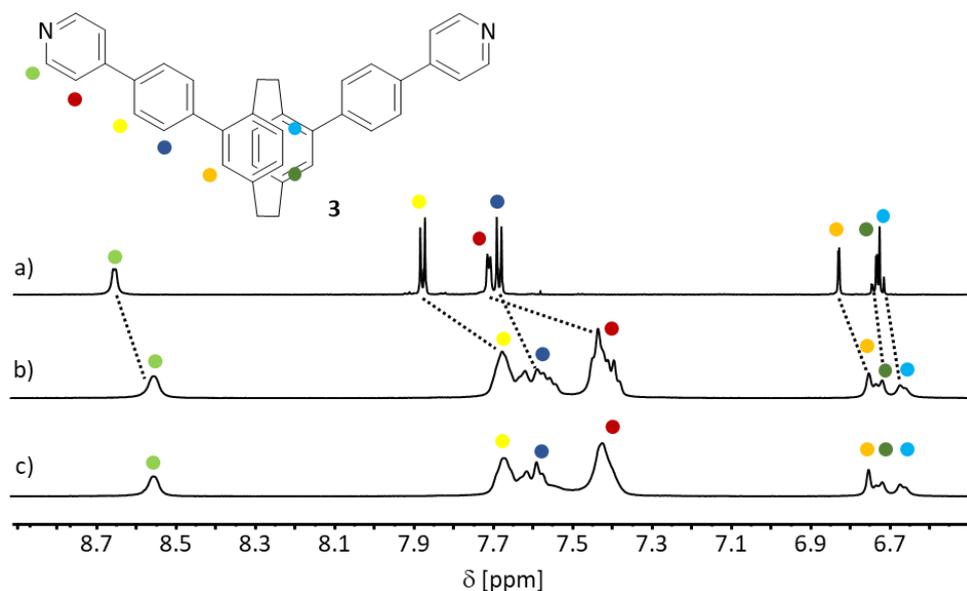
**Abbildung 43:**  $^1\text{H}$ -2D-DOSY NMR-Spektrum (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(R_{\text{p}})\text{-3}\}_2](\text{OTf})_4$ .



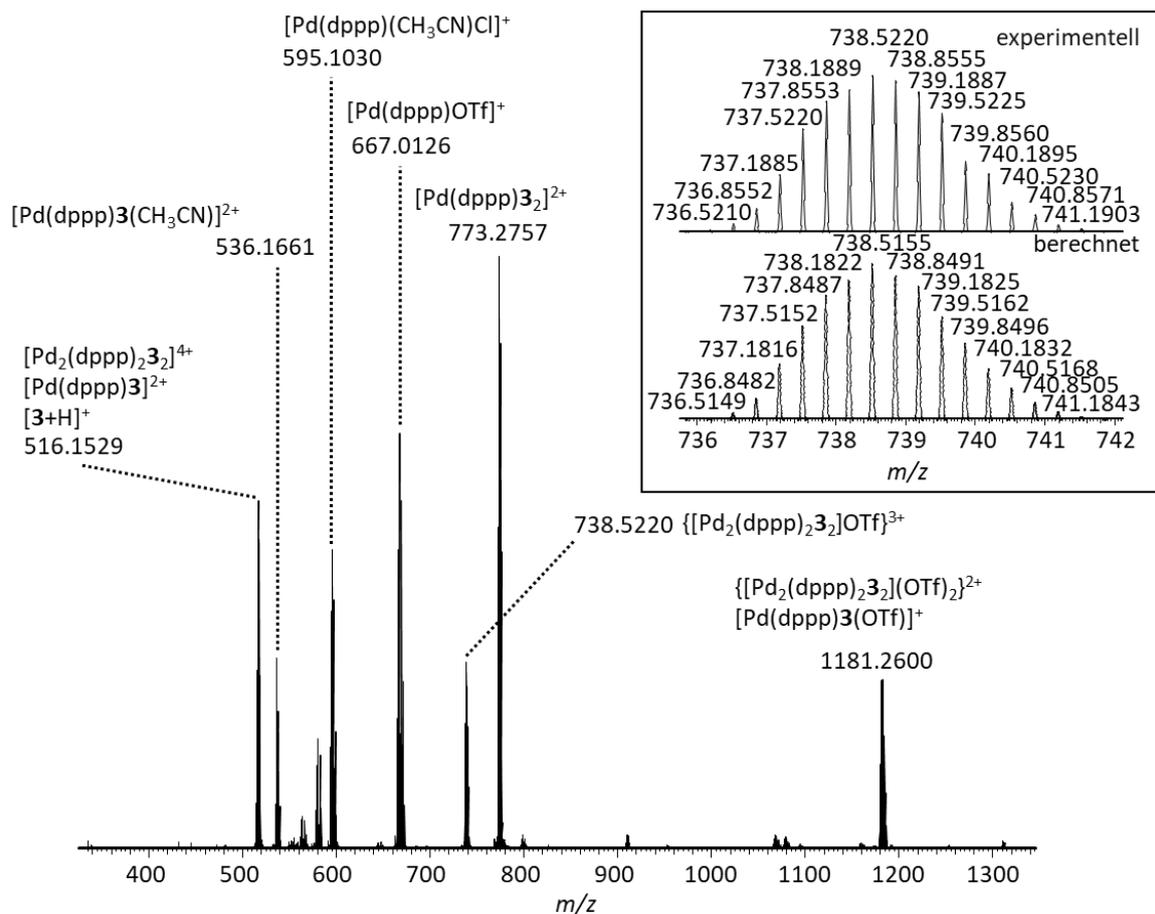
**Abbildung 44:** Experimentelle CD-Spektren von  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(R_{\text{p}})\text{-3}\}_2](\text{OTf})_4$  und  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(S_{\text{p}})\text{-3}\}_2](\text{OTf})_4$  ( $c = 3.32 \text{ mm}$  in Acetonitril).

Erwartungsgemäß sollten mit (*rac*)-**3** unter den gleichen Bedingungen ebenfalls molekulare Rauten zugänglich sein. Es war spannend zu erfahren, ob es zu einer chiralen Selbstsortierung kommt oder

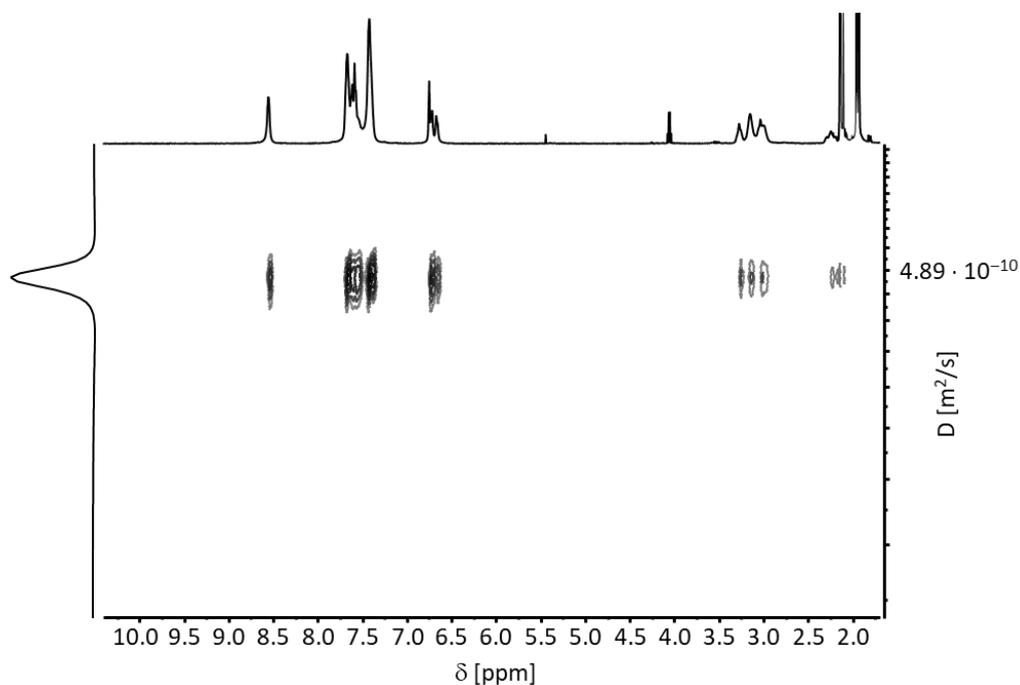
ob eine statistische Mischung der homo- und heterochiralen Aggregate gebildet wird (Schema 13). Demnach wurde ein Äquivalent (*rac*)-**3** mit einem Äquivalent [1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]palladium(II)triflat, jeweils in deuteriertem Acetonitril gelöst, vermischt. Eine ESI(+)-massenspektrometrische Analyse bewies die Bildung der gewünschten zweikernigen Komplexe (Abbildung 46). Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum zeigt nur einen Signalsatz mit identischen Verschiebungen wie die Signale, die von dem homochiralen Komplex  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{R}_p)\text{-}\mathbf{3}\}_2](\text{OTf})_4$  erhalten wurden (Abbildung 45c). Diese Übereinstimmung bestätigt auch die  $^1\text{H}$ -2D-DOSY NMR-Spektroskopie mit einem kalkulierten hydrodynamischen Radius von  $R_{\text{H}} = 13.9 \text{ \AA}$  ( $D = 4.89 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ) (Abbildung 47).



**Abbildung 45:** Ausschnitt des aromatischen Bereichs der  $^1\text{H}$  NMR-Spektren (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von a) **3**, b)  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{R}_p)\text{-}\mathbf{3}\}_2](\text{OTf})_4$  und c) des Racemats von  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{R}_p)\text{-}\mathbf{3}\}_2](\text{OTf})_4$  und  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{S}_p)\text{-}\mathbf{3}\}_2](\text{OTf})_4$ .

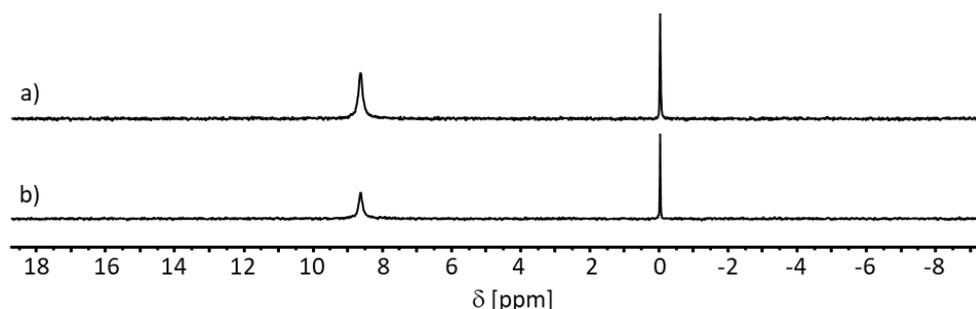


**Abbildung 46:** ESI(+)-Massenspektrum einer 1/1 Mischung aus (*rac*)-**3** und [Pd(dppp)(OTf)<sub>2</sub>] in deuteriertem Acetonitril (verdünnt in Acetonitril).



**Abbildung 47:** <sup>1</sup>H-2D-DOSY NMR-Spektrum (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K) des Racemats von [Pd<sub>2</sub>(dppp)<sub>2</sub>{(*R<sub>p</sub>*)-**3**}<sub>2</sub>](OTf)<sub>4</sub> und [Pd<sub>2</sub>(dppp)<sub>2</sub>{(*S<sub>p</sub>*)-**3**}<sub>2</sub>](OTf)<sub>4</sub>.

Die  $^1\text{H}$  und  $^1\text{H}$ -2D-DOSY NMR-spektroskopischen Untersuchungen weisen darauf hin, dass es bei Einsatz von (*rac*)-**3** zur Bildung der racemischen Mischung der homochiralen Komplexe  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{R}_\text{p})\text{-}\mathbf{3}\}_2](\text{OTf})_4$  und  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{S}_\text{p})\text{-}\mathbf{3}\}_2](\text{OTf})_4$  kommt. Um diese These weiter zu erhärten, wurden  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektren aufgenommen und miteinander verglichen (Abbildung 48), da Signalverschiebungen in  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektren generell besser separiert sind als in  $^1\text{H}$  NMR-Spektren. Auch diese Nachweismethode bestätigt das narzisstische chirale Selbstsortierungsverhalten unter ausschließlicher Bildung der homochiralen Aggregate, da beide Spektren dieselbe Signalverschiebung für die Komplexe zeigen.

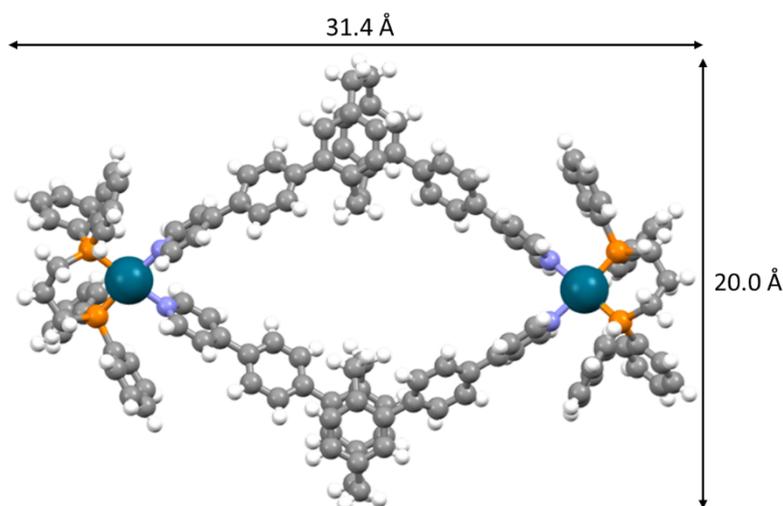


**Abbildung 48:** Ausschnitt der  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektren (202 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von a)  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{R}_\text{p})\text{-}\mathbf{3}\}_2](\text{OTf})_4$  und b) des Racemats von  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{R}_\text{p})\text{-}\mathbf{3}\}_2](\text{OTf})_4$  und  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{S}_\text{p})\text{-}\mathbf{3}\}_2](\text{OTf})_4$ .

Den endgültigen Beweis für eine chirale narzisstische Selbstsortierung lieferte dann schließlich die Röntgenkristallstrukturanalyse von Einkristallen des Racemats von  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{R}_\text{p})\text{-}\mathbf{3}\}_2](\text{OTf})_4$  und  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{S}_\text{p})\text{-}\mathbf{3}\}_2](\text{OTf})_4$ . Geeignete Kristalle konnten durch langsame Diffusion von Cyclopentan in eine Lösung aus (*rac*)-**3** und [1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]palladium(II)triflat in Tetrahydrofuran/Methanol, versetzt mit ein paar Tropfen Dichlormethan und Acetonitril, erhalten werden. Die Komplexe kristallisieren als racemische Mischung in der monoklinen zentrosymmetrischen Raumgruppe  $\text{C2}/c$ . Wie erwartet sieht das [2+2]-Aggregat des V-förmigen Liganden **3** und der [1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]palladium(II)-Ecke wie eine Raute aus (Abbildung 49).

Um gegebenenfalls auftretende Lösungsmittelleffekte aufzuheben, die das chirale Selbstsortierungsverhalten beeinflussen, wurden die gleichen NMR-spektroskopischen sowie massenspektrometrischen Experimente mit (*S*<sub>p</sub>)-**3** und (*rac*)-**3** in einem 1/1 Gemisch aus Dichlormethan und Acetonitril wiederholt (Spektren siehe Kapitel 9.2.1). Auch in dieser Umgebung wurde eine Komplexbildung unter narzisstischer Selbsterkennung bei Einsatz von (*rac*)-**3** beobachtet.

Das narzisstische chirale Selbstsortierungsverhalten war doch eher unerwartet, da andere V-förmige, ditope monodentate Liganden mit so großen Öffnungswinkeln wie bei Ligand **3** in früheren Arbeiten üblicherweise keine diastereoselektive chirale Selbstsortierung in einem Selbstorganisationsprozess mit divalenten *cis*-geschützten Palladium(II)ionen zeigten.<sup>[66]</sup>



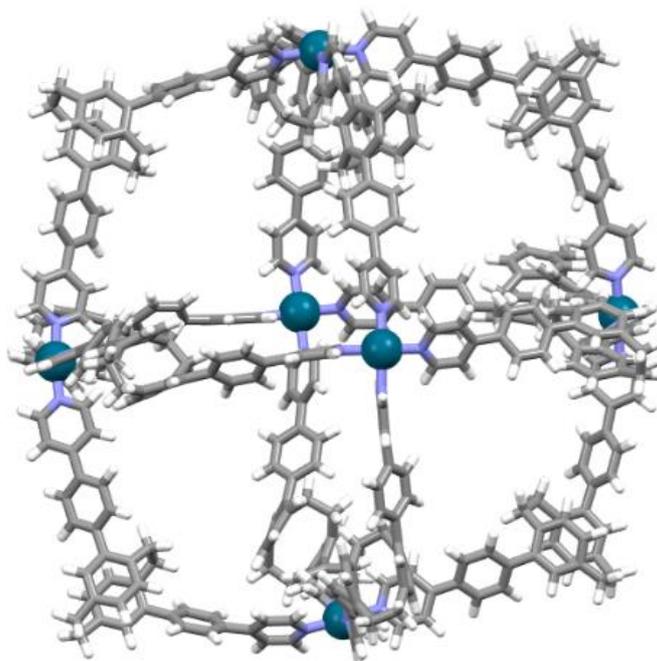
**Abbildung 49:** Kristallstruktur von  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{R}_p)\text{-}\mathbf{3}\}_2](\text{OTf})_4$  (erhalten durch Dampfdiffusion von Cyclopentan in eine Lösung aus *rac*- $\mathbf{3}$  und  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2]$  in Tetrahydrofuran/Methanol, versetzt mit ein paar Tropfen Dichlormethan und Acetonitril); Farbschema: grau – Kohlenstoff, weiß – Wasserstoff, blau – Stickstoff, orange – Phosphor, petrol – Palladium; Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Nachdem so erfolgreich aus der Kombination von Ligand  $\mathbf{3}$  und [1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]palladium(II)triflat molekulare Rauten hergestellt werden konnten, sollte darauf aufbauend untersucht werden, ob  $\mathbf{3}$  sich auch zur Bildung eines sechskernigen Komplexes durch Umsetzung mit tetravalenten Palladium(II)ionen eignet.

#### 4.3.2 Versuche zur Bildung sechskerniger Komplexe aus Ligand $\mathbf{3}$

In Anlehnung an ein Komplexierungsexperiment von *Meyer-Eppler* aus unserer Arbeitsgruppe,<sup>[14]</sup> der massenspektrometrisch die erfolgreiche Bildung eines  $[\text{Pd}_6\text{L}_{12}]$ -Aggregats ausgehend von Tetrakis(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat und einem ditopen V-förmigen Bis(pyridin)liganden, basierend auf dem 4,15-disubstituierten [2.2]Paracyclophan, der sich zu Ligand  $\mathbf{3}$  nur durch den Ersatz des Phenylspacers mit einer Ethinylgruppe unterschied, wurde ein Komplex von  $\mathbf{3}$  erwartet, bei dem die quadratisch planar koordinierten Palladium(II)zentren auf den Flächenmitten eines Würfels lokalisiert sind und von den V-förmigen Liganden jeweils über die Kantenmitten verbrückt sind. Anhand der in Abbildung 50 gezeigten Struktur ist zu erkennen, dass das Grundgerüst des Liganden sehr gespannt ist. Die Aussagekraft dieses Modells wird aber dadurch eingeschränkt, dass bei der Berechnung weder Lösungsmittelleffekte noch Gegenionen berücksichtigt wurden. Es wurden Komplexierungsexperimente (**I–XI**) in verschiedenen deuterierten Lösungsmitteln und bei unterschiedlichen Konzentrationen sowie Temperaturen durchgeführt (Tabelle 4). Dazu wurde ein Äquivalent von  $\mathbf{3}$  in enantiomerenreiner Form mit einem

halben Äquivalent Tetrakis(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat, beides in einem deuterierten Lösungsmittel gelöst, gemischt und gerührt.



**Abbildung 50:** Mögliche Struktur eines  $[\text{Pd}_6\{(\text{S}_p)\text{-3}\}_{12}]^{12+}$ -Würfels (GFN2-xTB optimierte Struktur (Gasphase));<sup>[77]</sup>

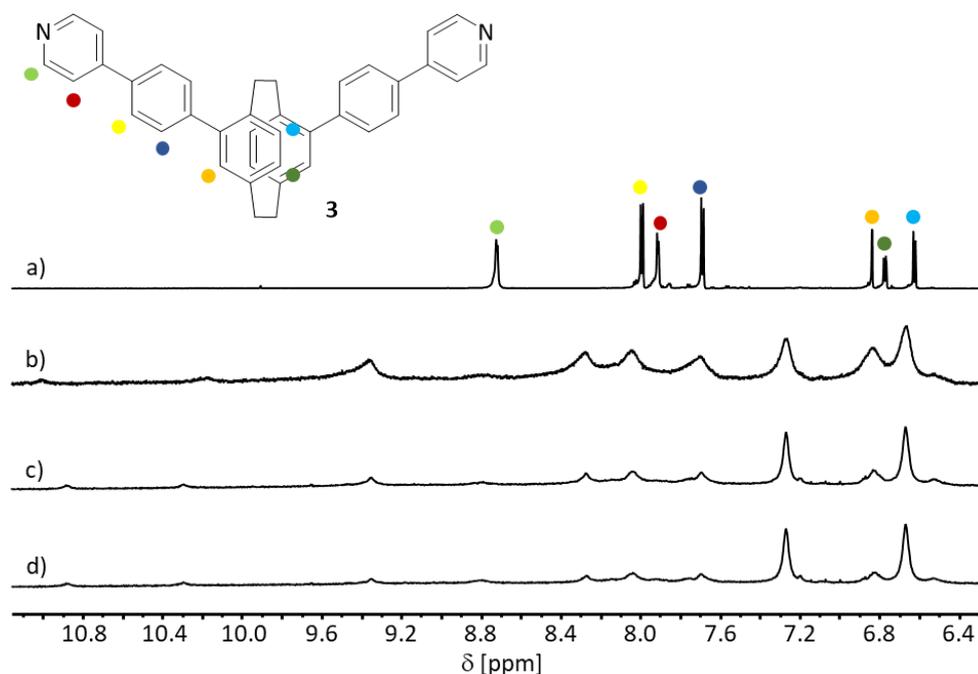
Farbschema: grau – Kohlenstoff, weiß – Wasserstoff, blau – Stickstoff; petrol – Palladium;

Gegenionen wurden bei der Berechnung nicht berücksichtigt).

**Tabelle 4:** Komplexierungsexperimente von ( $R_p$ )- oder ( $S_p$ )-**3** zu einem sechskernigen Würfel.

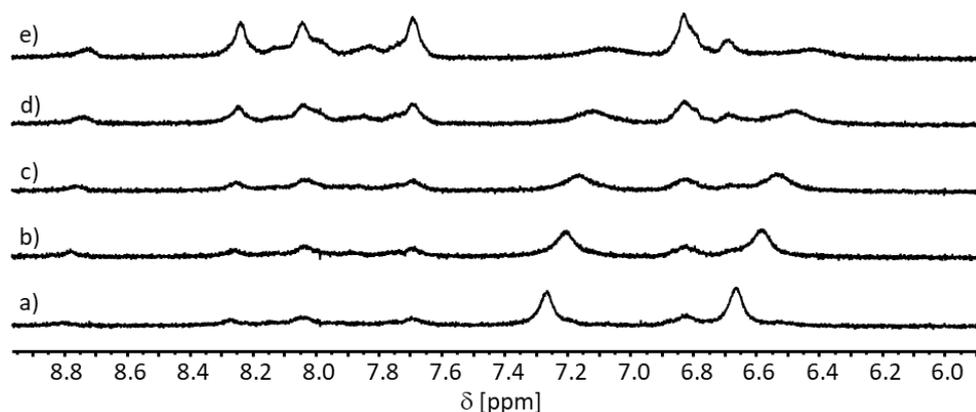
Ansatz	Metallsalz	Lösungsmittel	c( <b>3</b> ) [mM]	T [°C]	t [h]	Ergebnis $^1\text{H}$ NMR
I	$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$	$\text{CD}_3\text{CN}$	1.60	55	21	keine Verschiebungen
II	$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$	$\text{CD}_3\text{CN}$	7.93	70	16	starke Verbreiterung der Signale
III	$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$	$\text{DMSO-}d_6$	7.81	70	16	Verschiebungen, leicht verbreiterte Signale
IV	$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$	Aceton- $d_6$	5.11	40	4	zweifach protonierter Ligand
V	$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$	1/1 Aceton- $d_6$ / $\text{DMSO-}d_6$	7.93	70	17	Verschiebungen, breite Signale
VI	$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$	1/3 Aceton- $d_6$ / $\text{DMSO-}d_6$	7.89	70	17	Verschiebungen, breite Signale
VII	$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$	3/1 Aceton- $d_6$ / $\text{DMSO-}d_6$	7.93	40	17	Gelbildung, keine $^1\text{H}$ NMR-Messung möglich
VIII	$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$	1/1 $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$	7.95	30	16	keine Verschiebungen
IX	$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$	$\text{THF-}d_8$	1.68	55	21	keine Verschiebungen
X	$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$	$\text{DMF-}d_7$	2.82	55	21	keine Verschiebungen
XI	$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$	Nitromethan- $d_3$	5.96	70	3	Verschiebungen, breite Signale

Bei den  $^1\text{H}$  NMR-Spektren einiger Komplexbildungsexperimente konnten keine Verschiebungen oder Formveränderung der Signale im Vergleich zu den Ligandensignalen ausgemacht werden (Ansatz **I**, **VII–XI**). Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von Ansatz **II** zeigt eine sehr starke Verbreiterung der Signale, was deutlich für eine Oligomerbildung spricht. Überraschenderweise kam es bei dem Experiment in deuteriertem Aceton (Ansatz **IV**) ausschließlich zu einer zweifachen Protonierung des enantiomerenreinen Liganden **3**. Dies wurde aufgeklärt, indem **3** im NMR-Maßstab in deuteriertem Aceton gelöst, zwei Äquivalente Trifluoressigsäure hinzugegeben, anschließend  $^1\text{H}$  NMR-spektroskopisch vermessen und mit dem  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von Ansatz **IV** verglichen wurde. Bei den Ansätzen **III** (Abbildung 51b), **V**, **VI** und **XI** zeigen die  $^1\text{H}$  NMR-Spektren erkennbare Verschiebungen und eine leichte Verbreiterung der Signale an. Dabei fiel auf, dass die Proben **V**, **VI** und **XI** sehr zähflüssig waren. Die Proben für die  $^1\text{H}$  NMR-Messung konnten noch präpariert werden, aber sie konnten nicht mehr aus dem NMR-Röhrchen isoliert werden. Alle drei Proben waren zu einer festen gelartigen Masse geworden. So konnte aus Ansatz **VII** sogar gar keine Probenpräparation für eine  $^1\text{H}$  NMR-Messung durchgeführt werden, da es schon vorher zur Gelbildung gekommen war. Die Gelbildung der Ansätze **V–VII** und **XI** war eine unerwartete Beobachtung und kann nur durch Oligomer- oder Polymerbildung erklärt werden.



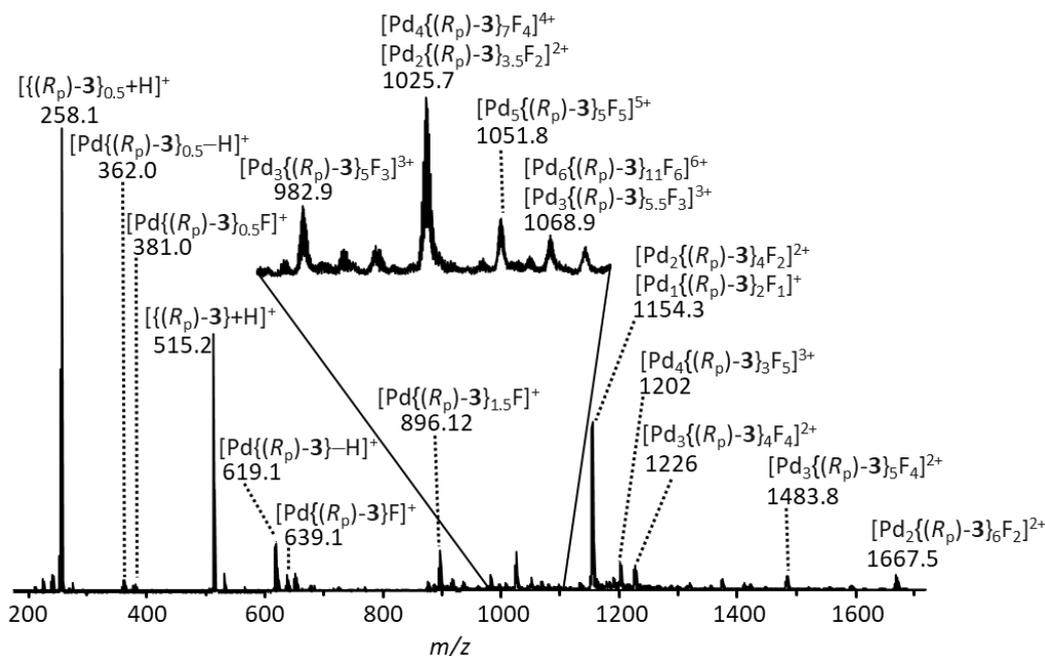
**Abbildung 51:** Ausschnitt des aromatischen Bereichs der  $^1\text{H}$  NMR-Spektren (700 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ , 298 K) von a) **3** und b) Ansatz **III** nach 16 h bei 70 °C, c) nach weiteren 2 d bei 20 °C sowie d) nach weiteren 3 d bei 20 °C.

Ansatz **III** wurde nach zwei bzw. drei Tagen bei 20 °C  $^1\text{H}$  NMR-spektroskopisch untersucht (Abbildung 51c und d), wobei eine Änderung der Signalintensitäten beobachtet wurde. Um dieser Beobachtung weiter nachzugehen, wurde von dieser Probe zunächst ein  $^1\text{H}$ -2D-DOSY NMR-Spektrum und anschließend in einer Messreihe hintereinander  $^1\text{H}$  NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen (Abbildung 52).



**Abbildung 52:** Ausschnitt des aromatischen Bereichs der  $^1\text{H}$  NMR-Spektren (700 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ , 298 K) der Temperaturmessung von Ansatz **III** bei a) 25 °C, b) 35 °C, c) 45 °C, d) 55 °C und e) 65 °C.

Anhand der  $^1\text{H}$  NMR-Spektren der Temperaturmessung ist zu erkennen, dass tatsächlich eine Abhängigkeit zwischen der Signalintensität und der Temperatur vorliegt. Dies kann nur damit erklärt werden, dass bei verschiedenen Temperaturen unterschiedlich zusammengesetzte Spezies bevorzugt sind. Aus dem  $^1\text{H}$ -2D-DOSY NMR-Spektrum bei 25 °C konnte leider kein Wert für einen hydrodynamischen Radius kalkuliert, aus der Messung bei 70 °C nur ein viel zu kleiner, nicht aussagekräftiger Wert von  $R_H = 1.80 \text{ \AA}$  ( $D = 6.24 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ) berechnet werden. Um doch noch eine Erklärung zu finden, wurde eine frische Komplexlösung aus  $(R_p)\text{-3}$  und Tetrakis(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat in Dimethylsulfoxid angesetzt, die bei 55 °C für 10 Stunden gerührt und sofort ESI(+)-massenspektrometrisch untersucht wurde (Abbildung 53). Leider können massenspektrometrisch jedoch nur Komplexfragmente identifiziert und keine Signale dem gewünschten  $[\text{Pd}_6\{(R_p)\text{-3}\}_{12}]^{12+}$ -Komplex zugeordnet werden. Interessanterweise sind nur Komplexfragmente mit Fluorid und nicht mit Tetrafluoroborat zu finden. Auch hier ist das erstaunliche Fragmentierungsverhalten von Ligand **3** beobachtbar, dass er in zwei Hälften unter Spaltung der kovalenten C-C-Einfachbindung der beiden Ethylenbrücken seines Grundgerüsts zerbricht.<sup>[90]</sup>

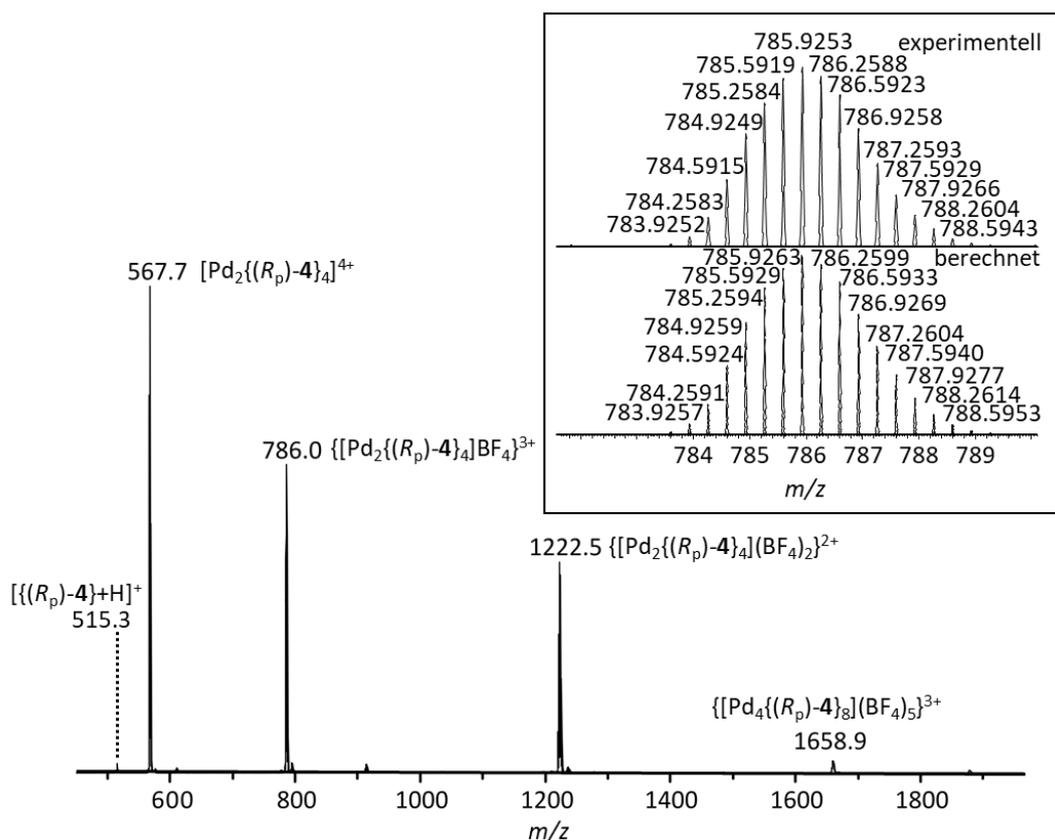


**Abbildung 53:** ESI(+)-Massenspektrum einer 2/1 Mischung aus  $(R_p)$ -**3** und  $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$  in Dimethylsulfoxid (verdünnt in Acetonitril).

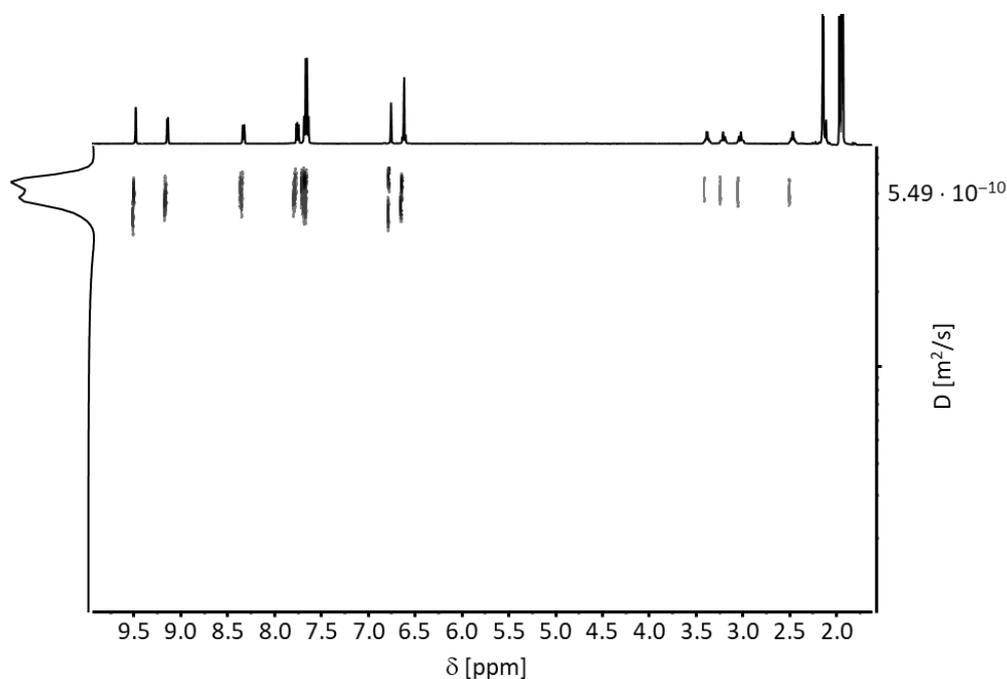
Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass keines der elf Komplexierungsexperimente zu der Bildung eines diskreten Aggregats führte. Meyer-Eppler erhielt sein  $[Pd_{12}L_{12}]$ -Aggregat sowohl in Acetonitril als auch Dimethylsulfoxid schon nach drei Stunden Rühren bei 55 °C. Der kleine strukturelle Unterschied zwischen **3** und Meyer-Epplers Liganden – Ersatz des Phenylspacers durch einen Ethinylspacer – hat vermutlich signifikante Auswirkung auf die Rigidity des Ligandengrundgerüsts. Die Bildung des sechskernigen Komplexes unter strenger quadratisch planaren Koordination der Palladium(II)zentren fordert von dem Liganden eine gewisse Flexibilität. Das [2.2]Paracyclophanrückgrat ist entsprechend rigide, durch einen Ethinylspacer wird die Peripherie flexibler und den Ansprüchen der Komplexbildung gerecht. Der Phenylspacer kann dies anscheinend nicht leisten. Er ist ebenfalls so starr, dass die Rigidity des Ligandenrückgrates bis auf die Pyridineinheiten übertragen wird. Wie schon anfangs in der modellierten Struktur (Abbildung 50) erkennbar, ist **3** in einem diskreten Würfel zu gespannt, sodass die Oligomerbildung enthalpisch begünstigt ist.

### 4.3.3 Zweikernige Käfige aus Ligand **4**

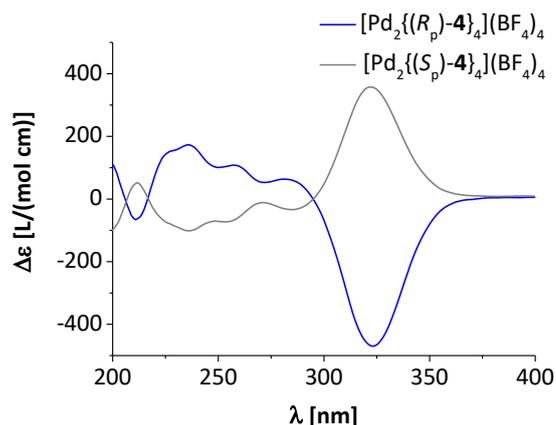
Die Kombination aus Ligand **3** und Tetrakis(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat in einem 2/1 Verhältnis führte leider nicht zu der Bildung eines diskreten Aggregats (Kapitel 4.3.2). Hingegen sollte das Konstitutionsisomer **4** sehr gut präorganisiert sein um mit tetravalenten Palladium(II)ionen in einem Selbstorganisationsprozess einen zweikernigen molekularen Käfig aufzubauen. Die beiden Stickstoffdonoren von **4** sind parallel zueinander orientiert, sodass vier dieser Liganden zwei Palladium(II)zentren quadratisch planar koordinieren und miteinander verbrücken sollten. Um dies zu überprüfen, wurden ein Äquivalent ( $R_p$ )-**4** und ein halbes Äquivalent Tetrakis(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat, jeweils in deuteriertem Acetonitril gelöst, vermischt und bei 70 °C für 15 Stunden gerührt. Mittels ESI(+)-Massenspektrometrie konnte die Bildung des gewünschten  $[Pd_2\{(R_p)\text{-4}\}_4](BF_4)_4$ -Käfigs bestätigt werden (Abbildung 54). Die typische Serie intakter molekularer Käfige unter Verlust von zwei, drei oder vier Tetrafluoroboratgegenionen ist gut zu erkennen. Hier konnte die Fragmentierung in kleinere Komplexionen durch sanfte Ionisierung während der ESI(+)-massenspektrometrischen Messung vollständig vermieden werden. Dies weist daraufhin, dass die Palladium(II)-Pyridin-Bindung in diesem zweikernigen Käfig wohl weniger kinetisch labil ist als bei der zweikernigen Raute aus Ligand **3** (Kapitel 4.3.1). Bekräftigt wurde diese Annahme dadurch, dass auch hier Temperatur und längere Reaktionszeiten notwendig waren, während sich die Raute schon unmittelbar während des Mischens von **3** und [1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]palladium(II)triflat organisierte. Die  $^1H$  NMR-spektroskopische Analyse bestätigte ebenfalls eine vollständige Komplexbildung (Abbildung 58b). Ein diskreter Signalsatz lässt auf die Bildung eines symmetrischen Aggregats schließen. Der aus einer  $^1H$ -2D-DOSY NMR-spektroskopischen Messung (Abbildung 55) ermittelte hydrodynamische Radius von  $R_H = 10.2 \text{ \AA}$  ( $D = 5.49 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ) ist ebenfalls in Übereinstimmung mit der Struktur des erwarteten zweikernigen Käfigs. Dieses Komplexierungsexperiment wurde mit dem ( $S_p$ )-**4** Enantiomer wiederholt und alle Ergebnisse bestätigt. Die enantiomorphen homochiralen Komplexe  $[Pd_2\{(R_p)\text{-4}\}_4](BF_4)_4$  und  $[Pd_2\{(S_p)\text{-4}\}_4](BF_4)_4$  wurden zudem CD-spektroskopisch charakterisiert (Abbildung 56).



**Abbildung 54:** ESI(+)-Massenspektrum einer 2/1 Mischung aus  $(\text{R}_p)\text{-4}$  und  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  in deuteriertem Acetonitril (verdünnt in Acetonitril).

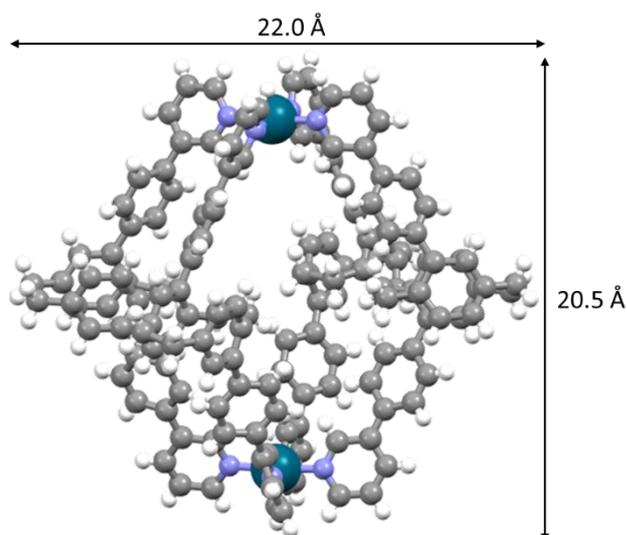


**Abbildung 55:**  $^1\text{H}$ -2D-DOSY NMR-Spektrum (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von  $[\text{Pd}_2\{(\text{R}_p)\text{-4}\}_4](\text{BF}_4)_4$ .



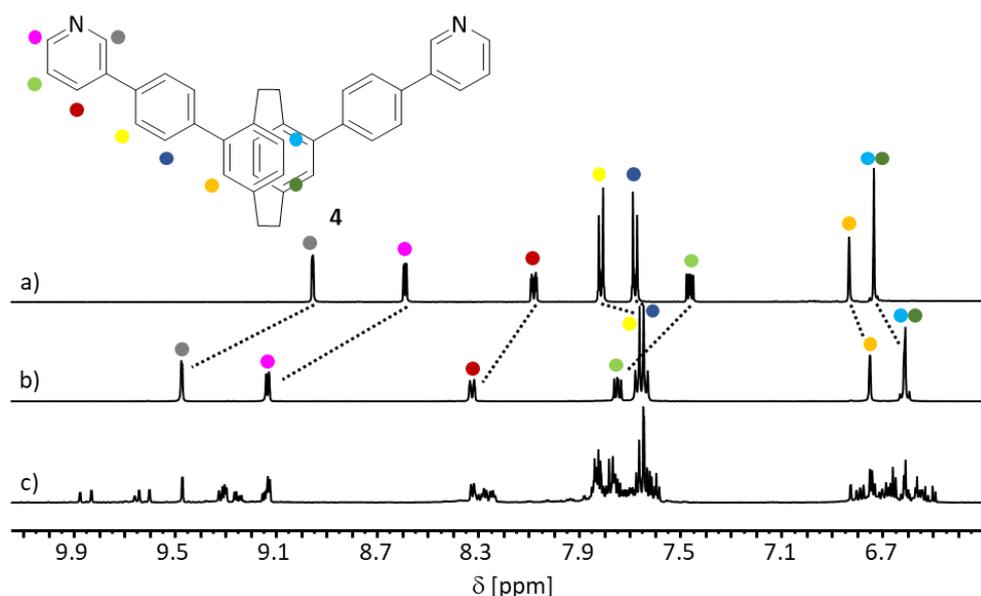
**Abbildung 56:** Experimentelle CD-Spektren von  $[\text{Pd}_2\{(R_p)\text{-4}\}_4](\text{BF}_4)_4$  und  $[\text{Pd}_2\{(S_p)\text{-4}\}_4](\text{BF}_4)_4$  ( $c = 3.24 \text{ mM}$  in Acetonitril).

Erfreulicherweise konnten durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Lösung aus  $(R_p)\text{-4}$  und Tetrakis(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat in Acetonitril für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Der homochirale Komplex kristallisiert in der tetragonalen chiralen Raumgruppe  $P4_12_12$  mit einem halben Komplexmolekül in der asymmetrischen Einheit. Der ermittelte Flackparameter von  $0.049(6)$  bestätigt eindeutig die chirale Käfigstruktur (Abbildung 57): Vier Liganden **4** mit absoluter  $(R_p)$ -Konfiguration koordinieren zwei Palladium(II)zentren in quadratisch planarer Geometrie. Es resultiert eine hoch symmetrische Struktur, wie schon aus der Betrachtung des  $^1\text{H NMR}$ -Spektrums vermutet wurde (Abbildung 58b).



**Abbildung 57:** Kristallstruktur von  $[\text{Pd}_2\{(R_p)\text{-4}\}_4](\text{BF}_4)_4$  (erhalten durch Dampfdiffusion von Diethylether in eine Lösung aus  $(R_p)\text{-4}$  und  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  in Acetonitril); Farbschema: grau – Kohlenstoff, weiß – Wasserstoff, blau – Stickstoff, petrol – Palladium; Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Erwartungsgemäß sollte mit (*rac*)-**4** unter dem gleichen Prozedere ebenfalls ein molekularer zweikerniger Käfig zugänglich sein, wobei natürlich wieder die Frage war, ob es zu einer chiralen Selbstsortierung kommt oder ob eine statistische Mischung der homo- und heterochiralen Aggregate gebildet wird. Dafür wurden ein Äquivalent (*rac*)-**4** und ein halbes Äquivalent Tetrakis(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat, jeweils in deuteriertem Acetonitril gelöst, gemischt und bei 70 °C für 15 Stunden gerührt. ESI(+)-massenspektrometrisch wurde auch hier die Bildung von zweikernigen Komplexen bestätigt (Abbildung 59). Um nun den Selbstorganisationsprozess auf Diastereoselektivität zu überprüfen, wurde ein <sup>1</sup>H NMR-Spektrum aufgenommen. Die Komplexbildung verlief vollständig, jedoch ohne jegliche diastereoselektive Kontrolle (Abbildung 58c). Die Multipletts deuten darauf hin (Abbildung 58c), dass wahrscheinlich alle vier möglichen diastereomorphen Komplexe in einer weitestgehend statistischen Mischung gebildet wurden: [Pd<sub>2</sub>{(*R<sub>p</sub>*)-**4**}]<sub>4</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (und sein Enantiomer), [Pd<sub>2</sub>{(*R<sub>p</sub>*)-**4**}]<sub>3</sub>{(*S<sub>p</sub>*)-**4**}]<sub>1</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (und sein Enantiomer), [Pd<sub>2</sub>{(*R<sub>p</sub>*)-**4**}]<sub>2</sub>{(*S<sub>p</sub>*)-**4**}]<sub>2</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (mit identisch konfigurierten Liganden in *trans*-Position) und [Pd<sub>2</sub>{(*R<sub>p</sub>*)-**4**}]<sub>2</sub>{(*S<sub>p</sub>*)-**4**}]<sub>2</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (mit identisch konfigurierten Liganden in *cis*-Position) (Schema 14). Diese Annahme wurde durch eine <sup>1</sup>H-2D-DOSY NMR-Messung bekräftigt, nach der alle im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum beobachteten Signale (Abbildung 60) einer Spezies zugeordnet werden können, deren Größe sehr gut mit der des homochiralen zweikernigen Käfigs aus (*R<sub>p</sub>*)-**4** übereinstimmt. Der berechnete Wert für den hydrodynamischen Radius beträgt R<sub>H</sub> = 10.4 Å (D = 6.52 · 10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>/s). Somit wurde ausgeschlossen, dass die zusätzlichen Signale zu oligomeren oder polymeren Spezies gehören, sondern von der Bildung aller vier möglichen Diastereomere herrühren.



**Abbildung 58:** Ausschnitt des aromatischen Bereichs der <sup>1</sup>H NMR-Spektren (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K) von a) **4**, b) [Pd<sub>2</sub>{(*R<sub>p</sub>*)-**4**}]<sub>4</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub> und c) des Diastereomerengemisches von [Pd<sub>2</sub>**4**](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>.

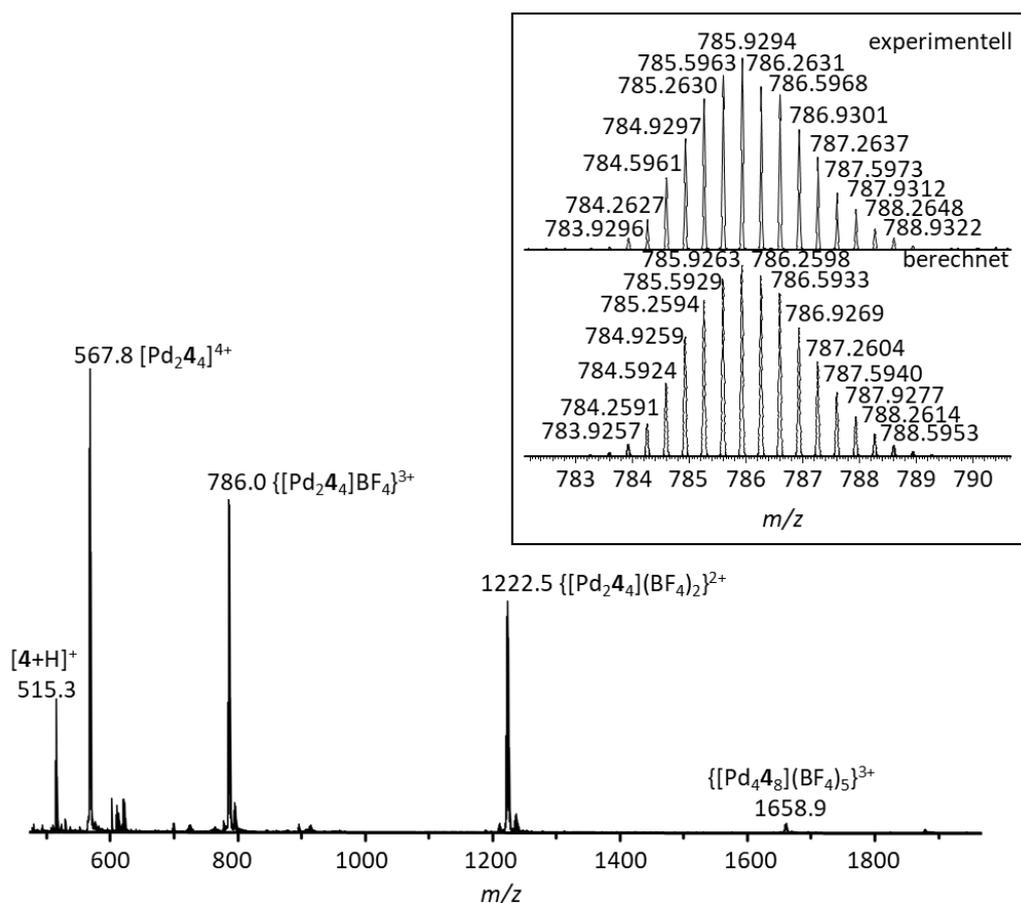


Abbildung 59: ESI(+)-Massenspektrum einer 2/1 Mischung aus (*rac*)-4 und  $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$  in deuteriertem Acetonitril (verdünnt in Acetonitril).

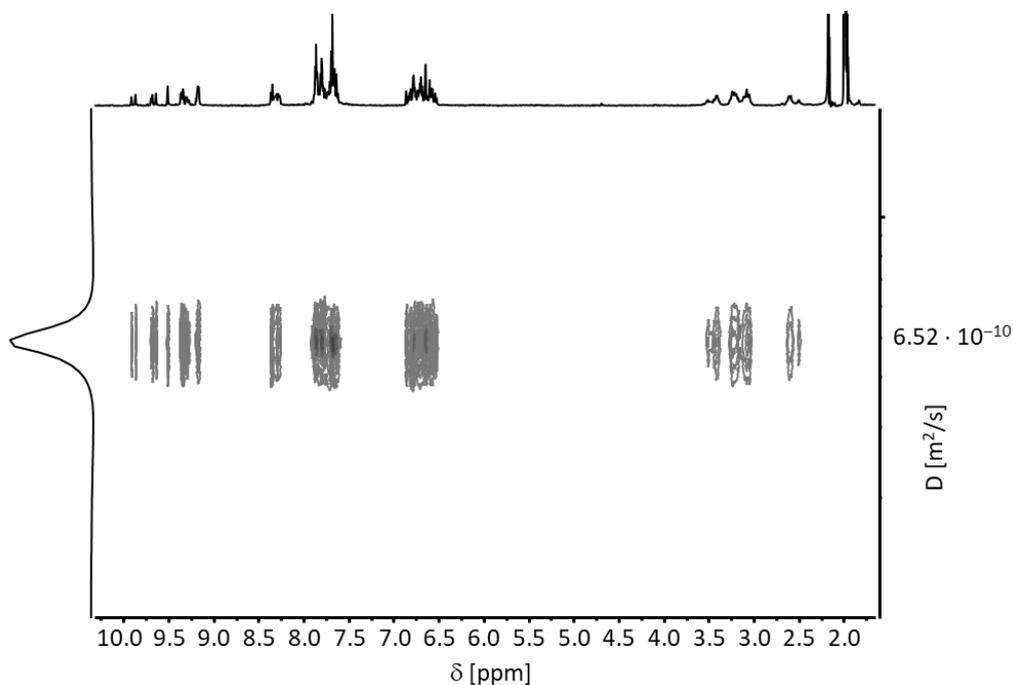
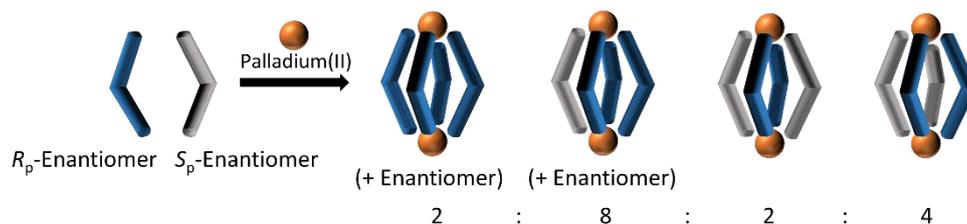


Abbildung 60:  $^1H$ -2D-DOSY NMR-Spektrum (500 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K) des Diastereomengemisches von  $[Pd_24_4](BF_4)_4$ .



**Schema 14:** Selbstorganisation von (*rac*)-**4** (graue und blaue Bausteine) und tetravalenten Pd(II)ionen (orange Kugeln) zu einer statistischen Mischung der möglichen diastereomorphen  $[\text{Pd}_2\mathbf{4}]^{4+}$ -Käfige.

Um gegebenenfalls auftretende Lösungsmittelleffekte aufzuheben, die das chirale Selbstsortierungsverhalten beeinflussen, wurden die gleichen Experimente mit ( $R_p$ )- und (*rac*)-**4** in Dimethylsulfoxid wiederholt. Auch in dieser Umgebung kam es bei Einsatz von (*rac*)-**4** zu keiner chiralen Selbstsortierung, sondern zu einer statistischen Mischung der vier Diastereomere (Spektren siehe Kapitel 9.2.2).

Dieses Ergebnis war im Vergleich zu den bisherigen Ergebnissen unserer Arbeitsgruppe<sup>[66h,i]</sup> und dazu, dass die Selbstorganisation zu der zweikernigen Raute aus (*rac*)-**3** unter narzisstischer Selbsterkennung ablief, wiederum sehr überraschend. Um diesen Sachverhalt weiter zu untersuchen, wurde in einem Experiment die vororganisierten enantiomerenreinen homochiralen Komplexe  $[\text{Pd}_2\{(R_p)\text{-}\mathbf{4}\}_4](\text{BF}_4)_4$  und  $[\text{Pd}_2\{(S_p)\text{-}\mathbf{4}\}_4](\text{BF}_4)_4$  miteinander gemischt und  $^1\text{H}$  NMR-spektroskopisch analysiert. Dabei wurde ein spannender kinetischer Effekt beobachtet. Während die Mischung in deuteriertem Dimethylsulfoxid in einer relativ kurzen Zeit unter Erhitzen zur Gleichgewichtszusammensetzung fand, war der Komplex in deuteriertem Acetonitril deutlich weniger kinetisch labil. Hier wurde mehr Zeit unter Erhitzung benötigt, um das thermodynamische Gleichgewicht zu erreichen als ausgehend von (*rac*)-**4** und Tetrakis(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat (Spektren siehe Kapitel 9.2.3).

Nach Abschluss der Komplexierungsexperimente mit den Bis(pyridin)liganden **3** und **4** konnte so insgesamt ein positives Fazit gezogen werden.<sup>[p1]</sup> Mit den beiden Konstitutionsisomeren in enantiomerenreiner Form konnte in Kombination mit *cis*-geschützten bivalenten und tetravalenten Palladium(II)ionen erfolgreich ein chiraler rautenförmiger  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(R_p)\text{-}\mathbf{3}\}_2](\text{OTf})_4^-$  sowie ein chiraler käfigartiger  $[\text{Pd}_2\{(R_p)\text{-}\mathbf{4}\}_4](\text{BF}_4)_4$ -Komplex aufgebaut werden. Auch hier bewährte sich die koordinative Bindung zwischen Pyridineinheiten und Palladium(II)ionen als ideale Kombination, um Selbstorganisationsprozesse zuverlässig nach dem *Molecular-Library*-Ansatz zu planen. Leider war mit enantiomerenreinem **3** und Tetrakis(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat kein diskretes Aggregat zugänglich. Offensichtlich ist Ligand **3** nicht passend präorganisiert, um das

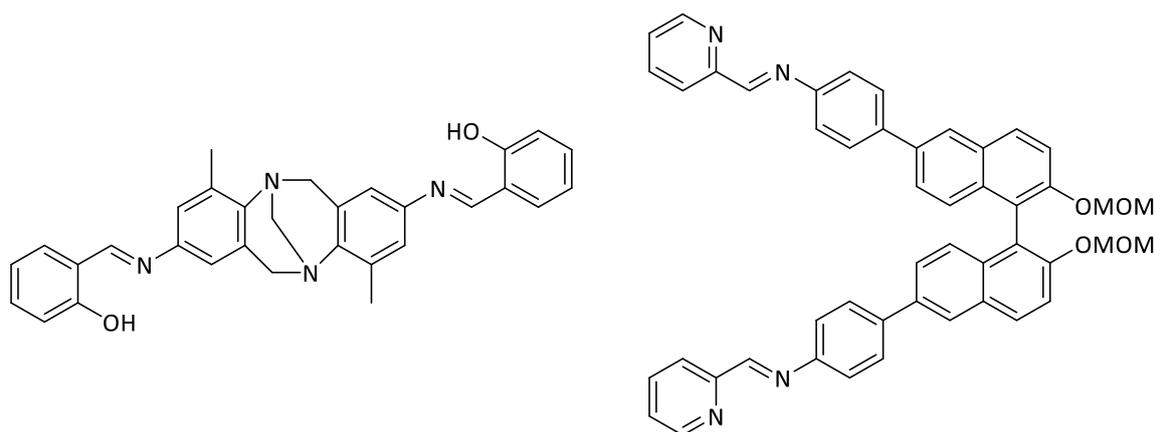
gewünschte metallosupramolekulare Aggregat aufzubauen, sodass er eine zu große intrinsische Spannung tolerieren müsste, als es ihm aufgrund seines rigiden Grundgerüsts möglich ist.

Die Präorganisation von **3** und **4** führte zu spannenden Ergebnissen hinsichtlich des chiralen Selbstsortierungsverhaltens in den Selbstorganisationsprozessen zu den zweikernigen molekularen Rauten und Käfigen. Während (*rac*)-**3** zusammen mit [1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]palladium(II)triflat unter vollständiger selektiver narzisstischer Selbsterkennung die racemische Mischung der homochiralen Rauten bildet, zeigte (*rac*)-**4** in Kombination mit Tetrakis(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat keine diastereoselektive Selbstsortierung. Stattdessen kam es zur Bildung der statistischen Mischung aller vier möglichen Diastereomere. Diese Beobachtung war sehr überraschend und kann noch nicht abschließend erklärt werden. Unsere anhand früheren Arbeiten aufgestellte Hypothese, dass die chirale Selbstsortierungsfähigkeit von dem Öffnungswinkel des V-förmigen ditopen Liganden abhängig ist,<sup>[66]</sup> trägt offensichtlich nicht in allen Fällen. Der Effekt des Öffnungswinkels kann wahrscheinlich durch Solvatationseffekte überkompensiert werden. Im Fall von (*rac*)-**4** und Tetrakis(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat kann auch die Rigidität des Ligandengerüsts, bestehend aus [2.2]Paracyclophanrückgrat und Phenylspacer, bedingen, dass sich die diastereomorphen homo- und heterochiralen [Pd<sub>2</sub>**4**](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>-Komplexe in ihren relativen Energien zu wenig unterscheiden. Trotzdem zeigen diese Ergebnisse deutlich, wie vergleichsweise kleine Unterschiede in der Ligandenstruktur – hier die Position der Stickstoffatome – zu einem sehr unterschiedlichem Selbstorganisationsverhalten bezüglich chiraler Selbstsortierungseffekte führen können.

#### 4.4 Helikate – eine große Überraschung

In Kapitel 4.2.2 wurde die Darstellung eines anionischen zweikernigen zweisträngigen Gallium(III)helikats aus Bis(catechol)ligand **2** beschrieben. Ligand **5** ist ähnlich präorganisiert. Die 2-Pyridylimineinheiten sind ebenfalls konvergent nach innen ausgerichtet, sodass hiermit kationische zweikernige Helikate zugänglich sein sollten. Bei der Bildung des Gallium(III)helikats konnte NMR-spektroskopisch sowohl Diastereoselektivität bezüglich der Metallkonfiguration als auch ein narzisstisches chirales Selbstsortierungsverhalten festgestellt werden. Diese beiden Beobachtungen entsprechen, wie eingangs (Kapitel 4.1) beschrieben, bei der Wahl eines entsprechend verbrückenden Liganden mit einem relativ starren Grundgerüst und chelatisierenden Metallbindungsmotiven in geringer Entfernung zum chiralen Strukturelement den Erwartungen<sup>[70]</sup> – wenngleich die Bildung eines zweisträngigen zweikernigen Gallium(III)helikats sehr überraschte.

In den letzten Jahren haben wir in unserem Arbeitskreis ein gewisses Know-How im Bereich metallocupramolekularer Aggregatbildung basierend auf chiralen ditopen bidentaten Bis(heteroarylimin)liganden erarbeitet.<sup>[70j-k,92]</sup> Ein Bis(salicylimin)ligand der chiralen 2,8-difunktionalisierten Tröger'schen Base (*N*-zentrierte Chiralität) (Abbildung 61 links) bildete kombiniert mit Zink(II)ionen in einem diastereoselektiven Selbstorganisationsprozess zweikernige zweisträngige Helikate.<sup>[70j]</sup> Nicht nur die Diastereoselektivität bezüglich der Metallkonfiguration konnte mittels Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt werden, sondern auch die Bildung einer racemischen Mischung der homochiralen Aggregate bei Einsatz des racemischen Liganden. Ein ebenso diastereoselektiver und unter narzisstischer chiraler Selbsterkennung ablaufender Selbstorganisationsprozess zu einem zweikernigen dreisträngigen Helikat erfolgte bei der Kombination eines Bis(2-pyridylimin)liganden auf der Basis des axial chiralen 6,6'-disubstituierten 1,1'-Bi-2-naphthols (BINOL) (Abbildung 61 rechts) mit Eisen(II)ionen.<sup>[70k]</sup> Beide vorgestellten Liganden sind  $C_2$ -symmetrisch und besitzen ein V-förmiges, vergleichsweise rigides Grundgerüst, sodass sie in ihren Eigenschaften dem 4,15-difunktionalisierten [2.2]Paracyclophan Bis(2-pyridylimin)liganden **5** prinzipiell sehr ähnlich sind.



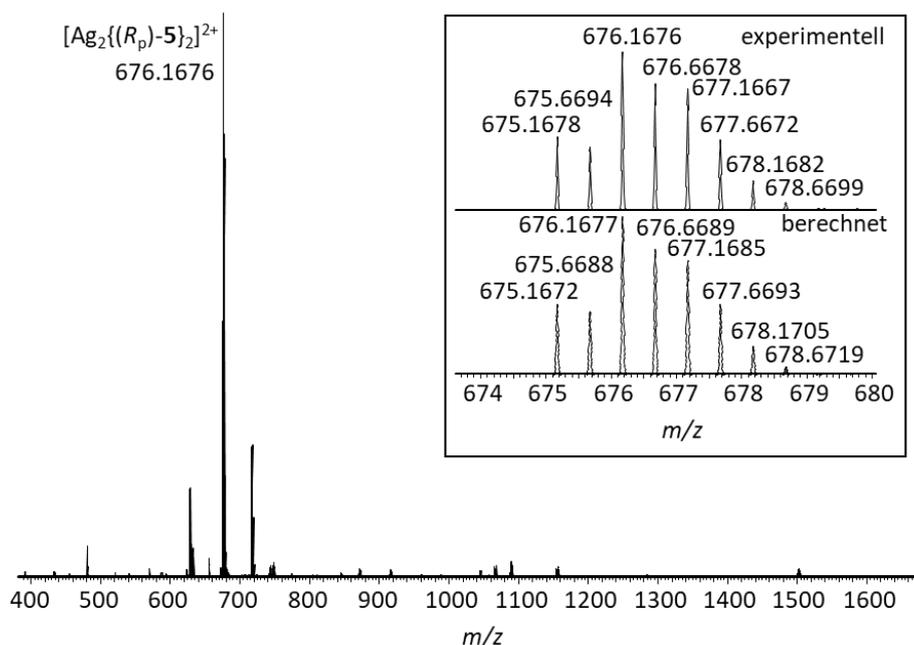
**Abbildung 61:** Bis(imin)liganden der 2,8-difunktionalisierten Tröger'schen Base (links)<sup>[70j]</sup> und des 6,6'-disubstituierten 1,1'-Bi-2-naphthols (rechts)<sup>[70k]</sup> zur Bildung zweikerniger zwei- und dreisträngiger Helikate.

Bei der Untersuchung des metallosupramolekularen Selbstorganisationsverhaltens des 6,6'-disubstituierten 1,1'-Bi-2-naphthol Bis(2-pyridylimin)liganden (Abbildung 61 rechts) wurde der Ligand nicht als solcher direkt eingesetzt, sondern sein Vorläufer, das entsprechende Diaminderivat des BINOLS. In einem solchen *subcomponent self-assembly*-Ansatz wird der Ligand erst *in situ* während der Selbstorganisation der Untereinheiten – Amin, Aldehyd und Metallsalz – generiert.<sup>[59]</sup> Mittlerweile ist dies besonders durch die Arbeiten von *Nitschke* eine sehr etablierte Methode, um aus synthetisch leicht zugänglichen Bausteinen anspruchsvolle metallosupramolekulare Aggregate aufzubauen.<sup>[93]</sup> In unserem Arbeitskreis konnten wir diese Methode bisher nicht nur zur Darstellung von Helikaten, sondern auch von funktionell und strukturell komplexen heterobimetallischen Polyedern erfolgreich anwenden.<sup>[85,94]</sup>

Wie schon in Kapitel 3.3 berichtet, konnte Bis(2-pyridylimin)ligand **5** nicht sauber isoliert werden, sodass hier die *subcomponent self-assembly*-Strategie eine ideale Alternative zur Helikatsynthese aus **5** darstellte. Erwartungsgemäß sollte die Kombination von Ligandvorläufer **14**, Pyridin-2-carbaldehyd sowie Silber(I)- oder Eisen(II)ionen unter hoher Diastereoselektivität zu homochiralen zweikernigen zwei- oder dreisträngigen Helikaten führen. Ob sich diese Erwartungen bezüglich der Zusammensetzung, Konfiguration und der chiralen Selbstsortierung bestätigen lassen, galt es nun zu untersuchen, denn die Chelatvektoren von **5** sind genauso orientiert wie die des Bis(catechol)liganden **2**, mit dem kein dreisträngiges Helikat zugänglich war (Kapitel 4.2.2). Deshalb ist es besonders spannend zu erfahren, ob dies bei einem anderen Metallbindungsmotiv und Metallsalz ebenso der Fall ist und aufgrund des ausgewählten Grundgerüsts aus 4,15-disubstituierten [2.2]Paracyclophanrückgrat und Phenylspacer die Bildung dreisträngiger Helikate sterisch bedingt generell verhindert wird.

#### 4.4.1 Zweisträngige Helikate aus Ligand 5

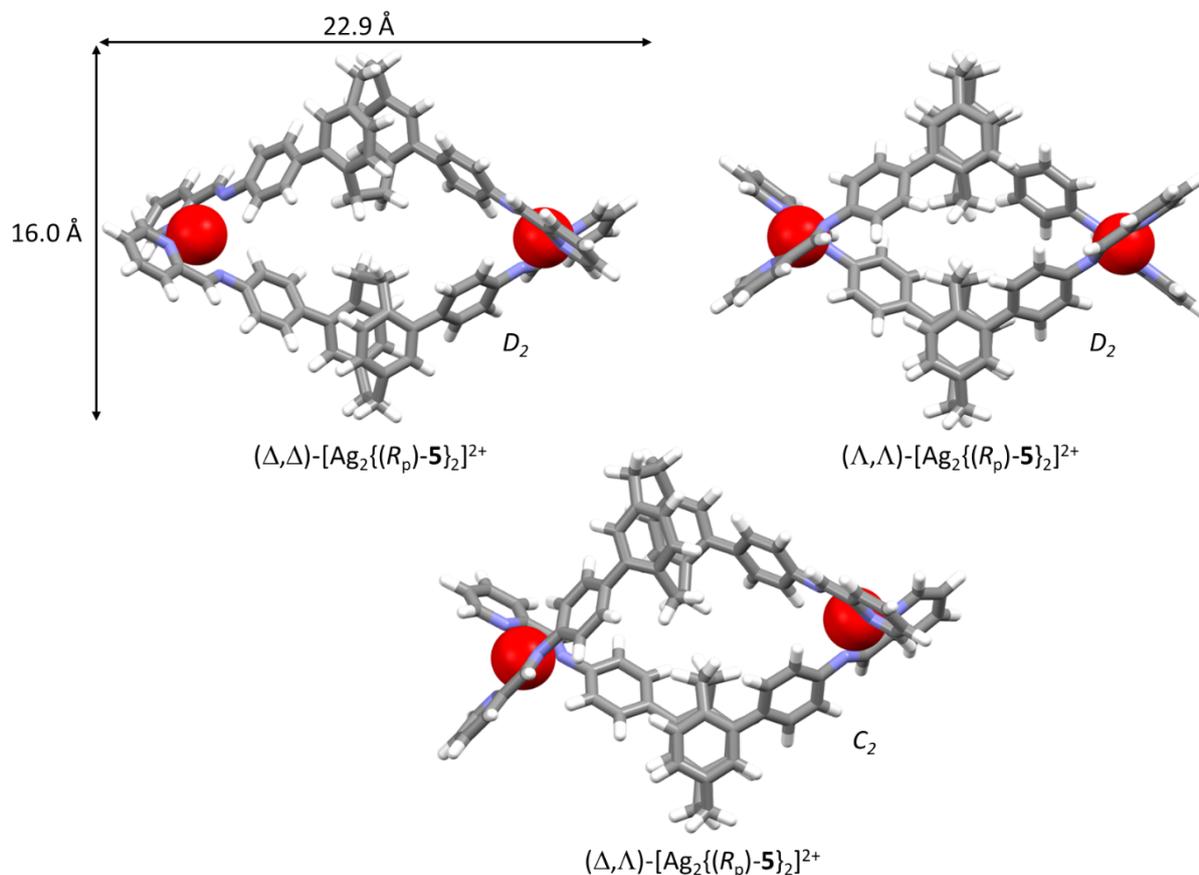
Zuerst wurde sich auf die Synthese zweikerniger zweisträngiger Helikate konzentriert. Dazu wurden Silber(I)-Ionen als Metallzentren gewählt, da sie auch eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre im Aggregat tolerieren sollten. Nach dem bei uns im Arbeitskreis bekannten Prozedere eines *subcomponent self-assembly*-Experiments,<sup>[88]</sup> wurden zu einer Lösung eines Äquivalents (*R<sub>p</sub>*)-**14** in Acetonitril zwei Äquivalente Pyridin-2-carbaldehyd gegeben, mit einer Lösung eines Äquivalents Silber(I)triflat in Acetonitril vermischt und bei Raumtemperatur für 15 Stunden gerührt. Nach Ausfällen in Diethylether wurde der als zitronengelbe Feststoff erhaltene Komplex in deuteriertem Acetonitril gelöst. Die ESI(+)-massenspektrometrische Analyse bestätigte die Bildung des gewünschten  $[\text{Ag}_2\{(\text{R}_p)\text{-5}\}_2](\text{OTf})_2$ -Aggregats (Abbildung 62). Dabei ist die Stabilität des Silber(I)helikats unter den ESI(+)-Bedingungen außergewöhnlich. Zeigen Silber(I)komplexe normalerweise eine ausgeprägte Tendenz zur Fragmentierung,<sup>[14,92]</sup> wird dies hier gar nicht beobachtet.



**Abbildung 62:** ESI(+)-Massenspektrum einer 1/2/1 Mischung aus (*R<sub>p</sub>*)-**5**, Pyridin-2-carbaldehyd und AgOTf in deuteriertem Acetonitril.

Eine vollständige Komplexbildung konnte ebenfalls mittels <sup>1</sup>H NMR-Spektroskopie bestätigt werden (Abbildung 66b). Generell können drei mögliche Diastereomere vorliegen: (Δ,Δ)- $[\text{Ag}_2\{(\text{R}_p)\text{-5}\}_2](\text{OTf})_2$ , (Λ,Λ)- $[\text{Ag}_2\{(\text{R}_p)\text{-5}\}_2](\text{OTf})_2$  oder (Δ,Λ)- $[\text{Ag}_2\{(\text{R}_p)\text{-5}\}_2](\text{OTf})_2$  (Abbildung 63). Der diskrete Signalsatz mit der beobachteten Anzahl an Signalen lässt auf die diastereoselektive Bildung eines *D*<sub>2</sub>-symmetrischen Helikats schließen, dessen beiden Silber(I)zentren gleich konfiguriert sind. Ein entsprechendes Helikat aus (*R<sub>p</sub>*)-**5** mit unterschiedlich konfigurierten Metallzentren ist *C*<sub>2</sub>-symmetrisch, dessen <sup>1</sup>H NMR-Spektrum einen Signalsatz mit doppelt so vielen Signalen

aufweisen würde. Die in Abbildung 63 gezeigten Geometrien wurden von *F. Bohle* aus der Arbeitsgruppe *Grimme* (Bonn) mit der Komposit Methode B97-3c<sup>[95]</sup> in der Gasphase ohne Berücksichtigung von Gegenionen berechnet.

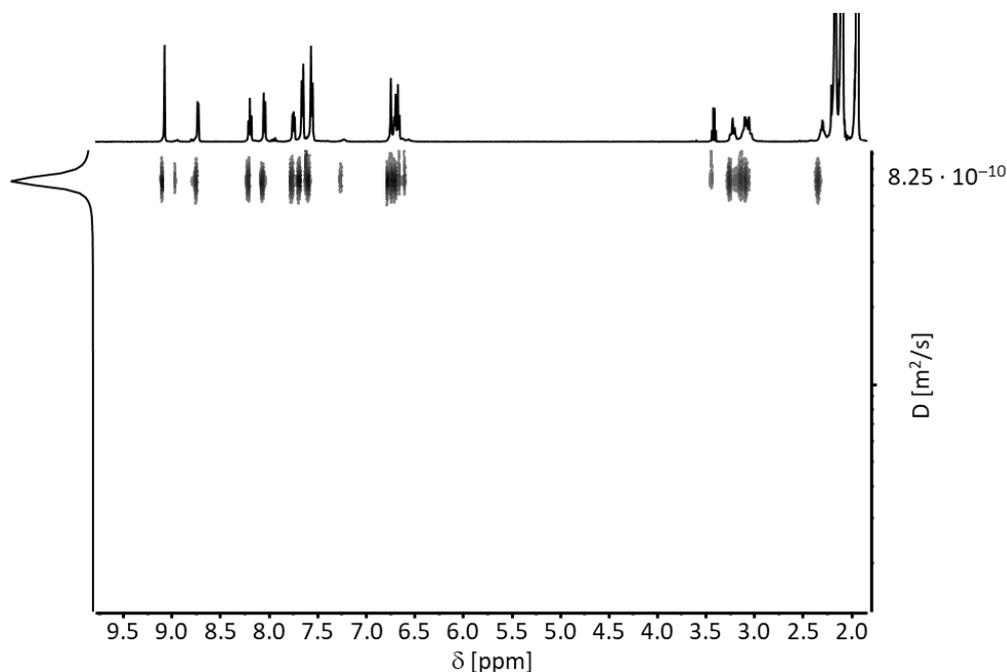


**Abbildung 63:** Mögliche von einer Mischung aus  $(R_p)$ -**14**, Pyridin-2-carbaldehyd und  $AgOTf$  resultierende diastereomorphe, zweikernige zweisträngige  $[Ag_2\{(R_p)\text{-}5\}_2]^{2+}$ -Helikate (B97-3c optimierte Strukturen (Gasphase));<sup>[95]</sup> Farbschema: grau – Kohlenstoff, weiß – Wasserstoff, blau – Stickstoff; rot – Silber; Gegenionen wurden bei der Berechnung nicht berücksichtigt).

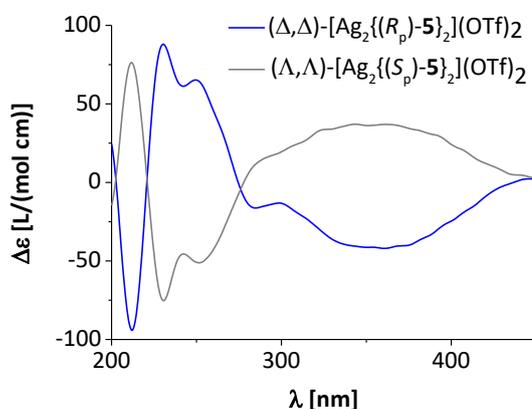
Der aus einer  $^1H$ -2D-DOSY NMR-spektroskopischen Messung ermittelte Wert des hydrodynamischen Radius beträgt  $R_H = 8.23 \text{ \AA}$  ( $D = 8.25 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ) (Abbildung 64). Das beschriebene Komplexierungsexperiment wurde mit dem  $(S_p)$ -**14** Enantiomer wiederholt und alle Ergebnisse bestätigt. Die enantiomorphen homochiralen Komplexe  $[Ag_2\{(R_p)\text{-}5\}_2](OTf)_2$  und  $[Ag_2\{(S_p)\text{-}5\}_2](OTf)_2$  wurden zudem CD-spektroskopisch charakterisiert (Abbildung 65). Der exakte spiegelbildliche Verlauf bestätigt in Zusammenspiel mit den NMR-spektroskopischen Befunden ebenfalls die hohe Diastereoselektivität der Helikatbildung.

Leider konnten keine für die Röntgenstrukturanalyse verwendbaren Einkristalle der homochiralen Komplexe erhalten werden, da sich die Komplexe binnen weniger Tage zersetzen (Spektren siehe Kapitel 9.2.4). Leider war bisher auch noch nicht die Aufklärung der absoluten Konfiguration der

Silber(I)zentren durch den Vergleich von experimentellen mit berechneten CD-Spektren möglich. Um dennoch die absolute Konfiguration der Metallzentren der homochiralen Helikate abzuschätzen, wurden die von *F. Bohle* aus der Arbeitsgruppe *Grimme* (Bonn) Gibbs-Energien der Diastereomere berechnet. Die Gibbs-Energien wurden auf den B97-3c<sup>[95]</sup> optimierten Strukturen (Abbildung 63) aus der Summe der Energien des Hybrid Dichtefunktionals PW6B95-D4/def2-QZVP,<sup>[51]</sup> der Solvationsbeiträge zur Gibbs-Energie aus COSMO-RS<sup>[96]</sup> (Acetonitril) und der thermostatischen Korrektur bei 298 K von GFN2-xTB<sup>[77]</sup> erhalten. Der Unterschied zwischen den Gibbs-Energien der homochiralen  $D_2$ -symmetrischen Diastereomere  $(\Delta,\Delta)$ -[Ag<sub>2</sub>{(R<sub>p</sub>)-5}<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> und  $(\Lambda,\Lambda)$ -[Ag<sub>2</sub>{(R<sub>p</sub>)-5}<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> sowie  $(\Lambda,\Lambda)$ -[Ag<sub>2</sub>{(S<sub>p</sub>)-5}<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> und  $(\Delta,\Delta)$ -[Ag<sub>2</sub>{(S<sub>p</sub>)-5}<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> liegt jeweils bei 4.6 kcal/mol.  $(\Delta,\Delta)$ -[Ag<sub>2</sub>{(R<sub>p</sub>)-5}<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> und  $(\Lambda,\Lambda)$ -[Ag<sub>2</sub>{(S<sub>p</sub>)-5}<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> sind die thermodynamisch bevorzugten homochiralen, zweikernigen zweisträngigen Silber(I)helikate.

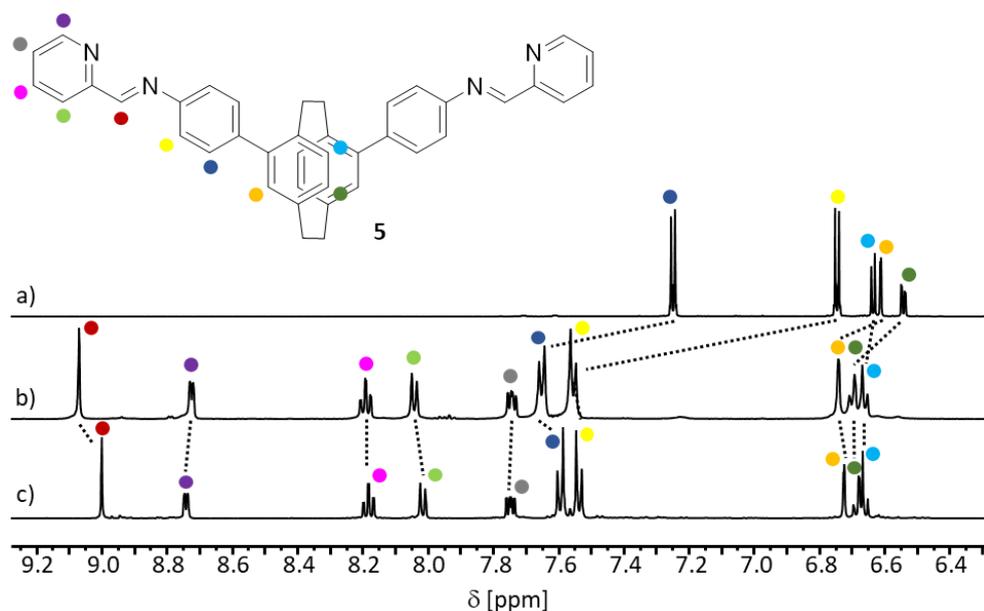


**Abbildung 64:** <sup>1</sup>H-2D-DOSY NMR-Spektrum (700 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K) von  $(\Delta,\Delta)$ -[Ag<sub>2</sub>{(R<sub>p</sub>)-5}<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub>.

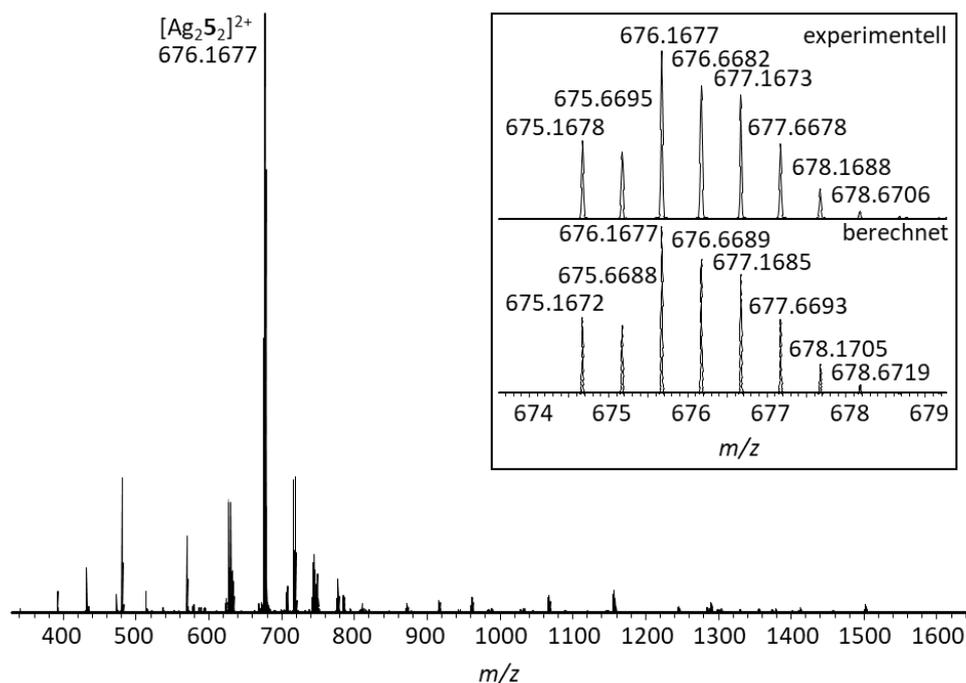


**Abbildung 65:** Experimentelle CD-Spektren von  $(\Delta,\Delta)$ -[Ag<sub>2</sub>{(R<sub>p</sub>)-5}<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> und  $(\Lambda,\Lambda)$ -[Ag<sub>2</sub>{(S<sub>p</sub>)-5}<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> (c = 6.47 mM in Acetonitril).

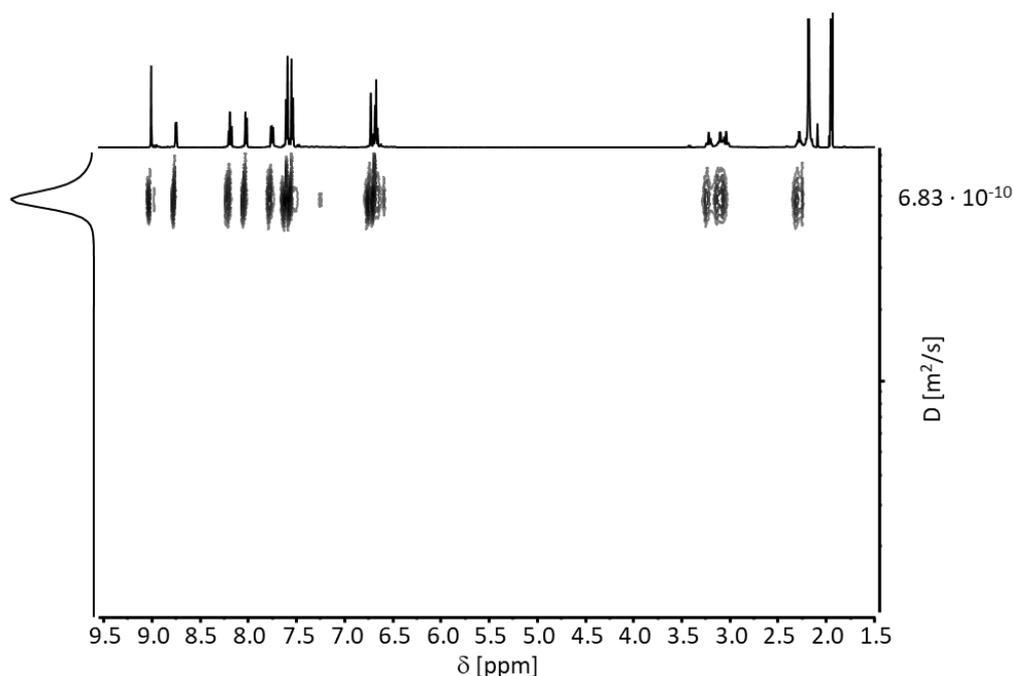
Um anschließend das chirale Selbstsortierungsverhalten in diesem *subcomponent self-assembly*-Ansatz zu untersuchen, wurden zu einer Lösung eines Äquivalents (*rac*)-**14** in Acetonitril zwei Äquivalente Pyridin-2-carbaldehyd gegeben, mit einer Lösung eines Äquivalents Silber(I)triflat in Acetonitril vermischt und bei Raumtemperatur für 15 Stunden gerührt. Nach Ausfällen in Diethylether wurde der als zitronengelbe Feststoff erhaltene Komplex in deuteriertem Acetonitril gelöst. Auch hier wurde mittels ESI(+)-Massenspektrometrie die erfolgreiche Bildung eines zweikernigen zweisträngigen Komplexes bestätigt (Abbildung 67). Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum zeigt nur einen diskreten symmetrischen Signalsatz (Abbildung 66c) mit der gleichen Anzahl an Signalen, der jedoch überraschenderweise unterschiedliche Signalverschiebungen im Vergleich zu dem homochiralen Komplex  $(\Delta,\Delta)$ - $[\text{Ag}_2\{(\text{R}_p)\text{-5}\}_2](\text{OTf})_2$  (Abbildung 66b) aufweist: eine deutliche Verschiebung um 0.07 ppm des Iminproton-Signals und geringfügige Verschiebungen der andere Signale im aromatischen Bereich. Der aus der  $^1\text{H}$ -2D-DOSY NMR-spektroskopischen Untersuchung (Abbildung 68) kalkulierte Wert für den hydrodynamischen Radius von  $R_H = 9.96 \text{ \AA}$  ( $D = 6.83 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ) ist etwas größer. Die Abweichung von  $1.7 \text{ \AA}$  ist unter Berücksichtigung von Messfehlern jedoch noch vertretbar.



**Abbildung 66:** Ausschnitt des aromatischen Bereichs der  $^1\text{H}$  NMR-Spektren (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von a) **14**, b)  $(\Delta,\Delta)$ - $[\text{Ag}_2\{(\text{R}_p)\text{-5}\}_2](\text{OTf})_2$  und c)  $(\Delta,\Lambda)$ - $[\text{Ag}_2\{(\text{R}_p)\text{-5}\}\{(\text{S}_p)\text{-5}\}](\text{OTf})_2$ .



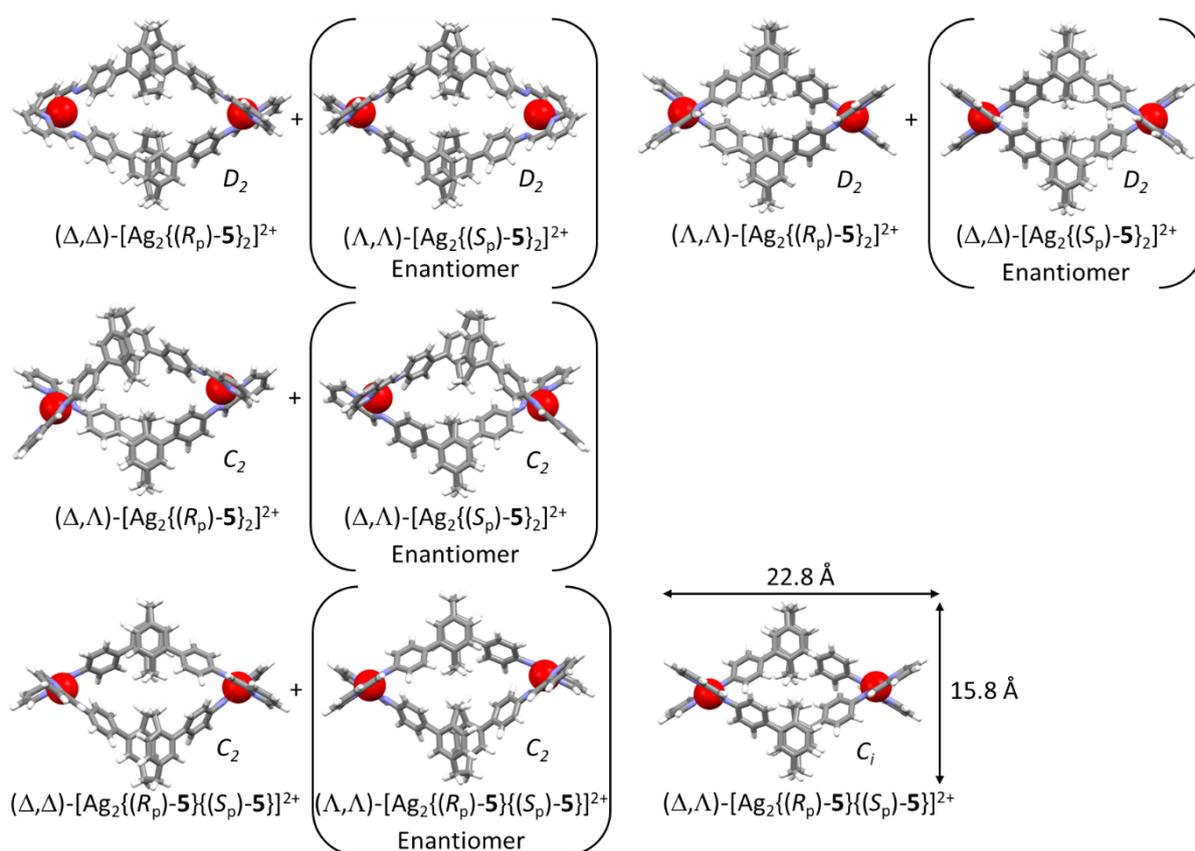
**Abbildung 67:** ESI(+)-Massenspektrum einer 1/2/1 Mischung aus (*rac*)-**5**, Pyridin-2-carbaldehyd und AgOTf in deuteriertem Acetonitril.



**Abbildung 68:**  $^1H$ -2D-DOSY NMR-Spektrum (500 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K) von  $(\Delta, \Lambda)$ - $[Ag_2\{(R_p)\text{-}5\}\{(S_p)\text{-}5\}](OTf)_2$ .

Die NMR-spektroskopischen Ergebnisse weisen also darauf hin, dass auch hier eine selektive Komplexbildung zu einem symmetrischen Diastereomer stattgefunden hat. In Anbetracht der Signalverschiebung im  $^1H$ -NMR muss dieses Aggregat aber eine andere relative Stereochemie aufweisen. Das sich bildende zweikernige Aggregat besitzt vier stereogene Elemente. Symmetriebedingt können bei Vorliegen des Liganden **5** in racemischer Form fünf Diastereomere gebildet werden, wovon vier racemisch sind und eins achiral ist. Deren Geometrien wurden von

F. Boble aus der Arbeitsgruppe *Grimme* (Bonn) mit der Komposit Methode B97-3c<sup>[95]</sup> in der Gasphase ohne Berücksichtigung von Gegenionen berechnet und sind in Abbildung 69 dargestellt. Aufgrund der Signalverschiebung (Abbildung 66) kann die Bildung der  $D_2$ -symmetrischen homochiralen Helikate mit identisch konfigurierten Silber(I)zentren ausgeschlossen werden. Aufgrund des symmetrisch Signalsatzes mit der vorliegenden Anzahl an Signalen kann auch die Bildung der homochiralen Helikate mit unterschiedlich konfigurierten Metallzentren sowie der heterochiralen Helikate mit gleich konfigurierten Metallzentren ausgeschlossen werden. Diese zwei Diastereomere sind  $C_2$ -symmetrisch und würden im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum einen Signalsatz mit doppelt so vielen Signalen generieren. Folglich wird in dem *subcomponent self-assembly*-Ansatz mit dem racemischen Amin (*rac*)-**14**, Pyridin-2-carbaldehyd und Silber(I)ionen im Sinne sozialer chiraler Selbstsortierung ein heterochiraler zweikerniger Komplex gebildet, dessen Metallzentren unterschiedlich konfiguriert sind. Alle vier stereogenen Elemente sind unterschiedlich, sodass dieses Diastereomer  $C_i$ -symmetrisch und damit achiral ist.



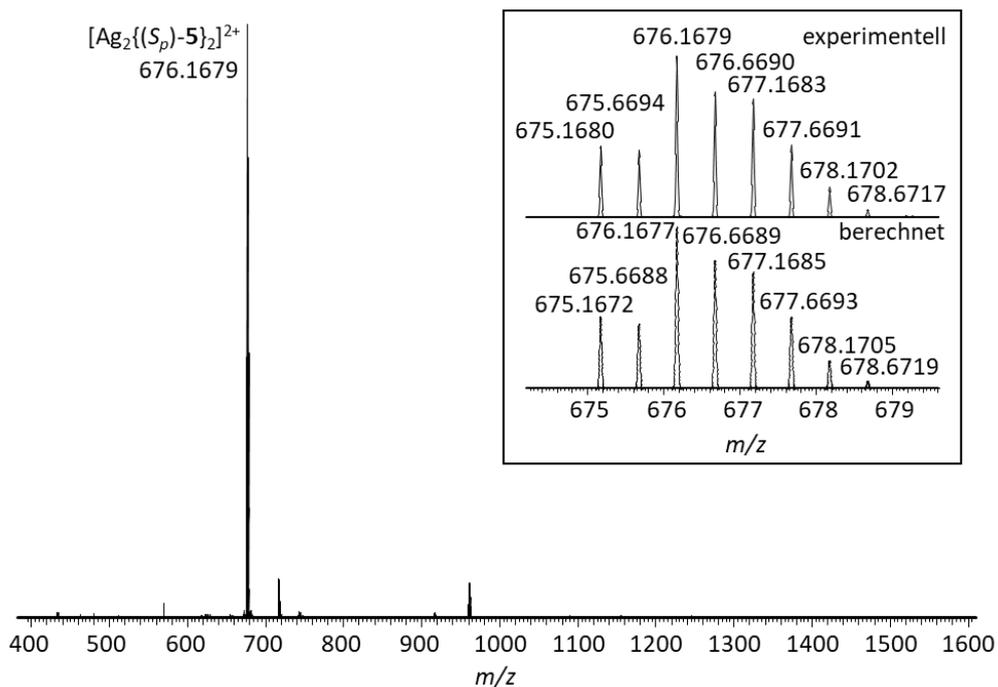
**Abbildung 69:** Mögliche von einer Mischung aus (*rac*)-**14**, Pyridin-2-carbaldehyd und AgOTf resultierende diastereomorphe, zweikernige  $[Ag_2\cdot 5]^{2+}$ -Aggregate (B97-3c optimierte Strukturen (Gasphase));<sup>[95]</sup>

Farbschema: grau – Kohlenstoff, weiß – Wasserstoff, blau – Stickstoff; rot – Silber;

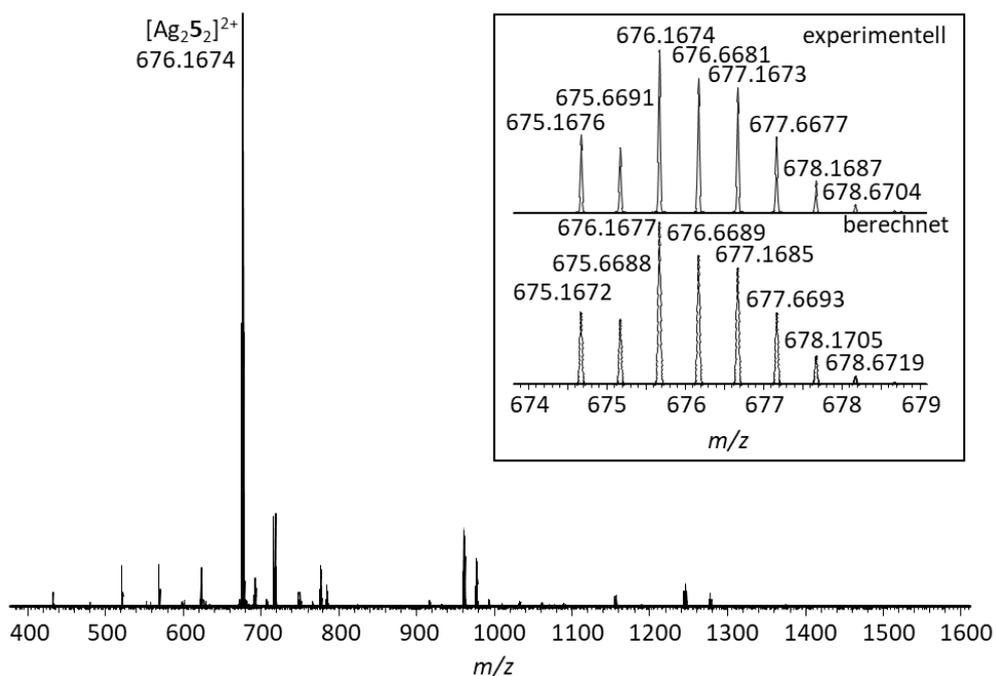
Gegenionen wurden bei der Berechnung nicht berücksichtigt).

Um das anhand der  $^1\text{H}$  NMR-Spektren festgemachte, aber dennoch unerwartete Auftreten sozialer Selbstdiskriminierung unter diastereoselektiver Bildung des heterochiralen Komplexes  $(\Delta,\Lambda)-[\text{Ag}_2\{(\text{R}_p)\text{-}\mathbf{5}\}\{(\text{S}_p)\text{-}\mathbf{5}\}](\text{OTf})_2$  eindeutig zu bestätigen, wurden Kristallisationsexperimente gestartet. Doch auch hier wurde die Zersetzung des Komplexes in deuteriertem Acetonitril binnen weniger Tage beobachtet (Spektren siehe Kapitel 9.2.4). Um einen theoretischen Nachweis zu erhalten, wurde die Gibbs-Energie von  $(\Delta,\Lambda)-[\text{Ag}_2\{(\text{R}_p)\text{-}\mathbf{5}\}\{(\text{S}_p)\text{-}\mathbf{5}\}]^{2+}$  mit der Gibbs-Energie der stabilsten homochiralen Enantiomeren  $(\Delta,\Delta)-[\text{Ag}_2\{(\text{R}_p)\text{-}\mathbf{5}\}]^{2+}$  und  $(\Lambda,\Lambda)-[\text{Ag}_2\{(\text{S}_p)\text{-}\mathbf{5}\}]^{2+}$  verglichen. Sie unterscheiden sich relativ zueinander um 0.2 kcal/mol. Der  $C_2$ -symmetrische heterochirale Komplex ist das thermodynamisch günstigste Diastereomer.

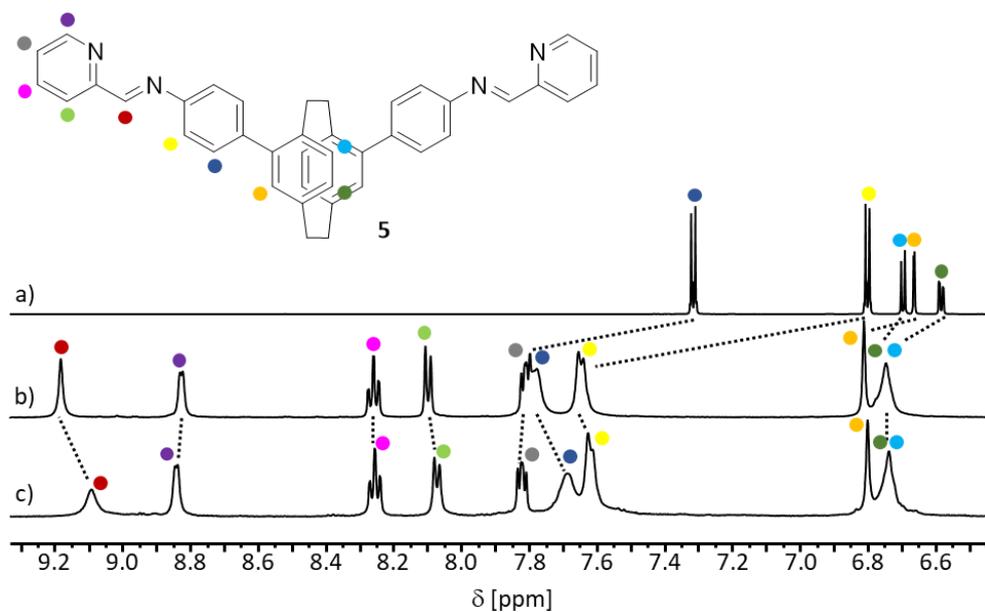
Im Zuge der Kristallisationsexperimente wurde festgestellt, dass die Silber(I)komplexe in deuteriertem Acetonitril nicht stabil sind. Dagegen erwies sich deuteriertes Nitromethan als besser geeignetes Lösungsmittel, in dem die Komplexe über mehrere Tage stabil sind (Spektren siehe Kapitel 9.2.4). Somit wurden die *subcomponent self-assembly*-Ansätze wie zuvor ausgehend von  $(\text{S}_p)\text{-}\mathbf{14}$  und  $(\text{rac})\text{-}\mathbf{14}$  in Acetonitril vorbereitet. Nach Ausfällen in Diethylether wurden die als zitronengelbe Feststoffe erhaltenen Komplexe hingegen in deuteriertem Nitromethan gelöst. In beiden Fällen konnte ESI(+)-massenspektrometrisch die Bildung der zweikernigen zweisträngigen Komplexe bestätigt werden (Abbildung 70 und Abbildung 71). Auch hier wurde wieder die bemerkenswerte Stabilität der Silber(I)komplexe unter ESI(+)-Bedingungen beobachtet. Wie erwartet zeigen die  $^1\text{H}$  NMR-Spektren des homochiralen Aggregats  $(\Lambda,\Lambda)-[\text{Ag}_2\{(\text{S}_p)\text{-}\mathbf{5}\}]_2(\text{OTf})_2$  und der Komplexlösung ausgehend von  $(\text{rac})\text{-}\mathbf{14}$  jeweils einen symmetrischen Signalsatz (Abbildung 72), sodass in beiden Experimenten diastereoselektiv eine Spezies mit definierten Stereochemie entstanden ist. Genauso wie bei den Komplexansätzen in deuteriertem Acetonitril, sind auch bei dem Vergleich der  $^1\text{H}$  NMR-Spektren in deuteriertem Nitromethan eine Verschiebung des Iminproton-Signals um 0.08 ppm und geringfügige Verschiebungen der anderen Signale im aromatischen Bereich zu erkennen.  $^1\text{H}$ -2D-DOSY NMR-spektroskopisch wurden gut übereinstimmende Werte für die hydrodynamischen Radien ermittelt: für  $(\Lambda,\Lambda)-[\text{Ag}_2\{(\text{S}_p)\text{-}\mathbf{5}\}]_2(\text{OTf})_2$   $R_{\text{H}} = 11.8 \text{ \AA}$  ( $D = 3.68 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ) (Abbildung 73) und für den racemischen Ansatz  $R_{\text{H}} = 12.3 \text{ \AA}$  ( $D = 3.54 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ) (Abbildung 74).



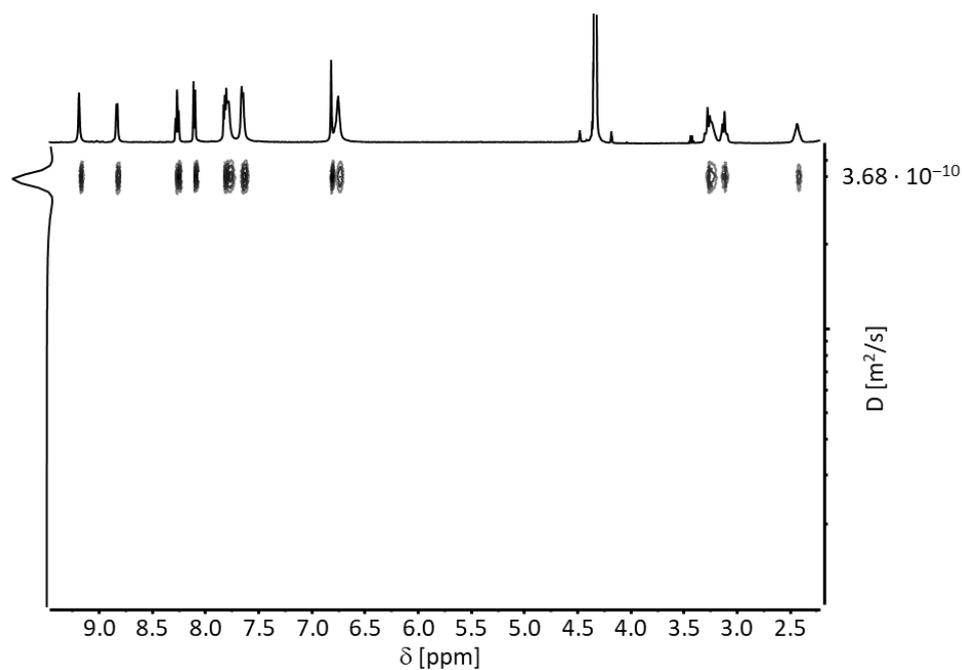
**Abbildung 70:** ESI(+)-Massenspektrum einer 1/2/1 Mischung aus ( $S_p$ )-5, Pyridin-2-carbaldehyd und AgOTf in deuteriertem Nitromethan.



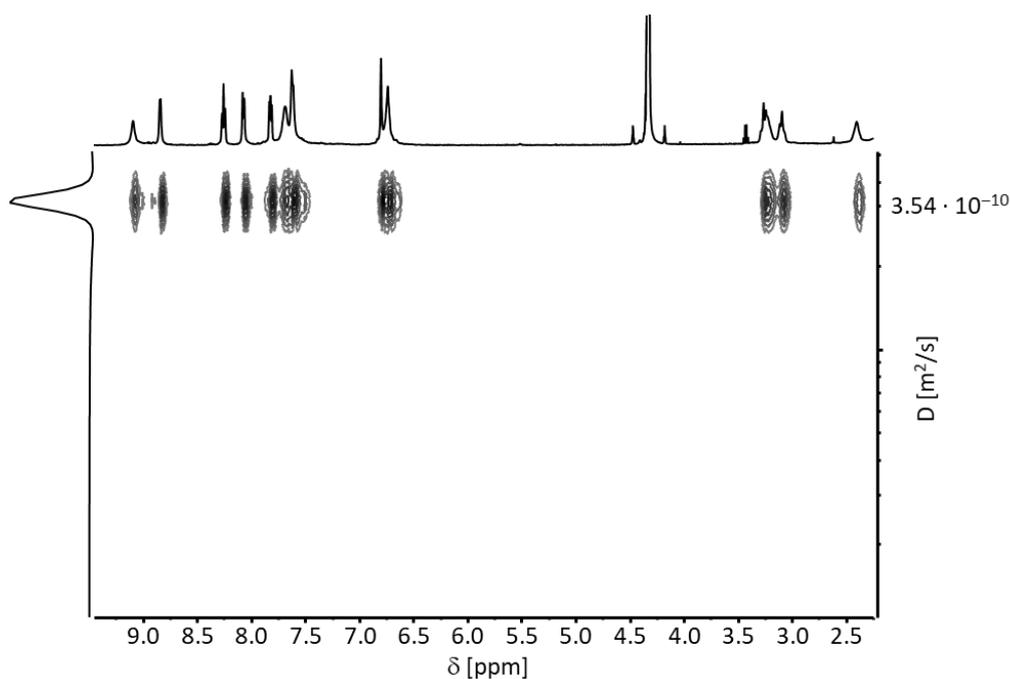
**Abbildung 71:** ESI(+)-Massenspektrum einer 1/2/1 Mischung aus (*rac*)-5, Pyridin-2-carbaldehyd und AgOTf in deuteriertem Nitromethan.



**Abbildung 72:** Ausschnitt des aromatischen Bereichs der  $^1\text{H}$  NMR-Spektren (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , 298 K) von a) **14**, b)  $(\Delta,\Delta)$ - $[\text{Ag}_2\{(\text{S}_\text{P})\text{-5}\}_2](\text{OTf})_2$  und c)  $(\Delta,\Delta)$ - $[\text{Ag}_2\{(\text{R}_\text{P})\text{-5}\}\{(\text{S}_\text{P})\text{-5}\}](\text{OTf})_2$ .



**Abbildung 73:**  $^1\text{H}$ -2D-DOSY NMR-Spektrum (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , 298 K) von  $(\Delta,\Delta)$ - $[\text{Ag}_2\{(\text{S}_\text{P})\text{-5}\}_2](\text{OTf})_2$ .



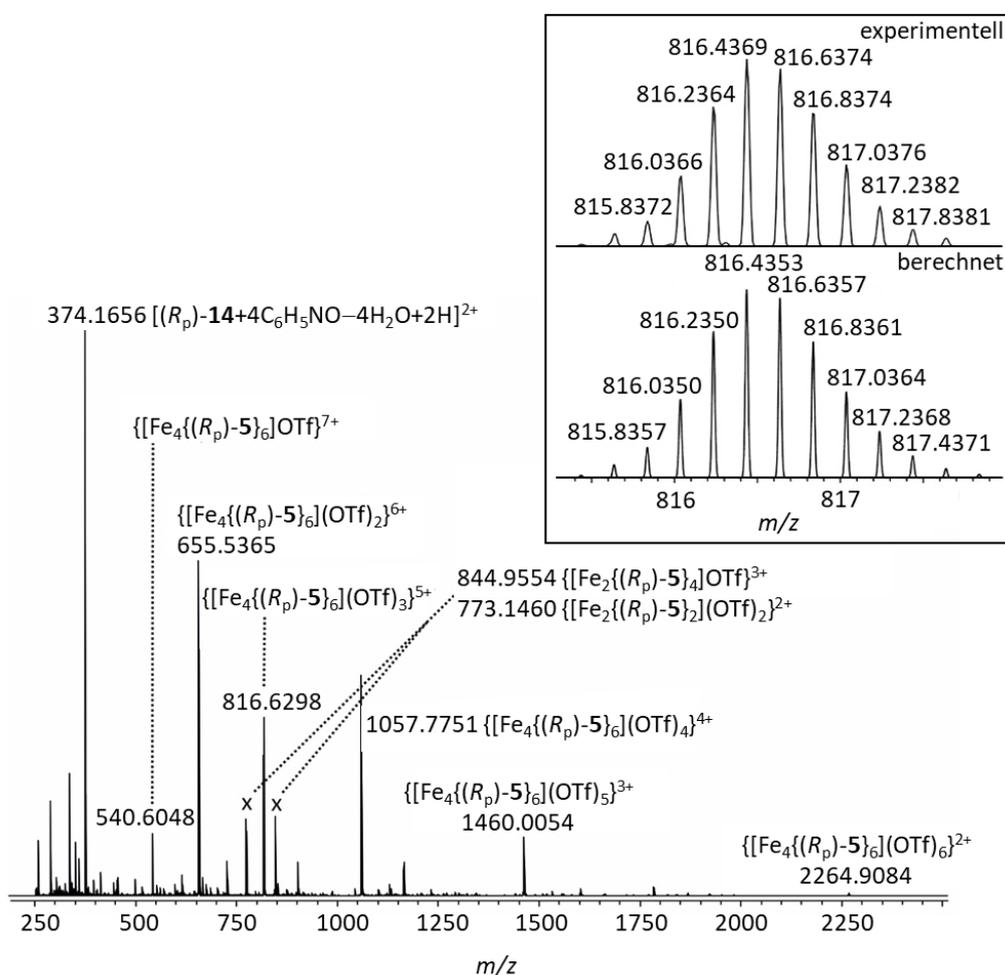
**Abbildung 74:**  $^1\text{H}$ -2D-DOSY NMR-Spektrum (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , 298 K) von  $(\Delta,\Delta)$ - $[\text{Ag}_2\{(\text{R}_p)\text{-5}\}\{(\text{S}_p)\text{-5}\}](\text{OTf})_2$ .

Leider konnten auch von den in deuteriertem Nitromethan gelösten Komplexen keine geeigneten Einkristalle zur Röntgenkristallstrukturanalyse gezüchtet werden. Die NMR-spektroskopischen Ergebnisse in deuteriertem Nitromethan bekräftigen aber die zuvor aus den Experimenten in Acetonitril gewonnen Erkenntnisse. Ausgehend von dem enantiomerenreinen Ligandvorläufer **14** werden hoch diastereoselektiv homochirale  $D_2$ -symmetrische Helikate mit identisch konfigurierten Metallzentren erhalten:  $(\Delta,\Delta)$ - $[\text{Ag}_2\{(\text{R}_p)\text{-5}\}_2](\text{OTf})_2$  und  $(\Lambda,\Lambda)$ - $[\text{Ag}_2\{(\text{S}_p)\text{-5}\}_2](\text{OTf})_2$ . Ausgehend von (*rac*)-**14** wird ein heterochirales  $C_2$ -symmetrisches Aggregat mit unterschiedlich konfigurierten Metallzentren erhalten:  $(\Delta,\Lambda)$ - $[\text{Ag}_2\{(\text{R}_p)\text{-5}\}\{(\text{S}_p)\text{-5}\}](\text{OTf})_2$ .

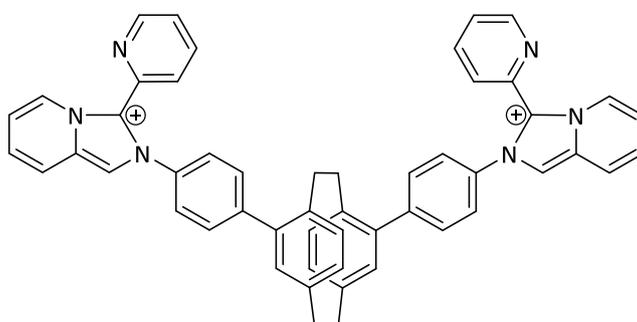
#### 4.4.2 Cyclische Helikate aus Ligand 5

Nach dem unerwarteten Verhalten der Silber(I)komplex wurde dann untersucht, ob bei der Komplexbildung von **5** und Eisen(II)ionen ebenfalls überraschende Strukturen erhalten werden. Geplant war ursprünglich die Darstellung zweikerniger dreisträngiger Helikate aus **5** und Eisen(II)ionen. Eine solche Struktur war jedoch aufgrund zu großer sterischer Überfrachtung mit Ligand **2** und Gallium(III)ionen nicht zugänglich, sodass stattdessen ein zweikerniges zweisträngiges Helikat mit tetraedrisch koordinierten Gallium(III)zentren resultierte. Eisen(II)ionen tolerieren aber nur eine oktaedrische Koordination. Um sich Klarheit über das Verhalten zu verschaffen, wurden nach dem bekannten Prozedere eines *subcomponent self-assembly*-Ansatzes zu einer Acetonitrillösung aus drei Äquivalenten (*R<sub>p</sub>*)-**14** sechs Äquivalente Pyridin-2-carbaldehyd gegeben, mit einer Lösung aus zwei Äquivalenten Eisen(II)triflat Hexahydrat in Acetonitril gemischt und bei 70 °C für 18 Stunden gerührt. Nach Ausfällen in Diethylether wurde der als violette Feststoff erhaltene Komplex in deuteriertem Acetonitril gelöst. Die ESI(+)-Massenspektrometrie mit sehr sanfter Ionisierung lieferte eindeutige Hinweise auf die Bildung eines vierkernigen  $[\text{Fe}_4\{(\text{R}_p)\text{-5}\}_6](\text{OTf})_8$ -Aggregats (Abbildung 75). Der Basispeak kann einem Dikation zugeordnet werden, dessen mögliche Struktur in Abbildung 76 gezeigt ist. Es ist nicht endgültig zu klären, ob dieses Ion während dem ESI-Prozess gebildet wird oder bereits in Spuren in der Komplexmischung enthalten ist. Es ist jedoch klar, dass ein solches Dikation eine sehr hohe ESI-Empfindlichkeit haben sollte, und daher bereits in sehr geringer Konzentration zu einem sehr intensiven Signal führen sollte. Nach Tandem-Massenspektrometrie konnten die mit x markierten Signale Gasphasenfragmenten des vergleichsweise labilen  $\{[\text{Fe}_4\{(\text{R}_p)\text{-5}\}_6](\text{OTf})_3\}^{5+}$ -Kations zugeordnet werden. Das <sup>1</sup>H NMR-Spektrum zeigt recht definierte Signale, was einerseits für eine diastereoselektive Selbstorganisation bezüglich der Metallkonfiguration spricht, andererseits ist aber auch zu erkennen, dass es eigentlich zu viele Signale für die erwartete zweikernige Struktur enthält (Abbildung 81b). So können z.B. drei Singulets mit gleichem Integralverhältnis für die Iminprotonen identifiziert werden. Dies deutet entweder auf das Vorhandensein dreier verschiedener Diastereomere mit hoher Symmetrie oder zweier mit unterschiedlicher Symmetrie oder aber auf ein einzelnes Aggregat mit gänzlich anderer Struktur hin, in dem sich drei verschiedene Iminprotonen in unterschiedlicher magnetischer und damit wahrscheinlich auch chemischer Umgebung befinden. Mittels des <sup>1</sup>H-2D-DOSY NMR-Spektrums konnte bestätigt werden, dass alle Signale einem Aggregat oder mehrere Aggregate ähnlicher Größe zugeordnet werden können (Abbildung 77). Der ermittelte hydrodynamische Radius von  $R_H = 13.7 \text{ \AA}$  ( $D = 4.94 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ) ist allerdings deutlich größer als für ein zweikerniges dreisträngiges Helikat erwartet. Dieses Komplexierungsexperiment wurde mit dem (*S<sub>p</sub>*)-**14** Enantiomer wiederholt und

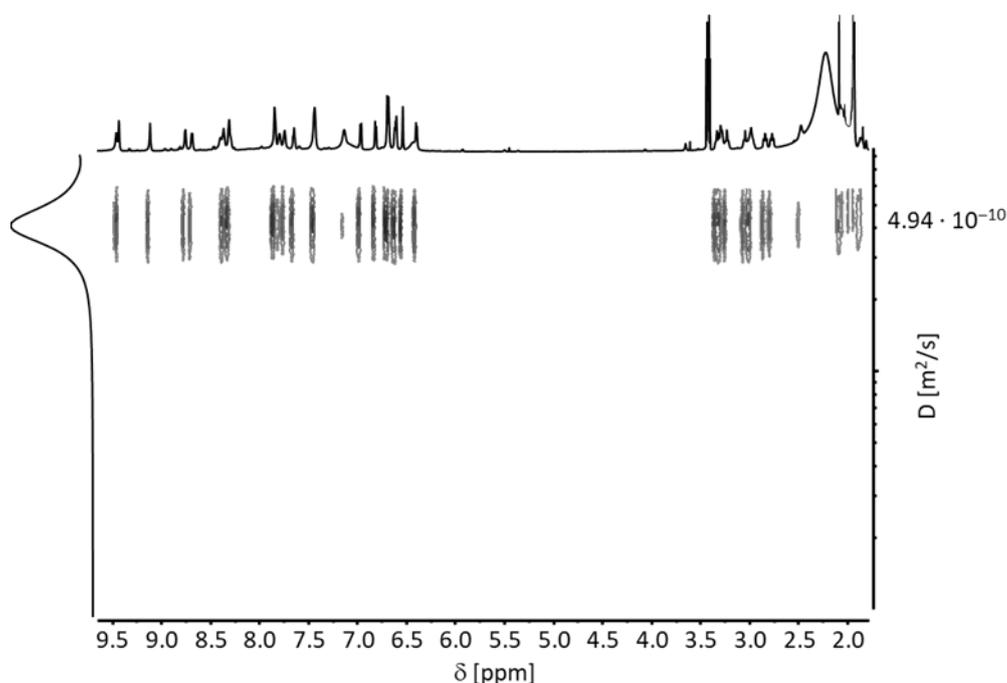
alle Ergebnisse bestätigt. Die enantiomorphen homochiralen Komplexe  $[\text{Fe}_4\{(R_p)\text{-5}\}_6](\text{OTf})_8$  und  $[\text{Fe}_4\{(S_p)\text{-5}\}_6](\text{OTf})_8$  wurden zudem CD-spektroskopisch charakterisiert (Abbildung 78). Die Spektren zeigen einen nahezu spiegelbildlichen Verlauf, was noch einmal deutlich für Diastereoselektivität spricht.



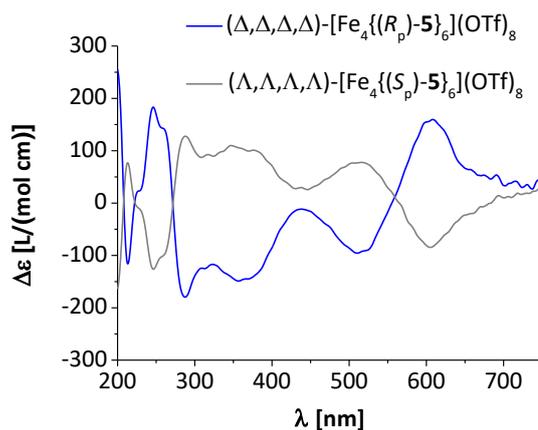
**Abbildung 75:** ESI(+)-Massenspektrum einer 3/6/2 Mischung aus  $(R_p)\text{-14}$ , Pyridin-2-carbaldehyd und  $\text{Fe}(\text{OTf})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in deuteriertem Acetonitril.



**Abbildung 76:** Mögliche Struktur eines Dikations mit  $m/z$  374.1656  $[(R_p)\text{-14}+4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}-4\text{H}_2\text{O}+2\text{H}]^{2+}$ .



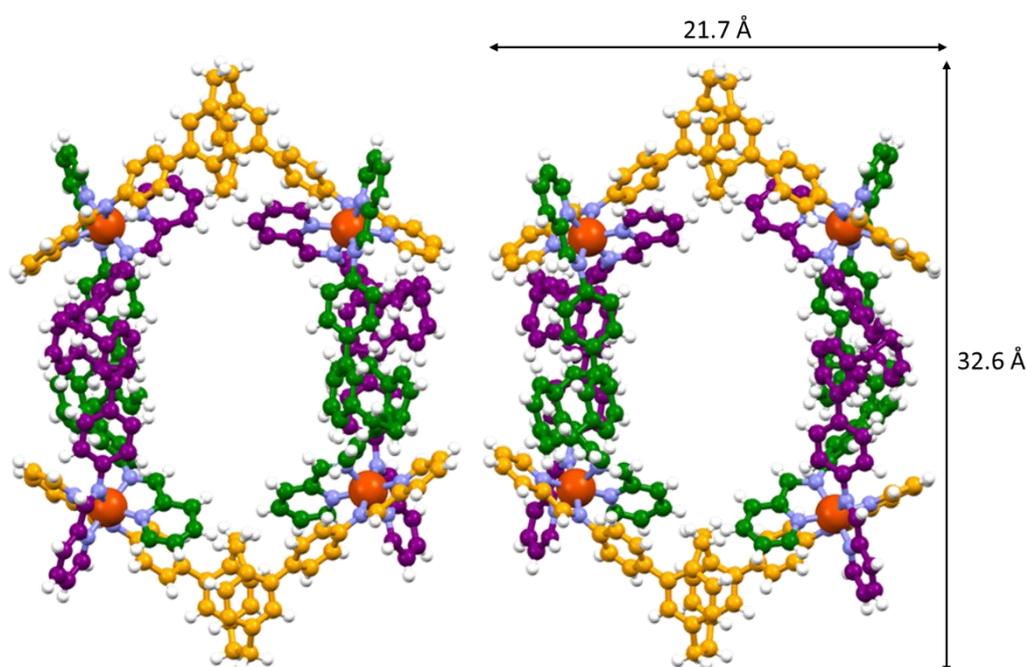
**Abbildung 77:**  $^1\text{H}$ -2D-DOSY NMR-Spektrum (700 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von  $(\Delta,\Delta,\Delta,\Delta)\text{-[Fe}_4\{(\text{R}_p)\text{-5}\}_6\text{](OTf)}_8$ .



**Abbildung 78:** Experimentelle CD-Spektren von  $(\Delta,\Delta,\Delta,\Delta)\text{-Fe}_4\{(\text{R}_p)\text{-5}\}_6\text{(OTf)}_8$  und  $(\Lambda,\Lambda,\Lambda,\Lambda)\text{-Fe}_4\{(\text{S}_p)\text{-5}\}_6\text{(OTf)}_8$  ( $c = 2.14 \text{ mm}$  in Acetonitril).

Erfreulicherweise konnten von beiden Komplexen – dem aus  $(\text{R}_p)\text{-14}$ , Pyridin-2-carbaldehyd und Eisen(II)triflat Hexahydrat und dem aus dem entsprechenden Enantiomer  $(\text{S}_p)\text{-14}$  erhaltenen Komplex – durch langsame Diffusion von *tert*-Butylmethylether in Acetonitrillösungen Einkristalle gezüchtet werden, die mittels Röntgenkristallstrukturanalyse untersucht werden konnten. Diese Analysen bestätigte die Bildung von homochiralen vierkernigen Komplexen:  $(\Delta,\Delta,\Delta,\Delta)\text{-Fe}_4\{(\text{R}_p)\text{-5}\}_6\text{(OTf)}_8$  (Abbildung 79 links) und  $(\Lambda,\Lambda,\Lambda,\Lambda)\text{-Fe}_4\{(\text{S}_p)\text{-5}\}_6\text{(OTf)}_8$  (Abbildung 79 rechts). Die beiden isostrukturellen Eisen(II)komplexe kristallisieren in der orthorhombischen chiralen Raumgruppe  $\text{P}2_12_12_1$  und sind isomorph. In der asymmetrischen Einheit befinden sich jeweils sechs kristallographisch unterschiedliche Liganden **5** und die vier Metallzentren sind jeweils von drei Liganden oktaedrisch koordiniert und meridional konfiguriert. Sie werden abwechselnd von

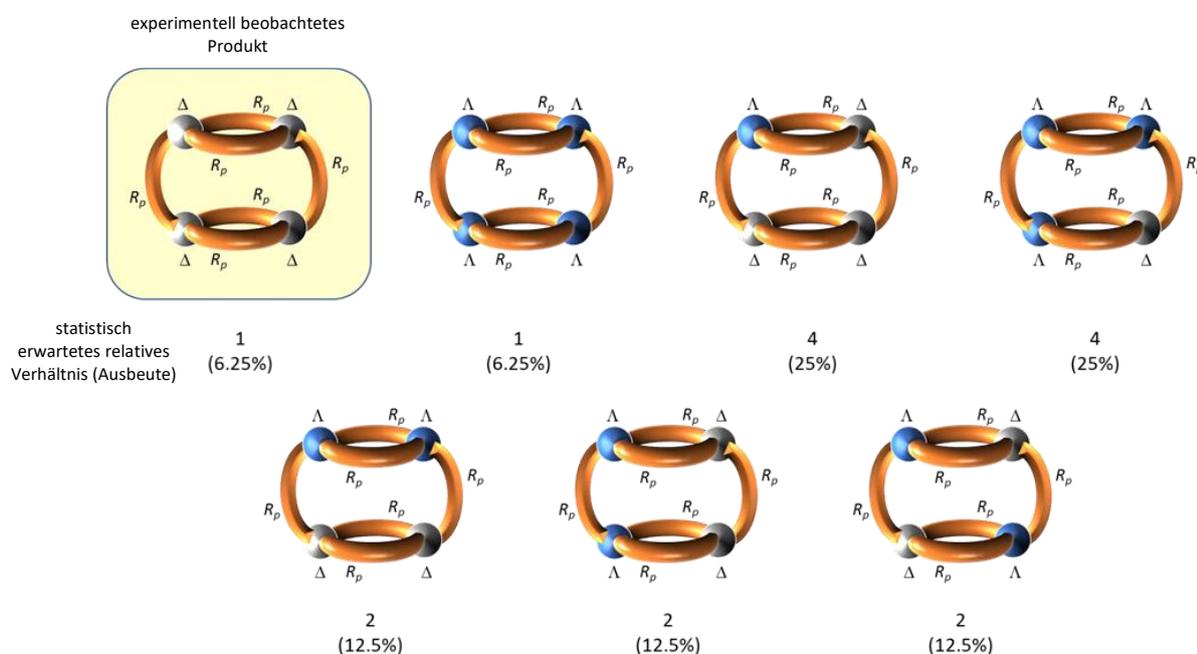
einem oder zwei Liganden verbrückt, sodass jeweils ein homochirales, vierkerniges cyclisches Helikat mit zehn stereogenen Elementen vorliegt. Die nach Strukturverfeinerung erhaltene Flackparameter von  $-0.045(5)$  sowie  $-0.061(5)$  bestätigen jeweils die absolute Konfiguration aller sechs Liganden und die identische Konfiguration der vier Eisen(II)zentren in einem homochiralen Komplexenantiomer. In Abbildung 79 sind die Kristallstrukturen gezeigt. Die drei prinzipiell unterschiedlichen Liganden eines cyclischen Helikats sind in unterschiedlichen Farben (grün, lila und gelb) dargestellt, wobei die jeweils zueinander homotopen Liganden in der gleichen Farbe gezeigt sind.



**Abbildung 79:** Kristallstruktur von  $(\Delta,\Delta,\Delta,\Delta)\text{-Fe}_4\{(R_p)\text{-5}\}_6(\text{OTf})_8$  (links) und  $(\Lambda,\Lambda,\Lambda,\Lambda)\text{-Fe}_4\{(S_p)\text{-5}\}_6(\text{OTf})_8$  (rechts) (jeweils erhalten durch Dampfdiffusion von *tert*-Butylmethylether in eine Lösung aus  $(R_p)\text{-14}$  bzw.  $(S_p)\text{-14}$ , Pyridin-2-carbaldehyd und  $\text{Fe}(\text{OTf})_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in Acetonitril); Farbschema: grün, lila bzw. gelb – Kohlenstoff, weiß – Wasserstoff, blau – Stickstoff, orange – Eisen; Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Die höchst diastereoselektive Bildung eines homochiralen, vierkernigen cyclischen Helikats, bei dem die Metallzentren abwechselnd von einem oder zwei Liganden verbrückt werden, war eine große Überraschung und wurde tatsächlich in dieser Form noch nie in der Literatur beschrieben. Wie schon bei den Gallium(III)helikaten aus Ligand **2** beobachtet, ist auch hier eine zweikernige dreisträngige Struktur mit facial konfigurierten Metallzentren sterisch offensichtlich zu überfrachtet. Während Gallium(III)ionen auch eine tetraedrische Koordinationssphäre tolerieren, sodass mit **2** zweikernige zweisträngige Helikate resultierten, akzeptieren Eisen(II)ionen ausschließlich eine strenge oktaedrische Koordinationsumgebung. Die starre V-förmige Struktur von **5**, die geforderte oktaedrischen Koordination der Metallzentren, die Tendenz die *maximum*-

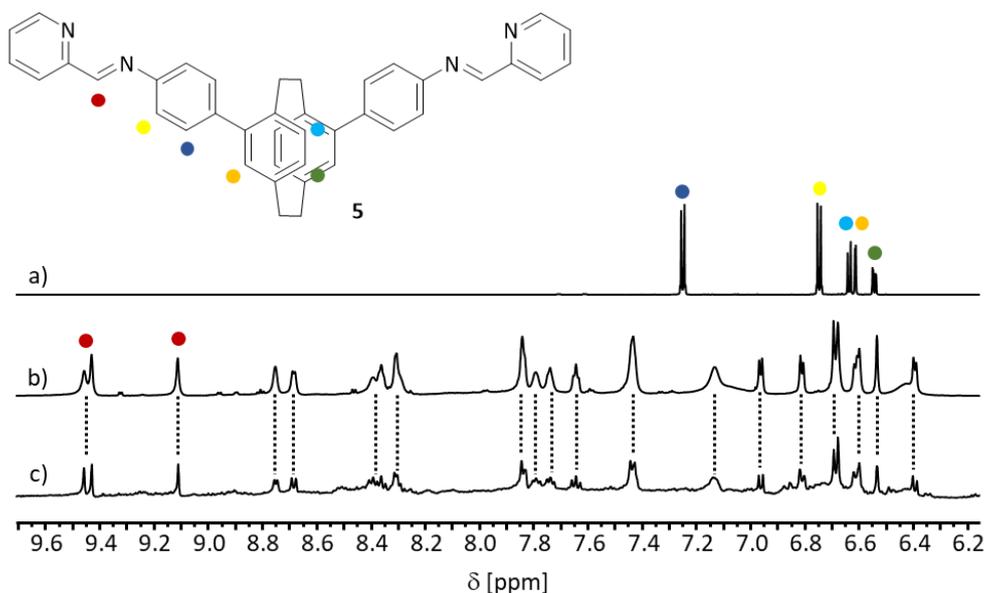
*occupancy*-Regel zu erfüllen und die Vermeidung zu großer sterischer Spannung führen so zu der Bildung des kleinstmöglichen cyclischen Helikats und dies höchst diastereoselektiv zu lediglich einem der sieben möglichen Diastereomere (Abbildung 80). Die gezielte Synthese cyclischer Helikate mit definierter Aggregatzusammensetzung und Stereoselektivität ist generell viel anspruchsvoller als die von linearen Helikaten.<sup>[97]</sup> Deshalb ist dieses metallocupramolekulare Strukturmotiv seit der Vorstellung des ersten cyclischen Helikats im Jahr 1996 von *Lehn* in der Literatur eher selten vertreten.<sup>[98]</sup> Es gibt einige Möglichkeiten die Selbstorganisation hin zu einer cyclischen Struktur zu dirigieren: Anionentemplateffekt,<sup>[97c,98,99]</sup> Metallradiuskontrolle,<sup>[100]</sup> Aufbau zusätzlicher Ligand-Ligand-Wechselwirkungen<sup>[101]</sup> oder Einbau sperriger Gruppen, sodass die Bildung linearer Helikate sterisch verhindert wird.<sup>[102]</sup> Darunter ist das alternierende Motiv von ein und zwei verbrückenden Chelatliganden nur von einem cyclischen Helikat von *Ward* aus achiralen Liganden bekannt.<sup>[97c]</sup> Zudem sind bisher tatsächlich nur zwei Beispiele literaturbekannt, in denen enantiomerenrein eingesetzte ditope chelatisierende Liganden in Kombination mit Metallkationen diastereoselektiv enantiomerenreine cyclische Helikate formten.<sup>[101c,102a]</sup> In diesen beiden Fällen befanden sich die stereogenen Einheiten in der äußeren Peripherie der Liganden. Im Vergleich dazu, trägt bei **5** das Ligandenrückgrat die Stereoinformation. Die erfolgreiche diastereoselektive Bildung der cyclischen  $(\Delta, \Delta, \Delta, \Delta)$ - $[\text{Fe}_4\{(R_p)\text{-5}\}_6](\text{OTf})_8$ - und  $(\Lambda, \Lambda, \Lambda, \Lambda)$ - $[\text{Fe}_4\{(S_p)\text{-5}\}_6](\text{OTf})_8$ -Helikate ausgehend von  $(R_p)\text{-14}$  bzw.  $(S_p)\text{-14}$  ist daher außergewöhnlich.



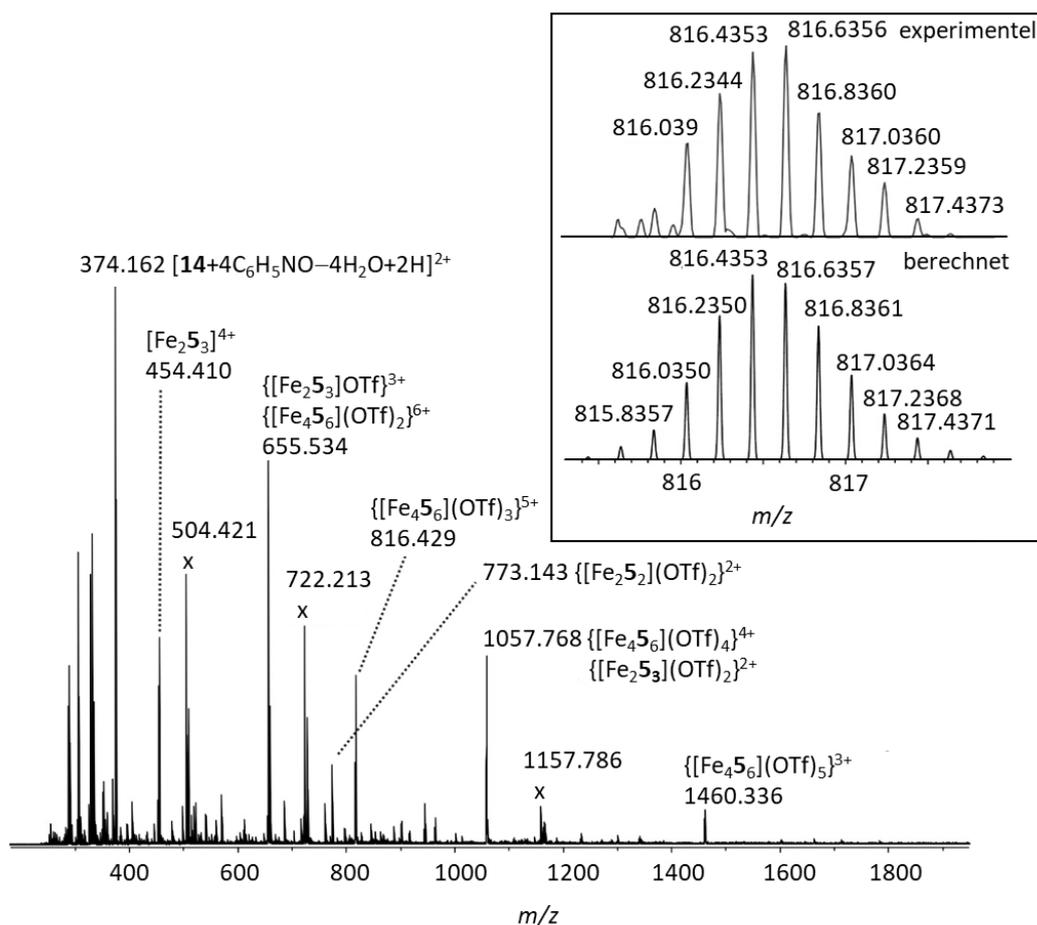
**Abbildung 80:** Schematische Darstellung der möglichen von einer Mischung aus  $(R_p)\text{-14}$ , Pyridin-2-carbaldehyd und  $\text{Fe}(\text{OTf})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  resultierenden, diastereomorphen, vierkernigen cyclischen  $[\text{Fe}_4\{(R_p)\text{-5}\}_6]^{8+}$ -Helikate.

Ermuntert durch diesen Erfolg, wurde dann auch das chirale Selbstsortierungsverhalten des racemischen Liganden untersucht, was tatsächlich bei cyclischen Helikaten bisher noch nie in der

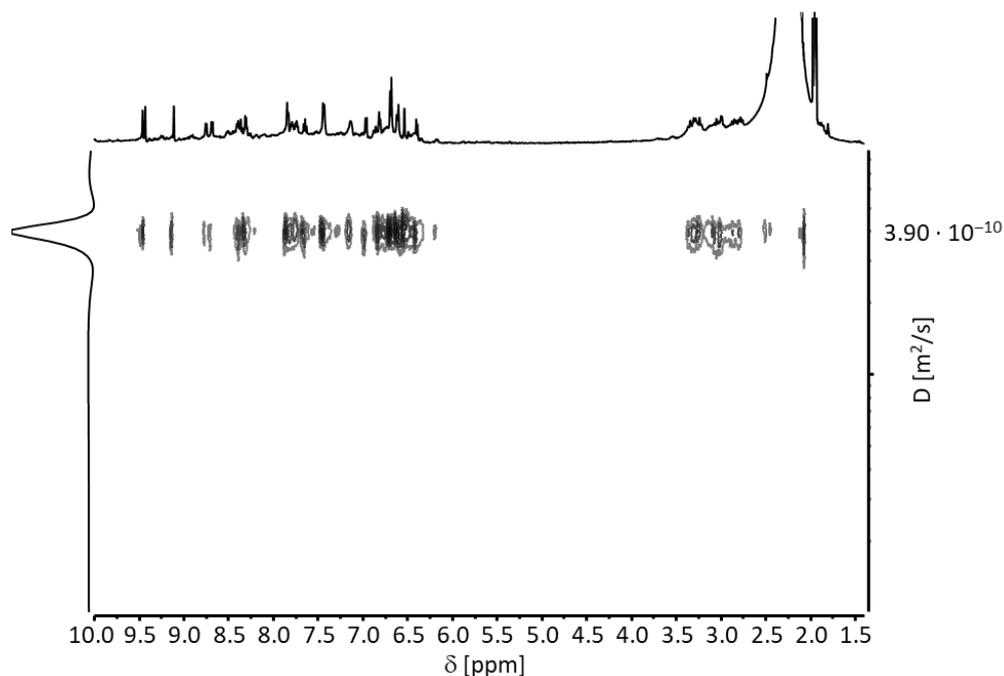
Literatur diskutiert wurde. Dazu wurden wie bekannt zu einer Acetonitrillösung aus drei Äquivalenten (*rac*)-**14** sechs Äquivalente Pyridin-2-carbaldehyd gegeben, mit einer Lösung aus zwei Äquivalenten Eisen(II)triflat Hexahydrat in Acetonitril gemischt und bei 70 °C für 18 Stunden gerührt. Nach Ausfällen in Diethylether wurde der als violette Feststoff erhaltene Komplex in deuteriertem Acetonitril gelöst. Mittels ESI(+)-Massenspektrometrie mit sehr sanfter Ionisierung wurde auch die Bildung eines vierkernigen  $[\text{Fe}_4\mathbf{5}_6](\text{OTf})_8$ -Aggregats bestätigt, jedoch wurden hier zudem in geringem Anteil auch zweikernige Eisen(II)komplexen von Ligand **5** detektiert (Abbildung 82). Die mit x markierten Signalen werden anderen zweikernigen Eisen(II)spezies mit Triflatgegenionen zugeordnet. Die  $^1\text{H}$  NMR-spektroskopische Analyse zeigt, dass das Spektrum der racemischen Komplexlösung und das des enantiomerenreinen cyclischen Helikats eindeutig die gleiche Hauptspezies enthalten (Abbildung 81). Im Falle des racemischen Liganden sind zusätzlich aber ein paar wenige Nebenprodukte (ca. 10 %) auszumachen. Dies bedeutet, dass eine racemische Mischung der homochiralen Stereoisomere  $(\Delta,\Delta,\Delta,\Delta)-[\text{Fe}_4\{(R_p)\text{-}\mathbf{5}\}_6](\text{OTf})_8$  und  $(\Lambda,\Lambda,\Lambda,\Lambda)-[\text{Fe}_4\{(S_p)\text{-}\mathbf{5}\}_6](\text{OTf})_8$  zu ca. 90 % gebildet wurde.  $^1\text{H}$ -2D-DOSY NMR-spektroskopisch konnte ebenfalls gezeigt werden, dass alle Hauptsignale einem Aggregat mit ähnlicher Größe, wie für die enantiomerenreine Komplexlösung kalkuliert, zugehörig sind. Der erhaltene hydrodynamische Radius beträgt  $R_H = 14.4 \text{ \AA}$  ( $D = 3.90 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ) (Abbildung 83). Aus dem  $^1\text{H}$ -2D-DOSY NMR-Spektrum ist leider nicht erkennbar, ob es sich bei den wenigen Nebenprodukten um die massenspektrometrisch detektierten zweikernigen Komplexe handelt.



**Abbildung 81:** Ausschnitt des aromatischen Bereichs der  $^1\text{H}$  NMR-Spektren (700 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von a) **14**, b)  $(\Delta,\Delta,\Delta,\Delta)-[\text{Fe}_4\{(R_p)\text{-}\mathbf{5}\}_6](\text{OTf})_8$  und c) des Racemats von  $(\Delta,\Delta,\Delta,\Delta)-\text{Fe}_4\{(R_p)\text{-}\mathbf{5}\}_6](\text{OTf})_8$  und  $(\Lambda,\Lambda,\Lambda,\Lambda)-\text{Fe}_4\{(S_p)\text{-}\mathbf{5}\}_6](\text{OTf})_8$ .



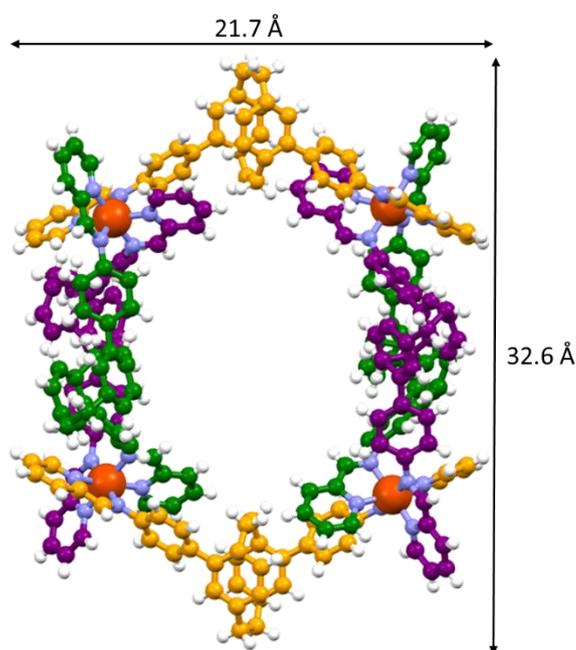
**Abbildung 82:** ESI(+)-Massenspektrum einer 3/6/2 Mischung aus (*rac*)-**14**, Pyridin-2-carbaldehyd und Fe(OTf)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O in deuteriertem Acetonitril.



**Abbildung 83:** <sup>1</sup>H-2D-DOSY NMR-Spektrum (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K) des Racemats von (Δ,Δ,Δ,Δ)-Fe<sub>4</sub>{(*R<sub>p</sub>*)-**5**}<sub>6</sub>(OTf)<sub>8</sub> und (Λ,Λ,Λ,Λ)-Fe<sub>4</sub>{(*S<sub>p</sub>*)-**5**}<sub>6</sub>(OTf)<sub>8</sub>.

Erfreulicherweise konnten für die Röntgenkristallstrukturanalyse verwendbare Einkristalle des Racemats von  $(\Delta,\Delta,\Delta,\Delta)$ - $[\text{Fe}_4\{(\text{R}_p)\text{-5}\}_6](\text{OTf})_8$  und  $(\Lambda,\Lambda,\Lambda,\Lambda)$ - $[\text{Fe}_4\{(\text{S}_p)\text{-5}\}_6](\text{OTf})_8$  durch langsame Diffusion von Diisopropylether in eine Lösung aus *rac*-**14**, Pyridin-2-carbaldehyd und Eisen(II)triflat Hexahydrat in Acetonitril erhalten werden. Die Komplexe kristallisieren als racemische Mischung in der tetragonalen zentrosymmetrischen Raumgruppe  $I4_1/acd$ . Die Kristallstruktur ist in Abbildung 84 gezeigt. Auch hier sind die drei unterschiedlichen Ligandenpositionen der cyclischen Helikate in unterschiedlichen Farben (grün, lila und gelb) dargestellt, wobei die jeweils zueinander homotopen Liganden in der gleichen Farbe gezeigt sind.

Von einer Verbindung mit zehn stereogenen Elemente kann es maximal 1024 Stereoisomere geben, d. h. maximal 512 racemische Diastereomere. Im Fall des cyclischen vierkernigen Helikats aus *rac*-**5** sind symmetriebedingt einige identisch, sodass es insgesamt 149 unterschiedliche Diastereomere (siehe Kapitel 9.2.5) gibt. In Anbetracht dieser großen denkbaren Vielfalt ist die beobachtete Stereoselektivität – 90 % Ausbeute eines einzelnen Diastereomers mit jeweils gleich konfigurierten Eisen(II)zentren und Liganden sehr bemerkenswert. Die Ausbeute ist 460fach höher als in einer statistischen Mischung aller Diastereomere. Bei letzterer würde die Ausbeute des erhaltenen Hauptprodukts nur bei 0.2 % liegen. Die Selbstorganisation von *rac*-**5** und Eisen(II)ionen fand also hoch selektiv im Sinne einer narzisstischen nicht integrativen<sup>[62c]</sup> chiralen Selbsterkennung statt.



**Abbildung 84:** Kristallstruktur von  $(\Lambda,\Lambda,\Lambda,\Lambda)\text{-Fe}_4\{(\text{S}_p)\text{-5}\}_6(\text{OTf})_8$  (erhalten durch Dampfdiffusion von *tert*-Butylmethylether in eine Lösung aus *rac*-**14**, Pyridin-2-Carbaldehyd und  $\text{Fe}(\text{OTf})_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in Acetonitril); Farbschema: grün, lila bzw. gelb – Kohlenstoff, weiß – Wasserstoff, blau – Stickstoff, orange – Eisen; Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Zum Abschluss der *subcomponent self-assembly*-Experimente zu Helikaten aus Bis(2-pyridylimin)ligand **5** konnten zwei sehr unerwartete und spektakuläre Ergebnisse festgehalten werden. So führte die Selbstorganisation des enantiomerenreinen Ligandenvorläufers **14** mit Silber(I)-Ionen wie erwartet diastereoselektiv zu zweikernigen zweisträngigen Helikaten mit gleich konfigurierten Metallzentren. Völlig unerwartet lieferte der racemische Vorläufer dann aber einen zweikernigen Komplex, in dem die beiden Metallzentren aber auch die beiden Liganden unterschiedlich konfiguriert sind, selektiv im Sinne sozialer chiraler Selbstsortierung zu heterochiralen Helikaten. Solch eine Struktur, die unter vollständiger sozialer chiraler Selbstsortierung gebildet wird, wurde tatsächlich bei der Verwendung von Liganden mit chelatisierendem Metallbindungsmotiv erst selten beobachtet.<sup>[71]</sup>

Der *subcomponent self-assembly*-Ansatz mit Eisen(II)-Ionen führte zur Bildung eines vierkernigen cyclischen Helikats und dies vollständig diastereoselektiv zu den enantiomerenreinen homochiralen Aggregaten  $(\Delta, \Delta, \Delta, \Delta)$ - $[\text{Fe}_4\{(R_p)\text{-5}\}_6](\text{OTf})_8$  und  $(\Lambda, \Lambda, \Lambda, \Lambda)$ - $[\text{Fe}_4\{(S_p)\text{-5}\}_6](\text{OTf})_8$ , ausgehend von  $(R_p)$ -**14** bzw.  $(S_p)$ -**14** und hochselektiv zu einer racemischen Mischung dieser beiden Enantiomere bei Einsatz von *rac*-**14**. Besonders das letzte Ergebnis der narzisstischen chiralen Selbstsortierung in einem Selbstorganisationsprozess mit 149 möglichen Diastereomeren ist bemerkenswert. Beide Beispiele zeigen eindrucksvoll, wie durch die Präorganisation eines Liganden – hier die enge Verknüpfung eines chiralen starren Rückgrates mit rigiden Phenylspacern und bidentaten 2-Pyridylimineinheiten – die Diastereoselektivität eines Selbstorganisationsprozesses zu komplexen Strukturen mit mehreren stereogenen Elementen dirigiert werden kann.

## 5 Resümee und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Selbstorganisationsverhalten von planar chiralen, dissymmetrischen ditopen Liganden auf der Basis 4,15-difunktionalisierter [2.2]Paracyclophane und verschiedenen Metallkationen zu metallosupramolekularen Aggregaten untersucht. Die Liganden wurden entsprechend des *Molecular-Library*- oder des *Symmetry-Interaction*-Ansatzes entworfen. Führt der Einsatz eines Liganden in enantiomerenreiner Form zu einem diskreten chiralen Komplex, so wurde in einem darauffolgenden Experiment der racemische Ligand eingesetzt, um den Selbstorganisationsprozess hinsichtlich des chiralen Selbstsortierungsverhaltens zu analysieren. Die Charakterisierung der neu synthetisierten 4,15-disubstituierten [2.2]Paracyclophanliganden sowie deren Vorläufer und deren metallosupramolekularen Aggregate erfolgte *via* Massenspektrometrie, Röntgenkristallstrukturanalyse, NMR-, CD- und UV-Vis-Spektroskopie.

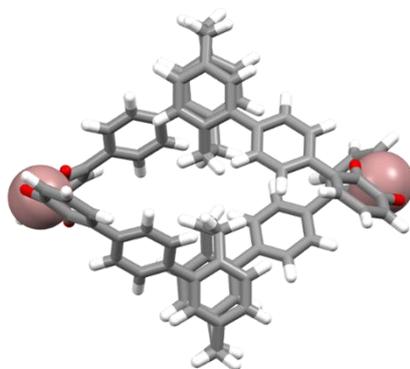
### Synthese der Liganden und deren Vorläufer

Es wurden zehn neue 4,15-disubstituierte [2.2]Paracyclophanderivate synthetisiert, deren Grundgerüst durchweg gleich aufgebaut war. An das [2.2]Paracyclophanrückgrat waren in pseudo-*meta* Positionen jeweils eine Phenyleinheit angebracht. In *para*-Position zum Rückgrat waren an den Phenylgruppen Substituenten bzw. die Metallbindungsmotive angebracht. Letztere wurden so ausgewählt und ausgerichtet, dass fünf ditope V-förmige Liganden mit mono- und bidentaten Metallbindungsstellen resultierten: der Bis(acetylaceton)ligand **1**, der Bis(catechol)ligand **2**, die zwei konstitutionsisomorphen Bis(pyridin)liganden **3** und **4** sowie der Bis(2-pyridylimin)ligand **5**. Leider konnte **5** nicht vollkommen sauber isoliert werden, sodass er später in *subcomponent self-assembly*-Experimenten aus seinem Diaminvorläufer **14** *in situ* hergestellt wurde. Sowohl die Liganden **1**, **2** und **3** als auch Ligandvorläufer **14** konnten direkt mittels HPLC an chiralen stationären Phasen in ihre Enantiomere getrennt werden. Die Synthese von **4** in enantiomerenreiner Form erfolgte über zwei Stufen aus einem enantiomerenreinen Vorläufer.

### Aggregate aus Sauerstoffdonorliganden

Mit den divergent nach außen gerichteten Acetylacetoneneinheiten war Bis(acetylaceton)ligand **1** theoretisch nach dem *Symmetry-Interaction*-Ansatz präorganisiert dafür, die Kanten eines neutralen, vierkernigen molekularen Tetraeders zu bilden. Praktisch ließ sich dies mit **1** und dreiwertigen Metallkationen jedoch nicht umsetzen. Vergeblich wurden verschiedenste Reaktionsbedingungen, Lösungsmittel und Metallsalze getestet. Warum es nicht gelang, definierte diskrete Aggregate zu erhalten, konnte letztlich nicht abschließend geklärt werden.

Aus Bis(catechol)ligand **2** und Gallium(III)ionen konnte ein zweifach negativ geladenes, zweikerniges zweisträngiges Helikat mit identisch konfigurierten Metallzentren dargestellt werden. Die Analyse der NMR-Spektren belegt, dass die Selbstorganisation hoch diastereoselektiv und im Sinne narzisstischer Selbsterkennung erfolgte. Auch wenn die Diastereoselektivität genauso wie die narzisstische chirale Selbstsortierung bei der Selbstorganisation eines Helikats ein Stück weit erwartet worden waren, war die Bildung eines zweisträngigen Gallium(III)helikats durchaus überraschend. Gallium(III)ionen bevorzugen üblicherweise eine oktaedrische Koordination durch drei bidentate Chelatligandeneinheiten und somit die Bildung dreisträngiger Helikate. Tatsächlich sind zweisträngige Gallium(III)helikate noch nicht in der Literatur beschrieben worden. Der Grund für dieses unerwartete Ergebnis ist wahrscheinlich die sterische Überfrachtung des Liganden, die die Bildung des dreisträngigen Komplexes verhindert. In einem zweisträngigen Helikat ist jedes Gallium(III)zentrum vermutlich tetraedrisch von zwei Catecholateinheiten koordiniert. Leider konnte die genaue Metallkonfiguration nicht eindeutig mittels röntgenkristallographischer Methoden aufgeklärt werden. Die Entwicklung einer erfolgreichen Kristallisationsmethode ist im Hinblick darauf, dass das zweikernige zweisträngige Gallium(III)helikat aus Ligand **2** ein vollkommen neues metallosupramolekulares Strukturmotiv darstellt, natürlich sehr wünschenswert. Im Rahmen der bisherigen Arbeiten wurde nur Dimethylsulfoxid als geeignetes Lösungsmittel des Helikats ausgemacht, woraus *via* Dampfdiffusion unpolare Antisolventien leider keine Einkristalle gezüchtet werden konnten. Da die UV-Cut-off-Wellenlänge<sup>[84]</sup> von Dimethylsulfoxid bei 265 nm und somit im Bereich der Komplexabsorption liegt, wurden keine aussagekräftigen CD-Spektren gemessen, sodass ein Vergleich von experimentellen mit berechneten CD-Spektren zur Konfigurationsbestimmung auch nicht möglich war. Auf der Basis einer GFN2-xTB/(GBSA(Dimethylsulfoxid))<sup>[77,85]</sup> Geometrieoptimierung wird  $(\Delta,\Delta)$ -[Ga<sub>2</sub>{(S<sub>p</sub>)-**2**}<sub>2</sub>-8H]<sup>2-</sup> das energetisch bevorzugte D<sub>2</sub>-symmetrische Diastereomer sein (Abbildung 85).

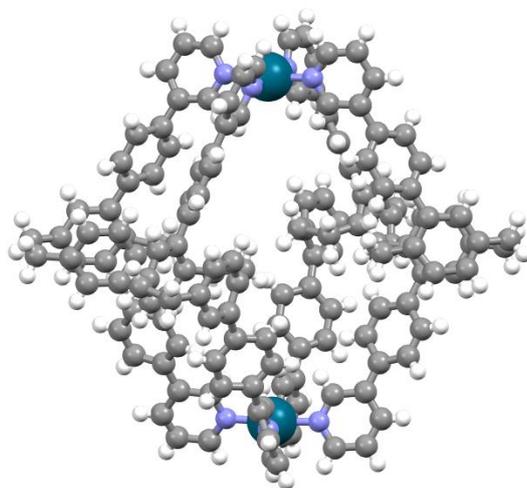


**Abbildung 85:** Mögliche Struktur des  $(\Delta,\Delta)$ -[Ga<sub>2</sub>{(S<sub>p</sub>)-**2**}<sub>2</sub>-8H]<sup>2-</sup>-Helikats (GFN2-xTB/(GBSA(DMSO))) optimierte Struktur;<sup>[77,85]</sup> Farbschema: grau – Kohlenstoff, weiß – Wasserstoff, rot – Sauerstoff; violett – Gallium; Gegenionen wurden bei der Berechnung nicht berücksichtigt).

Des Weiteren ist es sicherlich noch sehr interessant die Helikatbildung in Anwesenheit von Lithium- oder Kalium- anstelle von Natriumsalzen zu untersuchen. Da die Bildung des zweisträngigen Gallium(III)helikats aus **2** erst mit Einsatz von Natriummethanolat vollständig ablief, lässt dies auf einen nicht zu vernachlässigenden Gegenioneneffekt schließen.<sup>[75b,c,e]</sup>

### Aggregate aus Bis(pyridin)liganden

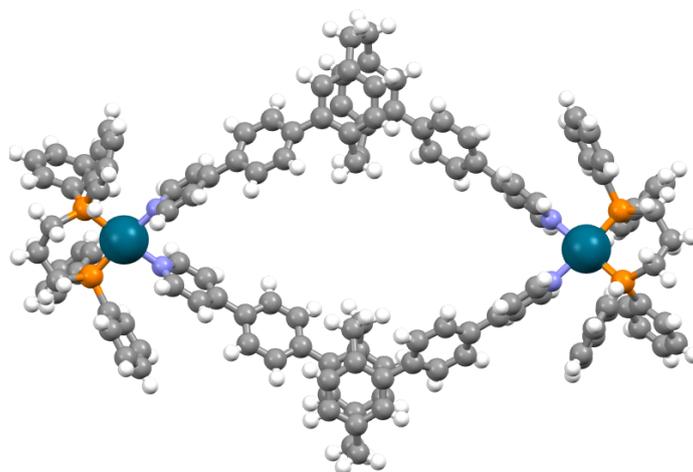
Wie nach dem *Molecular-Library*-Ansatz geplant, konnte mit Bis(pyridin)ligand **3** kombiniert mit *cis*-geschützten bivalenten Palladium(II)ionen positiv geladene, zweikernige molekulare Rauten hergestellt und charakterisiert werden. Aus dem Konstitutionsisomer **4** konnte mit tetravalenten Palladium(II)ionen positiv geladene, zweikerniger molekulare Käfige synthetisiert und röntgenkristallographisch charakterisiert werden (Abbildung 86).



**Abbildung 86:** Kristallstruktur von  $[\text{Pd}_2\{(\text{R}_p)\text{-4}\}](\text{BF}_4)_4$  (erhalten durch Dampfdiffusion von Diethylether in eine Lösung aus  $(\text{R}_p)\text{-4}$  und  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  in Acetonitril); Farbschema: grau – Kohlenstoff, weiß – Wasserstoff, blau – Stickstoff, petrol – Palladium; Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Während sich **3** und **4** nur minimal in ihrer Konstitution unterscheiden, so zeigten sie doch ein erstaunlich unterschiedliches chirales Selbstsortierungsverhalten. Während aus *(rac)*-**3** ein racemisches Gemisch homochiraler Rauten im Sinne einer vollständig selektiven narzisstischen Selbsterkennung gebildet wurde (Abbildung 87), fand bei der Bildung des molekularen Käfigs aus *(rac)*-**4** keine chirale Selbstsortierung, sondern eine nahezu statistische Bildung aller möglichen Diastereomere statt. Diese Ergebnisse sind deshalb so erstaunlich, weil sie im Gegensatz zu dem Verhalten anderer ähnlicher Liganden stehen, die vorher untersucht worden sind. Bislang war die Annahme, dass der Öffnungswinkel von starren V-förmigen Liganden einen sehr großen Einfluss auf das chirale Selbstsortierungsverhalten haben sollte. So wurde bei Liganden mit sehr großen Öffnungswinkeln wie er auch bei pseudo-*meta* difunktionalisierten [2.2]Paracyclophanen (108–132°) vorliegt häufig keine Selektivität oder eher eine soziale chirale Selbstsortierung der

Selbstorganisation von dinuklearen rautenförmigen Komplexen beobachtet.<sup>[66i,67f–g]</sup> Ligand **3** mit divergent nach außen gerichteten Pyridineinheiten aggregiert hoch selektiv aber unter narzisstischer Selbsterkennung. Umgekehrt war bei Ligand **4**, dessen Pyridineinheiten parallel zueinander angeordnet sind, die Bildung der zweikernigen käfigförmigen Aggregate unter narzisstischer chiraler Selbstsortierung erwartet worden, doch dieser Prozess läuft nahezu unselektiv ab. Worin die Gründe dafür liegen, ist noch unklar. Dagegen ist es jedoch klar, dass nicht nur ein einzelner Faktor wie der Öffnungswinkel, sondern auch andere Faktoren wie Solvatationseffekte eine ebenso wichtige Rolle spielen können.



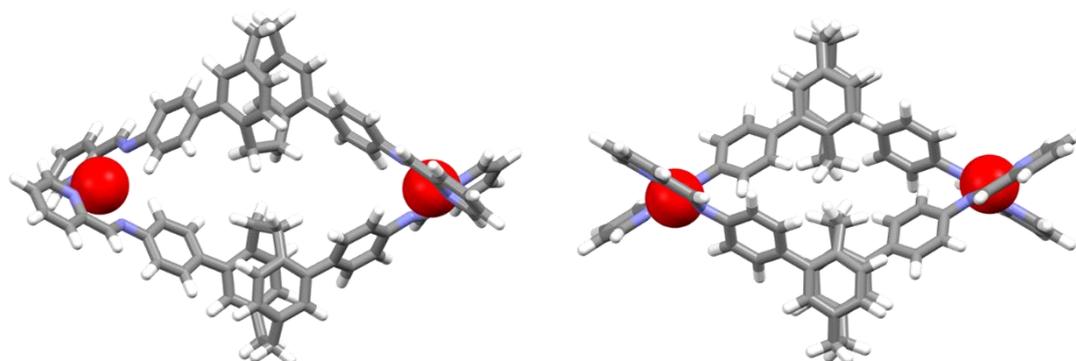
**Abbildung 87:** Kristallstruktur von  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{R}_p)\text{-3}\}_2](\text{OTf})_4$  (erhalten durch Dampfdiffusion von Cyclopentan in eine Lösung aus *(rac)*-**3** und  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2]$  in Tetrahydrofuran/Methanol, versetzt mit ein paar Tropfen Dichlormethan und Acetonitril); Farbschema: grau – Kohlenstoff, weiß – Wasserstoff, blau – Stickstoff, orange – Phosphor, petrol – Palladium; Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Ein positiv geladener, sechskerniger molekularer Würfel aus **3** und tetravalenten Palladium(II)ionen konnte nicht dargestellt werden. In der gewünschten würfelförmigen Struktur müsste **3** sehr gespannt vorliegen, was die Rigidität des Grundgerüsts offensichtlich nicht ermöglicht.

### **Helikate via subcomponent self-assembly**

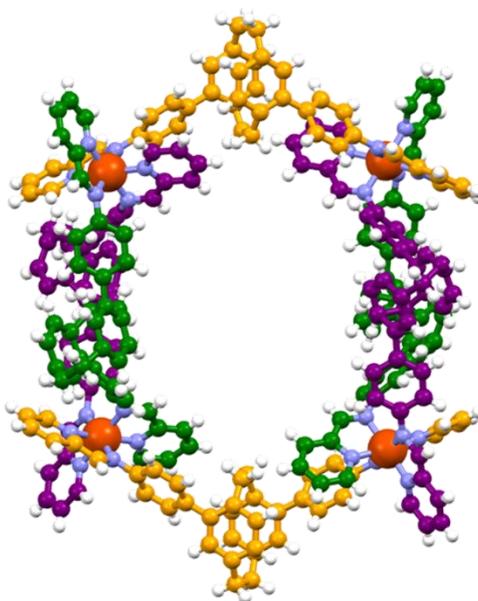
Komplexe des Bis(2-pyridylimin)liganden **5** wurden im Zuge eines *subcomponent self-assembly*-Ansatzes *in situ* aus seinem Diaminoräufürer **14**, Pyridin-2-carbaldehyd und geeigneten Metallsalzen gebildet. Im Fall von Silber(I)- und Eisen(II)ionen wurden hoch diastereoselektiv Helikate gebildet. Die Diastereoselektivität bezüglich der Metallkonfiguration und des chiralen Selbstsortierungsverhaltens bei der Bildung der zweikernigen zweisträngigen Silber(I)helikate aus **5** konnte NMR-spektroskopisch belegt werden. Dabei kam es bei der Verwendung von *(rac)*-**14** überraschenderweise zur Bildung eines heterochiralen zweikernigen Komplexes. Da zur Aufklärung der Konfiguration der Metallzentren sowohl des homo- als auch des heterochiralen

Helikats keine röntgenkristallographisch vermessbaren Einkristalle erhalten werden konnten, wurden theoretische Methoden herangezogen. Ein aussagekräftiger Vergleich von experimentellen und berechneten CD-Spektren der homochiralen Helikate gelang bisher leider auch noch nicht. Auf Basis von PW6B95-D4/def2-QZVP(COSMO-RS(Acetonitril))<sup>[51,95,96]</sup> und einer thermostatischen GFN-xTB<sup>[77]</sup> Korrektur berechneter Gibbs-Energien sind  $(\Delta,\Delta)$ -[Ag<sub>2</sub>{(R<sub>p</sub>)-**5**}<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> und  $(\Lambda,\Lambda)$ -[Ag<sub>2</sub>{(S<sub>p</sub>)-**5**}<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> die thermodynamisch bevorzugt gebildeten homochiralen D<sub>2</sub>-symmetrischen Helikate. Am thermodynamisch stabilsten ist das heterochirale C<sub>i</sub>-symmetrische  $(\Delta,\Lambda)$ -[Ag<sub>2</sub>{(R<sub>p</sub>)-**5**}{(S<sub>p</sub>)-**5**}]<sup>2+</sup>-Aggregat (Abbildung 88).



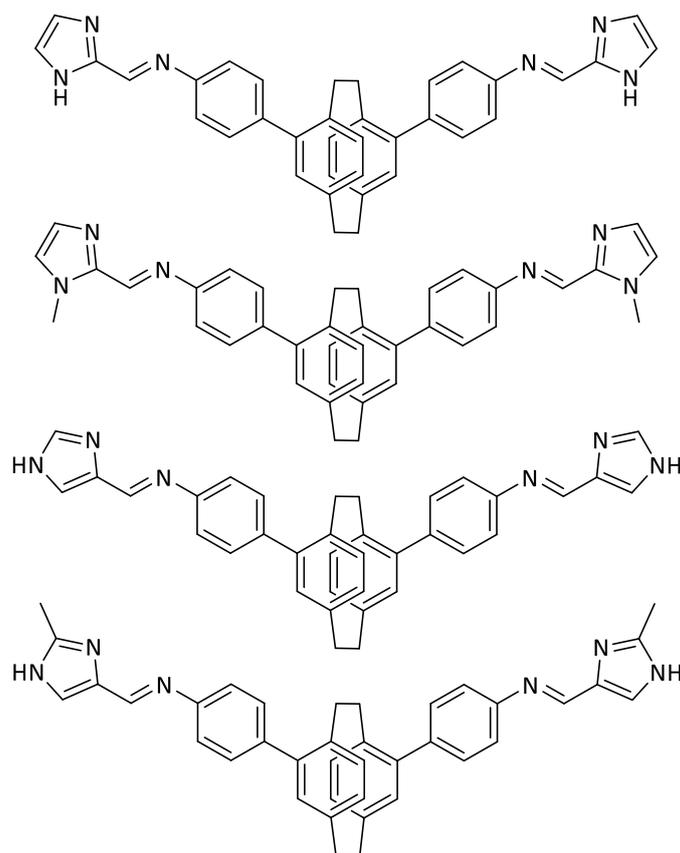
**Abbildung 88:** Mögliche Struktur des  $(\Delta,\Delta)$ -[Ag<sub>2</sub>{(R<sub>p</sub>)-**5**}<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>- (links) und des  $(\Delta,\Lambda)$ -[Ag<sub>2</sub>{(R<sub>p</sub>)-**5**}{(S<sub>p</sub>)-**5**}]<sup>2+</sup>-Diastereomers (rechts) (B97-3c optimierte Strukturen (Gasphase);<sup>[95]</sup> Farbschema: grau – Kohlenstoff, weiß – Wasserstoff, blau – Stickstoff; rot – Silber; Gegenionen wurden bei der Berechnung nicht berücksichtigt).

Verlief die Kombination von **5** und Silber(I)ionen wie nach dem *Symmetry-Interaction*-Ansatz geplant zu einem zweikernigen zweisträngigen Helikat, so entstand bei dem Einsatz von Eisen(II)ionen nicht wie erwartet ein zweikerniges dreisträngiges, sondern ein vierkerniges cyclisches Helikat. Auch hier lässt die sterische Situation die Bildung eines dreisträngigen Helikats nicht zu, sodass eine oktaedrische Koordinationssphäre der Eisen(II)zentren nur in einem vierkernigen cyclischen Aggregat gewährleistet werden kann, indem die Metallzentren abwechselnd von einem und zwei Liganden verbrückt sind. Mittels NMR-Spektroskopie und Röntgenkristallstrukturanalyse konnte eindeutig die erstaunliche Diastereoselektivität hinsichtlich der Konfiguration der vier Eisen(II)zentren und der narzisstischen chiralen Selbstsortierung in einem Aggregat mit zehn stereogenen Elementen nachgewiesen werden (Abbildung 89). Letzteres Ergebnis ist deshalb so bemerkenswert, weil das racemische Gemisch der homochiralen Komplexe mit jeweils gleich konfigurierten Metallzentren mit einer 460fach höheren Ausbeute als für die Bildung eines statistischen Gemisches aller Diastereomere erhalten wird. Dieser Fall der chiralen Selbstsortierungsfähigkeit bei cyclischen Helikaten wurde bisher noch nie beobachtet.



**Abbildung 89:** Kristallstruktur von  $(\Lambda,\Lambda,\Lambda,\Lambda)\text{-Fe}_4\{(\text{S}_p)\text{-5}\}_6(\text{OTf})_8$  (erhalten durch Dampfdiffusion von *tert*-Butylmethylether in eine Lösung aus *(rac)*-**14**, Pyridin-2-Carbaldehyd  $\text{Fe}(\text{OTf})_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in Acetonitril); Farbschema: grün, lila bzw. gelb – Kohlenstoff, weiß – Wasserstoff, blau – Stickstoff, orange – Eisen; Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Das unerwarteten Auftreten chiraler Selbstdiskriminierung bei einem rigiden bidentaten Liganden und die Bildung eines cyclischen Helikats sind absolut außergewöhnlich und machen die Diiminliganden des 4,15-disubstituierten [2.2]Paracyclophans zu einer hochinteressanten Klasse von Verbindungen für weitere Untersuchungen. So könnte zusätzlich noch das chirale Selbstsortierungsverhalten von **5** mit Kupfer(I)ionen untersucht und mit den Ergebnissen der Experimente mit Silber(I)ionen verglichen werden. Des Weiteren ist besonders die Selbstorganisation von verschiedenen Bis(imidazolyimin)- oder Bis(thiazolyimin)liganden mit Eisen(II)ionen interessant, um folgende Fragestellungen zu untersuchen: Werden in diesem Fall auch diskrete cyclische Helikate gebildet? Zeigen diese Eisen(II)helikate *spin-crossover*-Verhalten und wenn ja, kann es gesteuert werden, indem das Ligandenfeld z.B. durch sterische Faktoren beeinflusst wird?<sup>[103]</sup> In Abbildung 90 sind mögliche Bis(imidazolyimin)liganden für potentielle *spin-crossover*-fähige Eisen(II)helikate dargestellt. Mit diesen können natürlich auch die entsprechenden Zink(II)analoge hergestellt werden. Bei den in Abbildung 90 dargestellten Liganden ist ebenfalls eine sterische Überfrachtung bei zweikernigen dreisträngigen Helikaten zu erwarten und im Gegensatz zu Eisen(II)-tolerieren Zink(II)zentren neben einer oktaedrischen auch eine tetraedrisch Koordinationssphäre.<sup>[104]</sup> Demzufolge ist es spannend Folgendes zu erfahren: Werden mit Zink(II)ionen cyclische Helikate mit einer oktaedrischen Koordination der Metallzentren oder zweisträngige Helikate mit tetraedrischer Metallkoordination gebildet?



**Abbildung 90:** Mögliche Bis(imdazolyimin)liganden für Eisen(II)- und Zink(II)helikate.

Im Rahmen dieses Promotionsprojektes wurde die Selbstorganisation einiger neuer 4,15-difunktionalisierter [2.2]Paracyclophanliganden unter besonderer Berücksichtigung chiraler Selbstsortierungseffekte untersucht. Aus diesen Untersuchungen können einige wichtige Zusammenhänge festgehalten werden:

Das Grundgerüst der in den Selbstorganisationsprozessen eingesetzten V-förmigen ditopen Liganden wurde durch die Wahl eines mit Phenylspacern in pseudo-*meta* Position disubstituierten [2.2]Paracyclophanrückgrates bewusst rigide entworfen. Diese Präorganisation forderte eine genaue Abstimmung der Orientierung der Metallbindungsmotive am Grundgerüst mit den eingesetzten Metallzentren. Einerseits führte dies zu einer sehr guten Planbarkeit der metallosupramolekularen Selbstorganisationsprozesse. So konnten wie geplant eine enantiomerenreine zweikernige molekulare Raute sowie ein enantiomerenreiner zweikerniger molekularer Käfig aus Palladium(II)ionen und ein enantiomerenreines zweikerniges zweisträngiges Helikat aus Silber(I)ionen aus den enantiomerenreinen Liganden **3**, **4** und **5** dargestellt werden. Andererseits erwies sich die starke Präorganisation der Liganden jedoch auch als limitierend. So fehlte eine gewisse Flexibilität zur Darstellung eines vierkernigen molekularen Tetraeders aus dreiwertigen Metallkationen und Ligand **1** oder eines sechskernigen molekularen Würfels aus

Palladium(II)ionen und Ligand **3**. Mit zwei weiteren Beispielen konnte ebenfalls eindrucksvoll demonstriert werden, wie gut das Resultat eines Selbstorganisationsprozesses durch die Präorganisation des Liganden und die bewusste Auswahl eines Metallkoordinationspolyeders kontrolliert werden kann. So waren zwei neue Struktur motive zugänglich: ein homochirales, zweikerniges zweisträngiges Gallium(III)helikat und ein homochirales, vierkerniges cyclisches Eisen(II)helikat aus den enantiomerenreinen und racemischen Liganden **2** und **5**. Hinsichtlich der chiralen Selbstsortierungsfähigkeit der dargestellten metallosupramolekularen Aggregate wurden gleichermaßen bemerkenswerte Beobachtungen gemacht. Auch hier konnte gezeigt werden, dass die Präorganisation der Liganden sowie die Ausrichtung der Metallbindungsmotive am Grundgerüst eine entscheidende Rolle dabei spielen, wie sich die relativen Bildungsenergien der möglichen Komplexdiastereomere unterscheiden. Ein klarer Trend bzw. eine allgemeingültige Regel kann auch nach den Arbeiten in diesem Promotionsprojekt leider nicht aufgestellt werden. Die beschriebenen Ergebnisse stehen teilweise im Widerspruch zu den aus bisherigen Beobachtungen abgeleiteten Trends und belegen so eindrucksvoll, dass noch andere Faktoren zu berücksichtigen sind, die es in weiterführenden Arbeiten zu untersuchen und zu quantifizieren gilt.

Mit dem Fokus auf der Selbstorganisation und Charakterisierung chiraler Aggregate konnte ich dennoch einige schöne und spektakuläre Beiträge zur metallosupramolekularen Grundlagenforschung liefern.

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Allgemeine Angaben und Arbeitstechniken

#### Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre

Alle Reaktionen mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden unter Argongasatmosphäre nach bekannter Schlenktechnik sowie unter Verwendung zuvor im Vakuum ausgeheizter Glasgeräte und getrockneter Lösungsmittel durchgeführt.

#### Chemikalien

Die folgenden Chemikalien wurden kommerziell von *Alfa Aesar*, *Sigma-Aldrich*, *Carbolution*, *Fluorochem* oder *abcr* bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet: 4-(Trimethylsilylphenyl)boronsäure, Cäsiumfluorid, Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), Iodmonochlorid, Kupfer(I)iodid, Acetylaceton, L-Prolin, *n*-Butyllithium, 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan, Tricyclohexylphosphin, Kaliumphosphat, Zirkonium(IV)chlorid, 4-Pyridinboronsäure, 3-Pyridinboronsäure, *tert*-Butyl-*N*-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)carbammat, Trifluoressigsäure, Pyridin-2-carbaldehyd, Gallium(III)acetylacetonat, Tetrakis(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat, Silber(I)triflat.

Die folgenden Chemikalien wurden gemäß literaturbekannten Vorschriften synthetisiert: (*rac*)-4,15-Diiodo[2.2]paracyclophan (*rac*)-**8**,<sup>[45]</sup> 1,2-Bis(methoxymethoxy)benzol,<sup>[55]</sup> Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0)-chloroform,<sup>[105]</sup> [1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]palladium(II)triflat,<sup>[106,107]</sup> Eisen(II)triflat Hexahydrat.<sup>[108]</sup>

#### Lösungsmittel

Alle Lösungsmittel wurden kommerziell bezogen. Trockene Lösungsmittel wurden aus der Lösungsmittelreinigungsanlage *MS-SPS* 800 von *MBraun* entnommen. Andere Lösungsmittel für Reaktionen, Messungen des spezifischen Drehwerts, UV-Vis- oder CD-spektroskopische Messungen waren Lösungsmittel mit p.a.-Qualität. Für die Säulenchromatographie wurden frisch destillierte technische Lösungsmittel und für die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie Lösungsmittel mit HPLC-Qualität verwendet.

#### Dünnschichtchromatographie

Für die Dünnschichtchromatographie wurden Kieselgel bezogene Aluminiumplatten mit Fluoreszenzindikator F254 von *Merck* verwendet. Die Detektion erfolgt bei UV-Licht (254 oder 366 nm).

### Säulenchromatographie

Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgte an Kieselgel 60 (Partikelgröße 0.040–0.063 mm) von *Merck* oder an reversed-phase-Kieselgel (C18-RP, 17% C, 0.048–0.065 mm) von *Acros Organics*.

### NMR-Spektroskopie

$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY, HSQC, HMBC and  $^1\text{H}$ -2D-DOSY NMR-Messungen wurden an einem *Bruker Avance I 400* Spektrometer, einem *Bruker Avance I 500* Spektrometer, einem *Bruker Avance III HD Prodigy 500* Spektrometer mit einem  $\text{N}_2$ -Kryoprobekopf oder einem *Bruker Avance III HD Cryo 700* Spektrometer mit einem He-Kryoprobekopf durchgeführt. Zur Kalibrierung der  $^1\text{H}$  NMR-Spektren wurde das residuale Signal nicht deuterierter Lösungsmittel als interner Standard und zur Kalibrierung der  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren das Signal deuterierter Lösungsmittel als interner Standard verwendet.  $^{19}\text{F}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektren wurden relativ zu einer Mischung aus deuterierter Trifluoressigsäure ( $^{19}\text{F}$ :  $\delta = -76.6$  ppm) und deuterierter Phosphorsäure ( $^{31}\text{P}$ :  $\delta = 0.0$  ppm) in deuteriertem Wasser als Standard in einem *Wilmad*<sup>®</sup> Einsatz von *Sigma Aldrich* referenziert. Die Werte für die chemischen Verschiebungen  $\delta$  wurden in ppm angegeben und die NMR-Multiplizitäten mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), dd (Dublett von Dubletts), ddd (Dublett von Dublett von Dubletts) oder m (Multipllett) abgekürzt. Die Kopplungskonstanten  $J$  wurden in Hertz angegeben. Außer den  $^1\text{H}$ -2D-DOSY NMR-Spektren wurden alle anderen NMR-Spektren mit *MestReNova* 8.0.1 von *Mestrelab* prozessiert.  $^1\text{H}$ -2D-DOSY NMR-Spektren wurden mit *Topspin* 3.5 von *Bruker* und der *Stokes-Einstein* Gleichung für sphärische Strukturen, mit einem Korrekturfaktor für ellipsoide und toroidale Strukturen, ausgewertet (Formel 1).<sup>[109]</sup>

$$D = \frac{k_B T}{6 \pi \eta f R_H}$$

**Formel 1:** *Stokes-Einstein* Gleichung;  $D$  = Diffusionskonstante,  $k_B$  = Boltzmannkonstante,  $T$  = Temperatur,

$\eta$  = Viskosität des Lösungsmittels,  $f$  = Korrekturfaktor für ellipsoide und toroidale Strukturen,

$R_H$  = hydrodynamischer Radius.

### Massenspektrometrie

Massenspektrometrische Messungen mit Elektrosprayionisation im positiven oder negativen Modus wurden an einem *Orbitrap XL* Massenspektrometer von *Thermo Fisher Scientific* oder einem *micrOTOF-Q* Flugzeitmassenspektrometer von *Bruker Daltonik* durchgeführt. Massenspektrometrische Messungen mit Elektronenstoßionisation wurden an einem *MAT 95 XL* oder einem *MAT 90* Sektorfeldmassenspektrometer von *Thermo Finnigan* durchgeführt.

### Elementaranalyse

Elementaranalysen wurden an einem *Vario EL* Elementaranalysator von *Heraeus* durchgeführt.

### Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunkte wurden an einem *DigiMelt MPA 161* Schmelzpunktmessgerät von *Stanford Research Systems* bestimmt.

### UV-Vis-Spektroskopie

UV-Vis Spektren wurden an einem *Specord 200* Spektrometer von *Analytik Jena* gemessen und mit *WinASPECT 1.7.2.0* ausgewertet. Es wurden Quarzglasküvetten von *Hellma Analytix* mit einer Schichtdicke 10 mm (Lösungen der Ligandenvorläufer/Liganden) and 0.01 mm (Komplexlösungen) verwendet.

### Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie im analytischen Maßstab wurde an zwei verschiedenen HPLC-Systemen durchgeführt: *PLATTINblue* HPLC System von *Knauer* (ausgestattet mit zwei Pumpen P-1 mit 5 mL Pumpenköpfen, einem 2-Kanal-Online-Degasser, einen Autosampler A-1, einen Säulenofen T-1 sowie einem Photodiodenarraydetektor PDA-1 mit einer Deuteriumlampe und einer Wolfram-Halogenlampe (190–1000 nm)) und *Azura* HPLC-System von *Knauer* (ausgestattet mit einer binären HPG-Pumpe P 6.1L mit 10 mL Pumpenköpfen, einem 2-Kanal-Online-Degasser, einem Autosampler 3950, einem Säulenofen CT 2.1, einen Photodiodenarraydetektor DAD 6.1L mit einer Deuterium- und Halogenlampe (190–1020 nm) sowie einem Brechungsindex-Detektor RID 2.1L). Als chirale stationäre Phase dienten für die analytischen Trennungen eine *CHIRALPAK® IA* Säule (4.6 mm Ø, 250 mm) von *Daicel*, eine *CHIRALPAK® IA-U* Säule (3.0 mm Ø, 100 mm) von *Daicel* oder eine *CHIRALPAK® IB* Säule (4.6 mm Ø, 250 mm) von *Daicel*. Hochleistungsflüssigkeitschromatographie im semipräparativen Maßstab wurden an einem *Azura* HPLC-System von *Knauer* (ausgestattet mit einer binären HPG-Pumpe P 6.1L, einem 2-Kanal-Online-Degasser DG 2.1S, einem Multiwellenlängendetektor *MWL 2.1L* mit Deuteriumlampe (190–700 nm) und einem Fraktionssammler durchgeführt. Als chirale stationäre Phase dienten für die semipräparativen Trennungen eine *CHIRALPAK® IA* Säule (20 mm Ø, 250 mm) von *Daicel* oder eine *CHIRALPAK® IB* Säule (20 mm Ø, 250 mm) von *Daicel*.

### Polarimetrie

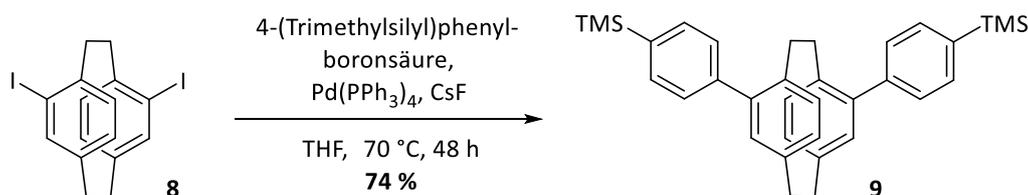
Die Bestimmung spezifischer Drehwerte enantiomerenreiner Ligandenvorläufer und Liganden wurden an einem *Anton Paar Model MCP 150* Polarimeter mit einer Standardwellenlänge von 589 nm (Natrium-D-Linie). Die Schichtdicke der verwendeten Küvette betrug 100 mm.

### Circulardichroismus-Spektroskopie

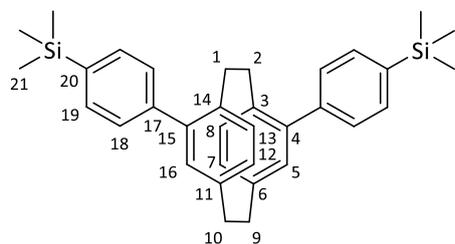
Messungen der CD-Spektren wurden an einem J-810 Spektrometer von *Jasco* durchgeführt. Es wurden Quarzglasküvetten von *Hellma Analytics* mit einer Schichtdicke von 1 mm (Lösungen der Ligandenvorläufer/Liganden) und 0.01 mm (Komplexlösungen) verwendet.

## 6.2 Synthese der Ligandenvorläufer

### 4,15-Bis(4-trimethylsilylphenyl)[2.2]paracyclophan **9**



Unter Argongasatmosphäre wurden (*rac*)-**8** (900 mg, 1.96 mmol, 1.00 Äq.), 4-(Trimethylsilyl)phenylboronsäure (875 mg, 4.51 mmol, 2.30 Äq.), Cäsiumfluorid (1.79 g, 11.8 mmol, 6.00 Äq.) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (226 mg, 0.196 mmol, 10.0 mol%) in trockenem Tetrahydrofuran (75 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur entgast und unter Rückfluss für 48 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von gesättigter Dinatriummethylen-diamintetraacetatlösung beendet. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung des Rohprodukts durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Dichlormethan 10/1) wurde (*rac*)-**9** (733 mg, 1.45 mmol, 74 %) als weißer Feststoff erhalten.



Summenformel:  $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{Si}_2$

Molare Masse: 504.86 g/mol

$R_f$ -Wert (Cyclohexan/Dichlormethan 5/1): 0.48

$^1\text{H}$  NMR (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.63–7.60 (m, 4H, H-19), 7.49–7.46 (m, 4H, H-18), 6.72 (d, 2H, H-5, H-16,  $^4J_{5,7} = ^4J_{16,12} = 1.9$  Hz), 6.68 (d, 2H, H-8, H-13,  $^3J_{8,7} = ^3J_{13,12} = 7.8$  Hz), 6.56 (dd, 2H, H-7, H-12,  $^3J_{7,8} = ^3J_{12,13} = 7.8$  Hz,  $^4J_{7,5} = ^4J_{12,16} = 1.9$  Hz), 3.26–3.07 (m, 6H, H-1, H-2, H-9, H-10), 2.64–2.55 (m, 2H, H-1, H-2), 0.33 (s, 18H, H-21).

$^{13}\text{C}$  NMR (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 142.7 (C-4, C-15), 141.7 (C-17), 139.6 (C-6, C-11), 138.8 (C-20), 137.6 (C-3, C-14), 133.7 (C-19), 132.5 (C-8, C-13), 132.0 (C-5, C-16), 131.5 (C-7, C-12), 129.1 (C-18), 35.3 (C-9, C-10), 33.5 (C-1, C-2),  $-0.84$  (C-21).

MS (EI)  $m/z$  (Intensität %): 504.3 (73)  $[\mathbf{9}]^+$ , 489.3 (11)  $[\mathbf{9}-\text{CH}_3]^+$ , 416.2 (33)  $[\mathbf{9}-\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Si}]^+$ , 356.3 (7)  $[\mathbf{2}-\text{C}_9\text{H}_{12}\text{Si}]^+$ , 237.2 (58)  $[\mathbf{9}-\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{Si}]^+$ , 73.1 (100)  $[\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}]^+$ ; HR-MS (EI)  $m/z$  berechnet für  $[\mathbf{9}]^+$ : 504.2669, experimentell: 504.2672.

Elementaranalyse berechnet für  $[\mathbf{9}]$ : C: 80.89 %, H: 7.99 %, experimentell: C: 80.70 %, H: 7.98 %.

Schmelzpunkt: 111 °C

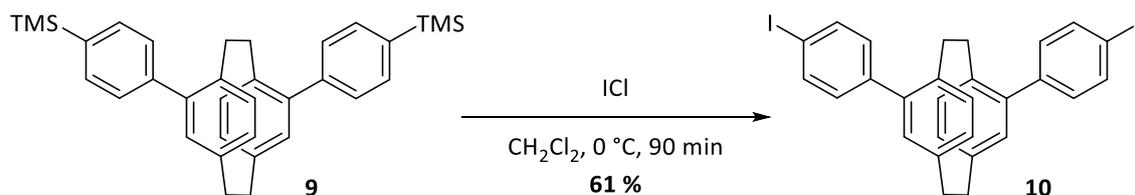
UV-Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 1.98$   $\mu\text{M}$ ):  $\lambda$  [nm] = 233, 285.

HPLC analytisch (*CHIRALPAK*<sup>®</sup> IB, Methanol/Ethanol (90/10 v/v), 1 mL/min,  $\lambda = 285$  nm):  $(R_p)\text{-}\mathbf{9}$   $t_R = 4.55$  min,  $(S_p)\text{-}\mathbf{9}$   $t_R = 4.98$  min.

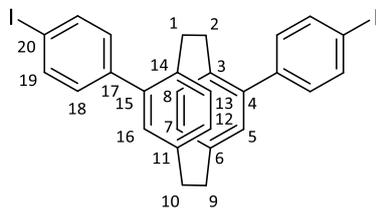
HPLC semipräparativ Recyclingmodus (*CHIRALPAK*<sup>®</sup> IB, Methanol/Ethanol (90/10 v/v), 18 mL/min,  $\lambda = 285$  nm):  $(R_p)\text{-}\mathbf{9}$  99 % ee,  $(S_p)\text{-}\mathbf{9}$  97 % ee.

Spezifischer Drehwert:  $(-)\text{-}(R_p)\text{-}\mathbf{9}$ :  $[\alpha]_D^{23} = -442^\circ$  ( $c = 2.00$  mg/mL = 3.96 mM,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $(+)\text{-}(S_p)\text{-}\mathbf{9}$ :  $[\alpha]_D^{23} = +420^\circ$  ( $c = 2.00$  mg/mL = 3.96 mM,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

CD ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 198$   $\mu\text{M}$ ):  $\lambda$  [nm] ( $\Delta\epsilon$  [L/(mol cm)]) =  $(R_p)\text{-}\mathbf{9}$ : 214 (–76), 228 (+36), 292 (–88), 237 (+11), 251 (–91);  $(S_p)\text{-}\mathbf{9}$ : 214 (+84), 228 (–36), 237 (+13), 251 (–100), 292 (+98).

4,15-Bis(4-iodphenyl)[2.2]paracyclophan **10**

Unter Argongasatmosphäre wurde (*rac*)-/(*R<sub>p</sub>*)- oder (*S<sub>p</sub>*)-**9** (350 mg, 0.693 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem Dichlormethan (5 mL) vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Iodmonochlorid (1.40 mL, 1 M in Dichlormethan, 1.40 mmol, 2.00 Äq.) wurde langsam über 45 min hinzuge tropft und die rote Reaktionslösung wurde bei 0 °C für weitere 45 min gerührt. Nach dieser Zeit wurde das Eisbad entfernt, die Lösung wurde bei Raumtemperatur für 60 min gerührt und anschließend mit gesättigter Natriumsulfidlösung versetzt. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung des Rohprodukts durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Dichlormethan 20/1) wurde (*rac*)-/(*R<sub>p</sub>*)-/(*S<sub>p</sub>*)-**10** (260 mg, 425 µmol, 61 %) als weißer Feststoff erhalten.



Summenformel: C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>I<sub>2</sub>

Molare Masse: 612.29 g/mol

R<sub>F</sub>-Wert (Cyclohexan/Dichlormethan 5/1): 0.47

<sup>1</sup>H NMR (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] = 7.82–7.78 (m, 4H, H-19), 7.24–7.21 (m, 4H, H-18), 6.65 (d, 2H, H-5, H-16, <sup>4</sup>J<sub>5,7</sub> = <sup>4</sup>J<sub>16,12</sub> = 1.9 Hz), 6.64 (d, 2H, H-8, H-13, <sup>3</sup>J<sub>8,7</sub> = <sup>3</sup>J<sub>13,12</sub> = 7.8 Hz), 6.55 (dd, 2H, H-7, H-12, <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = <sup>3</sup>J<sub>12,13</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>7,5</sub> = <sup>4</sup>J<sub>12,16</sub> = 1.9 Hz), 3.25–3.18 (m, 2H, H-9, H-10), 3.16–3.05 (m, 4H, H-1, H-2, H-9, H-10), 2.56–2.48 (m, 2H, H-1, H-2).

<sup>13</sup>C NMR (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] = 141.5 (C-4, C-15), 140.7 (C-17), 140.0 (C-6, C-11), 137.9 (C-19), 137.3 (C-3, C-14), 132.4 (C-8, C-13), 131.8 (C-5, C-16), 131.6 (C-7, C-12), 131.6 (C-18), 93.0 (C-9, C-10), 33.5 (C-1, C-2).

MS (EI)  $m/z$  (Intensität %): 611.8 (47)  $[\mathbf{10}]^{+\bullet}$ , 485.0 (58)  $[\mathbf{10}-\text{I}]^+$ , 304.9 (45)  $[\mathbf{10}-\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{I}]^+$ , 179.0 (100)  $[\mathbf{10}-\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{I}_2]^+$ ; HR-MS (EI)  $m/z$  berechnet für  $[\mathbf{10}]^{+\bullet}$ : 611.9811, experimentell: 611.9816.

Elementaranalyse berechnet für  $[\mathbf{10} \cdot \frac{1}{3}(\text{C}_6\text{H}_{12})]$ : C: 56.27 %, H: 4.09 %, experimentell: C: 56.37 %, H: 4.18 %.

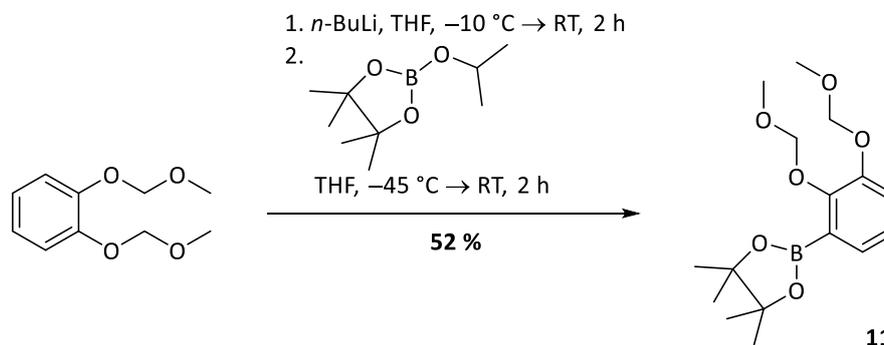
Schmelzpunkt: 229 °C

UV-Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 16.3 \mu\text{M}$ ):  $\lambda$  [nm] = 245, 288.

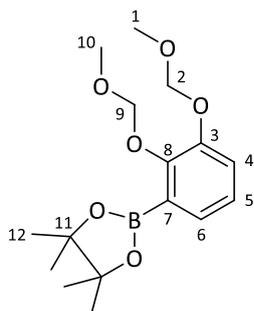
Spezifischer Drehwert:  $(-)$ - $(R_p)$ - $\mathbf{10}$ :  $[\alpha]_D^{23} = -354^\circ$  ( $c = 2.00 \text{ mg/mL} = 4.90 \text{ mM}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  
 $(+)$ - $(S_p)$ - $\mathbf{10}$ :  $[\alpha]_D^{23} = +370^\circ$  ( $c = 2.00 \text{ mg/mL} = 4.90 \text{ mM}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

CD ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 163 \mu\text{M}$ ):  $\lambda$  [nm] ( $\Delta\epsilon$  [L/(mol cm)]) =  $(R_p)$ - $\mathbf{10}$ : 217 (−78), 231 (+36), 242 (−40), 255 (+80), 297 (−97);  $(S_p)$ - $\mathbf{10}$ : 217 (+61), 231 (−28), 242 (+32), 255 (−61), 296 (+77).

### 2-(2,3-Bis(methoxymethoxy)phenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan **11**



Unter Argongasatmosphäre wurde eine Lösung aus 1,2-Bis(methoxymethoxy)benzol (2.00 g, 10.1 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem Tetrahydrofuran (20 mL) auf  $-10^\circ\text{C}$  gekühlt und  $n$ -Butyllithium (2.5 M in  $n$ -Hexan, 5.24 mL, 13.1 mmol, 1.30 Äq.) wurde hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 2 h gerührt. Anschließend wurde auf  $-45^\circ\text{C}$  gekühlt und eine Lösung aus 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (6.18 mL, 30.3 mmol, 3.00 Äq.) in trockenem Tetrahydrofuran (60 mL) hinzugegeben. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt, für weitere 2 h gerührt und danach mit Dichlormethan verdünnt. Die organische Phase wurde mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung des Rohprodukts durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat 10/1) wurde **11** (1.69 g, 5.21 mmol, 52 %) als farbloses Öl erhalten.



Summenformel: C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>BO<sub>6</sub>

Molare Masse: 324.18 g/mol

R<sub>F</sub>-Wert (Cyclohexan/Ethylacetat 5/1): 0.22

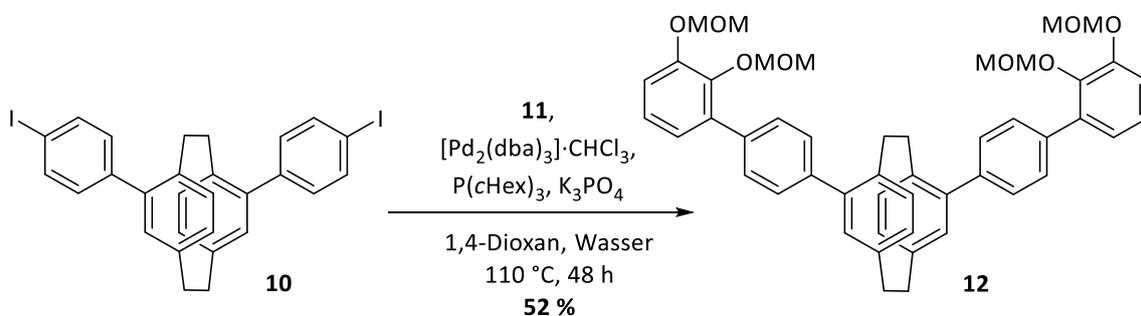
<sup>1</sup>H NMR (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] = 7.39 (dd, 1H, H-6, <sup>3</sup>J<sub>6,5</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>6,4</sub> = 1.6 Hz), 7.23 (dd, 1H, H-4, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>4,6</sub> = 1.6 Hz), 7.05 (dd, 1H, H-5, <sup>3</sup>J<sub>5,4</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>5,6</sub> = 7.4 Hz), 5.18 (s, 2H, H-2), 5.14 (s, 2H, H-9), 3.62 (s, 3H, H-1), 3.50 (s, 3H, H-10), 1.34 (s, 12H, H-12).

<sup>13</sup>C NMR (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] = 152.3 (C-8), 150.1 (C-3), 130.1 (C-6), 124.4 (C-5), 120.6 (C-4), 100.2 (C-2), 95.6 (C-9), 83.8 (C-11), 57.4 (C-1), 56.3 (C-10), 25.0 (C-12).

MS (ESI(+)) *m/z*: 671.3388 [2·**11**+Na]<sup>+</sup>, 347.1633 [**11**+Na]<sup>+</sup>; HR-MS (ESI(+)) *m/z* berechnet für [**11**+Na]<sup>+</sup>: 347.1639, experimentell: 347.1633.

Elementaranalyse berechnet für [**11**· $\frac{1}{10}$ (H<sub>2</sub>O)]: C: 58.95 %, H: 7.79 %, experimentell: C: 58.97 %, H: 7.82 %.

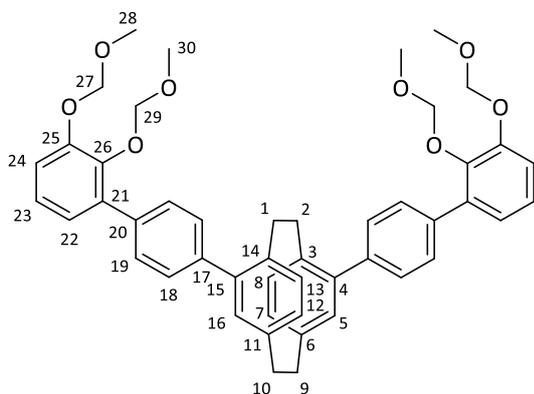
#### 4,15-Bis((2',3'-bis(methoxymethoxy))-(1,1'-biphenyl)-4-yl)[2.2]paracyclophan **12**



Unter Argongasatmosphäre wurden (*rac*)-**10** (442 mg, 722 μmol, 1.00 Äq.), **11** (538 mg, 1.66 mmol, 2.30 Äq.), Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0)-chloroform (74.7 mg, 72.2 μmol, 10.0 mol%), Tricyclohexylphosphin (50.8 mg, 181 μmol, 25.0 mol%) und Kaliumphosphat (459 mg,

## Experimenteller Teil

4.33 mmol, 6.00 Äq.) in 16 mL Dioxan und 5 mL Wasser gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur entgast und unter Rückfluss für 48 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von gesättigter Dinatriummethyldiamintetraacetatlösung beendet. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung des Rohprodukts durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat 8/1) wurde (*rac*)-**12** (283 mg, 0.376 mmol, 52 %) als gelblicher Feststoff erhalten.



Summenformel: C<sub>48</sub>H<sub>40</sub>O<sub>8</sub>

Molare Masse: 752.90 g/mol

R<sub>f</sub>-Wert (Cyclohexan/Ethylacetat 4/1): 0.24

<sup>1</sup>H NMR (499.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] = 7.67–7.65 (m, 4H, H-19), 7.57–7.54 (m, 4H, H-18), 7.20 (dd, 2H, H-24, <sup>3</sup>J<sub>24,23</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>24,22</sub> = 1.9 Hz), 7.16 (dd, 2H, H-23, <sup>3</sup>J<sub>23,24</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>23,22</sub> = 7.6 Hz), 7.12 (dd, 2H, H-22, <sup>3</sup>J<sub>22,23</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>22,24</sub> = 1.9 Hz), 6.77 (d, 2H, H-5, H-16, <sup>4</sup>J<sub>5,7</sub> = <sup>4</sup>J<sub>16,12</sub> = 1.9 Hz), 6.74 (d, 2H, H-8, H-13, <sup>3</sup>J<sub>8,7</sub> = <sup>3</sup>J<sub>13,12</sub> = 7.7 Hz), 6.63 (dd, 2H, H-7, H-12, <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = <sup>3</sup>J<sub>12,13</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>7,5</sub> = <sup>4</sup>J<sub>12,16</sub> = 1.9 Hz), 5.29 (s, 4H, H-27), 4.94 (s, 4H, H-29), 3.56 (s, 6H, H-28), 3.30–3.22 (m, 4H, H-1, H-2, H-9, H-10), 3.16–3.11 (m, 2H, H-9, H-10), 3.10 (s, 6H, H-30), 2.53–2.45 (m, 2H, H-1, H-2).

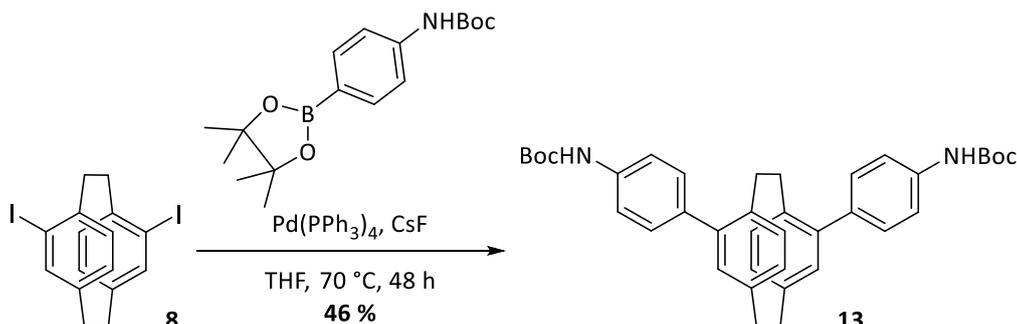
<sup>13</sup>C NMR (125.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] = 150.6 (C-25), 144.2 (C-26), 142.3 (C-4, C-15), 140.0 (C-17), 139.9 (C-6, C-11), 137.4 (C-3, C-14), 137.3 (C-20), 137.0 (C-21), 132.5 (C-8, C-13), 132.1 (C-5, C-16), 131.4 (C-7, C-12), 130.1 (C-19), 129.4 (C-18), 124.7 (C-23), 124.2 (C-22), 116.0 (C-24), 99.0 (C-29), 95.5 (C-27), 57.0 (C-30), 56.5 (C-28), 35.3 (C-9, C-10), 33.6 (C-1, C-2).

MS (ESI(+)) *m/z*: 1528.6606 [2·**12**+Na]<sup>+</sup>, 775.3221 [**12**+Na]<sup>+</sup>; HR-MS (ESI(+)) *m/z* berechnet für [**12**+Na]<sup>+</sup>: 775.3241, experimentell: 775.3221.

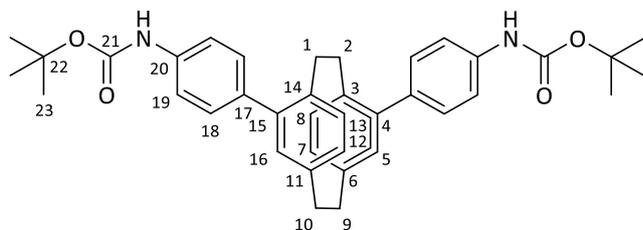
Schmelzpunkt: 158 °C

Elementaranalyse berechnet für  $[\mathbf{12} \cdot \frac{1}{4}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)]$ : C: 75.95 %, H: 6.50 %, experimentell: C: 75.92 %, H: 6.70 %.

#### 4,15-Bis((4,1-phenylen)-*N*-(*tert*-butyloxycarbonyl)amin)[2.2]paracyclophan **13**



Unter Argongasatmosphäre wurden (*rac*)-**8** (790 mg, 1.72 mmol, 1.00 Äq.), Cäsiumfluorid (1.75 g, 10.3 mmol, 6.00 Äq.), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (199 mg, 172  $\mu\text{mol}$ , 10.0 mol%), und *tert*-Butyl-*N*-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)carbamate (1.15 g, 3.61 mmol, 2.10 Äq.) in 80 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur entgast und unter Rückfluss für 48 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von gesättigter Dinatriummethyldiamintetraacetatlösung beendet. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung des Rohprodukts durch Säulenchromatographie zuerst an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat 10/1) und anschließend an reversed-phase-Kieselgel (Acetonitril/Wasser 3/2) wurde (*rac*)-**13** (469 mg, 0.794 mmol, 46 %) als weißer Feststoff erhalten.



Summenformel:  $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_4$

Molare Masse: 590.76 g/mol

$R_f$ -Wert (Cyclohexan/ Ethylacetat 4/1): 0.47

$^1\text{H}$  NMR (499.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.49–7.45 (m, 4H, H-19), 7.44–7.40 (m, 4H, H-18), 6.67 (d, 2H, H-8, H-13,  $^3J_{8,7} = ^3J_{13,12} = 7.8$  Hz), 6.66 (d, 2H, H-5, H-16,  $^4J_{5,7} = ^4J_{16,12} = 1.9$  Hz), 6.56 (s, 2H, NH), 6.54 (dd, 2H, H-7, H-12,  $^3J_{7,8} = ^3J_{12,13} = 7.8$  Hz,  $^4J_{7,5} = ^4J_{12,16} = 1.9$  Hz), 3.25–3.00 (m, 6H, H-1, H-2, H-9, H-10), 2.52–2.42 (m, 2H, H-1, H-2), 1.55 (s, 18H, H-23).

$^{13}\text{C}$  NMR (125.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 153.0 (C-21), 142.0 (C-4, C-15), 139.7 (C-6, C-11), 137.5 (C-3, C-14), 137.4 (C-20), 136.3 (C-17), 132.3 (C-8, C-13), 131.8 (C-5, C-16), 131.1 (C-7, C-12), 130.3 (C-18, C-12), 118.8 (C-19), 80.8 (C-22), 35.3 (C-9, C-10), 33.5 (C-1, C-2), 28.5 (C-23).

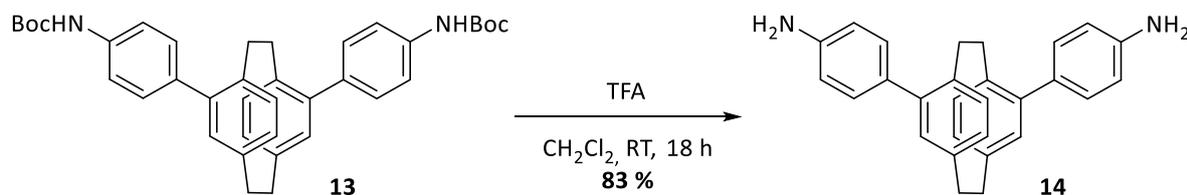
MS (ESI(+))  $m/z$ : 590.3137 [ $\mathbf{12}$ ] $^{+\bullet}$ ; HR-MS (ESI(+))  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_4$  [ $\mathbf{12}$ ] $^{+\bullet}$ : 590.3139, experimentell: 590.3137.

Elementaranalyse berechnet für [ $\mathbf{12}$ ] $\cdot\frac{1}{3}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ : C: 74.37 %, H: 6.95 %, N: 4.53 %, experimentell: C: 74.55 %, H: 7.12 %, N: 4.51 %.

Schmelzpunkt: 195 °C

UV-Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 1.69 \mu\text{M}$ ):  $\lambda$  [nm] = 253, 289.

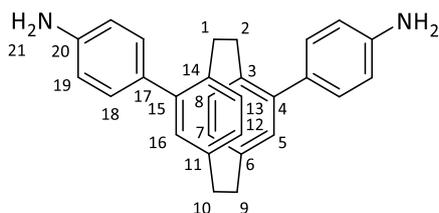
#### 4,15-Bis(4-aminophenyl)[2.2]paracyclophan **14**



Unter Argongasatmosphäre wurde (*rac*)-**13** (200 mg, 339  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in trockenem Dichlormethan (10 mL) gelöst und Trifluoressigsäure (5.22 mL, 7.73 g, 67.8 mmol, 200 Äq.) hinzugegeben. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur für 18 h gerührt. Die Lösung wurde eingengt, in Ethylacetat aufgenommen und mit gesättigter Kaliumhydrogencarbonatlösung neutralisiert. Die wässrige Phase wurde mehrmals mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde in warmem Acetonitril gelöst und durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure (37%ig, 60.0  $\mu\text{L}$ , 70.8 mg, 678  $\mu\text{mol}$ , 2.00 Äq.) das Produkt als Hydrochlorid gefällt. Der Filtrückstand wurde mit Acetonitril gewaschen und mit Wasser gelöst. Die wässrige Lösung wurde mit gesättigter

Kaliumhydrogencarbonatlösung versetzt und mehrmals mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. (*rac*)-**14** (110 mg, 282  $\mu$ mol, 83 %) wurde als gelber Feststoff erhalten.

Die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle wurden durch langsames Verdampfen einer Lösung aus (*S<sub>p</sub>*)-**14** in Methanol mit der Zugabe eines Tropfens von Triethylamin erhalten.



Summenformel: C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>

Molare Masse: 390.53 g/mol

R<sub>F</sub>-Wert (Cyclohexan/Ethylacetat 2/1 + 5 % Triethylamin): 0.19

<sup>1</sup>H NMR (700.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.26–7.23 (m, 4H, H-18), 6.76–6.73 (m, 4H, H-19), 6.63 (d, 2H, H-8, H-13, <sup>3</sup>J<sub>8,7</sub> = <sup>3</sup>J<sub>13,12</sub> = 7.6), 6.61 (d, 2H, H-5, H-16, <sup>4</sup>J<sub>5,7</sub> = <sup>4</sup>J<sub>16,12</sub> = 1.9 Hz), 6.54 (dd, 2H, H-7, H-12, <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = <sup>3</sup>J<sub>12,13</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>7,5</sub> = <sup>4</sup>J<sub>12,16</sub> = 1.9 Hz), 4.23 (s, 4H, H-21), 3.20–3.12 (m, 4H, H-1, H-2, H-9, H-10), 3.04–2.99 (m, 2H, H-9, H-10), 2.39–2.33 (m, 2H, H-1, H-2).

<sup>13</sup>C NMR (176.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 148.1 (C-20), 143.5 (C-4, C-15), 140.7 (C-6, C-11), 137.8 (C-3, C-14), 133.0 (C-8, C-13), 132.3 (C-5, C-16), 131.5 (C-17), 131.4 (C-18), 131.2 (C-7, C-12), 115.5 (C-19), 35.6 (C-9, C-10), 34.4 (C-1, C-2).

<sup>1</sup>H-NMR (700.4 MHz, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.33–7.30 (m, 4H, H-18), 6.82–6.79 (m, 4H, H-19), 6.70 (d, 2H, H-8, H-13, <sup>3</sup>J<sub>8,7</sub> = <sup>3</sup>J<sub>13,12</sub> = 7.6), 6.66 (d, 2H, H-5, H-16, <sup>4</sup>J<sub>5,7</sub> = <sup>4</sup>J<sub>16,12</sub> = 1.9 Hz), 6.58 (dd, 2H, H-7, H-12, <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = <sup>3</sup>J<sub>12,13</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>7,5</sub> = <sup>4</sup>J<sub>12,16</sub> = 1.9 Hz), 4.19 (s, 4H, H-21), 3.26–3.16 (m, 4H, H-1, H-2, H-9, H-10), 3.09–3.03 (m, 2H, H-9, H-10), 2.47–2.41 (m, 2H, H-1, H-2).

<sup>13</sup>C-NMR (176.1 MHz, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 148.2 (C-20), 143.9 (C-4, C-15), 141.3 (C-6, C-11), 138.5 (C-3, C-14), 133.5 (C-8, C-13), 132.7 (C-5, C-16), 132.4 (C-17), 131.9 (C-18), 131.7 (C-7, C-12), 116.1 (C-19), 36.0 (C-9, C-10), 34.7 (C-1, C-2).

## Experimenteller Teil

---

MS (ESI(+))  $m/z$ : 391.2173 [**14**+H]<sup>+</sup>, 196.1125 [**14**+2H]<sup>2+</sup>; HR-MS (ESI(+))  $m/z$  berechnet für [**14**+H]<sup>+</sup>: 391.2169, experimentell: 391.2173.

Elementaranalyse berechnet für [**14**· $\frac{1}{2}$ (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)]: C: 82.91 %, H: 6.96 %, N: 6.45 %, experimentell: C: 83.28 %, H: 6.88 %, N: 6.40 %.

Schmelzpunkt: 245 °C (Zersetzung)

UV-Vis (CH<sub>3</sub>CN, c = 25.6 μM): λ [nm] = 265, 296.

HPLC analytisch (CHIRALPAK® IB, Methanol/Wasser (95/5 v/v), 1 mL/min, λ = 290 nm): (R<sub>p</sub>)-**14** t<sub>R</sub> = 8.38 min, (S<sub>p</sub>)-**14** t<sub>R</sub> = 10.82 min.

HPLC semipräparativ (CHIRALPAK® IB, Methanol/Wasser (95/5 v/v), 18 mL/min, λ = 290 nm): (R<sub>p</sub>)-**14** >99 % ee, (S<sub>p</sub>)-**14** 97 % ee.

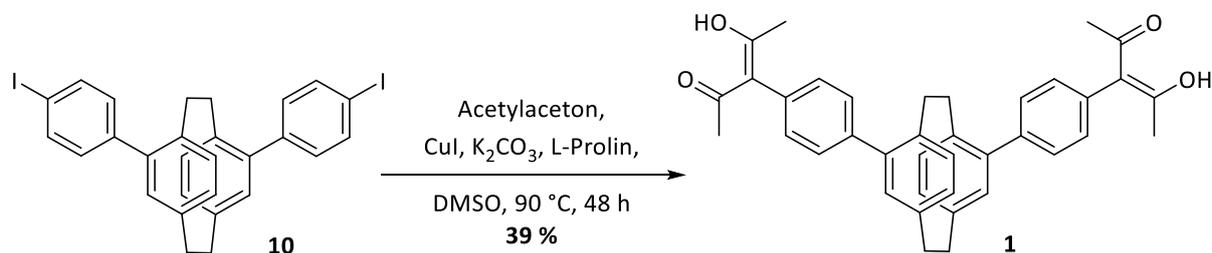
Spezifischer Drehwert: (–)-(R<sub>p</sub>)-**14**: [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = –615° (c = 1.00 mg/mL = 2.56 mM, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), (+)-(S<sub>p</sub>)-**14**: [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +646° (c = 1.00 mg/mL = 2.56 mM, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

CD (CH<sub>3</sub>CN, c = 256 μM): λ [nm] (Δε [L/(mol cm)]): (R<sub>p</sub>)-**14**: 217 (–69), 235 (+59), 248 (+13), 261 (+64), 271 (+35), 276 (+36), 313 (–110); (S<sub>p</sub>)-**14**: 217 (+79), 235 (–65), 248 (–12), 261 (–70), 271 (–37), 276 (–38), 313 (+126).

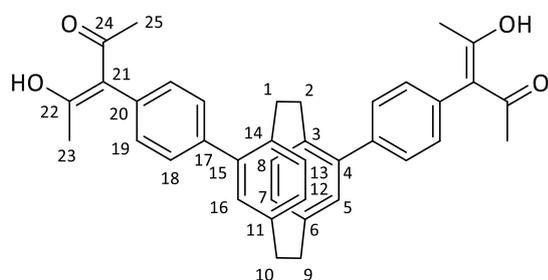
Kristallstrukturdaten für (S<sub>p</sub>)-**14**: CCDC-1919439; C<sub>29</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O; M = 422.55 g/mol; Kristallaussehen: farbloses Plättchen; Kristallabmessungen: 0.115 x 0.108 x 0.08 mm<sup>3</sup>; Kristallsystem: orthorhombisch; Raumgruppe: P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>; Elementarzelle: a = 8.06940(10) Å, b = 12.71500(10) Å, c = 22.9022(2) Å, α = 90°, β = 90°, γ = 90°, V = 2349.82(4) Å<sup>3</sup>, Z = 4, ρ<sub>c</sub> = 1.194 g/cm<sup>3</sup>; F(000) = 904; Absorptionskoeffizient: μ = 0.558 1/mm; T = 120.0(1) K, Θ<sub>max</sub> = 76.908°; beobachtete Reflexe: 42957 (4777 mit I > 2σ(I)); R<sub>int</sub> = 0.0322; Daten: 4927, Parameter: 291, Restraints: 0; GooF = 1.041; finale R-Indizes (I > 2σ(I)): R = 0.0297 und wR = 0.0791, R-Indizes (alle Reflexe): R = 0.0309 und wR = 0.0801; max. Differenz zwischen Peak und Hole: 0.174 und –0.140 e/Å<sup>3</sup>; Flackparameter = –0.04(8); Messung: Rigaku SuperNova Diffraktometer, Cu-Kα (λ = 1.54184 Å) Strahlung, Gaussian face index Absorptionskorrektur.

### 6.3 Synthese der Liganden

#### 4,15-Bis((4,1-phenylen)-4-hydroxypent-3-en-2-on)[2.2]paracyclophan 1



Unter Argongasatmosphäre wurde eine Mischung aus (*rac*)-**10** (146 mg, 238  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.), Acetylaceton (195  $\mu\text{L}$ , 1.90 mmol, 8.00 Äq.), Cäsiumcarbonat (619 mg, 1.90 mmol, 8.00 Äq.), Kupfer(I)iodid (9.06 mg, 47.6  $\mu\text{mol}$ , 20.0 mol%) und L-Prolin (11.0 mg, 95.2  $\mu\text{mol}$ , 40.0 mol%) in trockenem Dimethylsulfoxid hergestellt und bei 90 °C für 48 h gerührt. Die abgekühlte Lösung wurde mit Dichlormethan sowie mit 2 N Salzsäure (5 mL) versetzt und für 30 min gerührt. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung des Rohprodukts durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat 4/1) wurde (*rac*)-**1** (50.8 mg, 91.3  $\mu\text{mol}$ , 39 %) als weißer Feststoff erhalten.



Summenformel:  $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{O}_4$

Molare Masse: 556.70 g/mol

$R_f$ -Wert (Cyclohexan/Ethylacetat 10/1): 0.51

$^1\text{H NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta[\text{ppm}] = 16.73$  (s, 2H, OH), 7.54–7.50 (m, 4H, H-18), 7.30–7.26 (m, 4H, H-19), 6.75 (d, 2H, H-5, H-16,  $^4J_{5,7} = ^4J_{16,12} = 1.9$  Hz), 6.73 (d, 2H, H-8, H-13,  $^3J_{8,7} = ^3J_{13,12} = 7.8$  Hz), 6.61 (dd, 2H, H-7, H-12,  $^3J_{7,8} = ^3J_{12,13} = 7.8$  Hz,  $^4J_{7,5} = ^4J_{12,16} = 1.9$  Hz), 3.30–3.06 (m, 6H, H-1, H-2, H-9, H-10), 2.56–2.50 (m, 2H, H-1, H-2), 1.99 (s, 12H, H-23, H-25).

$^{13}\text{C}$  NMR (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 191.1 (C-22, C-24), 142.0 (C-15), 140.4 (C17), 139.9 (C-6, C-11), 137.4 (C-3, C-14), 135.7 (C-20), 132.5 (C-8, C-13), 132.1 (C-5, C-16), 131.4 (C-7, C-12), 131.4 (C-18), 130.1 (C-19), 115.1 (C-21), 35.1 (C-9, C-10), 33.7 (C-1, C-2), 24.5 (C-23, C-25).

MS (ESI(-))  $m/z$ : 1174.4998 [ $2\cdot\mathbf{1}+\text{NO}_3$ ] $^-$ , 618.2446 [ $\mathbf{1}+\text{NO}_3$ ] $^-$ ; HR-MS (ESI(+))  $m/z$  berechnet für [ $\mathbf{1}+\text{H}$ ] $^+$ : 618.2486, experimentell: 618.2446.

Elementaranalyse berechnet für [ $\mathbf{1}\cdot\frac{1}{3}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ ]: C: 78.70 %, H: 6.32 %, experimentell: C:78.81 %, H: 6.64 %.

Schmelzpunkt: >260 °C

UV-Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 10.0 \mu\text{M}$ ):  $\lambda$  [nm] = 230, 245, 286.

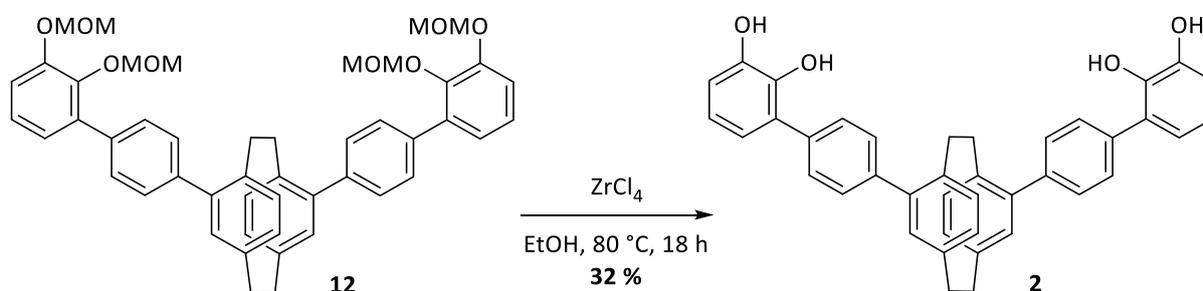
HPLC analytisch (*CHIRALPAK® LA*, *n*-Hexan/Chloroform (75/25 v/v), 1 mL/min,  $\lambda = 285$  nm): ( $S_p$ )- $\mathbf{1}$   $t_R = 7.92$  min, ( $R_p$ )- $\mathbf{1}$   $t_R = 12.24$  min.

HPLC semipräparativ (*CHIRALPAK® LA*, *n*-Hexan/Chloroform (75/25 v/v), 18 mL/min,  $\lambda = 285$  nm): ( $S_p$ )- $\mathbf{1}$  >99 % *ee*, ( $R_p$ )- $\mathbf{1}$  94 % *ee*.

Spezifischer Drehwert: (+)- $S_p$ - $\mathbf{1}$ :  $[\alpha]_D^{20} = +416^\circ$  ( $c = 3.00$  mg/mL = 5.39 mM,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), (-)- $R_p$ - $\mathbf{1}$ :  $[\alpha]_D^{20} = -432^\circ$  ( $c = 3.00$  mg/mL = 5.39 mM,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

CD ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 100 \mu\text{M}$ ):  $\lambda$  [nm] ( $\Delta\epsilon$  [L/(mol cm)]) = ( $R_p$ )- $\mathbf{1}$ : 216 (-47), 230 (+25), 239 (-0.1), 252 (+62), 293 (-67); ( $S_p$ )- $\mathbf{1}$ : 216 (+52), 230 (-21), 239 (+49), 252 (-60), 293 (+73).

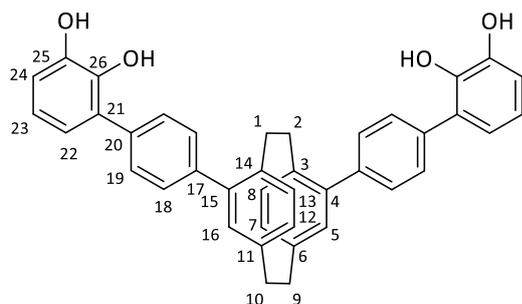
#### 4,15-Bis((2',3'-dihydroxy)-(1,1'-biphenyl)-4-yl)[2.2]paracyclophan **2**



Unter Argongasatmosphäre wurden (*rac*)- $\mathbf{12}$  (200 mg, 266  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und Zirkonium(IV)chlorid (124 mg, 534  $\mu\text{mol}$ , 2.00 Äq.) in 33 mL trockenem Ethanol gelöst und unter Rückfluss für 18 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit Ethylacetat verdünnt, nacheinander mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über wasserfreiem

Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung des Rohproduktes durch Mitteldruck-Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat 4/1) wurde (*rac*)-**2** (48.4 mg, 83.9  $\mu\text{mol}$ , 32 %) als weißer Feststoff erhalten.

Die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle wurden durch langsame Diffusion von Cyclohexan in eine Lösung aus (*S<sub>p</sub>*)-**2** in Dichlormethan erhalten.



Summenformel:  $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{O}_4$

Molare Masse: 576.69 g/mol

$R_f$ -Wert (Cyclohexan/Ethylacetat 2/1): 0.14

$^1\text{H}$  NMR (500.1 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 9.54 (s, 2H, OH), 8.37 (s, 2H, OH), 7.69–7.66 (m, 4H, H-19), 7.54–7.51 (m, 4H, H-18), 6.85–6.80 (m, 4H, H-22, H-24), 6.78 (d, 2H, H-5, H-16),  $^4J_{5,7} = ^4J_{16,12} = 1.8$  Hz), 6.74 (dd, 2H, H-23,  $^3J_{23,24} = 7.9$  Hz,  $^4J_{23,22} = 7.7$  Hz), 6.70 (dd, 2H, H-7, H-12,  $^3J_{7,8} = ^3J_{12,13} = 7.8$  Hz,  $^4J_{7,5} = ^4J_{12,16} = 1.8$  Hz), 6.62 (d, 2H, H-8, H-13,  $^3J_{8,7} = ^3J_{13,12} = 7.8$ ), 3.20–3.14 (m, 4H, H-1, H-2, H-9, H-10), 3.13–3.06 (m, 2H, H-9, H-10), 2.66–2.52 (m, 2H, H-1, H-2).

$^{13}\text{C}$  NMR (125.8 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 145.6 (C-25), 142.7 (C-26), 141.8 (C-4, C-15), 139.5 (C-6, C-11), 138.9 (C-17), 137.2 (C-20), 136.6 (C-3, C-14), 132.0 (C-8, C-13), 131.6 (C-5, C-16), 131.4 (C-7, C-12), 129.3 (C-19), 128.9 (C-18), 127.9 (C-21), 120.6 (C-22), 119.2 (C-23), 114.3 (C-24), 34.5 (C-9, C-10), 33.1 (C-1, C-2).

MS (ESI(-))  $m/z$ : 611.1998 [**2**+Cl] $^-$ , 575.2232 [**2**-H] $^-$ ; HR-MS (ESI(-))  $m/z$  berechnet für [**2**-H] $^-$ : 575.2217, experimentell: 575.2232.

Schmelzpunkt: 177 °C

Elementaranalyse berechnet für [**2**] $\cdot\frac{2}{3}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ : C: 80.65 %, H: 5.92 %, experimentell: C: 81.02 %, H: 6.31 %.

UV-Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 1.73 \mu\text{M}$ ):  $\lambda$  [nm] = 227, 258, 294.

HPLC analytisch (*CHIRALPAK*<sup>®</sup> *IA-U*, *tert*-Butylmethylether/Ethanol (50/50 v/v), 0.43 mL/min,  $\lambda = 260$  nm): (+)-(*R*<sub>p</sub>)-**2**  $t_R = 2.03$  min, (–)-(*S*<sub>p</sub>)-**2**  $t_R = 3.35$  min.

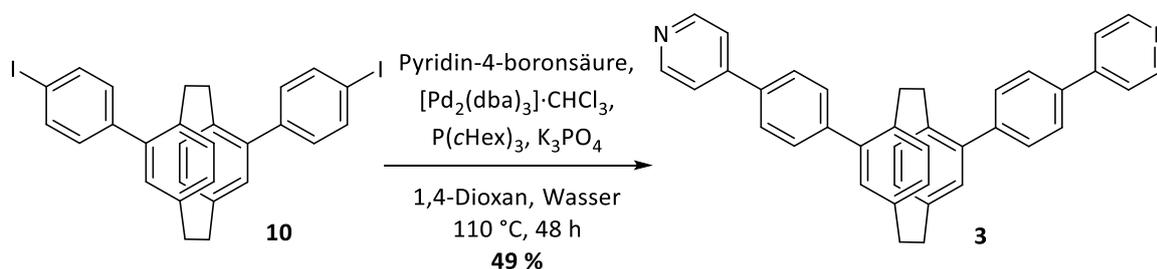
HPLC semipräparativ (*CHIRALPAK*<sup>®</sup> *IA*, *tert*-Butylmethylether/Ethanol (50/50 v/v), 10 mL/min,  $\lambda = 260$  nm): (*R*<sub>p</sub>)-**2** >99 % *ee*, (*S*<sub>p</sub>)-**2** 98 % *ee*.

Spezifischer Drehwert: (+)-*R*<sub>p</sub>-(**2**):  $[\alpha]_D^{25} = +541^\circ$  ( $c = 1.00$  mg/mL = 1.73 mM, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), (–)-*S*<sub>p</sub>-(**2**):  $[\alpha]_D^{25} = -528^\circ$  ( $c = 1.00$  mg/mL = 1.73 mM, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

CD (CH<sub>3</sub>CN,  $c = 173$   $\mu$ M):  $\lambda$  [nm] ( $\Delta\epsilon$  [L/(mol cm)]) = (*R*<sub>p</sub>)-**2**: 213 (+30), 238 (–42), 249 (–9), 267 (–53), 309 (+112); (*S*<sub>p</sub>)-**2**: 211 (–33), 238 (+47), 249 (+11), 276 (+59), 309 (–120).

Kristallstrukturdaten für (*S*<sub>p</sub>)-**2**: C<sub>41</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, M = 661.58 g/mol; Kristallaussehen: farblose Nadel; Kristallabmessungen: 0.25 x 0.03 x 0.02 mm<sup>3</sup>; Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe: C2; Elementarzelle: a = 31.1239(11) Å, b = 10.7405(4) Å, c = 9.8244(3) Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 106.023(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ , V = 3156.57(19) Å<sup>3</sup>, Z = 4,  $\rho_c = 1.392$  g/cm<sup>3</sup>; F(000) = 1384.0; Absorptionskoeffizient:  $\mu = 2.205$  1/mm; T = 150.0 K,  $\Theta_{\max} = 67.69^\circ$ ; beobachtete Reflexe: 2962, symmetrieunabhängige Reflexe: 2962, Daten: 2962, Parameter: 429, Restraints: 1; GooF = 1.041; finale R-Indizes (I > 2 $\sigma$ (I)): R = 0.0759 und wR = 0.1608, R-Indizes (alle Reflexe): R = 0.0971 und wR = 0.1750; max. Differenz zwischen Peak und Hole: 0.63 und –0.52 e/Å<sup>3</sup>; Flackparameter = –0.12(4); Messung: *Bruker D8-Venture* Diffraktometer, Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54178$  Å) Strahlung, empirische Absorptionskorrektur.

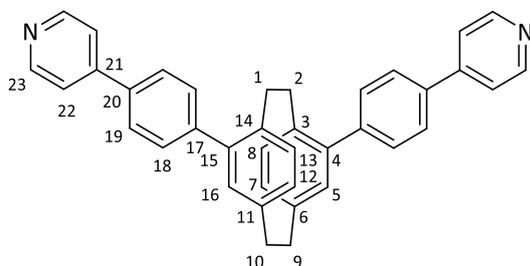
### 4,15-Bis(4-(4'-pyridin)phenyl)[2.2]paracyclophan **3**



Unter Argongasatmosphäre wurden (*rac*)-**10** (200 mg, 327  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) Pyridin-4-boronsäure (92.4 mg, 0.752 mmol, 2.30 Äq.), Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0)-chloroform (33.8 mg, 32.7  $\mu$ mol, 10.0 mol%), Tricyclohexylphosphin (22.9 mg, 81.8  $\mu$ mol, 25.0 mol%) und Kaliumphosphat (208 mg, 1.96 mmol, 6.00 Äq.) in 7.2 mL Dioxan und 2.1 mL Wasser gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur entgast und unter Rückfluss für 48 h gerührt.

Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von gesättigter Dinatriummethyldiamin-tetraacetatlösung beendet. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung sowie gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung des Rohprodukts durch Säulenchromatographie zuerst an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat 1/1 + 0.5 % Triethylamin) und anschließend an reversed-phase-Kieselgel (Acetonitril/Wasser 1/1 und Chloroform/Methanol 1/1) wurde (*rac*)-**3** (82.9 mg, 161  $\mu$ mol, 49 %) als weißer Feststoff erhalten.

Die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle wurden durch langsames Verdampfen einer Lösung aus (*R<sub>p</sub>*)-**3** in einem Gemisch aus Methanol/Wasser (1/1) mit jeweils einem Tropfen Acetonitril und Iodwasserstoffsäure erhalten.



Summenformel: C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>

Molare Masse: 514.67 g/mol

R<sub>F</sub>-Wert (Cyclohexan/Ethylacetat 1/1 + 0.5 % Triethylamin): 0.12

<sup>1</sup>H NMR (500.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 8.70–8.66 (m, 4H, H-23), 7.82–7.80 (m, 4H, H-19), 7.66–7.64 (m, 4H, H-18), 7.63–7.61 (m, 4H, H-22), 6.79 (d, 2H, H-5, H-16, <sup>4</sup>J<sub>5,7</sub> = <sup>4</sup>J<sub>16,12</sub> = 1.9 Hz), 6.75 (d, 2H, H-8, H-13, <sup>3</sup>J<sub>8,7</sub> = <sup>3</sup>J<sub>13,12</sub> = 7.8 Hz), 6.66 (dd, 2H, H-7, H-12, <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = <sup>3</sup>J<sub>12,13</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>7,5</sub> = <sup>4</sup>J<sub>12,16</sub> = 1.9 Hz), 3.31–3.20 (m, 4H, H-1, H-2, H-9, H-10), 3.18–3.10 (m, 2H, H-9, H-10), 2.61–2.53 (m, 2H, H-1, H-2).

<sup>13</sup>C NMR (125.8 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 150.9 (C-23), 148.3 (C-21), 142.6 (C-17), 142.2 (C-4, C-15), 140.6 (C-6, C-11), 138.1 (C-3, C-14), 137.1 (C-20), 133.0 (C-8, C-13), 132.4 (C-5, C-16), 132.1 (C-7, C-12), 130.9 (C-18), 127.7 (C-19), 122.0 (C-22), 35.6 (C-9, C-10), 34.0 (C-1, C-2).

<sup>1</sup>H NMR (700.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 8.68–8.66 (m, 4H, H-23), 7.90–7.87 (m, 4H, H-19), 7.73–7.71 (m, 4H, H-22), 7.70–7.68 (m, 4H, H-18), 6.84 (d, 2H, H-5, H-16, <sup>4</sup>J<sub>5,7</sub> = <sup>4</sup>J<sub>16,12</sub> = 1.7 Hz), 6.75 (dd, 2H, H-7, H-12, <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = <sup>3</sup>J<sub>12,13</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>7,5</sub> = <sup>4</sup>J<sub>12,16</sub> = 1.7 Hz), 6.73 (d, 2H, H-8,

H-13,  $^3J_{8,7} = ^3J_{13,12} = 7.8$  Hz), 3.29–3.20 (m, 4H, H-1, H-2, H-9, H-10), 3.16–3.11 (m, 2H, H-9, H-10), 2.53–2.47 (m, 2H, H-1, H-2).

$^{13}\text{C}$  NMR (176.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 151.3 (C-23), 148.3 (C-21), 143.0 (C-17), 142.5 (C-4, C-15), 141.3 (C-6, C-11), 138.2 (C-3, C-14), 137.2 (C-20), 133.4 (C-8, C-13), 132.8 (C-5, C-16), 132.7 (C-7, C-12), 131.4 (C-18), 128.2 (C-19), 122.3 (C-22), 35.5 (C-9, C-10), 34.3 (C-1, C-2).

$^1\text{H}$  NMR (700.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2:\text{CD}_3\text{CN}$  1:1, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 8.62–8.59 (m, 4H, H-23), 7.79–7.77 (m, 4H, H-19), 7.62–7.58 (m, 8H, H-18, H-22), 6.74 (d, 2H, H-5, H-16,  $^4J_{5,7} = ^4J_{16,12} = 1.8$  Hz), 6.68 (d, 2H, H-8, H-13,  $^3J_{8,7} = ^3J_{13,12} = 7.8$  Hz), 6.63 (dd, 2H, H-7, H-12,  $^3J_{7,8} = ^3J_{12,13} = 7.8$  Hz,  $^4J_{7,5} = ^4J_{12,16} = 1.8$  Hz), 3.23–3.15 (m, 4H, H-1, H-2, H-9, H-10), 3.11–3.05 (m, 2H, H-9, H-10), 2.51–2.45 (m, 2H, H-1, H-2).

$^{13}\text{C}$  NMR (176.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2:\text{CD}_3\text{CN}$  1:1, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 150.6 (C-23), 147.7 (C-21), 142.2 (C-17), 141.8 (C-4, C-15), 140.3 (C-6, C-11), 137.6 (C-3, C-14), 136.6 (C-20), 132.6 (C-8, C-13), 132.0 (C-5, C-16), 131.8 (C-7, C-12), 130.6 (C-18), 127.4 (C-19), 121.5 (C-22), 35.0 (C-9, C-10), 33.6 (C-1, C-2).

MS (ESI(+))  $m/z$ : 515.2475 [**3**+H]<sup>+</sup>, 258.1273 [**3**+2H]<sup>2+</sup>; HR-MS (ESI(+))  $m/z$  berechnet für [**3**+H]<sup>+</sup>: 515.2482, experimentell: 515.2475.

Elementaranalyse berechnet für [**3**· $\frac{1}{6}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ ]: C: 86.69 %, H: 5.78 %, N: 5.30 %, experimentell: C: 86.83 %, H: 6.00 %, N: 5.21 %.

Schmelzpunkt: 240 °C (Zersetzung)

UV-Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 19.4 \mu\text{M}$ ):  $\lambda$  [nm] = 261, 302.

HPLC analytisch (*CHIRALPAK*<sup>®</sup> IA, Dichlormethan/Ethanol (95/5 v/v), 1 mL/min,  $\lambda = 305$  nm): (*S*<sub>p</sub>)-**3**  $t_{\text{R}} = 3.69$  min, (*R*<sub>p</sub>)-**3**  $t_{\text{R}} = 5.65$  min.

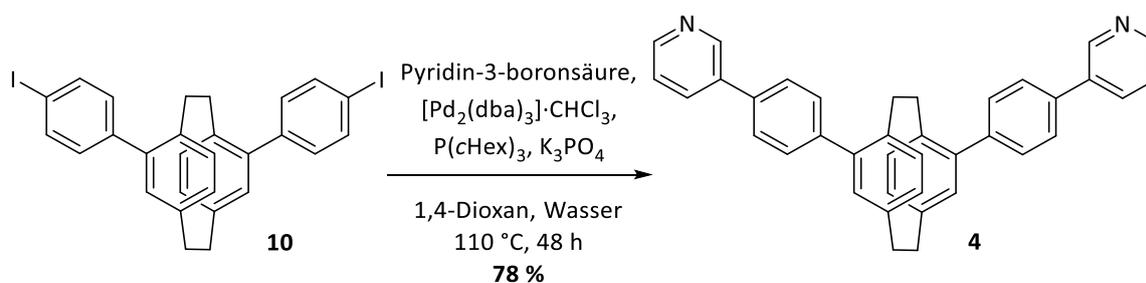
HPLC semipräparativ (*CHIRALPAK*<sup>®</sup> IA, Dichlormethan/Ethanol (95/5 v/v), 15 mL/min,  $\lambda = 305$  nm): (*S*<sub>p</sub>)-**3** >99 % ee, (*R*<sub>p</sub>)-**3** 98 % ee.

Spezifischer Drehwert: (–)-(*S*<sub>p</sub>)-**3**:  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -656^\circ$  ( $c = 2.00$  mg/mL = 3.89 mM,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), (+)-(*R*<sub>p</sub>)-**3**:  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +619^\circ$  ( $c = 2.00$  mg/mL = 3.89 mM,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

CD ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 194 \mu\text{M}$ ):  $\lambda$  [nm] ( $\Delta\epsilon$  [L/(mol cm)]) = (*R*<sub>p</sub>)-**3**: 212 (–9), 236 (+31), 247 (+11), 266 (+38), 313 (–87); (*S*<sub>p</sub>)-**3**: 211 (+5), 236 (–27), 247 (–9), 266 (–34), 313 (+83).

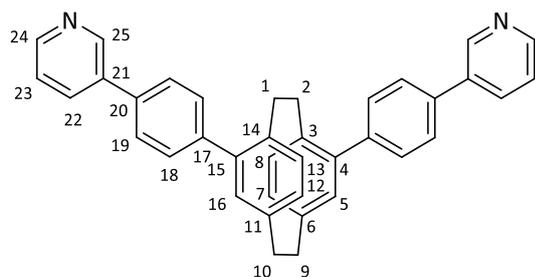
Kristallstrukturdaten für  $\{(R_p)\text{-3} + \text{H}\}^+\text{I}_3^-$ : CCDC-1893943;  $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{I}_3\text{N}_3$ ;  $M = 937.40 \text{ g/mol}$ ; Kristallaussehen: hell-oranges Plättchen; Kristallabmessungen:  $0.174 \times 0.075 \times 0.068 \text{ mm}^3$ ; Kristallsystem: tetragonal; Raumgruppe:  $P4_12_12$ ; Elementarzelle:  $a = 13.41045(10) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.41045(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 40.0935(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 7210.41(14) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_c = 1.727 \text{ g/cm}^3$ ;  $F(000) = 3632$ ; Absorptionskoeffizient:  $\mu = 2.633 \text{ 1/mm}$ ;  $T = 120.00(16) \text{ K}$ ,  $\Theta_{\text{max}} = 29.06^\circ$ ; beobachtete Reflexe: 99031 (8071 mit  $I > 2\sigma(I)$ );  $R_{\text{int}} = 0.0525$ ; Daten: 9148, Parameter: 416, Restraints: 0; GooF = 1.106; finale R-Indizes ( $I > 2\sigma(I)$ ):  $R = 0.0448$  und  $wR = 0.1136$ , R-Indizes (alle Reflexe):  $R = 0.0551$  und  $wR = 0.1188$ ; max. Differenz zwischen Peak und Hole:  $1.120$  und  $-0.876 \text{ e/\AA}^3$ ; Flackparameter =  $-0.004(8)$ ; Messung: *Rigaku SuperNova* Diffraktometer, Mo- $K\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) Strahlung, Gaussian face index Absorptionskorrektur.

#### 4,15-Bis(4-(3'-pyridin)phenyl)[2.2]paracyclophan 4



Unter Argongasatmosphäre wurden (*rac*)-/-( $R_p$ )- oder ( $S_p$ )-**10** (150 mg, 245  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.), Pyridin-3-boronsäure (69.3 mg, 564  $\mu\text{mol}$ , 2.30 Äq.), Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0)-chloroform (25.4 mg, 24.5  $\mu\text{mol}$ , 10.0 mol%), Tricyclohexylphosphin (17.2 mg, 61.3  $\mu\text{mol}$ , 25.0 mol%) und Kaliumphosphat (156 mg, 1.47 mmol, 6.00 Äq.) in 7.2 mL 1,4-Dioxan und 2.1 mL Wasser gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur entgast und unter Rückfluss für 48 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von gesättigter Dinatriummethylen-diamin-tetraacetatlösung beendet. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung sowie gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung des Rohprodukts durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat 1/1 + 0.5 % Triethylamin) wurde (*rac*)-/-( $R_p$ )-/-( $S_p$ )-**4** (98.9 mg, 192  $\mu\text{mol}$ , 78 %) als gelblicher Feststoff erhalten.

Die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle wurden durch langsame Diffusion von Cyclopentan in eine Lösung aus ( $S_p$ )-**4** in Dichlormethan erhalten.



Summenformel:  $C_{38}H_{30}N_2$

Molare Masse: 514.67 g/mol

$R_f$ -Wert (Cyclohexan/Ethylacetat 1/1 + 0.5 % Triethylamin): 0.18

$^1H$  NMR (500.1 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 8.94 (dd, 2H, H-25,  $^4J_{25,22} = 2.4$  Hz,  $^5J_{25,23} = 0.9$  Hz), 8.59 (dd, 2H, H-24,  $^3J_{24,23} = 4.8$  Hz,  $^4J_{24,22} = 1.6$  Hz), 7.99 (ddd, 2H, H-22,  $^3J_{22,23} = 7.9$  Hz,  $^4J_{22,25} = 2.4$  Hz,  $^4J_{22,24} = 1.6$  Hz), 7.76–7.73 (m, 4H, H-19), 7.65–7.62 (m, 4H, H-18), 7.41 (ddd, 2H, H-23,  $^3J_{23,22} = 7.9$  Hz,  $^3J_{23,24} = 4.8$  Hz,  $^5J_{23,25} = 0.9$  Hz), 6.79 (d, 2H, H-5, H-16,  $^4J_{5,7} = ^4J_{16,12} = 1.9$  Hz), 6.76 (d, 2H, H-8, H-13,  $^3J_{8,7} = ^3J_{13,12} = 7.8$  Hz), 6.65 (dd, 2H, H-7, H-12,  $^3J_{7,8} = ^3J_{12,13} = 7.8$  Hz,  $^4J_{7,5} = ^4J_{12,16} = 1.9$  Hz), 3.30–3.21 (m, 4H, H-1, H-2, H-9, H-10), 3.17–3.10 (m, 2H, H-9, H-10), 2.63–2.54 (m, 2H, H-1, H-2).

$^{13}C$  NMR (125.8 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 149.1 (C-24), 148.8 (C-25), 142.3 (C-4, C-15), 141.5 (C-17), 140.5 (C-6, C-11), 138.1 (C-3, C-14), 136.9 (C-20), 136.7 (C-21), 134.6 (C-22), 133.0 (C-8, C-13), 132.4 (C-5, C-16), 132.0 (C-7, C-12), 130.9 (C-18), 127.8 (C-19), 124.1 (C-23), 35.6 (C-9, C-10), 34.0 (C-1, C-2).

$^1H$  NMR (500.1 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 8.95 (dd, 2H, H-25,  $^4J_{25,22} = 2.5$  Hz,  $^5J_{25,23} = 0.9$  Hz), 8.59 (dd, 2H, H-24,  $^3J_{24,23} = 4.8$  Hz,  $^4J_{24,22} = 1.6$  Hz), 8.08 (ddd, 2H, H-22,  $^3J_{22,23} = 7.9$  Hz,  $^4J_{22,25} = 2.4$  Hz,  $^4J_{22,24} = 1.6$  Hz), 7.83–7.80 (m, 4H, H-19), 7.70–7.66 (m, 4H, H-18), 7.46 (ddd, 2H, H-23,  $^3J_{23,22} = 7.9$  Hz,  $^3J_{23,24} = 4.8$  Hz,  $^5J_{23,25} = 0.9$  Hz), 6.84–6.83 (m, 2H, H-5, H-16), 6.76–6.71 (m, 4H, H-8, H-13, H-7, H-12), 3.29–3.20 (m, 4H, H-1, H-2, H-9, H-10), 3.17–3.10 (m, 2H, H-9, H-10), 2.55–2.47 (m, 2H, H-1, H-2).

$^{13}C$  NMR (125.8 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 149.6 (C-24), 149.0 (C-25), 142.6 (C-4, C-15), 142.0 (C-17), 141.2 (C-6, C-11), 138.2 (C-3, C-14), 137.2 (C-20), 136.8 (C-21), 135.1 (C-22), 133.4 (C-8, C-13), 132.8 (C-5, C-16), 132.6 (C-7, C-12), 131.3 (C-18), 128.3 (C-19), 124.8 (C-23), 35.5 (C-9, C-10), 34.3 (C-1, C-2).

$^1H$  NMR (500.1 MHz,  $DMSO-d_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 9.00 (dd, 2H, H-25,  $^4J_{25,22} = 2.4$  Hz,  $^5J_{25,23} = 0.9$  Hz), 8.60 (dd, 2H, H-24,  $^3J_{24,23} = 4.8$  Hz,  $^4J_{24,22} = 1.6$  Hz), 8.18 (ddd, 2H, H-22,  $^3J_{22,23} = 7.9$  Hz,

$^4J_{22,25} = 2.4$  Hz,  $^4J_{22,24} = 1.6$  Hz), 7.90–7.87 (m, 4H, H-19), 7.67–7.64 (m, 4H, H-18), 7.53 (ddd, 2H, H-23,  $^3J_{23,22} = 7.9$  Hz,  $^3J_{23,24} = 4.8$  Hz,  $^5J_{23,25} = 0.9$  Hz), 6.82 (d, 2H, H-5, H-16,  $^4J_{5,7} = ^4J_{16,12} = 1.8$  Hz), 6.75 (dd, 2H, H-7, H-12,  $^3J_{7,8} = ^3J_{12,13} = 7.8$  Hz,  $^4J_{7,5} = ^4J_{12,16} = 1.8$  Hz), 6.63 (d, 2H, H-8, H-13,  $^3J_{8,7} = ^3J_{13,12} = 7.8$  Hz), 3.24–3.08 (m, 4H, H-1, H-2, H-9, H-10), 2.50–2.10 (m, 2H, H-1, H-2).

$^{13}\text{C}$  NMR (125.8 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 148.5 (C-24), 147.6 (C-25), 141.3 (C-4, C-15), 140.5 (C-17), 139.7 (C-6, C-11), 136.6 (C-3, C-14), 135.5 (C-20), 135.2 (C-21), 134.0 (C-22), 132.1 (C-8, C-13), 131.7 (C-5, C-16, C-7, C-12), 130.1 (C-18), 127.1 (C-19), 123.9 (C-23), 34.4 (C-9, C-10), 33.1 (C-1, C-2).

MS (ESI(+))  $m/z$ : 515.2480 [**4**+H]<sup>+</sup>, 258.1277 [**4**+2H]<sup>2+</sup>; HR-MS (ESI(+))  $m/z$  berechnet für [**4**+H]<sup>+</sup>: 515.2482, experimentell: 515.2480.

Elementaranalyse berechnet für [**4**·2(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)·2.5(H<sub>2</sub>O)]: C: 86.69 %, H: 5.78 %, N: 5.30 %, experimentell: C: 86.83 %, H: 6.00 %, N: 5.21 %.

Schmelzpunkt: 255 °C (Zersetzung)

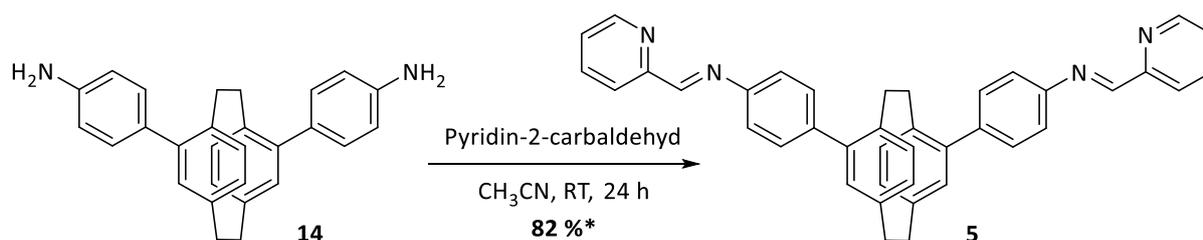
UV-Vis (CH<sub>3</sub>CN, c = 19.4 μM):  $\lambda$  [nm] = 256, 298.

Spezifischer Drehwert: (–)-(R<sub>p</sub>)-**4**:  $[\alpha]_D^{23} = -570^\circ$  (c = 2.00 mg/mL = 5.83 mM, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), (+)-(S<sub>p</sub>)-**4**:  $[\alpha]_D^{23} = +556^\circ$  (c = 2.00 mg/mL = 5.83 mM, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

CD (CH<sub>3</sub>CN, c = 194 μM):  $\lambda$  [nm] ( $\Delta\epsilon$  [L/(mol cm)]) = (R<sub>p</sub>)-**4**: 217 (–41), 234 (+64), 248 (+11), 263 (+49), 310 (–118); (S<sub>p</sub>)-**4**: 217 (+43), 231 (–68), 247 (–11), 263 (–51), 311 (+125).

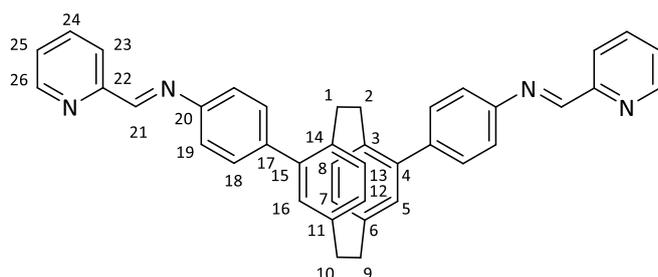
Kristallstrukturdaten für (S<sub>p</sub>)-**4**: C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>; M = 514.67 g/mol; Kristallaussehen: farbloses Plättchen; Kristallabmessungen: 0.3 x 0.13 x 0.12 mm<sup>3</sup>; Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe: P2<sub>1</sub>; Elementarzelle: a = 11.3929(3) Å, b = 10.6565(3) Å, c = 12.3016(3) Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 112.9894(14)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ , V = 1374.90(6) Å<sup>3</sup>, Z = 2,  $\rho_c = 1.243$  g/cm<sup>3</sup>; F(000) = 544; Absorptionskoeffizient:  $\mu = 0.550$  1/mm; T = 150.0 K,  $\Theta_{\text{max}} = 67.49^\circ$ ; beobachtete Reflexe: 19456, symmetrieunabhängige Reflexe: 4722 ( $R_{\text{int}} = 0.0881$ ); Daten: 4722, Parameter: 361, Restraints: 1; GooF = 1.055; finale R-Indizes ( $I > 2\sigma(I)$ ): R = 0.0881 und wR = 0.2066, R-Indizes (alle Reflexe): R = 0.0908 und wR = 0.2066; max. Differenz zwischen Peak und Hole: 0.35 und –0.57 e/Å<sup>3</sup>; Flackparameter = –0.3(6); Messung: Bruker D8-Venture Diffraktometer, Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54178$  Å) Strahlung, empirische Absorptionskorrektur.

**4,15-Bis(4-(2'-pyridylimin)phenyl)[2.2]paracyclophan 5**



Unter Argongasatmosphäre wurde (*rac*)-**14** (55.0 mg, 141  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) mit trockenem Molekularsieb (3 Å) in trockenem Acetonitril (30 mL) vorgelegt. Anschließend wurde Pyridin-2-carbaldehyd (330  $\mu$ L, 352  $\mu$ mol, 2.50 Äq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur für 24 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und Waschen des Rohprodukts mit kaltem Diethylether (50 mL) wurde (*rac*)-**5** (66.0 mg, 116  $\mu$ mol, 82 %\*) als gelber Feststoff erhalten.

\*inklusive 3 % Verunreinigung durch Pyridin-2-carbaldehyd und andere nicht identifizierte [2.2]Paracyclophanspezies



Summenformel: C<sub>40</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>

Molare Masse: 568.72 g/mol

R<sub>F</sub>-Wert (Cyclohexan/Ethylacetat 1/2 + 5 % Triethylamin): 0.41

<sup>1</sup>H NMR (500.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 8.72 (ddd, 2H, H-26, <sup>3</sup>J<sub>26,25</sub> = 4.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>26,24</sub> = 1.7 Hz, <sup>5</sup>J<sub>26,23</sub> = 1.0 Hz), 8.71 (s, 2H, H-21), 8.27 (ddd, 2H, H-23, <sup>3</sup>J<sub>23,24</sub> = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>23,25</sub> = 1.2 Hz, <sup>5</sup>J<sub>23,26</sub> = 1.0 Hz), 7.86 (ddd, 2H, H-24, <sup>3</sup>J<sub>24,23</sub> = 7.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>24,25</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>24,26</sub> = 1.7 Hz), 7.59–7.56 (m, 4H, H-18), 7.45–7.42 (m, 4H, H-19), 7.40 (ddd, 2H, H-25, <sup>3</sup>J<sub>25,24</sub> = 7.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>25,26</sub> = 4.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>25,23</sub> = 1.2 Hz), 6.76 (d, 2H, H-5, H-16, <sup>4</sup>J<sub>5,7</sub> = <sup>4</sup>J<sub>16,12</sub> = 1.9 Hz), 6.75 (d, 2H, H-8, H-13, <sup>3</sup>J<sub>8,7</sub> = <sup>3</sup>J<sub>13,12</sub> = 7.8 Hz), 6.63 (dd, 2H, H-7, H-12, <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = <sup>3</sup>J<sub>12,13</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>7,5</sub> = <sup>4</sup>J<sub>12,16</sub> = 1.9 Hz), 3.30–3.20 (m, 4H, H-1, H-2, H-9, H-10), 3.16–3.06 (m, 2H, H-9, H-10), 2.60–2.51 (m, 2H, H-1, H-2).

<sup>13</sup>C NMR (125.8 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 161.2 (C-22), 155.5 (C-21), 150.3 (C-26), 142.4 (C-4, C-15), 140.4 (C-6, C-11), 140.4 (C-17), 138.1 (C-3, C-14), 137.1 (C-24), 132.9 (C-8, C-13),

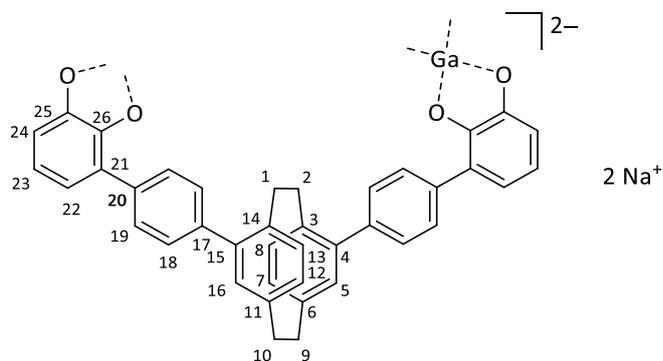
132.3 (C-5, C-16), 131.8 (C-7, C-12), 131.1 (C-18), 125.7 (C-25), 122.0 (C-19, C-23), 35.6 (C-9, C-10), 34.1 (C-1, C-2).

MS (ESI(+))  $m/z$ : 591.3  $[\mathbf{5}+\text{Na}]^+$ , 875.9  $[3\cdot\mathbf{5}+2\text{Na}]^{2+}$ , 1160.5  $[2\cdot\mathbf{3}+\text{Na}]^+$ ; HR-MS (ESI(+))  $m/z$  berechnet für  $[\mathbf{5}+\text{Na}]^+$ : 591.2519, experimentell: 591.2514.

## 6.4 Synthese der metallosupramolekularen Komplexe

### (rac)-, (R<sub>p</sub>)-, (S<sub>p</sub>)-**2** + Ga(acac)<sub>3</sub>

Zu einer Lösung aus (rac)-, (R<sub>p</sub>)- oder (S<sub>p</sub>)-**2** (3.09 mg, 5.36 μmol, 1.00 Äq.) und Natriummethanolat (1.16 mg, 21.4 μmol, 4.00 Äq.) in Acetonitril (0.5 mL) wurde Gallium(III)acetylacetonat (2.03 mg, 5.53 μmol, 1.03 Äq.), gelöst in Acetonitril (0.2 mL), gegeben und bei 60 °C für 18 h gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur, wurde die weiß-gelbliche Suspension durch einen Spritzenfilter filtriert. Der Rückstand wurde mit Acetonitril (1 mL) und Diethylether (2 mL) gewaschen und in deuteriertem Dimethylsulfoxid (0.6 mL) gelöst.



### Na<sub>2</sub>[Ga<sub>2</sub>{(S<sub>p</sub>)-**2**}<sub>2</sub>]

<sup>1</sup>H NMR (499.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 298 K): δ [ppm] = 7.96–7.92 (m, 8H, H-19), 7.36–7.32 (m, 8H, H-18), 6.62–6.60 (m, 4H, H-5, H-7, H-8, H-12, H-13, H-16)\*, 6.52–6.49 (m, 8H, 4H, H-5, H-7, H-8, H-12, H-13, H-16)\*, 6.47 (d, 4H, H-24, <sup>3</sup>J<sub>24,23</sub> = 7.8 Hz), 6.42 (d, 4H, H-22, <sup>3</sup>J<sub>22,23</sub> = 7.4 Hz), 6.29 (dd, 2H, H-23, <sup>3</sup>J<sub>23,24</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>23,22</sub> = 7.4 Hz), 3.16–3.08 (m, 4H, H-1, H-2, H-9, H-10)\*, 3.02–3.97 (m, 8H, H-1, H-2, H-9, H-10)\*, 2.56–2.53 (m, 4H, H-1, H-2, H-9, H-10)\*.

\*Signale können nicht eindeutig zugeordnet werden.

<sup>1</sup>H-2D-DOSY NMR (499.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 298 K): D = 9.63 · 10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup>/s, R<sub>H</sub> = 11.5 Å.

MS (ESI(-))  $m/z$ : 642.1259 [Ga<sub>2</sub>{(S<sub>p</sub>)-**2**}<sub>2</sub>-8H]<sup>2-</sup>.

Die spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten von  $\text{Na}_2[\text{Ga}_2\{(\text{R}_p)\text{-2}\}_2]$  stimmen mit denen von  $\text{Na}_2[\text{Ga}_2\{(\text{S}_p)\text{-2}\}_2]$  überein.

### $\text{Na}_2[\text{Ga}_2\mathbf{2}]$ aus (*rac*)-**2**

$^1\text{H}$  NMR (700.4 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.95–7.93 (m, 8H, H-19), 7.35–7.33 (m, 8H, H-18), 6.62–6.61 (m, 4H, H-5, H-7, H-8, H-12, H-13, H-16)\*, 6.52–6.50 (m, 8H, 4H, H-5, H-7, H-8, H-12, H-13, H-16)\*, 6.47 (d, 4H, H-24,  $^3J_{24,23} = 7.8$  Hz), 6.42 (d, 4H, H-22,  $^3J_{22,23} = 7.4$  Hz), 6.29 (dd, 2H, H-23,  $^3J_{23,24} = 7.8$  Hz,  $^4J_{23,22} = 7.4$  Hz), 3.15–3.08 (m, 4H, H-1, H-2, H-9, H-10)\*, 3.02–3.98 (m, 8H, H-1, H-2, H-9, H-10)\*, 2.56–2.53 (m, 4H, H-1, H-2, H-9, H-10)\*.

\*Signale können nicht eindeutig zugeordnet werden.

$^1\text{H}$ -2D-DOSY NMR (499.1 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ , 298 K):  $D = 9.34 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $R_H = 11.8 \text{ \AA}$ .

MS (ESI(+))  $m/z$ : 642.1227  $[\text{Ga}_2\mathbf{2}-8\text{H}]^{2-}$ .

### (*rac*)-, (*R*<sub>p</sub>)-, (*S*<sub>p</sub>)-**3** + $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2]$

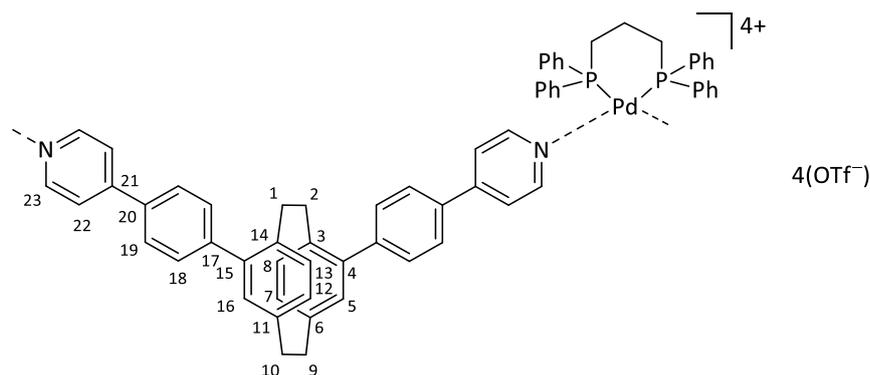
#### Variante A

Zu einer Lösung aus (*rac*)-, (*R*<sub>p</sub>)- oder (*S*<sub>p</sub>)-**3** (2.05 mg, 3.98  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ) in deuteriertem Acetonitril (0.5 mL) wurde [1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]palladium(II)triflat (3.27 mg, 4.00  $\mu\text{mol}$ , 1.01  $\text{\AA q.}$ ), gelöst in deuteriertem Acetonitril (0.1 mL), hinzugefügt. Die Komplexlösung wurde filtriert.

#### Variante B

Zu einer Lösung aus (*rac*)-, (*R*<sub>p</sub>)- or (*S*<sub>p</sub>)-**3** (2.88 mg, 5.60  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ) in deuteriertem Dichlormethan (0.3 mL) wurde [1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]palladium(II)triflat (4.61 mg, 5.64  $\mu\text{mol}$ , 1.01  $\text{\AA q.}$ ), gelöst in deuteriertem Acetonitril (0.3 mL), hinzugefügt. Die Komplexlösung wurde filtriert.

Die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle des Racemats von  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{R}_p)\text{-3}\}_2](\text{OTf})_4$  und  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{S}_p)\text{-3}\}_2](\text{OTf})_4$  wurden durch langsame Diffusion von Cyclopentan in eine Lösung aus (*rac*)-**3** und [1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]palladium(II)triflat in Tetrahydrofuran/Methanol, versetzt mit ein paar Tropfen Dichlormethan und Acetonitril, erhalten.



### $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{R}_p)\text{-}\mathbf{3}\}_2](\text{OTf})_4$ in $\text{CD}_3\text{CN}$

$^1\text{H}$  NMR (499.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 8.59–8.53 (m, 8H, H-23), 7.72–7.52 (m, 40H, H-18, H-19, dppp- $\text{Ph}_{ortho}$ , dppp- $\text{Ph}_{para}$ ), 7.48–7.36 (m, 24H, H-22, dppp- $\text{Ph}_{meta}$ ), 6.78–6.70 (m, 8H, H-5, H-7, H-12, H-16), 6.69–6.64 (m, 4H, H-8, H-13), 3.32–2.94 (m, 24H, H-1, H-2, H-9, H-10, dppp- $\text{CH}_2\text{-PPh}_2$ ), 2.33–2.17 (m, 4H, dppp- $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (125.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 150.8 (C-23), 144.2\*, 141.5\*, 138.1\*, 134.1\*, 133.6\*, 133.3\*, 132.5\*, 131.4\*, 130.4\*, 128.4\*, 126.0\*, 124.5\*, 123.5\*, 120.9\*, 35.4\*, 34.2\*.

\*Signale können nicht eindeutig zugeordnet werden.

$^{31}\text{P}$  NMR (202.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 8.65 (s, dppp-P).

$^1\text{H}$ -2D-DOSY NMR (499.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $D = 5.15 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $R_{\text{H}} = 13.2 \text{ \AA}$ .

MS (ESI(+))  $m/z$ : 516.1512  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{R}_p)\text{-}\mathbf{3}\}_2]^{4+}$  und  $[\text{Pd}(\text{dppp})\{(\text{R}_p)\text{-}\mathbf{3}\}]^{2+}$ , 536.6639  $[\text{Pd}(\text{dppp})\{(\text{R}_p)\text{-}\mathbf{3}\}(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ , 667.0102  $[\text{Pd}(\text{dppp})\text{OTf}]^+$ , 738.5190  $\{[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{R}_p)\text{-}\mathbf{3}\}_2]\text{OTf}\}^{3+}$ , 773.2728  $[\text{Pd}(\text{dppp})\{(\text{R}_p)\text{-}\mathbf{3}\}_2]^{2+}$ , 1181.2550  $\{[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{R}_p)\text{-}\mathbf{3}\}_2](\text{OTf})_2\}^{2+}$  und  $[\text{Pd}(\text{dppp})\{(\text{R}_p)\text{-}\mathbf{3}\}\text{OTf}]^+$ .

UV-Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 3.32 \text{ mM}$ ):  $\lambda$  [nm] = 275, 324.

CD ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 3.32 \text{ mM}$ ):  $\lambda$  [nm] ( $\Delta\epsilon$  [L/(mol cm)]) =  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{R}_p)\text{-}\mathbf{3}\}_2](\text{OTf})_4$ : 214 (–25), 237 (+120), 257 (–3), 273 (+53), 291 (–1), 305 (+18), 338 (–236);  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{S}_p)\text{-}\mathbf{3}\}_2](\text{OTf})_4$ : 214 (+33), 237 (–120), 258 (+4), 272 (–52), 291 (+2), 304 (–9), 337 (+247).

Die spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten von  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{S}_p)\text{-}\mathbf{3}\}_2](\text{OTf})_4$  stimmen mit denen von  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{R}_p)\text{-}\mathbf{3}\}_2](\text{OTf})_4$  überein.

**[Pd<sub>2</sub>(dppp)<sub>2</sub>3<sub>2</sub>](OTf)<sub>4</sub> aus (*rac*)-**3** in CD<sub>3</sub>CN**

<sup>1</sup>H NMR (499.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = 8.59–8.53 (m, 8H, H-23), 7.72–7.52 (m, 40H, H-18, H-19, dppp-Ph<sub>ortho</sub>, dppp-Ph<sub>para</sub>), 7.48–7.36 (m, 24H, H-22, dppp-Ph<sub>meta</sub>), 6.78–6.70 (m, 8H, H-5, H-7, H-12, H-16), 6.69–6.64 (m, 4H, H-8, H-13), 3.32–2.94 (m, 24H, H-1, H-2, H-9, H-10, dppp-CH<sub>2</sub>-PPh<sub>2</sub>), 2.33–2.17 (m, 4H, dppp-CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (125.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = 150.7 (C-23), 144.1\*, 141.5\*, 138.1\*, 134.0\*, 133.5\*, 133.3\*, 132.9\*, 131.4\*, 130.5\*, 128.4\*, 126.0\*, 124.6\*, 123.5\*, 120.9\*, 35.4\*, 34.2\*.

\*Signale können nicht eindeutig zugeordnet werden.

<sup>31</sup>P NMR (202.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = 8.65 (s, dppp-P).

<sup>1</sup>H-2D-DOSY NMR (499.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): D = 4.89 · 10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>/s, R<sub>H</sub> = 13.9 Å.

MS (ESI(+)) *m/z*: 516.1529 [Pd<sub>2</sub>(dppp)<sub>2</sub>3<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> und [Pd(dppp)3]<sup>2+</sup>, 536.1661 [Pd(dppp)3(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>2+</sup>, 595.1030 [Pd(dppp)(CH<sub>3</sub>CN)Cl]<sup>+</sup>, 667.0126 [Pd(dppp)OTf]<sup>+</sup>, 738.51220 {[Pd<sub>2</sub>(dppp)<sub>2</sub>3<sub>2</sub>]OTf}<sup>3+</sup>, 773.2757 [Pd(dppp)3]<sup>2+</sup>, 1181.2600 {[Pd<sub>2</sub>(dppp)<sub>2</sub>3<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub>}<sup>2+</sup> and [Pd(dppp)3OTf]<sup>+</sup>.

**[Pd<sub>2</sub>(dppp)<sub>2</sub>{(S<sub>p</sub>)-3<sub>2</sub>}(OTf)<sub>4</sub> in CD<sub>3</sub>CN/CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1/1**

<sup>1</sup>H NMR (700.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN/CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1/1, 298 K): δ [ppm] = 8.69–8.64 (m, 8H, H-23), 7.72–7.50 (m, 40H, H-18, H-19, dppp-Ph<sub>ortho</sub>, dppp-Ph<sub>para</sub>), 7.44–7.34 (m, 24H, H-22, dppp-Ph<sub>meta</sub>), 6.72–6.65 (m, 12H, H-5, H-7, H-8, H-12, H-13, H-16), 3.32–2.90 (m, 24H, H-1, H-2, H-9, H-10, dppp-CH<sub>2</sub>-PPh<sub>2</sub>), 2.33–2.21 (m, 4H, dppp-CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (176.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN/CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1/1, 298 K): δ [ppm] = 150.5 (C-23), 143.8\*, 141.4\*, 141.0\*, 137.8\*, 133.8\*, 133.1\*, 133.0\*, 132.5\*, 132.0\*, 131.0\*, 130.2\*, 128.0\*, 122.7\*, 120.9\*, 35.2\*, 33.9\*.

\*Signale können nicht eindeutig zugeordnet werden.

<sup>31</sup>P NMR (202.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN/CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1/1, 298 K): δ [ppm] = 8.37 (s, dppp-P).

<sup>1</sup>H-2D-DOSY NMR (700.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN/CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1/1, 298 K): D = 5.88 · 10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>/s, R<sub>H</sub> = 11.7 Å.

MS (ESI(+)) *m/z*: 516.6 [Pd<sub>2</sub>(dppp)<sub>2</sub>{(S<sub>p</sub>)-3<sub>2</sub>}]<sup>4+</sup> und [Pd(dppp){(S<sub>p</sub>)-3<sub>2</sub>}]<sup>2+</sup>, 536.6 [Pd(dppp){(S<sub>p</sub>)-3<sub>2</sub>}(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>2+</sup>, 553.0 [Pd(dppp)Cl]<sup>+</sup>, 666.9 [Pd(dppp)OTf]<sup>+</sup>, 738.4 {[Pd<sub>2</sub>(dppp)<sub>2</sub>{(S<sub>p</sub>)-3<sub>2</sub>]OTf}<sup>3+</sup>, 773.2 [Pd(dppp){(S<sub>p</sub>)-3<sub>2</sub>}]<sup>2+</sup>, 1183.2 {[Pd<sub>2</sub>(dppp)<sub>2</sub>{(S<sub>p</sub>)-3<sub>2</sub>}(OTf)<sub>2</sub>}<sup>2+</sup> und [Pd(dppp){(S<sub>p</sub>)-3<sub>2</sub>}OTf]<sup>+</sup>.

Die spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten von [Pd<sub>2</sub>(dppp)<sub>2</sub>{(R<sub>p</sub>)-3<sub>2</sub>}(OTf)<sub>4</sub> stimmen mit denen von [Pd<sub>2</sub>(dppp)<sub>2</sub>{(S<sub>p</sub>)-3<sub>2</sub>}(OTf)<sub>4</sub> überein.

**[Pd<sub>2</sub>(dppp)<sub>2</sub>3]<sub>2</sub>(OTf)<sub>4</sub> aus (*rac*)-**3** in CD<sub>3</sub>CN/CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1/1**

<sup>1</sup>H NMR (700.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN/CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1/1, 298 K): δ [ppm] = 8.69–8.64 (m, 8H, H-23), 7.72–7.50 (m, 40H, H-18, H-19, dppp-Ph<sub>ortho</sub>, dppp-Ph<sub>para</sub>), 7.44–7.34 (m, 24H, H-22, dppp-Ph<sub>meta</sub>), 6.72–6.65 (m, 12H, H-5, H-7, H-8, H-12, H-13, H-16), 3.32–2.90 (m, 24H, H-1, H-2, H-9, H-10, dppp-CH<sub>2</sub>-PPh<sub>2</sub>), 2.33–2.21 (m, 4H, dppp-CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (176.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN/CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1/1, 298 K): δ [ppm] = 150.5 (C-23), 143.8\*, 141.4\*, 141.1\*, 137.8\*, 133.8\*, 133.1\*, 133.0\*, 132.5\*, 132.1\*, 131.0\*, 130.1\*, 128.0\*, 122.7\*, 120.9\*, 35.2\*, 34.0\*.

\*Signale können nicht eindeutig zugeordnet werden.

<sup>31</sup>P NMR (202.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN/CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1/1, 298 K): δ [ppm] = 8.39 (s, dppp-P).

<sup>1</sup>H-2D-DOSY NMR (499.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN/CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1/1, 298 K): D = 4.51 · 10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>/s, R<sub>H</sub> = 13.7 Å.

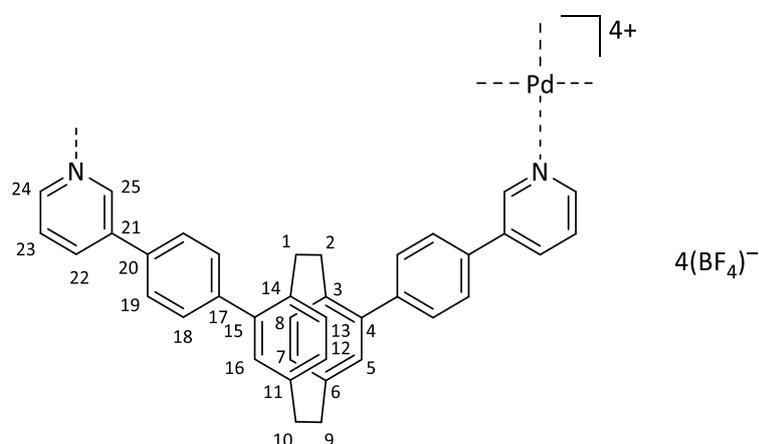
MS (ESI(+)) *m/z*: 516.1530 [Pd<sub>2</sub>(dppp)<sub>2</sub>3]<sub>2</sub><sup>4+</sup> und [Pd(dppp)3]<sub>2</sub><sup>2+</sup>, 536.6661 [Pd(dppp)3(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>2+</sup>, 595.1025 [Pd(dppp)(CH<sub>3</sub>CN)Cl]<sup>+</sup>, 667.0122 [Pd(dppp)OTf]<sup>+</sup>, 738.5217 {[Pd<sub>2</sub>(dppp)<sub>2</sub>3]<sub>2</sub>OTf}<sup>3+</sup>, 773.2753 [Pd(dppp)3]<sub>2</sub><sup>2+</sup>, 1182.2599 {[Pd<sub>2</sub>(dppp)<sub>2</sub>3]<sub>2</sub>(OTf)<sub>2</sub>}<sup>2+</sup> und [Pd(dppp)3OTf]<sup>+</sup>.

Kristallstrukturdaten für die racemische Mischung von [Pd<sub>2</sub>(dppp)<sub>2</sub>{(*R*<sub>P</sub>)-**3**]<sub>2</sub>(OTf)<sub>4</sub> und [Pd<sub>2</sub>(dppp)<sub>2</sub>{(*S*<sub>P</sub>)-**3**]<sub>2</sub>(OTf)<sub>4</sub>: CCDC-1893945; C<sub>280</sub>H<sub>248</sub>F<sub>24</sub>N<sub>8</sub>O<sub>27</sub>P<sub>8</sub>Pd<sub>4</sub>S<sub>8</sub>; M = 5542.69 g/mol; Kristallaussehen: farbloses Plättchen; Kristallabmessungen: 0.256 x 0.226 x 0.079 mm<sup>3</sup>; Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe: C2/c; Elementarzelle: a = 46.6905(8) Å, b = 26.3232(3) Å, c = 31.9982(5) Å, α = 90°, β = 97.750(2)°, γ = 90°, V = 38968.0(10) Å<sup>3</sup>, Z = 4, ρ<sub>c</sub> = 0.945 g/cm<sup>3</sup>; F(000) = 11392; Absorptionskoeffizient: μ = 2.653 1/mm; T = 120.01(10) K, Θ<sub>max</sub> = 66.749°; beobachtete Reflexe: 109627 (25716 mit I > 2σ(I)); R<sub>int</sub> = 0.0411; Daten: 34510, Parameter: 1732, Restraints: 97; GooF = 1.033; finale R-Indizes (I > 2σ(I)): R = 0.0815 und wR = 0.2423, R-Indizes (alle Reflexe): R = 0.0992 und wR = 0.2618; max. Differenz zwischen Peak und Hole: 4.275 und -1.553 e/Å<sup>3</sup>; Messung: Rigaku SuperNova Diffraktometer, Cu-Kα (λ = 1.54184 Å) Strahlung, Gaussian face index Absorptionskorrektur.

**(rac)-, (R<sub>p</sub>)-, (S<sub>p</sub>)-4 + [Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**

Zu einer Lösung aus (rac)-, (R<sub>p</sub>)- oder (S<sub>p</sub>)-**4** (4.00 mg, 7.77 μmol, 1.00 Äq.) in deuteriertem Acetonitril (oder deuteriertem Dimethylsulfoxid) (1 mL) wurde Tetrakis(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat (1.76 mg, 3.96 μmol, 0.51 Äq.), gelöst in deuteriertem Acetonitril (oder deuteriertem Dimethylsulfoxid) (0.5 mL), hinzugefügt. Die Komplexlösung wurde bei 70 °C für 15 h gerührt und anschließend filtriert.

Die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle wurden durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Lösung aus (R<sub>p</sub>)-**5** und Tetrakis(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat in Acetonitril erhalten.


**[Pd<sub>2</sub>{(R<sub>p</sub>)-4}<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub> in CD<sub>3</sub>CN**

<sup>1</sup>H NMR (499.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = 9.47 (d, 8 H, H-25, <sup>4</sup>J<sub>25,22</sub> = 2.0 Hz), 9.13 (dd, 8H, H-24, <sup>3</sup>J<sub>24,23</sub> = 5.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>24,22</sub> = 1.3 Hz), 8.32 (ddd, 8H, H-22, <sup>3</sup>J<sub>22,23</sub> = 8.00 Hz, <sup>4</sup>J<sub>22,25</sub> = 2.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>22,24</sub> = 1.3 Hz), 7.75 (dd, 8H, H-23, <sup>3</sup>J<sub>23,22</sub> = 8.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>23,24</sub> = 5.7 Hz), 7.68–7.65 (m, 16H, H-19), 7.65–7.62 (m, 16H, H-18), 6.75 (d, 8H, H-5, H-16, <sup>4</sup>J<sub>5,7</sub> = <sup>4</sup>J<sub>16,12</sub> = 1.5 Hz), 6.64–6.59 (m, 16H, H-8, H-13, H-7, H-12), 3.42–3.34 (m, 8H, H-1, H-2), 3.25–3.17 (m, 8H, H-9, H-10), 3.06–3.97 (m, 8H, H-9, H-10), 2.51–2.42 (m, 8H, H-1, H-2).

<sup>13</sup>C NMR (125.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = 150.9 (C-24), 149.7 (C-25), 143.2 (C-17), 141.8 (C-4, C-15), 141.7 (C-6, C-11), 140.9 (C-21), 140.3 (C-22), 137.5 (C-3, C-14), 134.6 (C-20), 133.5\* (C-7, C-8, C-12, C-13), 133.1 (C-5, C-16), 132.6\* (C-7, C-8, C-12, C-13), 131.5 (C-19), 128.6 (C-23), 128.5 (C-18), 35.3 (C-9, C-10), 34.8 (C-1, C-2).

\* Signale können nicht eindeutig zugeordnet werden.

<sup>19</sup>F NMR (469.6 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = -151.74 (s, BF<sub>4</sub>), -151.79 (s, BF<sub>4</sub>).

<sup>1</sup>H-2D-DOSY NMR (499.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): D = 5.49 · 10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>/s, R<sub>H</sub> = 10.2 Å.

MS (ESI(+))  $m/z$ : 567.7  $[\text{Pd}_2\{(\text{R}_p)\text{-4}\}_4]^{4+}$ , 786.0  $\{[\text{Pd}_2\{(\text{R}_p)\text{-4}\}_4](\text{BF}_4)\}^{3+}$ , 1222.5  $\{[\text{Pd}_2\{(\text{R}_p)\text{-4}\}_4](\text{BF}_4)_2\}^{2+}$ .

UV-Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 3.24 \text{ mM}$ ):  $\lambda$  [nm] = 275, 324.

CD ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 3.24 \text{ mM}$ ):  $\lambda$  [nm] ( $\Delta\epsilon$  [L/(mol cm)]) =  $[\text{Pd}_2\{(\text{R}_p)\text{-4}\}_4](\text{BF}_4)_4$ : 211 (−66), 236 (+137), 249 (+102), 259 (+107), 272 (+53), 282 (+63), 323 (−470);  $[\text{Pd}_2\{(\text{S}_p)\text{-4}\}_4](\text{BF}_4)_4$ : 212 (+52), 236 (−101), 248 (−70), 255 (−72), 271 (−11), 285 (−34), 322 (+358).

Die spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten von  $[\text{Pd}_2\{(\text{S}_p)\text{-4}\}_4](\text{BF}_4)_4$  stimmen mit denen von  $[\text{Pd}_2\{(\text{R}_p)\text{-4}\}_4](\text{BF}_4)_4$  überein.

Kristallstrukturdaten für  $[\text{Pd}_2\{(\text{R}_p)\text{-4}\}_4](\text{BF}_4)_4$ : CCDC-1893944;  $\text{C}_{152}\text{H}_{120}\text{B}_4\text{F}_{16}\text{N}_8\text{Pd}_2$ ;  $M = 2618.59 \text{ g/mol}$ ; Kristallaussehen: farblose Nadel; Kristallabmessungen:  $0.176 \times 0.079 \times 0.048 \text{ mm}^3$ ; Kristallsystem: tetragonal; Raumgruppe:  $P4_12_12$ ; Elementarzelle:  $a = 32.9899(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 32.9899(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.3593(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 15627.7(6) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_c = 1.113 \text{ g/cm}^3$ ;  $F(000) = 5376$ ; Absorptionskoeffizient:  $\mu = 2.397 \text{ 1/mm}$ ;  $T = 120.01(10) \text{ K}$ ,  $\Theta_{\text{max}} = 66.748^\circ$ ; beobachtete Reflexe: 48137 (10932 mit  $I > 2\sigma(I)$ );  $R_{\text{int}} = 0.0493$ ; Daten: 13861, Parameter: 806, Restraints: 31;  $\text{Goof} = 1.031$ ; finale R-Indizes ( $I > 2\sigma(I)$ ):  $R = 0.0861$  und  $wR = 0.2445$ , R-Indizes (alle Reflexe):  $R = 0.0997$  und  $wR = 0.2598$ ; max. Differenz zwischen Peak und Hole: 1.233 und  $-1.572 \text{ e/\AA}^3$ ; Flackparameter =  $-0.049(6)$ ; Messung: *Rigaku SuperNova* Diffraktometer, Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ ) Strahlung, Gaussian face index Absorptionskorrektur.

### $[\text{Pd}_2\mathbf{4}_4](\text{BF}_4)_4$ aus (*rac*)-**4** in $\text{CD}_3\text{CN}$

$^{19}\text{F}$  NMR (469.6 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] =  $-151.60$  (s,  $\text{BF}_4$ ),  $-151.65$  (s,  $\text{BF}_4$ ).

$^1\text{H}$ -2D-DOSY NMR (700.4 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $D = 6.52 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $R_{\text{H}} = 10.4 \text{ \AA}$ .

MS (ESI(+))  $m/z$ : 567.8  $[\text{Pd}_2\mathbf{4}_4]^{4+}$ , 786.0  $\{[\text{Pd}_2\mathbf{4}_4](\text{BF}_4)\}^{3+}$ , 1222.5  $\{[\text{Pd}_2\mathbf{4}_4](\text{BF}_4)_2\}^{2+}$ .

### $[\text{Pd}_2\{(\text{R}_p)\text{-4}\}_4](\text{BF}_4)_4$ in $\text{DMSO-}d_6$

$^1\text{H}$  NMR (700.4 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 9.67 (d, 8H, H-25,  $^4J_{25,22} = 2.4 \text{ Hz}$ ), 9.35 (dd, 8H, H-24,  $^3J_{24,23} = 5.7 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{24,22} = 1.4 \text{ Hz}$ ), 8.45–8.42 (m, 8H, H-22), 7.90 (dd, 8H, H-23,  $^3J_{23,22} = 7.8 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{23,24} = 5.7 \text{ Hz}$ ), 7.71–7.68 (m, 16 H, H-19), 7.65–7.62 (m, 16H, H-18), 6.7 (d, 8H, H-5, H-16,  $^4J_{5,7} = ^4J_{16,12} = 2.2 \text{ Hz}$ ), 6.67–6.64 (m, 8H, H-7, H-12), 6.51 (d, 8H, H-8, H-13,  $^3J_{8,7} = ^3J_{13,12} = 7.8 \text{ Hz}$ ), 3.36–3.30\* (m, 8H, H-1, H-2, H-9, H-10), 3.18–3.12\* (m, 8H, H-1, H-2, H-9, H-10), 2.98–2.92\* (m, 8H, H-1, H-2, H-9, H-10), 2.31–2.25\* (m, 8H, H-1, H-2, H-9, H-10).

\* Signale können nicht eindeutig zugeordnet werden.

$^{13}\text{C}$  NMR (176.1 MHz, DMSO- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 150.2 (C-24), 148.8 (C-25), 141.5 (C-17), 140.2 (C-4, C-15), 139.2 (C-22), 138.4 (C-21), 135.4 (C-3, C-14), 133.4 (C-20), 132.3 (C-8, C-13), 132.1 (C-5, C-16), 131.3 (C-7, C-12), 130.2 (C-18), 127.5 (C-19), 127.4 (C-23), 118.1 (C-6, C-11), 34.1 (C-1, C-2, C-9, C-10).

$^{19}\text{F}$  NMR (469.6 MHz, DMSO- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -148.75 (s,  $\text{BF}_4$ ), -148.80– (-148.81) (m,  $\text{BF}_4$ ).

$^1\text{H}$ -2D-DOSY NMR (700.4 MHz, DMSO- $d_6$ , 298 K):  $D = 1.04 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $R_H = 10.6 \text{ \AA}$ .

MS (ESI(+))  $m/z$ : 567.6956  $[\text{Pd}_2\{(\text{R}_p)\text{-4}\}_4]^{4+}$ , 785.9290  $\{[\text{Pd}_2\{(\text{R}_p)\text{-4}\}_4](\text{BF}_4)\}^{3+}$ , 1221.3960  $\{[\text{Pd}_2\{(\text{R}_p)\text{-4}\}_4](\text{BF}_4)_2\}^{2+}$ .

Die spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten von  $[\text{Pd}_2\{(\text{S}_p)\text{-4}\}_4](\text{BF}_4)_4$  stimmen mit denen von  $[\text{Pd}_2\{(\text{R}_p)\text{-4}\}_4](\text{BF}_4)_4$  überein.

### **$[\text{Pd}_2\mathbf{4}_4](\text{BF}_4)_4$ aus (*rac*)-**4** in DMSO- $d_6$**

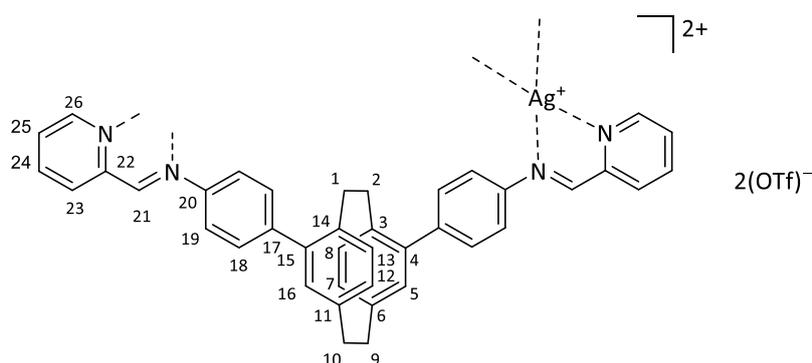
$^{19}\text{F}$  NMR (469.6 MHz, DMSO- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -148.74 (s,  $\text{BF}_4$ ), -148.79– (-148.80) (m,  $\text{BF}_4$ ).

$^1\text{H}$ -2D-DOSY NMR (700.4 MHz, DMSO- $d_6$ , 298 K):  $D = 1.06 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $R_H = 10.4 \text{ \AA}$ .

MS (ESI(+))  $m/z$ : 567.6967  $[\text{Pd}_2\mathbf{4}_4]^{4+}$ , 785.9302  $\{[\text{Pd}_2\mathbf{4}_4](\text{BF}_4)\}^{3+}$ , 1222.8984  $\{[\text{Pd}_2\mathbf{4}_4](\text{BF}_4)_2\}^{2+}$ .

**(rac)-, (R<sub>p</sub>)-, (S<sub>p</sub>)-14 + Pyridin-2-carbaldehyd + AgOTf**

Zu einer Lösung aus (*rac*)-, (*R<sub>p</sub>*)- oder (*S<sub>p</sub>*)-**14** (3.03 mg, 7.76 μmol, 1.00 Äq.) in Acetonitril (0.6 mL) wurde Pyridin-2-carbaldehyd (1.48 μL, 1.66 mg, 15.5 μmol, 2.00 Äq.) gegeben und bei 70 °C für 30 min gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde Silber(I)triflat (2.01 mg, 7.82 μmol, 1.01 Äq.), gelöst in Acetonitril (0.1 mL), hinzugefügt und bei Raumtemperatur für 15 h gerührt. Die Komplexlösung wurde in Diethylether (4 mL) gegeben und filtriert. Der gelbe Filtrerrückstand wurde mit Diethylether sowie *n*-Hexan gewaschen und in deuteriertem Acetonitril oder deuteriertem Nitromethan (0.6 mL) gelöst.

**[Ag<sub>2</sub>{(*R<sub>p</sub>*)-5}<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> in CD<sub>3</sub>CN**

<sup>1</sup>H NMR (700.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = 9.07 (s, 4H, H-21), 8.74–8.71 (m, 4H, H-26), 8.19 (ddd, 4H, H-24, <sup>3</sup>J<sub>24,23</sub> = 7.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>24,25</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>24,26</sub> = 1.7 Hz), 8.04 (ddd, 4H, H-23, <sup>3</sup>J<sub>23,24</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>23,25</sub> = 1.2 Hz, <sup>5</sup>J<sub>23,26</sub> = 1.0 Hz), 7.74 (ddd, 4H, H-25, <sup>3</sup>J<sub>25,24</sub> = 7.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>25,26</sub> = 4.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>25,23</sub> = 1.2 Hz), 7.67–7.63 (m, 8H, H-18), 7.58–7.53 (m, 8H, H-19), 6.74 (d, 4H, H-5, H-16, <sup>4</sup>J<sub>5,7</sub> = <sup>4</sup>J<sub>16,12</sub> = 1.9 Hz), 6.70 (dd, 4H, H-7, H-12, <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = <sup>3</sup>J<sub>12,13</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>7,5</sub> = <sup>4</sup>J<sub>12,16</sub> = 1.9 Hz), 6.66 (d, 4H, H-8, H-13, <sup>3</sup>J<sub>8,7</sub> = <sup>3</sup>J<sub>13,12</sub> = 7.8 Hz), 3.26–3.18 (m, 4H, H-9, H-10), 3.14–3.02 (m, 8H, H-1, H-2, H-9, H-10), 2.34–2.26 (m, 4H, H-1, H-2).

<sup>13</sup>C NMR (176.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = 160.0 (C-21), 152.5 (C-26), 150.9 (C-22), 147.7 (C-17), 142.5 (C-20), 142.1 (C-4, C-15), 141.5 (C-6, C-11), 140.5 (C-24), 137.8 (C-3, C-14), 133.3 (C-8, C-13), 133.0 (C-5, C-16), 132.6 (C-7, C-12), 131.7 (C-19), 130.2 (C-23), 129.2 (C-25), 123.9 (C-18), 35.4 (C-9, C-10), 34.4 (C-1, C-2).

<sup>1</sup>H-2D-DOSY NMR (700.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): D = 8.25 · 10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>/s, R<sub>HI</sub> = 8.23 Å.

MS (ESI(+)) *m/z*: 676.1676 [Ag<sub>2</sub>{(*R<sub>p</sub>*)-5}<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>.

UV-Vis (CH<sub>3</sub>CN, c = 6.47 mM): λ [nm] = 246, 348.

CD (CH<sub>3</sub>CN, c = 6.47 mM):  $\lambda$  [nm] ( $\Delta\epsilon$  [L/(mol cm)]) = [Ag<sub>2</sub>{(R<sub>p</sub>)-5}<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub>: 212 (-94), 231 (+88), 242 (+61), 250 (+65), 284 (-16), 299 (-13), 359 (-42); [Ag<sub>2</sub>{(S<sub>p</sub>)-5}<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub>: 212 (+76), 231 (-75), 242 (-46), 252 (-51), 284 (+11), 299 (+19), 359 (+37).

Die spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten von [Ag<sub>2</sub>{(S<sub>p</sub>)-5}<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> stimmen mit denen von [Ag<sub>2</sub>{(R<sub>p</sub>)-5}<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> überein.

### [Ag<sub>2</sub>5<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> aus (*rac*)-5 in CD<sub>3</sub>CN

<sup>1</sup>H NMR (500.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 9.00 (s, 4H, H-21), 8.75–8.73 (m, 4H, H-26), 8.18 (ddd, 4H, H-24, <sup>3</sup>J<sub>24,23</sub> = 7.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>24,25</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>24,26</sub> = 1.7 Hz), 8.02 (ddd, 4H, H-23, <sup>3</sup>J<sub>23,24</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>23,25</sub> = 1.2 Hz, <sup>5</sup>J<sub>23,26</sub> = 1.0 Hz), 7.75 (ddd, 4H, H-25, <sup>3</sup>J<sub>25,24</sub> = 7.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>25,26</sub> = 4.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>25,23</sub> = 1.2 Hz), 7.61–7.58 (m, 8H, H-18), 7.55–7.52 (m, 8H, H-19), 6.72 (d, 4H, H-5, H-16, <sup>4</sup>J<sub>5,7</sub> = <sup>4</sup>J<sub>16,12</sub> = 1.6 Hz), 6.69 (dd, 4H, H-7, H-12, <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = <sup>3</sup>J<sub>12,13</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>7,5</sub> = <sup>4</sup>J<sub>12,16</sub> = 1.6 Hz), 6.66 (d, 4H, H-8, H-13, <sup>3</sup>J<sub>8,7</sub> = <sup>3</sup>J<sub>13,12</sub> = 7.8 Hz), 3.25–3.18 (m, 4H, H-9, H-10), 3.13–3.00 (m, 8H, H-1, H-2, H-9, H-10), 2.32–2.24 (m, 4H, H-1, H-2).

<sup>13</sup>C NMR (125.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 160.1 (C-21), 152.5 (C-26), 150.8 (C-22), 148.0 (C-17), 142.3 (C-20), 142.1 (C-4, C-15), 141.5 (C-6, C-11), 140.5 (24), 137.8 (C-3, C-14), 133.3 (C-8, C-13), 133.0 (C-5, C-16), 132.5 (C-7, C-12), 131.7 (C-19), 130.2 (C-23), 129.2 (C-25), 123.7 (C-18), 35.4 (C-9, C-10), 34.5 (C-1, C-2).

<sup>1</sup>H-2D-DOSY-NMR (499.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): D = 6.83 · 10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>/s, R<sub>H</sub> = 9.96 Å.

MS (ESI(+))  $m/z$ : 676.1677 [Ag<sub>2</sub>5<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>.

### [Ag<sub>2</sub>{(S<sub>p</sub>)-5}<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> in CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>

<sup>1</sup>H NMR (499.1 MHz, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 9.18 (s, 4H, H-21), 8.85–8.80 (m, 4H, H-26), 8.26 (ddd, 4H, H-24, <sup>3</sup>J<sub>24,23</sub> = 7.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>24,25</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>24,26</sub> = 1.7 Hz), 8.10 (d, 4H, H-23, <sup>3</sup>J<sub>23,24</sub> = 7.9 Hz), 7.81 (ddd, 4H, H-25, <sup>3</sup>J<sub>25,24</sub> = 7.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>25,26</sub> = 4.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>25,23</sub> = 1.3 Hz), 7.79–7.75\* (m, 8H, H-18), 7.68–7.62\* (m, 8H, H-19), 6.83–6.71 (m, 12H, H-5, H-16, H-7, H-12, H-8, H-13), 3.31–3.18\* (m, 8H, H-1, H-2; H-9, H-10), 3.16–3.08\* (m, 4H, H-1, H-2, H-9, H-10), 2.48–2.38\* (m, 4H, H-1, H-2, H-9, H-10).

\*Signale können nicht eindeutig zugeordnet werden.

<sup>13</sup>C NMR (125.5 MHz, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 160.0 (C-21), 153.2 (C-26), 151.1 (C-22), 147.8\* (C-3, C-4, C-6, C-11, C-14, C-15, C-17, C-20), 143.2\* (C-3, C-4, C-6, C-11, C-14, C-15, C-17, C-20), 142.1\* (C-3, C-4, C-6, C-11, C-14, C-15, C-17, C-20), 141.0 (C-24), 138.5\* (C-3, C-4,

C-6, C-11, C-14, C-15, C-17, C-20), 133.7\* (C-5, C-16, C-7, C-12, C-8, C-13), 133.3\* (C-5, C-16, C-7, C-12, C-8, C-13), 132.9\* (C-5, C-16, C-7, C-12, C-8, C-13), 132.2 (C-19), 130.8 (C-23), 129.8 (C-25), 126.4 (C-3, C-4, C-6, C-11, C-14, C-15, C-17, C-20), 124.3 (C-18), 35.8\* (C-1, C-2, C-9, C-10), 34.8\* (C-1, C-2, C-9, C-10).

\*Signale können nicht eindeutig zugeordnet werden.

MS (ESI(+))  $m/z$ : 676.1679  $[\text{Ag}_2\{(\text{S}_p)\text{-5}\}_2]^{2+}$ .

$^1\text{H}$ -2D-DOSY NMR (499.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $D = 3.68 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $R_H = 11.8 \text{ \AA}$ .

Die spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten von  $[\text{Ag}_2\{(\text{R}_p)\text{-5}\}_2](\text{OTf})_2$  stimmen mit denen von  $[\text{Ag}_2\{(\text{S}_p)\text{-5}\}_2](\text{OTf})_2$  überein.

### **$[\text{Ag}_2\mathbf{5}_2](\text{OTf})_2$ aus (*rac*)-**5** in $\text{CD}_3\text{NO}_2$**

$^1\text{H}$  NMR (499.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 9.10 (s, 4H, H-21), 8.87–8.82 (m, 4H, H-26), 8.26 (ddd, 4H, H-24,  $^3J_{24,23} = 7.9 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{24,25} = 7.7 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{24,26} = 1.7 \text{ Hz}$ ), 8.07 (d, 4H, H-23,  $^3J_{23,24} = 7.9 \text{ Hz}$ ), 7.82 (ddd, 4H, H-25,  $^3J_{25,24} = 7.7 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{25,26} = 4.9 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{25,23} = 1.3 \text{ Hz}$ ), 7.74–7.66\* (m, 8H, H-18), 7.65–7.58\* (m, 8H, H-19), 6.82–6.70 (m, 12H, H-5, H-16, H-7, H-12, H-8, H-13), 3.30–3.16\* (m, 8H, H-1, H-2, H-9, H-10), 3.14–3.05\* (m, 4H, H-1, H-2, H-9, H-10), 2.45–2.35\* (m, 4H, H-1, H-2, H-9, H-10).

\*Signale können nicht eindeutig zugeordnet werden.

$^{13}\text{C}$  NMR (125.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 160.0 (C-21), 153.1 (C-26), 152.9 (C-22), 151.1\* (C-3, C-4, C-6, C-11, C-14, C-15, C-17, C-20), 150.1\* (C-3, C-4, C-6, C-11, C-14, C-15, C-17, C-20), 142.7\* (C-3, C-4, C-6, C-11, C-14, C-15, C-17, C-20), 141.1 (C-24), 138.6\* (C-3, C-4, C-6, C-11, C-14, C-15, C-17, C-20), 133.2\* (C-3, C-4, C-6, C-11, C-14, C-15, C-17, C-20), 132.9\* (C-5, C-16, C-7, C-12, C-8, C-13), 132.7\* (C-5, C-16, C-7, C-12, C-8, C-13), 132.1 (C-19), 130.8 (C-23), 129.8 (C-25), 126.4 (C-3, C-4, C-6, C-11, C-14, C-15, C-17, C-20), 124.2 (C-18), 35.8\* (C-1, C-2, C-9, C-10), 34.9\* (C-1, C-2, C-9, C-10).

\*Signale können nicht eindeutig zugeordnet werden.

$^1\text{H}$ -2D-DOSY NMR (499.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , 298 K):  $D = 3.54 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $R_H = 12.3 \text{ \AA}$ .

MS (ESI(+))  $m/z$ : 676.1674  $[\text{Ag}_2\mathbf{5}_2]^{2+}$

**(rac)-, (R<sub>p</sub>)-, (S<sub>p</sub>)-14 + Pyridin-2-carbaldehyd + Fe(OTf)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O**

**Variante A**

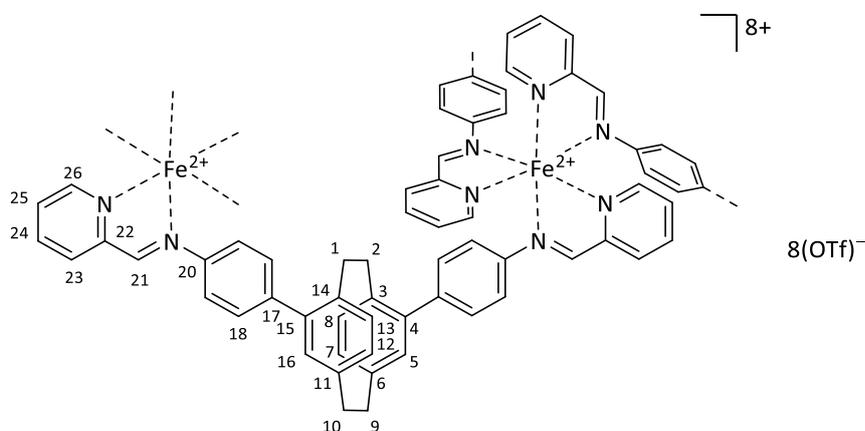
Zu einer Lösung aus (R<sub>p</sub>)- oder (S<sub>p</sub>)-**14** (3.01 mg, 7.71 μmol, 3.00 Äq.) in Acetonitril (0.6 mL) wurde Pyridin-2-carbaldehyd (1.47 μL, 1.65 mg, 15.4 μmol, 6.00 Äq.) gegeben und bei 70 °C für 30 min gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde Eisen(II)triflat Hexahydrat (2.41 mg, 5.22 μmol, 2.03 Äq.), gelöst in Acetonitril (0.1 mL), hinzugefügt und bei 70 °C für 18 h gerührt. Die Komplexlösung wurde in Diethylether (4 mL) gegeben und filtriert. Der violette Filtrerrückstand wurde mit Diethylether sowie *n*-Hexan gewaschen und in deuteriertem Acetonitril (0.6 mL) gelöst.

Die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle wurden jeweils durch langsame Diffusion von *tert*-Butylmethylether in eine Lösung aus (R<sub>p</sub>)-**14** bzw. (S<sub>p</sub>)-**14**, Pyridin-2-carbaldehyd und Eisen(II)triflat Hexahydrat in Acetonitril erhalten.

**Variante B**

Zu einer Lösung aus (*rac*)-**14** (4.08 mg, 10.4 μmol, 3.00 Äq.) in Acetonitril (0.6 mL) wurde Pyridin-2-carbaldehyd (1.98 μL, 2.23 mg, 20.8 μmol, 6.00 Äq.) gegeben und bei 70 °C für 30 min gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde Eisen(II)triflat Hexahydrat (3.25 mg, 7.03 μmol, 2.03 Äq.), gelöst in Acetonitril (0.6 mL), hinzugefügt und bei 70 °C für 18 h gerührt. Die Komplexlösung wurde in Diethylether (4 mL) gegeben und filtriert. Der violette Filtrerrückstand wurde mit Diethylether sowie *n*-Hexan gewaschen und in deuteriertem Acetonitril (0.6 mL) gelöst.

Die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle des Racemats von (Δ,Δ,Δ,Δ)-[Fe<sub>4</sub>{(R<sub>p</sub>)-**5**]<sub>6</sub>(OTf)<sub>8</sub> und (Λ,Λ,Λ,Λ)-[Fe<sub>4</sub>{(S<sub>p</sub>)-**5**]<sub>6</sub>(OTf)<sub>8</sub> wurden durch langsame Diffusion von Diisopropylether in eine Lösung aus (*rac*)-**14**, Pyridin-2-carbaldehyd und Eisen(II)triflat Hexahydrat in Acetonitril erhalten.



**( $\Delta,\Delta,\Delta,\Delta$ )-[Fe<sub>4</sub>{(R<sub>p</sub>)-5}<sub>6</sub>](OTf)<sub>8</sub>**

<sup>1</sup>H NMR (700.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 9.46 (s, 4H, H-21), 9.43 (s, 4H, H-21), 9.11 (s, 4H, H-21), 8.78–8.73\* (m, 4H), 8.70–8.66\* (m, 4H), 8.44–8.24\* (m, 20H), 7.86–7.71\* (m, 24H), 7.67–7.62\* (m, 6H), 7.47–7.40\* (m, 14H), 7.18–7.06\* (m, 12H), 6.98–6.95\* (m, 6H), 6.83–6.79\* (m, 6H), 6.71–6.66\* (m, 14H), 6.63–6.58\* (m, 8H), 6.55–6.52\* (m, 4H), 6.45–6.37\* (m, 10H), 3.37–3.20\* (m, 16H), 3.08–2.95\* (m, 12H), 2.87–2.82\* (m, 4H), 2.80–2.74\* (m, 4H), 2.50–2.45\* (m, 4H), 2.08–2.05\* (m, 4 H), 1.90–1.84\* (m, 4 H).

<sup>13</sup>C NMR (176.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 174.7 (C-21), 173.9 (C-21), 173.4 (C-21), 163.4\*, 160.0\*, 159.8\*, 159.0\*, 158.5\*, 157.9\*, 157.2\*, 152.9\*, 152.2\*, 147.3\*, 146.2\*, 143.2\*, 143.1\*, 142.2\*, 141.8\*, 141.8\*, 141.7\*, 141.4\*, 141.3\*, 141.2\*, 140.1\*, 139.9\*, 139.1\*, 138.4\*, 137.5\*, 137.3\*, 133.5\*, 133.4\*, 133.2\*, 133.2\*, 133.1\*, 132.8\*, 132.7\*, 132.3\*, 132.2\*, 131.8\*, 131.3\*, 131.1\*, 130.0\*, 129.7\*, 129.7\*, 126.0\*, 124.1\*, 124.1\*, 123.2\*, 35.5\*, 35.4\*, 35.2\*, 34.3\*, 34.2\*, 33.5\*.

\*Signale können nicht eindeutig zugeordnet werden.

<sup>1</sup>H 2D-DOSY NMR (700.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K):  $D = 4.94 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $R_H = 13.7 \text{ \AA}$ .

MS (ESI(+))  $m/z$ : 374.1656 [C<sub>52</sub>H<sub>40</sub>N<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, 540.6048 {[Fe<sub>4</sub>{(R<sub>p</sub>)-5}<sub>6</sub>](OTf)<sup>7+</sup>, 655.5365 {[Fe<sub>4</sub>{(R<sub>p</sub>)-5}<sub>6</sub>](OTf)<sub>2</sub>}<sup>6+</sup>, 773.1460 {[Fe<sub>2</sub>{(R<sub>p</sub>)-5}<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub>}<sup>2+</sup>, 816.6298 {[Fe<sub>4</sub>{(R<sub>p</sub>)-5}<sub>6</sub>](OTf)<sub>3</sub>}<sup>5+</sup>, 844.9554 {[Fe<sub>2</sub>{(R<sub>p</sub>)-5}<sub>4</sub>](OTf)<sup>3+</sup>, 1057.7751 {[Fe<sub>4</sub>{(R<sub>p</sub>)-5}<sub>6</sub>](OTf)<sub>4</sub>}<sup>4+</sup>, 1460.0054 {[Fe<sub>4</sub>{(R<sub>p</sub>)-5}<sub>6</sub>](OTf)<sub>5</sub>}<sup>3+</sup>, 2264.9084 {[Fe<sub>4</sub>{(R<sub>p</sub>)-5}<sub>6</sub>](OTf)<sub>6</sub>}<sup>2+</sup>.

UV-Vis (CH<sub>3</sub>CN,  $c = 2.14 \text{ mM}$ ):  $\lambda$  [nm] = 224, 290, 362, 580.

CD (CH<sub>3</sub>CN,  $c = 2.14 \text{ mM}$ ):  $\lambda$  [nm] ( $\Delta\epsilon$  [L/(mol cm)]) = ( $\Delta,\Delta,\Delta,\Delta$ )-[Fe<sub>4</sub>{(R<sub>p</sub>)-5}<sub>6</sub>](OTf)<sub>8</sub>: 214 (–116), 247 (+183), 288 (–180), 323 (–117), 357 (–149), 438 (–12), 510 (–96), 608 (+160); ( $\Lambda,\Lambda,\Lambda,\Lambda$ )-[Fe<sub>4</sub>{(S<sub>p</sub>)-5}<sub>6</sub>](OTf)<sub>8</sub>: 214 (+77), 247 (–126), 288 (+128), 325 (+90), 348 (+110), 438 (+29), 515 (+78), 606 (–85).

Die spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten von ( $\Lambda,\Lambda,\Lambda,\Lambda$ )-[Fe<sub>4</sub>{(S<sub>p</sub>)-5}<sub>6</sub>](OTf)<sub>8</sub> stimmen mit denen von ( $\Delta,\Delta,\Delta,\Delta$ )-[Fe<sub>4</sub>{(R<sub>p</sub>)-5}<sub>6</sub>](OTf)<sub>8</sub> überein.

Kristallstrukturdaten für ( $\Delta,\Delta,\Delta,\Delta$ )-[Fe<sub>4</sub>{(R<sub>p</sub>)-5}<sub>6</sub>](OTf)<sub>8</sub>: CCDC-1919440; C<sub>247</sub>H<sub>195</sub>F<sub>15</sub>Fe<sub>4</sub>N<sub>25</sub>O<sub>15</sub>S<sub>5</sub>;  $M = 4421.97 \text{ g/mol}$ ; Kristallaussehen: dunkel-violettes Plättchen; Kristallabmessungen:  $0.222 \times 0.123 \times 0.116 \text{ mm}^3$ ; Kristallsystem: orthorhombisch; Raumgruppe: P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>; Elementarzelle:  $a = 28.0369(12) \text{ \AA}$ ,  $b = 35.6387(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 41.0905(10) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 41058(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_c = 0.715 \text{ g/cm}^3$ ;  $F(000) = 9164$ ; Absorptionskoeffizient:

$\mu = 1.710$  1/mm;  $T = 128(12)$  K,  $\Theta_{\max} = 56.021^\circ$ ; beobachtete Reflexe: 270876 (26113 mit  $I > 2\sigma(I)$ );  $R_{\text{int}} = 0.1085$ ; Daten: 52293, Parameter: 2555, Restraints: 90; GooF = 1.007; finale R-Indizes ( $I > 2\sigma(I)$ ):  $R = 0.0883$  und  $wR = 0.2543$ , R-Indizes (alle Reflexe):  $R = 0.1520$  und  $wR = 0.3016$ ; max. Differenz zwischen Peak und Hole: 0.558 und  $-0.482$  e/ $\text{\AA}^3$ ; Flackparameter =  $-0.045(5)$ ; Messung: *Rigaku SuperNova* Diffraktometer, Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54184$  \AA) Strahlung, Gaussian face index Absorptionskorrektur.

Kristallstrukturdaten für  $(\Delta, \Delta, \Delta, \Delta)$ -[Fe $_4\{(\text{S}_p)\text{-5}\}_6](\text{OTf})_8$ : CCDC-1919441; C $_{243}$ H $_{195}$ F $_3$ Fe $_4$ N $_{25}$ O $_3$ S $_3$ ;  $M = 3825.69$  g/mol; Kristallaussehen: dunkel-violettes Plättchen; Kristallabmessungen: 0.11 x 0.09 x 0.09 mm $^3$ ; Kristallsystem: orthorhombisch; Raumgruppe: P2 $_1$ 2 $_1$ 2 $_1$ ; Elementarzelle:  $a = 28.6877(13)$  \AA,  $b = 35.6914(6)$  \AA,  $c = 41.3557(7)$  \AA,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 42344.3(13)$  \AA $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_c = 0.600$  g/cm $^3$ ;  $F(000) = 7996$ ; Absorptionskoeffizient:  $\mu = 1.376$  1/mm;  $T = 120.0(1)$  K,  $\Theta_{\max} = 55.731^\circ$ ; beobachtete Reflexe: 503946 (27281 mit  $I > 2\sigma(I)$ );  $R_{\text{int}} = 0.1206$ ; Daten: 54068, Parameter: 2033, Restraints: 96; GooF = 1.033; finale R-Indizes ( $I > 2\sigma(I)$ ):  $R = 0.0885$  und  $wR = 0.2642$ , R-Indizes (alle Reflexe):  $R = 0.1539$  und  $wR = 0.3125$ ; max. Differenz zwischen Peak und Hole: 0.560 und  $-0.483$  e/ $\text{\AA}^3$ ; Flackparameter =  $-0.061(5)$ ; Messung: *Rigaku SuperNova* Diffraktometer, Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54184$  \AA) Strahlung, Gaussian face index Absorptionskorrektur.

### [Fe $_4\text{5}_6](\text{OTf})_8$ aus (*rac*)-5

$^1\text{H}$  NMR (499.1 MHz, CD $_3$ CN, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 9.46 (s, 4H, H-21), 9.43 (s, 4H, H-21), 9.11 (s, 4H, H-21), 8.77–8.74\* (m, 4H), 8.70–8.67\* (m, 4H), 8.44–8.24\* (m, 20H), 7.86–7.71\* (m, 24H), 7.67–7.62\* (m, 6H), 7.46–7.41\* (m, 14H), 7.17–7.11\* (m, 12H), 6.98–6.95\* (m, 6H), 6.83–6.79\* (m, 6H), 6.71–6.66\* (m, 14H), 6.63–6.58\* (m, 8H), 6.55–6.52\* (m, 4H), 6.41–6.38\* (m, 10H), 3.40–3.20\* (m, 16H), 3.08–2.95\* (m, 12H), 2.87–2.81\* (m, 4H), 2.80–2.74\* (m, 4H), 2.50–1.84\* (m, 12H).

\*Signale können nicht eindeutig zugeordnet werden.

$^1\text{H}$ -2D-DOSY NMR (499.1 MHz, CD $_3$ CN, 298 K):  $D = 3.90 \cdot 10^{-10}$  m $^2$ /s,  $R_H = 14.4$  \AA.

MS (ESI(+))  $m/z$ : 374.162 [C $_{52}$ H $_{40}$ N $_6$ ] $^{2+}$ , 454.410 [Fe $_2\text{5}_3$ ] $^{4+}$ , 504.421 [Fe $_2\text{X}$ ] $^{4+}$ , 655.534 {[Fe $_2\text{5}_3](\text{OTf})}^{3+}$  und {[Fe $_3\text{5}_6](\text{OTf})_2}^{6+}$ , 722.214 {[Fe $_2\text{X}](\text{OTf})}^{3+}$ , 773.143 {[Fe $_2\text{5}_2](\text{OTf})_2}^{2+}$ , 816.429 {[Fe $_4\text{5}_6](\text{OTf})_3}^{5+}$ , 1057.768 {[Fe $_4\text{5}_6](\text{OTf})_4}^{4+}$  and {[Fe $_2\text{5}_3](\text{OTf})_2}^{2+}$ , 1157.786 {[Fe $_2\text{X}](\text{OTf})_2}^{2+}$ , 1460.336 {[Fe $_4\text{5}_6](\text{OTf})_5}^{3+}$ .

Kristallstrukturdaten für die racemische Mischung von  $(\Delta, \Delta, \Delta, \Delta)$ -[Fe $_4\{(\text{R}_p)\text{-5}\}_6](\text{OTf})_8$  und  $(\Lambda, \Lambda, \Lambda, \Lambda)$ -[Fe $_4\{(\text{S}_p)\text{-5}\}_6](\text{OTf})_8$ : CCDC-1919442; C $_{244}$ H $_{192}$ F $_{12}$ Fe $_4$ N $_{24}$ O $_{12}$ S $_4$ ;  $M = 4231.84$  g/mol; 132

Kristallaussehen: dunkel-violettes Plättchen; Kristallabmessungen: 0.147 x 0.145 x 0.041 mm<sup>3</sup>;  
Kristallsystem: tetragonal; Raumgruppe: I4<sub>1</sub>/acd; Elementarzelle: a = 24.8852(3) Å, b = 24.8852(3) Å, c = 95.426(2) Å, α = 90°, β = 90°, γ = 90°, V = 59095(2) Å<sup>3</sup>, Z = 8, ρ<sub>c</sub> = 0.951 g/cm<sup>3</sup>; F(000) = 17568; Absorptionskoeffizient: μ = 2.270 1/mm; T = 120.0(1) K, Θ<sub>max</sub> = 38.216°; beobachtete Reflexe: 23669 (2747 mit I > 2σ(I)); R<sub>int</sub> = 0.0502; Daten: 3912, Parameter: 289, Restraints: 50; GooF = 2.091; finale R-Indizes (I > 2σ(I)): R = 0.1795 und wR = 0.4825, R-Indizes (alle Reflexe): R = 0.2082 und wR = 0.5100; max. Differenz zwischen Peak und Hole: 0.736 und -0.880 e/Å<sup>3</sup>; Messung: *Rigaku SuperNova* Diffraktometer, Cu-Kα (λ = 1.54184 Å) Strahlung, Gaussian face index Absorptionskorrektur.

## 7 Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
°	Grad
°C	Grad Celsius
%	Prozent
2D	zweidimensional
$\alpha$	Winkel im [2.2]Paracyclophangerüst; Trennfaktor (HPLC); spezifischer Drehwinkel (Polarimetrie)
$\alpha, \beta, \gamma$	Winkel zwischen den Gittervektoren der Elementarzelle
$\delta$	chemische Verschiebung
$\Delta\epsilon$	Differenz der Extinktionskoeffizienten (CD-Spektroskopie)
$\eta$	Viskosität des Lösungsmittels
$\lambda$	Wellenlänge
$\mu$	Absorptionskoeffizient (Röntgenkristallographie)
$\mu\text{M}$	mikromolar
$\mu\text{mol}$	Mikromol
$\Theta$	Winkel des Röntgenstrahls zur Netzebene
$\rho_c$	berechnete Dichte der Elementarzelle
$\sigma$	gemessene Standardabweichung der Reflexe
a, b, c	Ebenen und Chiralitätsebene im 4,15-disubstituierten [2.2]Paracyclophan; Gittervektoren, die die Elementarzelle aufspannen
acac	Acetylacetonat
Äq.	Äquivalent
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
bspw.	beispielsweise
bzw.	beziehungsweise
B3LYP	Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr
c	Konzentration
CAM	coulomb-attenuating method
CCDC	The Cambridge Crystallographic Data Centre
CD	Circulardichroismus
$\delta\text{Hex}$	Cyclohexyl
CIP	Cahn-Ingold-Prelog-Konvention
cm	Zentimeter

---

COSY	correlated spectroscopy
COSMO	conductor-like screening model
COSMO-RS	conductor-like screening model for real solvents
CPCM	conductor-like polarizable continuum model
$C_i$	Punktgruppe für ein Inversionszentrum im Molekül
$C_2$	Punktgruppe für eine 2-zählige Drehachse im Molekül
d	Tage; Dublett
D	Diffusionskonstante; Natrium-D-Linie (589 nm)
Db	Dibenzylidenaceton
dd	Dublett von Dubletts
ddd	Dublett von Dublett von Dubletts
d. h.	das heißt
DIPEA	Diisopropylethylamin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOSY	diffusion ordered spectroscopy
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan
$D_2$	Punktgruppe für eine 2-zählige Hauptdrehachse und zwei 2-zählige Drehachsen senkrecht dazu im Molekül
$D_{2b}$	Punktgruppe für eine 2-zählige Hauptdrehachse, zwei 2-zählige Drehachsen senkrecht dazu und eine Spiegelebenen senkrecht zur Hauptdrehachse im Molekül
e	Elementarladung
ee-Wert	enantiomeric excess, Enantiomerenüberschuss
EI-MS	Massenspektrometrie mit Elektronenstoßionisation
ESI(+)/(-)-MS	Massenspektrometrie mit Elektrosprayionisation im positiven/negativen Modus
EtOH	Ethanol
$f$	Korrekturfaktor für ellipsoide und toroidale Strukturen bei der $^1\text{H}$ -2D-DOSY NMR-Auswertung
F	Fourier-Transformation der Elektronendichte
g	Gramm
GBSA	generalized born (GB) model with solvent accessible surface area (SASA)
GooF	goodness of fit
GFN-xTB	geometry, frequency, non-covalent, extended tight binding method
h	Stunden

## Abkürzungsverzeichnis

---

HMBC	heteronuclear and multiple bond correlation
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HR-MS	high resolution mass spectrometry
HSAB	hard and soft acids and bases
HSQC	heteronuclear single quantum coherence
I	gemessene Intensität der Reflexe
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
<i>J</i>	Kopplungskonstante
K	Kelvin
$k_B$	Boltzmannkonstante
L	Liter; Ligand
m	Multiplett
M	Molare Masse
MALDI	Matrix-Assistierte-Laser-Desorption-Ionisierung
max.	maximal
min	Minute
mL	Milliliter
mm	Millimeter
mmol	Millimol
mol	Mol
MOM	Methoxymethyl
$m/z$	Masse/Ladung
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Buthyllithium
nm	Nanometer
OMe	Methanolat
OTf	Triflat
<i>P</i>	Pilotatom
<i>p.a.</i>	pro analysi
pm	Pikometer
ppm	parts per million
QZVP	quadruple zeta valence polarization
R	Substituent am [2.2]Paracyclophan; Auflösung (HPLC); R-Faktor (Röntgenkristallstrukturanalyse): quantitatives Maß für die Qualität einer Kristallstrukturbestimmung
<i>rac</i>	racemisch

---

R <sub>f</sub>	Retentionsfaktor
R <sub>H</sub>	hydrodynamischer Radius
R <sub>int</sub>	innerer R-Faktor: Maß für die Übereinstimmung symmetrieäquivalenter Reflexe
RP	reversed-phase
R <sub>p</sub>	Stereodeskriptor für planare Chiralität mit Drehsinn nach rechts
RT	Raumtemperatur
<i>t</i> -BuLi	<i>tert</i> -Buthyllithium
s	Singulett
S <sub>p</sub>	Stereodeskriptor für planare Chiralität mit Drehsinn nach links
sTD-DFT	simplified time-dependent density functional theory
t	Zeit; Triplett
T	Temperatur
TEA	Triethylamin
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
t <sub>R</sub>	Retentionszeit
TZVP	valence triple-zeta polarization
UV-Vis	ultraviolet-visible
vgl.	vergleiche
vs.	versus
wR	Strukturverfeinerungsfaktor
X	Metallbindungsmotive; unbekannte Spezies der zweikernigen Eisen(II)komplexe
x, y, z	Spiegelebenen des [2.2]Paracyclophans
Z	Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle
z.B.	zum Beispiel

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] a) A. Müller: *Brauchen wir Grundlagenforschung?* (2005), in: *Lexikon der Astrophysik*, URL: <https://www.spektrum.de/astowissen/grundlagen.html> (Abrufdatum: 21.03.2019); b) Bundesministerium für Bildung und Forschung (o. J.): *Grundlagenforschung: Basis für die Wissensgesellschaft*, URL: <https://www.bmbf.de/de/grundlagenforschung-basis-fuer-die-wissensgesellschaft-874.html> (Abrufdatum: 21.03.2019); c) Dudenreaktion (o. J.): *Grundlagenforschung* auf Duden online, URL: <https://www.duden.de/rechtschreibung/Grundlagenforschung> (Abrufdatum: 21.03.2019); d) H. Offermanns: *Ein Plädoyer für die Grundlagenforschung* (2002), in: *Chemie in unserer Zeit*, 36. Jahrgang 2002, Nr. 5, S. 306–309.
- [2] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91–116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 89–112.
- [3] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1374–1362; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1304–1319.
- [4] D. B. Varshey, J. R. G. Sander, T. Friscic, L. R. MacGillivray, *Supramolecular Interactions*, in: *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*, Auflage 1 (Ed.: P. A. Gale, J. W. Steed), John Wiley & Sons, Hoboken, **2012**, S. 9–24.
- [5] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312–1319.
- [6] G. M. Whitesides, M. Boncheva, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2002**, *99*, 4769–4774.
- [7] D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1155–1196.
- [8] R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, *6*, 413–447; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *4*, 385–415.
- [9] S. Mason, *Trends Pharmacol. Sci.* **1986**, *7*, 20–23.
- [10] G. Seeber, B. E. F. Tiedemann, K. N. Raymond, *Top. Curr. Chem.* **2006**, *265*, 147–183.
- [11] M. Hoppert, *Metalloenzymes* (2011), in: *Encyclopedia of Geobiology* (Ed.: J. Reitner, V. Thiel), *Encyclopedia of Earth Science Series*, Springer, Dordrecht.
- [12] K. Degtyarenko, *Bioinformatics Review* **2000**, *16*, 851–864.
- [13] G. Meyer-Eppler, F. Topić, G. Schnakenburg, K. Rissanen, A. Lützen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *15*, 2495–2501.
- [14] G. Meyer-Eppler, Dissertation, Universität Bonn, Bonn, **2014**.
- [15] L. Volbach, Dissertation, Universität Bonn, Bonn, **2018**.
- [16] T. Friscic, L. R. MacGillivray, *Croat. Chem. Acta* **2006**, *79*, 327–333.
- [17] C. J. Brown, A. C. Farthing, *Nature* **1949**, *164*, 915–916.
- [18] D. J. Cram, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5691–5704.

- [19] a) D. J. Cram, R. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5983–5987; b) H. E. Winberg, F. S. Fawcett, W. E. Mochel, C. W. Theobald, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1428–1435.
- [20] H. Hopf, I. Böhm, J. Kleinschroth, *Org. Synth.* **1981**, *60*, 41.
- [21] F. Vögtle, L. Rossa, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 534–549; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, *18*, 515–529.
- [22] a) H. Hopf, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9954–9958; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9808–9812; b) J. Lahann, H. Höcker, R. Langer, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 746–749; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 267–268; c) Y. Morisaki, Y. Chujo, *Chem. Lett.* **2002**, *31*, 194–195; c) A. de la Escosura, M. V. Martinez-Diaz, P. Thordarson, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, T. Torres, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12300–12308.
- [23] a) S. E. Gibson, J. D. Knight, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 1256–1269; b) J. Paradies, *Synthesis* **2011**, *2011*, 3749–3766.
- [24] F. Vögtle, *Cyclophan-Chemie – Synthesen, Strukturen, Reaktionen* (Ed. C. Elschenbroich, F. Hensel, H. Hopf), Vieweg+Teubner Verlag, Stuttgart, **1990**, S. 86–131.
- [25] a) D. T. Longone, H. S. Chow, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 994–998; b) J. Kleinschroth, H. Hopf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 469–480; *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 485–496.
- [26] C. J. Brown, *J. Chem. Soc.* **1953**, *0*, 3265–3270.
- [27] D. K. Lonsdale, H.J. Milledge, K. V. Krishna Rao., *Proc. Roy. Soc.* **1960**, *255*, 82–100.
- [28] a) G. E. Bacon, *Acta Crystallogr.* **1951**, *4*, 558–561; b) R. E. Franklin, *Acta Crystallogr.* **1951**, *4*, 253–261.
- [29] H. Hope, J. Bernstein, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr.* **1972**, *B28*, 1733–1743.
- [30] a) S. E. Walden, D. T. Glatzhofer, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8233–8241; b) D. Henseler, G. Hohlneicher, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 10828–10833.
- [31] S. Grimme *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3423–3429.
- [32] H. Wolf, D. Leusser, R. V. J. Mads, R. Herbst-Irmer, Y.-S. Chen, E.-W. Scheidt, W. Scherer, B. B. Iversen, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 7048–7053.
- [33] C.-F. Shieh, D. McNally, R.H. Boyd *Tetrahedron* **1969**, *25*, 3653–3665.
- [34] N. V. Vorontsova, V. I. Rozenberg, E. V. Sergeeva, E. V. Vorontsov, Z. A. Starikova, K. A. Lyssenko, H. Hopf, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4600–4617.
- [35] P. J. Pye, K. Rossen, R. A. Reamer, N. N. Tsou, R. P. Volante, P. J. Reider, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6207–6208.
- [36] R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 385–415, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 413–447.

- [37] S. Alvarez, E. Ruiz, *Self-Assembly of Coordination Compounds: Design Principles*, in: *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*, Auflage 1 (Ed.: P. A. Gale, J. W. Steed), John Wiley & Sons, Hoboken, **2012**, S. 1993–2044.
- [38] J. Hamacek, M. Borkovec, C. Piguet, *Dalton Trans.* **2006**, 1473–1490.
- [39] a) P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 502–518; b) B. Olenyuk, A. Fechtenkötter, P. J. Stang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1707–1728.
- [40] B. J. Holliday, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2076–2097; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2022–2043.
- [41] a) M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5645–5647; b) M. Fujita, K. Umemoto, M. Yoshizawa, N. Fujita, T. Kusakawa, K. Biradha, *Chem. Commun.* **2001**, 509–518.
- [42] S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853–908.
- [43] a) D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 975–982; b) D. L. Caulder, K. N. Raymond, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1185–1120.
- [44] a) J. M. Bijvoet, A. F. Peerdeman, A. J. van Bommel, *Nat. Chem.* **1951**, *168*, 271–272; b) H. D. Flack, G. Bernardinelli, *J. Appl. Cryst.* **2000**, *33*, 1143–1148; c) D. Flack, G. Bernardinelli, *Chirality* **2008**, *20*, 681–690; d) G. Massa, *10.4 Anomale Dispersion und „absolute Struktur“*, in *Kristallstrukturbestimmung*, 7. Auflage, Vieweg+Teubner Verlag, Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, **2011**, S. 175–184.
- [45] G. Meyer-Eppler, R. Sure, A. Schneider, G. Schnakenburg, S. Grimme, A. Lützen, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 6679–6687.
- [46] L. Bondarenko, I. Dix, H. Hinrichs, H. Hopf, *Synthesis* **2004**, *16*, 2751–2759.
- [47] G. J. Eppert, *2.4 Die Peakdispersion*, in *Flüssigchromatographie HPLC – Theorie und Praxis*, 3. Auflage, Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden, **1997**, S. 18–34.
- [48] C. Bannwarth, S. Grimme, *Comput. Theor. Chem.* **2014**, *1040–1041*, 45–53.
- [49] Yu Takano, K. N. Houk *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1*, 70–77.
- [50] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51–57.
- [51] F. Weigend, R. Ahlrich, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [52] K. Okuro, M. Furuune, M. Miura, M. Nomura, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7606–7607.
- [53] Y. Jiang, N. Wu, H. Wu, M. He, *Synlett* **2005**, 2731–2734.
- [54] H. Zhang, Q. Cai, D. Ma, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5164–5173.
- [55] U. Kiehne, A. Lützen, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 5703–5711.
- [56] P. A. Wender, C. R. D. Correia, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2523–2525.

- [57] G. V. M. Sharma, K. L. Reddy, P. S. Lakshmi, P. R. Krishna, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 9229–9232.
- [58] A. Klamt, G. Schuurmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1993**, *2*, 799–805
- [59] J. R. Nitschke, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 103–112.
- [60] R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6810–6918.
- [61] Q.-F. Sun, J. Iwasa, D. Ogawa, Y. Ishido, S. Sato, T. Ozeki, Y. Sei, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Science* **2010**, *328*, 1144–1147.
- [62] a) A. Wu, L. Isaacs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4831–4835; b) P. Mukhopadhyay, A. Wu, L. Isaacs, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6157–6164; c) M. Lal Saha, M. Schmittel, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 4651–4684;
- [63] a) M. Hutin, C. J. Cramer, L. Gagliardi, A. R. M. Shahi, G. Bernardinelli, R. Cerny, J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8774–8780; b) D. K. Smith, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 684–694; c) T. F. A. De Greef, M. M. J. Smulders, M. Wolffs, A. P. H. J. Schenning, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5687–5754; d) F. Dumitru, Y. M. Legrand, A. van der Lee, M. Barboiu, *Chem. Commun.* **2009**, 2667–2669; e) M. Barboiu, F. Dumitru, Y. M. Legrand, E. Petit, A. van der Lee, *Chem. Commun.* **2009**, 2192–2194.
- [64] a) M. M. Safont-Sempere, G. Fernández, F. Würthner, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 5784–5814; b) M. L. Saha, S. Neogi, M. Schmittel, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 3815–3834; b) M. Fujita, M. Tominaga, A. Hori, B. Therrien, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 369–378; c) P. N. Taylor, H. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11538–11545; d) R. Krämer, J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, *Proc. Natl. Sci. USA* **1993**, *90*, 5394–5398; e) P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 102–112.
- [65] H. Jędrzejewska, A. Szumna, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 4863–4899.
- [66] Beispiele für narzisstische chirale Selbstsortierung mit monodentaten Liganden: a) L. Isaacs, D. Witt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1905–1907; b) H.-J. Kim, D. Moon, M. S. Lah, J.-I. Hong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3174–3177; c) I.-W. Hwang, T. Kamada, T. K. Ahn, D. M. Ko, T. Nakamura, A. Tsuda, A. Osuka, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16187–16198; d) T. J. Burchell, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 650–659; e) T. Kamada, N. Aratani, T. Ikeda, N. Shibata, Y. Higuchi, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, K. S. Kim, Z. S. Yoon, D. Kim, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7670–7678; f) C. Maeda, T. Kamada, N. Aratani, A. Osuka, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2743–2752; g) K. Schober, H. Zhang, R. M. Gschwind, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12310–12317; h) C. Gütz, R. Hovorka, G. Schnakenburg, A. Lützen, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10890–10894; i) C. Gütz, R. Hovorka, C. Stobe, N. Struch, F. Topić, G. Schnakenburg, K. Rissanen, A. Lützen, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**,

- 206–216; j) R. Hovorka, S. Hytteballe, T. Piehler, G. Meyer-Eppler, F. Topić, K. Rissanen, M. Engeser, A. Lützen, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 432–441.
- [67] Beispiele für soziale chirale Selbstsortierung mit monodentaten Liganden: a) T. W. Kim, J.-I. Hong, M. S. Lah, *Chem. Commun.* **2001**, 743–744; b) C. G. Claessens, T. Torres, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14522–14523; c) T. J. Burchell, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3718–3730; d) M. Mizumura, H. Shinokubo, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5378–5381; e) C. G. Claessens, I. Sánchez-Molina, T. Torres, *Supramol. Chem.* **2009**, *21*, 44–47; f) T. Weilandt, U. Kiehne, G. Schnakenburg, A. Lützen, *Chem. Commun.* **2009**, 2320–2322; g) T. Weilandt, U. Kiehne, J. Bunzen, G. Schnakenburg, A. Lützen, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2418–2426.
- [68] U. Knof; A. von Zelewsky *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 312–333; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 302–322; b) T. Damhus, C. Schäfer, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2406–2412; c) E. C. Constable, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1637–1651.
- [69] M. Berg, A. Lützen, *Structural Aspects of Helicates*, in *Metallofoldamers: Supramolecular Architectures from Helicates to Biomimetics* (Ed.: G. Maayan, M. Albrecht), Wiley-VCH, Weinheim, **2013**, S.125–158.
- [70] Beispiele für narzisstische chirale Selbstsortierung mit chelatisierenden Liganden a) M. A. Masood, E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 928–932; b) J.-M. Vincent, C. Philouze, I. Pianet, J.-B. Verlhac, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3595–3599; c) A. Lützen, M. Hapke, J. Griep-Raming, D. Haase, W. Saak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2086–2089; d) U. Kiehne, T. Weilandt, A. Lützen, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1283–1286; e) P. L. Arnold, J.-C. Buffet, R. P. Blaudeck, S. Sujeci, A. J. Blake, C. Wilson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6033–6036; f) J. Bunzen, T. Bruhn, G. Bringmann, A. Lützen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3621–3630; g) N. Dalla-Favera, U. Kiehne, J. Bunzen, S. Hytteballe, A. Lützen, C. Piguet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 125–132; h) C. Gütz, R. Hovorka, N. Struch, J. Bunzen, G. Meyer-Eppler, Z.-W. Qu, S. Grimme, F. Topić, K. Rissanen, M. Cetina, M. Engeser, A. Lützen, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11830–11838; i) L.-L. Yan, C.-H. Tan, G.-L. Zhang, L.-P. Zhou, J.-C. Bünzli, Q.-F. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8550–8555; j) A. Jarzebski, C. Tenten, C. Bannwarth, G. Schnakenburg, S. Grimme, A. Lützen, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 12380–12386; k) N. Struch, C. Frömbgen, G. Schnakenburg, A. Lützen, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *33*, 4984–4989.
- [71] Beispiele für soziale chirale Selbstsortierung mit chelatisierenden Liganden a) M. Kitamura, S. Okada, S. Sug, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4028–4036; b) H. C. Aspinall, J. F. Bickley, J. L. M. Dwyer, N. Greeves, R. V. Kelly, A. Steiner, *Organometallics* **2000**, *19*, 5416–

- 5423; c) R. Wang, M. Hong, D. Yuan, Y. Sun, L. Xu, J. Luo, R. Cao, A. S. C. Chan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 37–43; d) J. M. Takacs, P. M. Hrvatin, J. M. Atkins, D. S. Reddy, J. L. Clark, *New J. Chem.* **2005**, 29, 263–265.
- [72] T. Liu, Y. Liu, W. Xuan, Y. Cui, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 4215–4218; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 4121–4124.
- [73] R. W. Saalfrank, V. Seitz, D. L. Caulder, K. N. Raymond, M. Teichert, D. Stalder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1313–1317.
- [74] M. Albrecht, S. Schmid, M. de Groot, P. Weis, R. Fröhlich, *Chem. Commun.* **2003**, 2526–2527.
- [75] a) M. Albrecht, S. Kotila, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 2134–2137; b) M. Albrecht, H. Röttele, P. Burger, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1264–1268; c) M. Albrecht, S. Kotila, *Chem. Commun.* **1996**, 2309–2310; d) M. Albrecht, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1656–1661; e) M. Albrecht, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1466–1471; f) M. Albrecht, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 281–288; g) M. Albrecht, M. Schneider, H. Röttele, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 557–559; *Angew. Chem.* **1999**, 111, 512–515; h) M. Albrecht, *Chem. Eur. J.* **2000**, 3485–3489; i) M. Albrecht, Y. Shang, K. Hasui, V. Gossen, G. Raabe, K. Taharab, Y. Tobeb, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 9316–9322.
- [76] a) D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1440–1442; b) D. L. Caulder, R. E. Powers, T. N. Parac, K. N. Raymond, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1840–1843; c) C. Brückner, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1837–1839; d) X. Sun, D. W. Johnson, D. L. Caulder, K. N. Raymond, E. H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2752–2763.
- [77] a) C. Bannwarth, S. Ehlert, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, 15, 1652–1671; b) S. Grimme, C. Bannwarth, P. Shushkov, *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, 13, 1989–2009.
- [78] M. Pan, K. Wu, J.-H. Zhang, C.-Y. Su, *Corrd. Chem. Rev.* **2019**, 378, 333–349.
- [79] C. Zhao, F. D. Toste, K. N. Raymond, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 14409–14412.
- [80] C. Klein, C. Gütz, M. Bogner, F. Topić, K. Rissanen, A. Lützen, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 3814–3817; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 3739–3742.
- [81] C. Giri, P. K. Sahoo, R. Puttreddy, K. Rissanen, P. Mal, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 6390–6393.
- [82] Y.-Z. Shen, H. Gu, Y. Pan, G. Dong, T. Wu, X.-P. Jin, X.-Y. Huang, H. Hu, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 605, 234–238.
- [83] M. Albrecht, S. Mirtschin, M. de Groot, I. Janser, J. Runsink, G. Raabe, M. Kogej, C. A. Schalley, R. Fröhlich; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10371–10387.

- [84] *Solvents for Ultraviolet Spectrophotometry*, in: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, URL: <https://sites.chem.colostate.edu/diverdi/C334/miscellanea/CRC%20reference%20data/UV%20solvents.pdf> (Abrufdatum: 30.04.2019).
- [85] D. Qiu, P. S. Shenkin, F. P. Hollinger, W. C. Still, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 3005–3014.
- [86] T. Weilandt, N. L. Lçw, G. Schnakenburg, J. Daniels, M. Nieger, C. A. Schalley, A. Lützen, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16665–16676.
- [87] a) M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 417–425; b) M. Fujita, M. Tominaga, A. Hori, B. Therrien, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 371–380.
- [88] M. Hardy, N. Struch, F. Topić, G. Schnakenburg, K. Rissanen, A. Lützen, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 3507–3515.
- [89] M. Käseborn, J. J. Holstein, G. H. Clever, A. Lützen, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 12349–12353; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12171–12175.
- [90] Y. Lorenz, J. Anhäuser, A. Lützen, M. Engeser, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2019**, DOI: 10.1007/s13361-019-02218-2.
- [91] J. Anhäuser, R. Puttreddy, Y. Lorenz, A. Schneider, M. Engeser, K. Rissanen, A. Lützen, *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 1226–1235.
- [92] A. Jarzebski, Dissertation, Universität Bonn, Bonn, **2015**.
- [93] a) T. K. Ronson, S. Zarra, S. P. Black, J. R. Nitschke, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2476–2490; b) A. M. Castilla, W. J. Ramsay, J. R. Nitschke, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2063–2073.
- [94] N. Struch, C. Bannwarth, T. K. Ronson, Y. Lorenz, B. Mienert, N. Wagner, M. Engeser, E. Bill, R. Puttreddy, K. Rissanen, J. Beck, S. Grimme, J. R. Nitschke, A. Lützen, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 5012–5017; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4930–4935.
- [95] J. G. Brandenburg, C. Bannwarth, A. Hansen, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2018**, *148*, 064104-1–064104-13.
- [96] A. Klamt, V. Jonas, T. Bürger, J. C. W. Lohrenz, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5074–5085.
- [97] a) P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, K. Rissanen, *Chem. Commun.* **1997**, 1323–1324; b) G. Baum, E. C. Constable, D. Fenske, C. E. Housecroft, T. Kulkea, *Chem. Commun.* **1999**, 195–196; c) S. P. Argent, H. Adams, T. Riis-Johannessen, J. C. Jefferey, L. P. Harding, O. Mamula, M. D. Ward, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3905–3919; d) S. A. Baudron, H. Ruffin, M. W. Hosseini, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5906–5909.
- [98] B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1987–1980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1838–1840.
- [99] a) B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, N. Boumediene, A. Dupont-Gervais, A. Van Dorsselaer, B. Kneisel, D. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10956–10962; b) B. Hasenknopf, J.-M. Lehn,

- N. Boudedienne, E. Leize, A. Van Dorsselaer, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3458–3460; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3265–3268; c) P. L. Jones, K. J. Byrom, J. C. Jefferey, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Chem. Commun.* **1997**, 1361–1362; d) H. B. Tanh Jeazet, K. Gloe, T. Doert, O. N. Kataeva, A. Jäger, G. Geipel, G. Bernhard, B. Büchner, K. Gloe, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2373–2375; e) J.-F. Ayme, J. E. Beves, D. A. Leigh, R. T. McBurney, K. Rissanen, D. Schultz, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 15–20; f) J.-F. Ayme, J. E. Beves, C. J. Campbell, D. A. Leigh, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7957–7961; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7823–7827.
- [100] T. Y. Bing, T. Kawai, J. Yuasa; *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3683–3689.
- [101] a) L. Bain, S. Bullock, L. Harding, T. Riis-Johannessen, G. Midgley, C. R. Rice, M. Whitehead, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3496–3498; b) K. E. Allen, R. A. Faulkner, L. Harding, C. R. Rice, T. Riis-Johannessen, M. L. Voss, M. Whitehead, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6805–808; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6655–6658; c) O. R. Clegg, R. V. Fennessy, L. P. Harding, C. R. Rice, T. Riis-Johannessen, N. C. Fletcher, *Dalton. Trans.* **2011**, *40*, 12381–12387.
- [102] a) O. Mamula, A. von Zelewsky, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 302–305; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 290–293; b) L. J. Childs, N. W. Alcock, M. J. Hannon, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4418–4421; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4244–4247; c) L. J. Childs, M. Pascu, A. J. Clarke, N. W. Alcock, M. J. Hannon, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4291–4300; d) J. Hamblin, F. Tuna, S. Bunce, L. J. Childs, A. Jackson, W. Errington, N. W. Alcock, H. Nierengarten, A. Van Dorsselaer, E. Leize-Wagner, M. J. Hannon, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9286–9296; e) J.-M. Senegas, S. Koeller, G. Bernardinelli, C. Piguet, *Chem. Commun.* **2005**, 2235–2237; f) Y. Pang, S. Cui, B. Li, J. Zhang, Y. Wang, H. Zhang, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10317–10324; g) Z.-S. Wu, J.-T. Hsu, C.-C. Hsieh, Y.-C. Horng, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3436–3438.
- [103] G. Seeber, B. E. F. Tiedemann, K. N. Raymond, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *233*, 1–47.
- [104] T. Dudev, C. Lim, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11146–11153.
- [105] S. S. Zaleskiy, V. P. Ananikov, *Organometallics* **2012**, *31*, 2302–2309.
- [106] T. G. Appleton, M. A. Bennett, I. B. Tomkins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 439–446.
- [107] P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 6273–6283.
- [108] K. S. Hagen, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5867–5869.
- [109] a) K. E. Van Holde, *Physical Biochemistry*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, **1971**; b) A. Macchioni, G. Ciancaleoni, C. Zuccaccia, D. Zuccaccia, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 479–489.

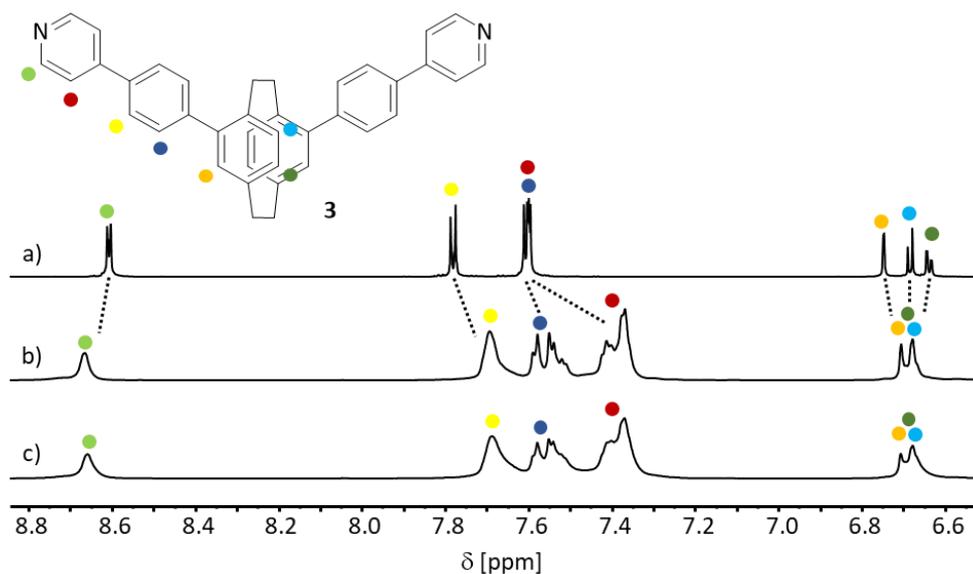
## 9 Anhang

### 9.1 Nummerierung der Ligandenvorläufer und der Liganden

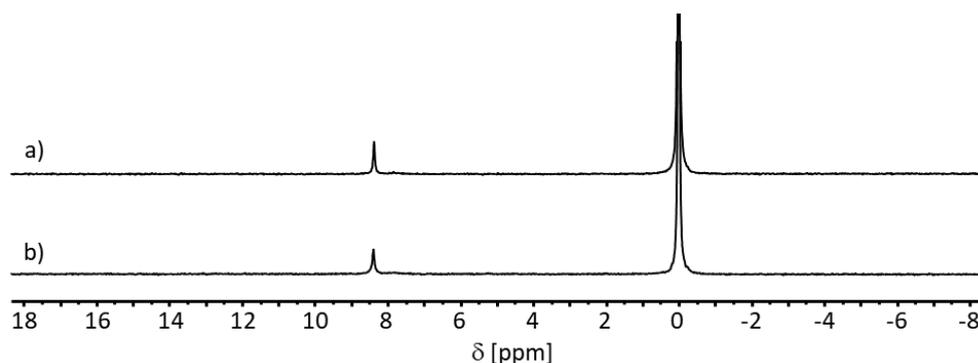
- 1 4,15-Bis((4,1-phenylen)-4-hydroxypent-3-en-2-on)[2.2]paracyclophan
- 2 4,15-Bis((2',3'-dihydroxy)-(1,1'-biphenyl)-4-yl)[2.2]paracyclophan
- 3 4,15-Bis(4-(4'-pyridin)phenyl)[2.2]paracyclophan
- 4 4,15-Bis(4-(3'-pyridin)phenyl)[2.2]paracyclophan
- 5 4,15-Bis(4-(2'-pyridylimin)phenyl)[2.2]paracyclophan
- 6 4,16-Dibrom[2.2]paracyclophan
- 7 4,15-Dibrom[2.2]paracyclophan
- 8 4,15-Diiod[2.2]paracyclophan
- 9 4,15-Bis(4-trimethylsilylphenyl)[2.2]paracyclophan
- 10 4,15-Bis(4-iodphenyl)[2.2]paracyclophan
- 11 2-(2,3-Bis(methoxymethoxy)phenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan
- 12 4,15-Bis((2',3'-bis(methoxymethoxy))-(1,1'-biphenyl)-4-yl)[2.2]paracyclophan
- 13 4,15-Bis((4,1-phenylen)-*N*-(*tert*-butyloxycarbonyl)amin)[2.2]paracyclophan
- 14 4,15-Bis(4-aminophenyl)[2.2]paracyclophan

### 9.2 Metallosupramolekulare Komplexe – ergänzende Beiträge

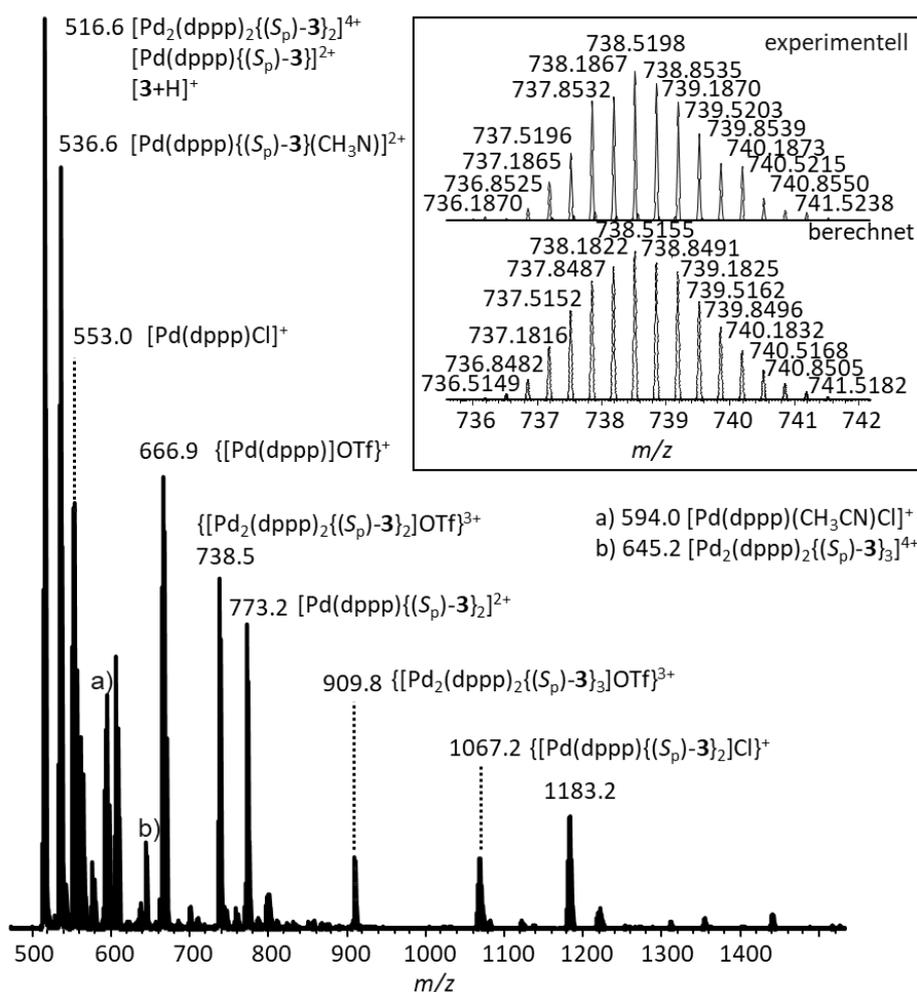
#### 9.2.1 Lösungsmittelunabhängigkeit der chiralen Selbstsortierung der Rauten aus 3



**Abbildung 91:** Ausschnitt des aromatischen Bereichs der  $^1\text{H}$  NMR-Spektren (700 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$  1/1, 298 K) von a) **3**, b)  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{S}_\text{p})\text{-3}\}_2](\text{OTf})_4$  und c) des Racemats von  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{R}_\text{p})\text{-3}\}_2](\text{OTf})_4$  und  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{S}_\text{p})\text{-3}\}_2](\text{OTf})_4$ .



**Abbildung 92:** Ausschnitt der  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektren (202 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$  1/1, 298 K) von a)  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{S}_p)\text{-3}\}_2](\text{OTf})_4$  und b) des Racemats von  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{R}_p)\text{-3}\}_2](\text{OTf})_4$  und  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{S}_p)\text{-3}\}_2](\text{OTf})_4$ .



**Abbildung 93:** ESI(+)-Massenspektrum einer 1/1 Mischung aus  $(\text{S}_p)\text{-3}$  und  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2]^+$  in deuteriertem Acetonitril/Dichlormethan 1/1 (verdünnt in Acetonitril).

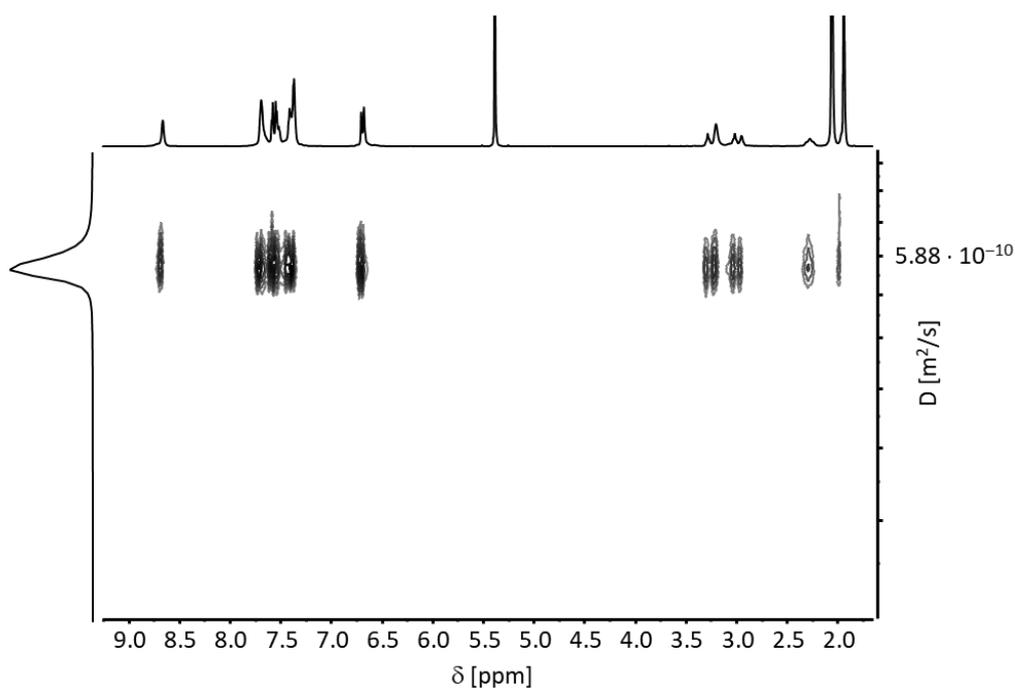


Abbildung 94:  $^1\text{H}$ -2D-DOSY NMR-Spektrum (700 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$  1/1, 298 K) von  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2(\text{S}_\text{P}-\mathbf{3})_2](\text{OTf})_4$ .

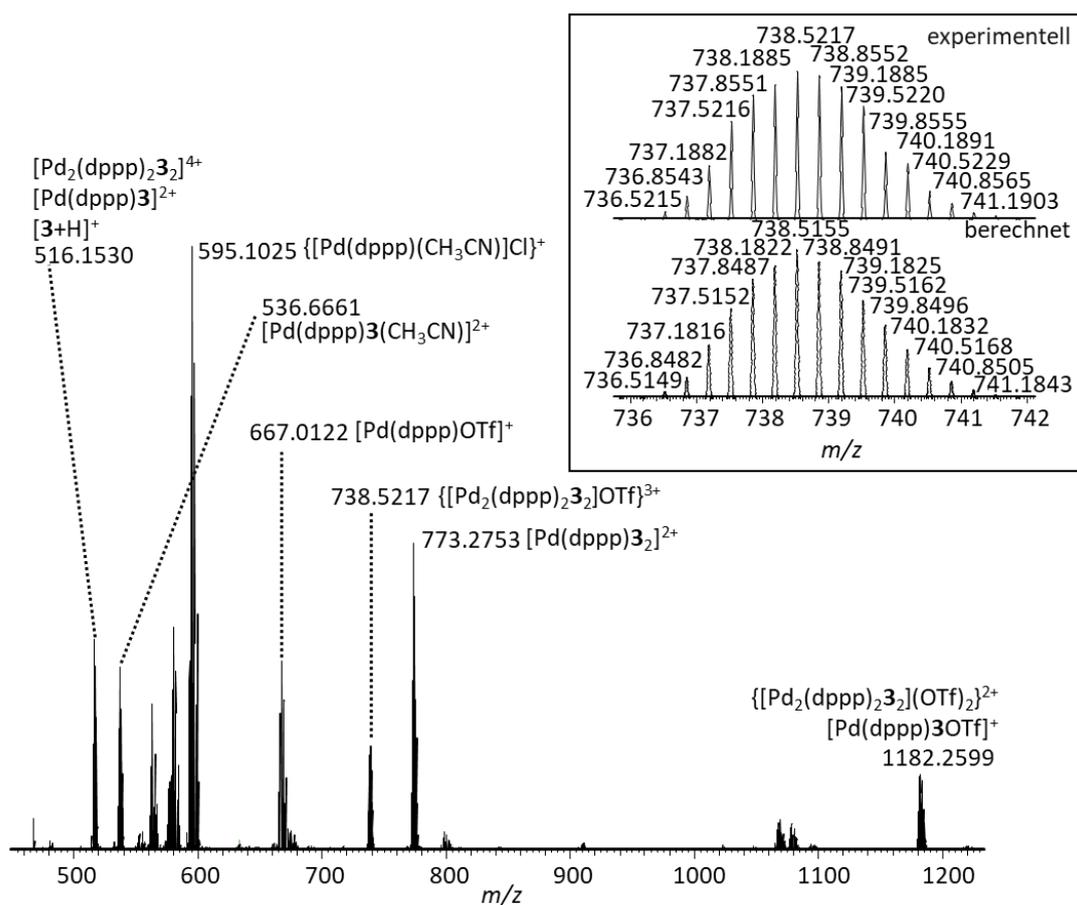
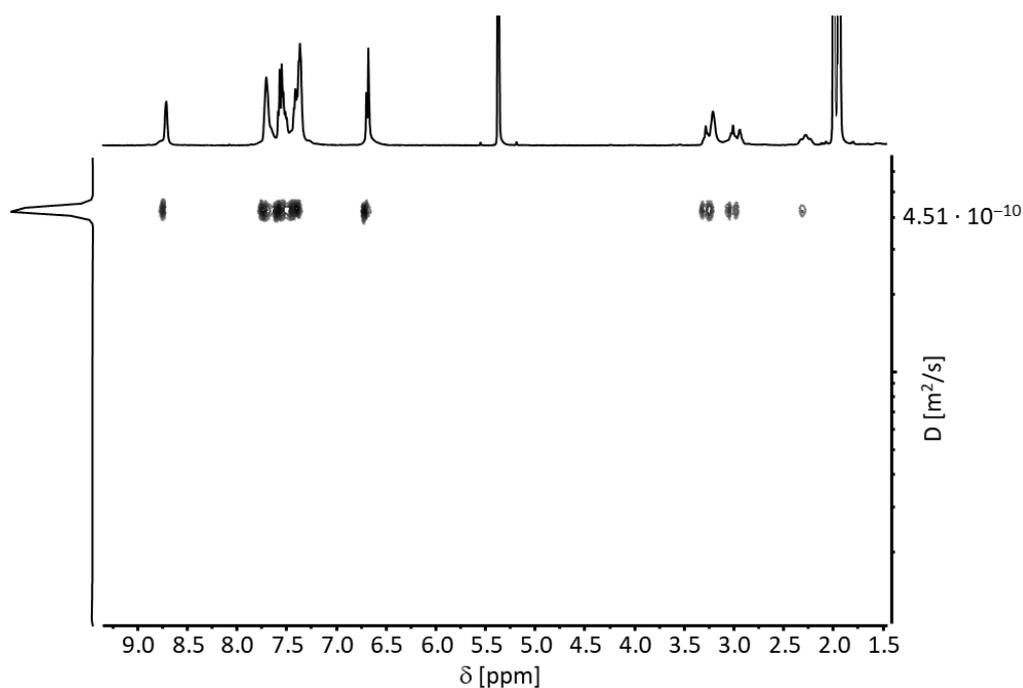
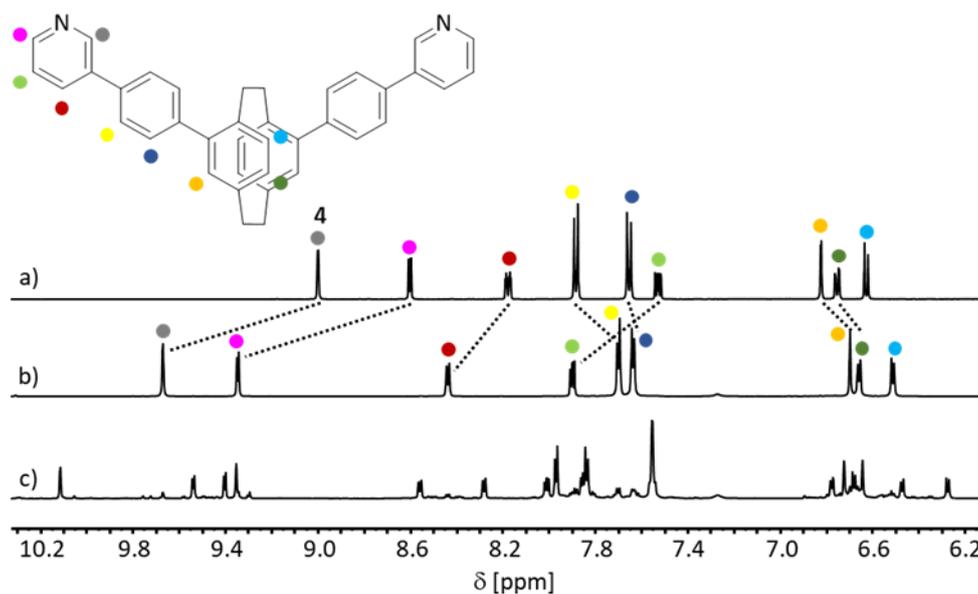


Abbildung 95: ESI(+)-Massenspektrum einer 1/1 Mischung aus (*rac*)- $\mathbf{3}$  und  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2]$  in deuteriertem Acetonitril/Dichlormethan 1/1 (verdünnt in Acetonitril).

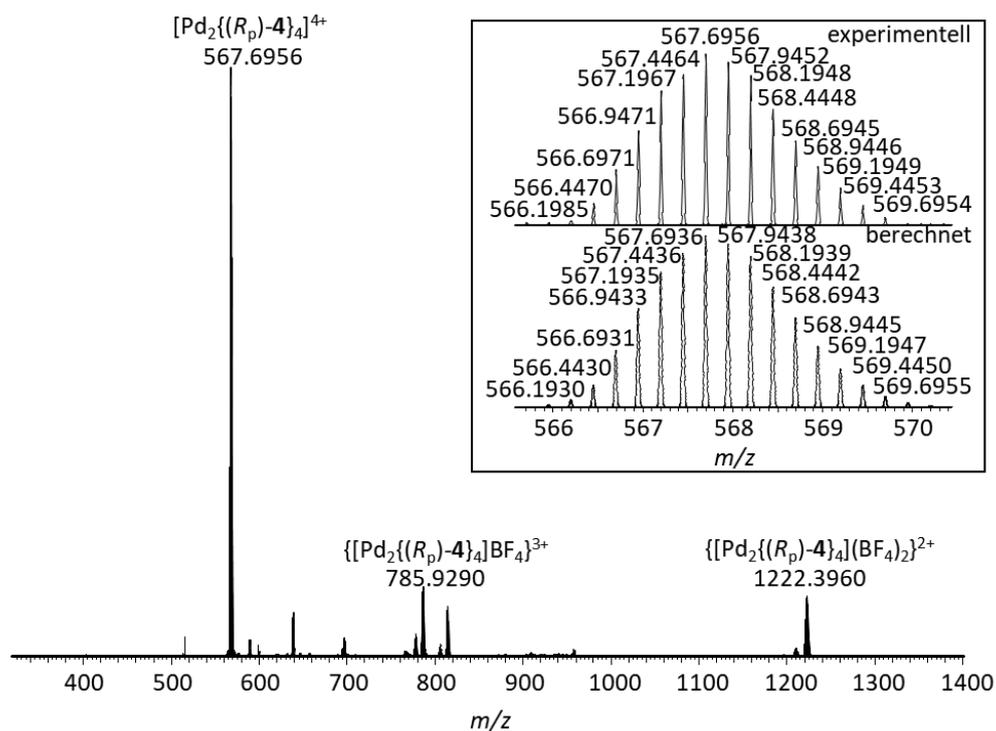


**Abbildung 96:**  $^1\text{H}$ -2D-DOSY NMR-Spektrum (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$  1/1, 298 K) des Racemats von  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(R_p)\text{-}\mathbf{3}\}]_2(\text{OTf})_4$  und  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(S_p)\text{-}\mathbf{3}\}]_2(\text{OTf})_4$ .

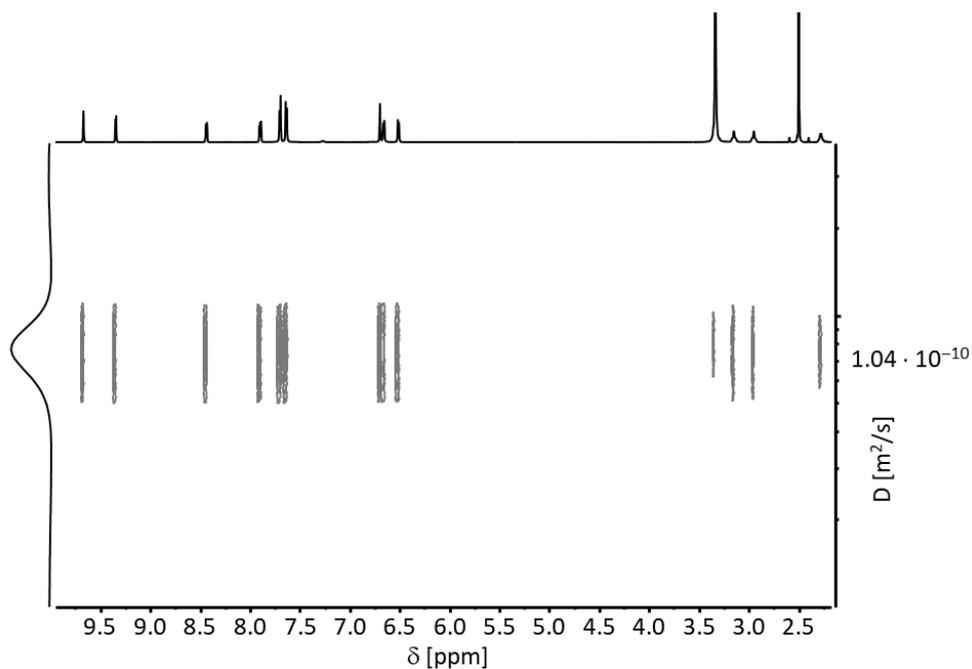
### 9.2.2 Lösungsmittelunabhängigkeit der Diastereomerenbildung der Käfige aus **4**



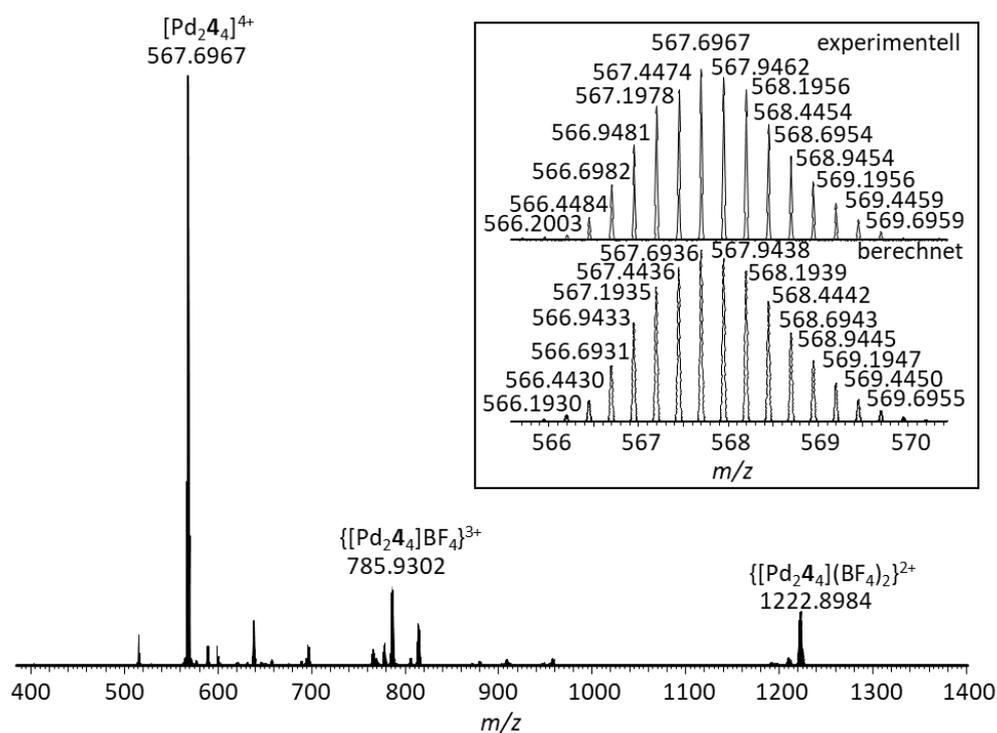
**Abbildung 97:** Ausschnitt des aromatischen Bereichs der  $^1\text{H}$  NMR-Spektren (700 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ , 298 K) von a) **4**, b)  $[\text{Pd}_2\{(R_p)\text{-}\mathbf{4}\}]_4(\text{BF}_4)_4$  und c) des Diastereomerengemisches von  $[\text{Pd}_2\mathbf{4}]_4(\text{BF}_4)_4$ .



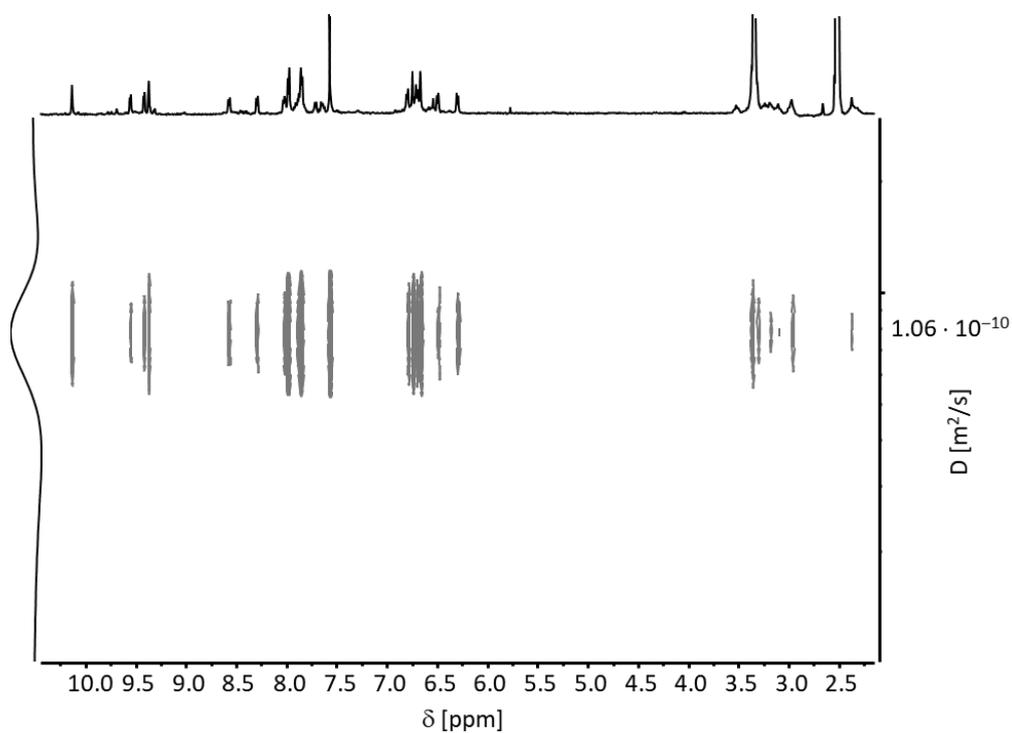
**Abbildung 98:** ESI(+)-Massenspektrum einer 2/1 Mischung aus  $(R_p)\text{-}4$  und  $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$  in deuteriertem Dimethylsulfoxid.



**Abbildung 99:**  $^1H$ -2D-DOSY NMR-Spektrum (700 MHz,  $DMSO-d_6$ , 298 K) von  $[Pd_2\{(R_p)\text{-}4\}_4](BF_4)_4$ .

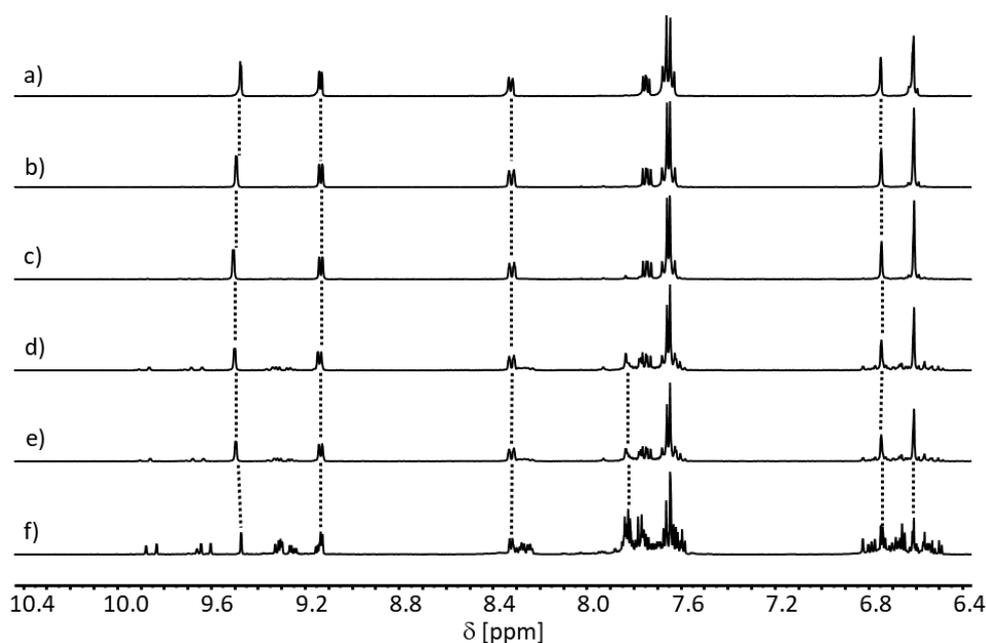


**Abbildung 100:** ESI(+)-Massenspektrum einer 2/1 Mischung aus (*rac*)-**4** und  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  in deuteriertem Dimethylsulfoxid.

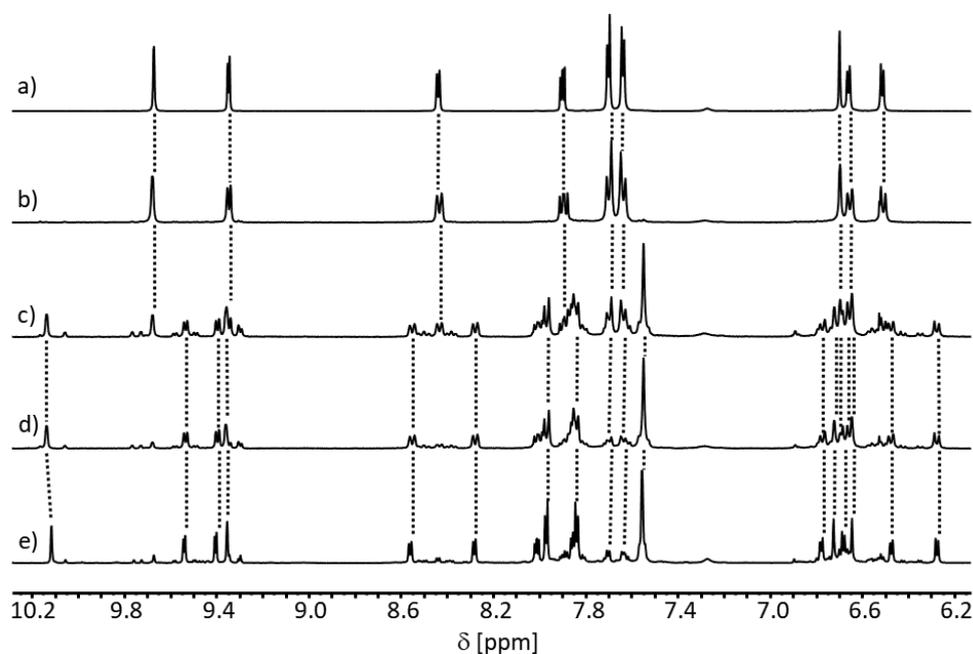


**Abbildung 101:**  $^1\text{H}$ -2D-DOSY NMR-Spektrum (500 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ , 298 K) des Diastereomergemisches von  $[\text{Pd}_2\mathbf{4}_4](\text{BF}_4)_4$ .

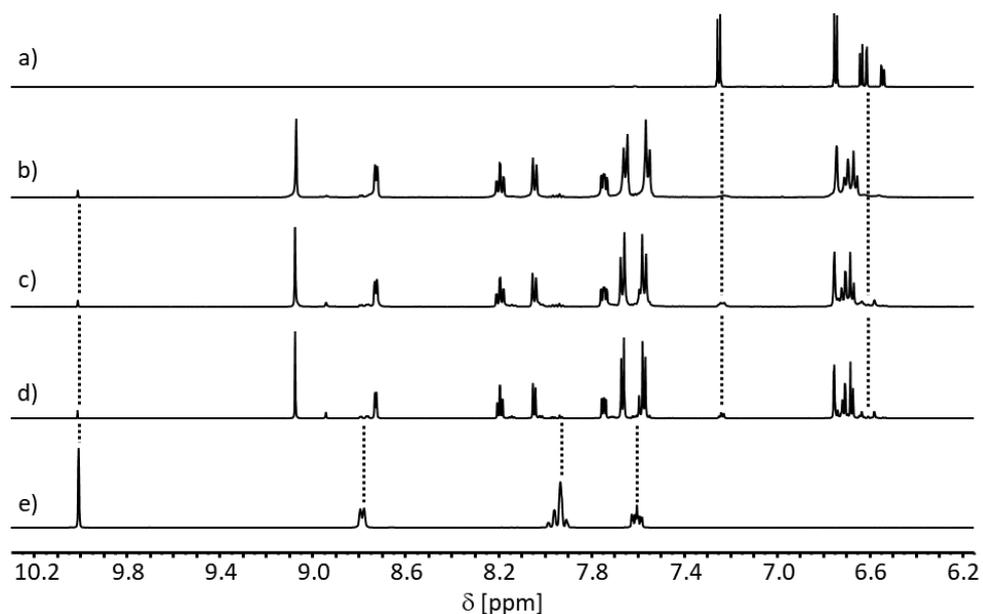
## 9.2.3 Kinetikstudie der Käfige aus 4



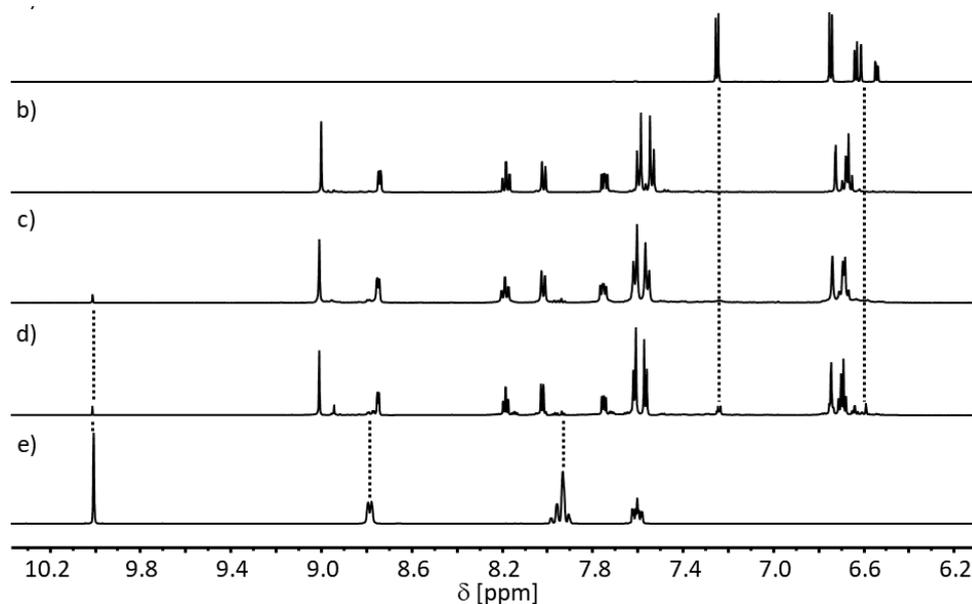
**Abbildung 102:** Ausschnitt des aromatischen Bereichs der  $^1\text{H}$  NMR-Spektren (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von a)  $[\text{Pd}_2\{(\text{R}_p)\text{-4}\}(\text{BF}_4)_4$ , b) Mischung aus  $[\text{Pd}_2\{(\text{R}_p)\text{-4}\}(\text{BF}_4)_4$  und  $[\text{Pd}_2\{(\text{S}_p)\text{-4}\}(\text{BF}_4)_4$  unmittelbar nach dem Mischen, c) Mischung aus  $[\text{Pd}_2\{(\text{R}_p)\text{-4}\}(\text{BF}_4)_4$  and  $[\text{Pd}_2\{(\text{S}_p)\text{-4}\}(\text{BF}_4)_4$  nach 12 h RT, d) Mischung aus  $[\text{Pd}_2\{(\text{R}_p)\text{-4}\}(\text{BF}_4)_4$  and  $[\text{Pd}_2\{(\text{S}_p)\text{-4}\}(\text{BF}_4)_4$  nach weiteren 15 h  $70^\circ\text{C}$ , e) Mischung aus  $[\text{Pd}_2\{(\text{R}_p)\text{-4}\}(\text{BF}_4)_4$  and  $[\text{Pd}_2\{(\text{S}_p)\text{-4}\}(\text{BF}_4)_4$  nochmal nach weiteren 15 h  $70^\circ\text{C}$  und f) Mischung aus  $(\text{rac})\text{-4}$  und  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  nach 15 h  $70^\circ\text{C}$ .



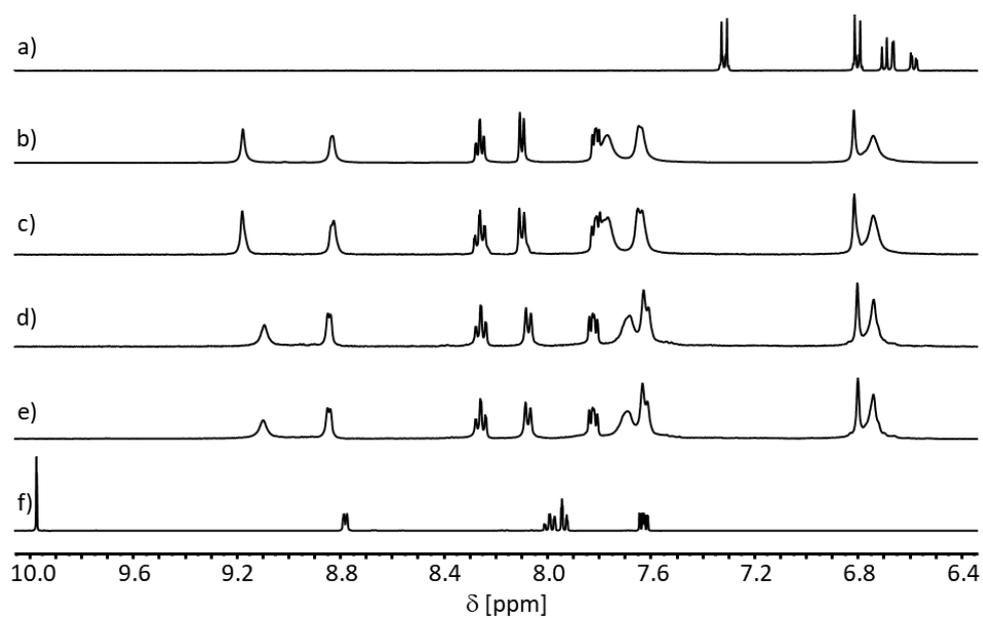
**Abbildung 103:** Ausschnitt des aromatischen Bereichs der  $^1\text{H}$  NMR-Spektren (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ , 298 K) von a)  $[\text{Pd}_2\{(\text{R}_p)\text{-4}\}(\text{BF}_4)_4$ , b) Mischung aus  $[\text{Pd}_2\{(\text{R}_p)\text{-4}\}(\text{BF}_4)_4$  und  $[\text{Pd}_2\{(\text{S}_p)\text{-4}\}(\text{BF}_4)_4$  unmittelbar nach dem Mischen, c) Mischung aus  $[\text{Pd}_2\{(\text{R}_p)\text{-4}\}(\text{BF}_4)_4$  und  $[\text{Pd}_2\{(\text{S}_p)\text{-4}\}(\text{BF}_4)_4$  nach 12 h RT, d) Mischung aus  $[\text{Pd}_2\{(\text{R}_p)\text{-4}\}(\text{BF}_4)_4$  und  $[\text{Pd}_2\{(\text{S}_p)\text{-4}\}(\text{BF}_4)_4$  nach weiteren 15 h  $70^\circ\text{C}$ , e) Mischung aus  $(\text{rac})\text{-4}$  und  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  nach 15 h  $70^\circ\text{C}$ .

9.2.4 Stabilität der zweisträngigen Helikate aus **5** in Abhängigkeit des Lösungsmittels

**Abbildung 104:** Ausschnitt des aromatischen Bereichs der  $^1\text{H}$  NMR-Spektren (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von a) **14**, b) frisch synthetisiertem  $[\text{Ag}_2\{(\text{R}_p)\text{-5}\}_2](\text{OTf})_2$ , c)  $[\text{Ag}_2\{(\text{R}_p)\text{-5}\}_2](\text{OTf})_2$  nach 24 h RT, d)  $[\text{Ag}_2\{(\text{R}_p)\text{-L}\}_2](\text{OTf})_2$  nach 48 h RT, e) Pyridin-2-carbaldehyd.

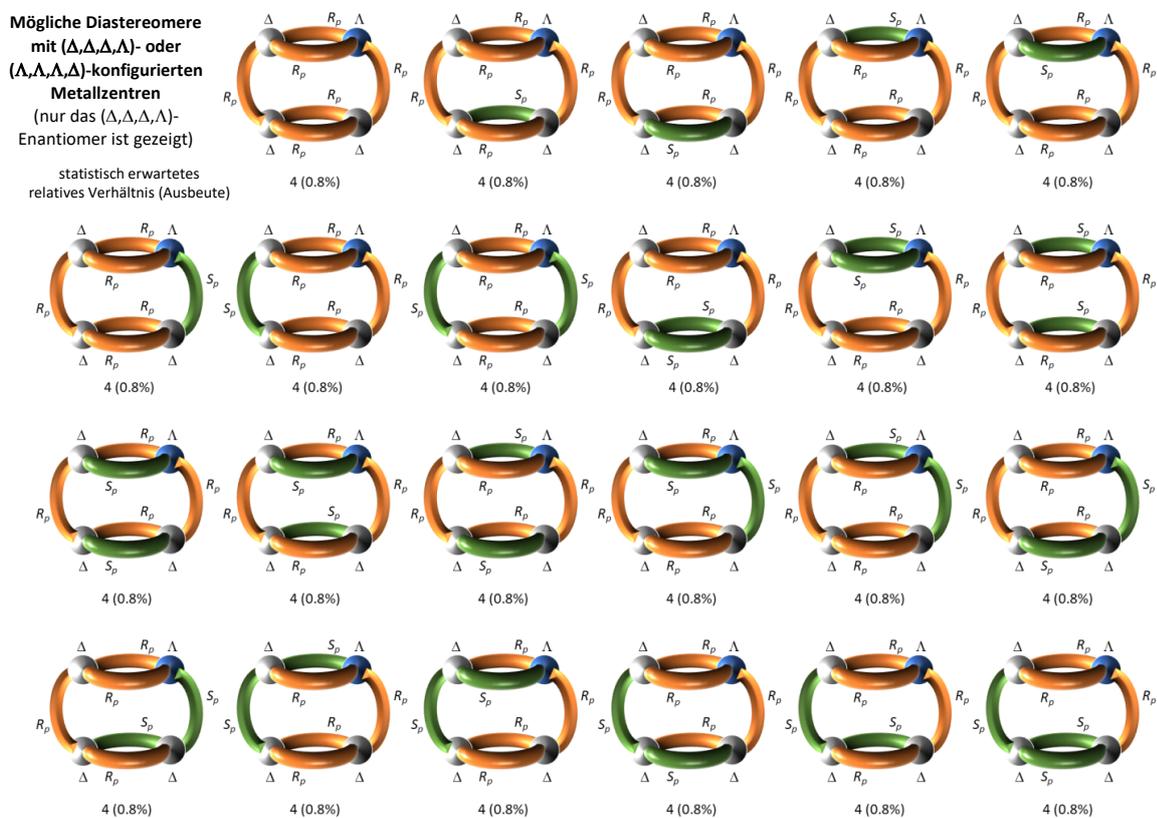
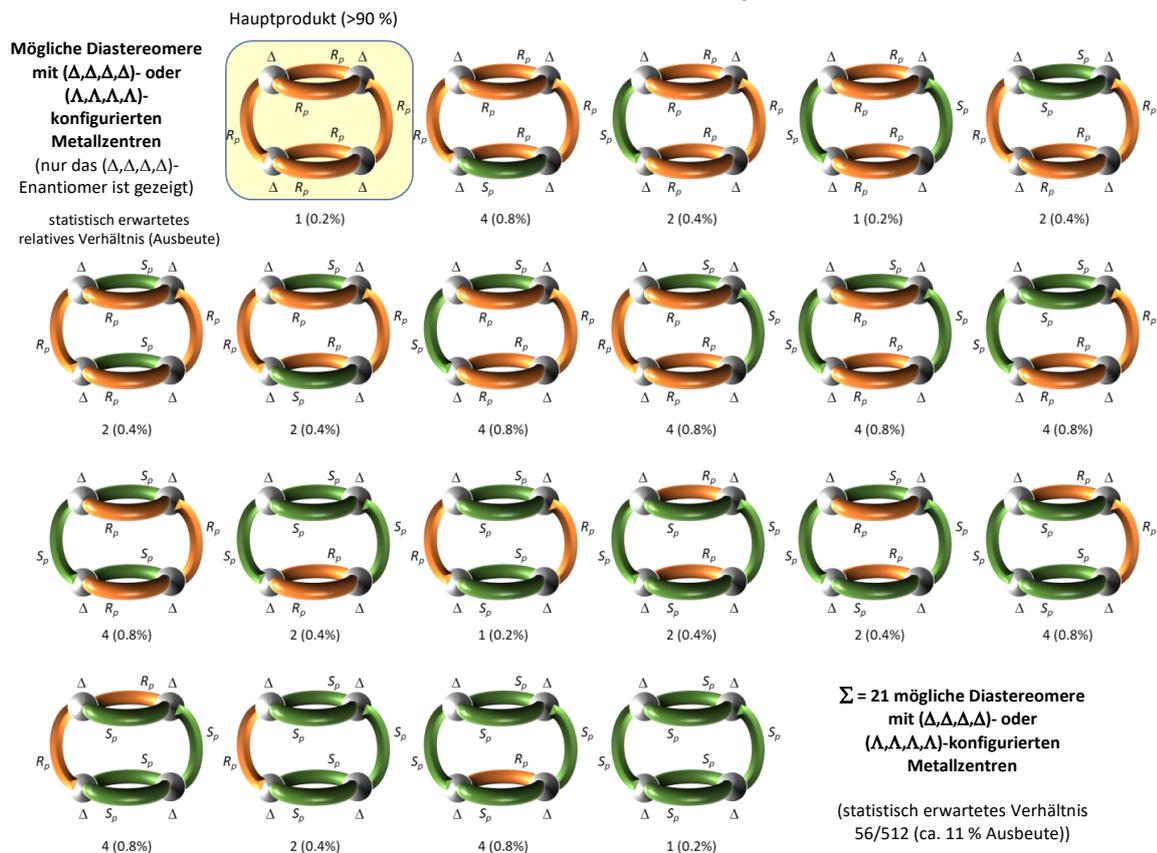


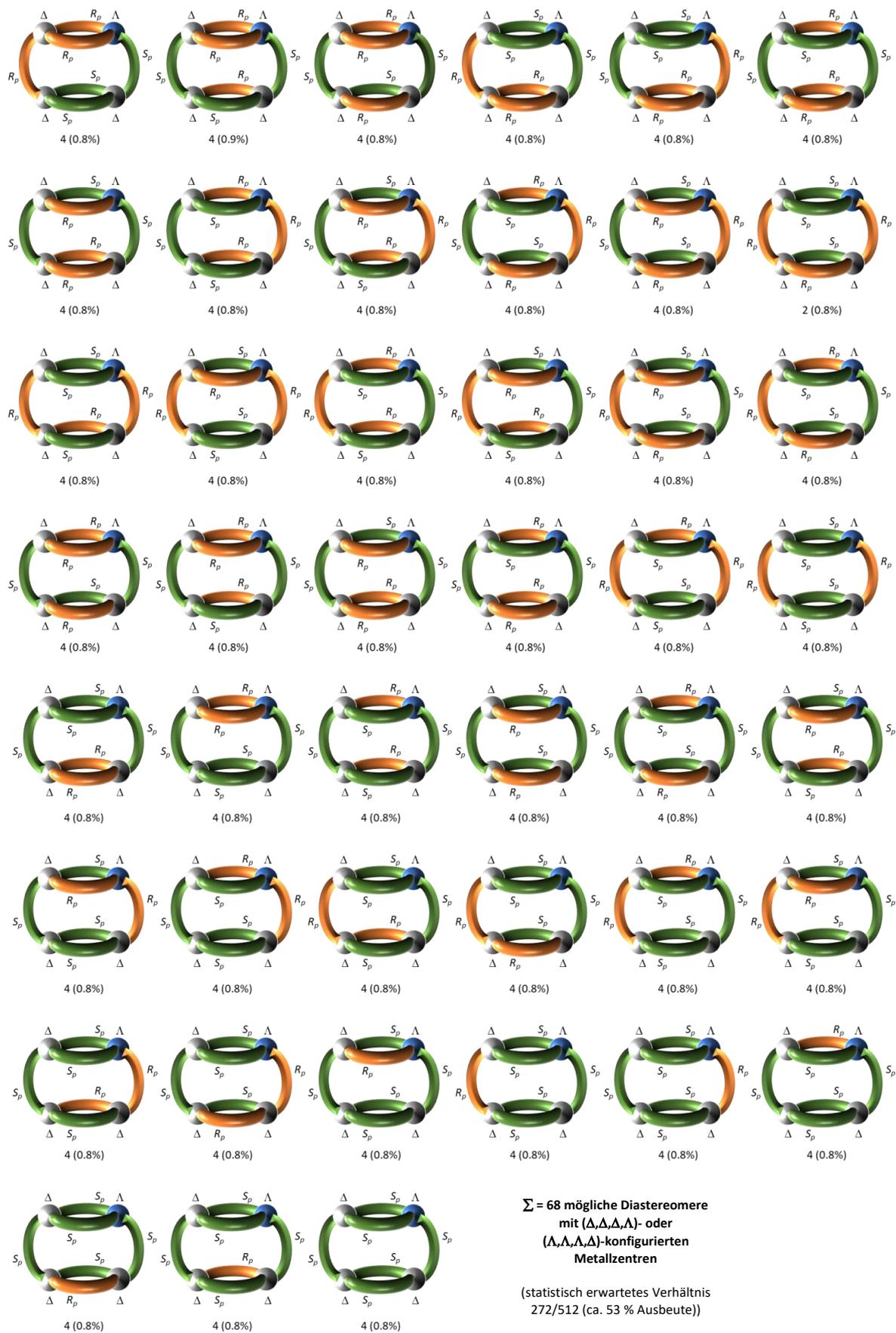
**Abbildung 105:** Ausschnitt des aromatischen Bereichs der  $^1\text{H}$  NMR-Spektren (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von a) **14**, b) frisch synthetisiertem  $[\text{Ag}_2\{(\text{R}_p)\text{-5}\}\{(\text{S}_p)\text{-5}\}](\text{OTf})_2$ , c)  $[\text{Ag}_2\{(\text{R}_p)\text{-5}\}\{(\text{S}_p)\text{-5}\}](\text{OTf})_2$  nach 24 h RT, d)  $[\text{Ag}_2\{(\text{R}_p)\text{-5}\}\{(\text{S}_p)\text{-5}\}](\text{OTf})_2$  nach 48 h RT, e) Pyridin-2-carbaldehyd.



**Abbildung 106:** Ausschnitt des aromatischen Bereichs der <sup>1</sup>H NMR-Spektren (500 MHz, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, 298 K) von a) **14**, b) frisch synthetisiertem [Ag<sub>2</sub>{(R<sub>p</sub>)-**5**}<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub>, c) [Ag<sub>2</sub>{(R<sub>p</sub>)-**5**}<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> nach 6 d RT, d) frisch synthetisiertem [Ag<sub>2</sub>{(R<sub>p</sub>)-**5**}{(S<sub>p</sub>)-**5**}](OTf)<sub>2</sub>, e) [Ag<sub>2</sub>{(R<sub>p</sub>)-**5**}{(S<sub>p</sub>)-**5**}](OTf)<sub>2</sub> nach 6 d, f) Pyridin-2-carbaldehyd.

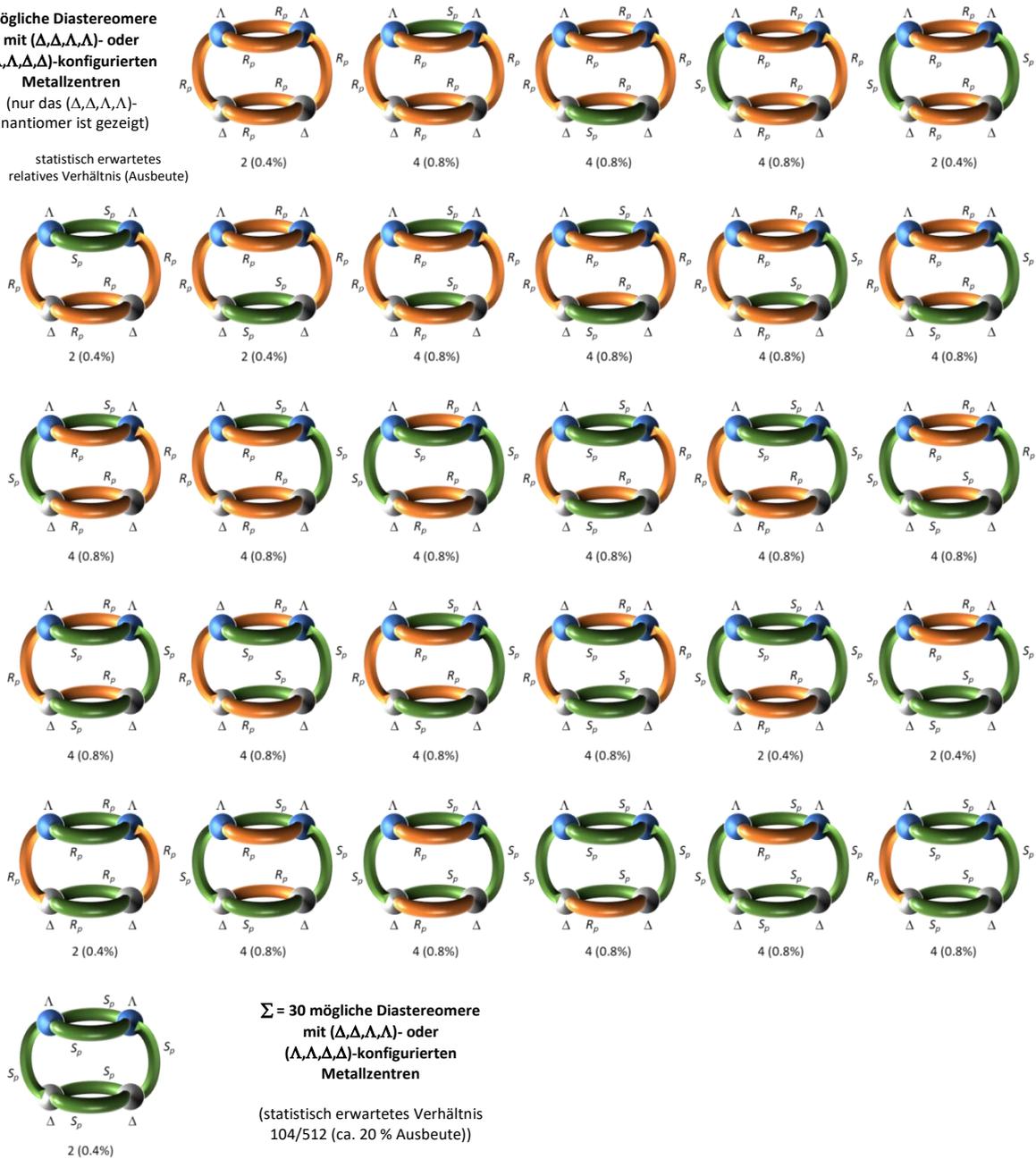
## 9.2.5 Schematische Modelle aller Diastereomere der cyclischen Helikate aus 5





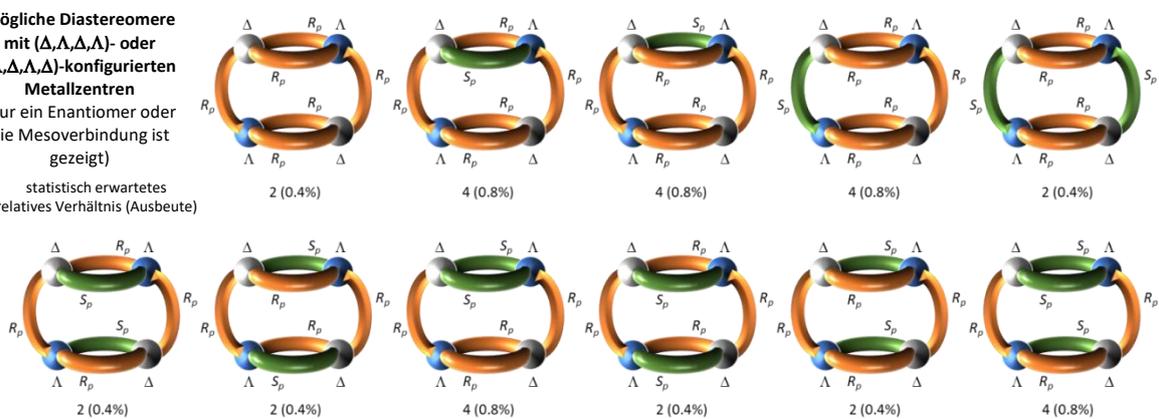
Mögliche Diastereomere mit  $(\Delta, \Delta, \Delta, \Delta)$ - oder  $(\Lambda, \Lambda, \Delta, \Delta)$ -konfigurierten Metallzentren (nur das  $(\Delta, \Delta, \Delta, \Delta)$ -Enantiomer ist gezeigt)

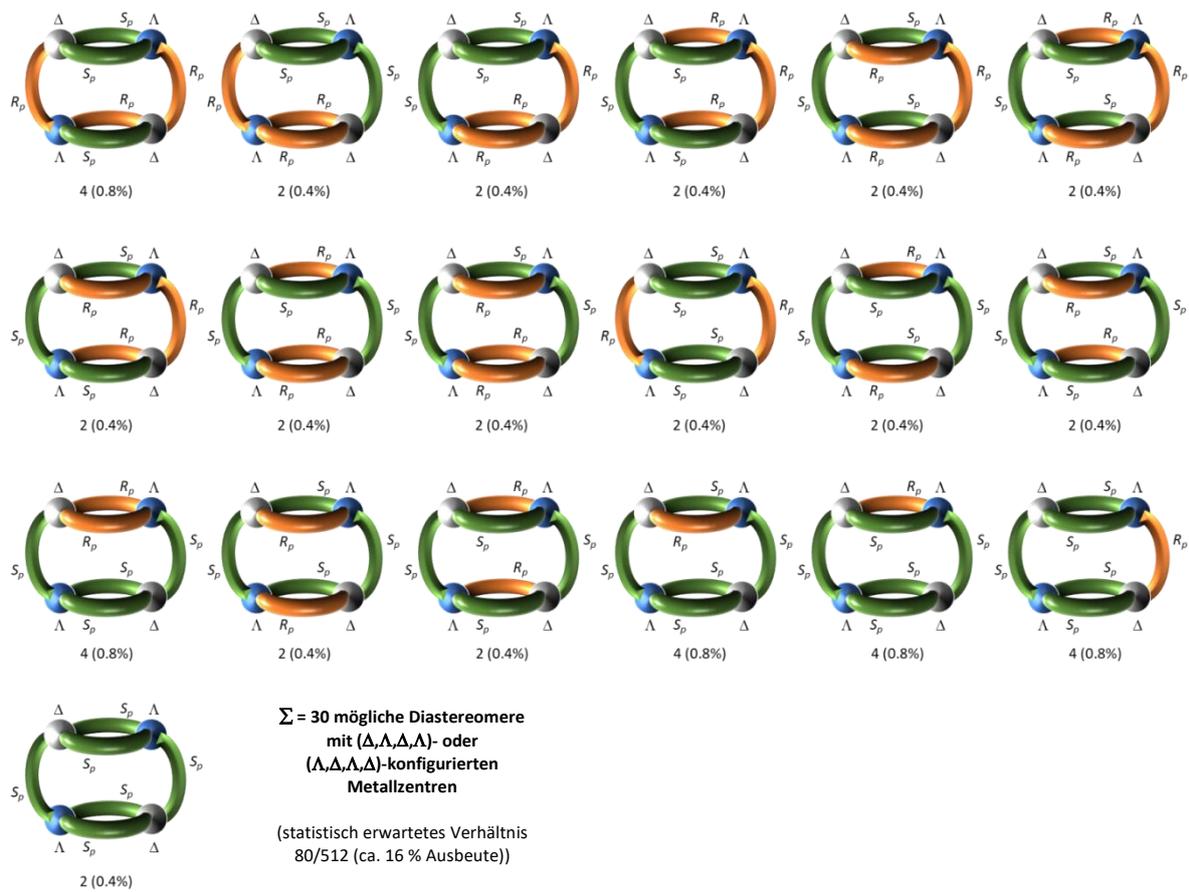
statistisch erwartetes relatives Verhältnis (Ausbeute)



Mögliche Diastereomere mit  $(\Delta, \Delta, \Delta, \Delta)$ - oder  $(\Lambda, \Delta, \Delta, \Delta)$ -konfigurierten Metallzentren (nur ein Enantiomer oder die Mesoverbindung ist gezeigt)

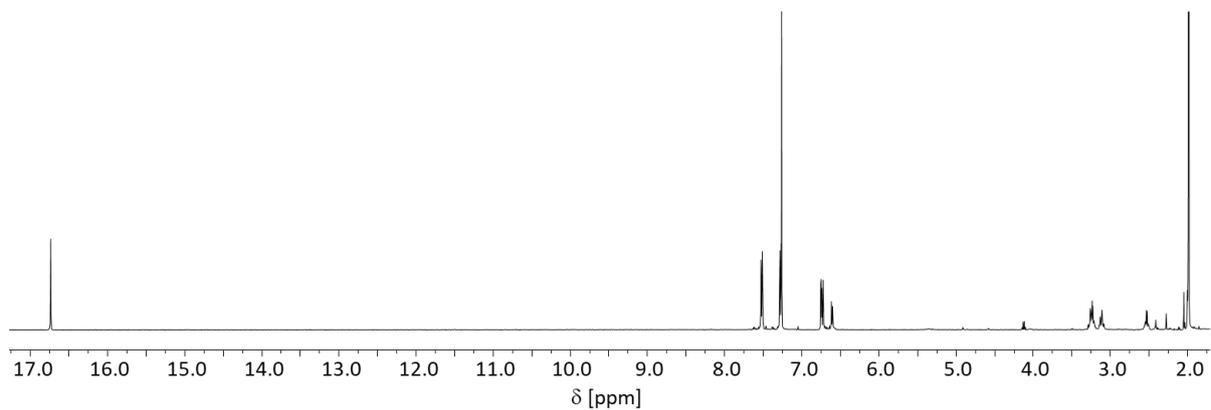
statistisch erwartetes relatives Verhältnis (Ausbeute)



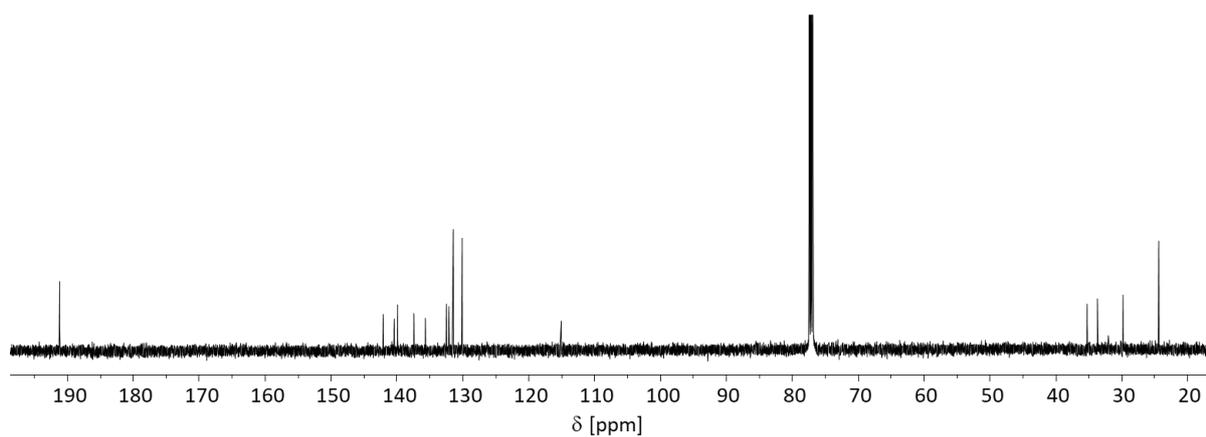


## 9.3 Weitere experimentelle Spektren

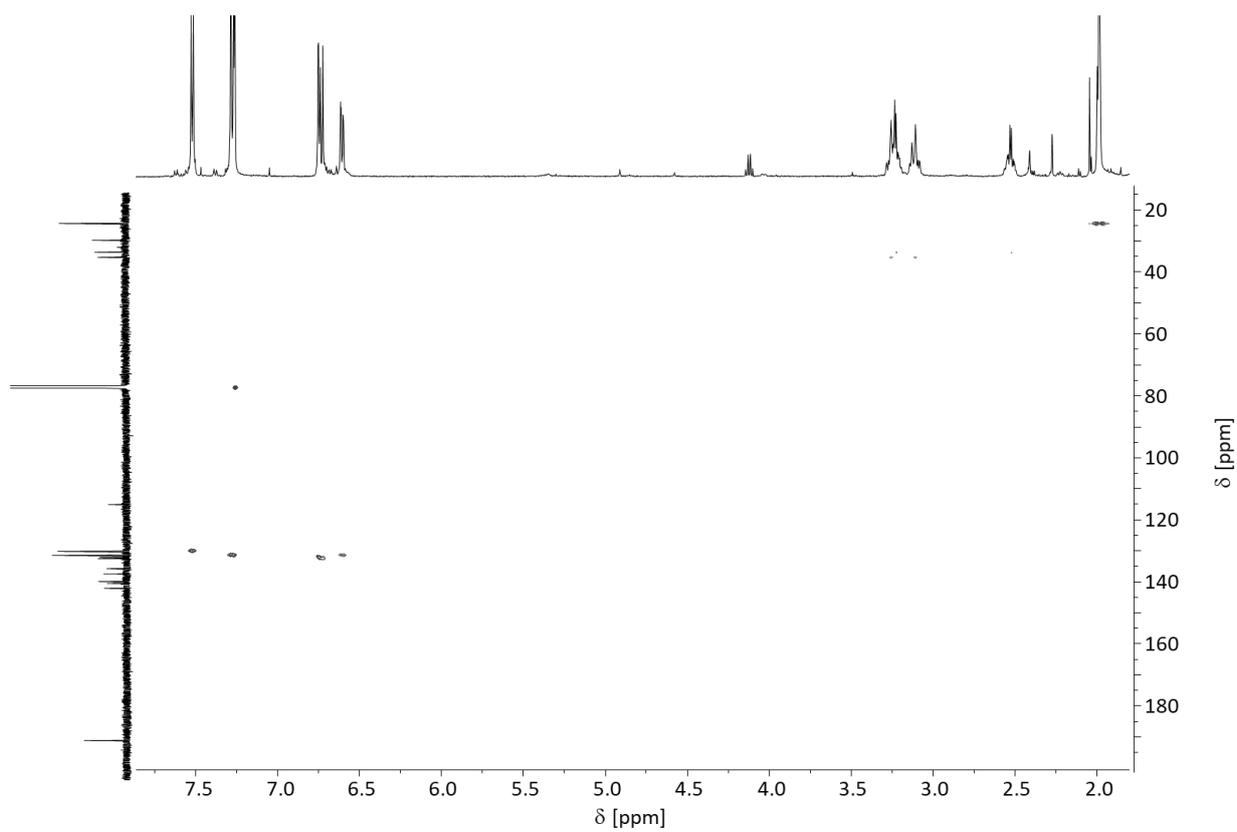
### 9.3.1 NMR-Spektren



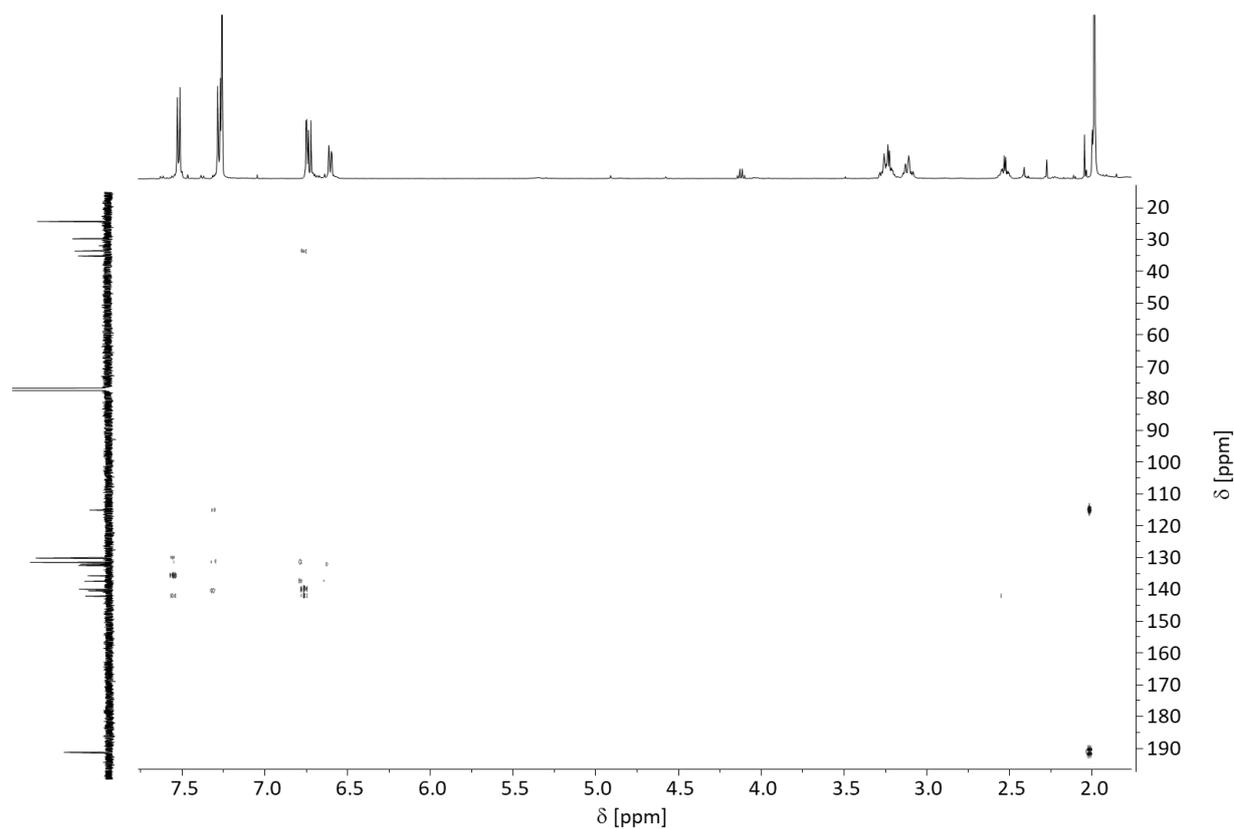
$^1\text{H}$  NMR Spektrum (499.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) von **1**.



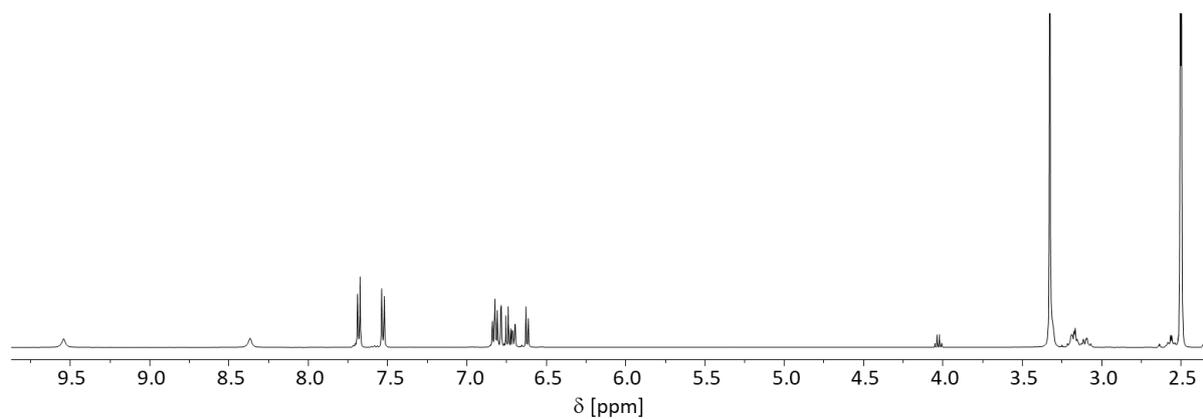
$^{13}\text{C}$  NMR Spektrum (125.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) von **1**.



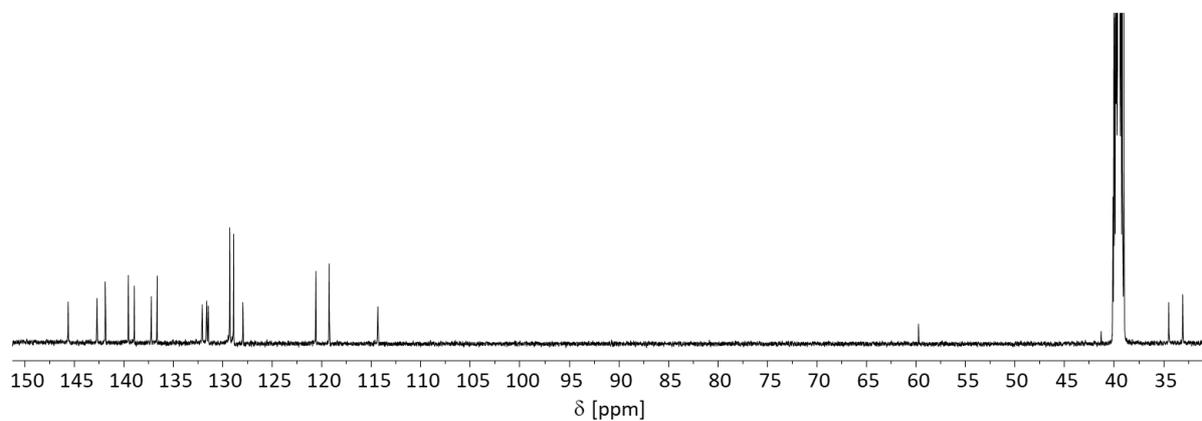
$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMOC NMR Spektrum (499.1 MHz, 125.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) von **1**.



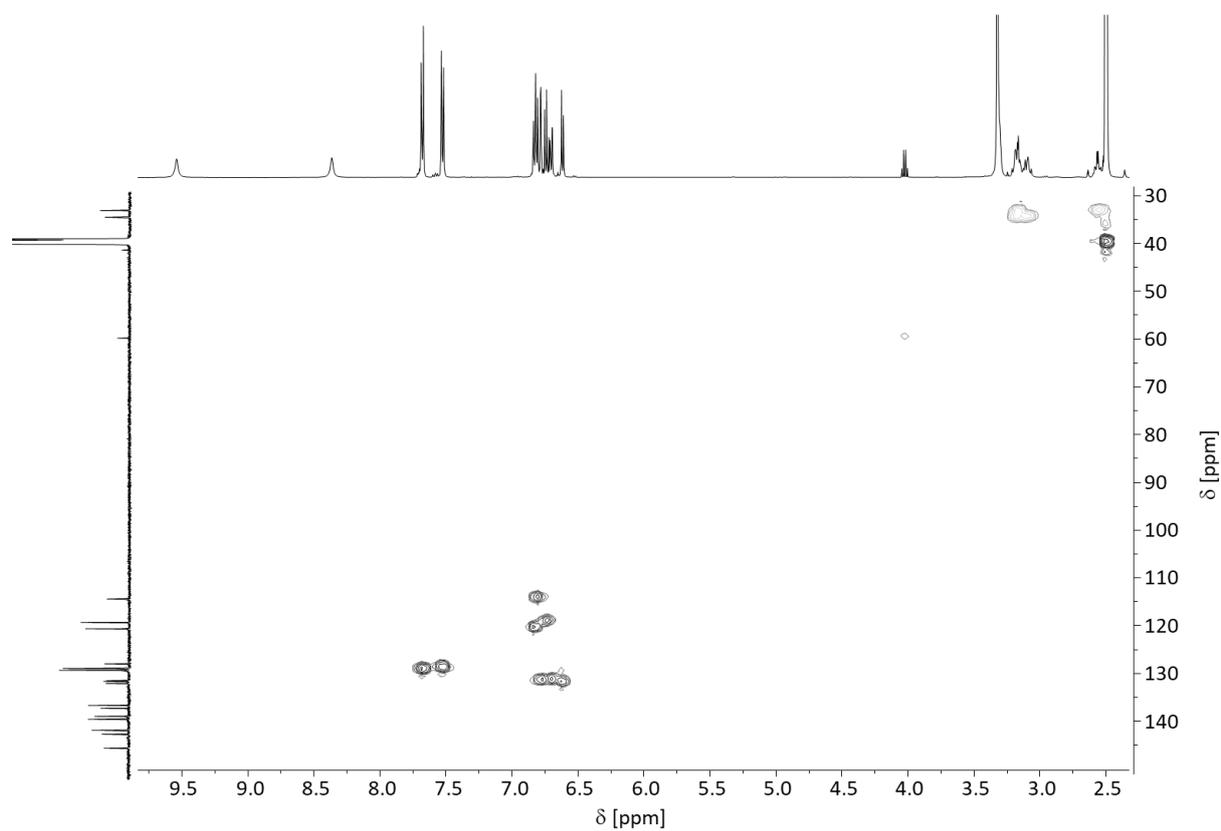
$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC NMR Spektrum (499.1 MHz, 125.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) von **1**.



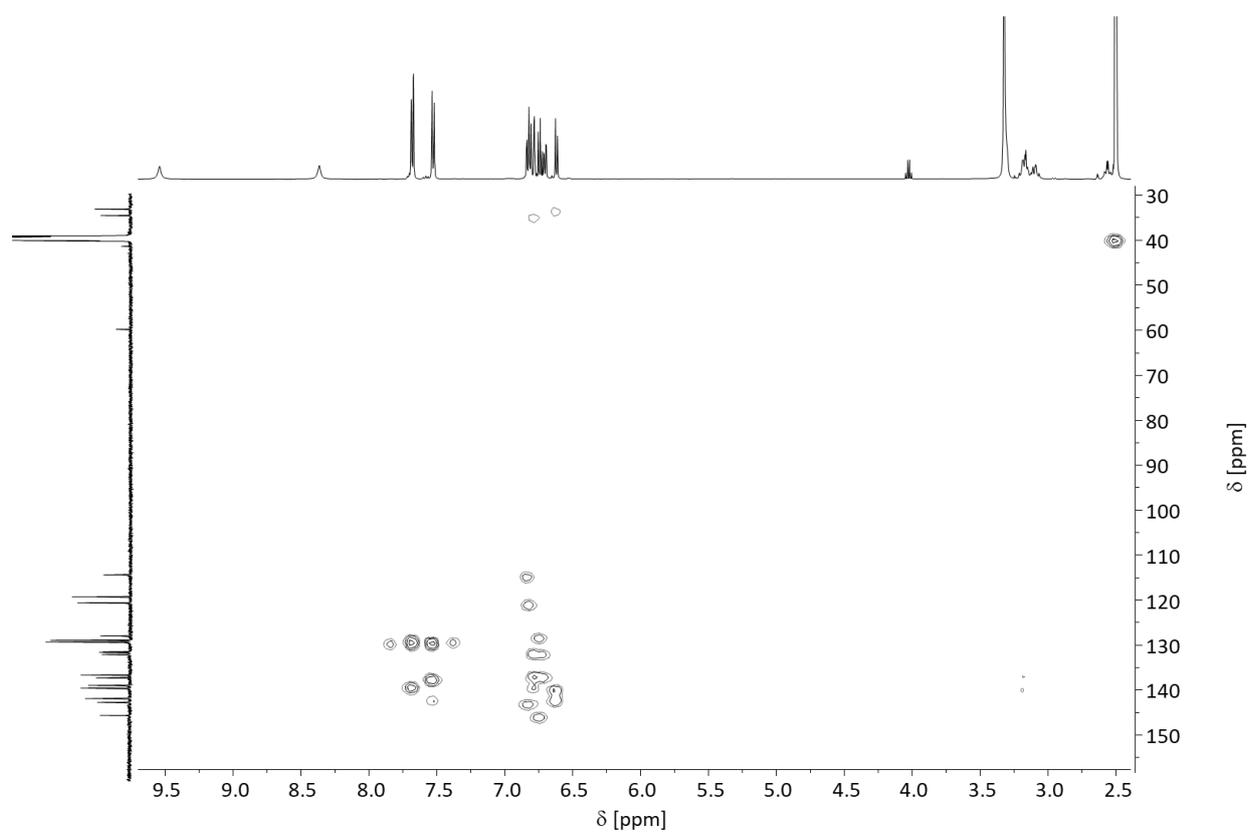
$^1\text{H}$  NMR Spektrum (500.1 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ , 298 K) von **2**.



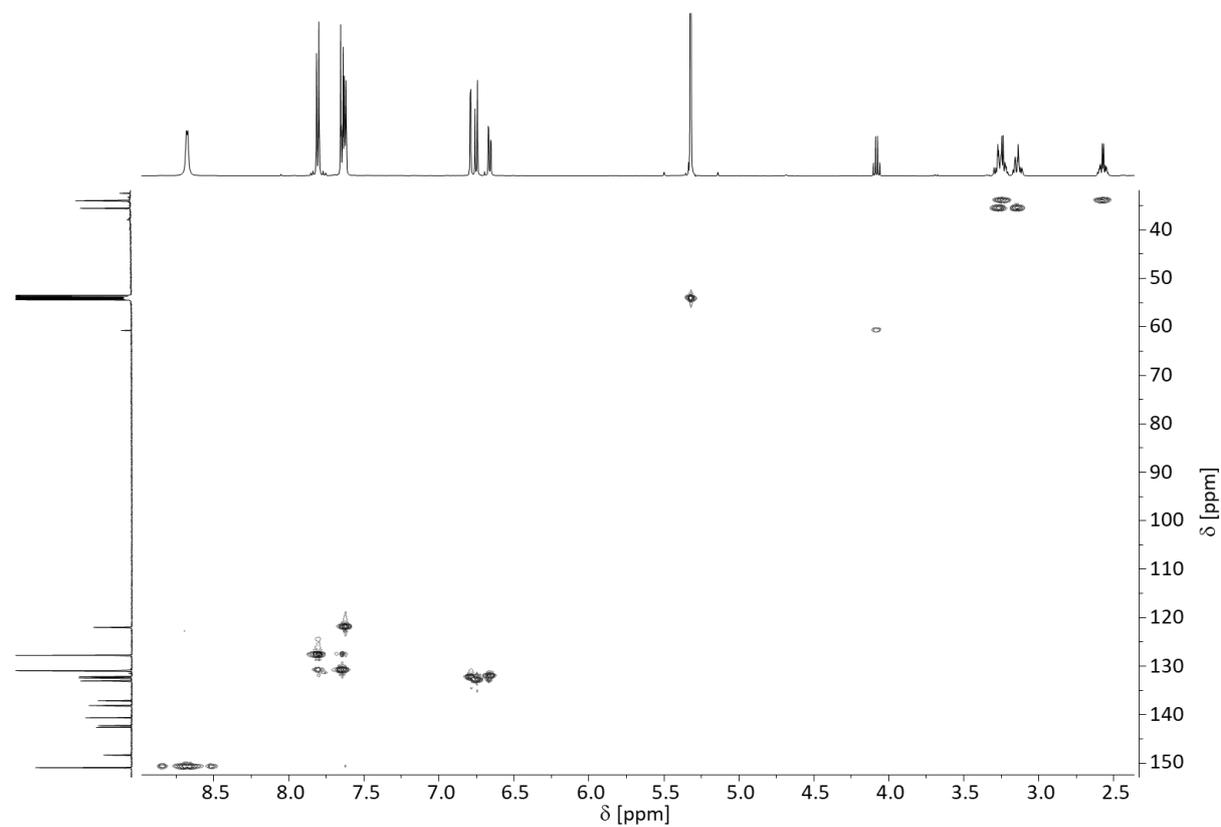
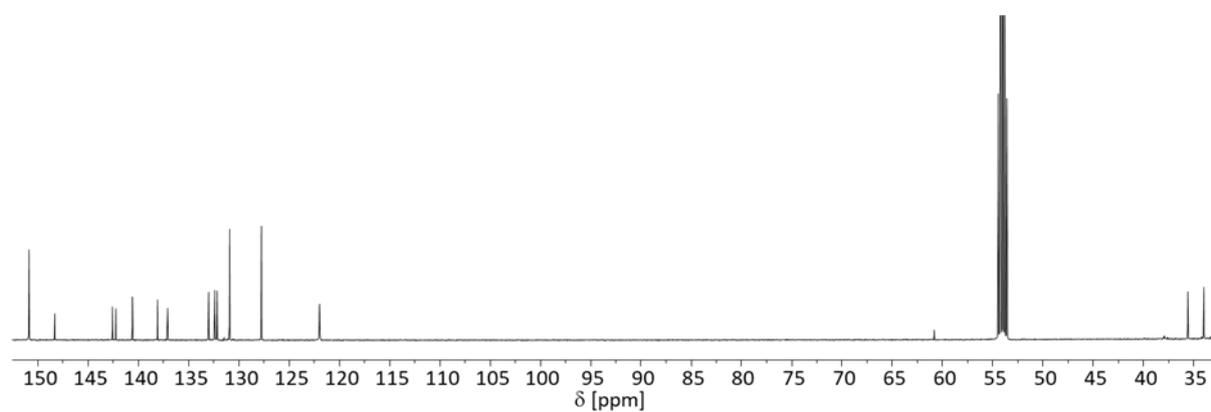
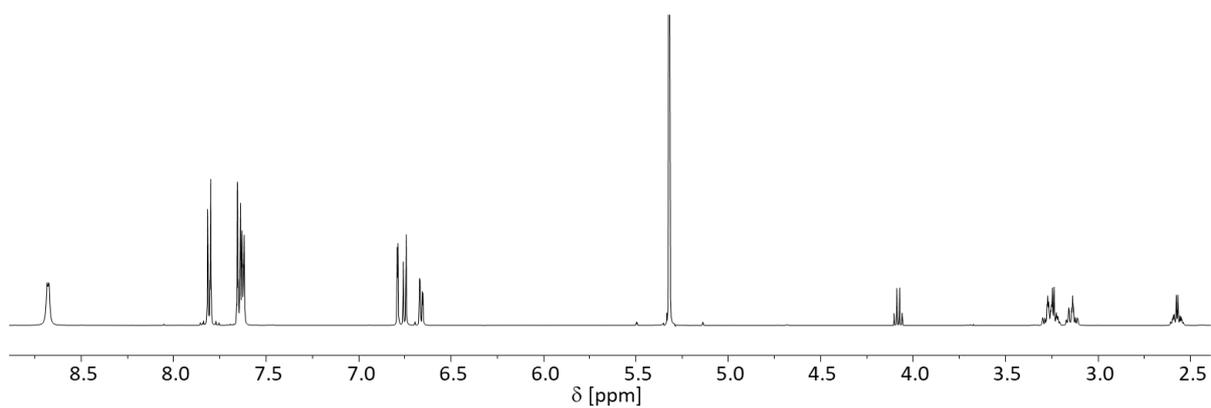
$^{13}\text{C}$  NMR Spektrum (125.8 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ , 298 K) von **2**.

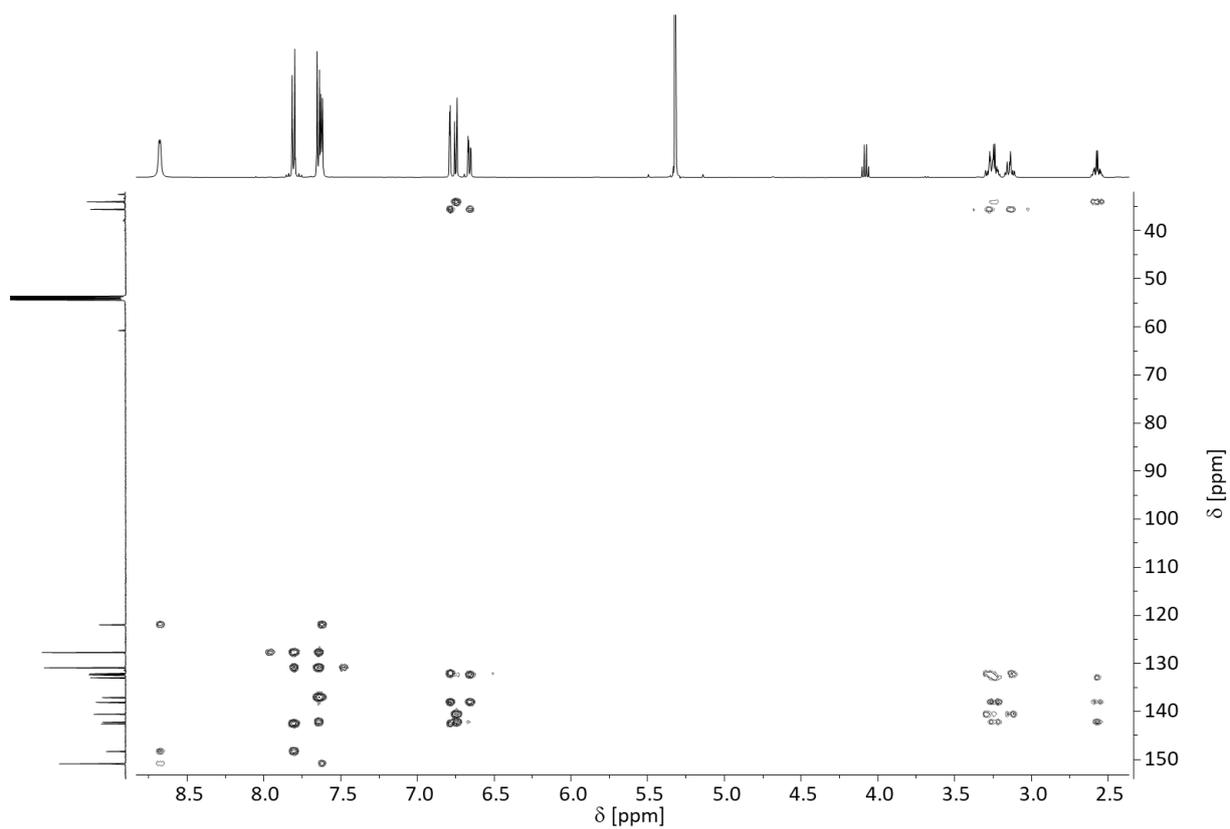


$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC NMR Spektrum (499.1 MHz, 125.8 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ , 298 K) von **2**.

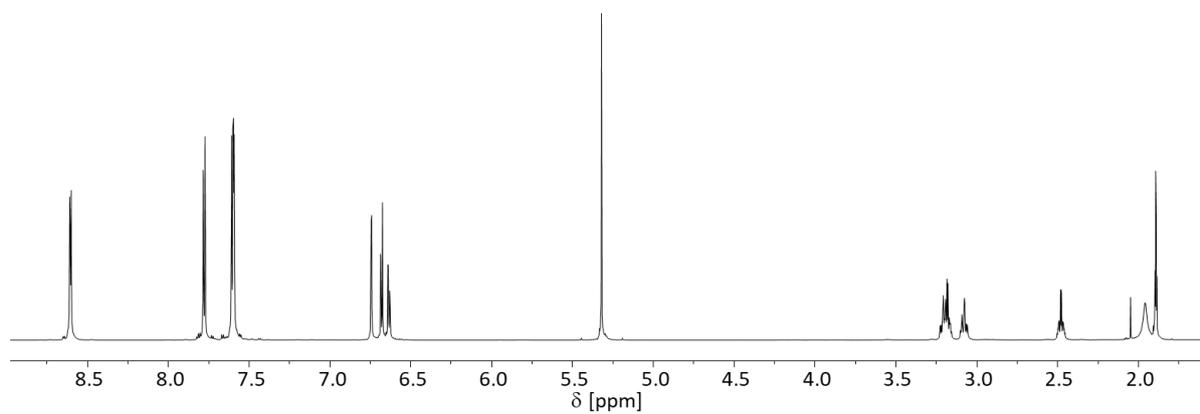


$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC NMR Spektrum (500.1 MHz, 125.8 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ , 298 K) von **2**.

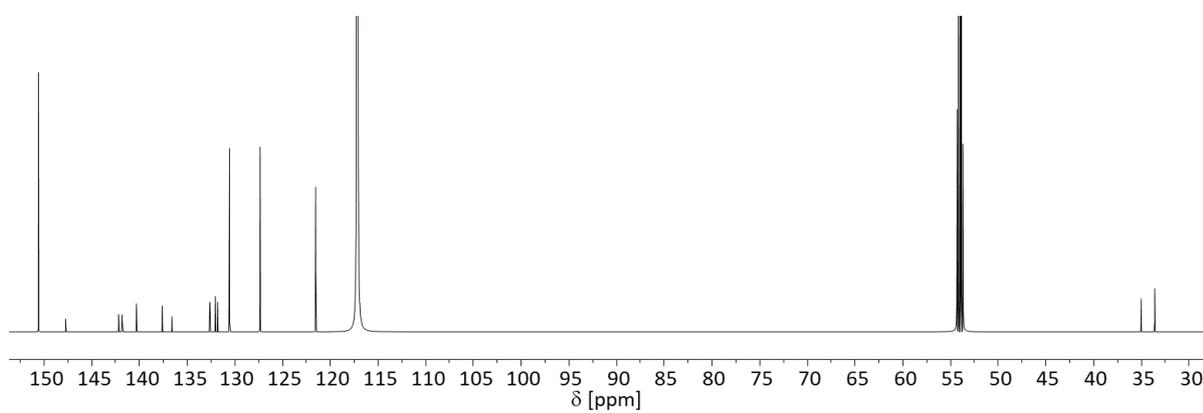




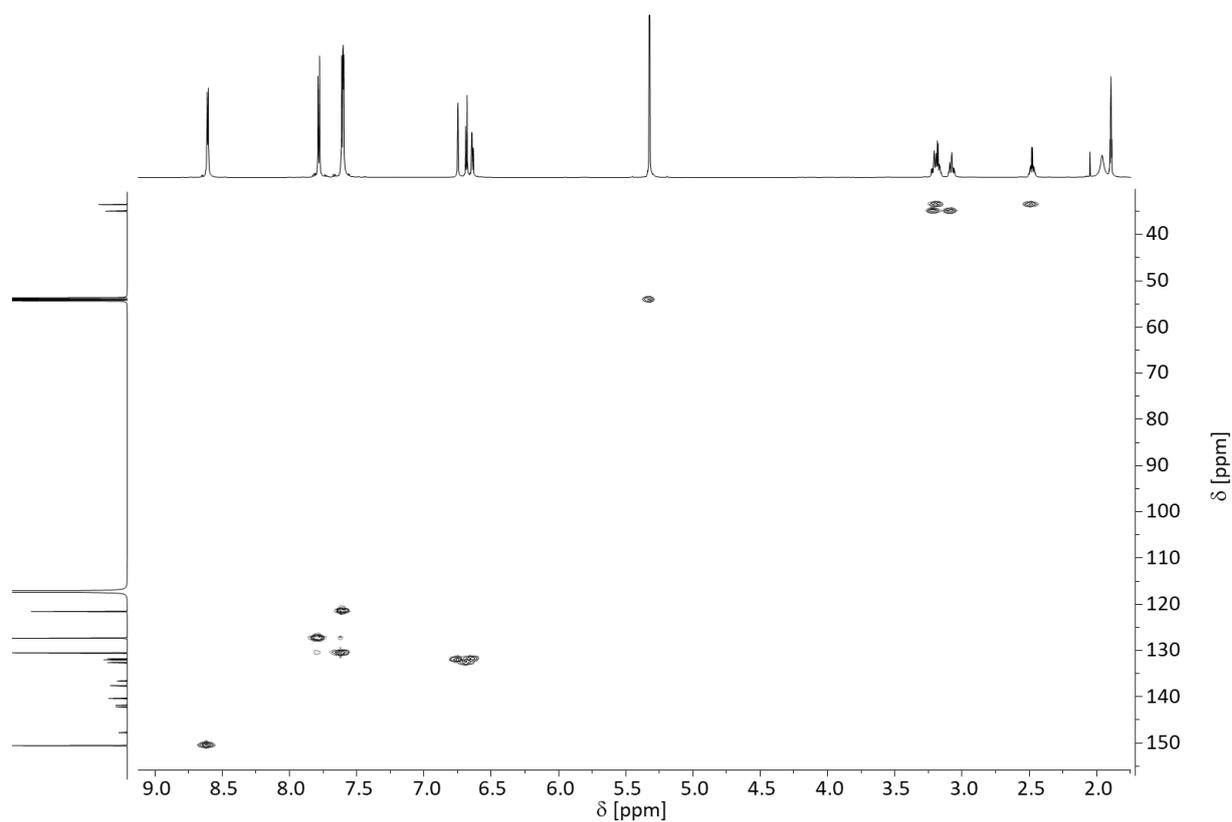
$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC NMR Spektrum (500.1 MHz, 125.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) von **3**.



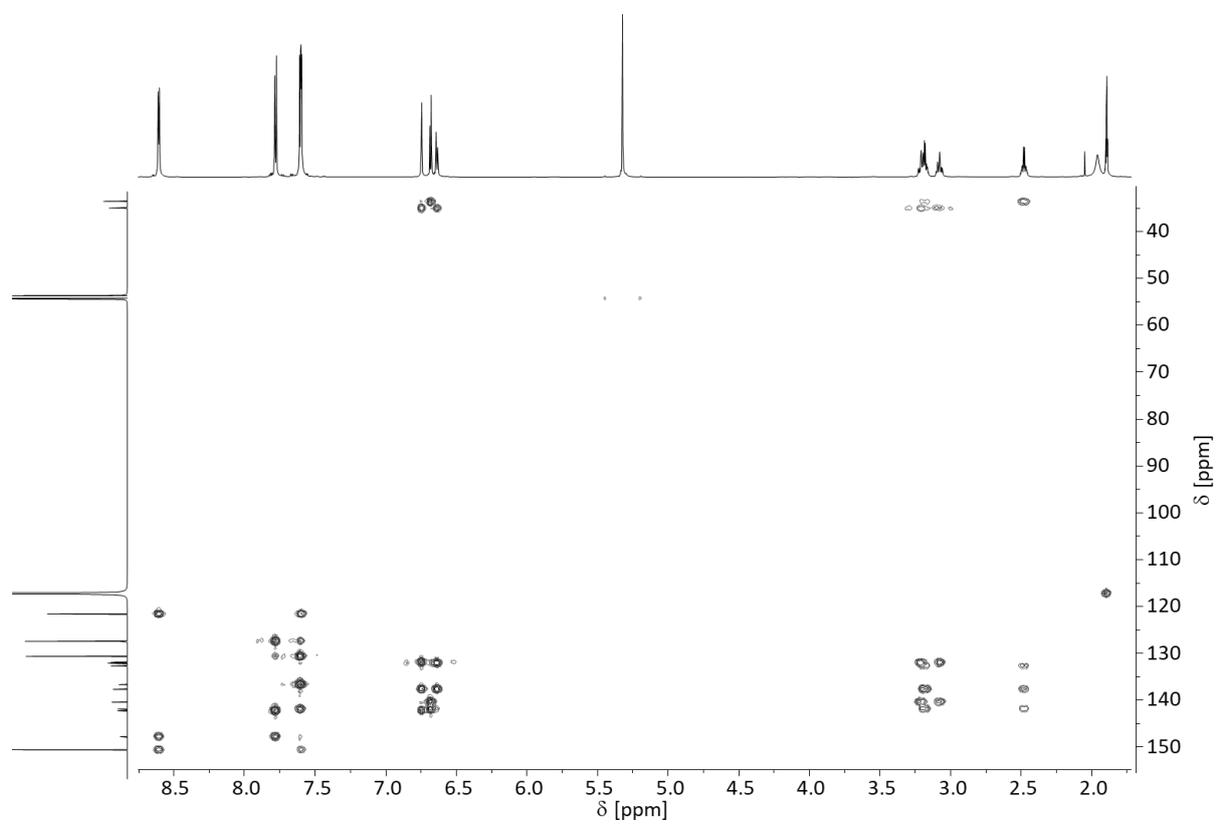
$^1\text{H}$  NMR Spektrum (700.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$  1:1, 298 K) von **3**.



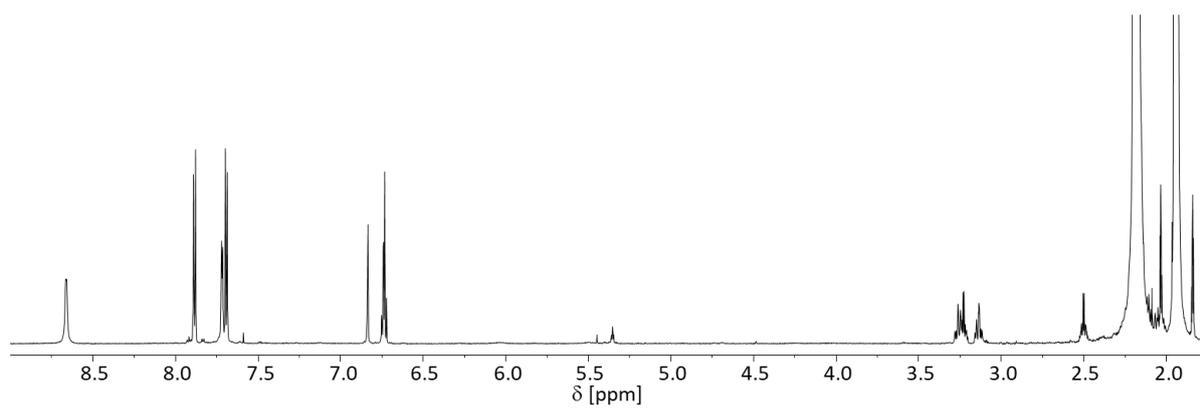
$^{13}\text{C}$  NMR Spektrum (176.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2:\text{CD}_3\text{CN}$  1:1, 298 K) von **3**.



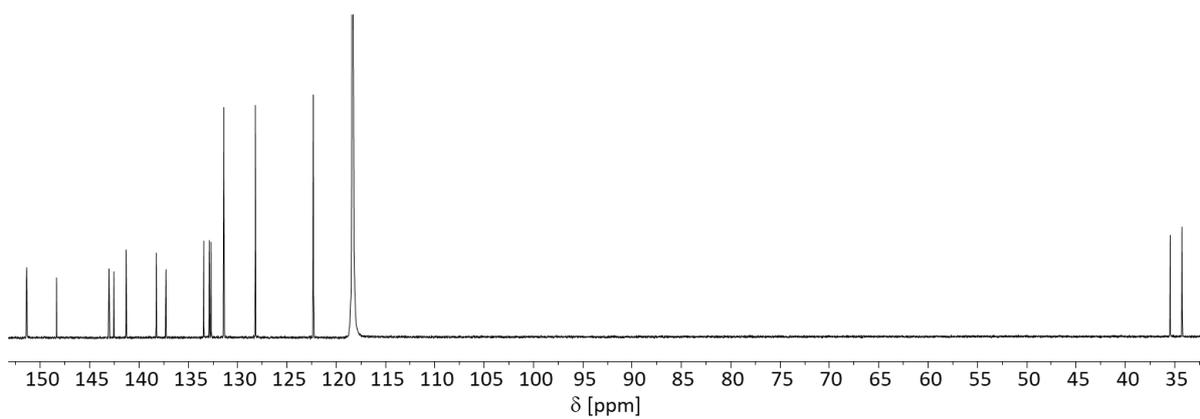
$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC NMR Spektrum (700.4 MHz, 176.1,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$  1:1, 298 K) von **3**.



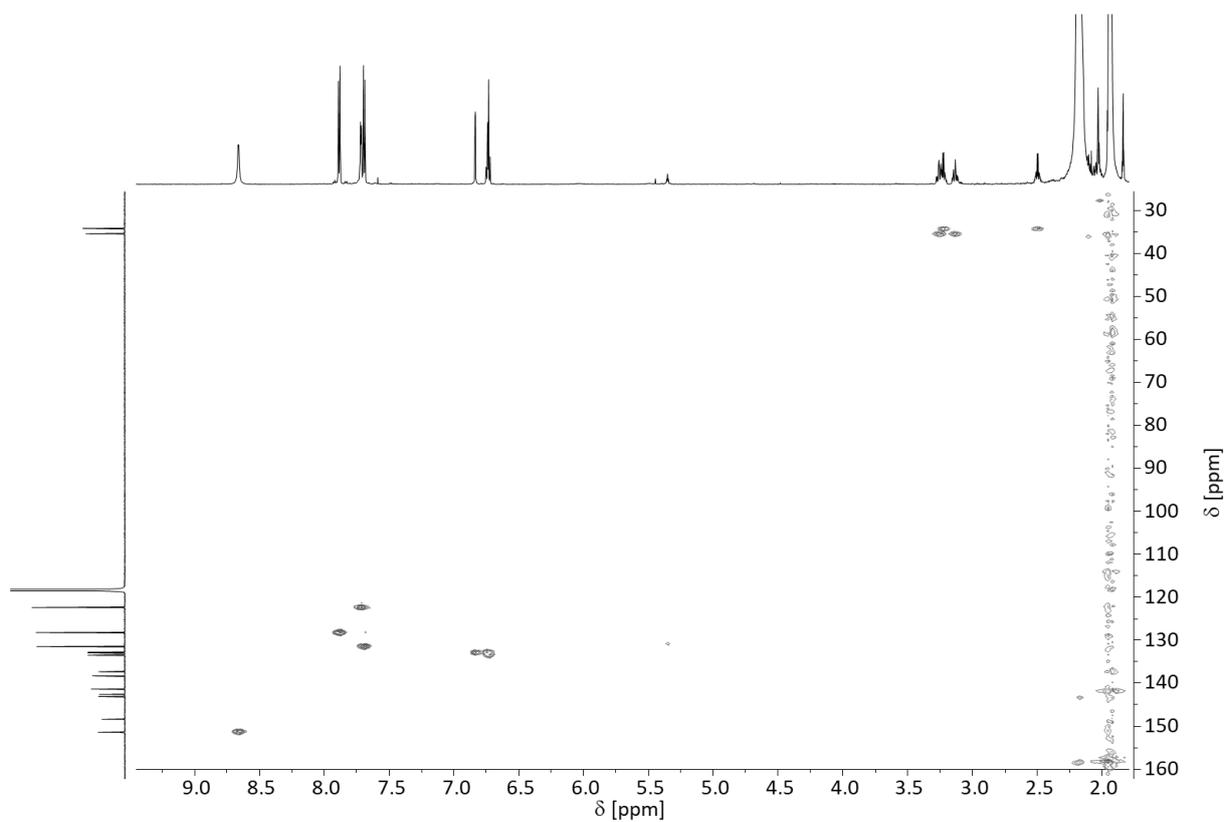
$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC NMR Spektrum (700.4, 176.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$  1:1, 298 K) von **3**.



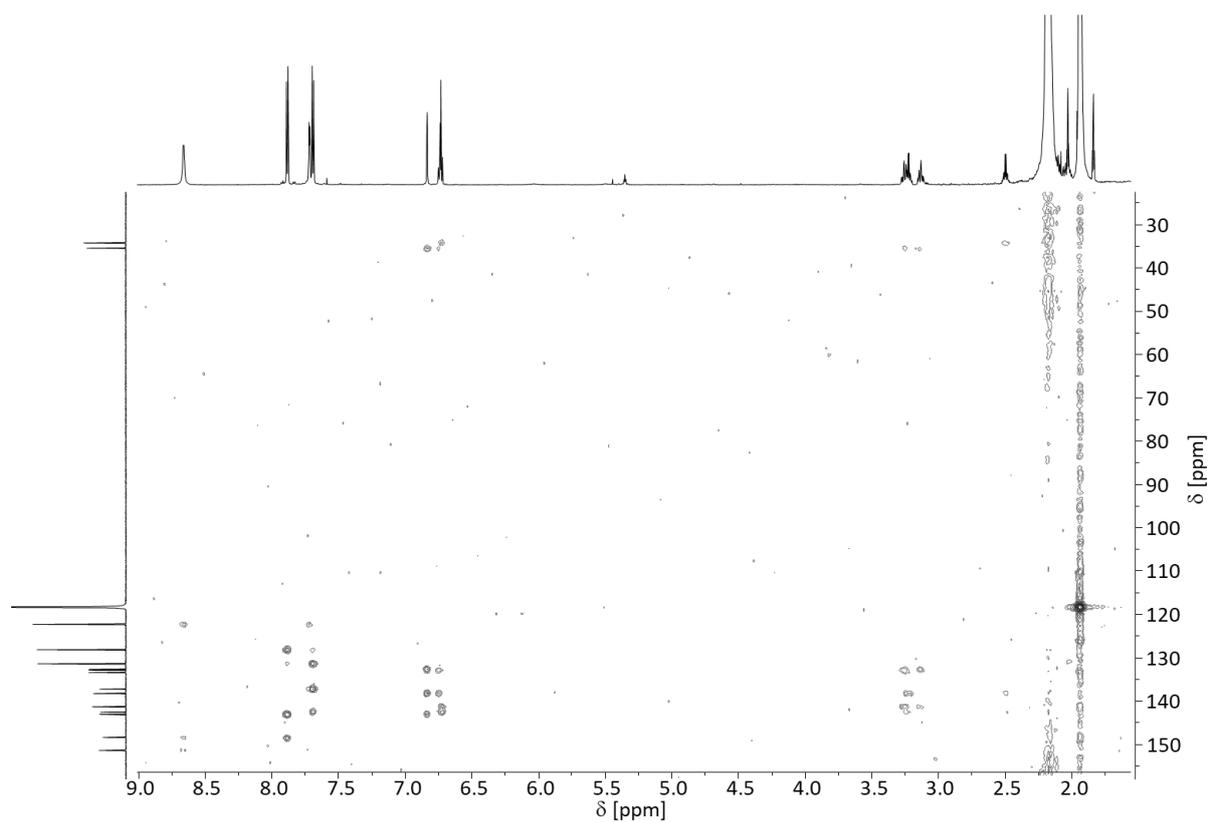
$^1\text{H}$  NMR Spektrum (700.4 MHz,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 298 K) von **3**.



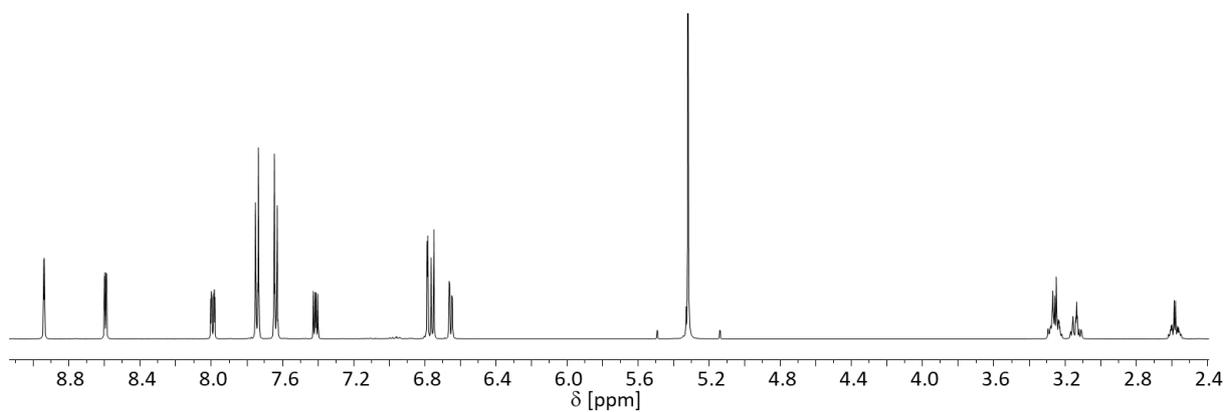
$^{13}\text{C}$  NMR Spektrum (176.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von **3**.



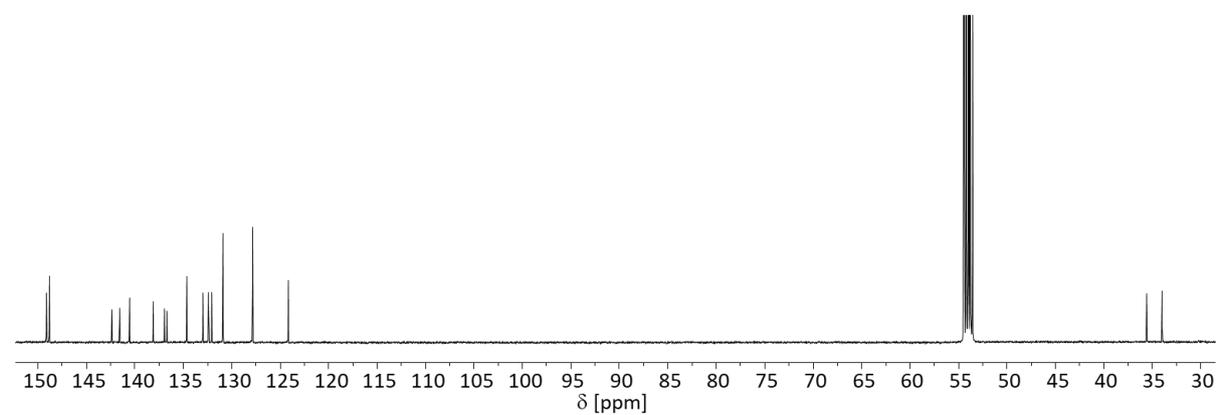
$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC NMR Spektrum (700.4 MHz, 176.1 MHz,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 298 K) von **3**.



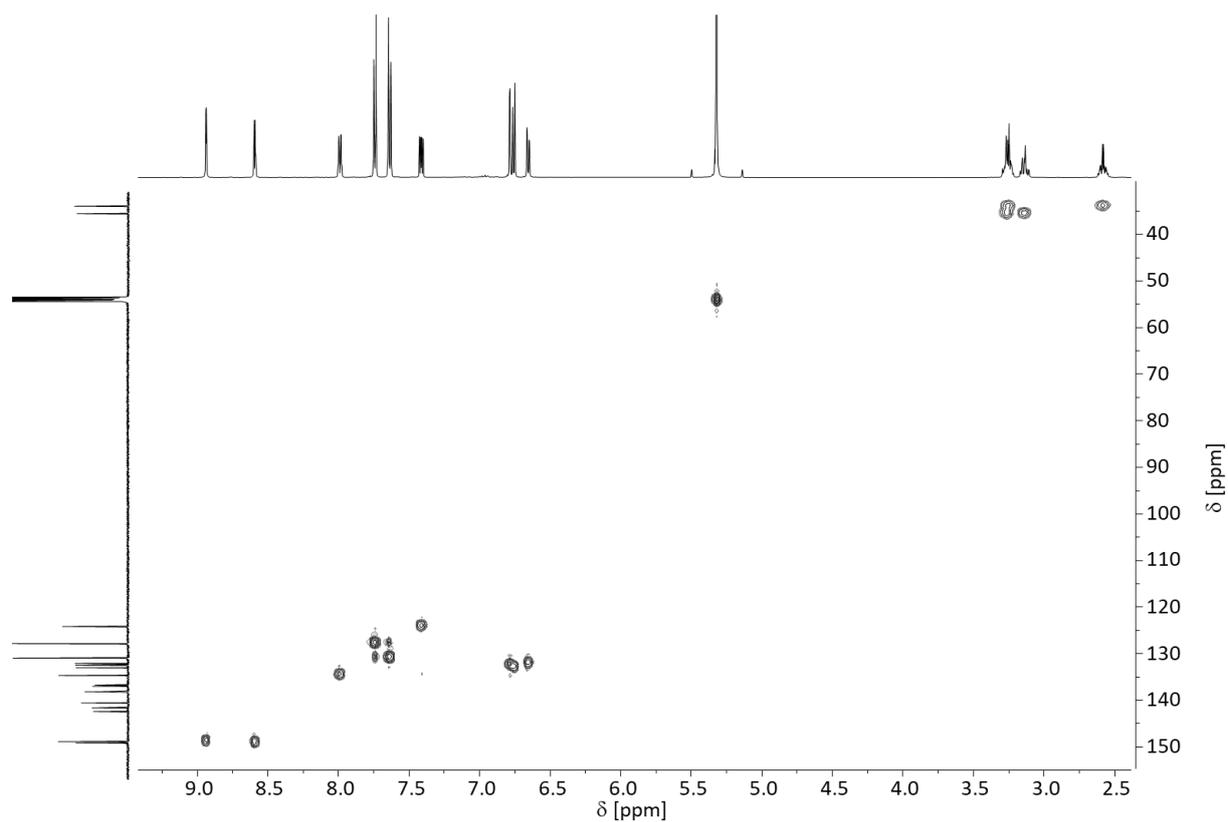
$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC NMR Spektrum (700.4 MHz, 176.1 MHz,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 298 K) von **3**.



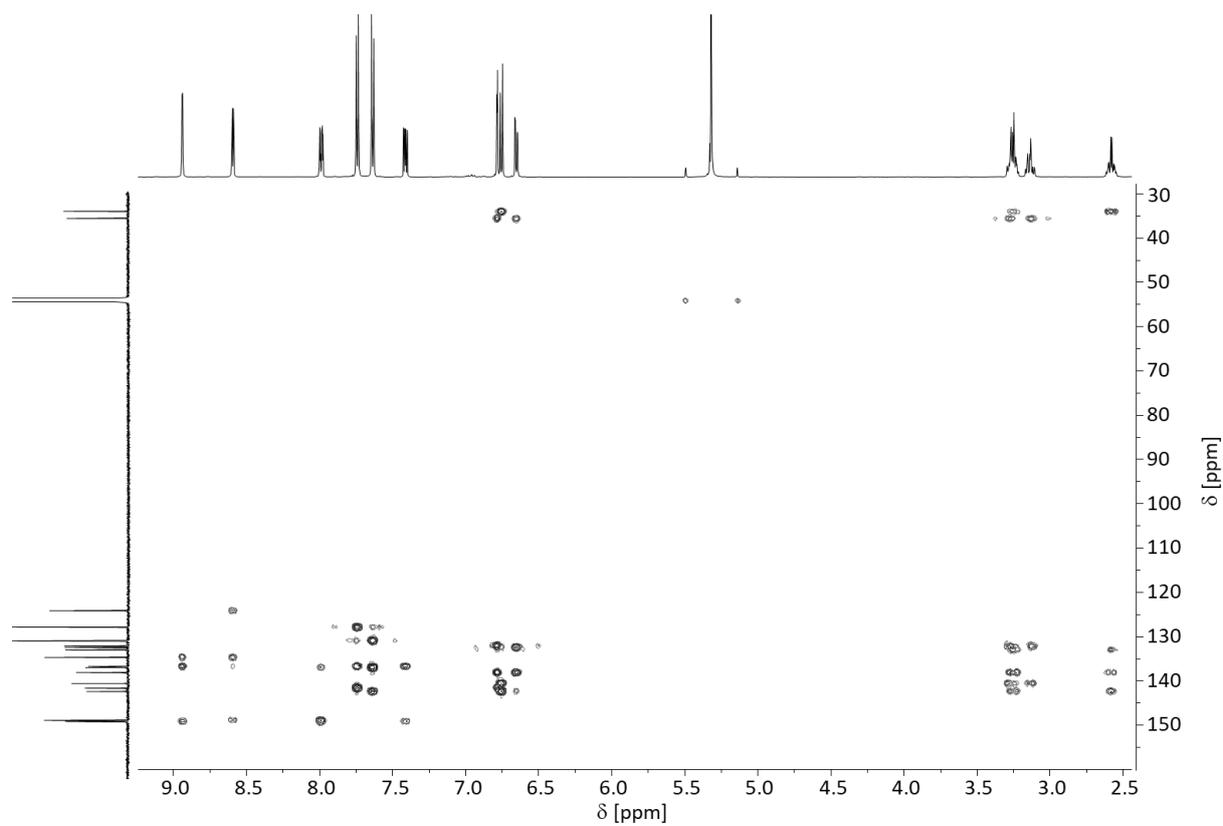
$^1\text{H}$  NMR Spektrum (500.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) von **4**.



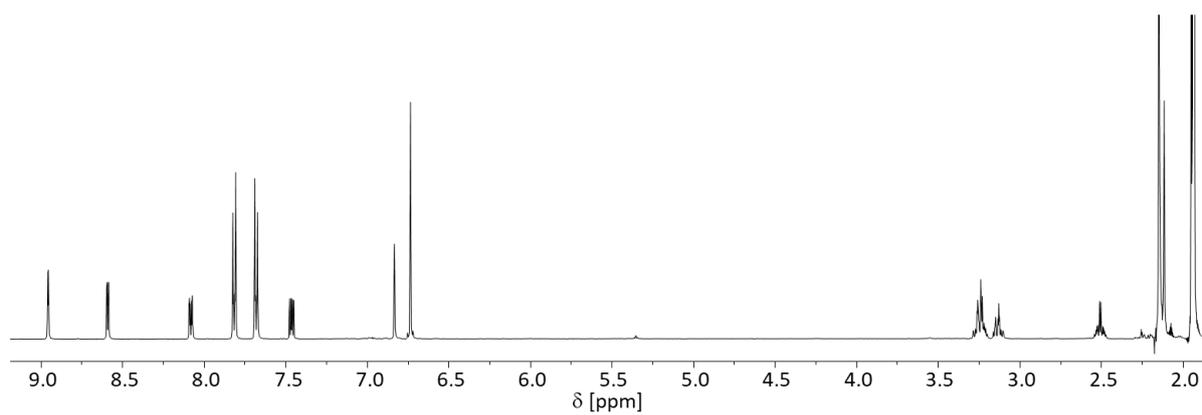
$^{13}\text{C}$  NMR Spektrum (125.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) von **4**.



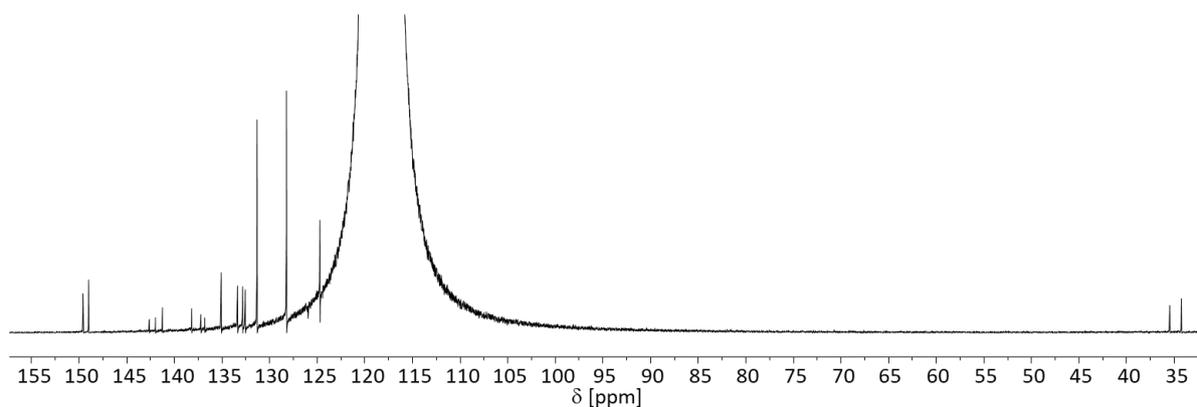
$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC NMR Spektrum (500.1 MHz, 125.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) von **4**.



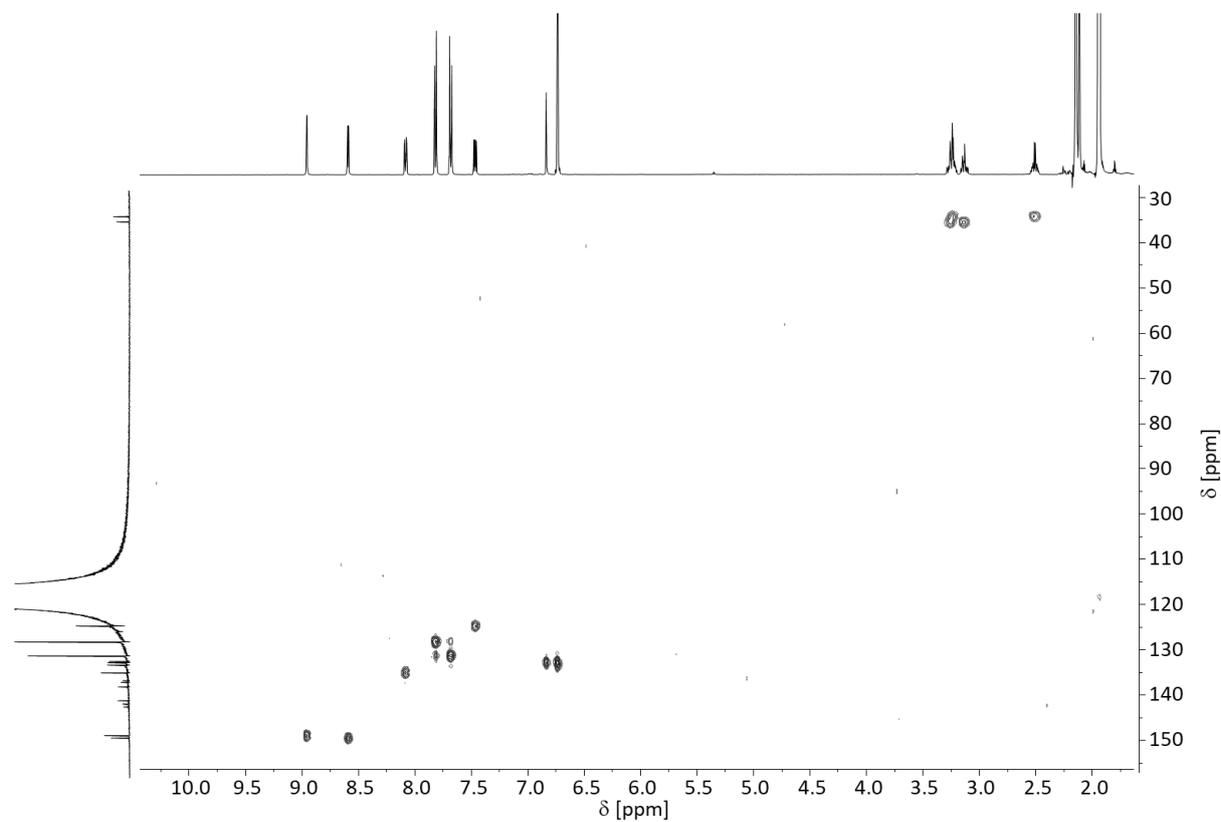
$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR Spektrum (500.1 MHz, 125.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) von **4**.



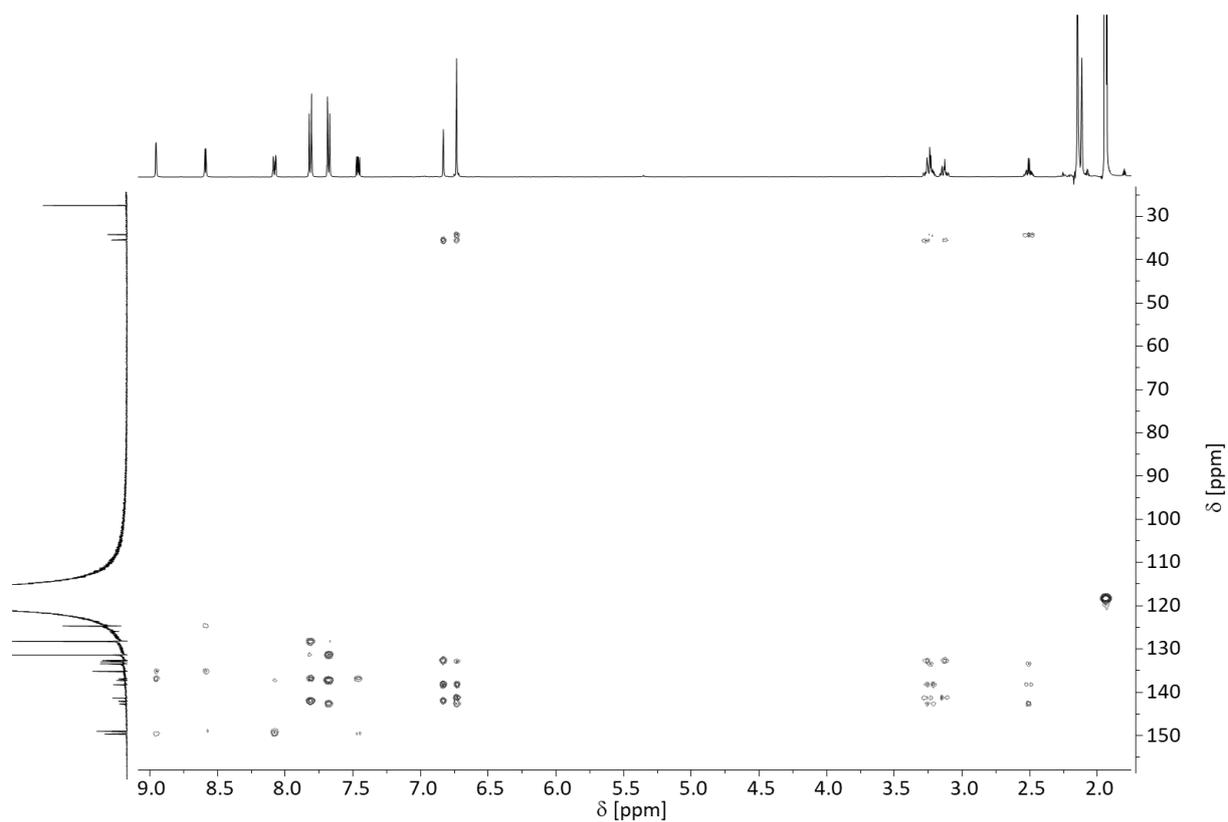
$^1\text{H}$  NMR Spektrum (500.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von **4**:



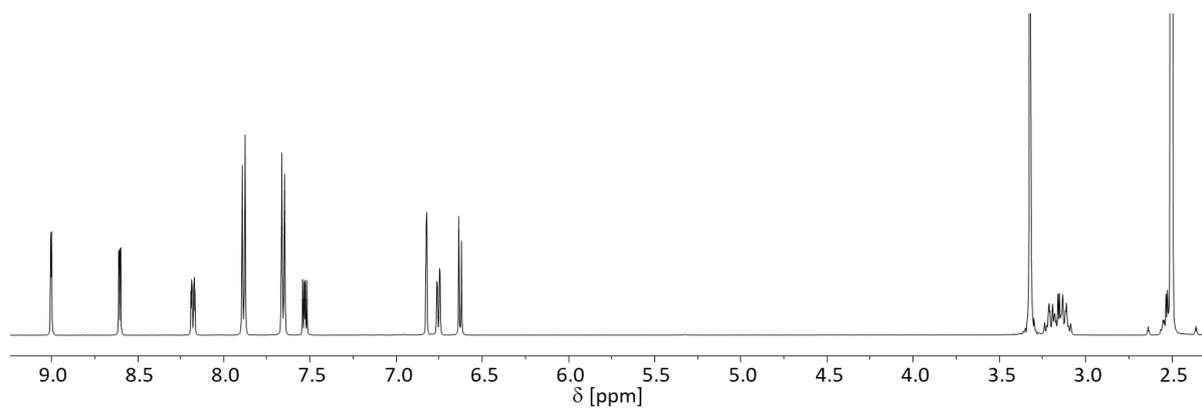
$^{13}\text{C}$  NMR Spektrum (125.8 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von **4**.



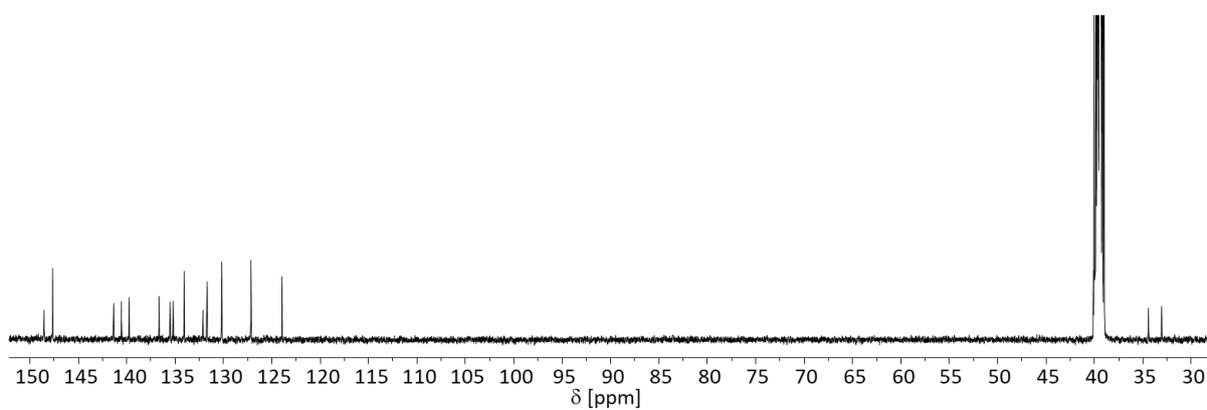
$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC NMR Spektrum (500.1 MHz, 125.8 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von **4**.



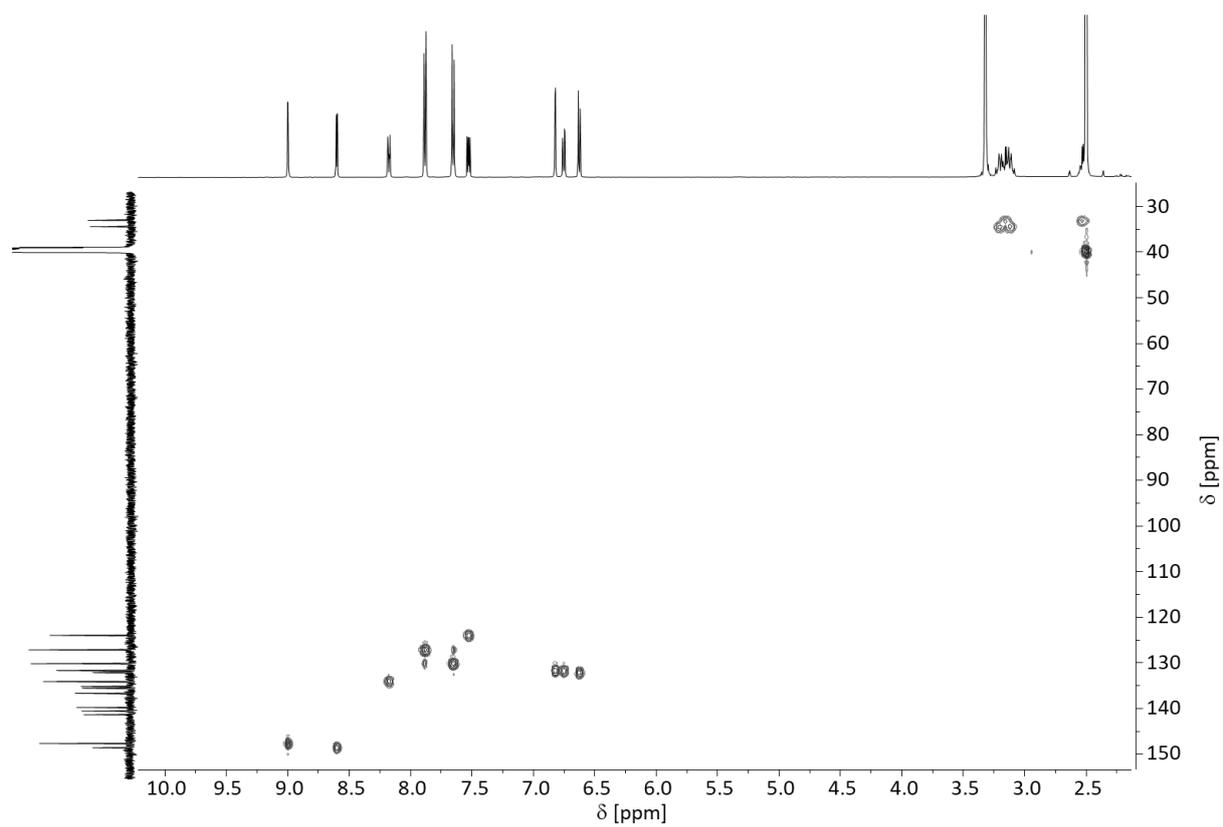
$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC NMR Spektrum (500.1 MHz, 125.8 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von **4**.



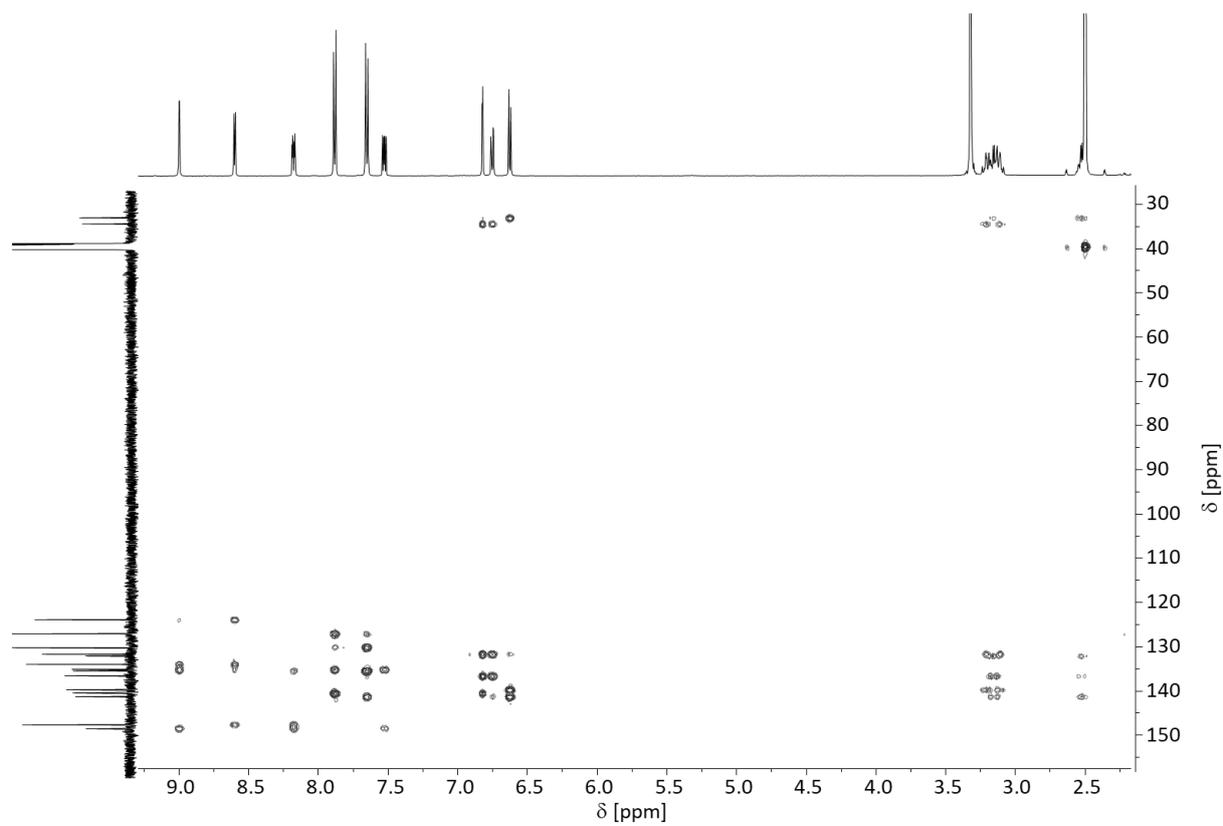
$^1\text{H}$  NMR Spektrum (500.1 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ , 298 K) von **4**:



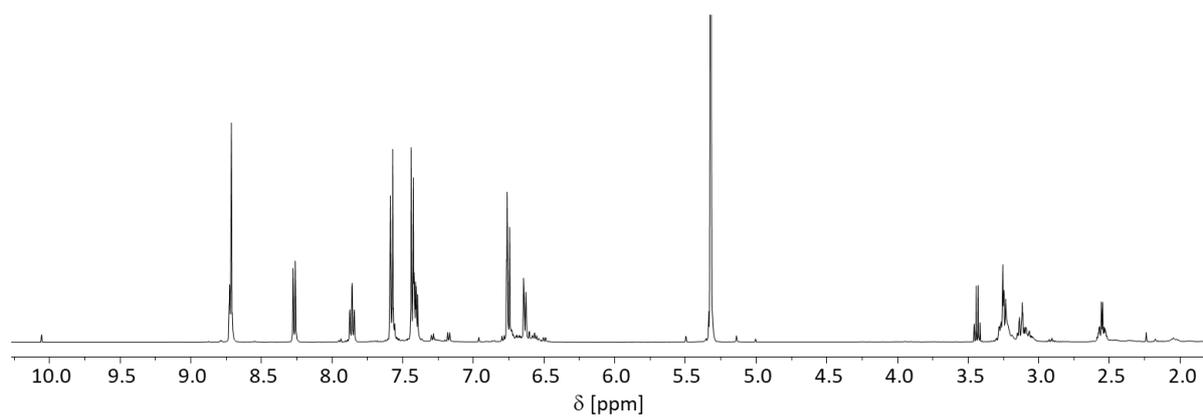
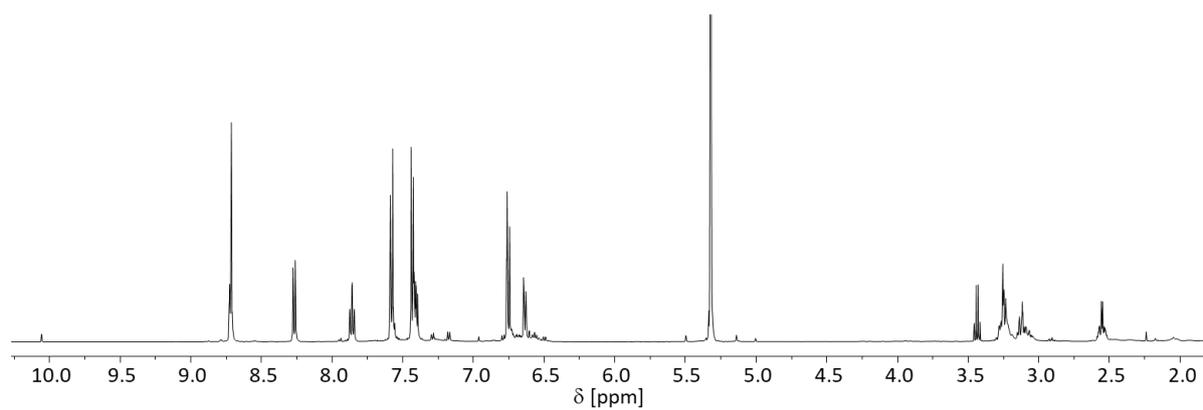
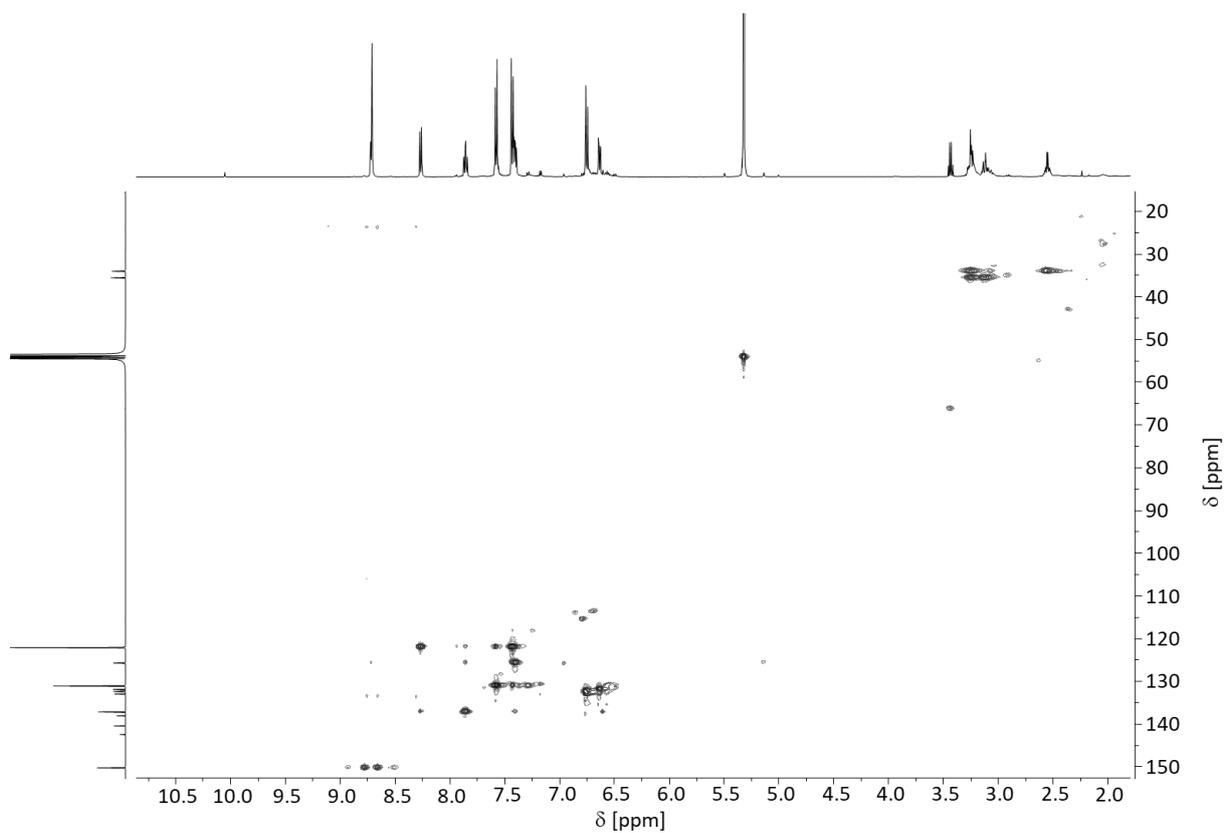
$^{13}\text{C}$  NMR Spektrum (125.8 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ , 298 K) von **4**.

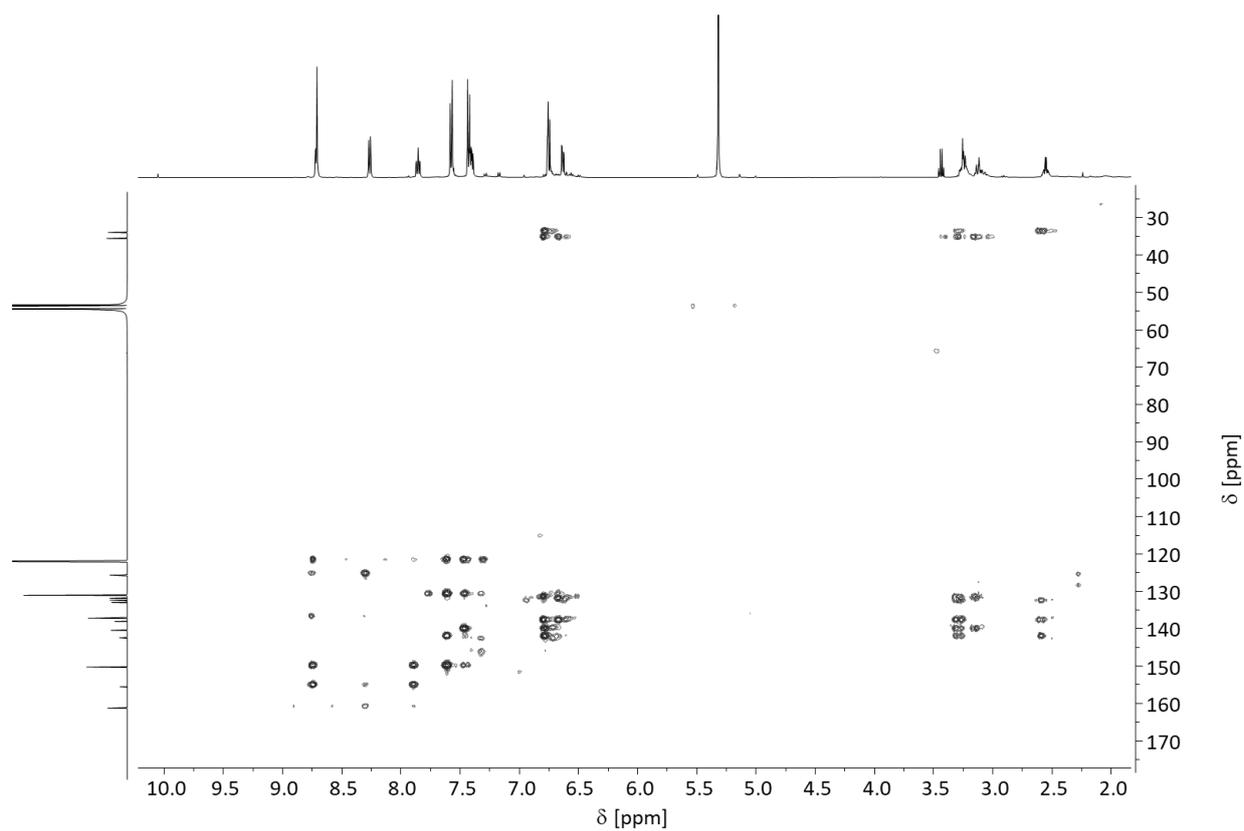


$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC NMR Spektrum (500.1 MHz, 125.8 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ , 298 K) von **4**.

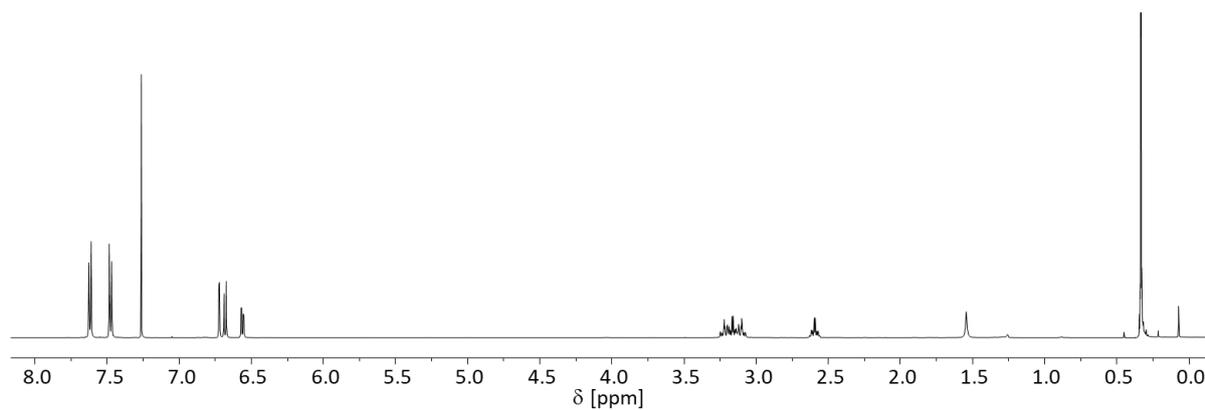


$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC NMR Spektrum (500.1 MHz, 125.8 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ , 298 K) von **4**.

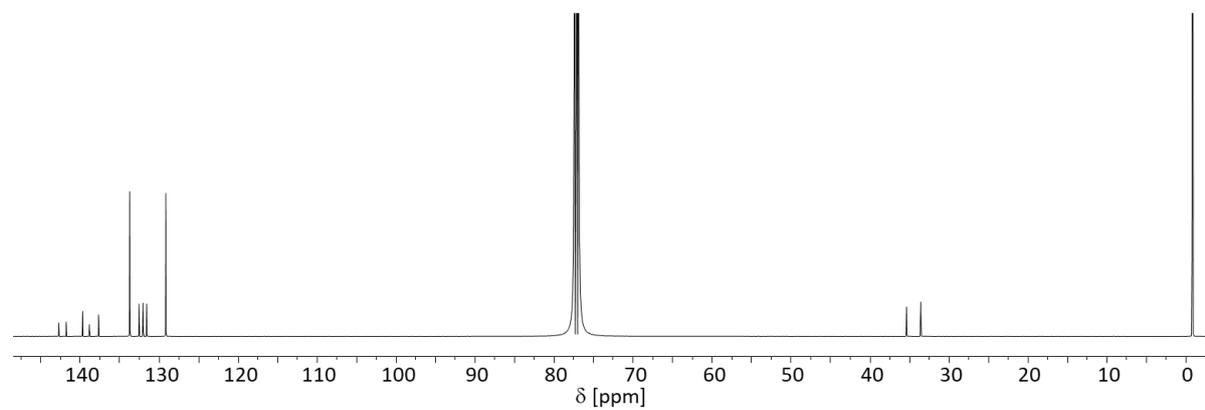
 $^1\text{H}$  NMR Spektrum (500.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) von **5**. $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum (125.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) von **5**. $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC NMR Spektrum (500.1 MHz, 125.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) von **5**.



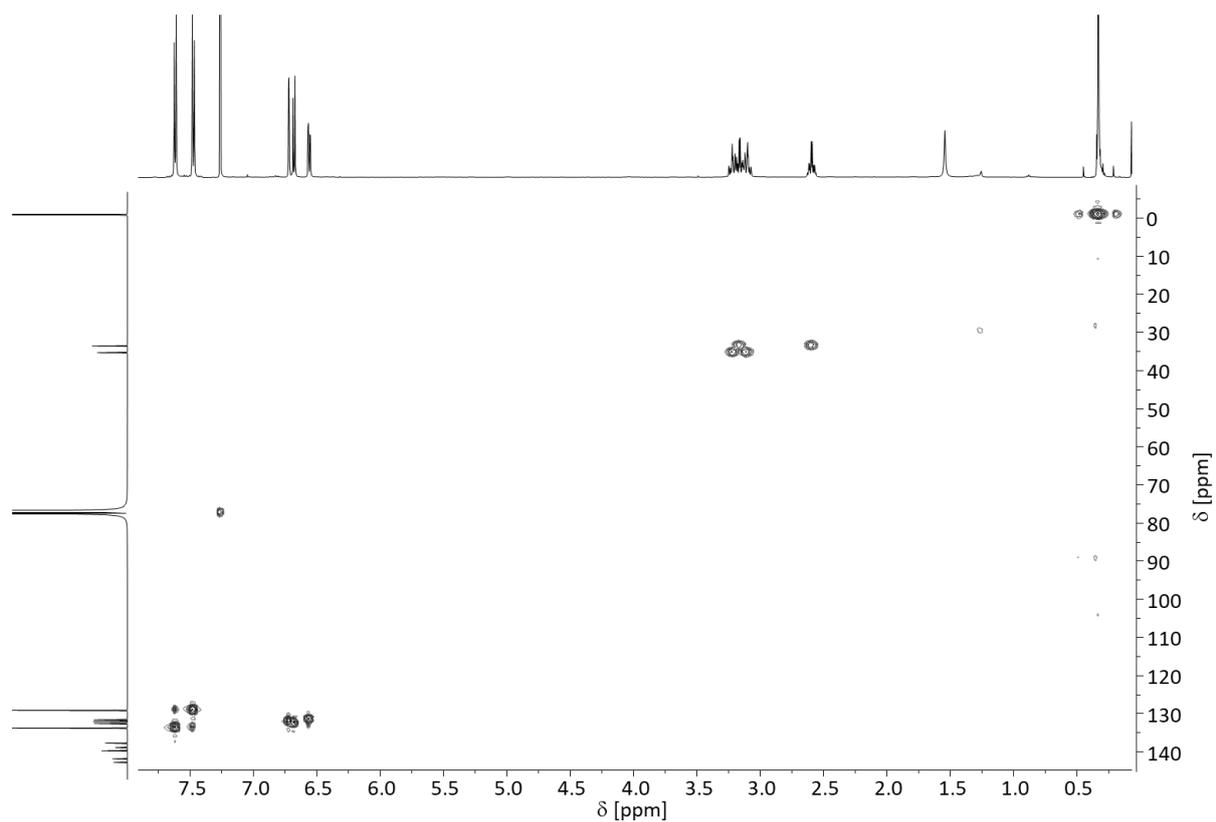
$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR Spektrum (500.1 MHz, 125.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) von **5**.



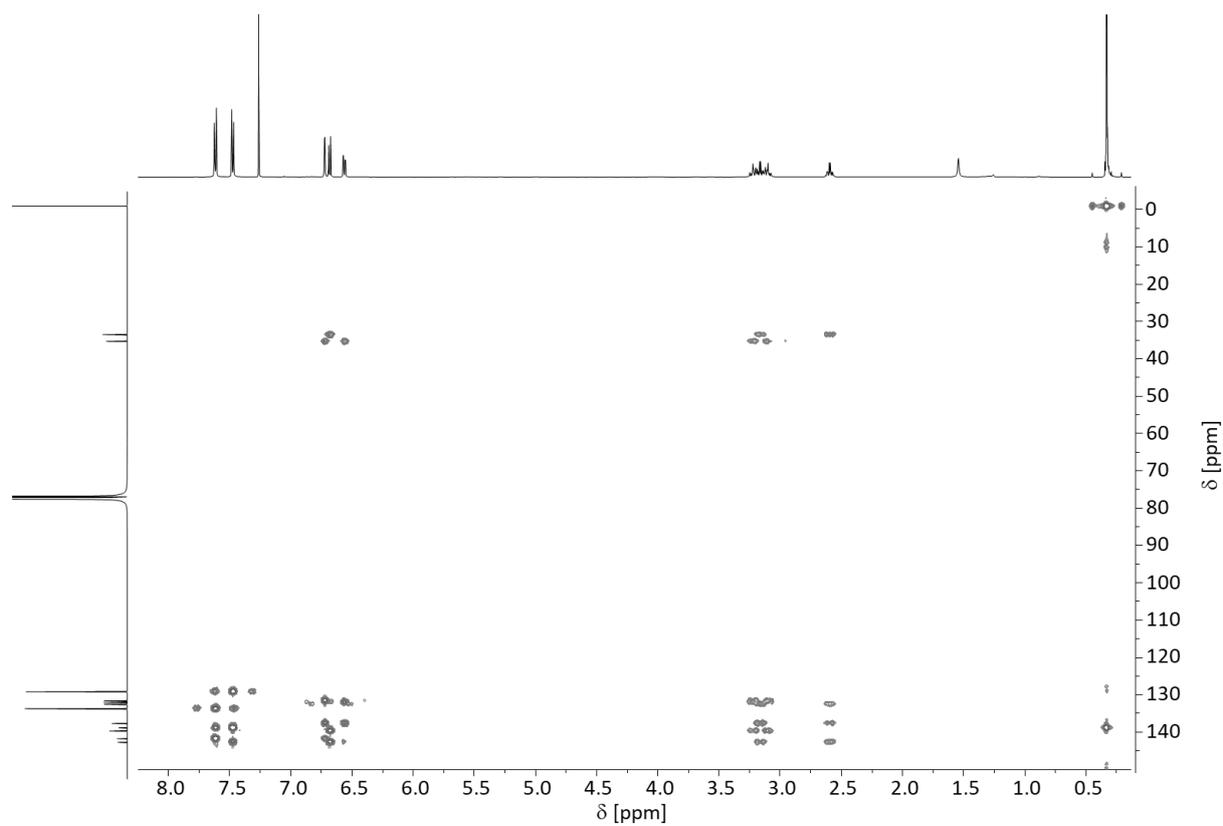
$^1\text{H}$  NMR Spektrum (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) von **9**.



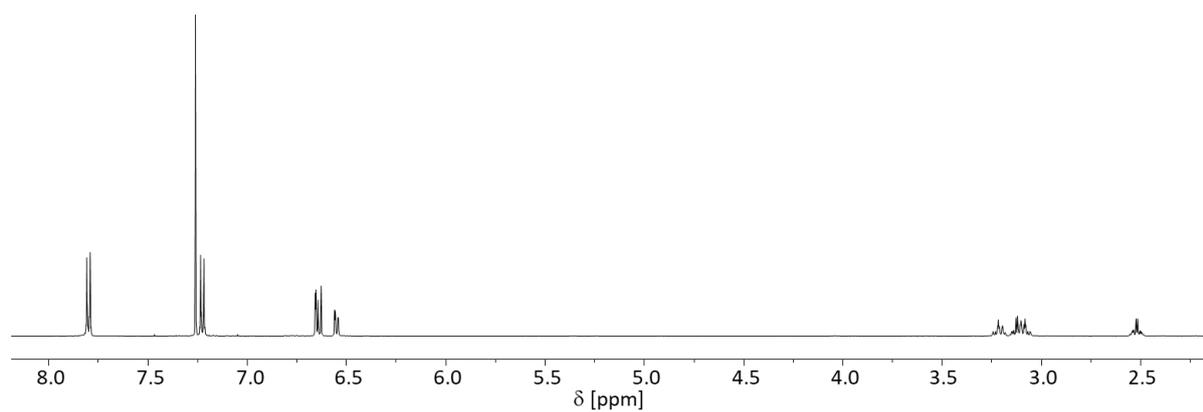
$^{13}\text{C}$  NMR Spektrum (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) von **9**.



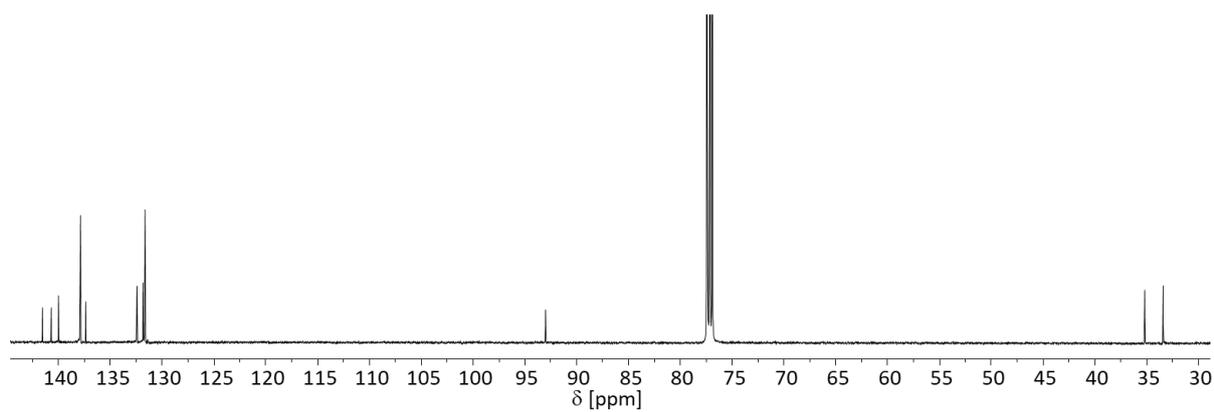
$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC NMR Spektrum (500.1 MHz, 125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) von **9**.



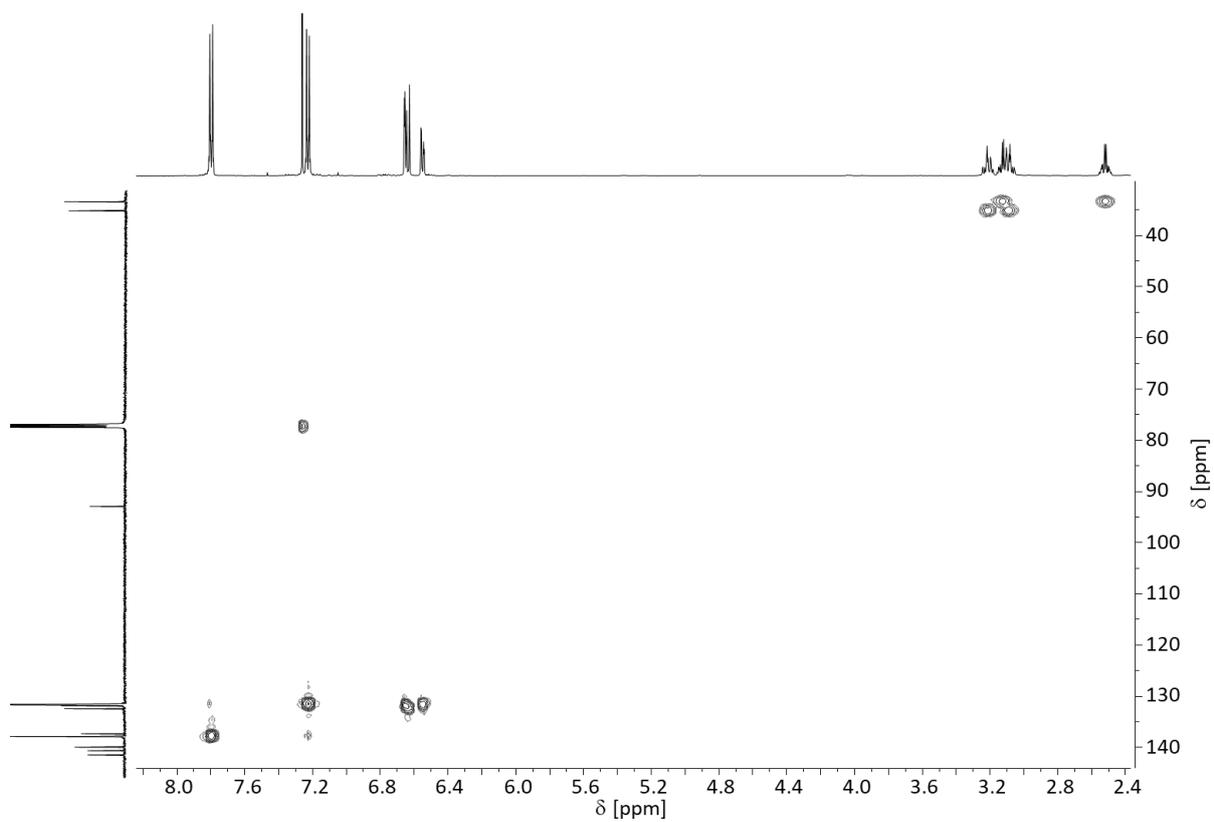
$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC NMR Spektrum (500.1 MHz, 125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) von **9**.



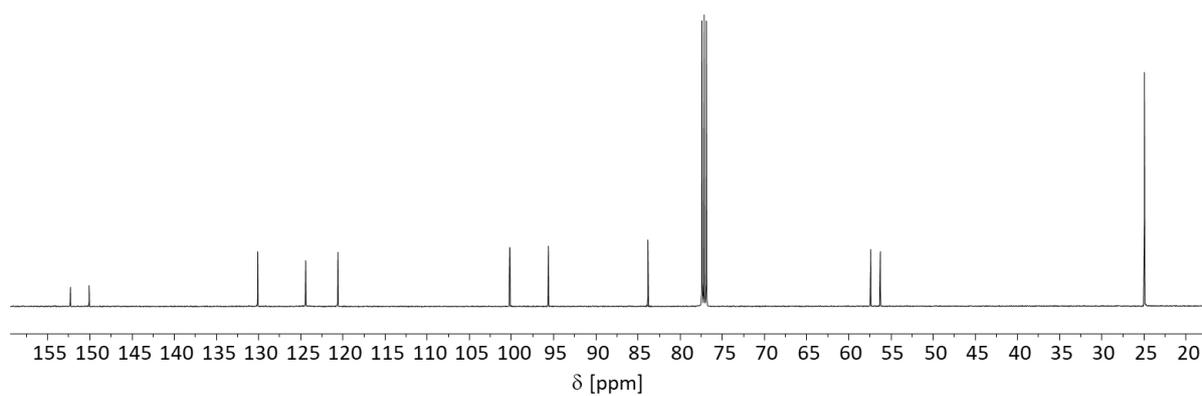
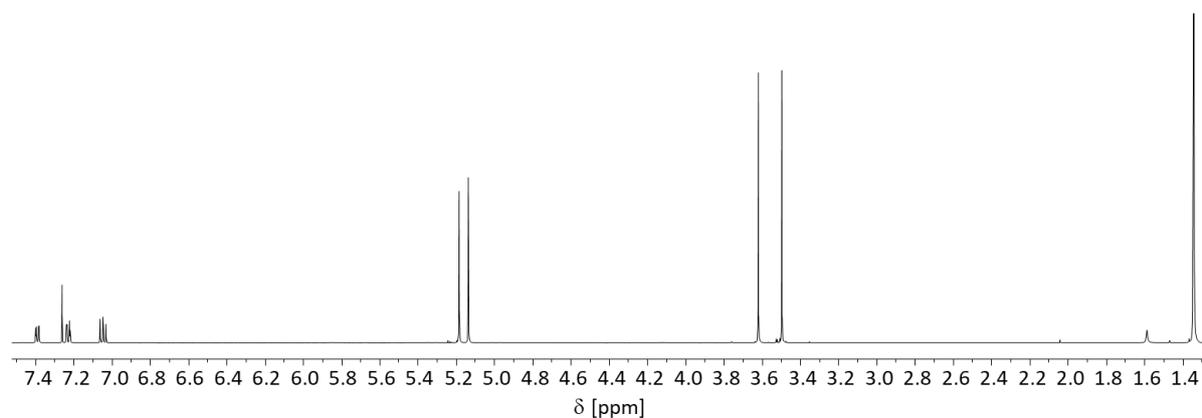
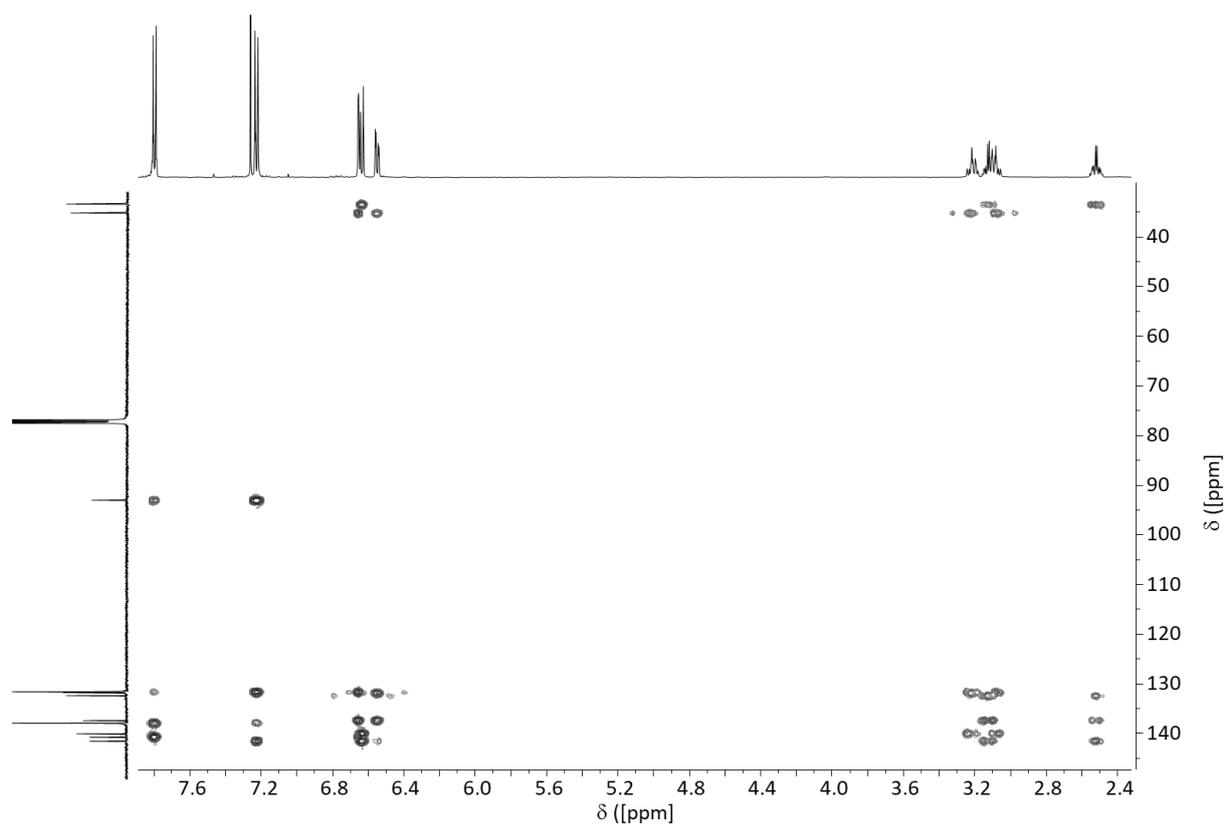
$^1\text{H}$  NMR Spektrum (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) von **10**.

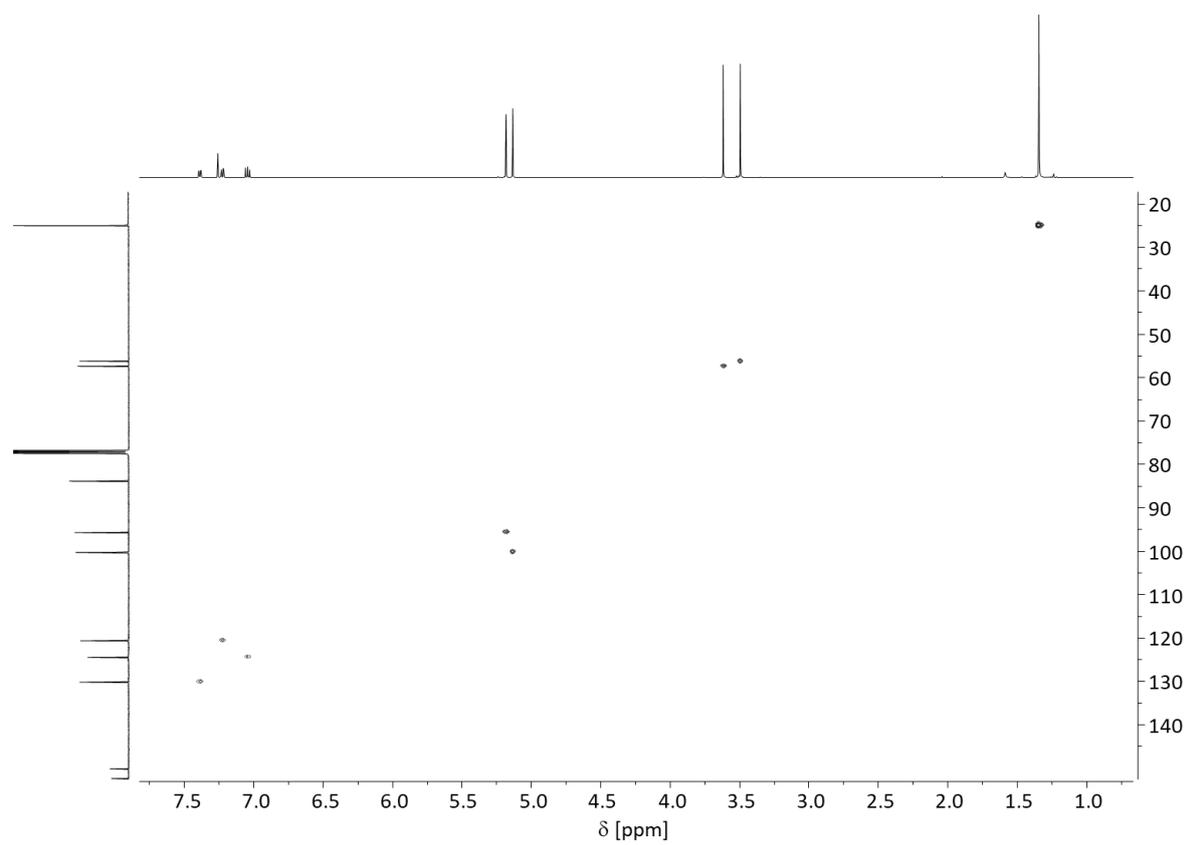


$^{13}\text{C}$  NMR Spektrum (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) von **10**.

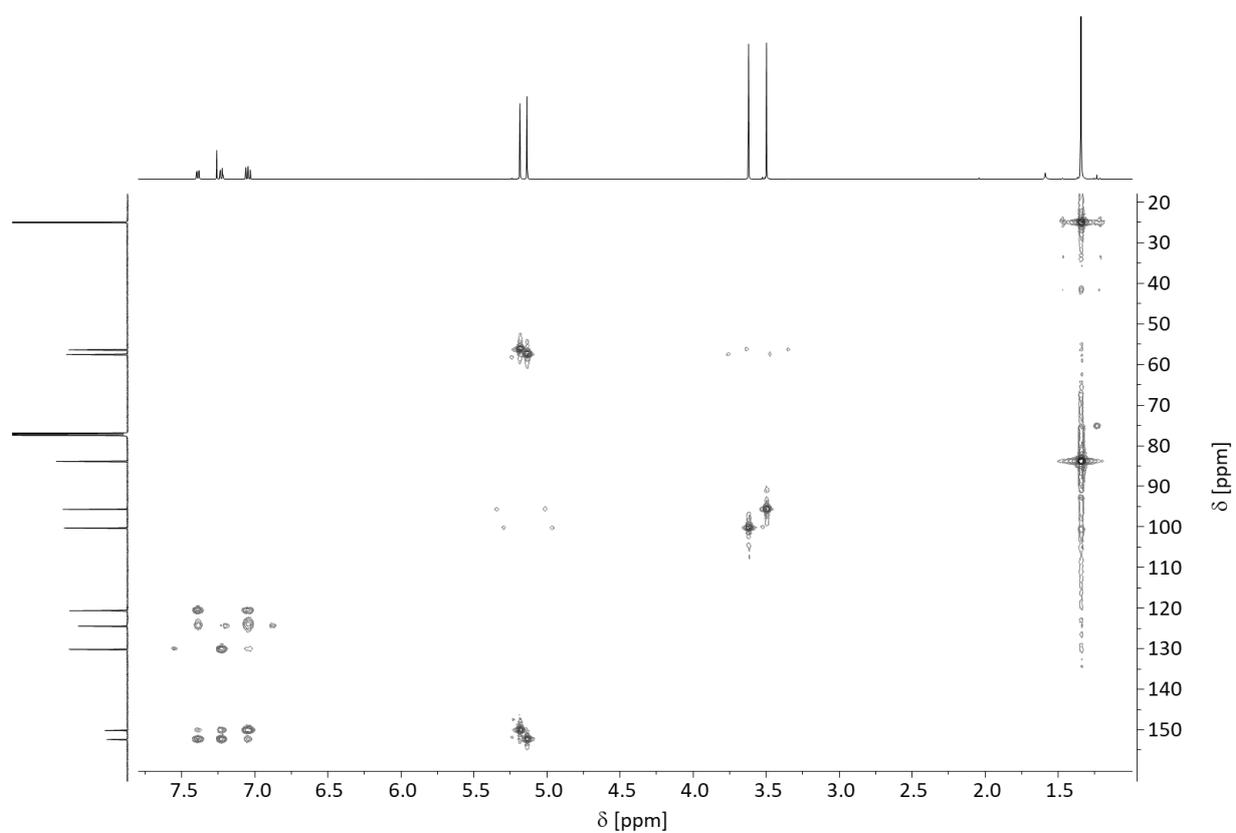


$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC NMR Spektrum (500.1 MHz, 125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) von **10**.

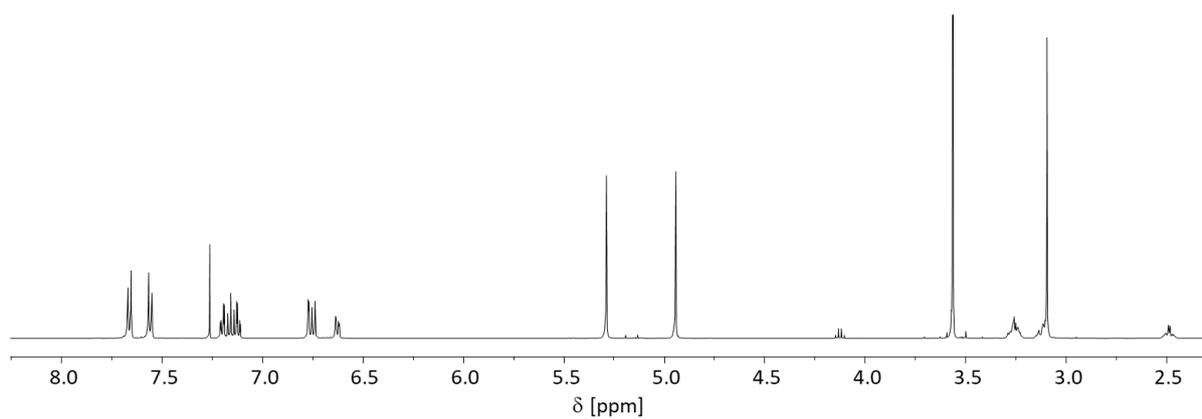
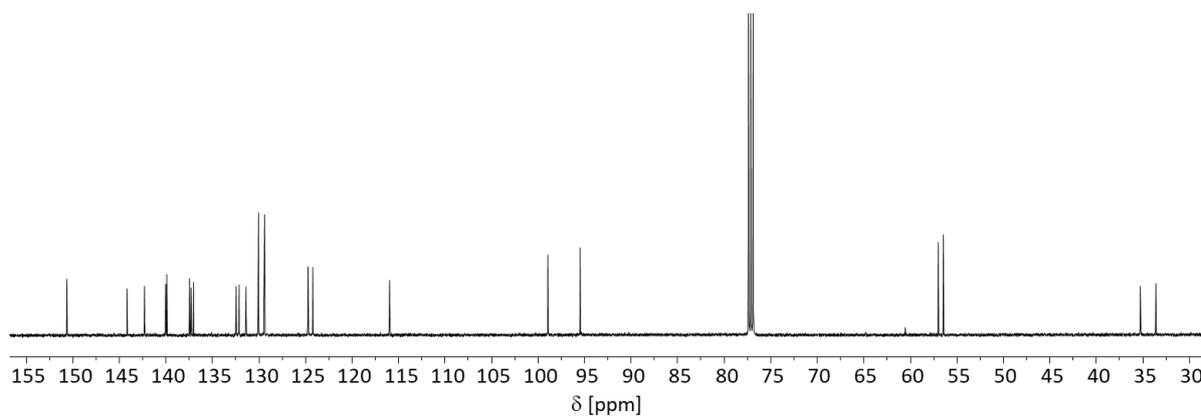
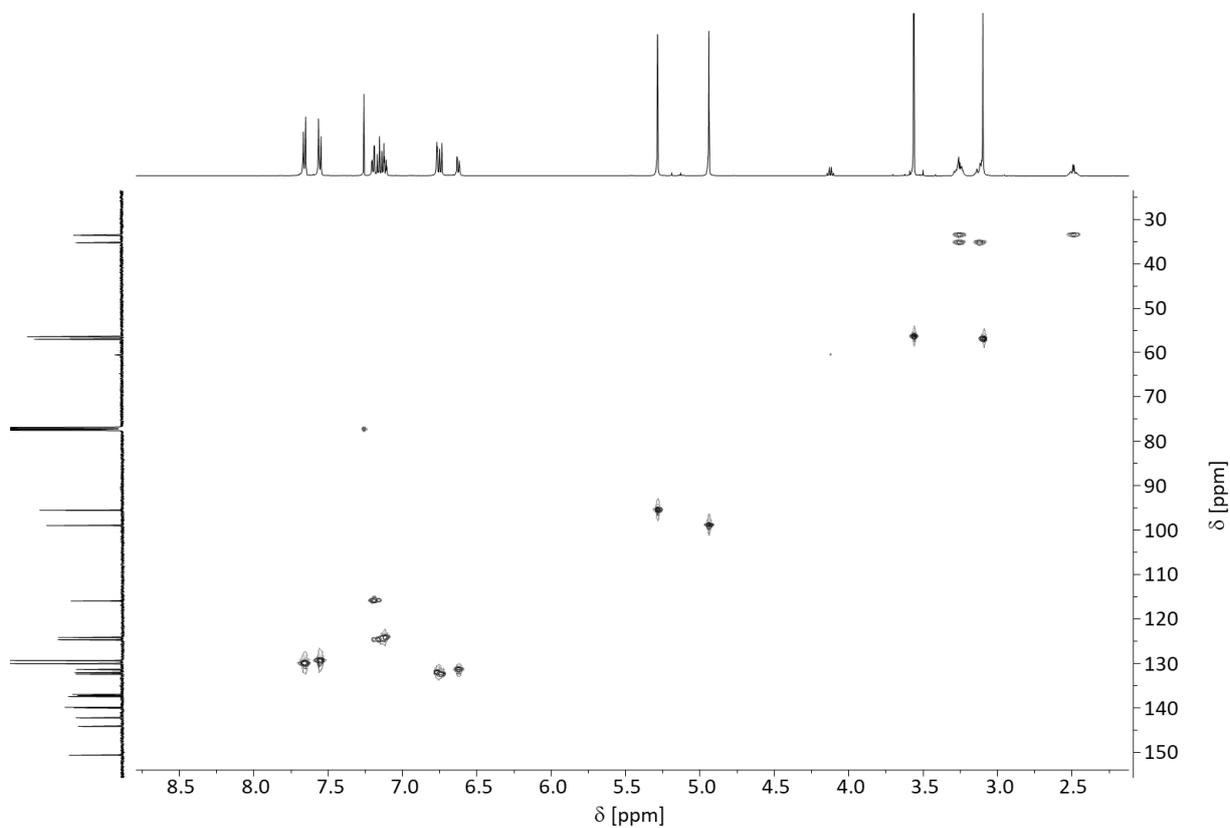


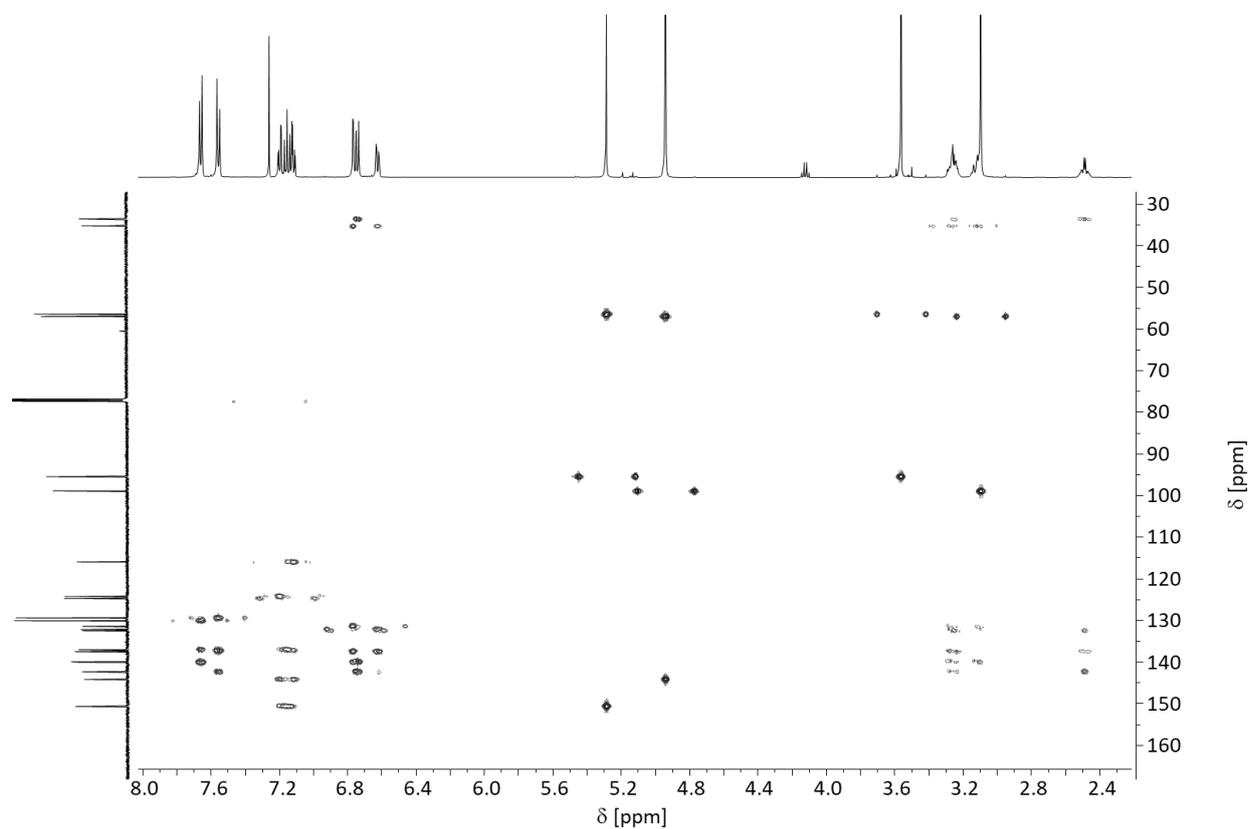


$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC NMR Spektrum (500.1 MHz, 125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) von **11**.

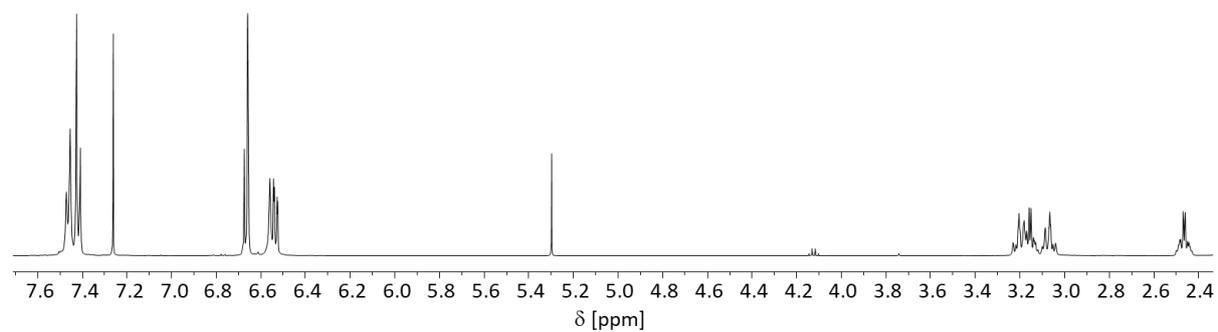


$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC NMR Spektrum (500.1 MHz, 125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) von **11**.

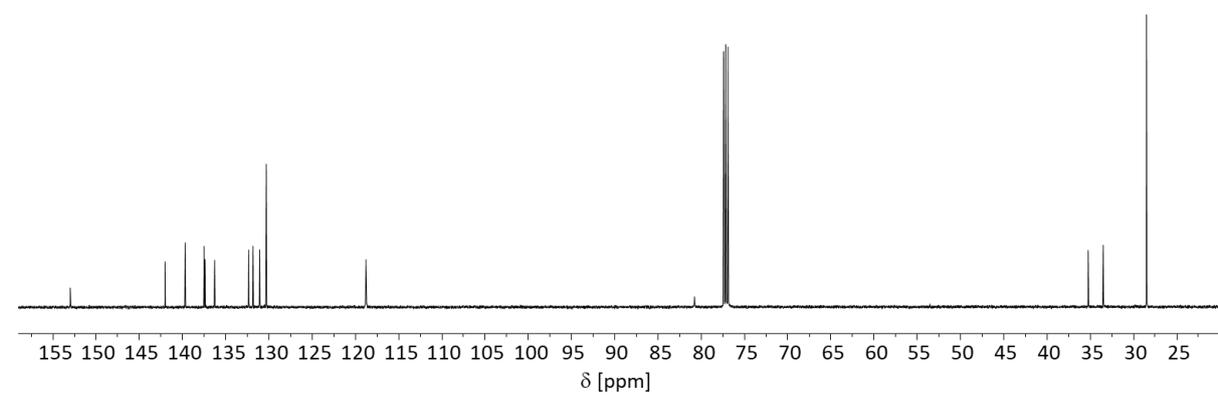
 $^1\text{H}$  NMR Spektrum (499.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) von **12**. $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum (125.5 M Hz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) von **12**. $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC NMR Spektrum (499.1 MHz, 125.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) von **12**.



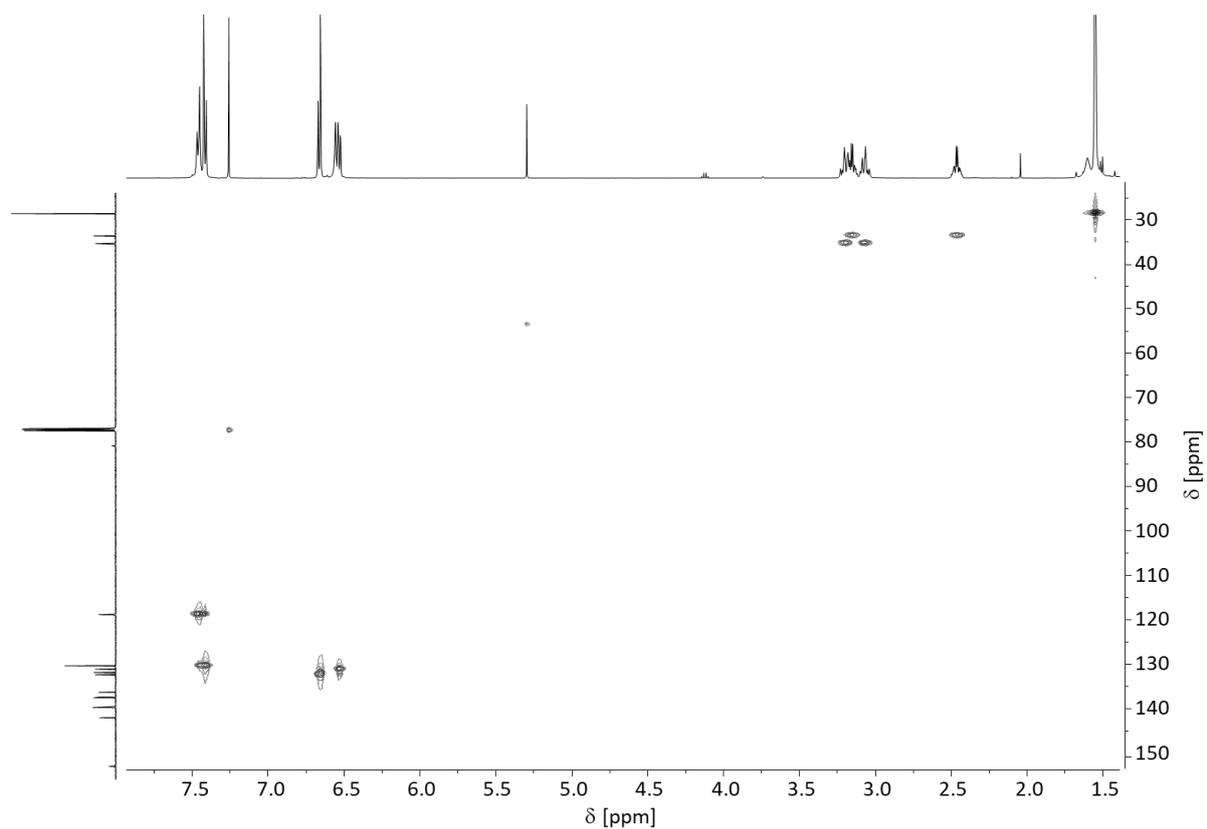
$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC NMR Spektrum (499.1 MHz, 125.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) von **12**.



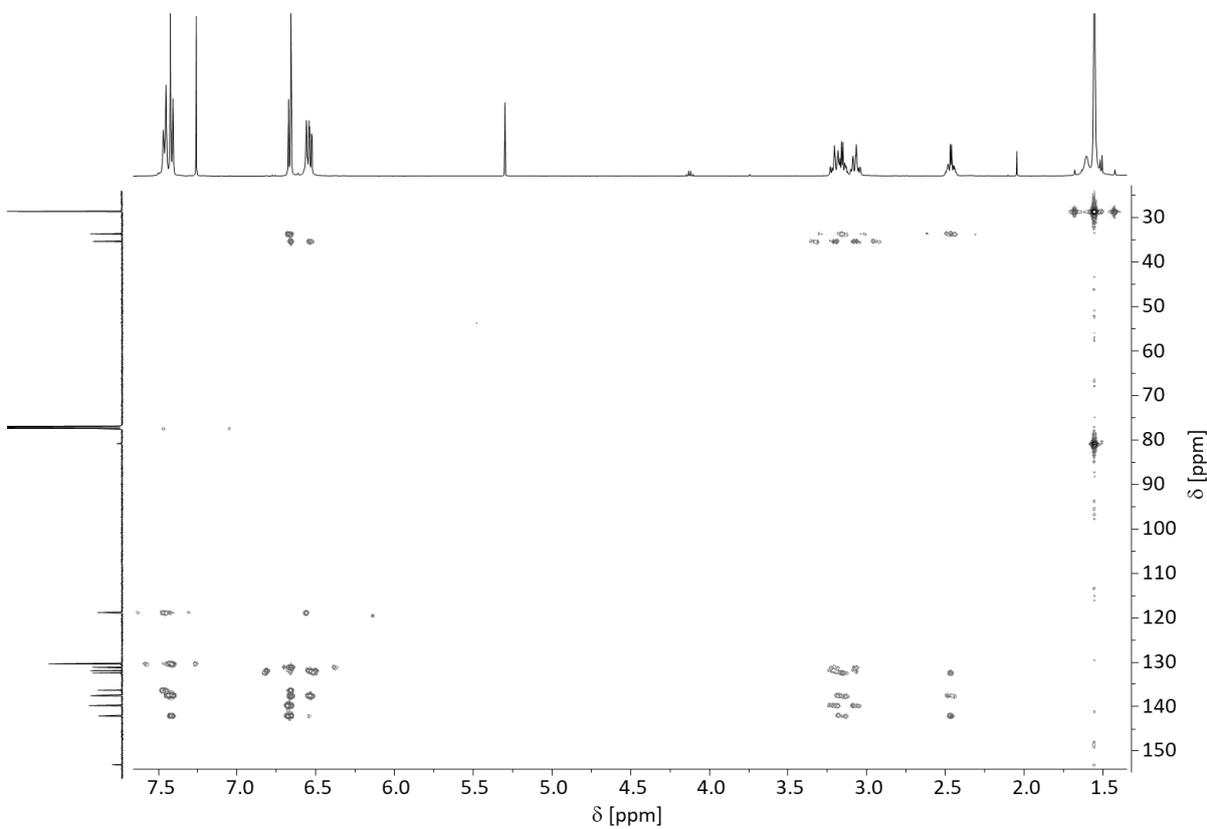
$^1\text{H}$  NMR Spektrum (499.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) von **13**.



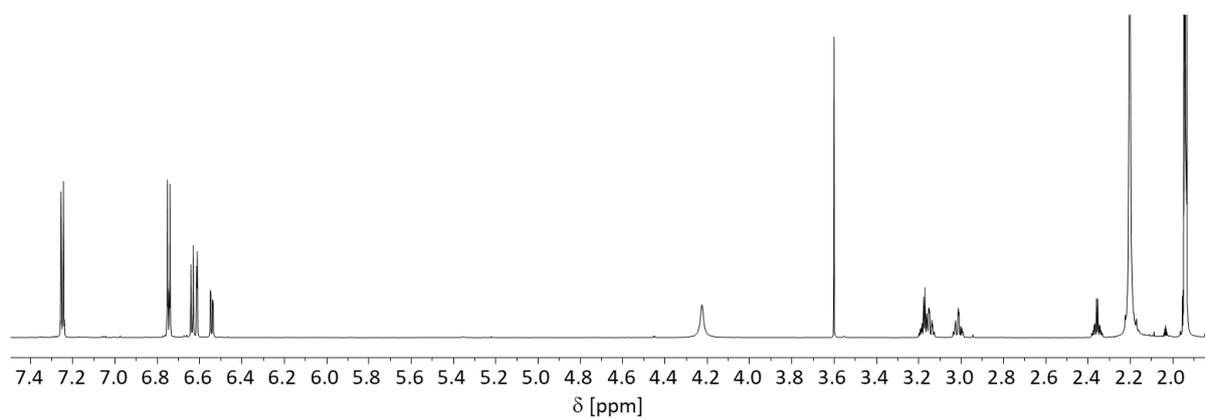
$^{13}\text{C}$  NMR Spektrum (125.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) von **13**.



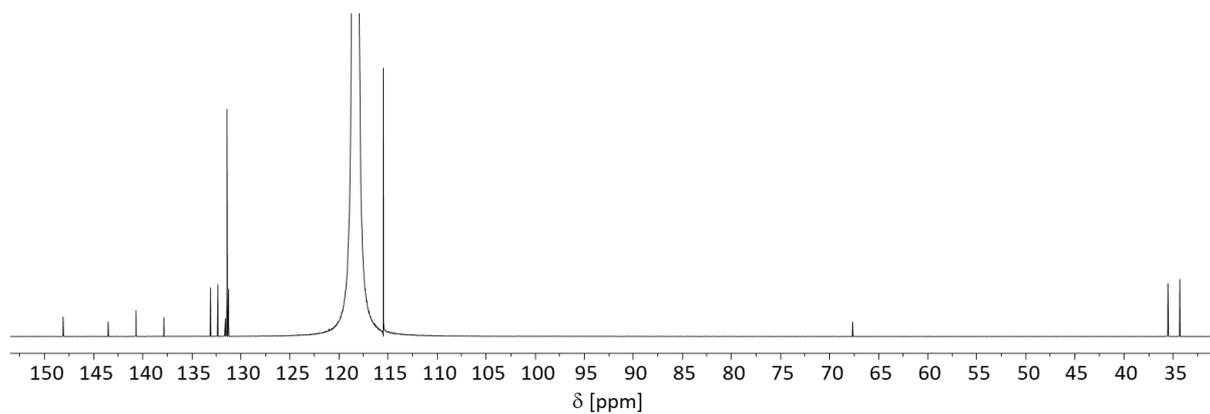
$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC NMR Spektrum (499.1 MHz, 125.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) von **13**.



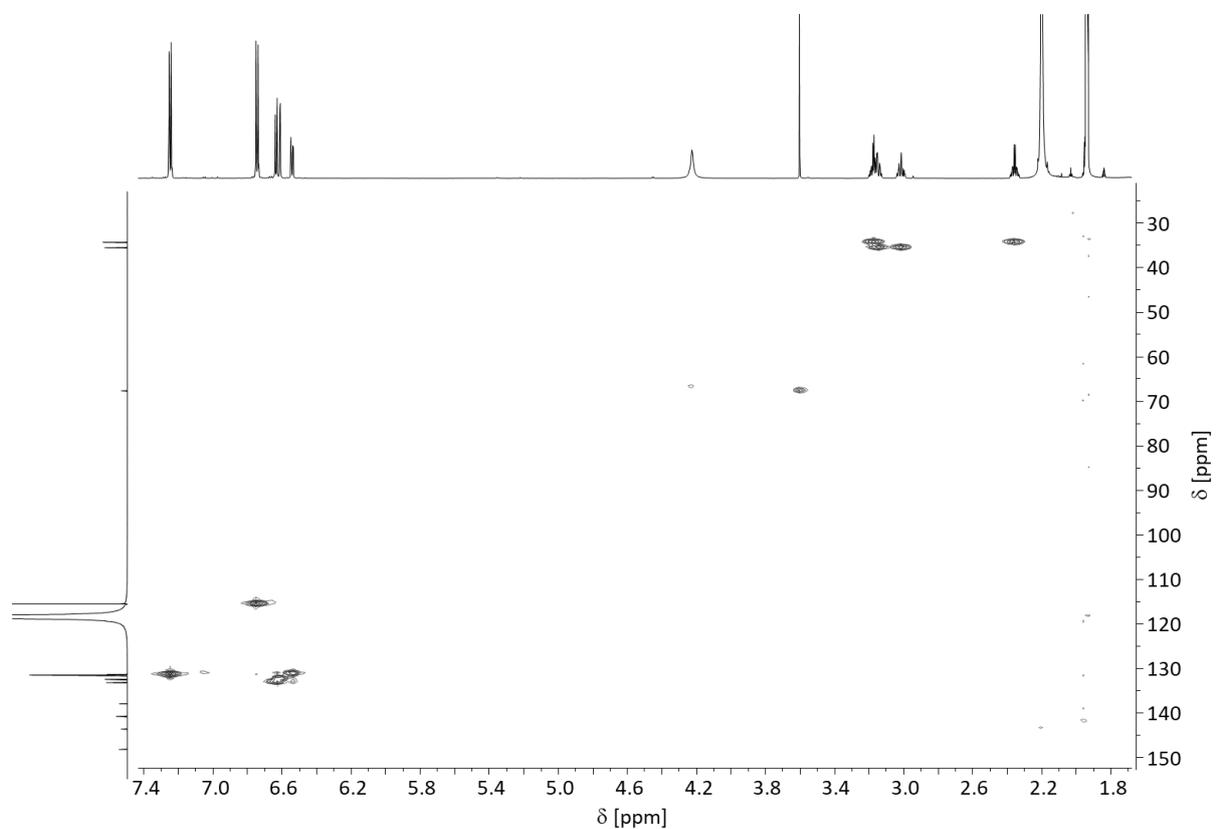
$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC NMR Spektrum (499.1 MHz, 125.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) von **13**.



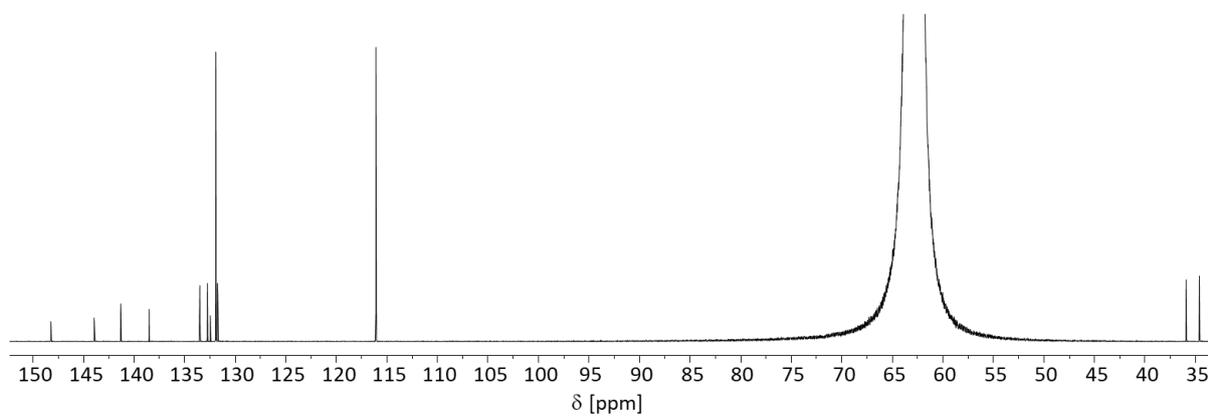
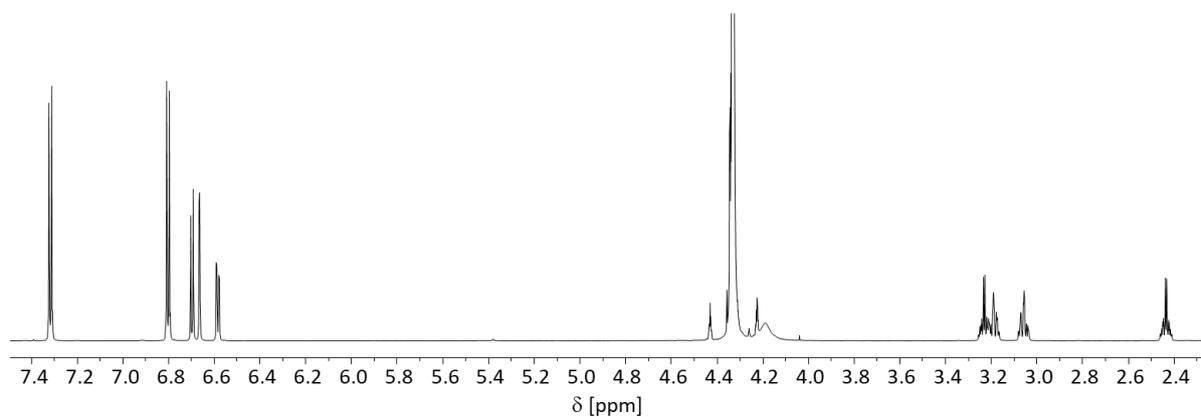
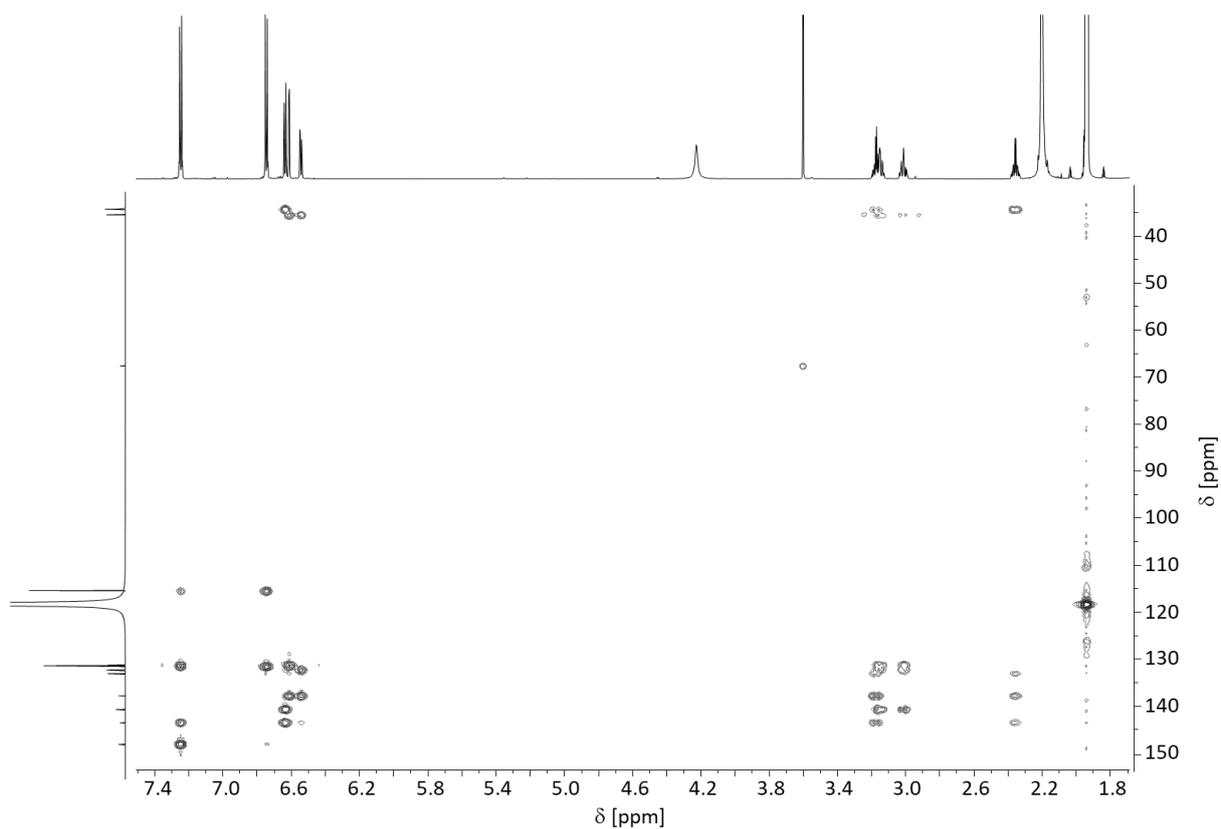
$^1\text{H}$  NMR Spektrum (700.4 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von **14**.

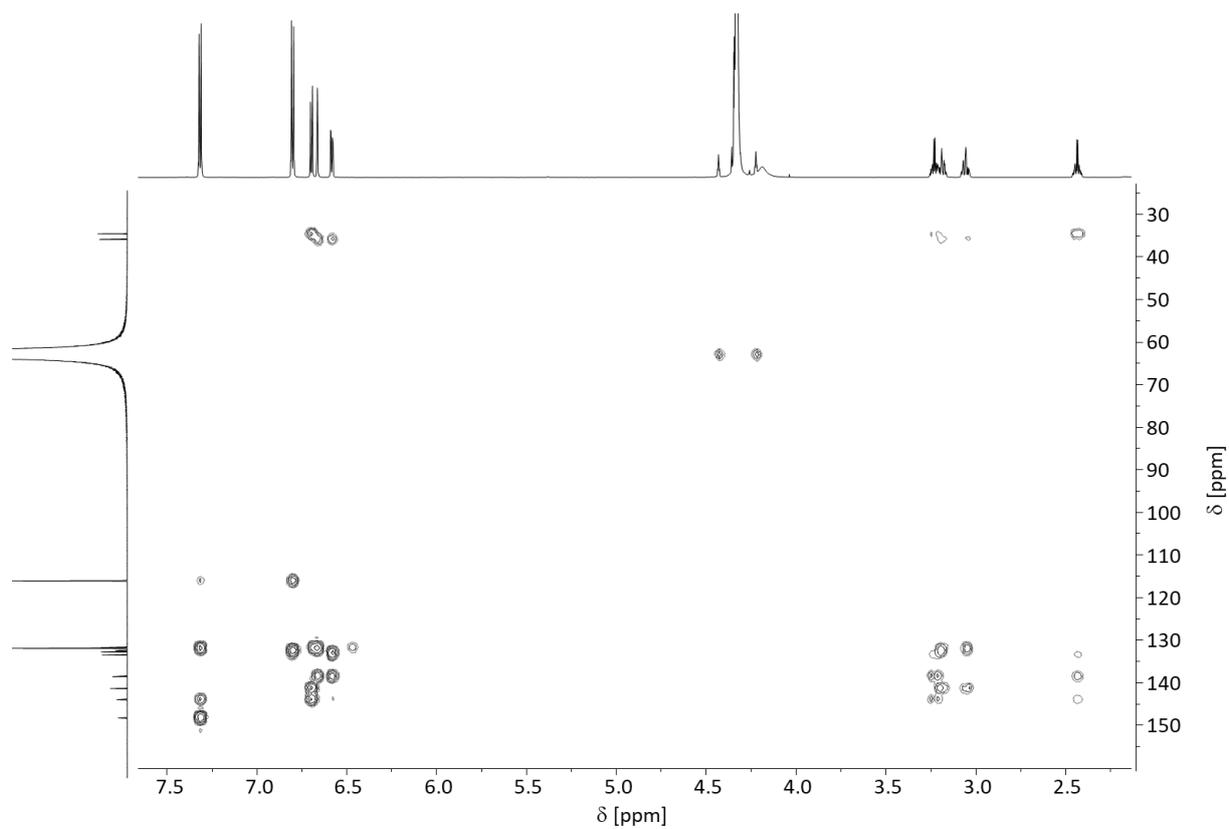
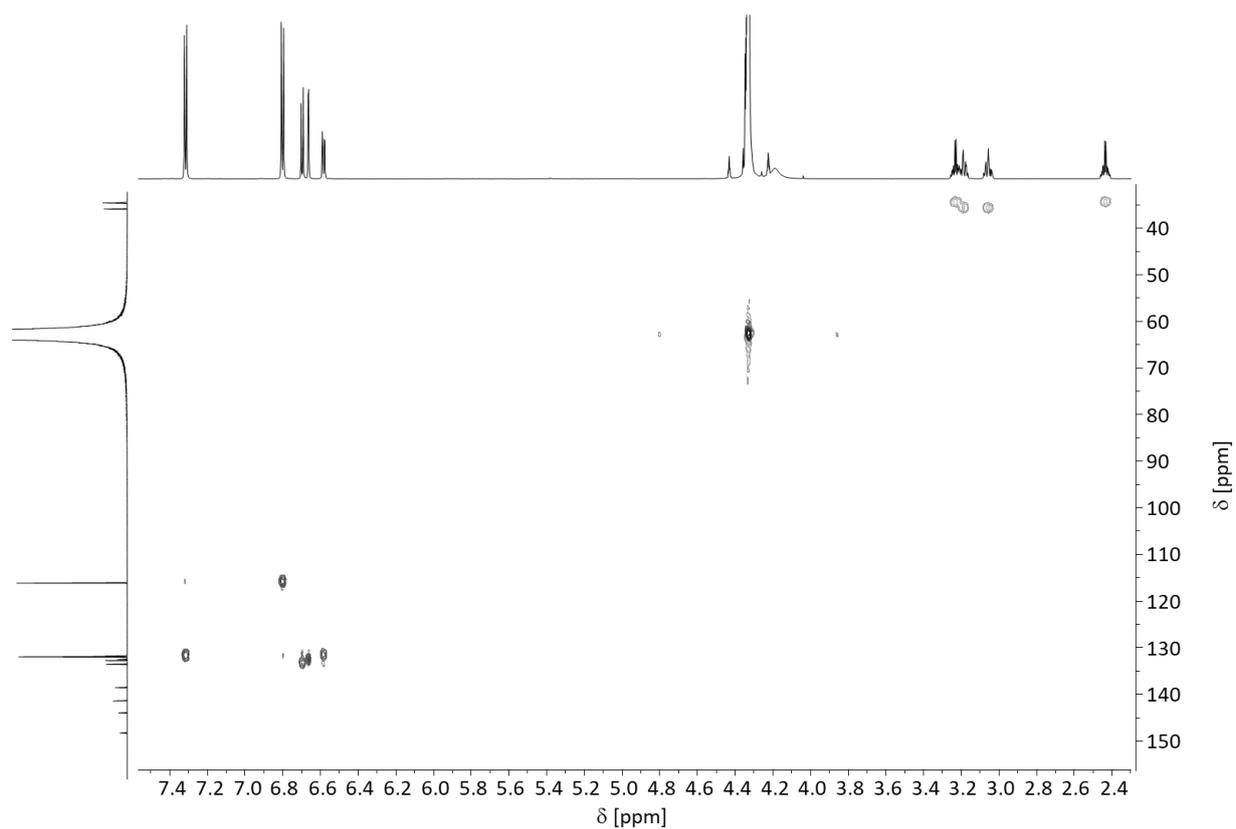


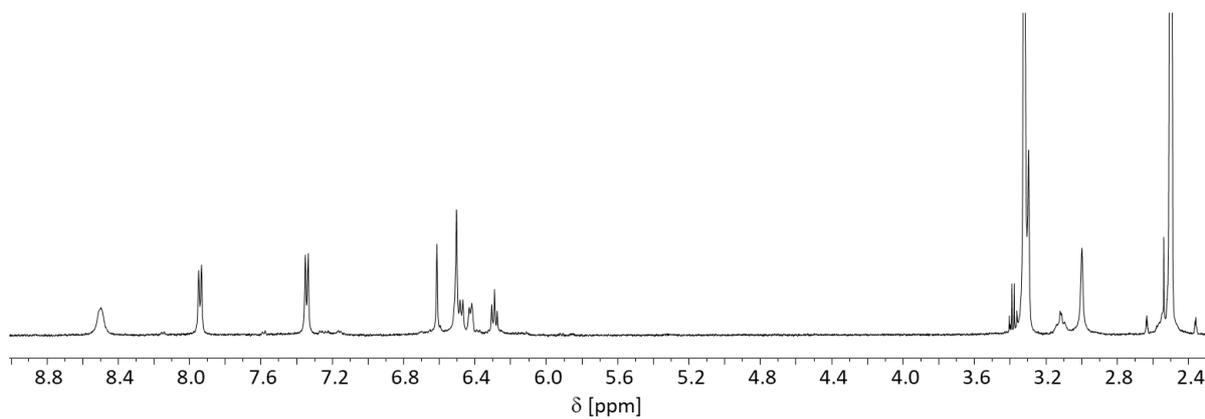
$^{13}\text{C}$  NMR Spektrum (176.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von **14**.



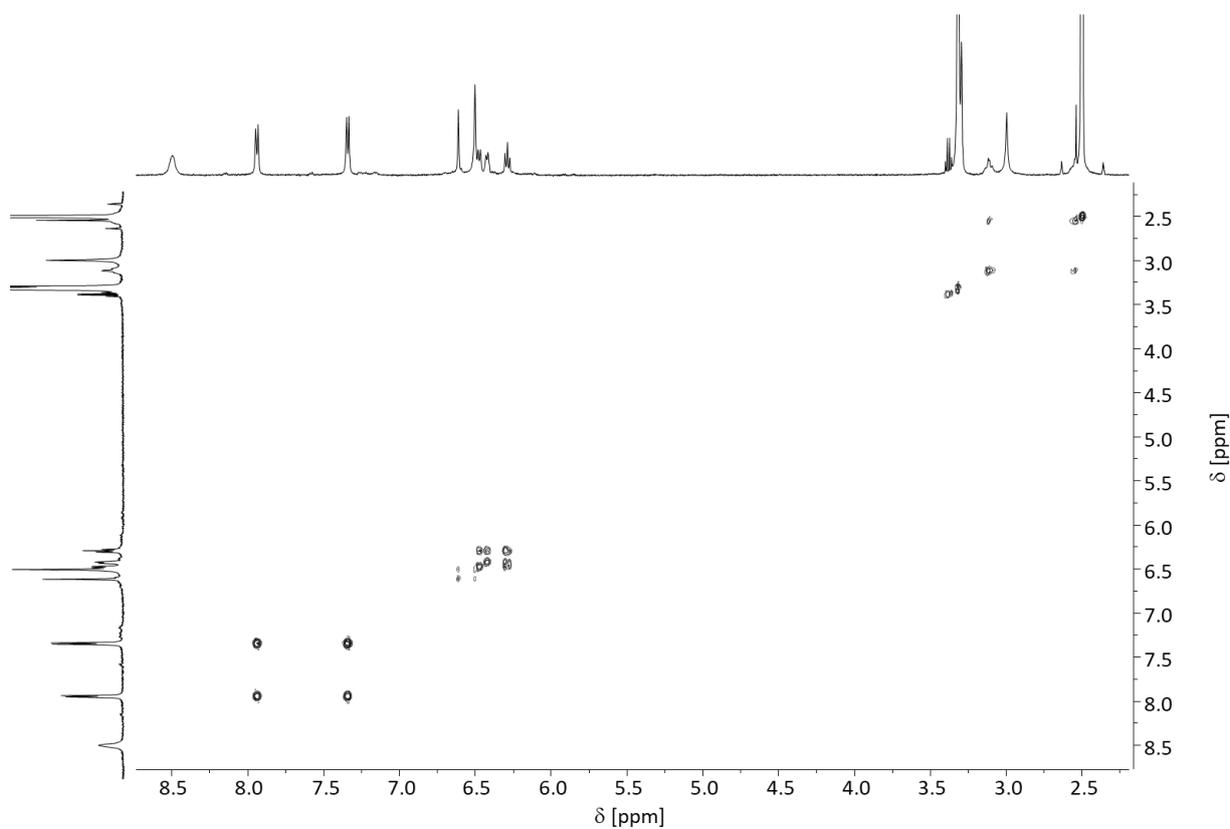
$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC NMR Spektrum (700.4 MHz, 176.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von **14**.



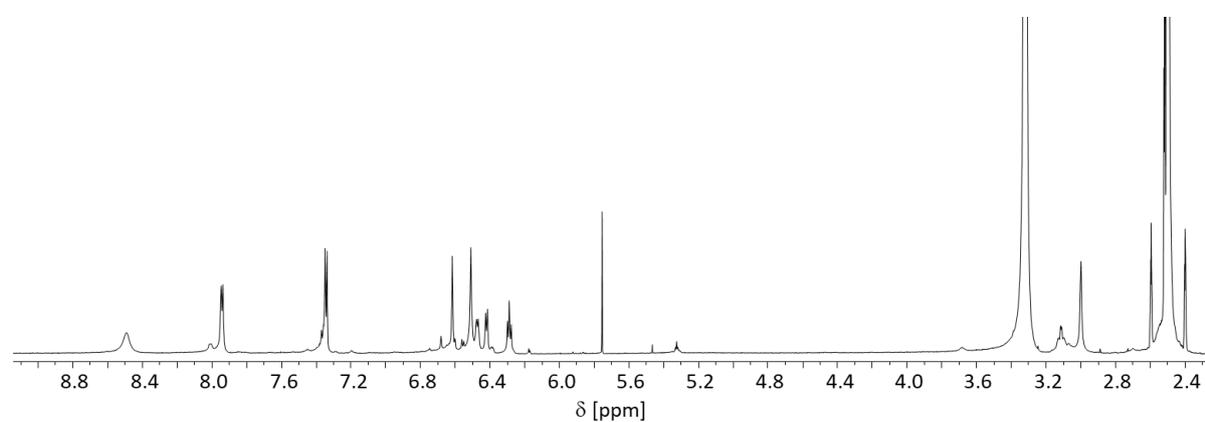




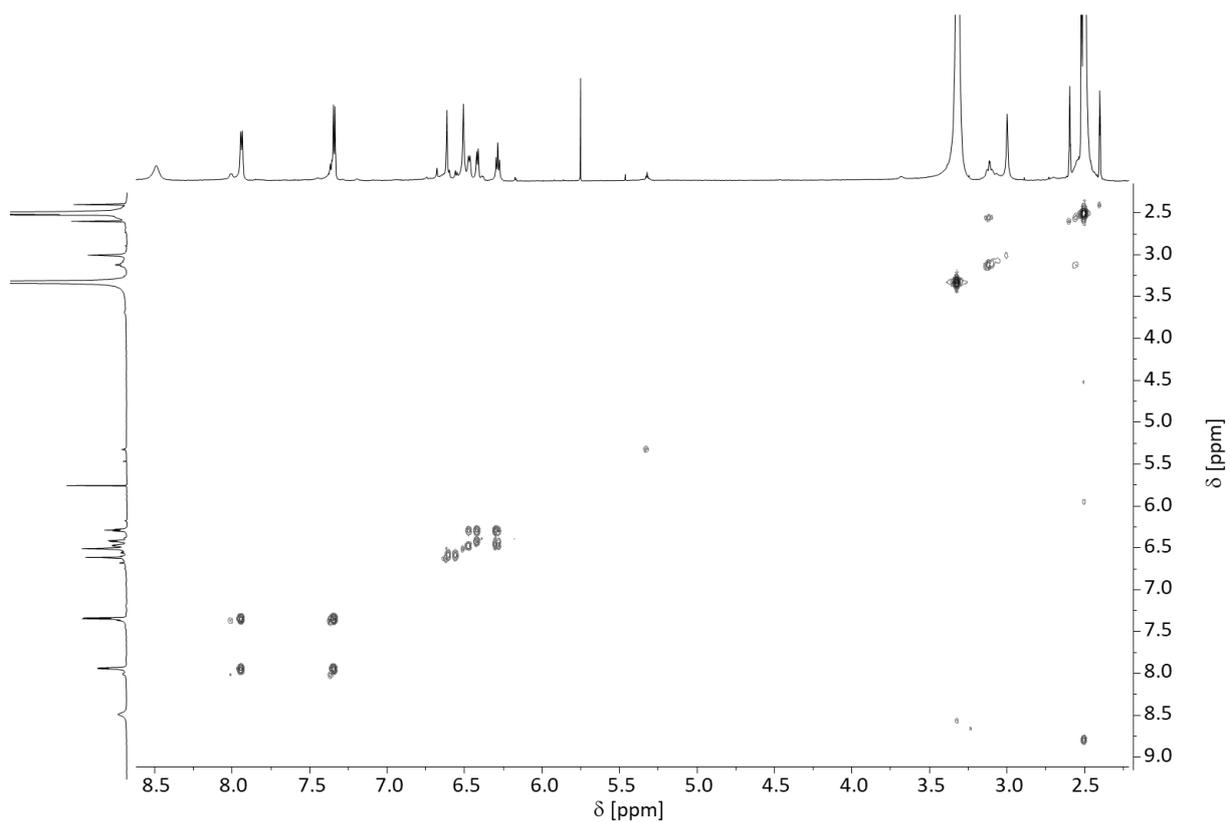
$^1\text{H}$  NMR Spektrum (499.1 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ , 298 K) von  $\text{Na}_2[\text{Ga}_2\{(\text{S}_p)\text{-2}\}_2]$ .



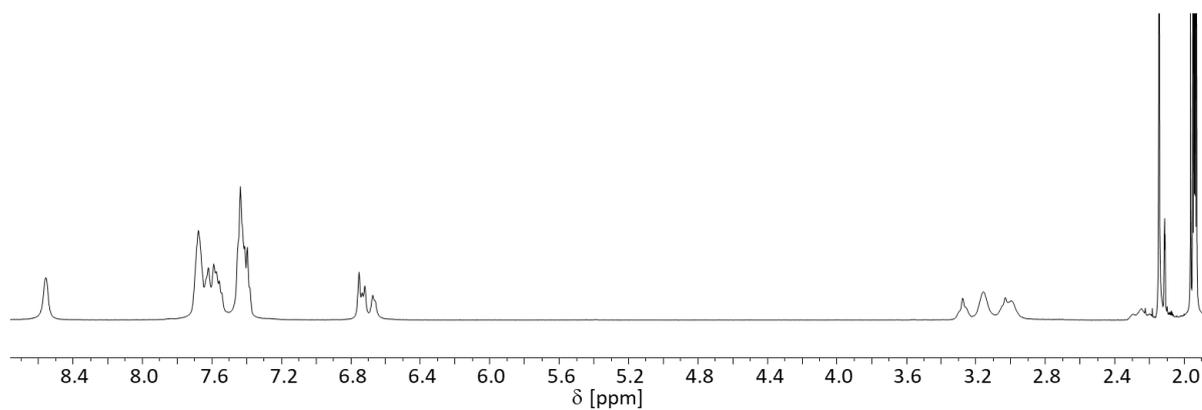
$^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY NMR Spektrum (499.1 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ , 298 K) von  $\text{Na}_2[\text{Ga}_2\{(\text{S}_p)\text{-2}\}_2]$ .



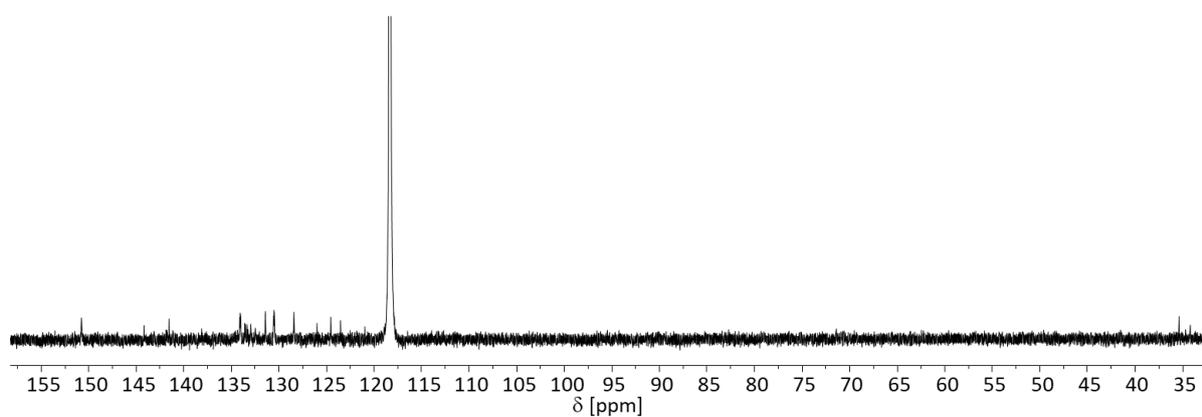
$^1\text{H}$  NMR Spektrum (700.4 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ , 298 K) von  $\text{Na}_2[\text{Ga}_2\mathbf{2}]$  aus  $(rac)\text{-2}$ .



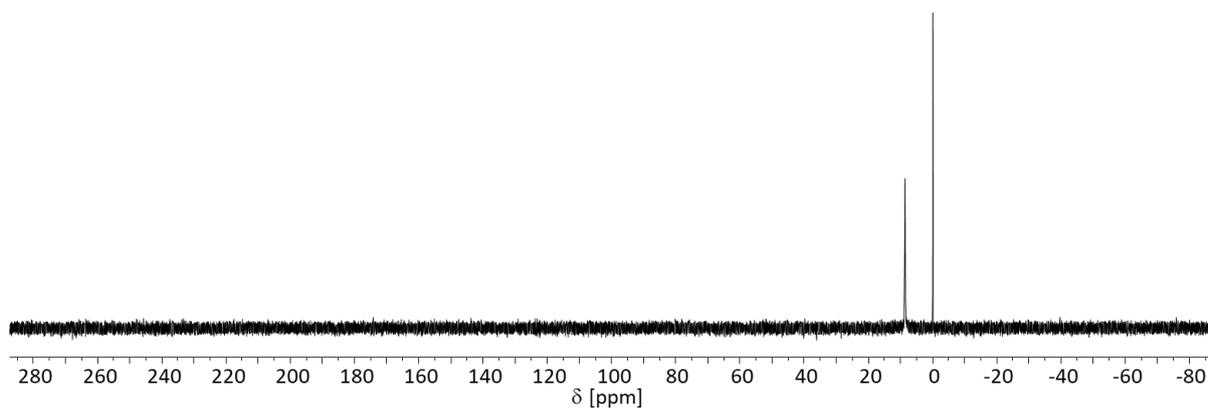
$^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY NMR Spektrum (700.4 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ , 298 K) von  $\text{Na}_2[\text{Ga}_2\mathbf{2}]$  aus (*rac*)-**2**.



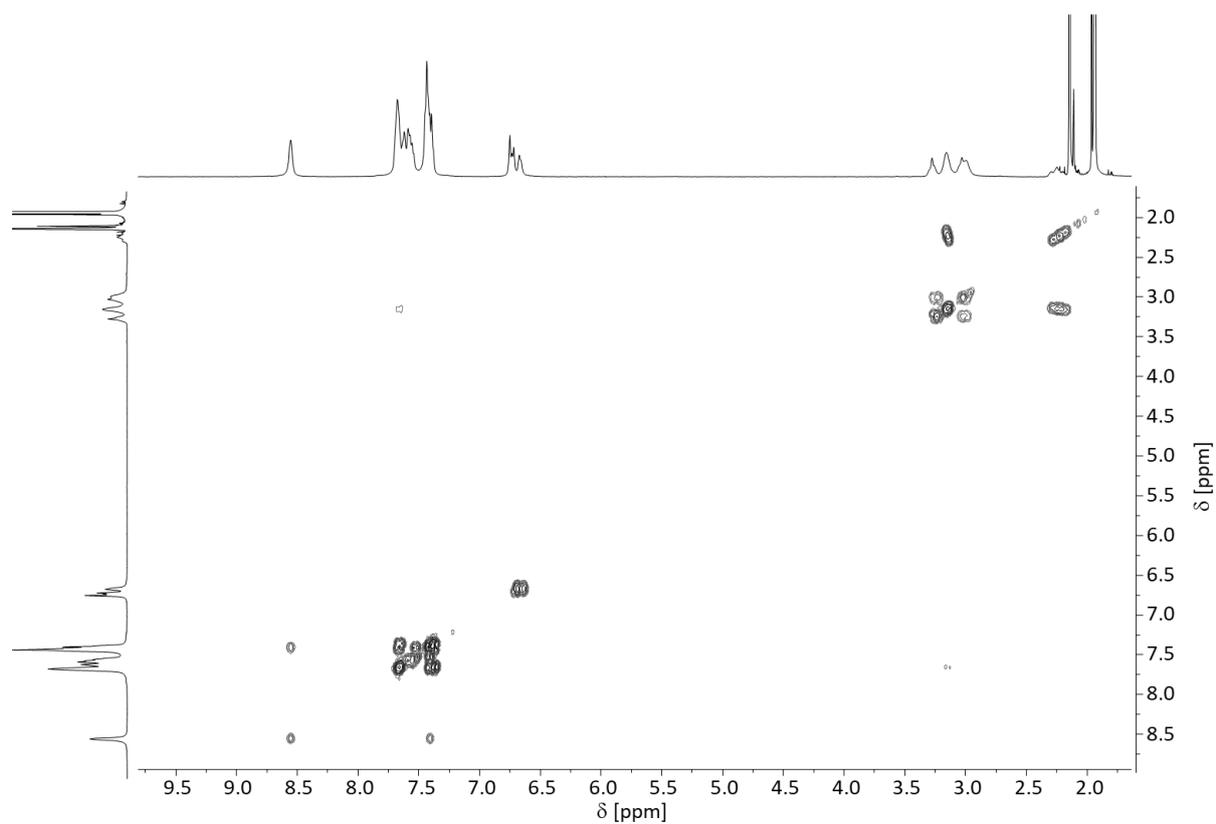
$^1\text{H}$  NMR Spektrum (499.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{R}_p)\text{-}\mathbf{3}\}_2](\text{OTf})_4$ .



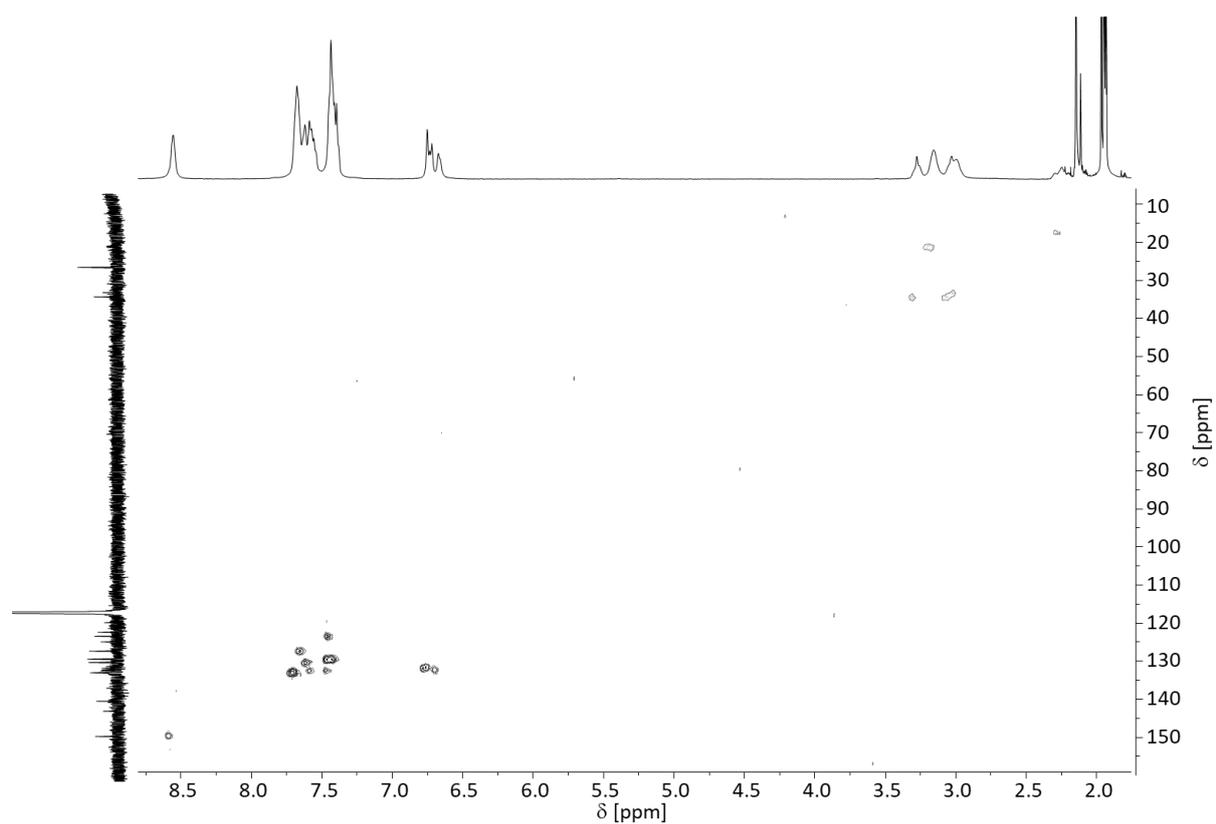
$^{13}\text{C}$  NMR Spektrum (125.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{R}_p)\text{-}\mathbf{3}\}_2](\text{OTf})_4$ .



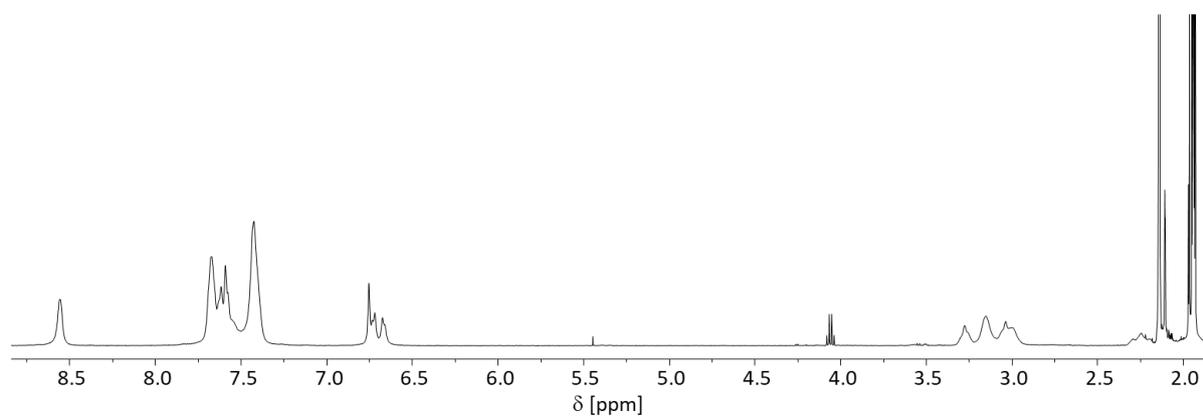
$^{31}\text{P}$  NMR Spektrum (202.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{R}_p)\text{-}\mathbf{3}\}_2](\text{OTf})_4$ .



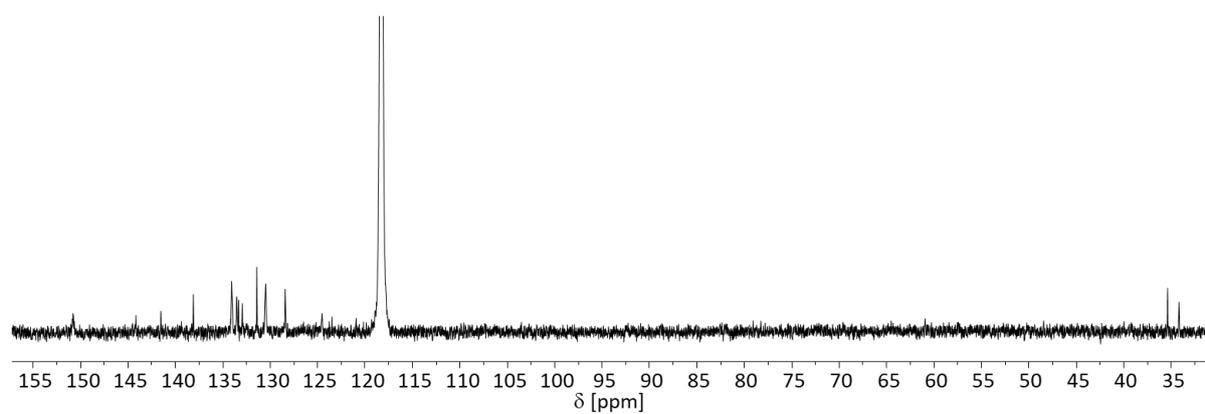
$^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY NMR Spektrum (499.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{R}_p)\text{-}\mathbf{3}\}_2](\text{OTf})_4$ .



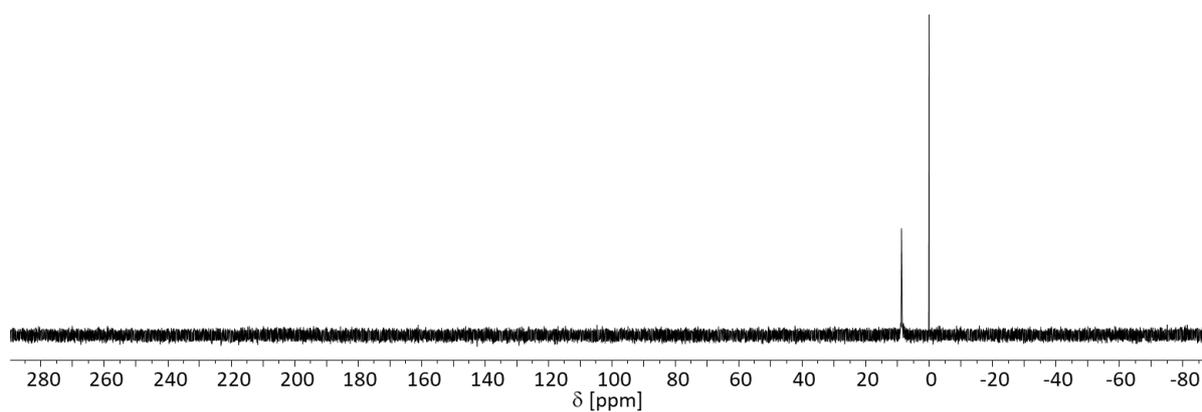
$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC NMR Spektrum (499.1 MHz, 125.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{R}_p)\text{-3}\}_2](\text{OTf})_4$ .



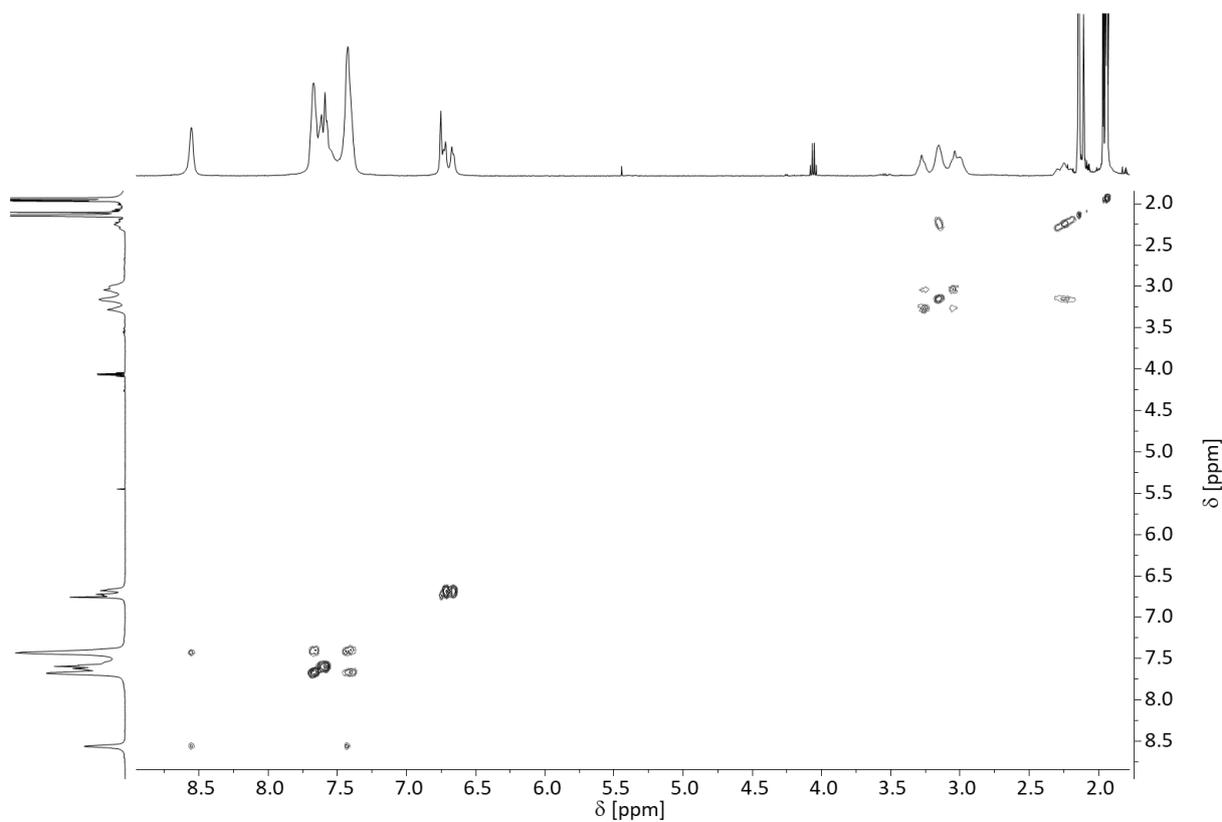
$^1\text{H}$  NMR Spektrum (499.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\mathbf{3}_2](\text{OTf})_4$  aus *(rac)*-**3**.



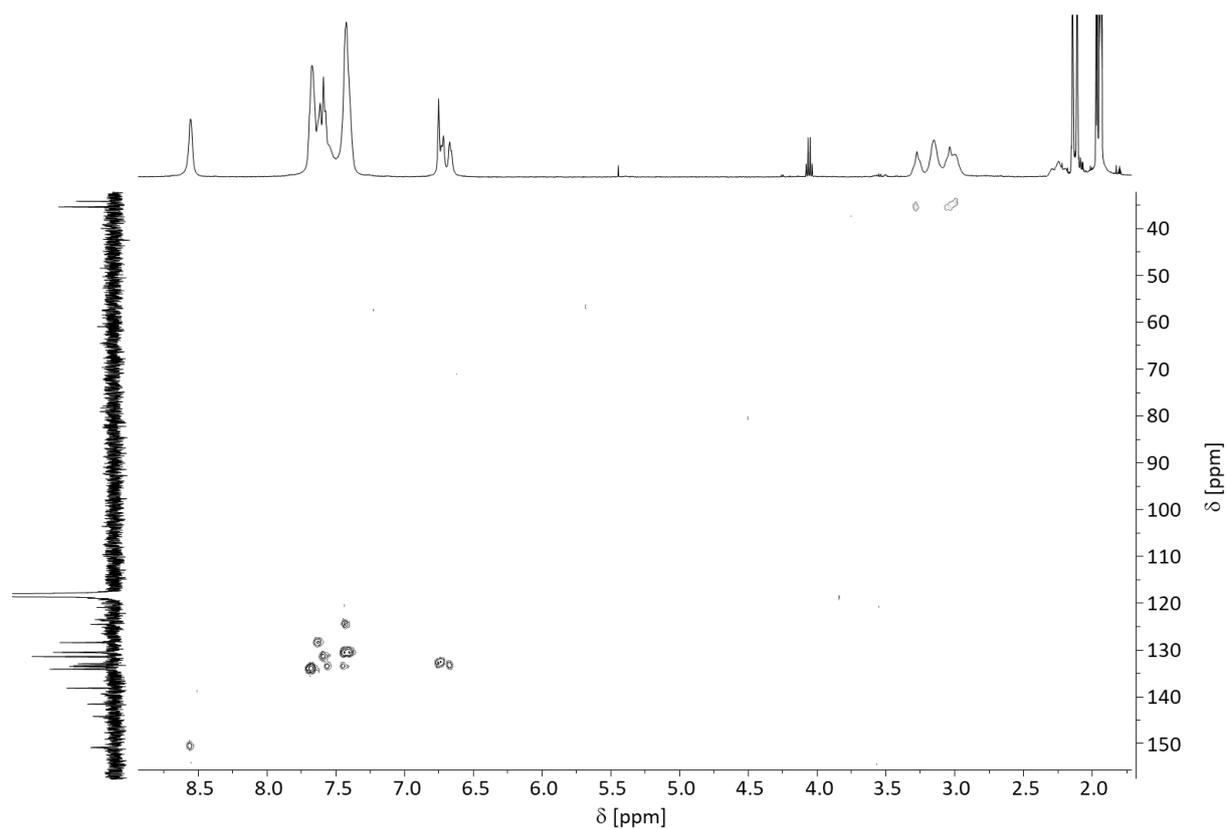
$^{13}\text{C}$  NMR Spektrum (125.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\mathbf{3}_2](\text{OTf})_4$  aus *(rac)*-**3**.



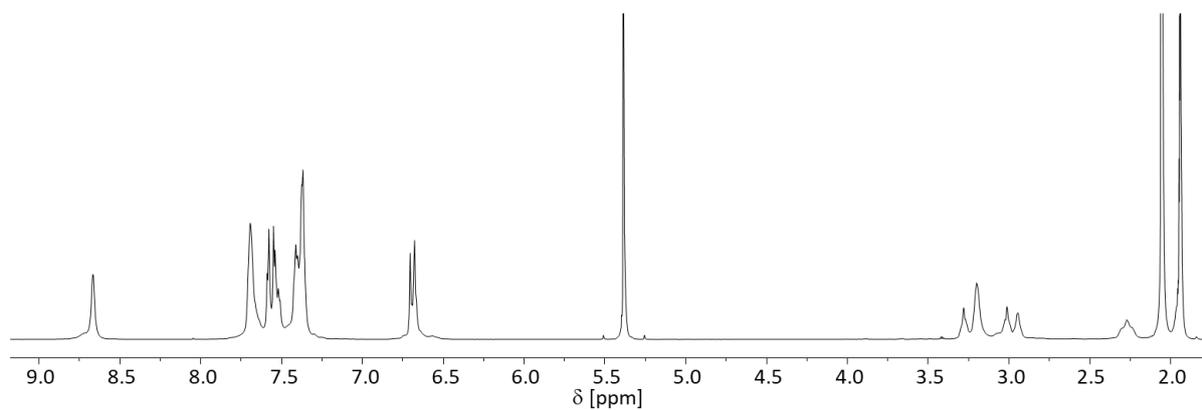
$^{31}\text{P}$  NMR Spektrum (202.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\mathbf{3}_2](\text{OTf})_4$  aus (*rac*)-**3**.



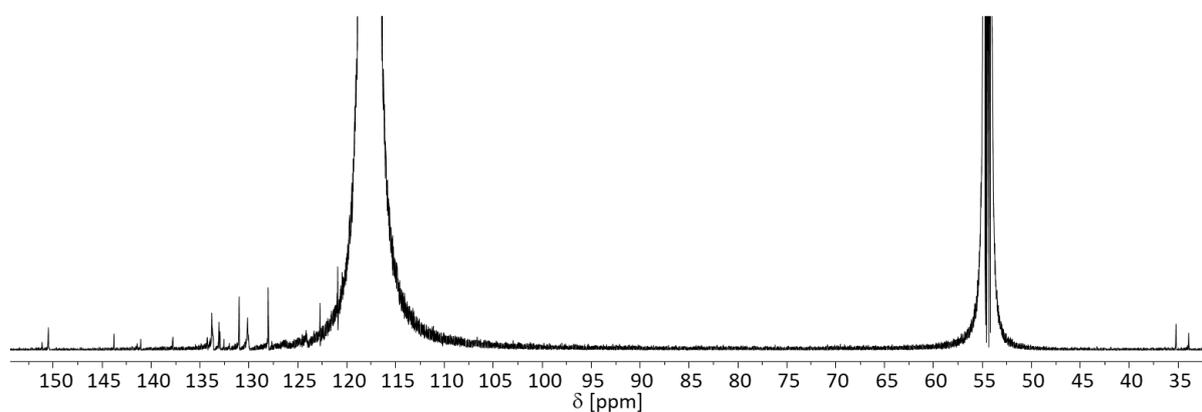
$^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY NMR Spektrum (499.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\mathbf{3}_2](\text{OTf})_4$  aus (*rac*)-**3**.



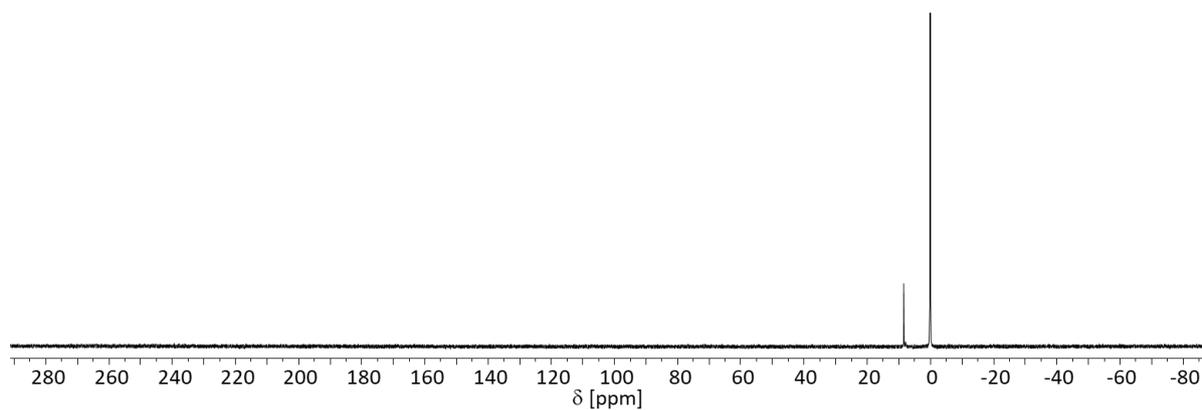
$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC NMR Spektrum (499.1 MHz, 125.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\mathbf{3}](\text{OTf})_4$  aus *(rac)*-**3**.



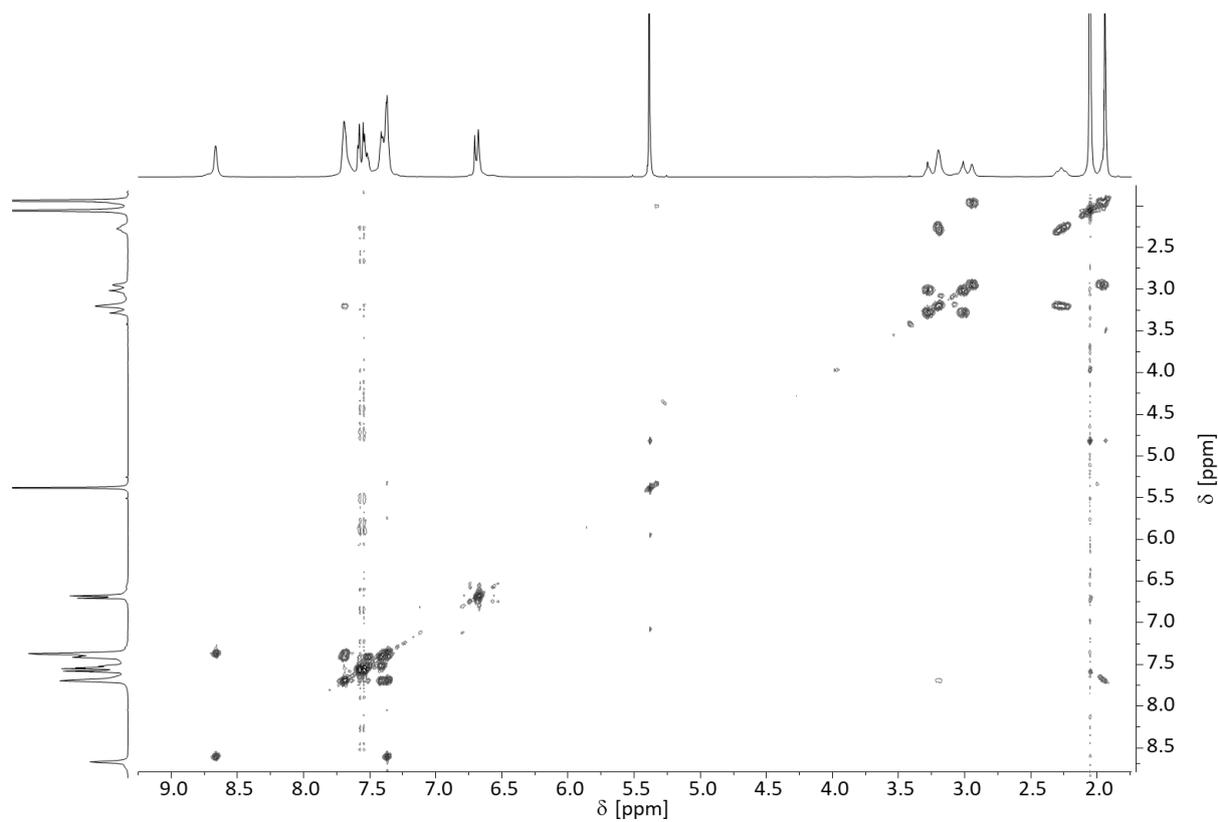
$^1\text{H}$  NMR Spektrum (700.4 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$  1:1, 298 K) von  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2(\text{Sp}-\mathbf{3})_2](\text{OTf})_4$ .



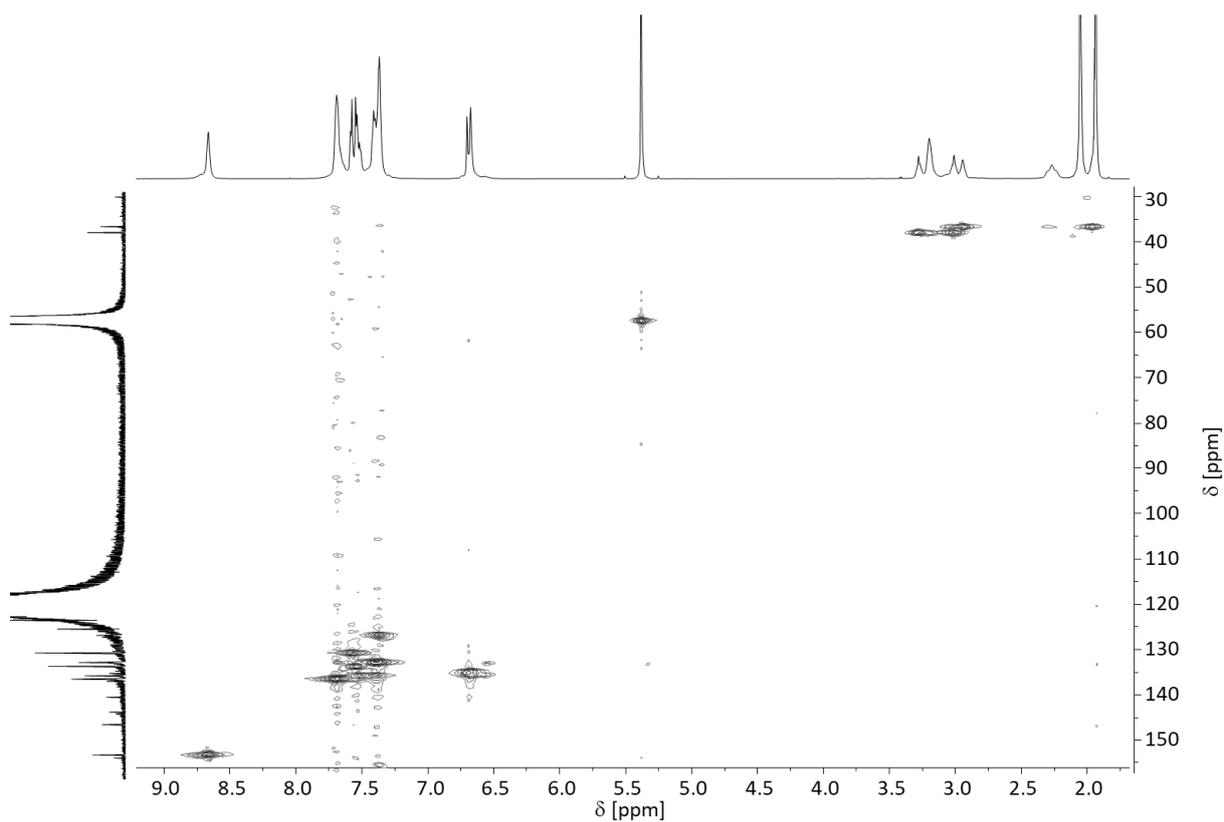
$^{13}\text{C}$  NMR Spektrum (176.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$  1:1, 298 K) von  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2(\text{Sp}-\mathbf{3})_2](\text{OTf})_4$ .



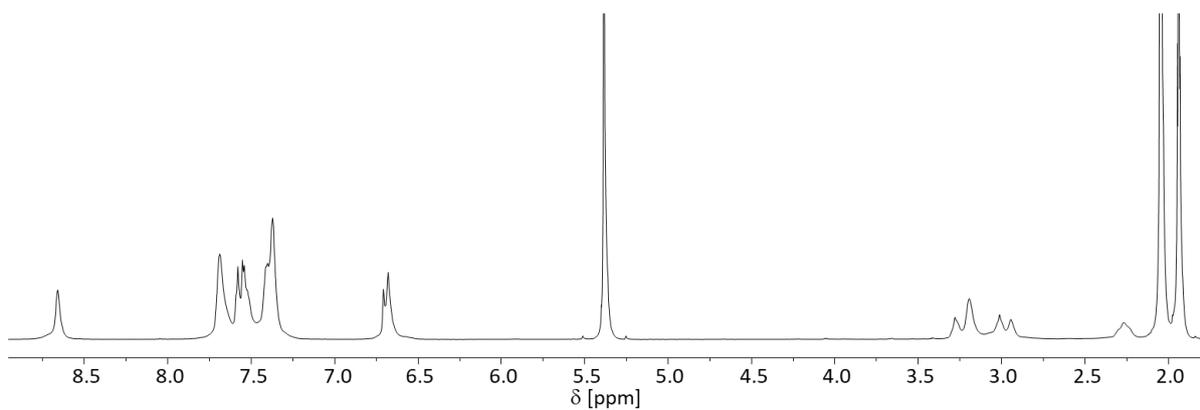
$^{31}\text{P}$  NMR Spektrum (202.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$  1:1, 298 K) von  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{S}_\text{p})\text{-3}\}_2](\text{OTf})_4$ .



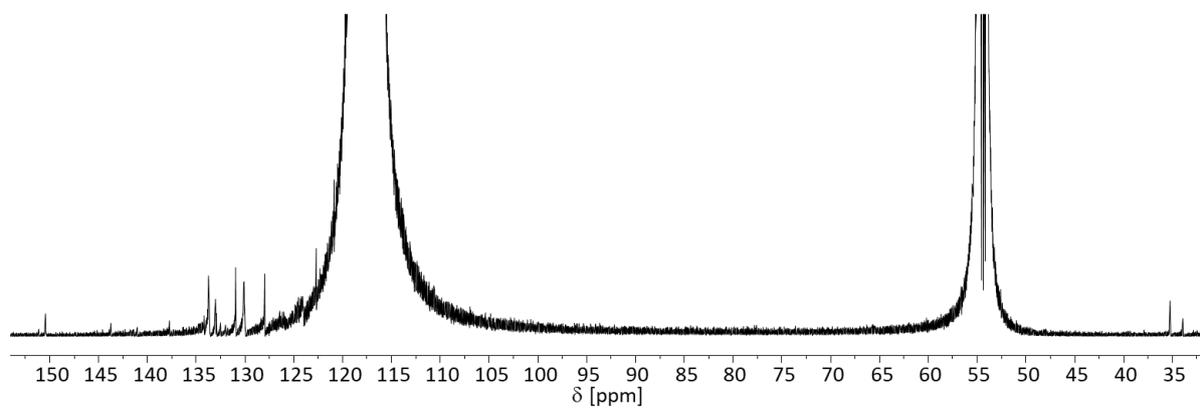
$^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY NMR Spektrum (700.4 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$  1:1, 298 K) von  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{S}_\text{p})\text{-3}\}_2](\text{OTf})_4$ .



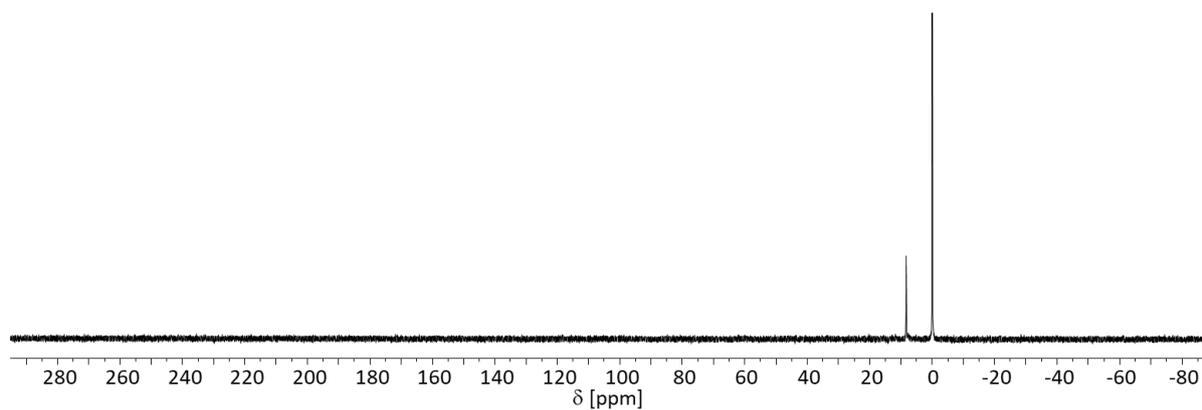
$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC NMR Spektrum (700.4 MHz, 176.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$  1:1, 298 K) von  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{S}_p)\text{-}\mathbf{3}\}_2](\text{OTf})_4$ .



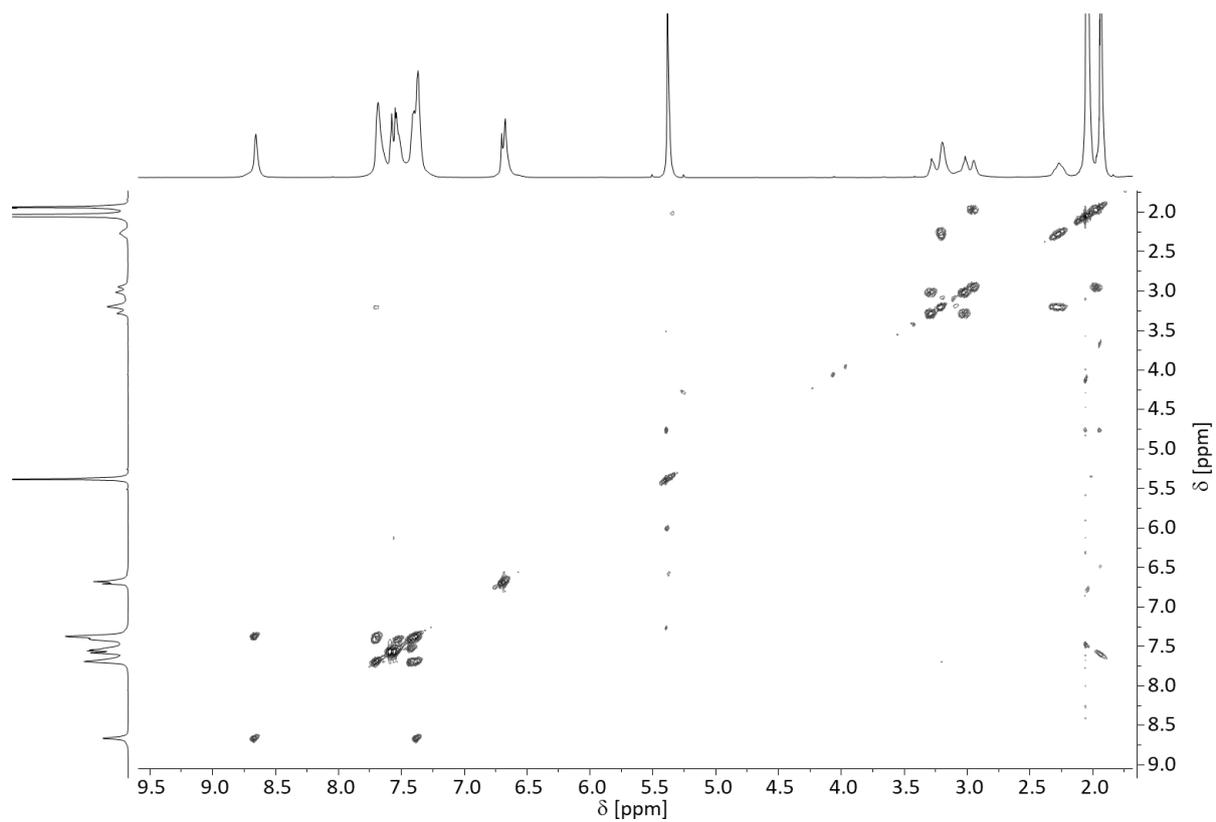
$^1\text{H}$  NMR Spektrum (700.4 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$  1:1, 298 K) von  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\mathbf{3}_2](\text{OTf})_4$  aus *(rac)*- $\mathbf{3}$ .



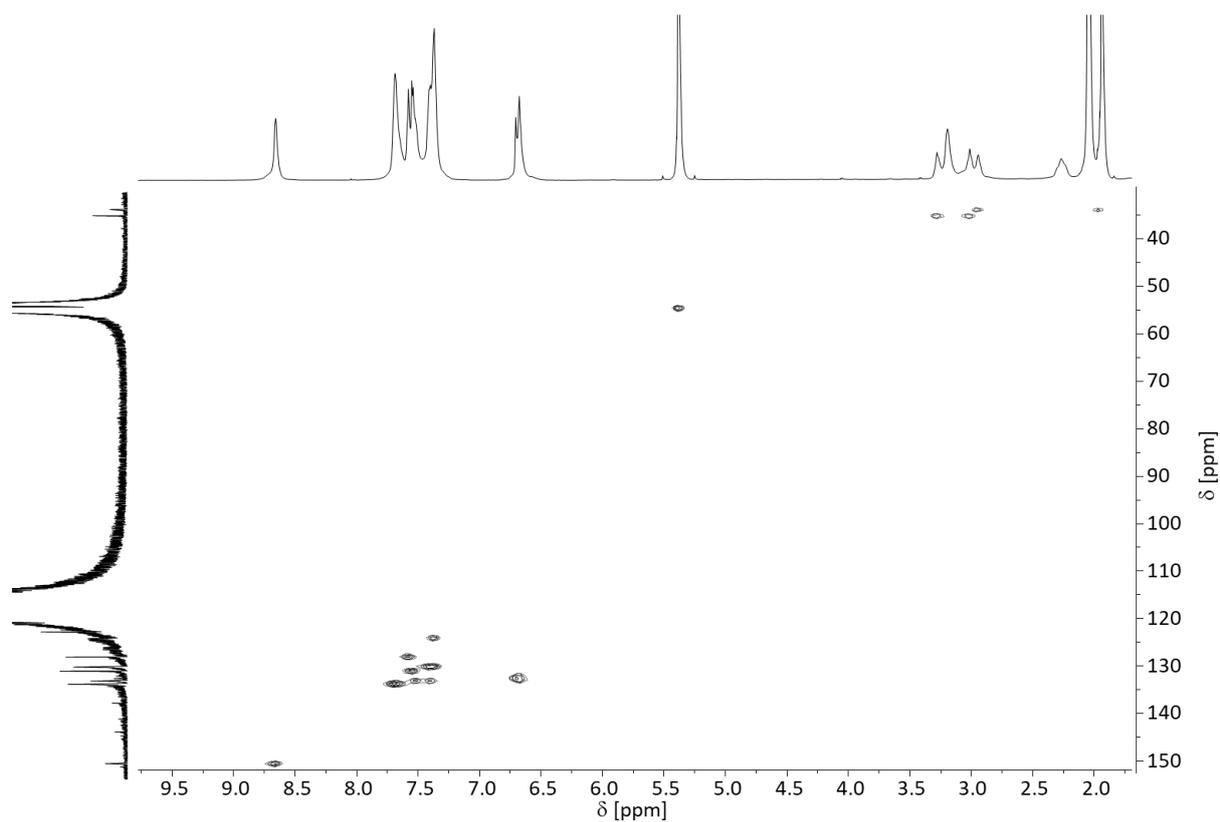
$^{13}\text{C}$  NMR Spektrum (176.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$  1:1, 298 K) von  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\mathbf{3}_2](\text{OTf})_4$  aus *(rac)*- $\mathbf{3}$ .



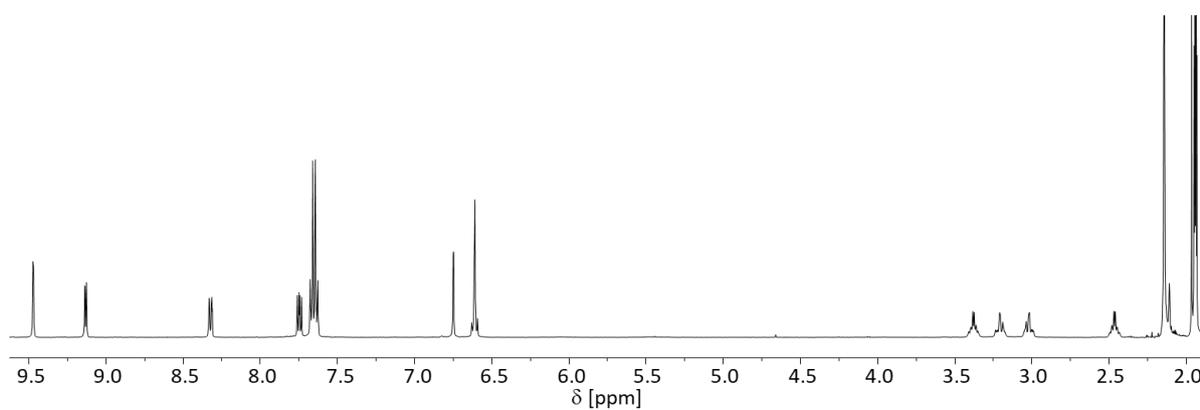
$^{31}\text{P}$  NMR Spektrum (202.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$  1:1, 298 K) von  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2]_3(\text{OTf})_4$  aus (*rac*)-**3**.



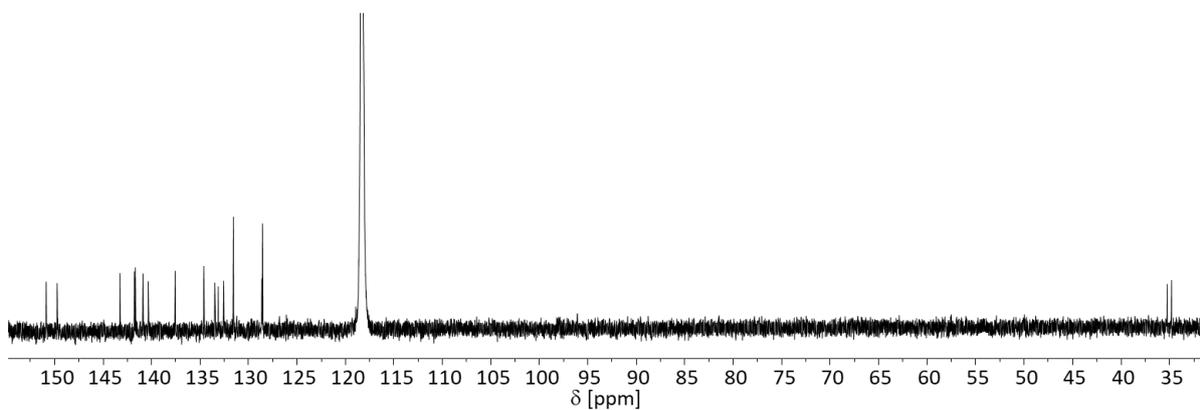
$^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY NMR Spektrum (700.4 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$  1:1, 298 K) von  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2]_3(\text{OTf})_4$  aus (*rac*)-**3**.



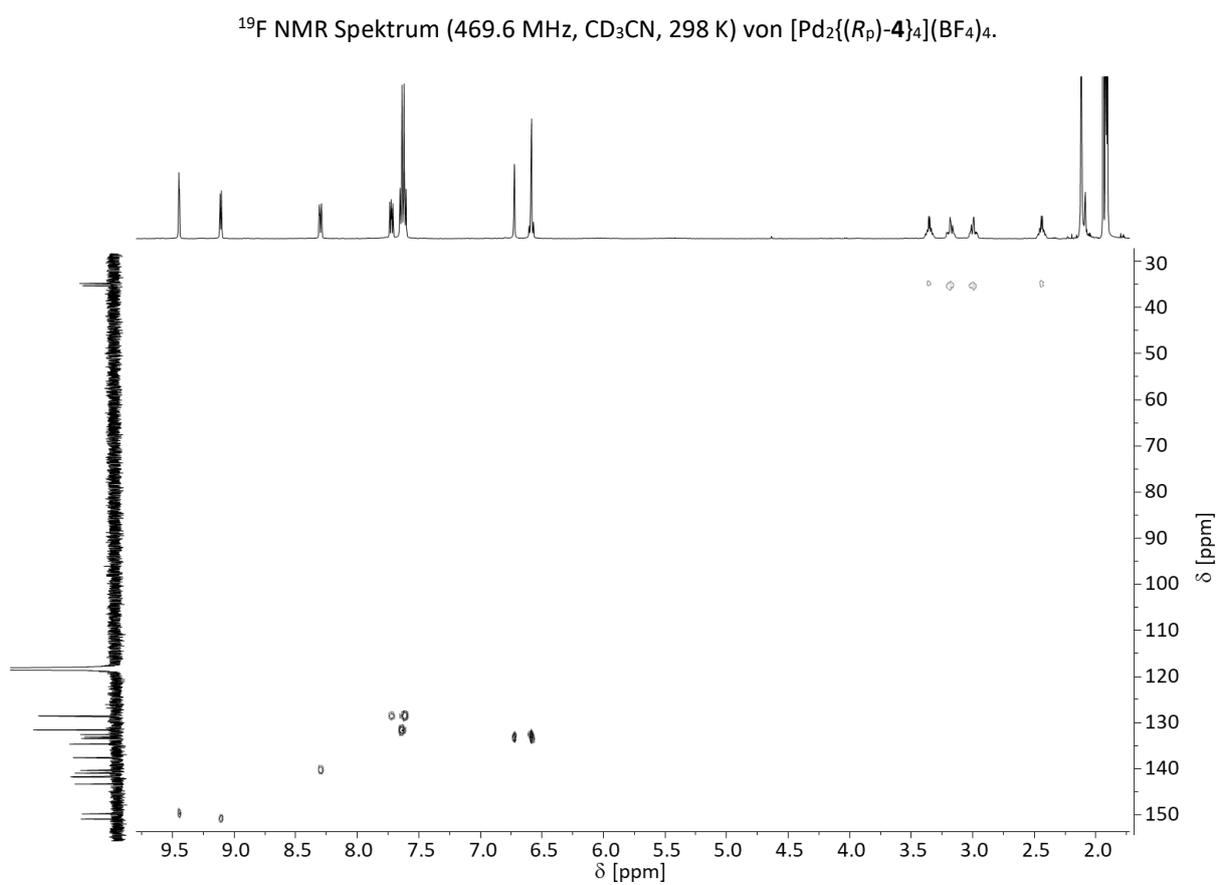
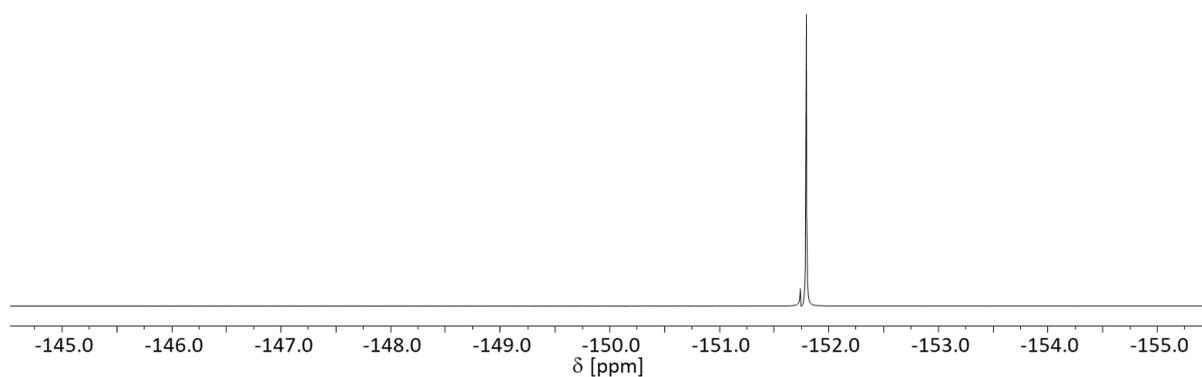
$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC NMR Spektrum (700.4 MHz, 176.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$  1:1, 298 K) von  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\mathbf{3}_2](\text{OTf})_4$  aus (*rac*)- $\mathbf{3}$ .

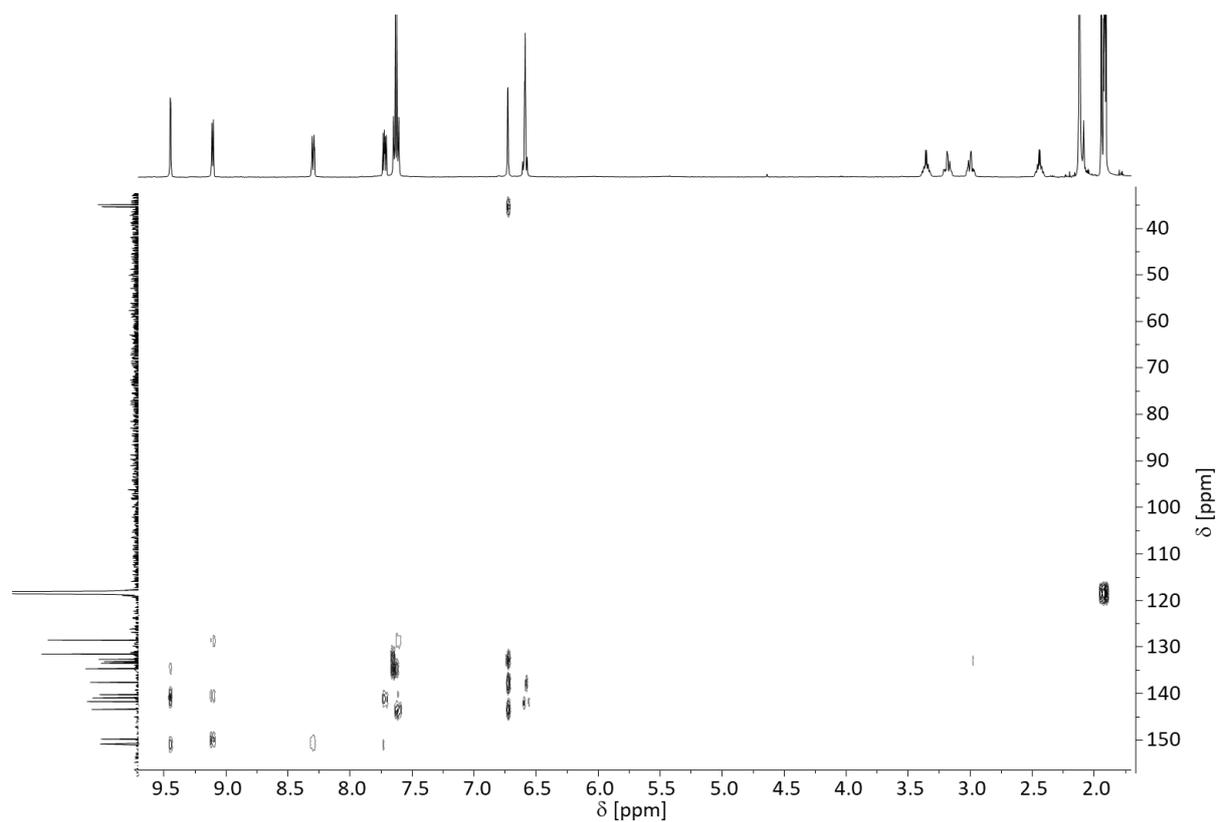


$^1\text{H}$  NMR Spektrum (499.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von  $[\text{Pd}_2\{(\text{R}_p)\text{-}\mathbf{4}\}_4](\text{BF}_4)_4$ .

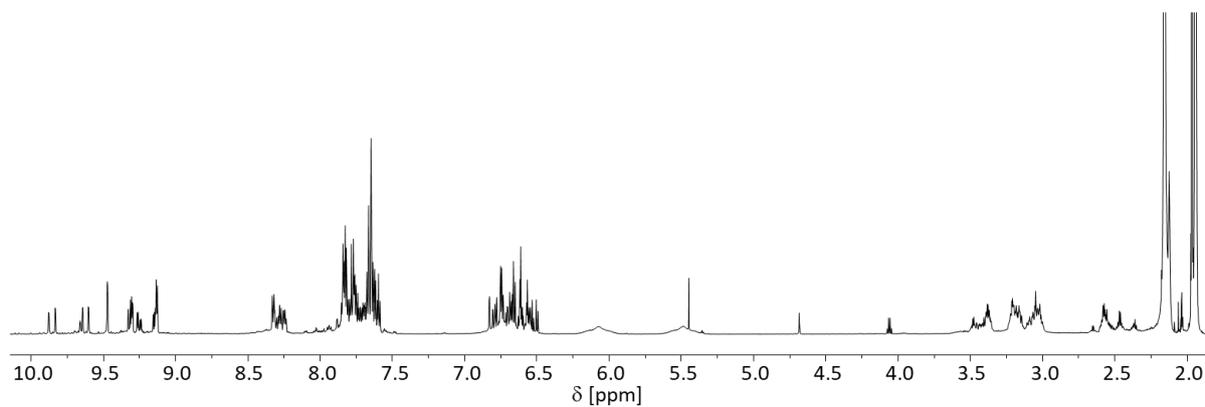


$^{13}\text{C}$  NMR Spektrum (125.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von  $[\text{Pd}_2\{(\text{R}_p)\text{-}\mathbf{4}\}_4](\text{BF}_4)_4$ .

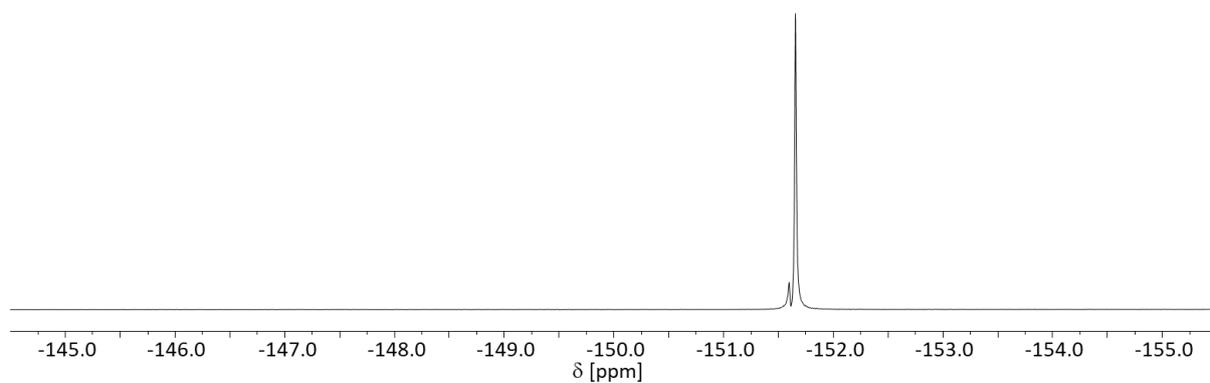




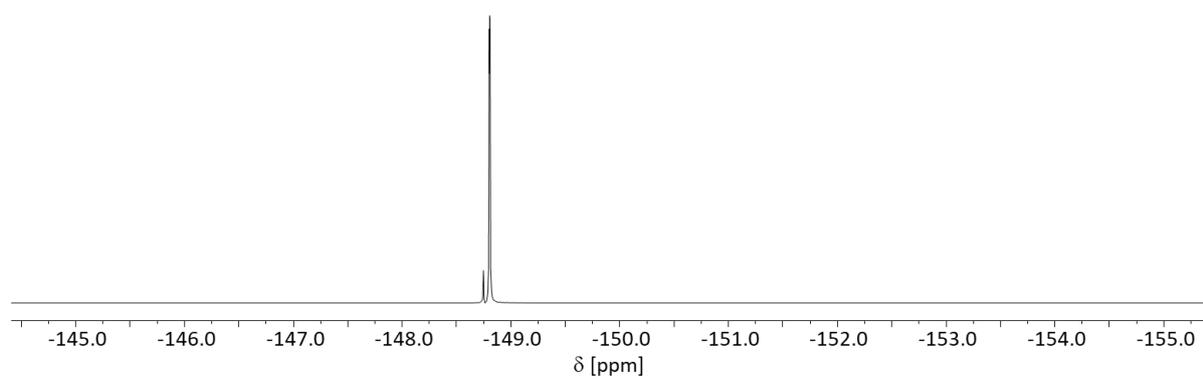
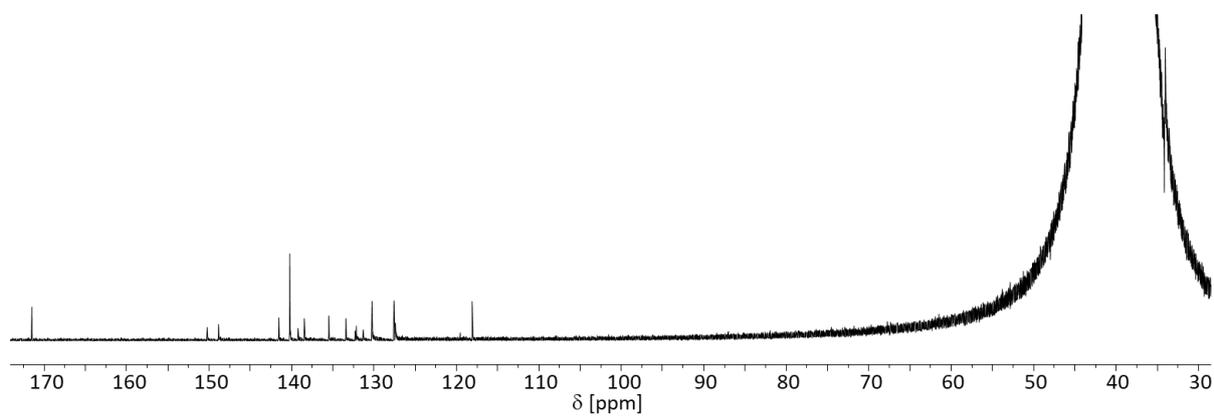
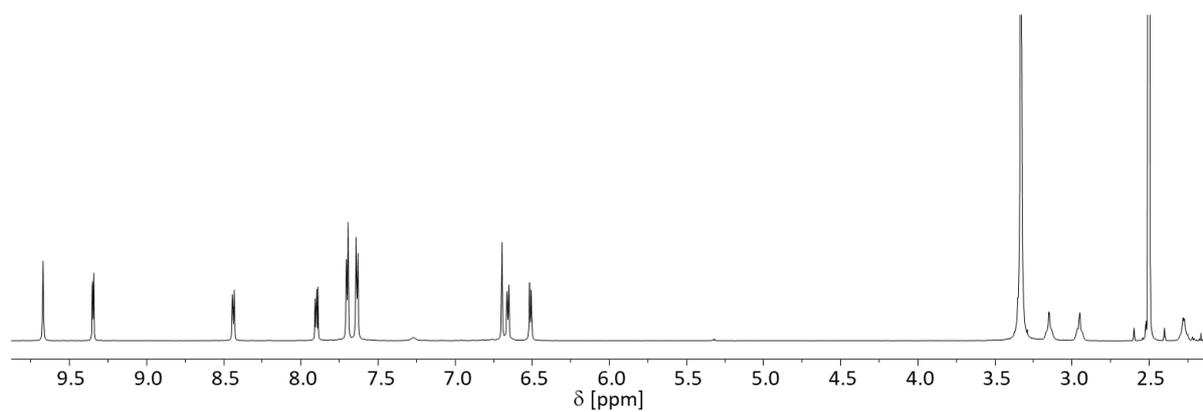
$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC NMR Spektrum (499.1 MHz, 125.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von  $[\text{Pd}_2\{(\text{R}_p)\text{-4}\}_4](\text{BF}_4)_4$ .

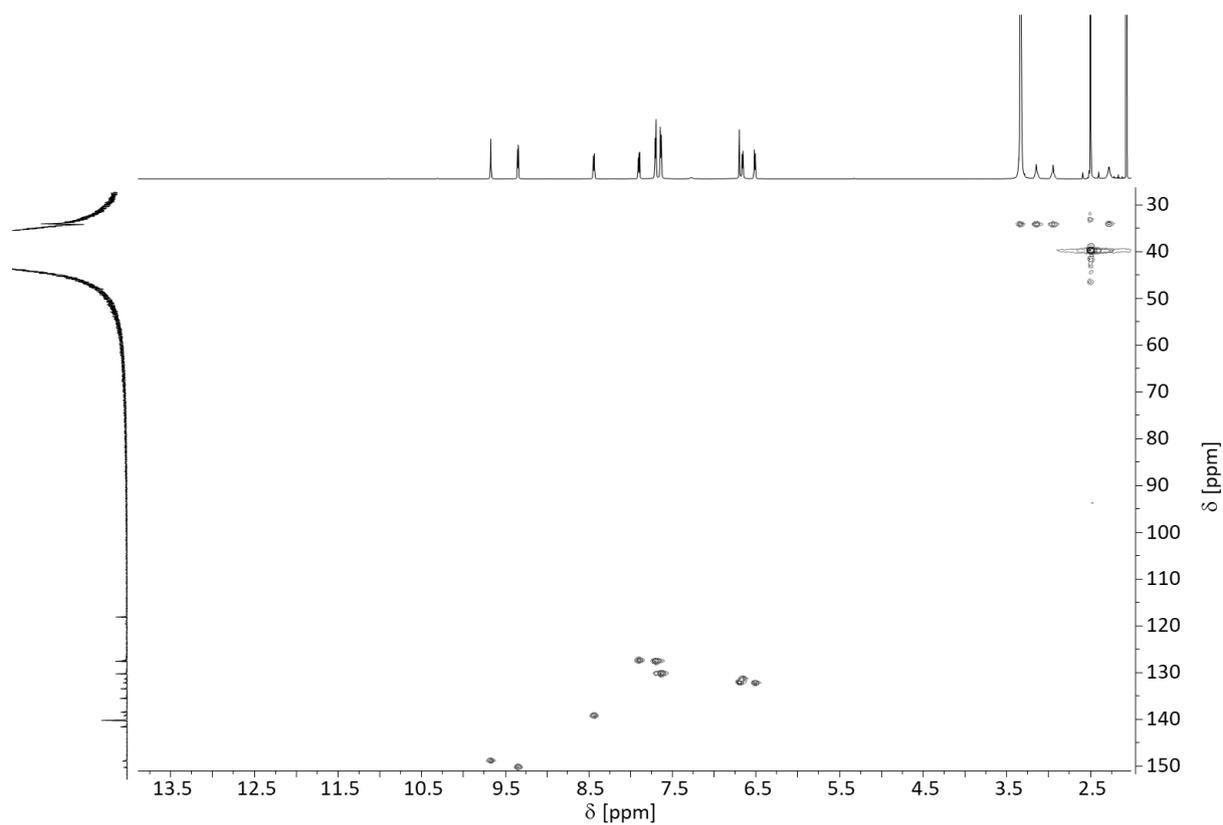


$^1\text{H}$  NMR Spektrum (700.4 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von  $[\text{Pd}_2\mathbf{4}_a](\text{BF}_4)_4$  aus  $(\text{rac})\text{-4}$ .

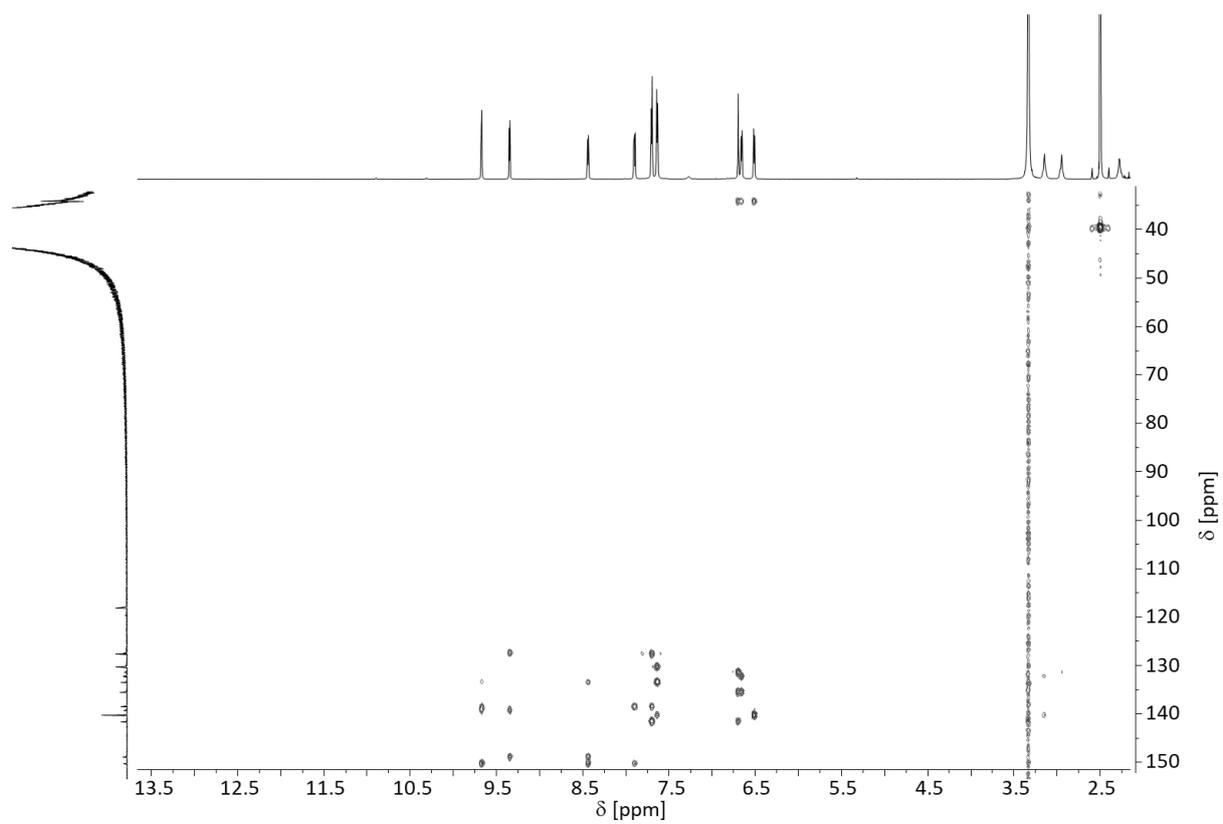


$^{19}\text{F}$  NMR Spektrum (469.6 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von  $[\text{Pd}_2\mathbf{4}_a](\text{BF}_4)_4$  aus  $(\text{rac})\text{-4}$ .

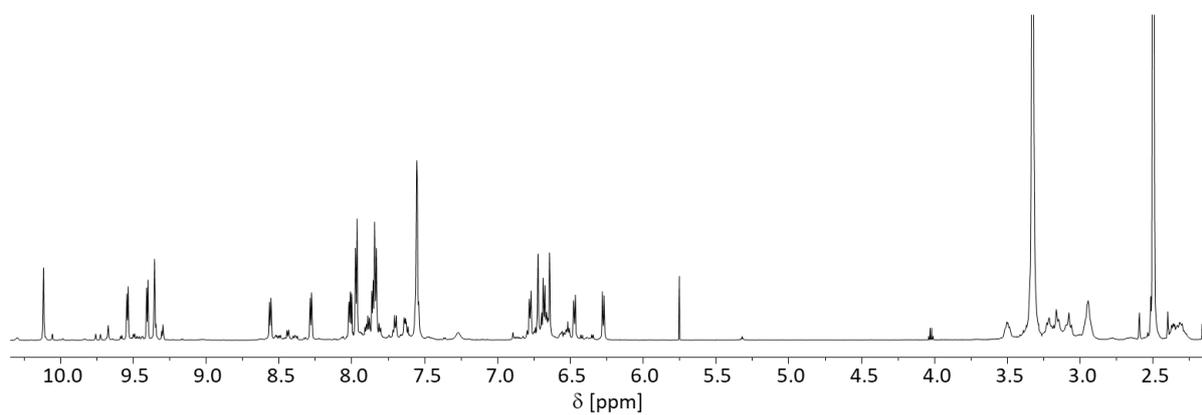




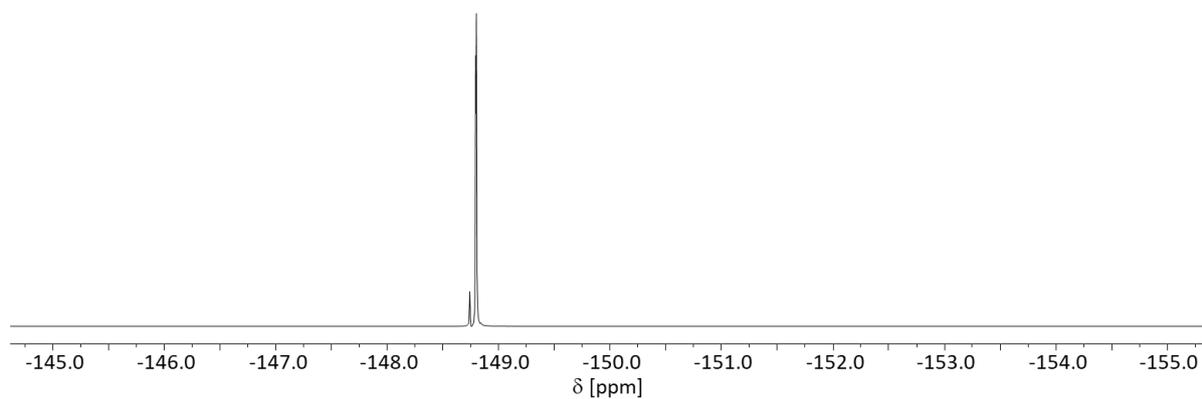
$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC NMR Spektrum (700.4 MHz, 176.1 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ , 298 K) von  $[\text{Pd}_2\{(\text{R}_p)\text{-4}\}_4](\text{BF}_4)_4$ .



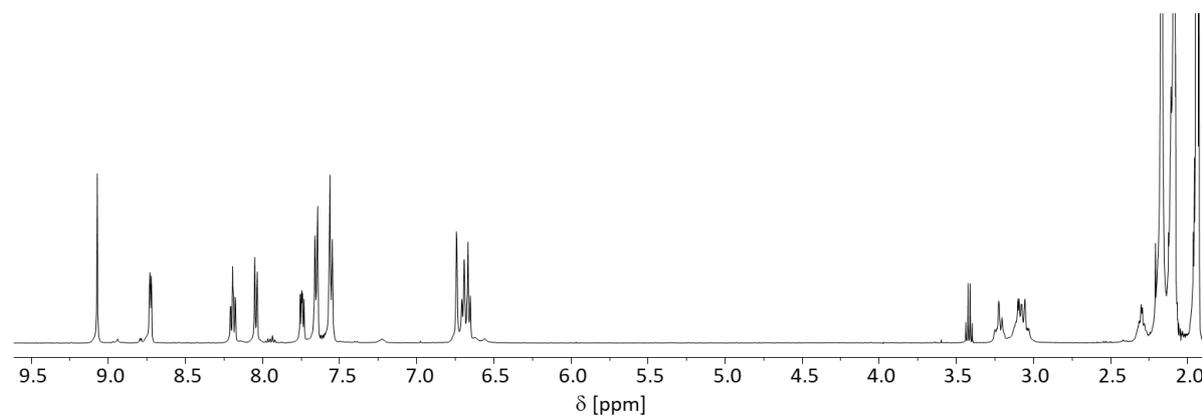
$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC NMR Spektrum (700.4 MHz, 176.1 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ , 298 K) von  $[\text{Pd}_2\{(\text{R}_p)\text{-4}\}_4](\text{BF}_4)_4$ .



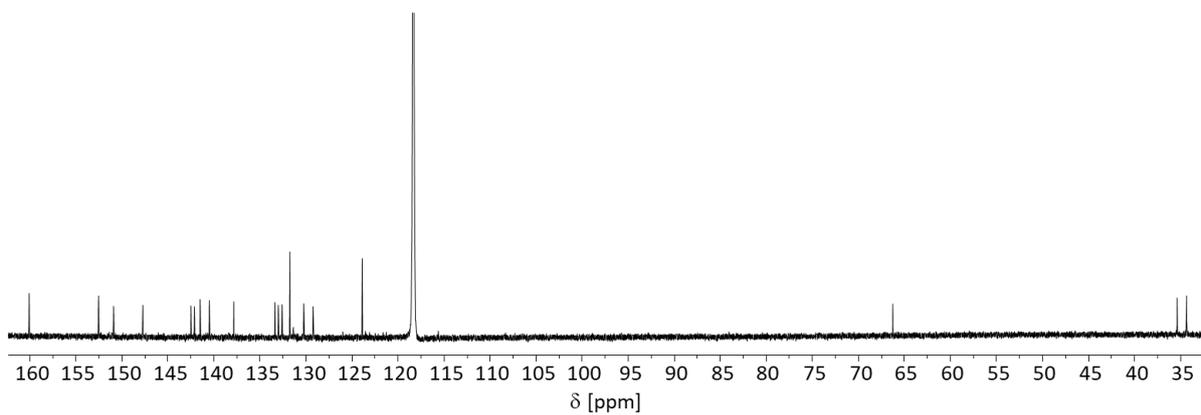
$^1\text{H}$  NMR Spektrum (700.4 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ , 298 K) von  $[\text{Pd}_2\mathbf{4}_4](\text{BF}_4)_4$  aus  $(rac)\text{-}\mathbf{4}$ .



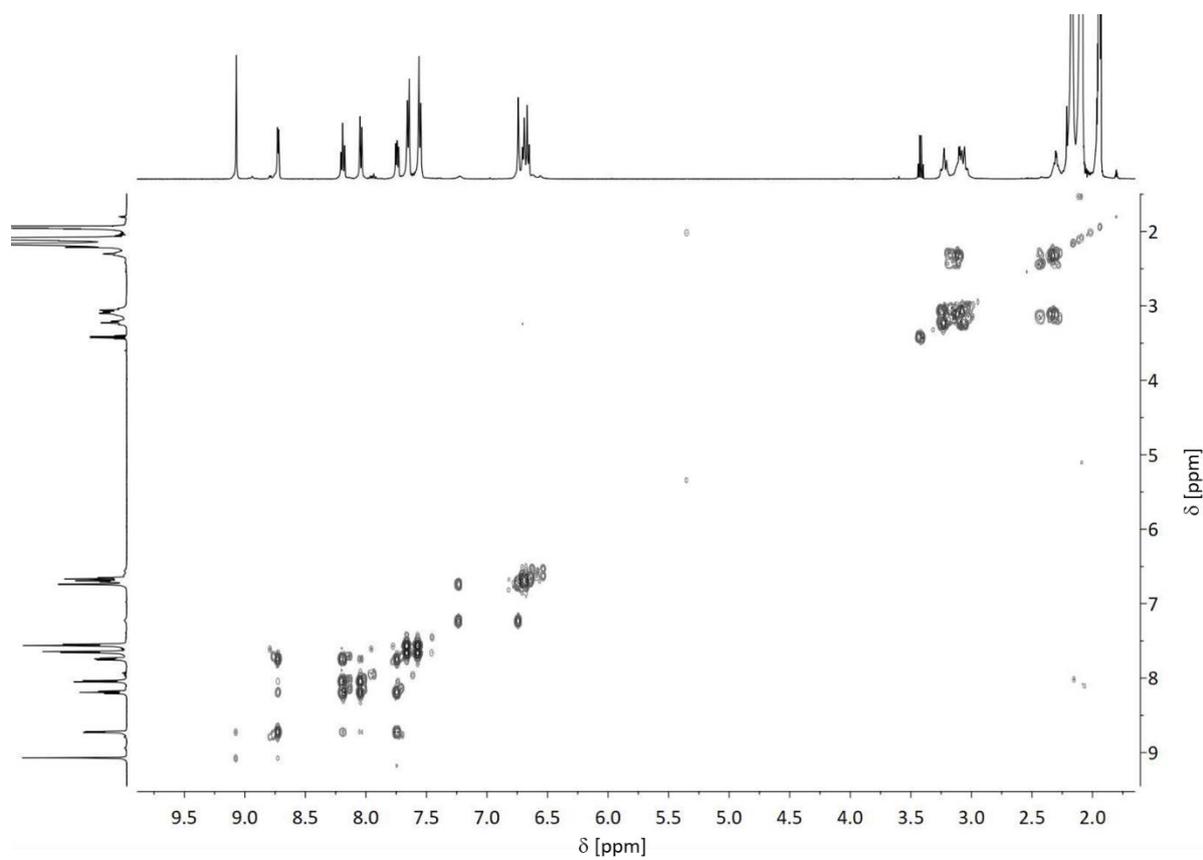
$^{19}\text{F}$  NMR Spektrum (469.6 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ , 298 K) von  $[\text{Pd}_2\mathbf{4}_4](\text{BF}_4)_4$  aus  $(rac)\text{-}\mathbf{4}$ .



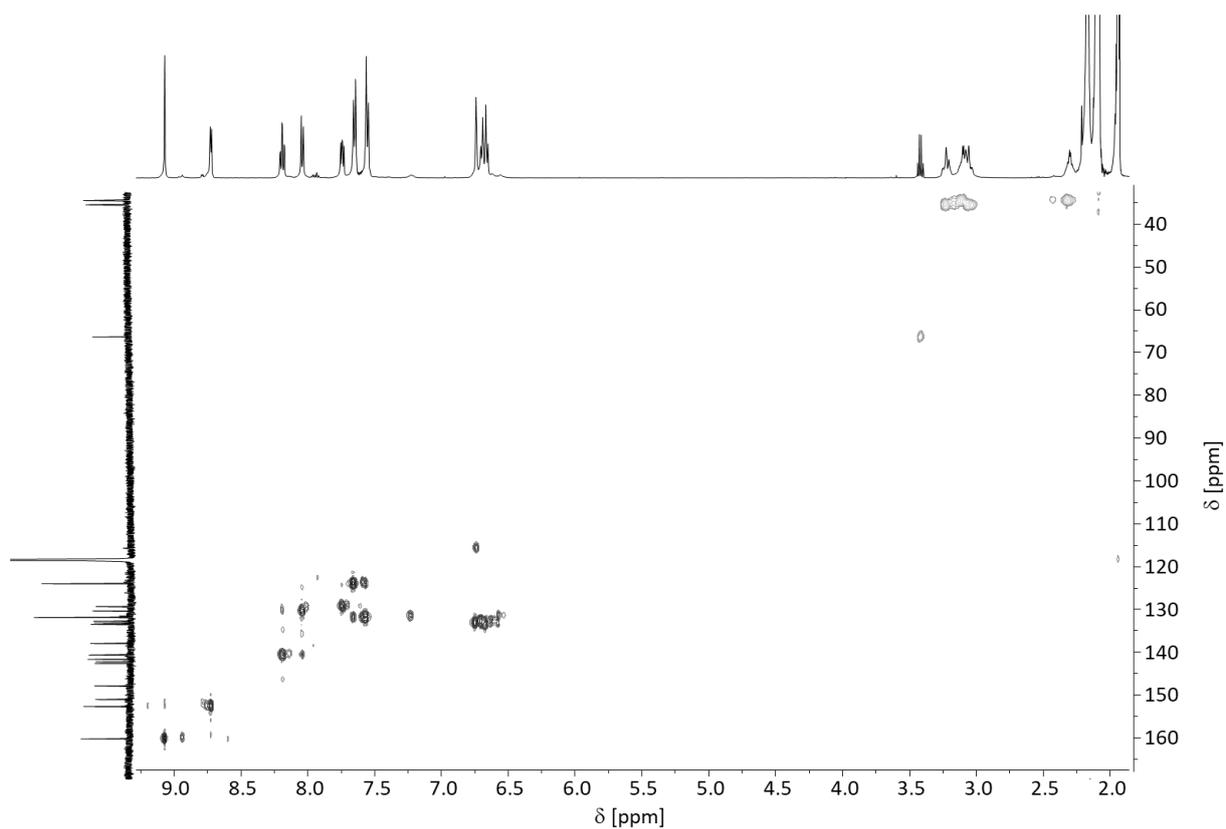
$^1\text{H}$  NMR Spektrum (700.4 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von  $[\text{Ag}_2\{(\text{R}_p)\text{-}\mathbf{5}\}_2](\text{OTf})_2$ .



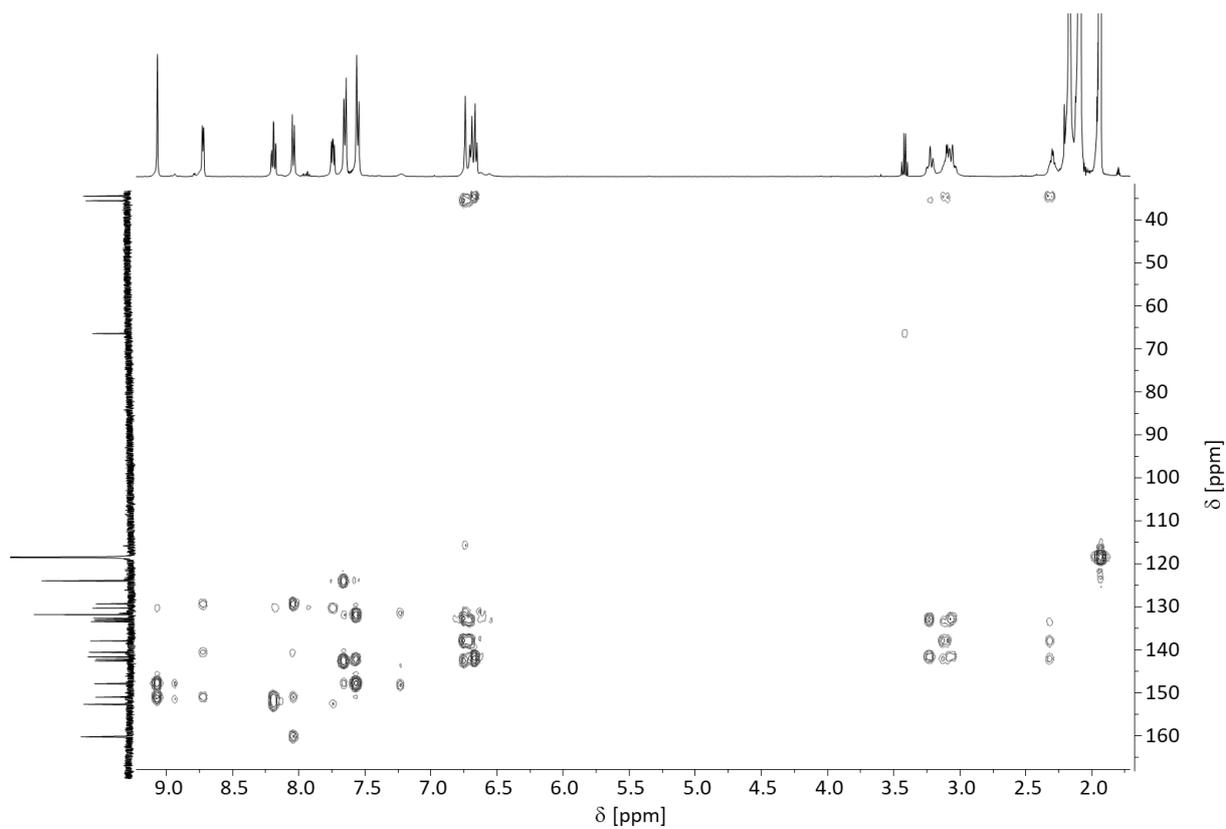
$^{13}\text{C}$  NMR Spektrum (176.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von  $[\text{Ag}_2\{(\text{R}_p)\text{-5}\}_2](\text{OTf})_2$ .



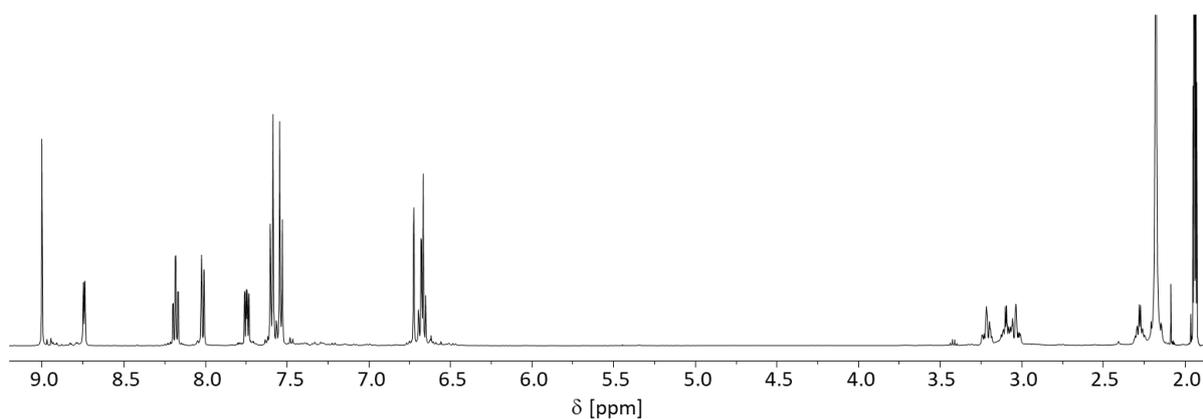
$^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY NMR Spektrum (700.4 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von  $[\text{Ag}_2\{(\text{R}_p)\text{-5}\}_2](\text{OTf})_2$ .



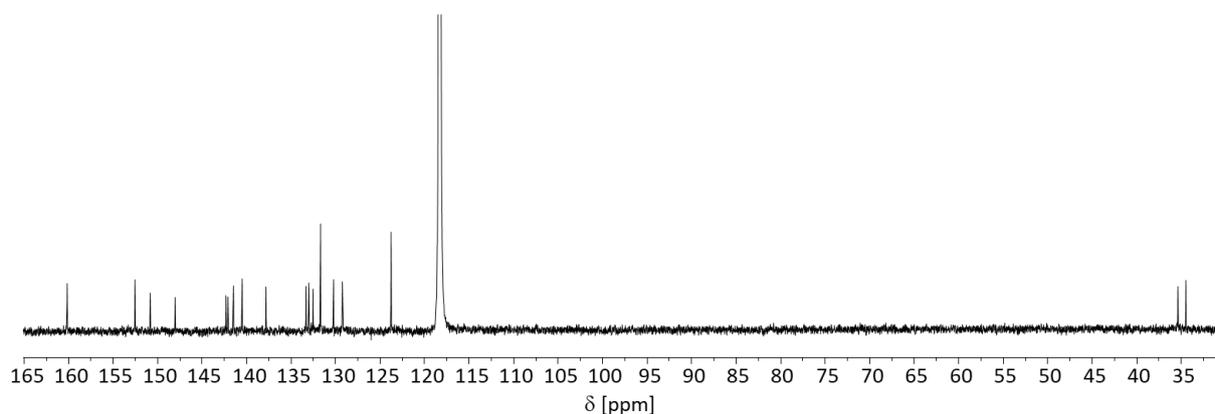
$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC NMR Spektrum (700.4 MHz, 176.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von  $[\text{Ag}_2\{(\text{R}_p)\text{-5}\}_2](\text{OTf})_2$ .



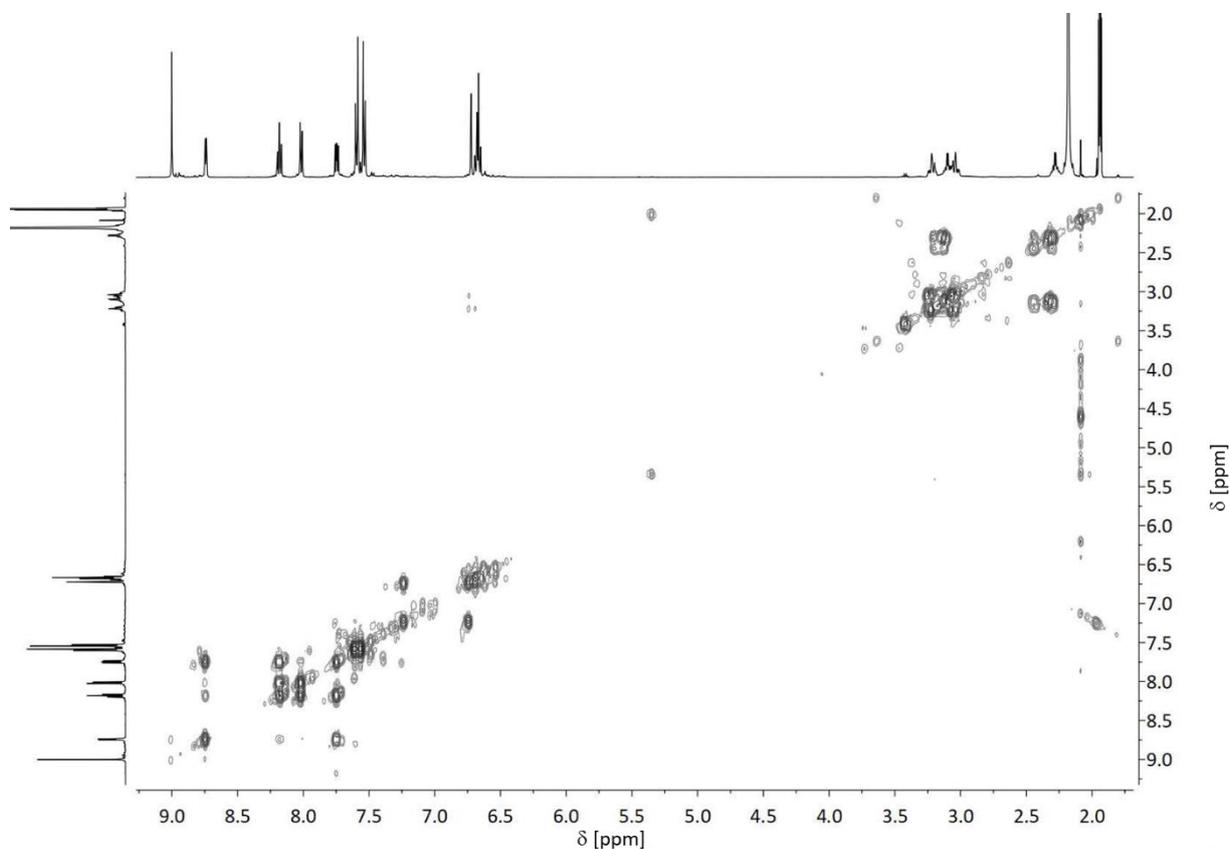
$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC NMR Spektrum (700.4 MHz, 176.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von  $[\text{Ag}_2\{(\text{R}_p)\text{-5}\}_2](\text{OTf})_2$ .



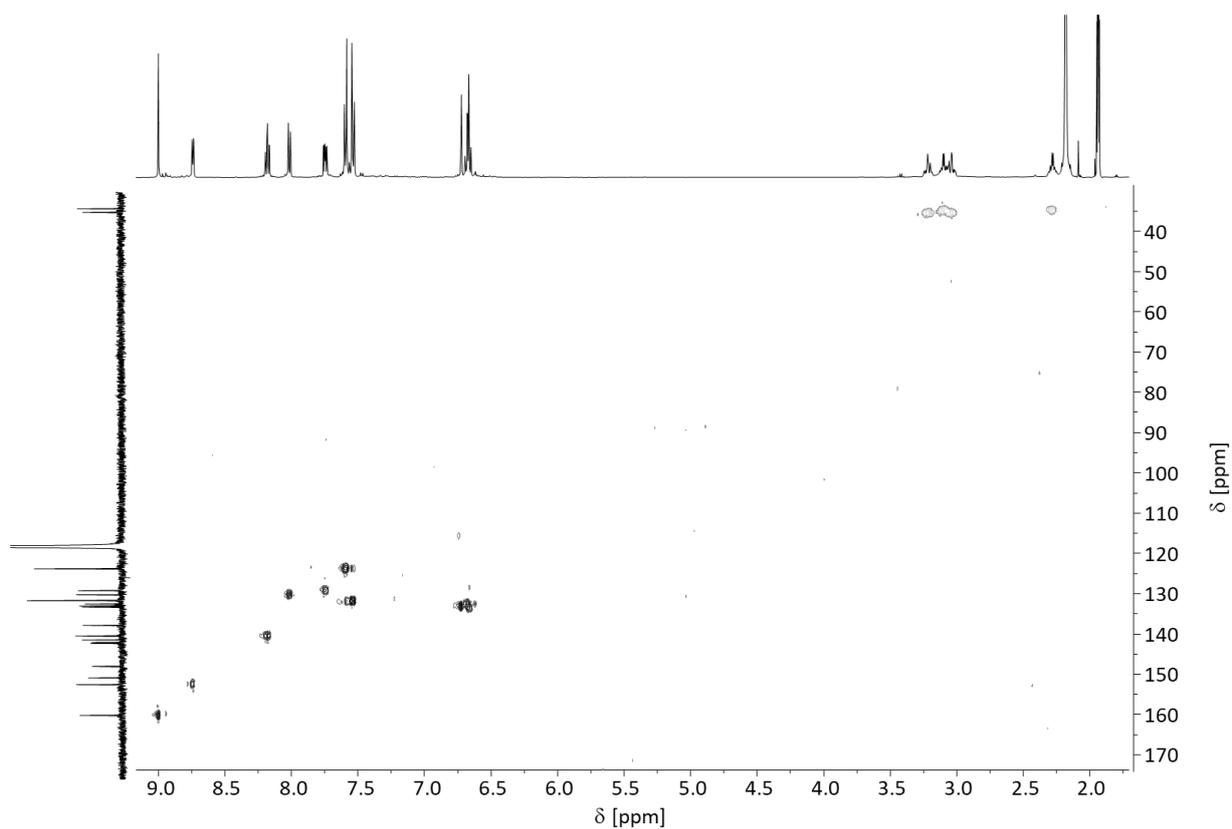
$^1\text{H}$  NMR Spektrum (499.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von  $[\text{Ag}_2\{(\text{R}_p)\text{-5}\}\{(\text{S}_p)\text{-5}\}](\text{OTf})_2$ .



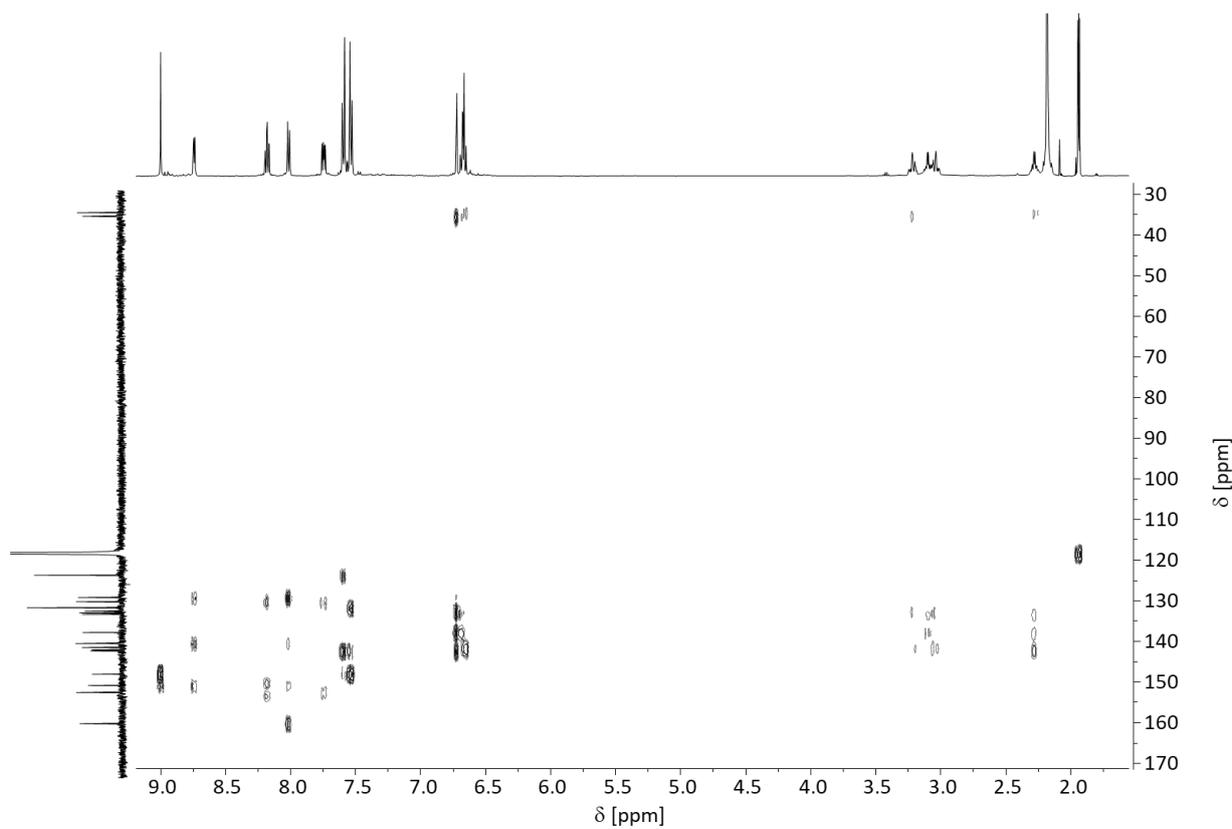
$^{13}\text{C}$  NMR Spektrum (125.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von  $[\text{Ag}_2\{(\text{R}_p)\text{-5}\}\{(\text{S}_p)\text{-5}\}](\text{OTf})_2$ .



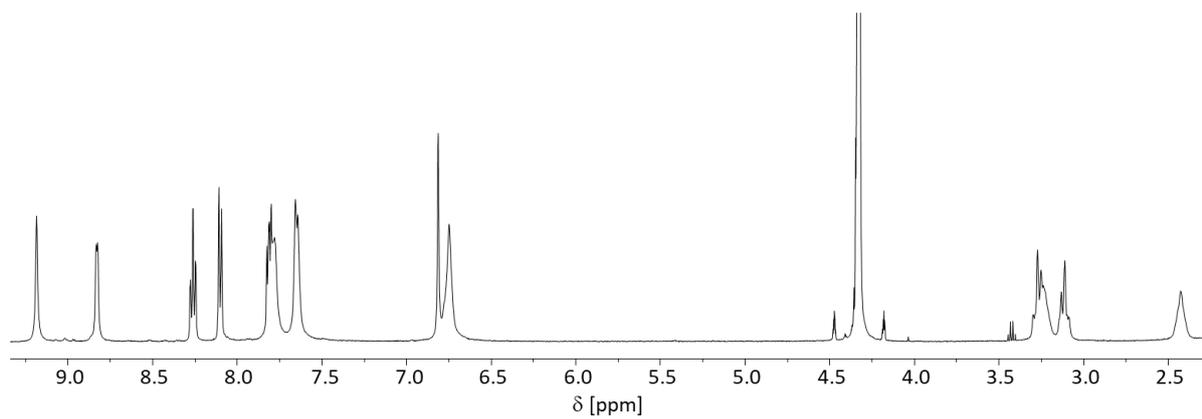
$^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY NMR Spektrum (499.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von  $[\text{Ag}_2\{(\text{R}_p)\text{-5}\}\{(\text{S}_p)\text{-5}\}](\text{OTf})_2$ .



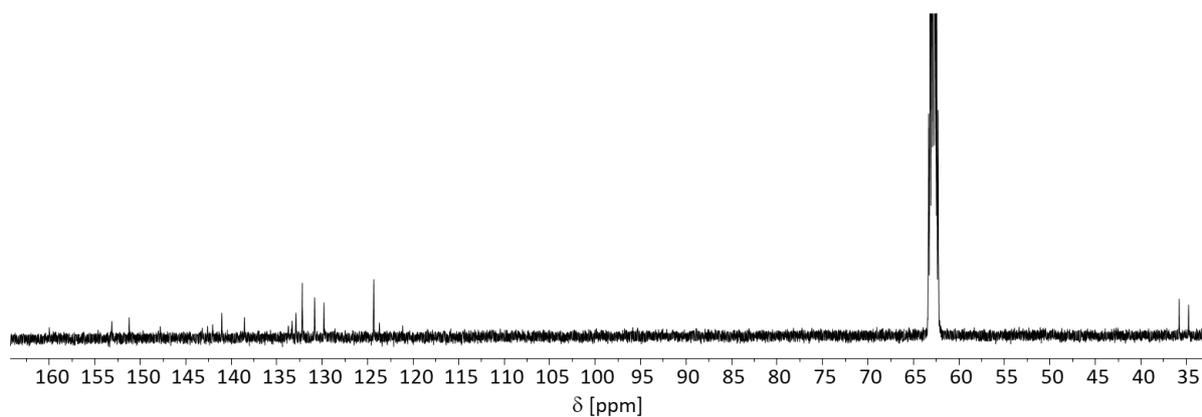
$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC NMR Spektrum (499.1 MHz, 125.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von  $[\text{Ag}_2\{(\text{R}_p)\text{-5}\}\{(\text{S}_p)\text{-5}\}](\text{OTf})_2$ .



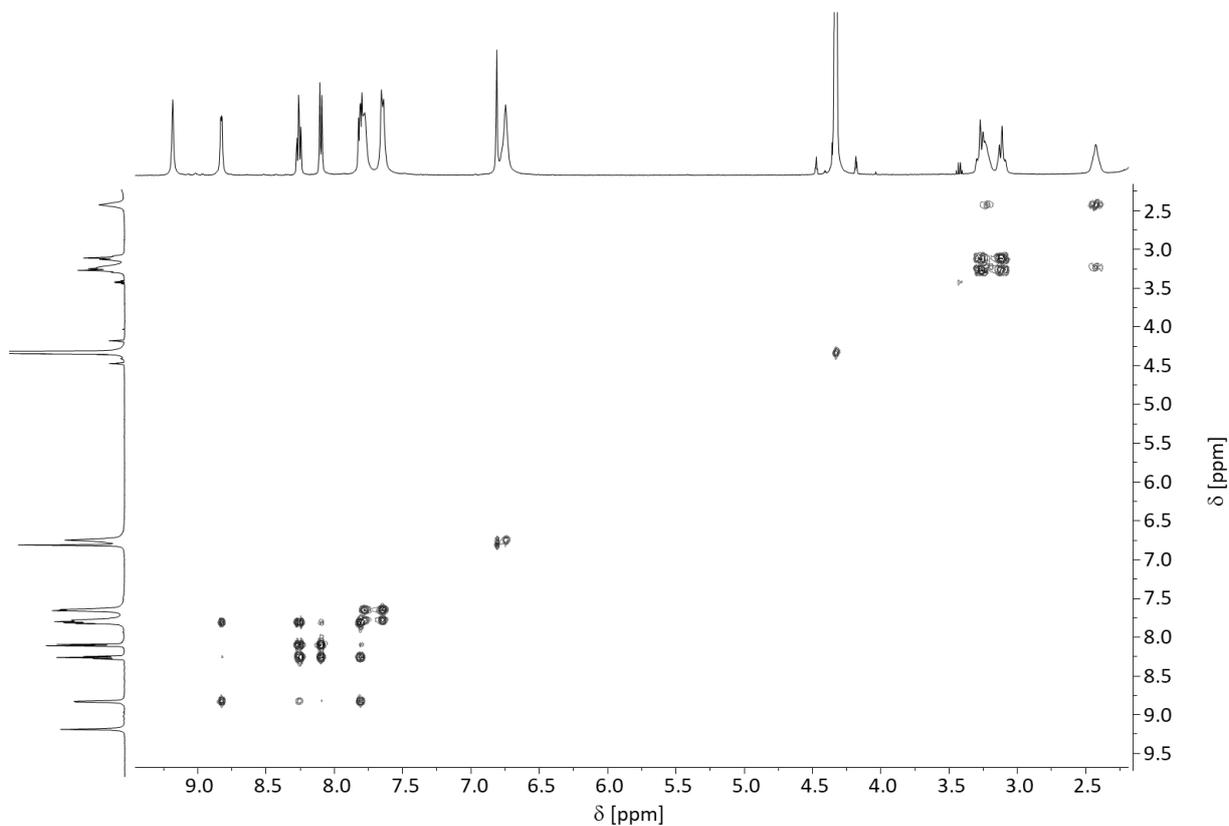
$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC NMR Spektrum (499.1 MHz, 125.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von  $[\text{Ag}_2\{(\text{R}_p)\text{-5}\}\{(\text{S}_p)\text{-5}\}](\text{OTf})_2$ .



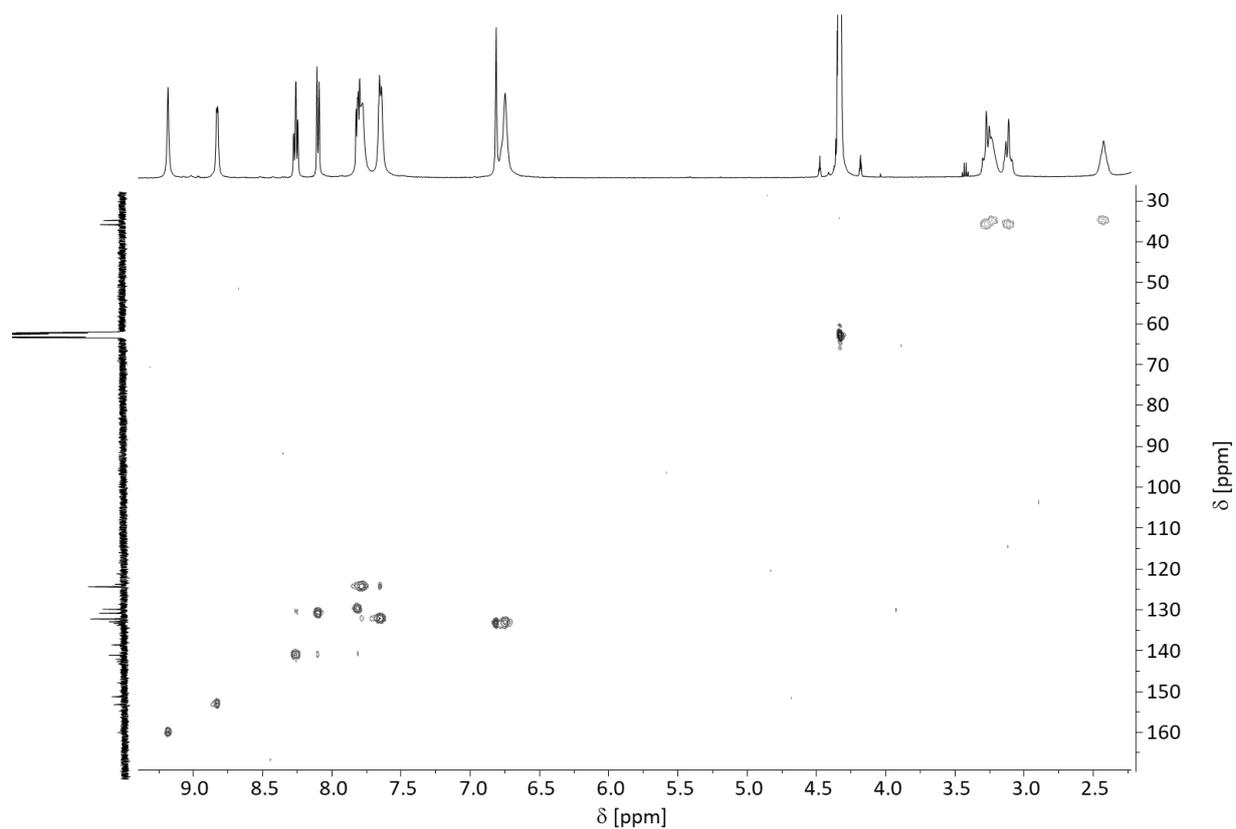
$^1\text{H}$  NMR Spektrum (499.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , 298 K) von  $[\text{Ag}_2\{(\text{Sp})\text{-5}\}_2](\text{OTf})_2$ .



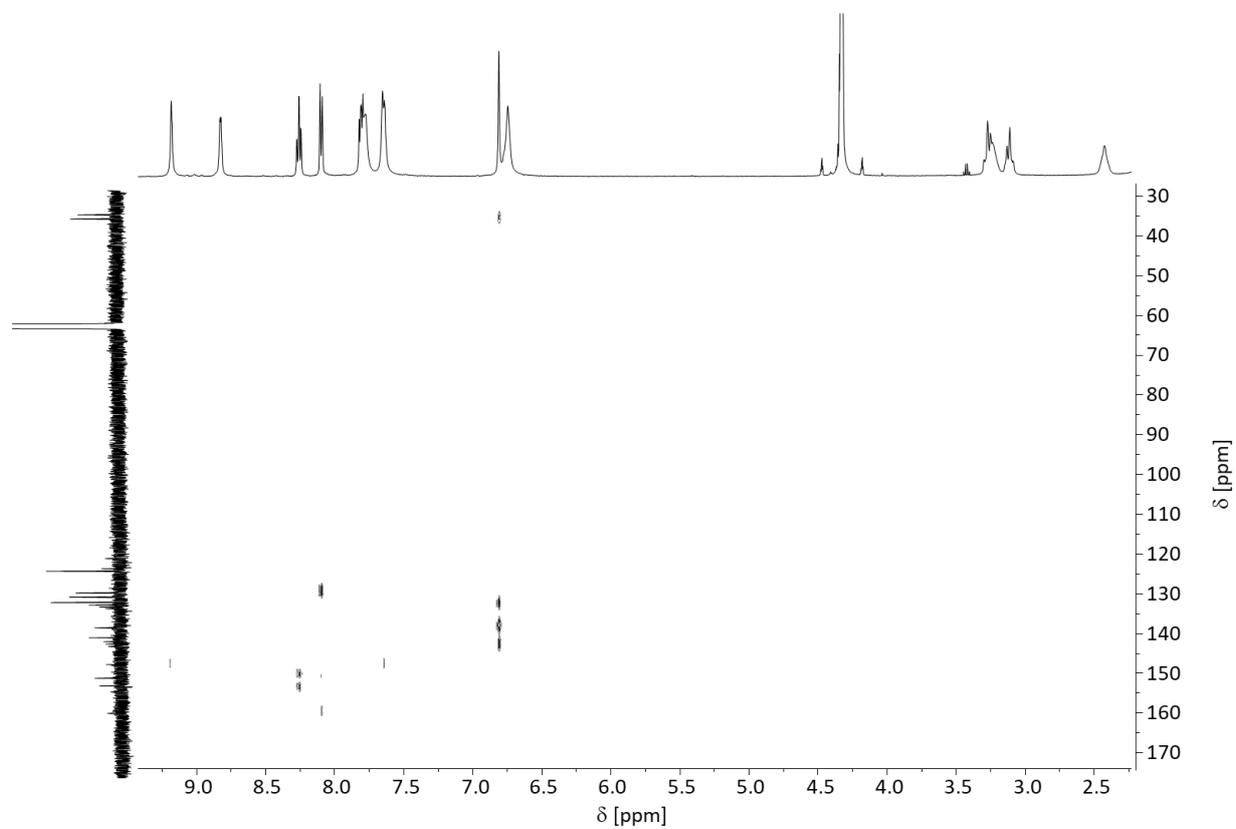
$^{13}\text{C}$  NMR Spektrum (125.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , 298 K) von  $[\text{Ag}_2\{(\text{Sp})\text{-5}\}_2](\text{OTf})_2$ .



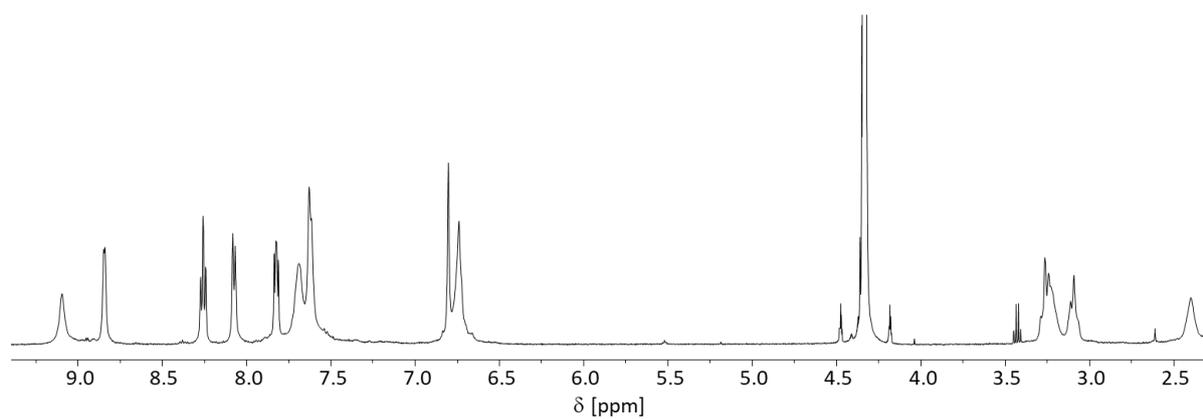
$^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY NMR Spektrum (499.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , 298 K) von  $[\text{Ag}_2\{(\text{Rp})\text{-5}\}_2](\text{OTf})_2$ .



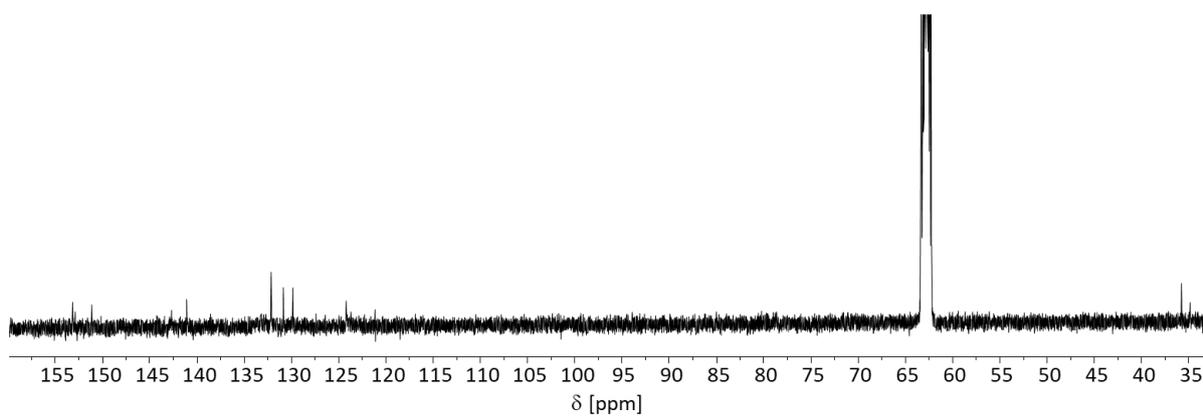
$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC NMR Spektrum (499.1 MHz, 125.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , 298 K) von  $[\text{Ag}_2\{(\text{Sp})\text{-5}\}_2](\text{OTf})_2$ .



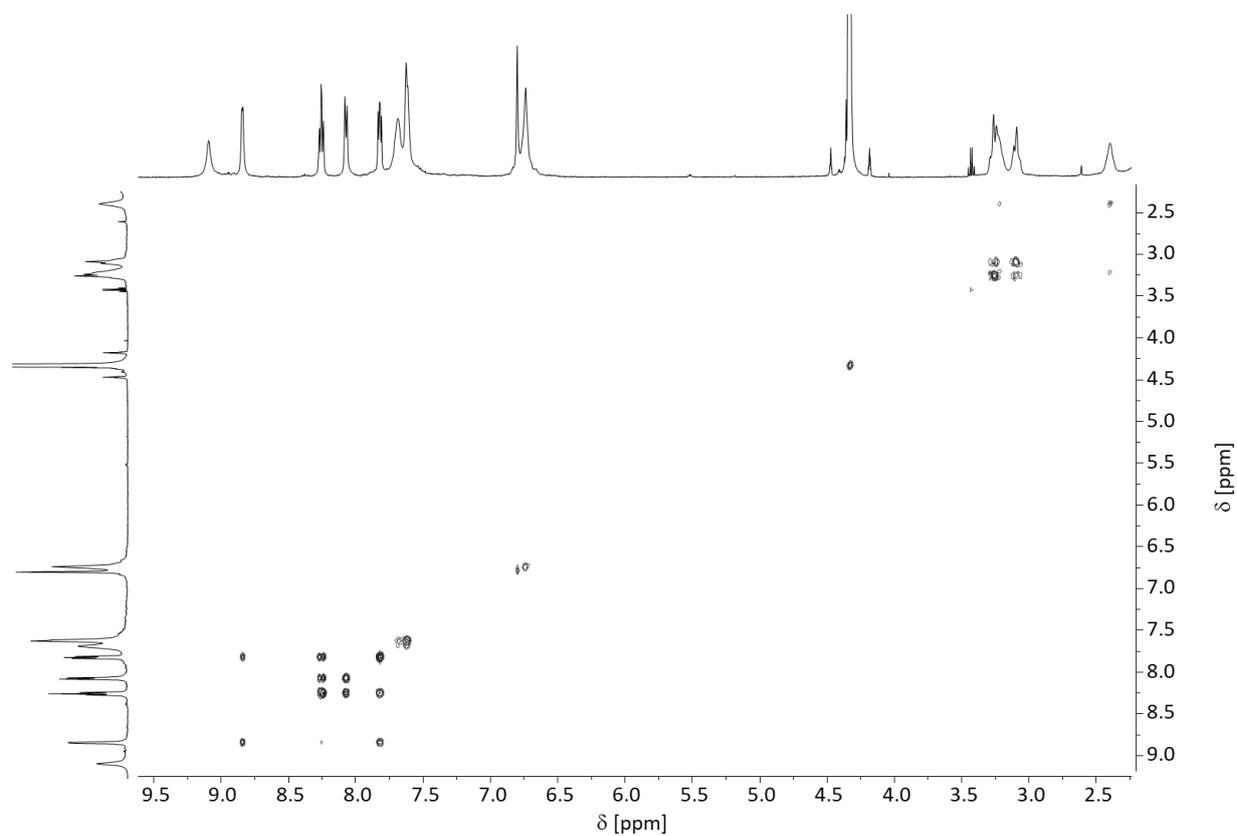
$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC NMR Spektrum (499.1 MHz, 125.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , 298 K) von  $[\text{Ag}_2\{(\text{Sp})\text{-5}\}_2](\text{OTf})_2$ .



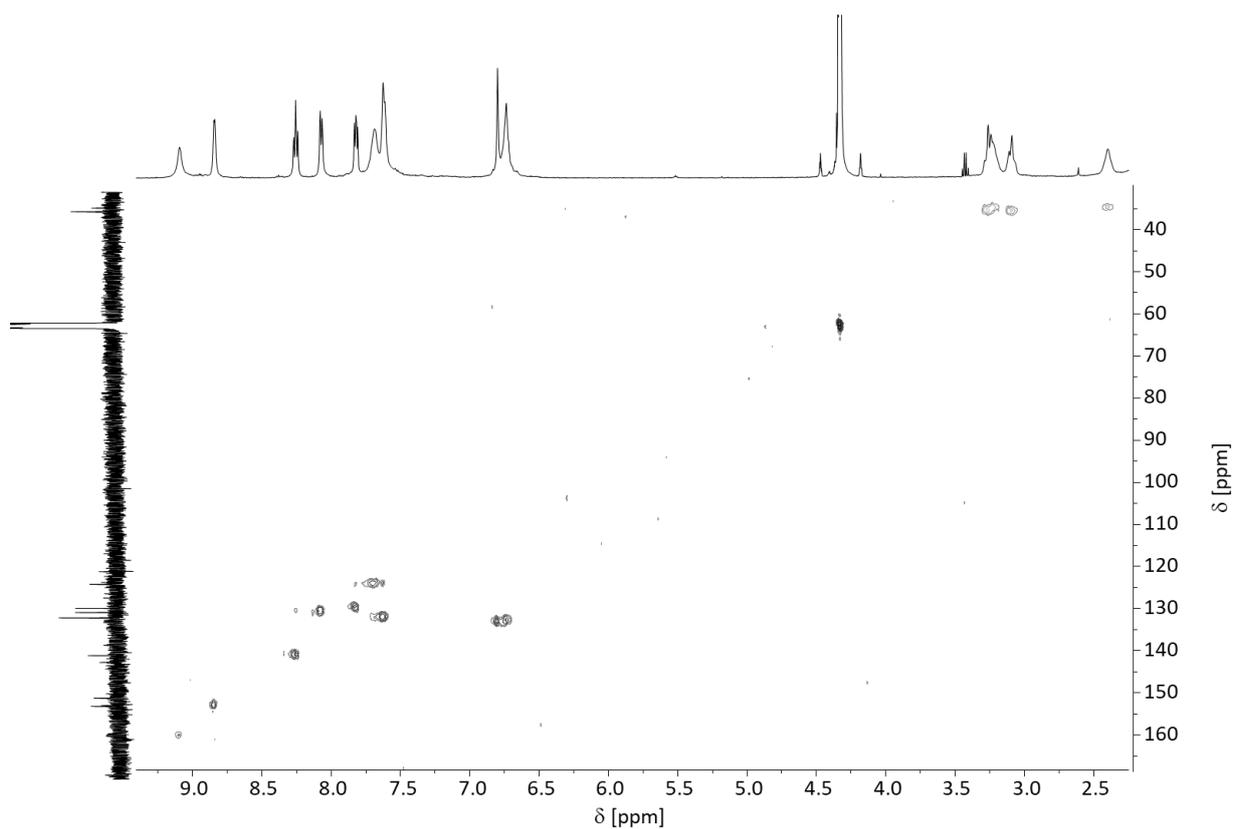
$^1\text{H}$  NMR Spektrum (499.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , 298 K) von  $[\text{Ag}_2\{(\text{R}_p)\text{-5}\}\{(\text{S}_p)\text{-5}\}](\text{OTf})_2$ .



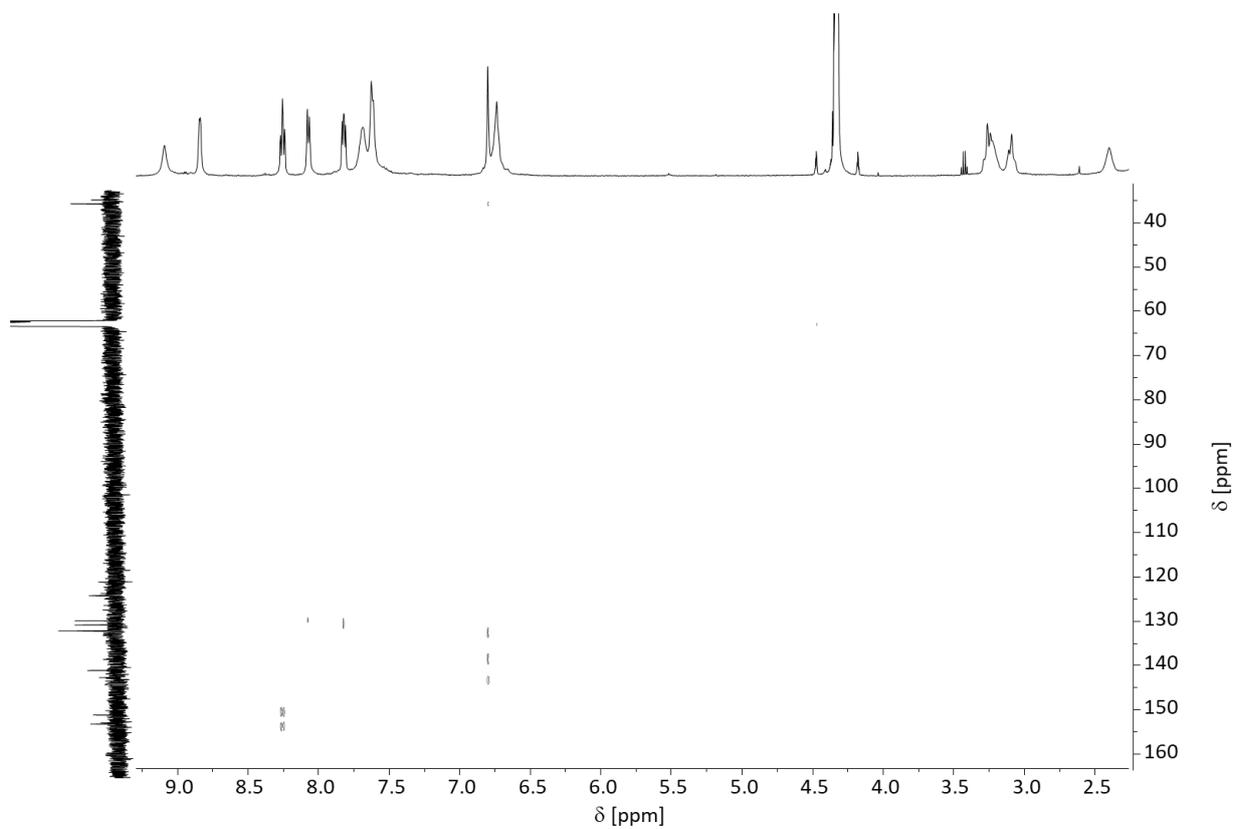
$^{13}\text{C}$  NMR Spektrum (125.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , 298 K) von  $[\text{Ag}_2\{(\text{R}_p)\text{-5}\}\{(\text{S}_p)\text{-5}\}](\text{OTf})_2$ .



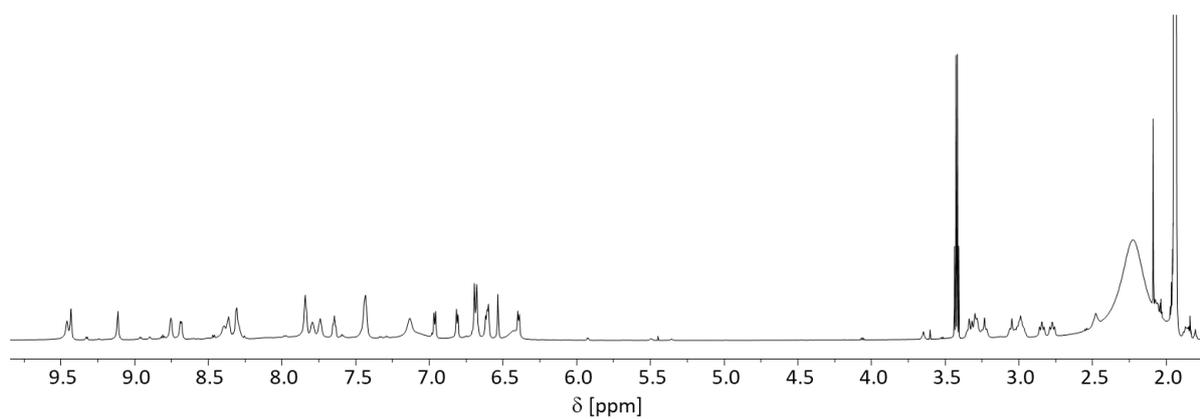
$^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY NMR Spektrum (499.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , 298 K) von  $[\text{Ag}_2\{(\text{R}_p)\text{-5}\}\{(\text{S}_p)\text{-5}\}](\text{OTf})_2$ .



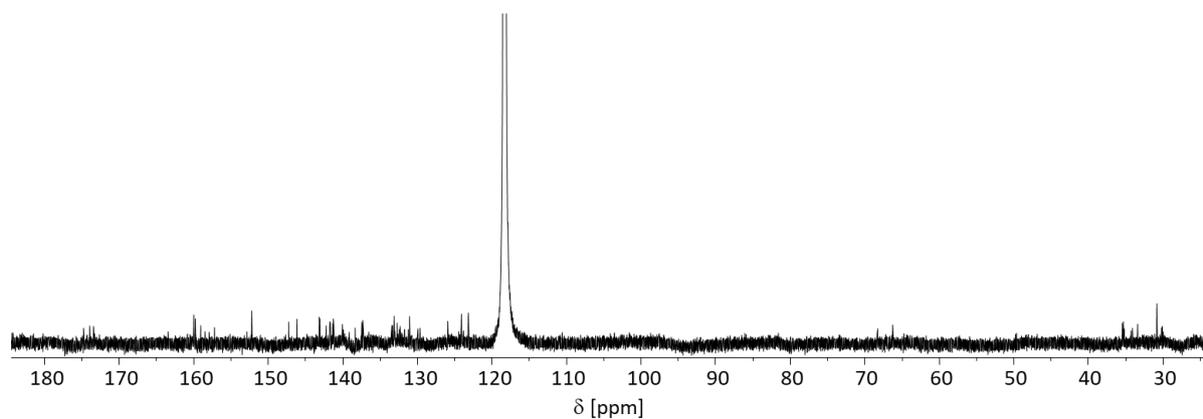
$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC NMR Spektrum (499.1 MHz, 125.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , 298 K) von  $[\text{Ag}_2\{(\text{R}_p)\text{-5}\}\{(\text{S}_p)\text{-5}\}](\text{OTf})_2$ .



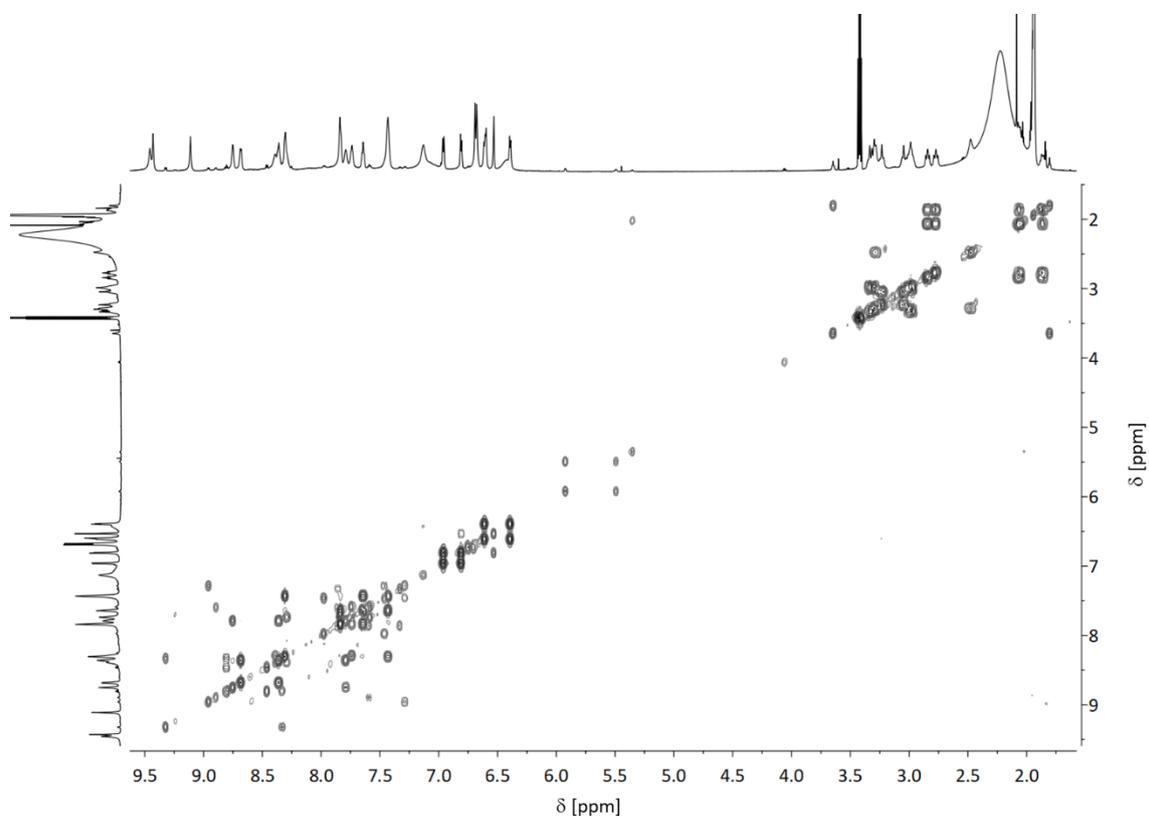
$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC NMR Spektrum (499.1 MHz, 125.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , 298 K) von  $[\text{Ag}_2\{(\text{R}_p)\text{-5}\}\{(\text{S}_p)\text{-5}\}](\text{OTf})_2$ .



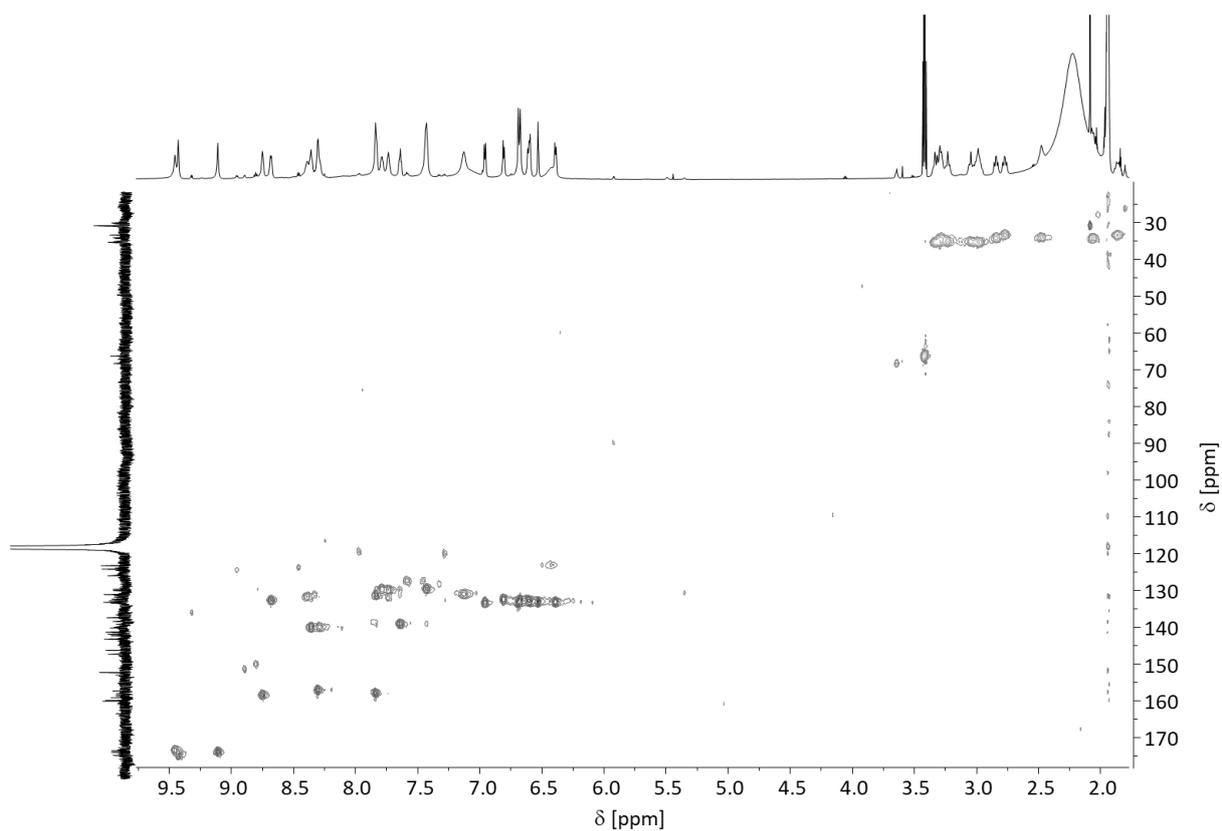
$^1\text{H}$  NMR Spektrum (700.4 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von  $(\Delta,\Delta,\Delta,\Delta)\text{-[Fe}_4\{(\text{R}_p)\text{-5}\}_6\text{](OTf)}_8$ .



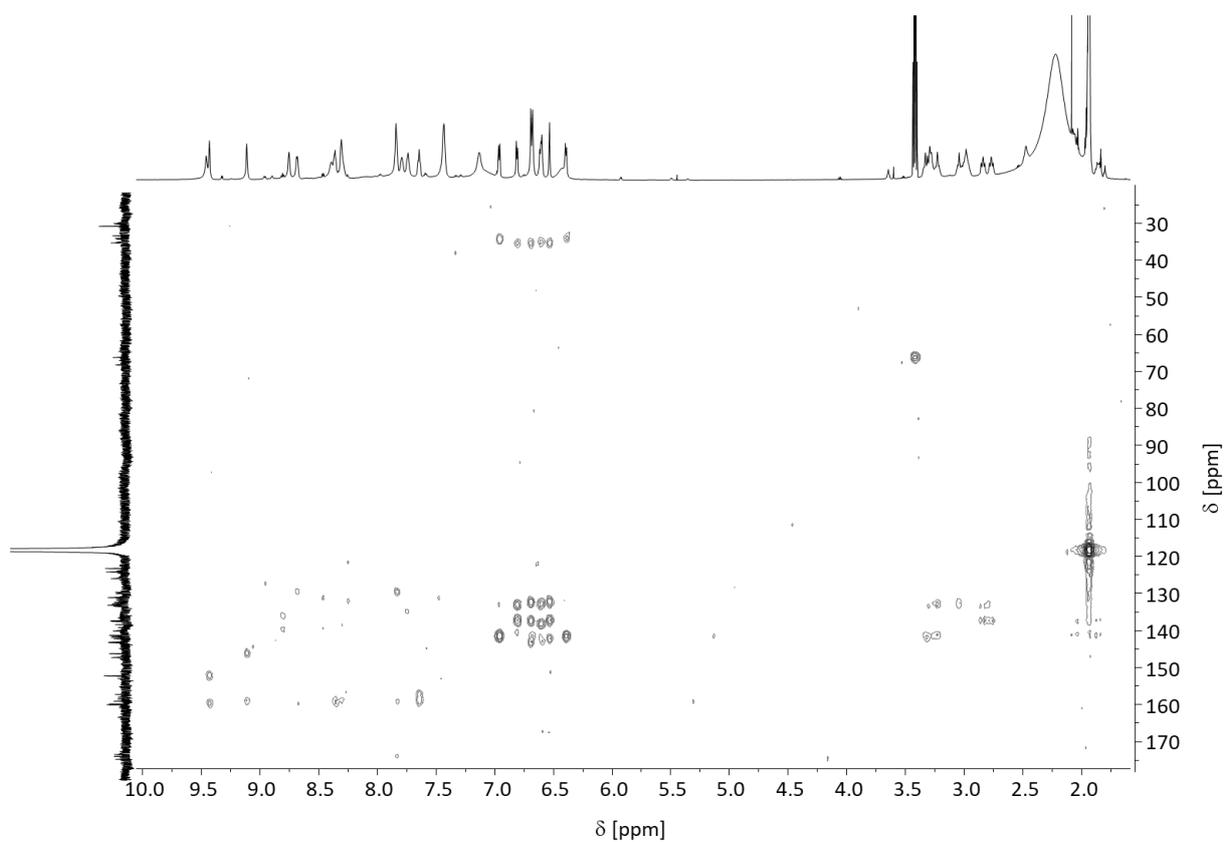
$^{13}\text{C}$  NMR Spektrum (176.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von  $(\Delta,\Delta,\Delta,\Delta)\text{-[Fe}_4\{(\text{R}_p)\text{-5}\}_6\text{](OTf)}_8$ .



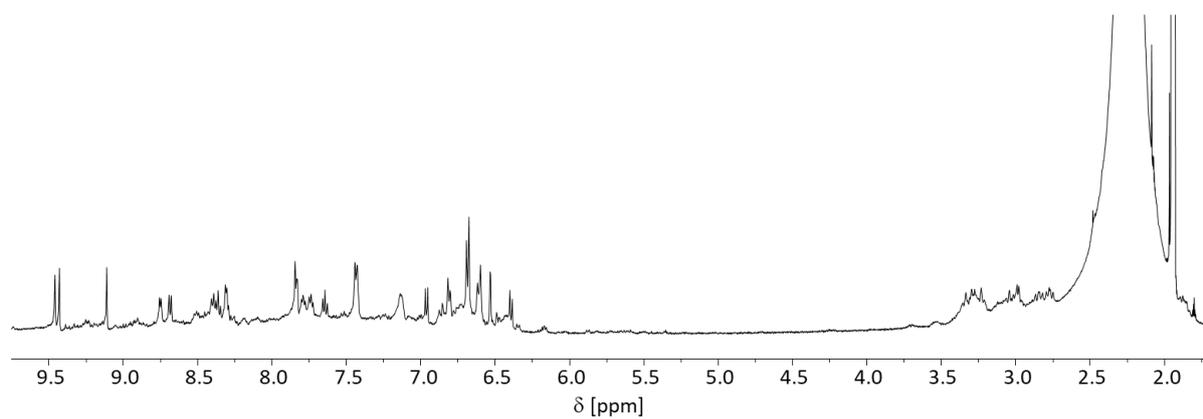
$^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY NMR Spektrum (700.4 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von  $(\Delta,\Delta,\Delta,\Delta)\text{-[Fe}_4\{(\text{R}_p)\text{-5}\}_6\text{](OTf)}_8$ .



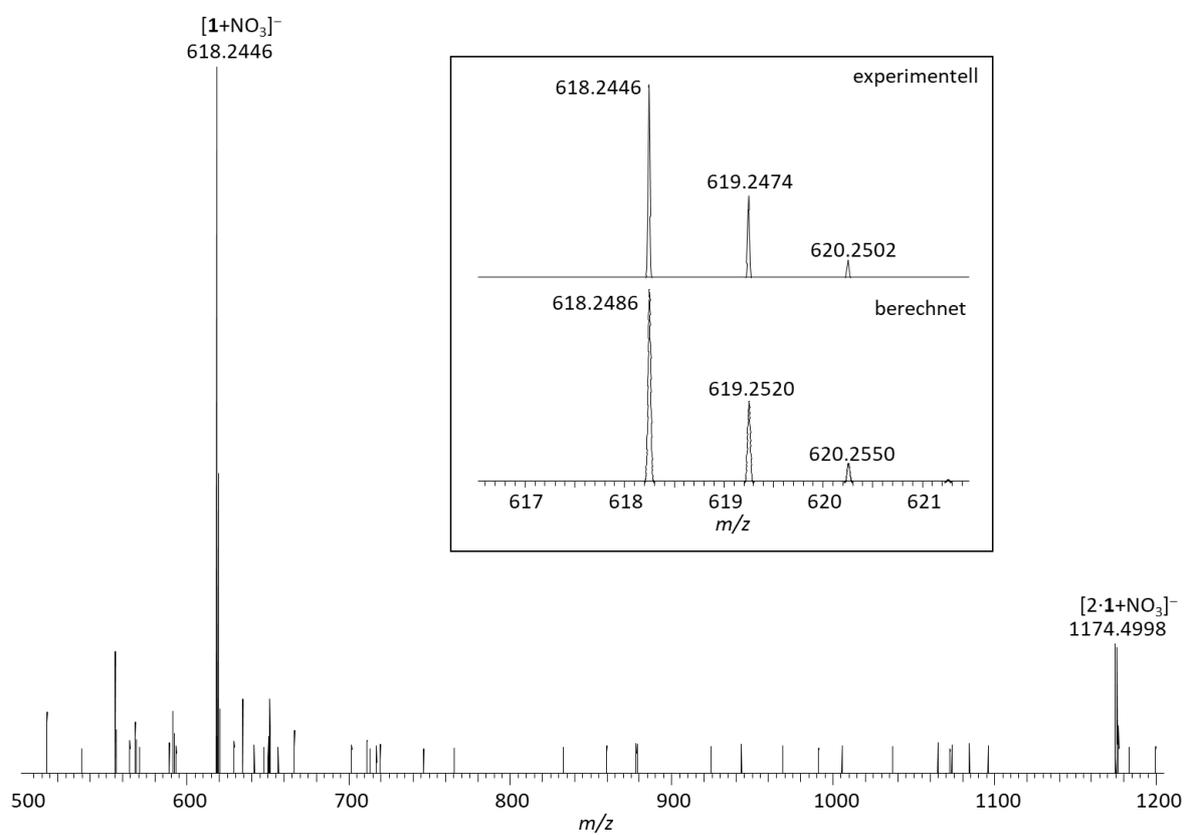
$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC NMR Spektrum (700.4 MHz, 176.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von  $(\Delta,\Delta,\Delta,\Delta)$ - $[\text{Fe}_4\{(\text{R}_p)\text{-5}\}_6](\text{OTf})_8$ .

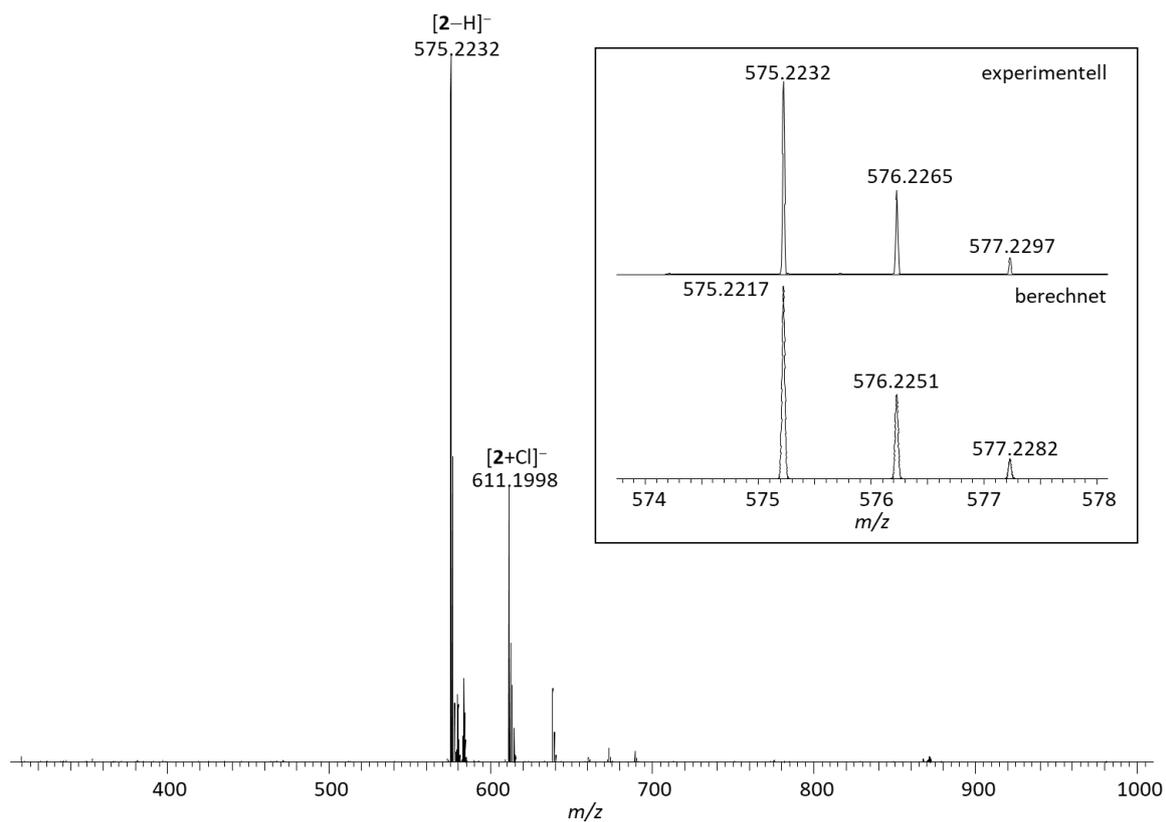
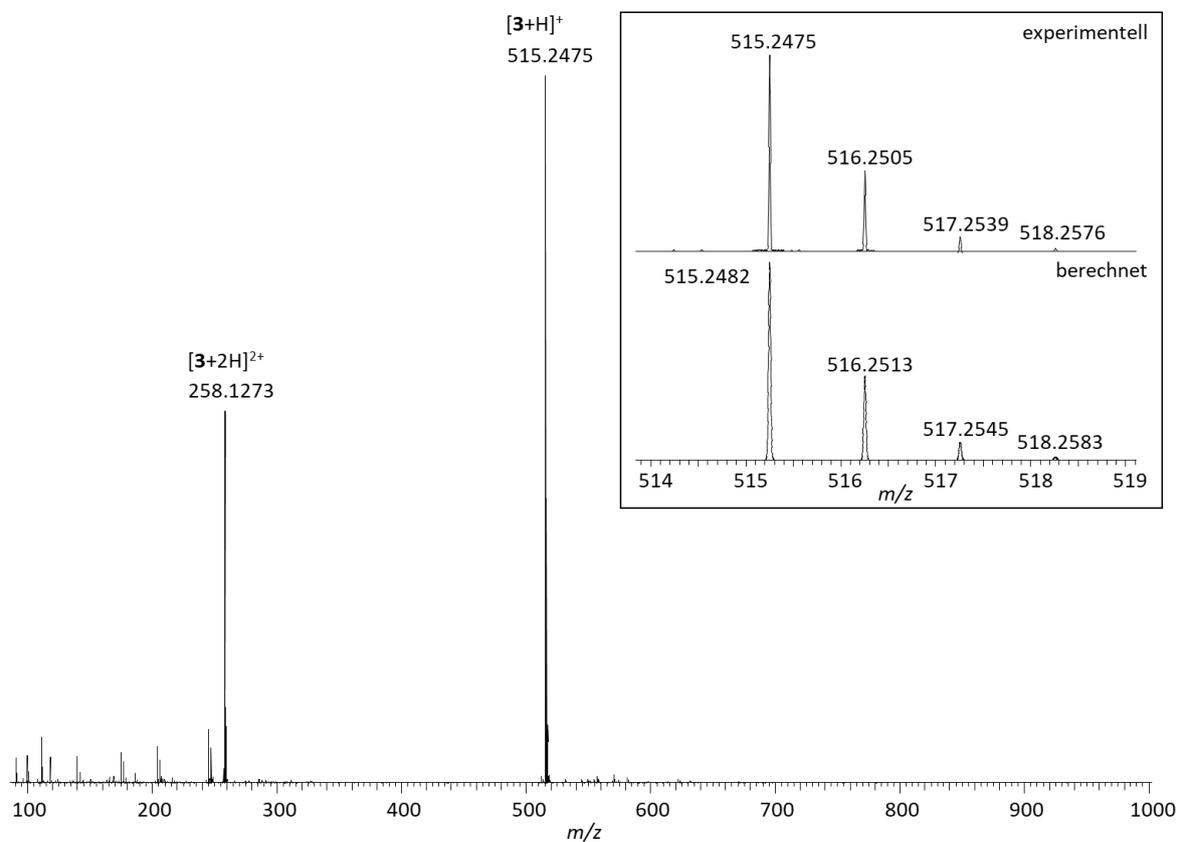


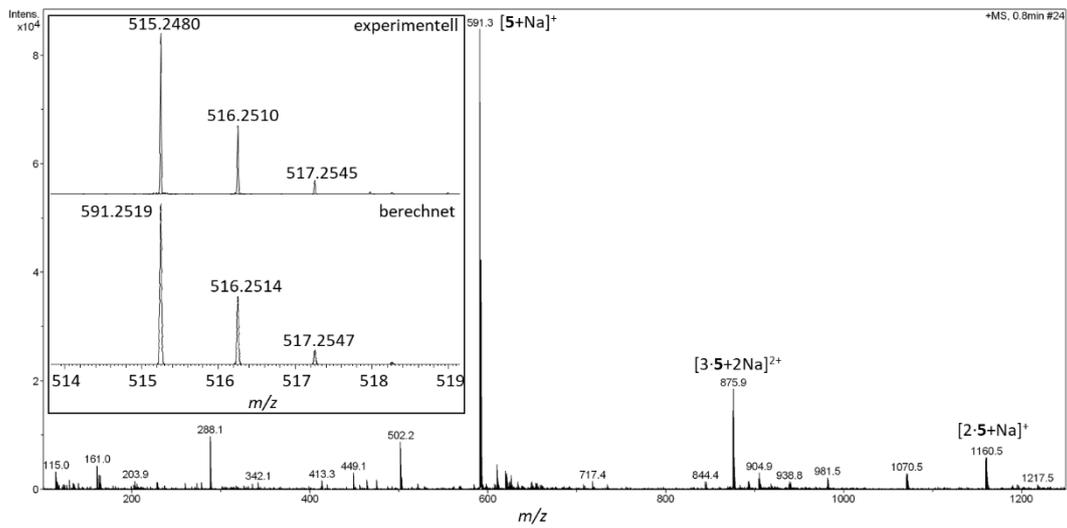
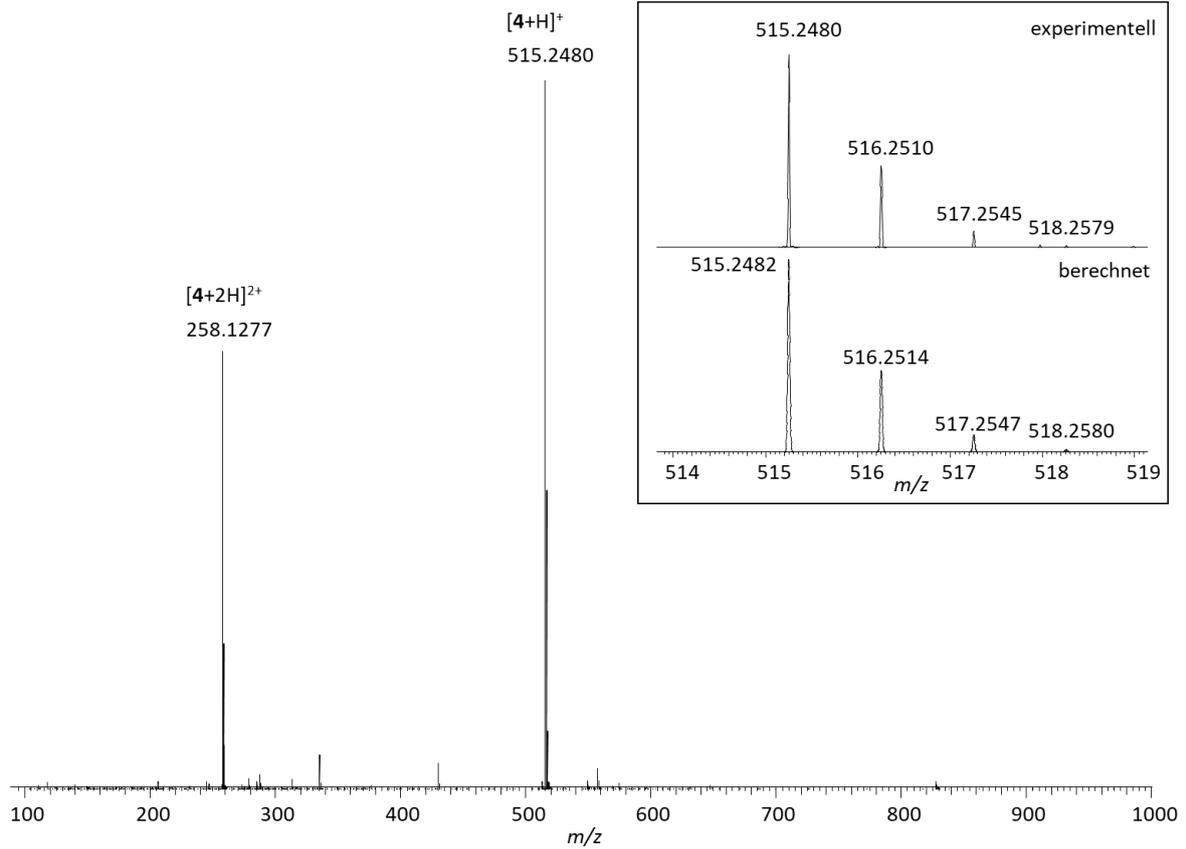
$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC NMR Spektrum (700.4 MHz, 176.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) von  $(\Delta,\Delta,\Delta,\Delta)$ - $[\text{Fe}_4\{(\text{R}_p)\text{-5}\}_6](\text{OTf})_8$ .

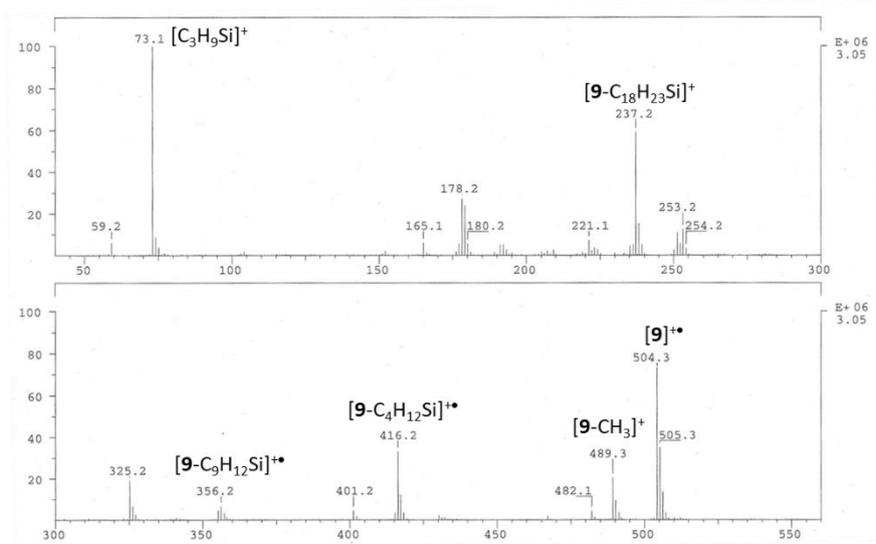
 $^1\text{H}$  NMR Spektrum (700.4 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K)  $[\text{Fe}_4\text{S}_6](\text{OTf})_8$  aus (*rac*)-**5**.

### 9.3.2 Massenspektren

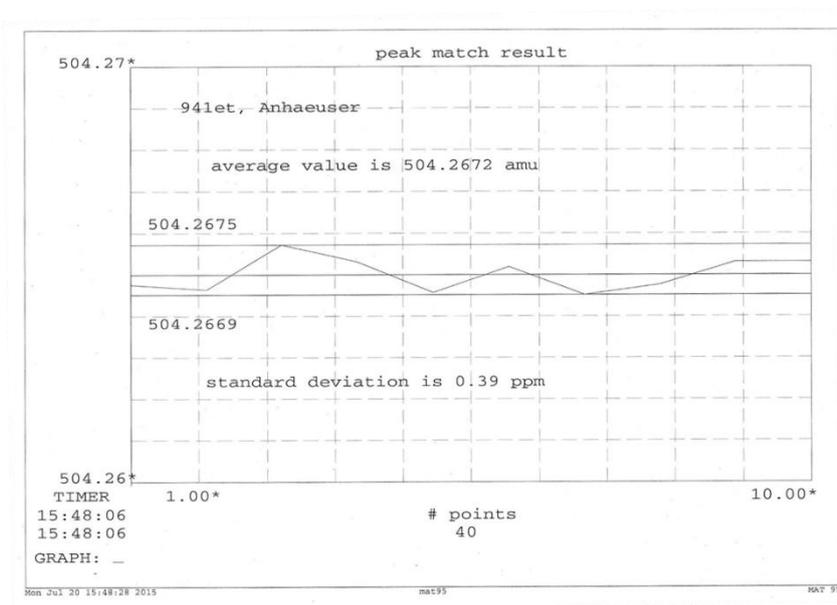
ESI(-)-Massenspektrum von **1**.

ESI(-)-Massenspektrum von **2**.ESI(+)-Massenspektrum von **3**.

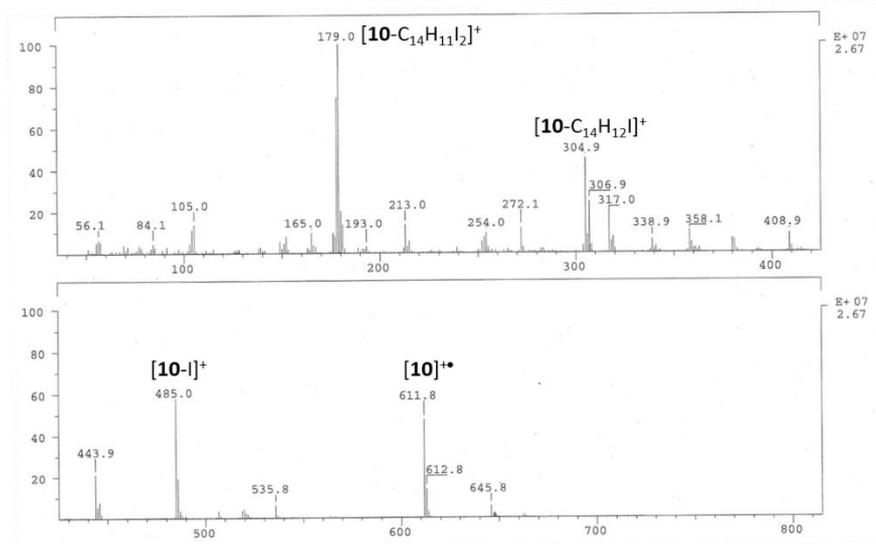




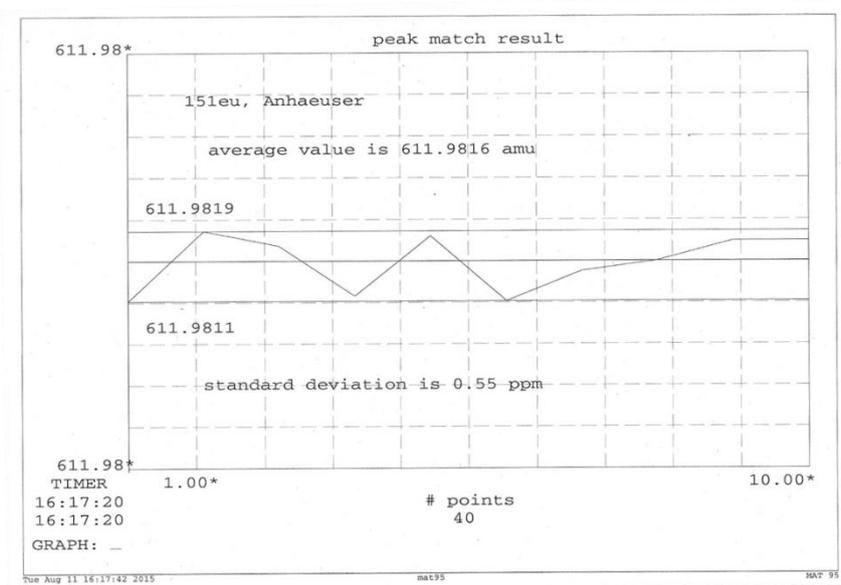
EI-Massenspektrum von 9.



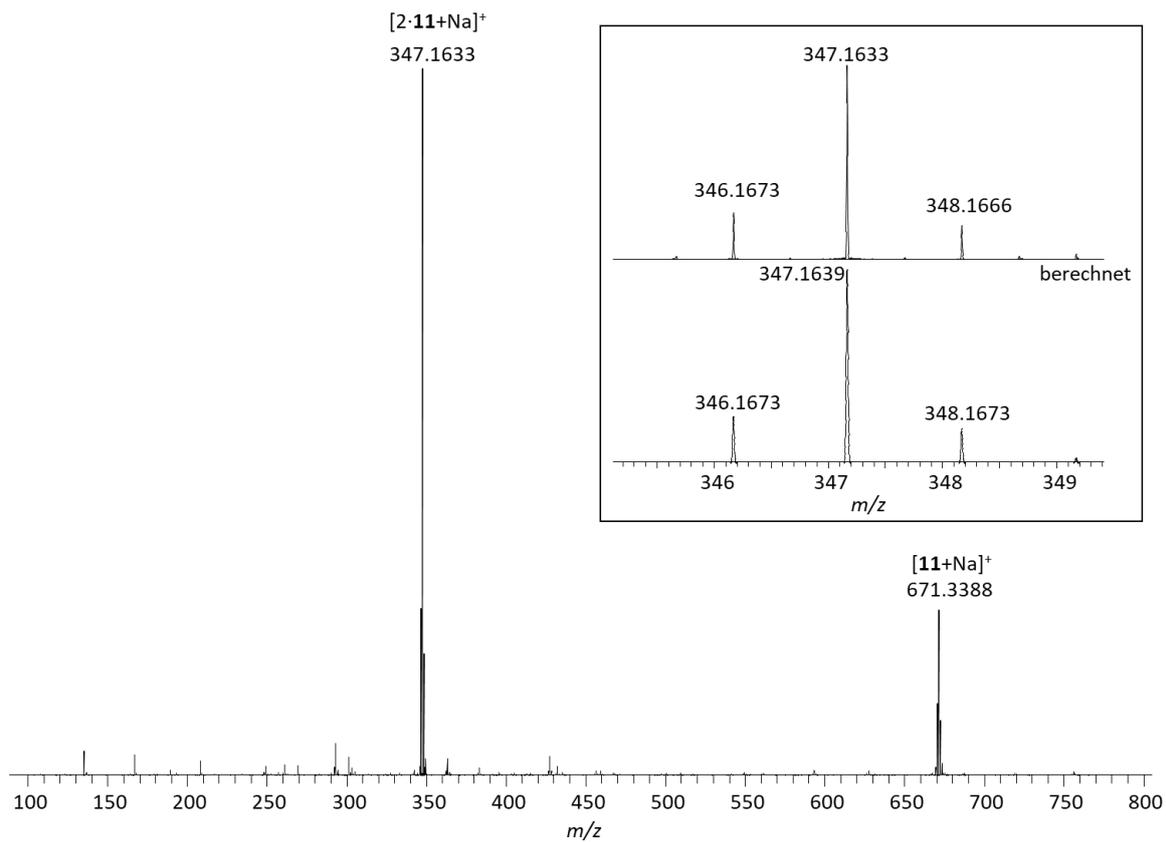
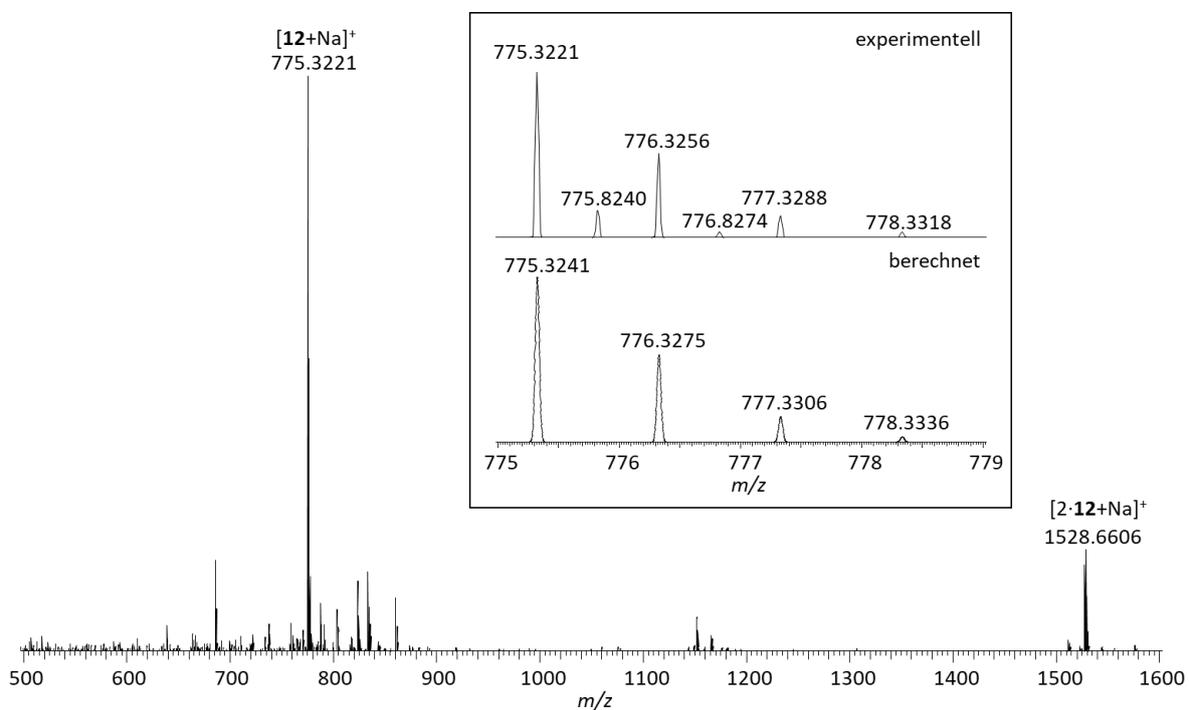
HR-MS (EI) von 9.

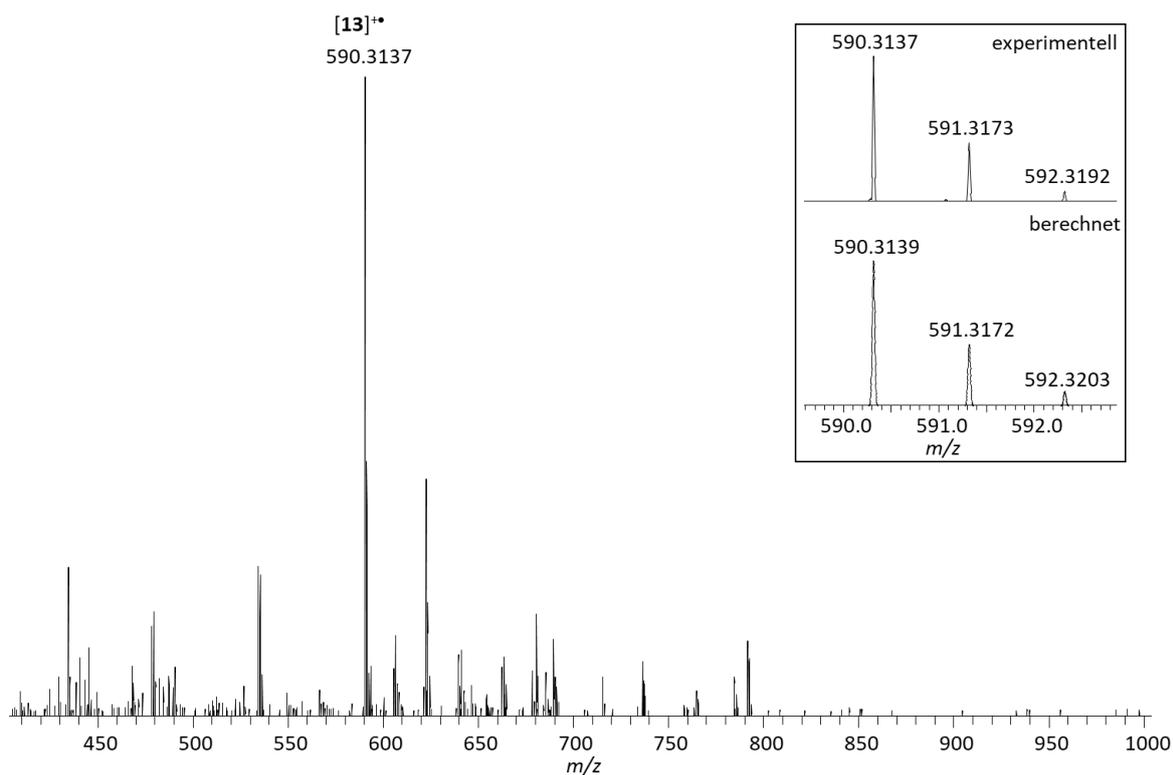


El-Massenspektrum von 10.

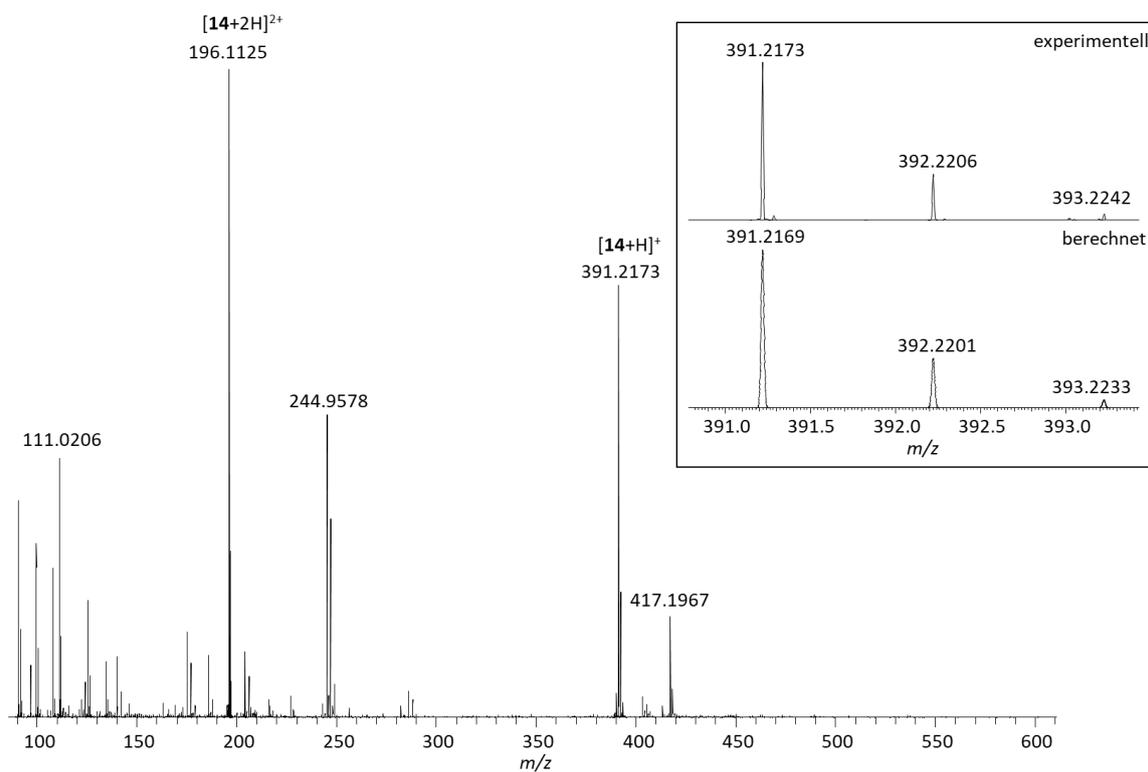


HR-MS (EI) von 10.

ESI(+)-Massenspektrum von **11**.ESI(+)-Massenspektrum von **12**.

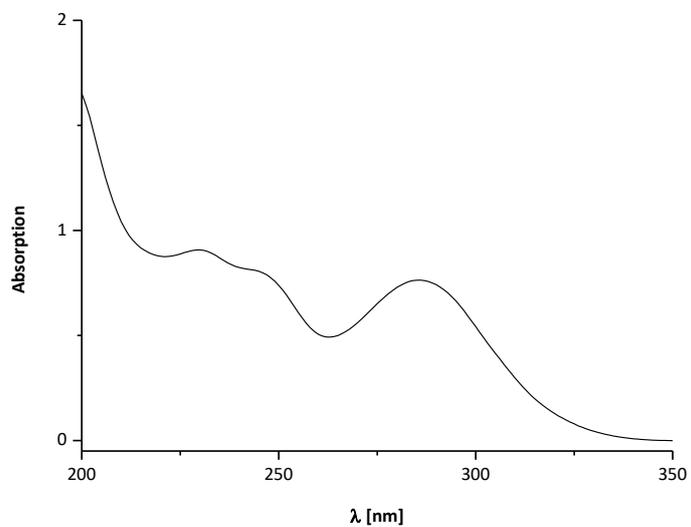
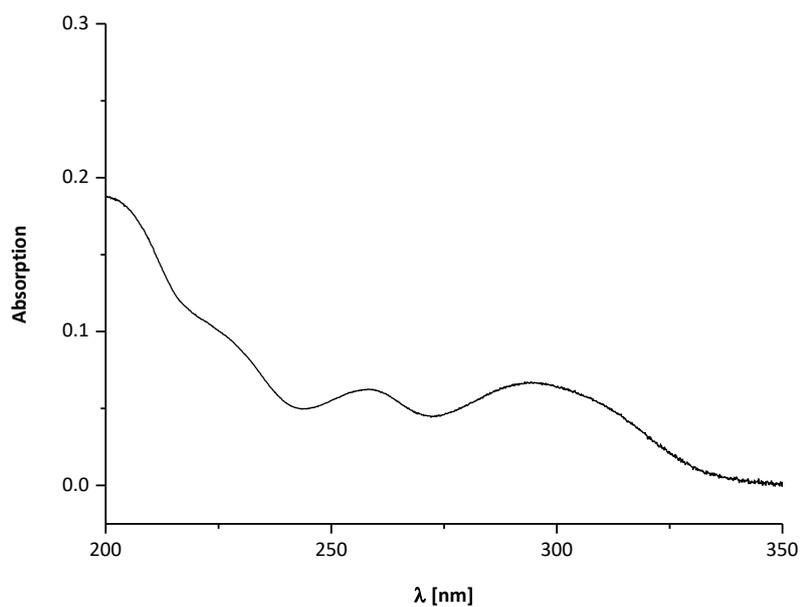


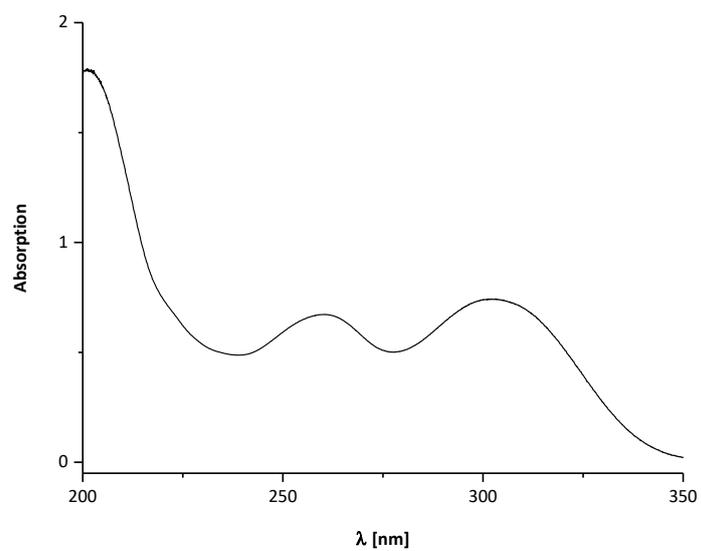
ESI(+)-Massenspektrum von **13**.



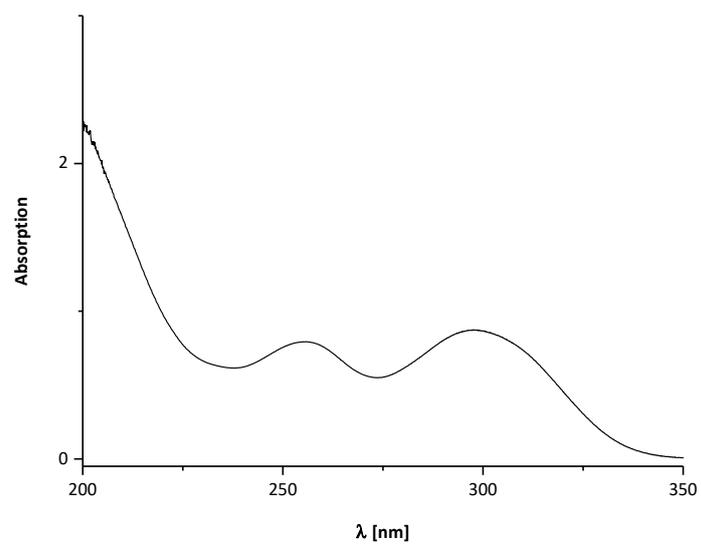
ESI(+)-Massenspektrum von **14**.

## 9.3.3 UV-Vis-Spektren

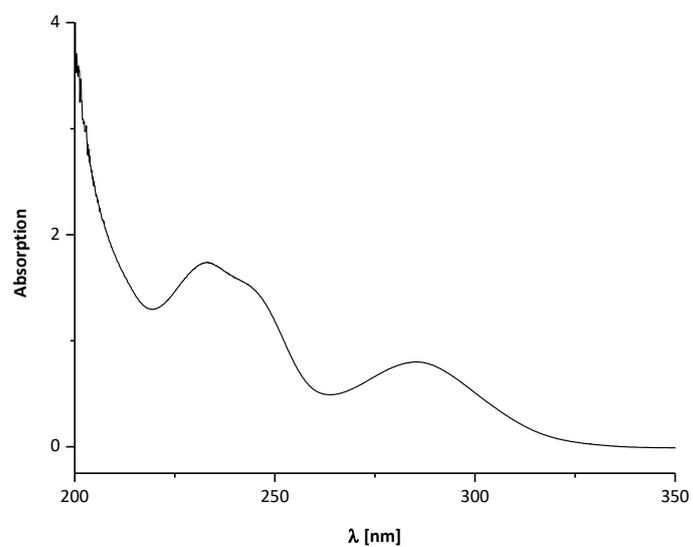
Nicht-normalisiertes UV-Vis-Spektrum von **1** ( $c = 10.0 \mu\text{M}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ )Nicht-normalisiertes UV-Vis-Spektrum von **2** ( $c = 1.73 \mu\text{M}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ):



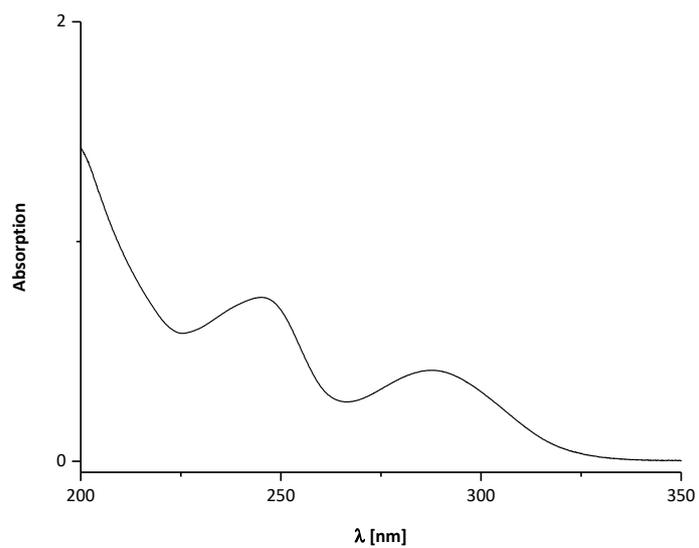
Nicht-normalisiertes UV-Vis-Spektrum von **3** ( $c = 19.4 \mu\text{M}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).



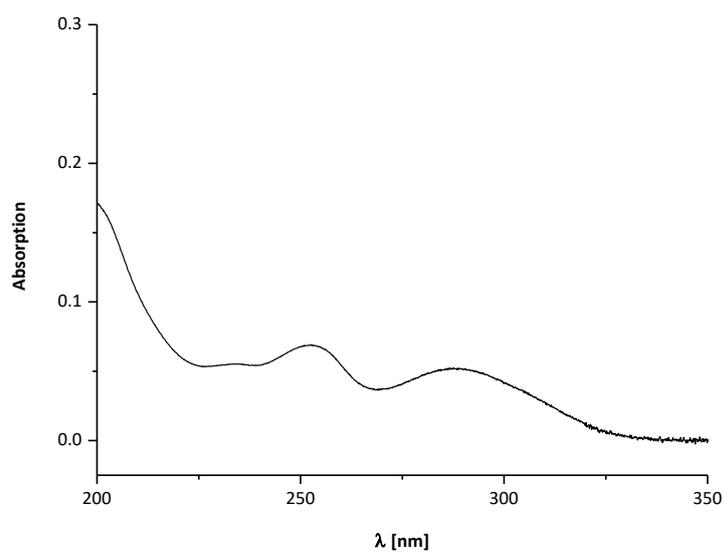
Nicht-normalisiertes UV-Vis-Spektrum von **4** ( $c = 19.4 \mu\text{M}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).



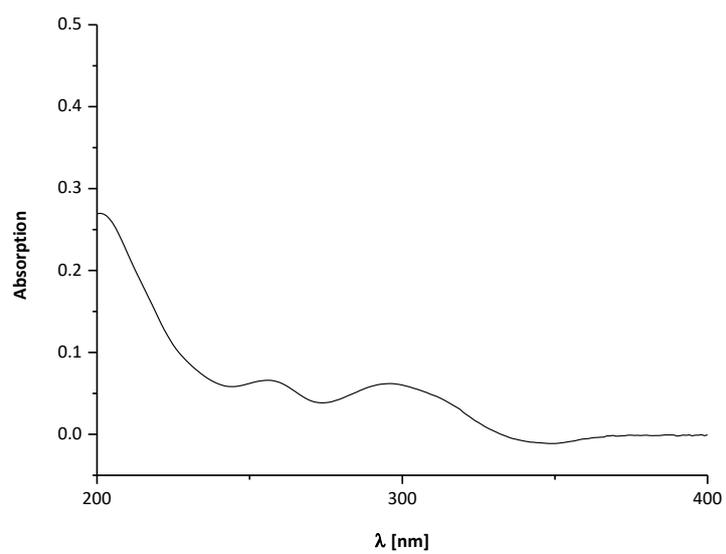
Nicht-normalisiertes UV-Vis-Spektrum von **9** ( $c = 1.98 \mu\text{M}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).



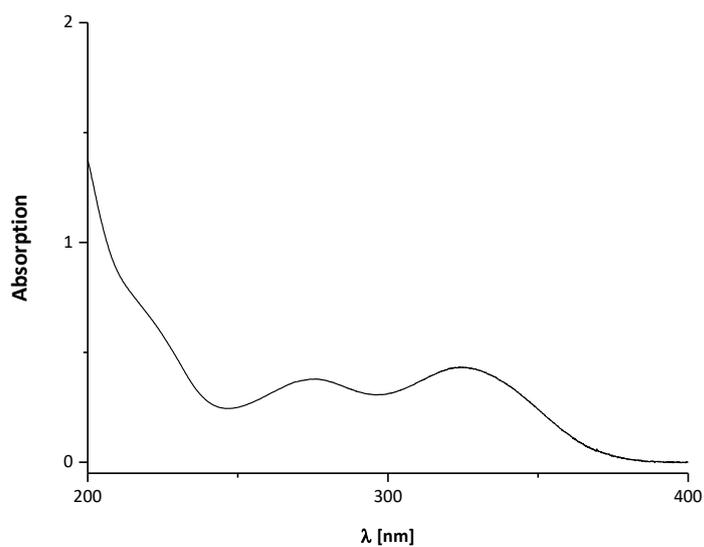
Nicht-normalisiertes UV-Vis-Spektrum von **10** ( $c = 16.3 \mu\text{M}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).



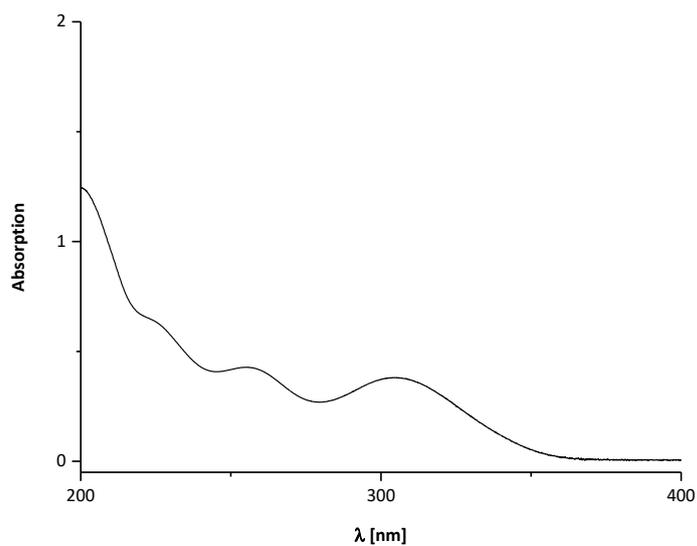
Nicht-normalisiertes UV-Vis-Spektrum von **13** ( $c = 1.69 \mu\text{M}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).



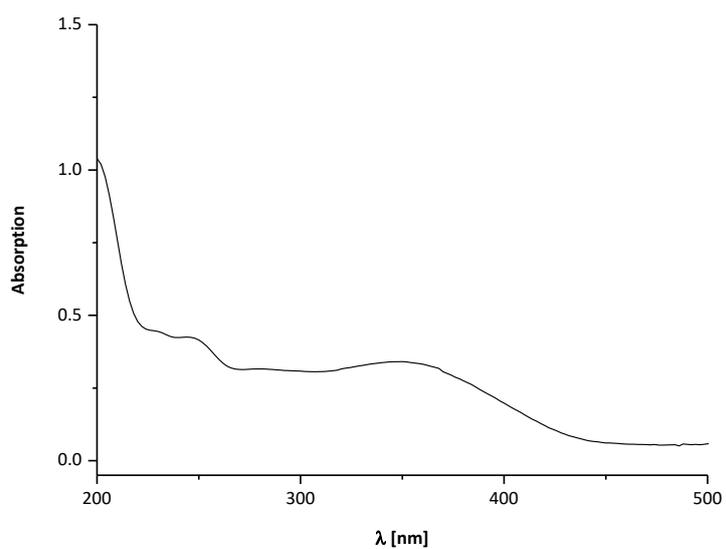
Nicht-normalisiertes UV-Vis-Spektrum von **14** ( $c = 25.6 \mu\text{M}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).



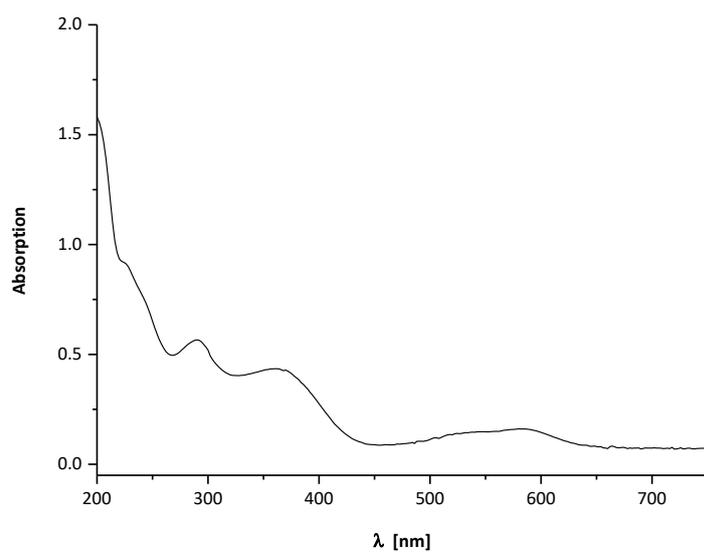
Nicht-normalisiertes UV-Vis-Spektrum von  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\text{Zr}_2](\text{OTf})_4$  ( $c = 3.32$  mM in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).



Nicht-normalisiertes UV-Vis-Spektrum von  $[\text{Pd}_2\mathbf{4}_4](\text{BF}_4)_4$  ( $c = 3.24$  mM in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).



Nicht-normalisiertes UV-Vis-Spektrum von  $[\text{Ag}_{22}](\text{OTf})_2$ . ( $c = 6.47 \text{ mM}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).



Nicht-normalisiertes UV-Vis-Spektrum von  $[\text{Fe}_{456}](\text{OTf})_8$  ( $c = 2.14 \text{ mM}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).