

**Synthese und Charakterisierung tetraederförmiger
metallo-supramolekularer Komplexe aus
chromophoren Liganden**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Eric Pertermann

geboren in Gießen

Bonn, 2025

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.

Gutachter/Betreuer: Prof. Dr. Arne Lützen

Gutachter: Prof. Dr. Sigurd Höger

Tag der Promotion: 11.12.2024

Erscheinungsjahr: 2025

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmitteln benutzt sowie Zitate kenntlich gemacht habe.

Außerdem versichere ich, dass ich diese Dissertation nur in diesem und keinem anderen Promotionsverfahren eingereicht habe.

Ich habe früher, außer mit den im Zulassungsversuch urkundlich vorgelegten akademischen Graden, keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Bonn, 2025

Eric Pertermann

Danksagung

Mein großer Dank gebührt Herrn Prof. Dr. Arne Lützen für das Ermöglichen meines Promotionsvorhabens und dieser Arbeit sowie den damit verbundenen Weg und die Zeit in seiner Arbeitsgruppe. Ich bedanke mich für die mir gebotenen wissenschaftlichen Möglichkeiten und die zur Verfügung gestellten Mittel für das Labor. Für die stetige Hilfestellung und Unterstützung sowie das Vertrauen bin ich sehr dankbar.

Herrn Prof. Dr. Sigurd Höger möchte ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und seiner Ratschläge im Rahmen des BIGS-Programms danken.

Ebenso möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Moritz Sokolowski und Herrn Prof. Dr. Gerd Bendas dafür bedanken, dass sie sich freundlicherweise bereit erklärt haben, als weitere Mitglieder der Prüfungskommission an meinem Promotionsvorhaben teilzunehmen.

Ich danke den Mitgliedern der NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Abteilung für das Messen unzähliger Proben sowie die Hilfsbereitschaft bei ungewöhnlichen Proben und Sondermessungen.

Ich danke auch meiner Mutter und meiner Großmutter Liska, die stets an mich geglaubt haben und die Zeit während meiner Promotion unterstützend mitverfolgt haben.

Ich möchte mich bei allen AK-Mitgliedern, ehemaligen AK-Mitgliedern und Bachelor- und Masterstudenten, die ich während meiner Zeit in der Arbeitsgruppe kennen lernen durfte, für die schöne Zeit bedanken. Deshalb geht mein Dank an Lucy, Chris, Kim, Tina, Matti, Käsi, Niklas, Sven, Jana, Daniel, Hardy, Gabriel, Jenny, Jürgen, Biene, Basti, Lukas, Anne, Hardik, Jan, Anh Tu, Moritz, Max, Marvin, Wing-Si, Clemens, Dirk, Lena, Alexis, Nadine, Fee, Ayla, Hannah, Tom, Laura, Marc, Fraz, Lea, Leon und Benni für den interessanten wissenschaftlichen Austausch, aber auch für die Feiern und AK-Unternehmungen sowie die vielen unterhaltsamen Gespräche abseits der Chemie. Hervorheben möchte ich dabei meinen Dank an meine Laborkollegen Käsi, Jürgen, Anne, Max und Marvin, die für eine super Arbeitsatmosphäre gesorgt haben und den Laboralltag unter anderem durch die gemeinsame Musikauswahl abwechslungsreich und amüsant gestaltet haben. Ganz besonders möchte ich mich zudem für die zahlreichen außeruniversitären Aktivitäten mit Basti, Lukas, Anne, Max, Marvin, Fee, Ayla und Tom bedanken, die zu einer belebenden und extrem spaßigen Freizeitgestaltung während meiner Promotionszeit beigetragen haben. Ein spezielles Dankeschön geht an Fee.

Mir bleiben viele schöne Erinnerungen, einige neue Freundschaften und ein prägender und unvergesslicher Abschnitt meines Lebens. Danke!

Inhaltsangabe

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Planung, Synthese und Charakterisierung von neuen tetraederförmigen metallosupramolekularen Käfigkomplexen, in welche insbesondere auf dem Chromophor Perylen aufbauende Liganden implementiert wurden, aber auch weitere auf Naphthalin und Pyromellitsäure basierende Liganden Anwendung fanden.

Hierzu wurden der *Symmetry-Interaction*-Ansatz und seine Weiterentwicklung der *Subcomponent Self-Assembly*-Ansatz als mächtige Werkzeuge zur Planung der gewünschten Strukturen verwendet. Die verschiedenen dafür benötigten Komponenten wurden als lineare Diaminprotoliganden entworfen, die dann mit Aldehydkomponenten gemäß des *Subcomponent Self-Assembly*-Ansatzes zu kantenverbrückenden Chelatliganden kondensieren und mit geeigneten Metallionen die gewünschten Komplexstrukturen in Form von M_4L_6 -Tetraedern bilden.

Dazu wurden die Diaminprotoliganden synthetisiert und ebenso wie ihre Vorläufermoleküle analytisch charakterisiert. Auf diese Weise konnte eine ganze Reihe an verschiedenen Liganden erhalten werden. Dazu zählten ein aus Pyromellitsäure abgeleiteter Bisimidligand, ein Naphthalinbisimidligand sowie ein rückgratssubstituierter Naphthalinbisimidligand und zwölf verschiedene Perylenbisimidliganden mit unterschiedlichen Substitutionen.

Die Naphthalin- und zahlreichen Perylenderivate, die während der präparativen Arbeiten auf dem Weg zu den Zielverbindungen erhalten wurden, zeigten facettenreiche optische Eigenschaften. Durch die verschiedenen Substitutionen wurde eine breite Palette an Molekülen mit unterschiedlichen visuell beobachtbaren Farbphänomenen erhalten. Dementsprechend wurden spektroskopische Vergleiche der optischen Eigenschaften der erhaltenen Chromophore vorgenommen.

Aus den Liganden resultierend konnten diverse tetraederförmige Komplexe durch die systematische Variation verschiedener Bausteine erhalten und charakterisiert werden. Der Aufbau der Komplexe gelang dabei über den dynamischen Einsatz verschiedener Aldehyde in Kombination mit den synthetisierten Diaminprotoliganden sowie Eisen(II)- und Zink(II)salzen.

Zusätzlich zu den in vielen Größen und unterschiedlichen Varianten erhaltenen diamagnetischen Eisen(II)-Komplexen zeigten einige der erhaltenen Eisen(II)-Komplexe ein spannendes paramagnetisches Verhalten, während die erhaltenen Zink(II)-Komplexe diamagnetisch vorlagen.

Es gelang außerdem mittels eines Spin-Übergangsprozesses durch gezieltes Einstellen der Temperatur schaltbare Eisen(II)-Komplexe zu erhalten und deren temperaturabhängiges Spin-Übergangsverhalten nahe Raumtemperatur mit verschiedenen NMR-Methoden zu analysieren und dieses Verhalten in Abhängigkeit der Temperatur zu beschreiben.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND HINTERGRÜNDE.....	1
2	MOTIVATION UND AUFGABENSTELLUNG	22
3	ERGEBNISSE: PLANUNG, SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG.....	24
3.1	Allgemeine Überlegungen	24
3.2	Komplexierungen mit <i>bay</i> -verbrückten Perylenliganden	35
3.2.1	Ausgangsbausteine	35
3.2.2	<i>bay</i> -verbrückte Perylenliganden	42
3.2.3	Pyridinliganden	50
3.3	Komplexierungen mit kleineren imidverbrückten Liganden	57
3.3.1	Bisimidliganden auf Basis der Pyromellitsäure.....	57
3.3.2	Naphthalinbisimidliganden	63
3.3.3	Substituierte Naphthalinbisimidliganden	80
3.3.4	Naphthalinbisimidliganden für helikale M_2L_3 -Komplexe.....	85
3.4	Komplexierungen mit Perylenbisimidliganden	87
3.4.1	Unsubstituierte Perylenbisimidliganden.....	87
3.4.2	Substituierte Perylenbisimidliganden.....	89
3.4.3	In <i>bay</i> -Position zweifach stickstoffsubstituierte Perylenbisimidliganden	91
3.4.4	In <i>bay</i> -Position zweifach sauerstoffsubstituierte Perylenbisimidliganden	97
3.4.5	In <i>bay</i> -Position zweifach schwefelsubstituierte Perylenbisimidliganden	107
3.4.6	In <i>bay</i> -Position vierfach sauerstoffsubstituierte Perylenbisimidliganden	111
3.4.7	In <i>bay</i> -Position dreifach sauerstoffsubstituierte Perylenbisimidliganden	121
3.4.8	Weitere in <i>bay</i> -Position vierfach sauerstoffsubstituierte Perylenbisimidliganden ..	124
3.5	Optische Eigenschaften.....	126
3.5.1	Vergleich der Absorption.....	126
3.5.2	Vergleich der Emission.....	141
4	RESÜMEE UND AUSBLICK.....	150
5	EXPERIMENTELLER TEIL	158
5.1	Allgemeine Angaben und Arbeitstechniken	158
5.2	Synthese der Protoliganden.....	161
5.3	Synthese der metallosupramolekularen Komplexe.....	248
6	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	305
7	LITERATURVERZEICHNIS.....	308
8	ANHANG	313

1 Einleitung und Hintergründe

Das Verständnis der Welt ist seit Ewigkeiten ein Gedanke, der vielen Menschen innewohnt und ein Grundstein menschlicher Neugier. Der Mensch ist dabei selbst ein Produkt der Natur und kann dadurch Inspiration finden, diese zu erforschen. Für die zahlreichen Beobachtungen, die Menschen durch Eindrücke der sie umgebenden Welt machen, wurden seit langer Zeit Erklärungsversuche gesucht, welche bis hin zur modernen Wissenschaft reichen. Aus dieser Forschung resultierend hat die Menschheit im Laufe der Jahre viele Erkenntnisse gewonnen und daraus Konzepte zum Verständnis der Welt entwickelt. Neue Konzepte zu entwickeln oder im Rahmen dieser Konzepte ein immer besseres Verständnis der Welt um sich herum zu erlangen, bildet den Kern der Wissenschaft. Ein essentieller Teil davon ist es, Materie und mögliche Konstrukte, die aus dieser zugänglich sind, zu erforschen und zu untersuchen. Vor allem durch die Entwicklungen des letzten Jahrhunderts, aber selbstverständlich auch aufbauend auf den vielen Erkenntnissen vergangener Generationen ist die Menschheit immer mehr in der Lage, die Bausteine der Natur zu manipulieren und ihre Prozesse zu leiten. Im Kern dieser Forschung und Manipulation von materiellen Konstrukten liegt die Chemie. Dank ihrer Konzepte und Methoden konnten viele neue Materialien und Stoffe entwickelt werden, die unsere heutige Welt prägen. Die Chemie zeigt somit die Möglichkeiten des menschlichen Schöpfungsvermögens.^[1] Durch das gezielte Entwickeln von neuen Systemen kann der Prozess der Lösungsfindung, welcher sich in der Natur durch statistische Prozesse herauskristallisiert, beschleunigt werden. Die vielen Materialien, die unsere moderne Alltagswelt bilden, sind ein allgegenwärtiger Teil davon. Dadurch formt und prägt der Mensch die Welt um sich herum, sodass dies sogar mit dem Anthropozän als eigene Epoche der Erdgeschichte definiert werden kann.^[2,3] Die Chemie ist daher essenziell für unser heutiges Leben und wird auch in Zukunft getrieben durch die Forschung von elementarer Bedeutung sein.

Ein faszinierendes Teilgebiet der Chemie stellt die Supramolekulare Chemie dar. Diese beschäftigt sich nach *Lehn* mit der Chemie jenseits des Moleküls und damit der Organisation oder Ordnung von Molekülen.^[4] Aus dieser Organisation können Konstrukte mit völlig neuen Eigenschaften hervorgehen, die eine breite Vielfalt von Anwendungen eröffnet.^[5-7] Die Organisationsprozesse werden dabei durch nichtkovalente Wechselwirkungen vermittelt. Dazu gehört eine ganze Reihe von Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen, Van-der-Waals-Wechselwirkungen, Ion-Ion-/Ion-Dipol-/Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, CH- π -/ π - π -Wechselwirkungen oder Halogenbrückenbindungen.^[8,9] Diese Wechselwirkungen können dabei intermolekular aber zum Teil auch intramolekular erfolgen und zur Entstehung einer Überstruktur beitragen, welche zu Aggregaten basierend auf molekularer Komplementarität führt.^[10] Durch das geschickte Einsetzen

und Ausnutzen dieser Wechselwirkungen können die Organisationsprozesse geleitet werden, um damit gezielt zu bestimmten Konstrukten zu gelangen. Dies ist in starker Anlehnung an die Natur, in welcher viele solcher Systeme fundamentale Rollen spielen.^[11,12] Diese „Überanordnung“ von Molekülen bildet sogar die Grundlage für das Leben generell. Alle Lebewesen nutzen diese Fähigkeit von Molekülen, sich für verschiedenste Funktionen zusammenzulagern und zu organisieren zum Aufbau und der Erhaltung ihrer selbst. Prominente Beispiele hierfür sind das Ausbilden der Doppelhelix-Struktur von DNS-Strängen (Abbildung 1 oben), in welchen die Baupläne des Lebens codiert werden oder die Anordnung von Phospholipiden zu den Zellmembranen (Abbildung 1 unten), welche als essenzielle Barriere für einen gezielt ablaufenden Stoffaustausch mit der Umgebung dienen.^[13–15] In der DNS-Doppelhelix wirken dabei unter anderem die erwähnten Wasserstoffbrückenbindungen und π - π -Wechselwirkungen zum Erhalt der Struktur, während Zellmembranen durch hydrophobe Effekte und van der Waals-Wechselwirkungen zusammen gehalten werden.

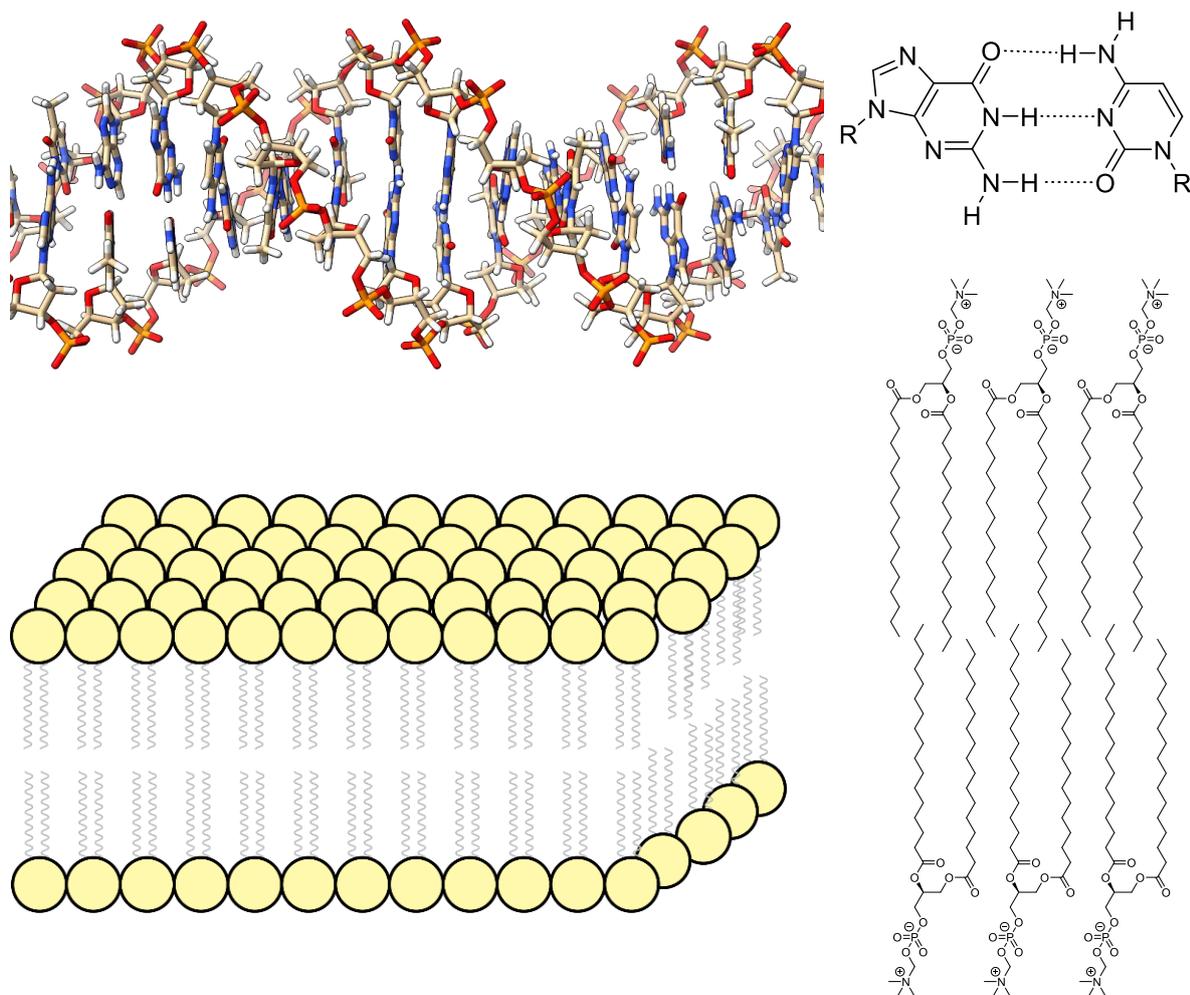


Abbildung 1: Modell eines Stücks DNS-Doppelhelix (links oben) mit beispielhaften Wasserstoffbrücken zwischen Guanin und Cytosin (rechts oben). Schematische Darstellung der Phospholipid-Doppelschicht (links unten) mit beispielhaften Strukturformeln von Phosphatidylcholinen (rechts unten).

Diese Beispiele zeigen bereits eindrucksvoll, von welcher enormen Bedeutung die supramolekulare Chemie in der Natur ist. Insbesondere soll das Augenmerk für den folgenden Fokus dieser Arbeit auf die metallosupramolekulare Chemie gelegt werden. Auch für diesen Unterbereich der supramolekularen Chemie gibt es zahlreiche für viele Lebewesen essentielle Beispiele aus der Natur. Eines davon sind die innerhalb aerober Lebewesen so bedeutungsvollen Globine. Diese Sauerstofftransporter-Komplexe spielen eine wichtige Rolle innerhalb von Stoffwechselprozessen und nutzen einen Kofaktor der zu den Hämen gehört. Häme sind Metallkomplexe, welche ein in einen Porphyrinring implementiertes Eisen(II)-Ion enthalten, das durch die reversible Bindung von Sauerstoffmolekülen die Atmungsprozesse von vielen Lebewesen ermöglicht. Der hierfür notwendige molekulare Sauerstoff wird dabei in der Natur ebenfalls von Lebewesen mithilfe eines Metallkomplexes erzeugt. Das in diesem Prozess essentiell beteiligte Chlorophyll besteht ebenfalls aus einem von Porphyrin abgeleiteten Liganden, der ein Magnesium(II)-Ion koordiniert, und ermöglicht als Teil des Photosyntheseprozesses die Nutzung des Sonnenlichts als Energiequelle. Die Strukturen ausgewählter Vertreter dieser Stoffklassen sind in Abbildung 2 gezeigt.

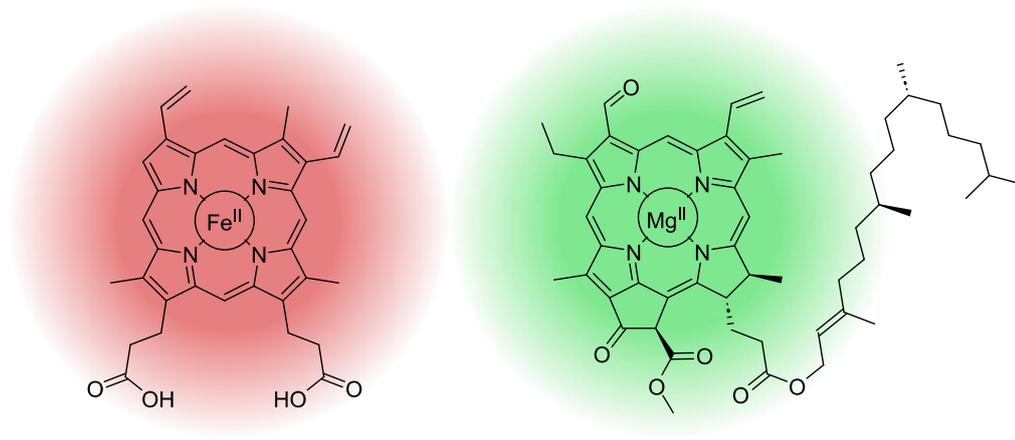


Abbildung 2: Strukturformeln von Häm b (links) und Chlorophyll b (rechts).

Damit ist eindeutig zu sehen, von welcher immenser Bedeutung metallosupramolekulare Komplexe in der Natur sind. Dies macht das chemische Herangehen an dieses Themengebiet umso spannender. Für die Anwendung dieses Forschungsgebiets ist es daher wichtig, grundlegende Konzepte der metallosupramolekularen Chemie zu betrachten. Dabei ist die Verwendung von *Lewis*-Basen als Donor, *Lewis*-Säuren als Akzeptor und der daraus resultierenden Donor-Akzeptor-Interaktion entscheidend. Als Donor werden dabei oft organische Liganden eingesetzt, die eine oder mehrere Koordinationsstellen besitzen, mit denen sie an das als *Lewis*-Säure verwendete Metallion koordinieren können. Diese Metall-Donor-Wechselwirkung ermöglicht den gezielten Aufbau von größeren Aggregaten. Durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen und den

Einsatz bestimmter Komponenten können die Selbstassemblierungsprozesse geleitet werden, um gezielt erwünschte Aggregate zu erhalten.^[16–20] Da die Bildung dieser größeren Aggregate meist entropisch nicht günstig ist, müssen die ausgebildeten nichtkovalenten Bindungen energetisch sehr günstig sein und in der Summe die entropische Strafe enthalpisch überkompensieren.^[12] Dies führt dazu, dass in der Regel eine kleinstmögliche Struktur unter Absättigung einer maximalen Anzahl an Koordinationsstellen gebildet wird.^[21] Somit ist die geometrische Kompatibilität der Komponenten zueinander entscheidend, um zu bestimmen, welche Aggregate ausgebildet werden. Dazu werden Konzepte zur Planung der Kombination der Bausteine benötigt.

Ein wichtiges Konzept, welches auch in dieser Arbeit Betrachtung finden soll, ist der *Molecular-Library*-Ansatz nach *Stang* und *Fujita*, welcher das Design großer metallosupramolekularer Strukturen ermöglicht.^[22–24] Die verwendeten Metallbausteine geben hierbei durch ihre bekannte Orbitalgeometrie eine bestimmte Koordinationsgeometrie vor. Sie werden somit als die Ecken bzw. Seiten der geplanten Komplexe eingesetzt und dirigieren entsprechend die verwendeten Liganden. Diese meist organischen Liganden ordnen sich dabei abhängig von ihrer Struktur um die Metallionen an. Die hierfür verwendeten Moleküle dienen als rigide Verbrückungseinheiten zwischen den Metallionen und besitzen gerichtete meist monodentate Koordinationsstellen. Durch ihre Form und Verzweigung bestimmen sie die Form der gebildeten Aggregate. Die richtige Wahl der Komponenten ermöglicht somit die Planung und Vorhersage zweidimensionaler und dreidimensionaler Komplexe. Durch das vorherige Schützen bzw. Besetzen bestimmter Koordinationsstellen des Metallions lässt sich durch die Blockade dieser Koordinationsstellen die Koordinationsgeometrie der Metallbausteine für die eigentliche Komplexbildung manipulieren. Damit ergeben sich zusätzliche Optionen zur Ausbildung weiterer geometrischer Figuren. Resultierend ergibt sich ein modulares Kombinationssystem, welches durch die vielfältige Auswahl der Bausteine eine Menge an verschiedenen Strukturen mit unterschiedlichen Größen, Symmetrien und Funktionen zugänglich macht. Die dadurch erhaltene Kombinationsbibliothek (Abbildung 3) ist somit namensgebend für diesen Ansatz. Der *Molecular-Library*-Ansatz wurde entsprechend für unzählige metallosupramolekulare Komplexe verwendet^[25–28] und konnte auch in unserer Arbeitsgruppe zum Aufbau faszinierender metallosupramolekularer Konstrukte verwendet werden.^[29,30]

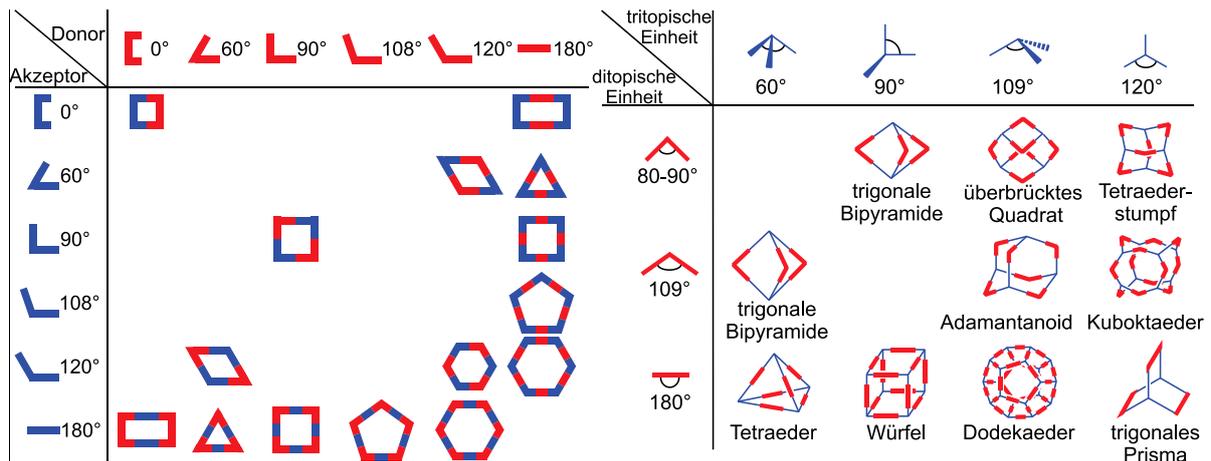


Abbildung 3: Kombinationsbibliotheken des *Molecular-Library*-Ansatzes für zweidimensionale Aggregate (links) und dreidimensionale Aggregate (rechts).^[24]

Ein einfaches Beispiel für die Anwendung dieses Ansatzes liefert das metallocupramolekulare Quadrat von *Fujita*, das die angesprochenen Faktoren gut demonstriert (Abbildung 4).^[31] Hierbei wurden lineare 4,4'-Bipyridine als rigide jeweils monodentate Liganden zur Überbrückung zweier Metallzentren verwendet. Die durch chelatisierende Ethylendiaminliganden *cis*-geschützten Palladium(II)-Ionen bieten durch die bevorzugte quadratisch planare Koordination von Liganden dabei einen passenden 90°-Baustein. Die Mischung dieser Komponenten ergibt das Motiv eines Quadrats als kleinstes geometrisches Konstrukt, in dem sich die Liganden nicht unvorteilhaft verbiegen müssten.

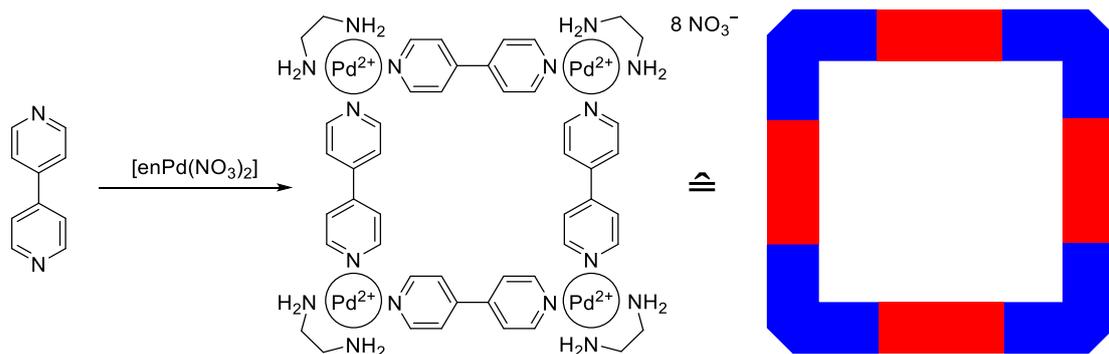


Abbildung 4: Anwendung des *Molecular-Library*-Ansatzes als metallocupramolekulares Quadrat von *Fujita*.^[31]

Einen weiteren für die Betrachtungen dieser Arbeit noch relevanteren Ansatz stellt der *Symmetry-Interaction*-Ansatz nach *Lehn* und *Raymond* dar.^[32,33] In diesem Ansatz werden geometrische Beziehungen zur Vorhersage von Komplexen verwendet. Die aus der Orbitalgeometrie der verwendeten Metallionen erhaltene Koordinationsgeometrie bestimmt auch hier die Anordnung der Liganden. Die verwendeten Liganden sind hierbei vororganisiert, indem sie aus mehreren

Koordinationsstellen Chelateinheiten bilden. Diese multidentaten Liganden koordinieren in der Regel stärker als monodentate Liganden an das Metallion, wodurch der zuvor angesprochene negative entropische Anteil der Selbstassemblierung besser kompensiert wird und die Bildung der Komplexe begünstigt wird. Die starke Bindungsaffinität der Chelatliganden sowie die Absättigung der Koordinationsstellen des Metalls in der entstehenden Geometrie bilden somit die Treibkraft der Komplexbildung. Die Orientierung der Koordinationsstellen des Chelatliganden ist hierbei für die Form der gebildeten Komplexe ausschlaggebend. Die Beziehungen zwischen dem Metallion und dem Liganden können als geometrische Beziehungen in Form von Koordinationsvektoren, Chelatebenen und Annäherungswinkeln ausgedrückt werden, aus welchen sich Symmetrieelemente ergeben, welche die Struktur der Komplexe bestimmen (Abbildung 5). Der Koordinationsvektor beschreibt hierbei die gerichtete Interaktion zwischen einer Chelateinheit des Liganden und dem Metallion, während die Chelatebene sich als durch diese Vektoren aufgespannte Ebene mit der orthogonal stehenden Hauptsymmetrieachse des Metallions ergibt. Der Annäherungswinkel beschreibt weiterhin den Winkel zwischen der Hauptsymmetrieachse des Metallions und der Verbindungsebene zwischen den Koordinationsstellen des Liganden. Somit können auch hier durch die Wahl und Kombination kompatibler Komponenten hochsymmetrische dreidimensionale Strukturen geplant und aufgebaut werden, wie in der Literatur gezeigt^[34–36] und auch in unserer Arbeitsgruppe demonstriert.^[37] Beispielsweise ist das Motiv eines Tetraeders zugänglich, welches für diese Arbeit von besonderer Bedeutung sein soll. In dem in Abbildung 5 aufgeführten Beispiel wurde dafür ein Catecholchelatlignand verwendet, der jeweils zwei Metallionen überbrückt, wodurch ein tetraederförmiger Komplex erhalten wird.^[38]

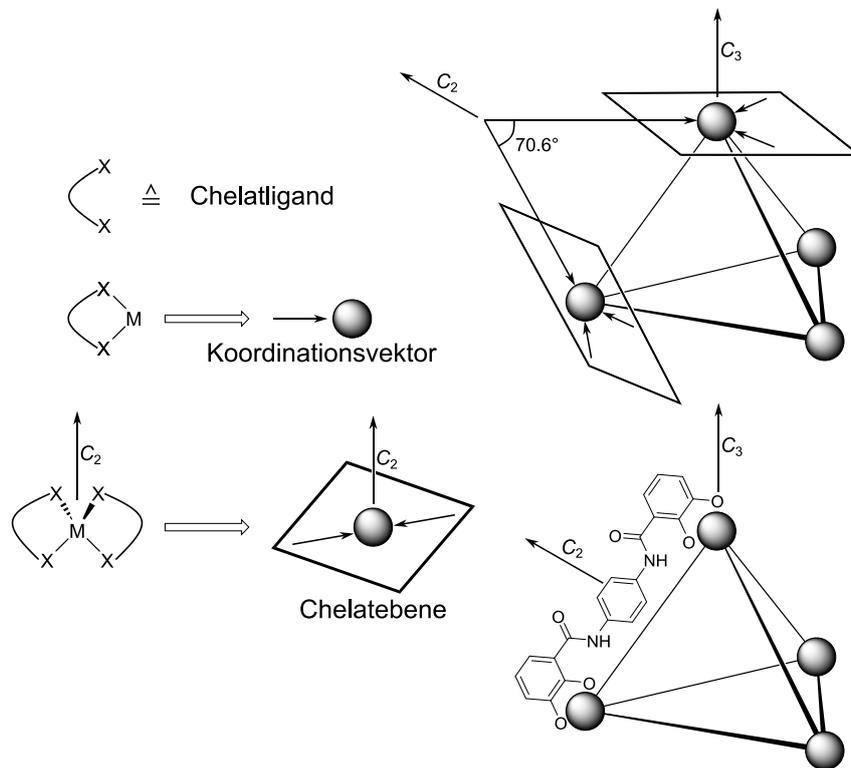


Abbildung 5: Schematische Darstellung der geometrischen Größen des *Symmetry-Interaction-Ansatzes* (links) mit Koordinationsvektor und Chelatebene. Beispiel eines tetraederförmigen Komplexes (rechts oben) mit Annäherungswinkel sowie Anwendungsbeispiel eines Catecholchelatligenanden (rechts unten).^[38]

Die für beide Konzepte so wichtige Koordinationsgeometrie der Metallionen wird durch die Ligandenfeldtheorie bestimmt. Dabei sind elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem Metallion und den koordinierenden Liganden für die Bevorzugung einer bestimmten Koordinationsgeometrie und damit bestimmter Koordinationsstellen verantwortlich. Zusätzlich zu den attraktiven Wechselwirkungen zwischen dem Metallion und den Liganden besteht eine repulsive Wechselwirkung mit den Elektronen des Metallions. Besonders relevant sind hierbei die äußersten Elektronen in den d-Orbitalen des Metallions. Diese liegen im freien Metallion in energetisch entarteten d-Orbitalen vor. Diese Entartung wird durch die Annäherung der Liganden und den daraus resultierenden repulsiven Interaktionen aufgehoben und führt zu einer energetischen Aufspaltung der d-Orbitale. Werden nur oder vermehrt die energetisch abgesenkten Orbitale besetzt, kann dies zu einer Bevorzugung einer entsprechenden Geometrie für eine bestimmte Kombination von Liganden und Metallion mit der entsprechenden d-Orbitalbesetzung führen. Die Anzahl der d-Elektronen bestimmt somit gemeinsam mit der Art der Liganden die Geometrie der Komplexe über energetisch günstige Anordnungsmöglichkeiten bei entsprechenden Aufspaltungen. Dies soll kurz an dem Beispiel der für diese Arbeit besonders relevanten oktaedrischen Ligandenfeldaufspaltung gezeigt werden (Abbildung 6). Hierbei werden

durch die jeweils auf den Hauptachsen angenäherten Liganden die auf diesen Achsen befindlichen Orbitale energetisch angehoben und die dazwischen liegenden Orbitale energetisch abgesenkt. Dadurch ergeben sich zwei energetisch angehobene e_g -Orbitale und drei energetisch abgesenkte t_{2g} -Orbitale.

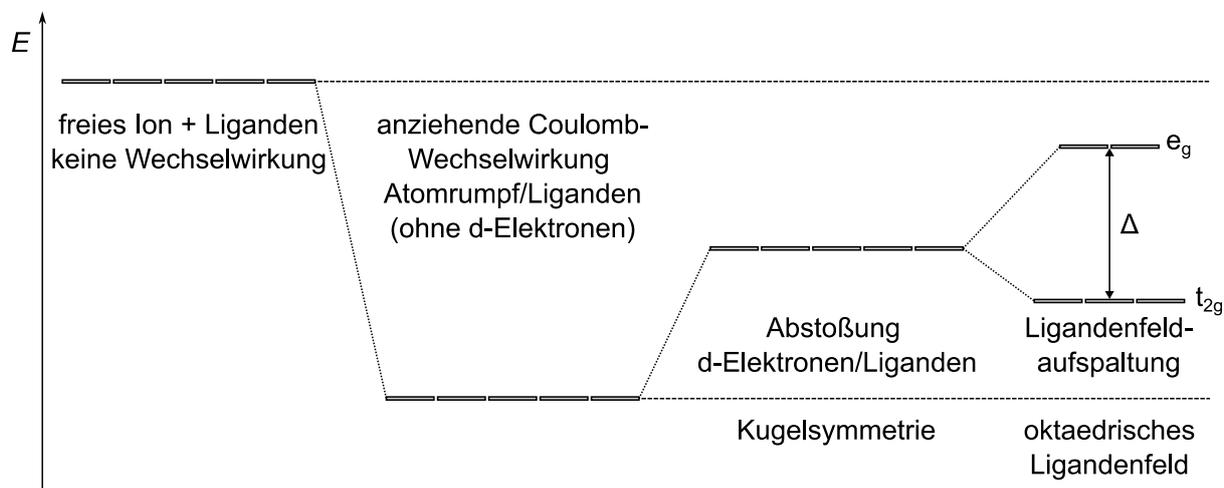
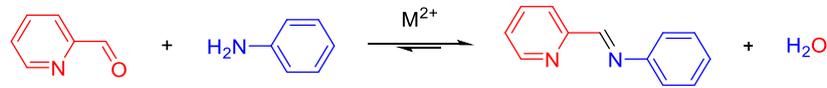


Abbildung 6: Oktaedrische Ligandenfeldaufspaltung als schematische Darstellung der Orbitalenergieniveaus der d-Orbitale eines Übergangsmetalls.

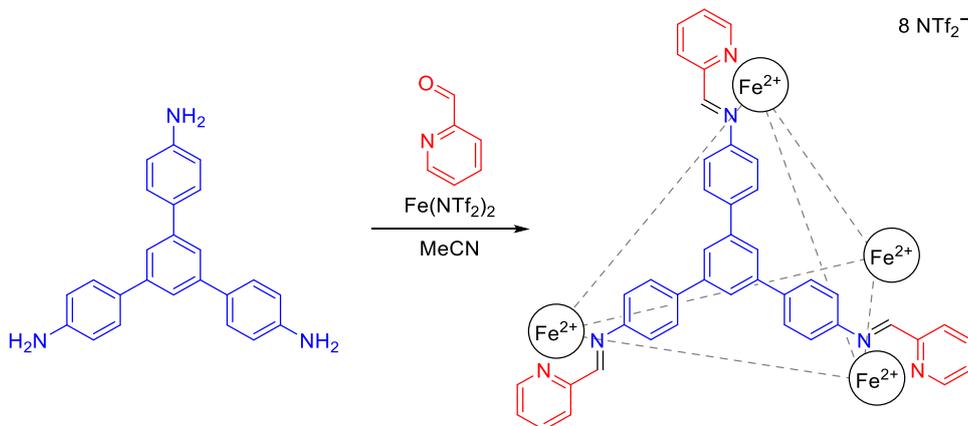
Eine Variante des *Symmetry-Interaction*-Ansatzes ist der für diese Arbeit ebenfalls grundlegend wichtige *Subcomponent Self-Assembly*-Ansatz. Dieser von *Nitschke* geprägte Ansatz nutzt geschickt, dass neben der koordinativen Bindung im Zuge des Selbstorganisationsprozesses auch kovalente Bindungen geknüpft werden.^[39–41] Dadurch vereinfacht sich die oft aufwendige Synthese der für die Ansätze benötigten Liganden. Der fertige Ligand wird hierbei aus Untereinheiten erhalten, die gemeinsam in dem entsprechenden Komplexansatz umgesetzt werden. Meist bestehen diese Untereinheiten aus einem einfacheren im idealen Falle leicht kommerziell erhältlichen Baustein und einer etwas aufwendigeren synthetisch erzeugten Untereinheit, welche hier als Protoligand bezeichnet werden soll. Diese *in situ* Synthese des Liganden basiert dabei auf reversiblen kovalenten Bindungsmotiven, die ausgebildet werden. Ein häufig hierfür verwendetes System ist die Bildung von Iminbindungen aus einer Amin- und einer Aldehydkomponente, wobei ein Wassermolekül freigesetzt wird (Schema 1).^[42] Das zur Komplexbildung verwendete Metallion spielt hierbei ebenfalls eine Rolle, indem es katalytisch die Iminbildung unterstützt. Das Metallion agiert dabei als *Lewis*-Säure und aktiviert die Komponenten für die Kondensation, wodurch das Gleichgewicht der Reaktion auf die Seite des Imins verschoben wird. Die erhaltene Chelateinheit koordiniert anschließend an das Metallion und ermöglicht dadurch die Bildung des metallosupramolekularen Aggregats. Da die Iminbildung reversibel ablaufen kann, ermöglicht dies ein verbessertes Potential zu Fehlerkorrektur, wodurch auch kinetisch missgebildete Aggregate wieder zerfallen können und

durch erneute Reaktionen zu den thermodynamisch günstigen Aggregaten anordnen können. Diese Aggregate zeigen sich durch die Stabilisierung der starken Koordination der Chelatliganden auch in Anwesenheit von geringen Mengen an Wasser als stabil. Auch dieser Ansatz ist Bestandteil aktueller Forschung^[43–47] und wird auch in unserer Arbeitsgruppe eingesetzt.^[48–50]



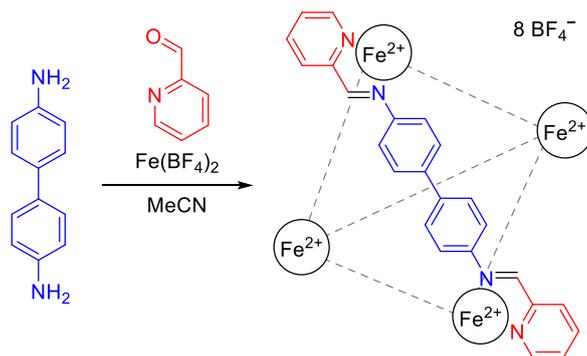
Schema 1: Iminbildung aus Aldehydkomponente (rot) und Aminkomponente (blau) zum Erhalt eines Chelatliganden.

Dieses Prinzip erlaubt eine modulare Variation des Liganden durch Veränderung in der Kombination der eingesetzten Komponenten. Außerdem besteht die Möglichkeit, unterschiedliche Metallionen für die Komplexbildung zu benutzen und somit eine Vielzahl unterschiedlicher Komplexe ausgehend von nur einem Protoliganden herzustellen. Dadurch ergibt sich eine große Anzahl an verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten, aus denen eine Kombinationsbibliothek erzeugt werden kann. Auch die bereits angeschnittenen tetraederförmigen Komplexe sind über diesen Ansatz zugänglich, wie in diversen Arbeiten der Arbeitsgruppe *Nitschke* gezeigt.^[51–53] Dabei gibt es verschiedene Arten diese tetraederförmigen Komplexe aufzubauen. Einerseits können Liganden mit drei Koordinationseinheiten eingesetzt werden, die die Flächen des Tetraeders bilden. Dazu ist in Schema 2 ein Beispiel der Arbeitsgruppe *Nitschke* gezeigt, in welchem C₃-symmetrische tritope Aminliganden verwendet wurden.^[54] Diese koordinieren nach der Bildung der Chelateinheiten an jeweils drei der verwendeten Eisen(II)-Ionen und überbrücken damit jeweils eine Fläche des gebildeten Fe₄L₄-Tetraeders.



Schema 2: *Nitschkes* tetraederförmiger Komplex nach dem *Subcomponent Self-Assembly*-Ansatz mit flächenverbrückenden Liganden.^[54]

Daneben können kantenverbrückende Liganden eingesetzt werden. Diese besitzen zwei Koordinationseinheiten und bilden in einem Verhältnis von 6:4 mit den entsprechenden Metallionen Komplexe aus. Für diese kantenverbrückten Komplexe gibt es ebenfalls zahlreiche Beispiele aus der Literatur, wie anhand eines Beispiels der Arbeitsgruppe *Nitschke* in Schema 3 gezeigt.^[55] Dabei wurden Benzidin-Protoliganden verwendet, um mit diesen jeweils einen ditopen Liganden zu bilden, der eine Kante des tetraederförmigen Fe_4L_6 -Käfigs aufspannt. Komplexe dieser Form sollen einen Kernaspekt dieser Arbeit darstellen.



Schema 3: *Nitschkes* tetraederförmiger Komplex nach dem *Subcomponent Self-Assembly*-Ansatz mit kantenverbrückenden Benzidin-Liganden. Gestrichelte Linien stellen weitere Liganden dar.^[55]

Diese tetraederförmigen Komplexe weisen nicht immer die gleiche Symmetrie auf, sondern können auch als verzerrte Varianten vorliegen. Dies ist der Fall, da die oktaedrische Ligandenumgebung eines Metallions chiral ist. Das Metallion kann zwei entgegengesetzte stereogene Anordnungen der Liganden koordinieren, welche als Δ und Λ bezeichnet werden. Dadurch ergeben sich aus den verschiedenen Kombinationen für M_4L_6 -Komplexe mehrere Stereoisomere (Abbildung 7).^[56–58] Einerseits sind homochirale *T*-Isomere möglich, bei welchen alle Metallzentren die gleiche Konfiguration ($\Delta, \Delta, \Delta, \Delta$ oder $\Lambda, \Lambda, \Lambda, \Lambda$) haben. Weiterhin gibt es das achirale S_4 -Isomer, bei dem jeweils zwei Metallzentren die gleiche Konfiguration haben ($\Delta, \Delta, \Lambda, \Lambda$), und das heterochirale C_3 -Isomer, bei dem jeweils drei Metallzentren eine Konfiguration erfahren mit einem weiteren Metallzentrum in der in der jeweilig anderen Konfiguration ($\Delta, \Lambda, \Lambda, \Lambda$ oder $\Delta, \Delta, \Delta, \Lambda$). Welches Isomer gebildet wird, hängt dabei von der Anordnung der Liganden ab. Diese können zwei Metallzentren *syn* oder *anti* verbrücken, was bedeutet, dass beide Chelateinheiten von der gleichen Seite an das jeweilige Metallzentrum koordinieren oder von entgegengesetzten Seiten. Zwei Metallzentren mit gleicher Konfiguration werden dabei von einem *anti*-verbrückenden Liganden koordiniert, während zwei Metallzentren entgegengesetzter Konfiguration von einem *syn*-verbrückenden Liganden koordiniert werden. So wird das *T*-Isomer erhalten, wenn alle Liganden *anti*-verbrückend sind, während das S_4 -Isomer durch zwei *anti*-verbrückende Liganden mit vier *syn*-

verbrückenden Liganden erhalten wird. Das C_3 -Isomer wird entsprechend aus der Anordnung von jeweils drei *anti*- und drei *syn*-verbrückender Liganden erhalten.

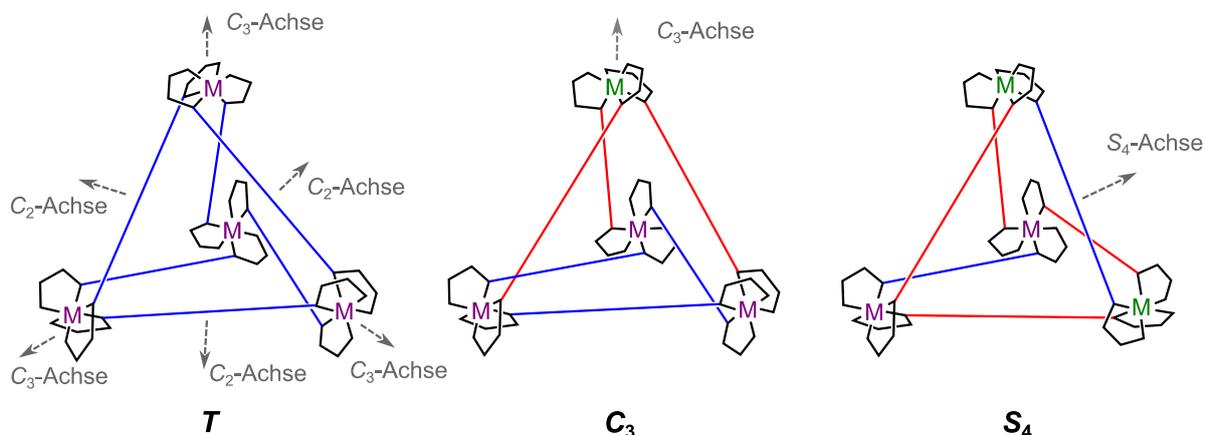


Abbildung 7: Mögliche Stereoisomere eines tetraedrischen M_4L_6 -Komplexes mit entsprechenden Drehachsen. Grün/violett: Δ - bzw. Λ -konfigurierte Metallzentren, blau: *anti*-verbrückende Liganden zwischen Metallzentren gleicher Chiralität, rot: *syn*-verbrückende Liganden zwischen Metallzentren gegensätzlicher Chiralität.^[56]

Ein weiteres hochspannendes Teilgebiet der Chemie stellen Chromophore dar. Diese Moleküle bzw. Molekülteile und ihre Aggregate sind die farbgebenden Komponenten der Natur und ermöglichen die farbige Welt, die uns umgibt. Chromophore bilden eine faszinierende Stoffklasse, da sie Chemie im wahrsten Sinne des Wortes sichtbar machen. Dies ist an unzähligen Systemen in der Natur zu sehen, wie die bereits zuvor angeschnittenen Beispiele von Hämoglobin und Chlorophyll zeigen, welche beide chromophore Systeme darstellen und die markante rote bzw. grüne Farbe der mit diesen Substanzen assoziierten Stoffe bewirken.

In der organischen Chemie werden Chromophore oft durch große konjugierte π -Elektronensysteme verwirklicht, welche durch selektive Absorption von elektromagnetischer Strahlung bestimmter Wellenlängen für das menschliche Auge farblich erscheinen. In der anorganischen Chemie erfolgt die Farbgebung dagegen oft durch die Anregung von Elektronen von Metallionen. Interagiert das Licht passender Energie also passender Wellenlänge mit dem System, wird die Strahlung unter Anregung eines Elektrons absorbiert. Diese Anregung erfolgt durch elektromagnetische Strahlung mit Wellenlängen im sichtbaren Bereich, wenn die Energiedifferenz der beiden Energieniveaus, der Energie dieses Lichts entspricht. Resultierend muss das Chromophor ein besetztes Orbital besitzen und ein mit der entsprechenden Energiedifferenz durch die Anregung besetzbares Orbital. In organischen Verbindungen erfolgen diese Übergänge vorwiegend zwischen bindenden und anti-bindenden Orbitalen. Ausschlaggebend für organische Chromophore sind dabei π - π^* -Übergänge und n - π^* -Übergänge, da diese bei niedrigeren Energien erfolgen und deshalb in den sichtbaren Bereich fallen können (Abbildung 8

links). Dies ist der Grund dafür, dass organische Chromophore meist große konjugierte π -Systeme enthalten, welche eine geringe Energiedifferenz zwischen dem π -Orbital als energetisch höchstes besetztes Orbital (HOMO) und dem π^* -Orbital als energetisch niedrigsten unbesetzten Orbital (LUMO) besitzen. Auch die schon angesprochenen Komplexe können als Chromophore dienen. Die Übergänge erfolgen hierbei entweder als Charge-Transfer-Übergänge, in welche das Metall und der Ligand involviert sein können oder als d-d-Übergang innerhalb des Metalls (Abbildung 8 rechts). Hierbei sind die zur Ligandenfeldtheorie gezeigten Überlegungen zu betrachten, welche eine Aufspaltung der d-Orbitale bewirken. Liegt diese energetisch im Bereich von sichtbaren Licht, kann dieses absorbiert werden. Diese Absorptionen sind aber in der Regel wesentlich schwächer als die der organischen Chromophore. Hinzu kommt, dass die d-d-Übergänge für oktaedrisch umgebene Metallzentren nach der *Laporte*-Regel symmetrieverboten sind, wie an dem gleichbleibenden Paritätsindex der Orbitale zu sehen ist, was eine noch ausgeprägtere Abschwächung dieser Absorption im Vergleich zu den π - π^* -Absorptionen bewirkt.

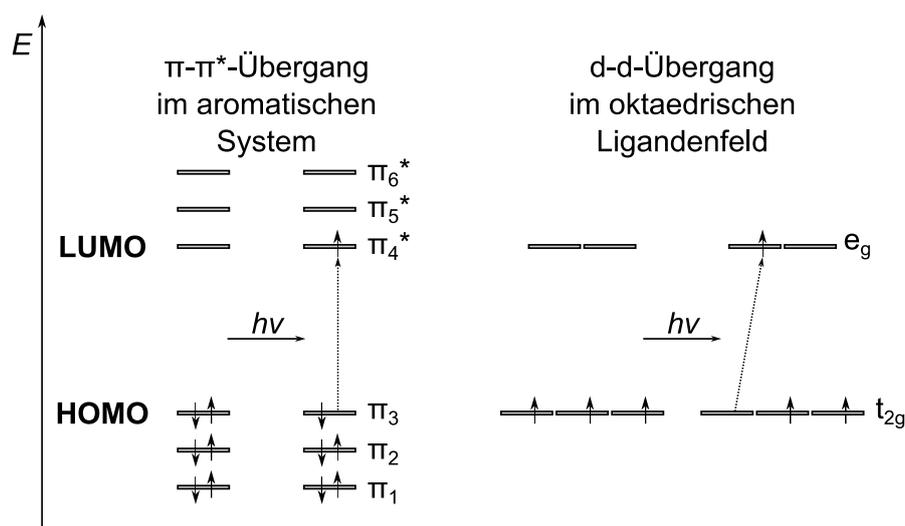


Abbildung 8: Absorption elektromagnetischer Strahlung durch Anregung eines Elektrons in schematischer Darstellung der Orbitalenergieniveaus eines 6- π -Elektronenaromaten (links) mit π - π^* -Übergang und eines oktaedrischen d^3 -kofigurierten Metallzentrums (rechts) mit d-d-Übergang.

Diese spannende Chemie bietet außerdem zusätzliche Möglichkeiten, die erhaltenen Stoffe hinsichtlich ihrer Absorptionseigenschaften im sichtbaren bzw. nah-sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums mit anderen spektroskopischen Methoden zu charakterisieren. So lässt sich dieses Phänomen zum Beispiel mittels UV-Vis-Spektroskopie untersuchen. Dazu wird Licht durch eine Probe gestrahlt und das aus der Probe wieder austretende Licht detektiert. Wird dieses Verhalten selektiv für bestimmte Wellenlängen des Lichts untersucht, lässt sich die jeweilige Extinktion für eine bestimmte Wellenlänge bestimmen und daraus folgend ein

Absorptionsspektrum einer Substanz erhalten. Entsprechend ist die Absorption von dem Extinktionskoeffizienten der Probe, aber auch der Konzentration sowie der Schichtdicke der Probe abhängig. Der dies beschreibende Zusammenhang ist durch das *Lambert-Beer'sche* Gesetz gegeben.

$$E_{\lambda} = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I_1} \right) = \varepsilon_{\lambda} c d$$

Gleichung 1: *Lambert-Beer'sches* Gesetz. Mit E_{λ} = Absorbanz der Wellenlänge λ , I_0 = Intensität des eingestrahlten Lichts, I_1 = Intensität des transmittierten Lichts, ε_{λ} = Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge λ , c = Stoffmengenkonzentration der absorbierenden Substanz im Medium, d = Schichtdicke.

Wird die erhaltene Absorption gegen die Wellenlänge aufgetragen, wird ein Absorptionsspektrum erhalten, welches die Absorption einer Substanz bei verschiedenen Wellenlängen beschreibt. Dies kann ebenfalls an dem bereits verwendeten Beispiel des Chlorophylls demonstriert werden. In dem resultierenden Spektrum ist eine starke Absorption im blauen und roten Wellenlängenbereich zu sehen, was die grün erscheinende Farbe erklärt und die Farbgebung durch Absorption der Komplementärfarben beschreibt (Abbildung 9).

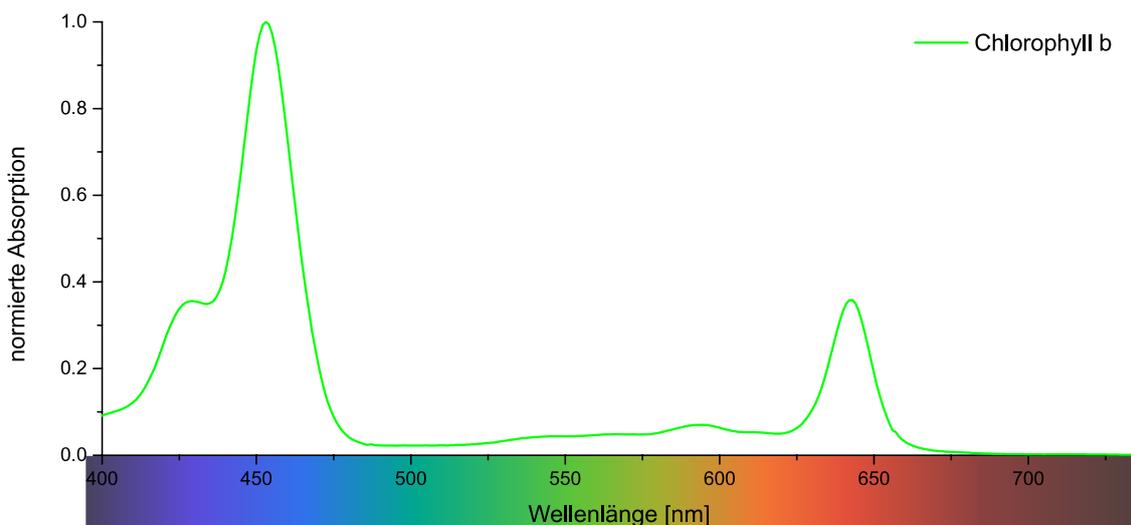


Abbildung 9: Absorptionsspektrum von Chlorophyll b in Diethylether mit sichtbarem Farbspektrum.^[59]

Bestimmte Chromophore besitzen außerdem zusätzlich zur einfachen Absorption von Licht die Fähigkeit, einen Teil der aufgenommenen Energie bei der Relaxation in Form von Licht zu emittieren. Dieses als Lumineszenz bezeichnete Verhalten wird durch einen strahlungsvermittelten Übergang des angeregten Zustands zurück in den Grundzustand verursacht. Erfolgt dies rasch und über erlaubte Übergänge handelt es sich um Fluoreszenz. Auch dieses Phänomen wird sich in der Natur beispielsweise von Skorpionen zu Nutzen gemacht^[60] und findet außerdem relevante technische Anwendungen in Leuchtstoffröhren. Dieser Vorgang konkurriert mit weiteren

strahlungslosen Übergängen die zurück in den Grundzustand führen (Abbildung 10 links). Meist erfolgt die Reemission des Lichts bei einer höheren Wellenlänge, da der angeregte Zustand während seiner Lebensdauer Energie durch Schwingungsrelaxation verliert und somit die Energiedifferenz beim Aussenden des Lichtquants zur Rückkehr in den Grundzustand geringer ist. Dieser Effekt wird *Stokes-Verschiebung* genannt und wird durch die Änderung des Dipolmoments innerhalb des Moleküls vom Grundzustand in den angeregten Zustand hervorgerufen. Außerdem erfolgt die Relaxation des angeregten Zustands zunächst in verschiedene Schwingungszustände des elektronischen Grundzustands S_0 , was weiterhin zur *Stokes-Verschiebung* beiträgt. Diese Effekte sind in Abbildung 10 anhand der geringeren Pfeillängen und somit Energiedifferenzen der Fluoreszenz im Vergleich zu denen der Absorption dargestellt.

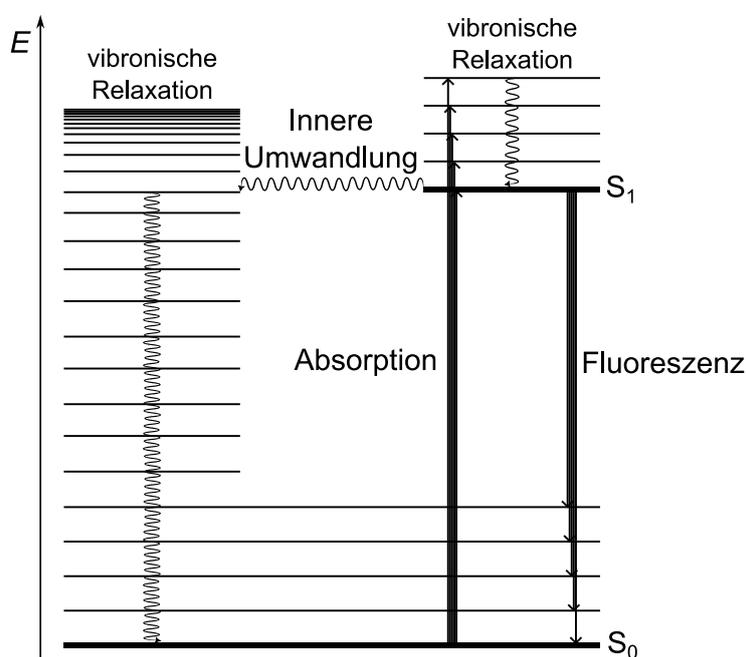
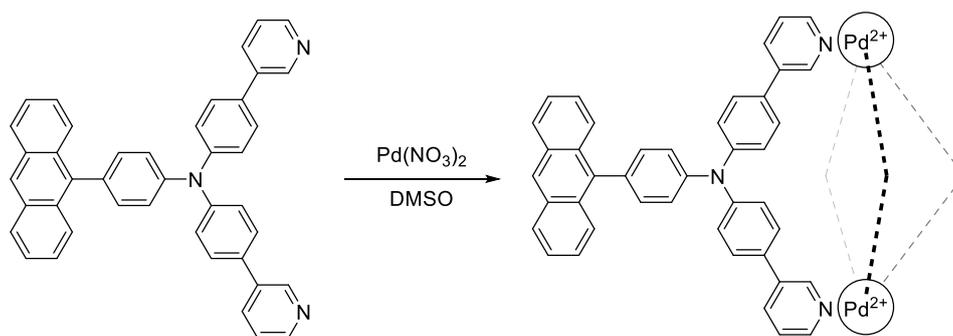


Abbildung 10: Vereinfachtes Jablonski-Diagramm zur Darstellung von Fluoreszenz und alternativen Schwingungsrelaxationsprozessen.

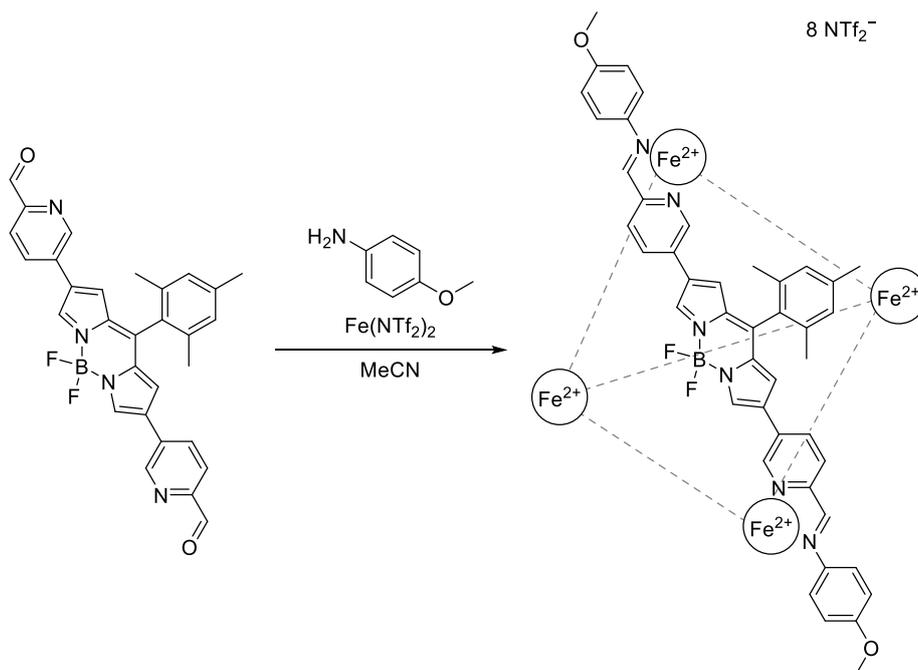
Die beiden erwähnten faszinierenden und aus der Natur inspirierten Themenbereiche der metallosupramolekularen Chemie und der Chemie der Chromophore lassen sich auch artifiziell kombinieren, indem chromophore Systeme in den zuvor angeschnitten Konstrukten in die Bausteine oder an diese geknüpft eingebaut werden. Von besonderem Interesse ist hierbei eine diskrete Anordnung der Chromophore mit definierten Abstand und relativer Orientierung der Gruppen, was dadurch erreicht wird, dass sie Teil der Komplexe sind. Dies kann auf verschiedene Weisen gelingen. Zum einen kann ein Chromophor an ein bereits bestehendes Ligandensystem extern angebracht und dieses somit dekoriert werden. Ein Beispiel hierfür ist der von Zeng gezeigte Komplex nach dem *Molecular-Library*-Ansatz unter der Verwendung von Pyridinliganden und

Palladium(II)-Ionen (Schema 4).^[61] Für diesen Pyridinliganden wurden Anthracenchromophore an das Koordinationsgerüst eines Liganden angebracht und somit die Außenseiten der Komplexe mit diesem Chromophor dekoriert. Ähnliche Arbeiten mit einem anderen Chromophor stellen die in unserer Arbeitsgruppe hergestellten BODIPY-dekorierten Komplexe dar, bei welchen ein BODIPY-Chromophor an einem Pyridinliganden angebracht wurde und damit faszinierende neue Komplexstrukturen entdeckt wurden.^[62]



Schema 4: Zengs Chromophor-dekorierter Komplex mit Anthracen-Resten. Gestrichelte Linien stellen weitere Liganden dar.^[61]

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, das Chromophor direkt in das Gerüst der verwendeten Liganden zu integrieren. Dies soll anhand des folgenden Beispiels illustriert werden, in dem die Arbeitsgruppe *Nitschke* die BODIPY-Einheit selbst zum Teil des Koordinationsgerüsts des Liganden macht (Schema 5).^[63] Dabei wurde der Ligand durch das Anbringen von Koordinationsarmen an das als Rückgrat dienende BODIPY-Chromophor erzeugt, wodurch das Chromophor direkt das Gerüst des Liganden bildet. Dazu wurde der bereits erwähnte *Subcomponent Self-Assembly*-Ansatz verwendet, durch den es zu, auch im Interesse dieser Arbeit stehenden, tetraederförmigen Komplexen aus Chromophorliganden kommt.



Schema 5: Nitschkes tetraederförmiger Komplex nach dem *Subcomponent Self-Assembly*-Ansatz mit in dem Ligandengerüst implementierten BODIPY-Chromophoren. Gestrichelte Linien stellen weitere Liganden dar.^[63]

Um die Überlegungen und Untersuchungen dieser Arbeit weiter zu fokussieren, soll sich zum Großteil damit beschäftigt werden, Chromophore als Liganden spezifisch anzuordnen. Insbesondere sollen diese, wie in dem vorherigen Beispiel, in die Liganden integriert werden, anstatt das Ligandengerüst mit diesen extern zu dekorieren. Dabei soll ein weiteres Chromophor verwendet werden.

Das Chromophor welches am meisten im Rampenlicht der Abhandlungen dieser Arbeit stehen soll, ist das Perylen. Perylenderivate finden als Farbstoffmoleküle bereits seit über 100 Jahren Anwendung als Perylenbisimidpigmente mit hoher thermischer und chemischer sowie photochemischer Stabilität.^[64–67] Ende der 1950er Jahre wurde zudem das hohe Potential dieser Stoffklasse als Fluorophore entdeckt, wodurch weitere vielfältige Anwendungsmöglichkeiten entsprangen. So sind Perylenderivate Bestand aktueller Forschung in Hinblick auf photoinduzierte Energie- und Elektronentransferprozesse. Diese Derivate des Perylens sind dabei über die drei verschiedenen Positionen am Perylen-Kerngerüst zugänglich. Den vier *peri*-Positionen an der kurzen Seite des aromatischen Systems, den vier *bay*-Positionen an der langen Seite des Aromatischen Systems und den an den äußeren Ecken befindlichen *ortho*-Positionen (Abbildung 11). Ein weit verbreiteter Ausgangsstoff zum Erhalt diverser von Perylen abgeleiteter Materialien bildet das in einem technischen Großverfahren herstellbare Perylendianhydrid. Da sehr

häufig Perylenbisimide verwendet werden, ist die daraus resultierende Imidposition ebenfalls als gängige Substitutionsstelle erwähnenswert.

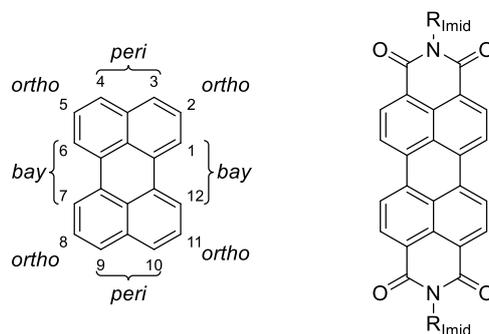


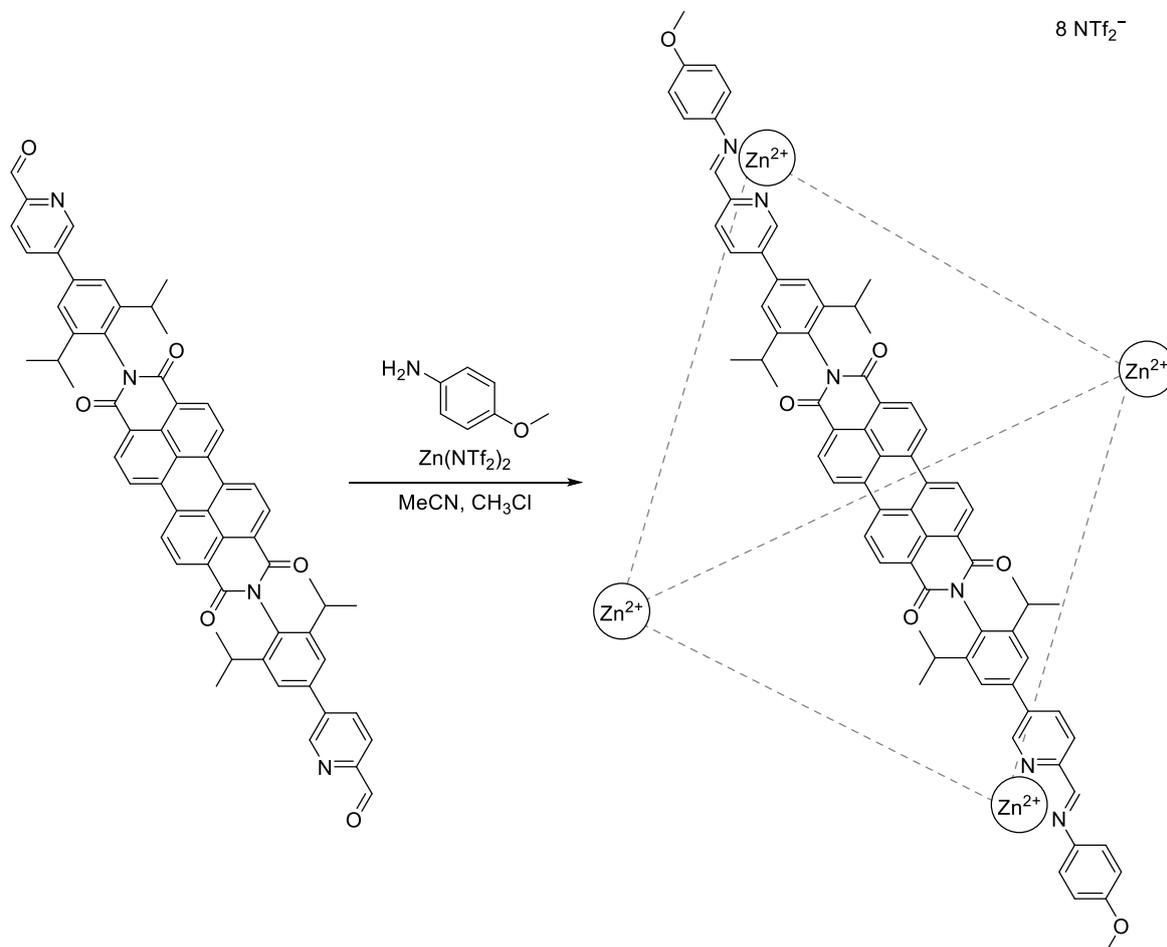
Abbildung 11: Gängige Nummerierung und Benennung relevanter Positionen des Perylengrundgerüsts (links) und Perylenbisimids mit Imidresten (rechts)

Obwohl für die Verwendung als Pigmente vorteilhaft stellt die schlechte Löslichkeit vieler Perylenderivate für viele weitere Anwendungen ein Hindernis dar, das es zu überwinden gilt. Der hierfür verbreitetste Ansatz ist das Einführen von langen Alkylketten über die Kondensation zu Bisimiden, um das π -Stacking der Moleküle zu vermindern.^[68–70] Weiterhin kann eine verbesserte Löslichkeit auch durch Substitutionen an den *bay*-Positionen erfolgen.^[71–73] Als Folge dessen wird jedoch das Perylenrückgrat aufgrund sterischer Hinderungen leicht aus der Ebene verdreht. Auf diese Weise wird zwar die Löslichkeit erhöht, aber auch die Konjugation und damit die Absorptions- und Emissionseigenschaften verändert. Die Halogenierung dieser Positionen ist ein Schlüsselschritt zur Einführung von Substituenten in den *bay*-Positionen. In den letzten Jahrzehnten wurden die *ortho*-Positionen des Perylenrückgrats durch Rutheniumkatalysatoren ebenfalls chemisch für die Substitution von Alkylketten zugänglich gemacht.^[72]

Durch die beschriebenen Prozesse wurden mit besser löslichen Perylenderivaten einige spannende Forschungsgebiete angegangen. Dazu zählen der Einbau von Perylenfarbstoffen in Polymere^[74] oder in biologische Konstrukte wie DNS.^[75] Außerdem werden zahlreiche Perylenderivate in der Forschung zu organischen Feldtransistoren^[76] verwendet oder in organischen Solarzellen^[77–79] als Elektronentransportmaterialien eingesetzt und Perylenderivate als molekulare Schalter^[80] und Sensoren^[81] erforscht. Auch für das für diese Arbeit relevante Thema der metallosupramolekularen Aggregate gibt es einige Beispiele, in denen Perylenderivate in diese Konstrukte implementiert wurden.^[82–85]

Eines davon ist das bereits zuvor gezeigte Motiv eines metallosupramolekularen Tetraeders, in welchem mit perylenbasierten Liganden gearbeitet wurde. Ein Beispiel hierfür zeigt die Arbeitsgruppe *Wirthner* unter der Verwendung von Perylenbisimidliganden (Schema 6).^[86] *Wirthner*

nutzte dazu ein zu einem Dialdehyd funktionalisiertes Perylenderivat, das durch Substitutionen in den Imidpositionen erhalten wurde. Dabei fand der bereits diskutierte *Subcomponent Self-Assembly*-Ansatz Anwendung, um den tetraederförmigen Komplex zu erhalten.



Schema 6: Würthners tetraederförmiger Komplex mit Perylenbisimid-Liganden. Gestrichelte Linien stellen weitere Liganden dar.^[86]

Diese zahlreichen Anwendungen aus diversen Veröffentlichungen zeigen bereits das Interesse an Perylenderivaten als Stoffklasse und deren Implementierung in metallosupramolekulare Komplexe. Dies steht auch im Zentrum dieser Arbeit.

Dazu gibt es jedoch noch einen weiteren Aspekt, um den es in dieser Arbeit auch gehen soll. Denn wie in der Natur können diese Komplexe auch abgesehen von ihrer Struktur und Anordnung weitere Funktionen besitzen. Einige dieser Funktionen wurden bereits in den für Perylen aufgeführten Beispielen genannt. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit ergibt sich aus den Eigenschaften, die aus der Konstruktion bestimmter Komplexe hervorgehen. So sind zum Beispiel

durch die geschickte Wahl der Komplexkomponenten Komplexe zugänglich, deren magnetisches Verhalten geschaltet werden kann. Dies geht mit einer Veränderung der Elektronenkonfiguration durch den Wechsel des Spin-Zustands einher. So können einige Metallionen im high-Spin- oder low-Spin-Zustand vorliegen, wobei im high-Spin-Zustand die maximale Anzahl an ungepaarten Spins vorliegt, während im low-Spin-Zustand eine minimale Menge an ungepaarten Elektronen vorliegt. Dazu wird erneut die angesprochene Ligandenfeldtheorie benötigt. Abhängig von der Anzahl der d-Elektronen und der Ligandenfeldaufspaltung wird ein high-Spin- oder low-Spin-Komplex gebildet. Die Ligandenfeldaufspaltung bestimmt dabei den Energieunterschied zwischen den energetisch abgesenkten und den energetisch angehobenen Orbitalen und wird durch das Ligandenfeld sowie das Metallzentrum beeinflusst. Eine große Aufspaltung führt zu low-Spin-Komplexen, während eine niedrige Aufspaltung high-Spin-Anordnungen zur Folge hat. Dies ist der Fall, da die Spin-Paarung Energie erfordert. Ist diese Energie höher als die Energiedifferenz zwischen den Energieniveaus, kommt es nicht zur Spin-Paarung, sondern zur Verteilung auf die weiteren Niveaus und somit zur high-Spin-Anordnung. In einem oktaedrischen Ligandenfeld wird der Unterschied anhand des Beispiels eines d^6 -konfigurierten Metalls am deutlichsten (Abbildung 12). Hier können entweder alle Spins gepaart vorliegen, was den diamagnetischen low-Spin-Zustand mit einem Gesamtspin von $S = 0$ ergibt oder der paramagnetische high-Spin-Zustand, in welchem vier ungepaarte Spins vorliegen und sich ein Gesamtspin von $S = 2$ ergibt.

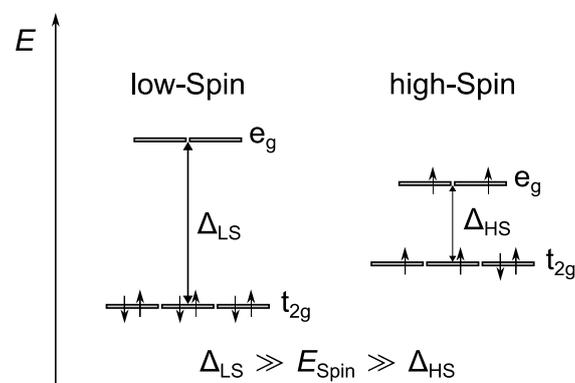


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Orbitalenergieniveaus des high-Spin- und low-Spin-Zustands eines oktaedrischen d^6 -konfigurierten Metallzentrums mit jeweiliger Elektronenbesetzung und den Energieunterschieden der e_g - und t_{2g} -Niveaus im high-Spin- und low-Spin-Zustand (Δ_{LS} und Δ_{HS}) in Relation zur Spin-Paarungsenergie (E_{Spin}).

Wenn entweder die Ligandenfeldaufspaltungsenergie oder die Spin-Paarungsenergie eindeutig größer ist als die andere, wird eine bestimmte Spin-Anordnung begünstigt. Ist der Unterschied jedoch gering, wird ein Übergangsprozess möglich, welcher als Spin-Übergang oder Spin-Crossover bezeichnet wird.^[87–89] Hierbei kann von einem in den anderen Zustand geschaltet

werden. Ein Beispiel für ein so schaltbares System kann wieder in der Natur beobachtet werden, indem der bereits zuvor vorgestellte Häm-Komplex betrachtet wird. In diesem liegt ein d^6 -konfiguriertes Metallzentrum vor. Dieses zentrale Eisen(II)-Ion liegt hierbei zunächst im high-Spin-Zustand vor und wird durch die Koordination des Sauerstoffs in den low-Spin-Zustand geschaltet.

Ein solcher Spin-Übergang kann auch durch rein physikalische Stimuli ausgelöst werden. Ist der Energieunterschied beispielsweise gering genug, kann durch Variation der Temperatur ein thermisch induzierter Spin-Übergang hervorgerufen werden, da die Verteilung der Spin-Zustände von der Gesamtenergie des Systems und damit $k_B T$ abhängig ist (Abbildung 13). Somit kann durch genügend hohe Temperaturen die Energiedifferenz zwischen dem low-Spin-Zustand und dem high-Spin-Zustand überwunden werden und ein Übergang vom low-Spin- zum high-Spin-Zustand induziert werden. Weiterhin ist zu beachten, dass die Ligandenfeldaufspaltung stark von der Bindungslänge des Metallzentrums zu den jeweiligen Liganden abhängt. Ein höherer Abstand bedeutet eine geringere elektrostatische Abstoßung und damit eine geringere Ligandenfeldaufspaltung, was wiederum eine high-Spin-Konfiguration weiter begünstigt. Dies ist einfach durch die Ligandenfeldtheorie erkennbar, da für ein oktaedrisches Ligandenfeld die antibindenden e_g -Orbitale eine starke Abstoßung mit den Liganden erfahren und durch einen vergrößerten Abstand diese energetisch günstiger werden. Diese Effekte wirken gegenseitig aufeinander ein, womit ein high-Spin-Komplex zu längeren Metall-Ligand-Bindungslängen führt und umgekehrt eine längere Bindungslänge die high-Spin-Konfiguration begünstigt.

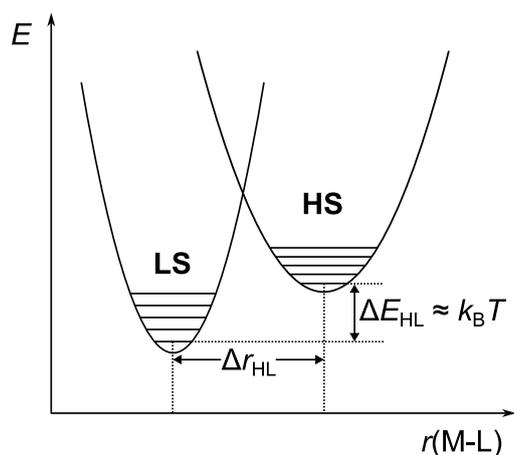
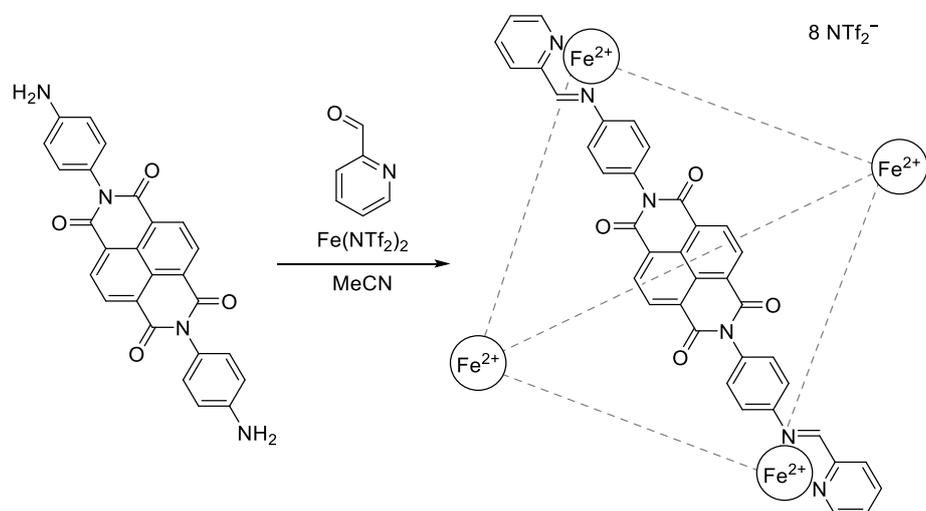


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Energiepotentiale der low-Spin- (LS) und high-Spin- (HS) Zustände eines oktaedrischen d^6 -konfigurierten Metallzentrums in Abhängigkeit des Metall-Ligand-Abstands.^[88]

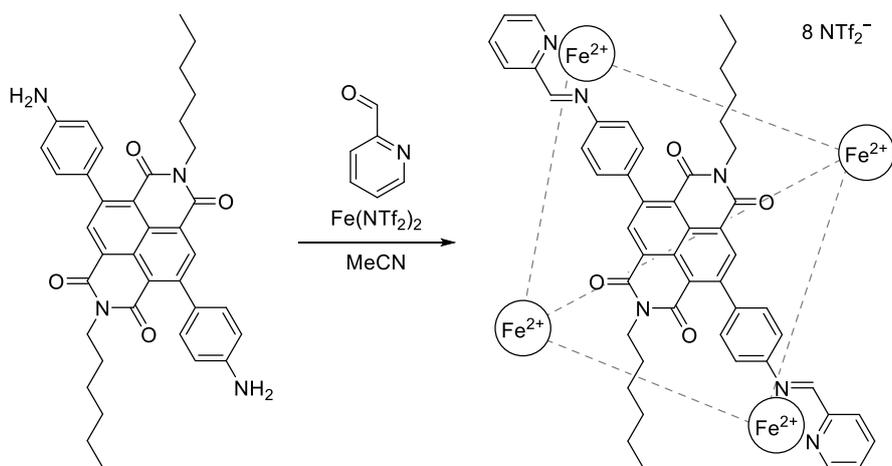
Um diese Komplexe nun schaltbar zu gestalten, muss Einfluss auf die Energiedifferenz zwischen den Niveaus genommen werden. Dies kann durch eine veränderte Ligandenumgebung geschehen, was wiederum durch die Koordinationsstärke des Liganden durch dessen Elektronendichte beeinflusst werden kann oder durch die angepasste Geometrie des Liganden mit veränderten Bindungsabständen erzwungen werden kann. Durch das Gestalten passender Metall-Ligand Systeme kann somit der Spin-Übergang in einen experimentell zugänglichen Bereich von physikalischen Größen wie beispielsweise der Temperatur gebracht werden, wie durch zahlreiche Systeme in der Literatur beschrieben.^[90–95] Der Erhalt solcher Systeme soll ebenfalls Bestandteil der folgenden Arbeit sein.

2 Motivation und Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit soll ein spezieller Fokus auf die vorgestellten tetraederförmigen M_4L_6 -Komplexe gerichtet werden. Als Inspiration dienen die bereits gezeigte Arbeit der Arbeitsgruppe *Wüsthner* zum Erhalt von tetraederförmigen metallosupramolekularen Komplexen aus Perylenliganden sowie die Arbeiten der Arbeitsgruppe *Nitschke* zu diversen tetraederförmigen Komplexen aufbauend auf den zu Perylenliganden analogen kleineren Naphthalinliganden. Dabei sind einerseits die über die Imidreste verknüpften Liganden zu erwähnen,^[96] aber weiterhin die über Kernsubstitutionen verknüpften Liganden relevant.^[97] Da die Arbeiten zu Naphthalinliganden ebenso maßgebend für die folgende Arbeit sind und bereits in vorangegangenen Arbeiten die Grundlage bildeten, sind diese als weitere Beispiele in Schema 7 und Schema 8 aufgeführt.



Schema 7: *Nitschkes* tetraederförmiger Komplex nach dem *Subcomponent Self-Assembly*-Ansatz mit über den Imidrest verbrückten Naphthalinbisimidliganden. Gestrichelte Linien stellen weitere Liganden dar.^[98]



Schema 8: *Nitschkes* tetraederförmiger Komplex nach dem *Subcomponent Self-Assembly*-Ansatz mit über Kernsubstitutionen verbrückten Naphthalinbisimidliganden. Gestrichelte Linien stellen weitere Liganden dar.^[97]

Diese Komplexe dienten als Vorbilder für weitere Systeme nach dem *Symmetry-Interaction-Ansatz* und im speziellen dem *Subcomponent Self-Assembly-Ansatz*, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt werden sollen.

Dazu müssen die Liganden bzw. deren Vorläufer oder Protoliganden zunächst hergestellt und charakterisiert werden. Von den Protoliganden gibt es prinzipiell zwei Varianten, diejenigen mit Aldehydfunktionen, die so anschließend mit weiteren Aminkomponenten zu den entsprechenden Liganden bzw. Komplexen umgesetzt werden, wie in der Arbeit von *Würthner* gezeigt^[86], und alternativ diejenigen mit Aminfunktionen die später mit Aldehydkomponenten zu den gewünschten Liganden bzw. Komplexen umgesetzt werden, so wie das in den Beispielen von *Nitschke* der Fall ist.^[97,98]

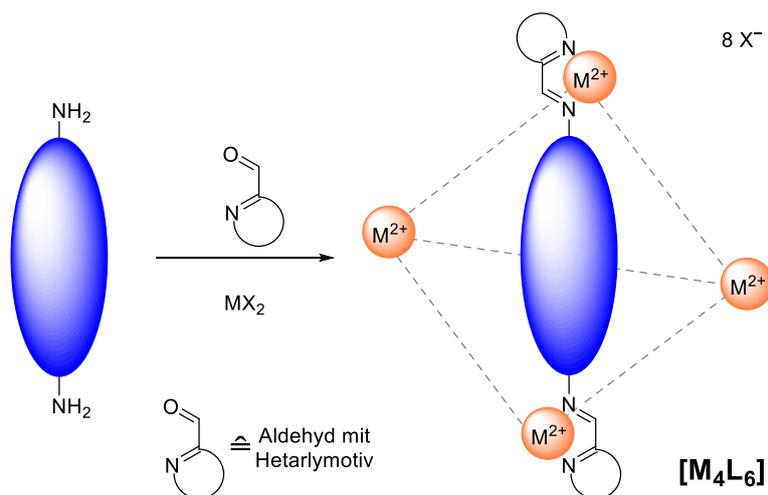
Im Rahmen dieser Arbeit sollen vor allem Diamine als Protoliganden dienen, da diese sehr einfach mit vielen verschiedenen kommerziell erhältlichen Aldehyden zu einer großen Vielfalt von Komplexen umgesetzt werden können. Dieser Ansatz ist außerdem in unserer Arbeitsgruppe im Rahmen unserer Arbeiten zu schaltbaren Komplexen durch Variation von Aldehydkomponenten gut etabliert. Somit soll eine Sammlung an Protoliganden synthetisiert werden, welche anschließend zuerst auf die generelle Eignung zur Ausbildung der gewünschten tetraedrischen Komplexe untersucht werden soll. Hierbei stehen die im vorherigen Abschnitt betrachteten Systeme auf der Basis des Perylens im Fokus und sollen durch analoge kleinere Systeme auf Basis von Naphthalin ergänzt werden. Bei entsprechender Wahl der Aldehydkomponenten sollten so auch Systeme erhalten werden, die ein Spin-Crossover-Verhalten zeigen, das es dann zu charakterisieren gilt.

Weiterhin sollen durch verschiedene Substitutionen am Ligandenrückgrat die elektronischen Eigenschaften von erhaltenen Liganden modifiziert werden, wodurch Liganden mit unterschiedlichen optischen Eigenschaften erhalten werden sollen. Diese sollen hinsichtlich dieser Eigenschaften untersucht werden und ein Vergleich dieser aufgestellt werden.

3 Ergebnisse: Planung, Synthese und Charakterisierung

3.1 Allgemeine Überlegungen

Um zu geeigneten Liganden zu gelangen, sollen im Folgenden verschiedene Synthesestrategien erarbeitet werden. Dazu ist es zunächst notwendig, die Form der Liganden festzulegen. Im Rahmen dieser Arbeit sollen dabei kantenverbrückende tetraederförmige Komplexe konstruiert werden, in denen die Liganden die Kanten und die Metallzentren die Ecken des Tetraeders bilden. Dafür wird ein linearer bzw. fast linearer Ligand benötigt, der zudem entlang der Verbindungsachse rigide sein sollte, um zu einem stabilen Komplex zu führen. Wie zuvor diskutiert sollen Diamine als Protoliganden für die Ausbildung der benötigten Liganden dienen, welche *in situ* die für die Struktur des Komplexes gewünschten Chelatliganden gemäß des *Subcomponent Self-Assembly*-Ansatzes bilden sollen. Eine generelle Struktur möglicher Liganden sieht deshalb wie in Schema 9 skizziert aus, wobei verschiedene strukturelle Muster in den Kern der Liganden integriert werden können und auch die verwendete Aldehydkomponente variabel ist.



Schema 9: Allgemeiner Protoligand als Diamin mit variablen Kerngerüst (blau) zur Bildung von tetraederförmigen M_4L_6 -Komplexen mit allgemeinem Metallsalz ($M = \text{Metall}$, $X = \text{Anion}$) und allgemeinem Aldehyd mit Hetarylmotiv. Gestrichelte Linien stellen weitere Liganden dar.

Generell ist es vorteilhaft, wenn das Kerngerüst eine bestimmte Symmetrie aufweist, um die Ausrichtung des Liganden im Komplex richtungsunabhängig zu gestalten. Mindestens eine auf der Amin-Amin-Verbindungsachse orthogonale C_2 -Achse sollte somit als Symmetrieelement enthalten sein. Ist eine solche Achse nicht vorhanden ergibt sich bei der Ausbildung der Komplexe eine große Anzahl verschiedener Isomere die potentiell gebildet werden können, da für jedes minder symmetrische Rückgrat zwei unterschiedliche Ausrichtungen möglich sind, ergeben sich durch einen nicht ausreichend symmetrischen Liganden viele verschiedene Möglichkeiten einen

tetraedrischen Komplex mit sechs Liganden zu bilden. Wird zusätzlich bedacht, dass jedes Metallzentrum durch die Komplexbildung zu einem stereogenen Zentrum wird, was allein schon zur Ausbildung von verschiedenen Stereoisomeren führen kann, so würden zusätzliche Möglichkeiten zur Ausbildung weiterer Isomere schnell zu einer dramatischen und kaum beherrschbaren Vielzahl an weiteren Isomeren führen.

Ist ein geeignetes Diamin als Protoligand gefunden, soll dessen Komplexbildung nach dem im Folgenden erläuterten Vorgehen verlaufen und der Komplex entsprechend charakterisiert werden. Als Beispielsystem soll das in der Masterarbeit^[99] und *Nitschkes* Arbeiten^[96] verwendete System eines Naphthalinbisimidliganden dienen, anhand dessen ein allgemeines Vorgehen für die weiteren im Verlauf dieser Arbeit gezeigten Komplexe exemplarisch vorgeführt werden soll.

Zunächst soll dabei ein Standardsystem festgelegt werden, mit dem die Komplexe geplant und erste Versuche einer Komplexbildung unternommen werden sollen. Für dieses Standardsystem müssen die Komponenten für die ersten Ansätze zu einer Komplexbildung festgelegt werden. Zu diesen Komponenten gehören dem *Subcomponent Self-Assembly*-Ansatz folgend zusätzlich zu dem Protoliganden geeignete Metallionen und Aldehydkomponenten.

Geeignete Metallkationen sind zum Beispiel solche, die eine oktaedrische Koordination durch sechs Donorzentren bevorzugen. Dank der linearen Struktur der Protoliganden sollte dies nach dem *Symmetry-Interaction*-Ansatz zu den gewünschten tetraedrischen Komplexen führen. Ein solches Metallkation ist Eisen(II), von dem aus vorigen Arbeiten bereits bekannt ist, dass es stabile Komplexe bildet.^[99] Zudem bietet Eisen(II) aufgrund seiner d^6 -Konfiguration ebenfalls interessante Möglichkeiten, high-Spin- und low-Spin-Komplexe zu bilden. Dabei sorgt die d^6 -Konfiguration dafür, dass der Unterschied zwischen diesen beiden Zuständen im oktaedrischen Ligandenfeld maximal ist. Alle Elektronen können im gepaarten Zustand vorliegen und somit nur die t_{2g} -Energieniveaus besetzen. Dies stellt den low-Spin-Zustand des Eisen(II) mit einem Spin von 0 dar. Im high-Spin-Zustand mit vier ungepaarten Elektronen werden zwei t_{2g} -Energieniveaus und zusätzlich zwei e_g -Energieniveaus mit ungepaarten Elektronen besetzt, woraus sich ein Spin von 2 ergibt. Durch diesen starken Unterschied der Zustände lassen sich diese besonders gut voneinander unterscheiden.

Die verwendeten Aldehydkomponenten sollten allgemein an ein heteroaromatisches System geknüpft sein, um zu stabilen Aggregaten zu führen. Zwingend notwendig ist dabei ein Stickstoffatom in der 2-Position, um die Ausbildung der erforderlichen Chelateinheit zu garantieren. Als Ausgangssystem bietet sich zunächst ein diamagnetisches low-Spin-System an, um es später auch einfach NMR-spektroskopisch untersuchen zu können. Mit dem einfachsten für den Ansatz tauglichen Pyridinderivat, dem 2-Formylpyridin, werden üblicherweise solch diamagnetische Eisen(II)-Komplexe gebildet.

Mit diesen für ein Ausgangssystem festgelegten Komponenten sollen jeweils Modelle eines mit dem entsprechenden Protoliganden resultierenden Komplexes konstruiert werden, der sich im Zuge des *Subcomponent Self-Assembly*-Ansatzes bilden sollte. Dies soll geschehen, um im Voraus ein Bild des Komplexes zu erhalten und die theoretische Eignung des Liganden für die gewünschten tetraedrischen Komplexe zu validieren. Hierfür ist jedoch zu beachten, dass der Komplex wie eingangs erwähnt als verschiedene Isomere vorliegen kann. Die jeweiligen Modelle der verschiedenen Diastereomere als MMFF-minimierte Komplexstruktur sind in Abbildung 14 gezeigt. Rein statistisch wären Verhältnisse der Diastereomere (mit den jeweiligen Enantiomeren) von 1 (*T*) : 4 (*C*₃) : 3 (*S*₄) in Lösung zu erwarten, wenn die Metallzentren sich stereochemisch nicht beeinflussen, wovon die in der Praxis beobachteten Verhältnisse oft abweichen.^[57] Die verschiedenen Diastereomere sollten entsprechend ihrer Symmetrieelemente verschiedene Anzahlen an Signalen für die in den Liganden enthaltenen Kerne in einer NMR-spektroskopischen Betrachtung liefern. Im Fall des *T*-Isomers sind alle Ecken des Tetraeders chemisch und magnetisch äquivalent, wodurch einfache Spektren mit einem Signalsatz erhalten werden (Abbildung 14 oben). Dagegen wird diese Äquivalenz im *S*₄- und *C*₃-Isomer aufgehoben. Es werden dadurch kompliziertere Signalsätze mit drei Signalgruppen für die *S*₄-Isomere (Abbildung 14 unten links) und vier Signalgruppen für die *C*₃-Isomere (Abbildung 14 unten rechts) erwartet.

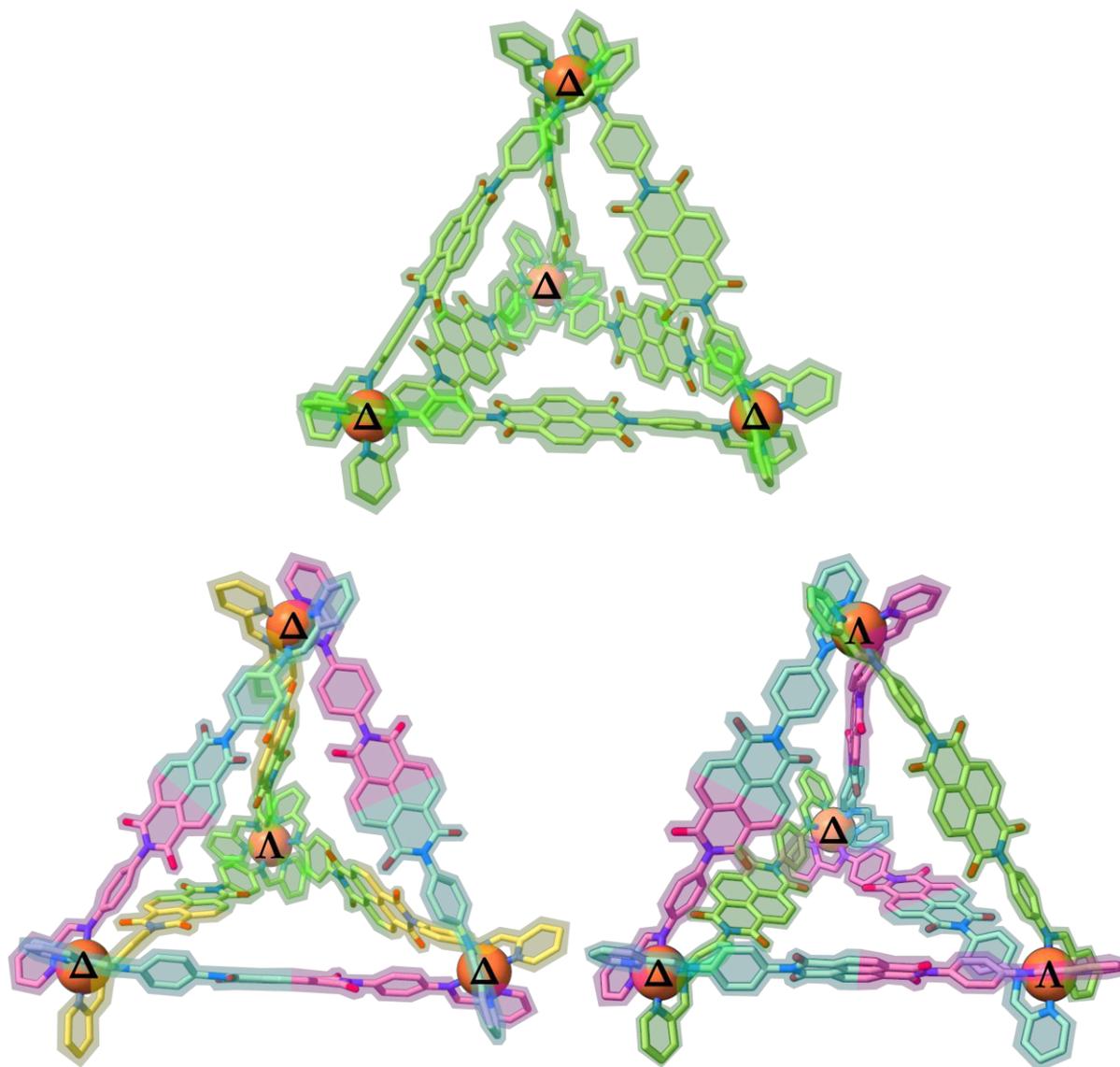


Abbildung 14: MMFF-minimierte Modelle der kationischen Einheit des aus dem Protoliganden **14** erhaltenen Komplexes $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{Py}})_6]$ als *T*-symmetrisches Stereoisomer (oben), als C_3 -symmetrisches Stereoisomer (unten links) und als S_4 -symmetrisches Stereoisomer (unten rechts).

Farbmuster der Atome in den Modellen: beige = Kohlenstoff, rot = Sauerstoff, blau = Stickstoff, orange = Eisen. Wasserstoffatome wurden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

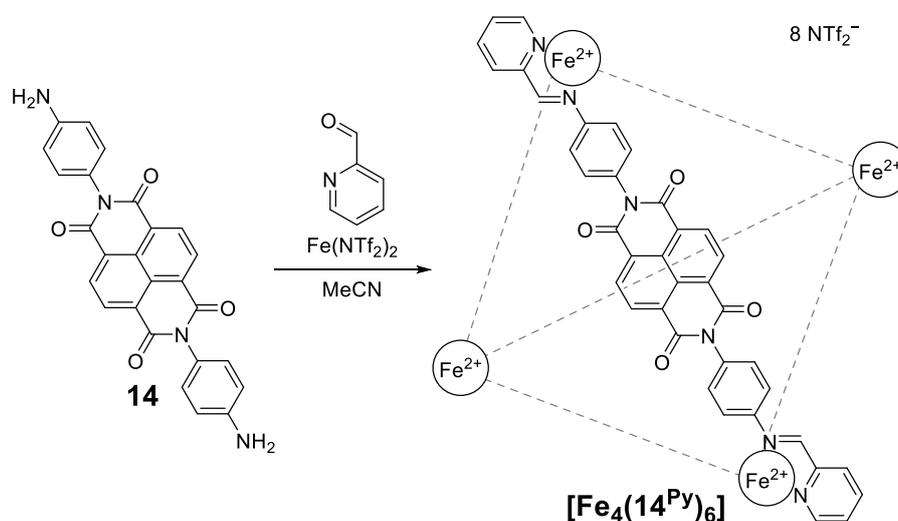
Chemisch äquivalente Molekülteile in gleicher Farbe hervorgehoben in grün, magenta, cyan und gelb.

Mit Markierung der Eisenkerne mit der jeweiligen Konfiguration als Δ oder Λ .

Im Weiteren soll die Modellierung folgender Komplexe nur noch als S_4 -symmetrisches Stereoisomer erfolgen, da dies in vorherigen Arbeiten als primäres Isomer bei Komplexen dieser Art beobachtet wurde.^[96,99] Nach einer Modellierung eines potentiellen Liganden soll dieser nach einer erfolgreichen Synthese auf sein Komplexierungsverhalten untersucht werden.

Dazu müssen noch weitere Überlegungen für das angeschnittene Standardsystem zur Komplexierung getroffen werden, welches jeweils als erstes für einen Liganden Anwendung finden soll. Es soll ein bestimmtes Eisen(II)salz gewählt werden, mit welchem die ersten Versuche einer Komplexierung unternommen werden. Mit Eisen(II)triflimid konnten die größten Erfolge bei vorherigen Komplexierungsversuchen erzielt werden, da Triflimid als schwach koordinierendes Anion sich als besonders geeignet erwiesen hatte.^[96,98,99] Deshalb soll ein System aus Eisen(II)triflimid und 2-Formylpyridin als Komponenten jeweils als erstes erprobt werden. Da die erwarteten Komplexe in Lösung stark geladen vorliegen werden, soll außerdem ein polares Lösungsmittel gewählt werden. Generell wird dafür häufig Acetonitril verwendet, da es sich als gutes Lösungsmittel für Komplexe dieser Art erwiesen hat.^[96,98,99]

Bei diesen Komplexansätzen ist es von enormer Relevanz, die geforderte Stöchiometrie sorgfältig einzustellen, um die Bildung des gewünschten Komplexes möglichst zu begünstigen. Deshalb werden immer sechs Äquivalente des Protoliganden sowie vier Äquivalente des Metallsalzes und zwölf Äquivalente des Aldehyds möglichst genau abgemessen bzw. abgemessen. Für das gewählte Beispielsystem wird hier der Protoligand **14** verwendet. Die aus diesem erhaltenen Chelatliganden werden entsprechend mit der Nummer des Protoliganden mit einem hochgestellten Kürzel für den verwendeten Aldehyd benannt. Die daraus erhaltenen Komplexe erhalten dadurch eine Kombinationsbezeichnung aus dem verwendeten Metall und der Bezeichnung des Liganden in entsprechender Stöchiometrie wie hier als $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{Py}})_6]$ (Schema 10). Dieses Vorgehen zur Benennung der Komplexe soll so auch für alle weiteren Komplexe fortgeführt werden.



Schema 10: Komplexierungsansatz zu $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{Py}})_6]$. Gestrichelte Linien stellen weitere Liganden dar.

Nach der Durchführung dieser Komplexansätze sollen diese jeweils per NMR analysiert werden und durch massenspektroskopische Untersuchungen die Zusammensetzung des Komplexes bestätigt werden. Weiterhin sollen die Komplexansätze auf die Zusammensetzung aus verschiedenen Stereoisomeren untersucht werden, sofern dies durch die Analytik ersichtlich wird.

Dies soll wie folgt erfolgen. Zunächst werden die ^1H -NMR-Spektren des Komplexansatzes betrachtet, um einen allgemeinen Eindruck zum Ablauf der Komplexierung zu erhalten. Wird das Spektrum des als Beispiel gewählten $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{Py}})_6]$ betrachtet, ist ein aufgeräumtes Spektrum mit den verschiedenen Signalen der ^1H -Kerne des Komplexes zu sehen (Abbildung 15).

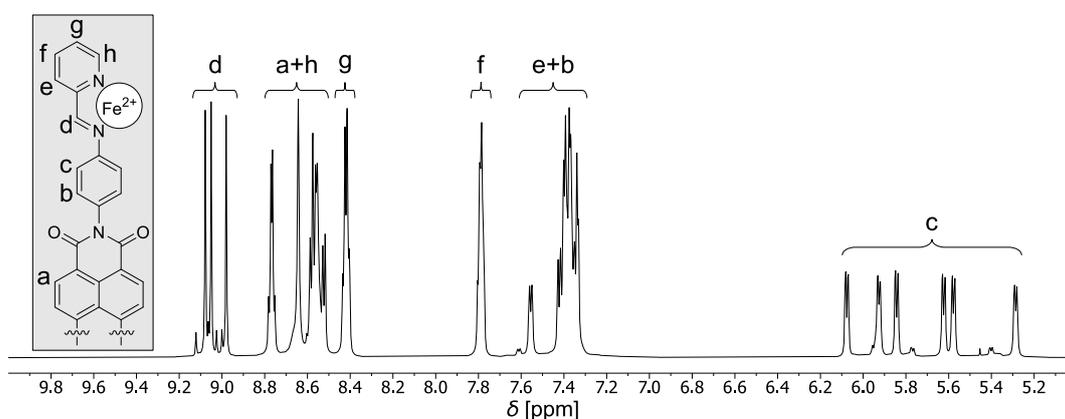


Abbildung 15: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{Py}})_6]$ mit Signalzuordnung (grauer Kasten) (700 MHz, CD_3CN , 298 K).

Anhand dieser Spektren sind Rückschlüsse auf die Verteilung der vorliegenden Stereoisomere möglich. Wie durch die Modelle der verschiedenen Isomere des Komplexes in Abbildung 14 gezeigt, lässt sich durch die Anzahl der Signale beurteilen, welche Isomere gebildet wurden. Im Fall von $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{Py}})_6]$ ist durch eine Betrachtung des isoliert auftretenden Signalsatzes der Iminprotonen die Verteilung der vorliegenden Isomere ersichtlich. Es ist dabei eindeutig ein dominanter Dreier-Signalsatz zu sehen, zu dem zusätzlich ein weiter Signalsatz mit vier Signalen sichtbar ist. Daraus lässt sich schließen, dass primär das S_4 -Isomer gebildet wird, wobei zusätzlich in einem geringeren Anteil das C_3 -Isomer gebildet wird. Durch Integration der einzelnen Signale kann ein Verhältnis der Isomere zueinander bestimmt werden und weiterhin beurteilt werden, ob eventuell ein weiteres Signal von potentiellen T -Isomeren unter den beobachteten Signalen der anderen Isomere liegt. In diesem Beispiel ließen die Integrale kein weiteres T -Isomer vermuten und ergaben ein Verhältnis von 13:1 des dominanten S_4 -Isomers zum im geringeren Anteil gebildeten C_3 -Isomer (Abbildung 16).

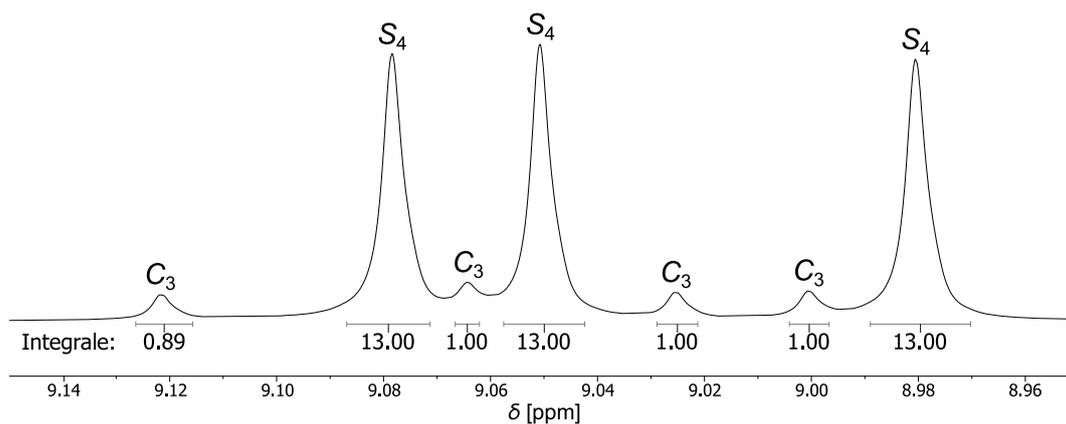


Abbildung 16: Vergrößerter Ausschnitt des Signalsatzes der Iminprotonen aus dem ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{Py}})_6]$ mit Integralen der einzelnen Signale (700 MHz, CD_3CN , 298 K).

Um weitere Auskunft über die Bildung der gewünschten Aggregate und deren Größe zu erhalten, sollen jeweils ^1H -DOSY-NMR-Spektren aufgenommen werden. Diese Methode nutzt die Diffusion der Moleküle bzw. Aggregate innerhalb der Lösung, um daraus Aussagen über die Größe dieser zu treffen. Die für die Diffusion der Moleküle verantwortliche *Brown'sche* Molekularbewegung wird hierbei durch mehrere Parameter wie die Größe und Form der Moleküle bzw. Aggregate sowie die Temperatur und die Viskosität des Mediums bestimmt. Werden die Moleküle bzw. Aggregate als perfekt sphärische Partikel angenommen, lässt sich daraus die *Stokes-Einstein*-Gleichung (Gleichung 2) formulieren. Diese gibt einen Zusammenhang des Radius eines Partikels mit dessen Diffusionskoeffizienten an. Dieser Diffusionskoeffizient ist die über die DOSY-NMR-Messung zugängliche Größe, aus welcher folgend der Radius ermittelt und somit eine Abschätzung der Größe von bestimmten Partikeln gezogen werden kann.^[100]

$$D = \frac{k_{\text{B}}T}{6\pi\eta r}$$

Gleichung 2: *Stokes-Einstein*-Gleichung. Mit D = Diffusionskoeffizient, k_{B} = Boltzmann-Konstante, T = Temperatur, η = Viskosität des Lösungsmittels, r = hydrodynamischer Radius des Partikels.

In der DOSY-NMR-Messung wird die Translationsbewegung der Moleküle durch die Verwendung eines Magnetfeldgradienten beobachtet.^[101] Dieser markiert die Kernspins der Moleküle bzw. Aggregate entsprechend ihrer räumlichen Position in der Probe. In der folgenden Diffusionszeit können die Moleküle sich innerhalb der Probe bewegen. Danach wird ein zweiter um 180° gedrehter Magnetfeldgradient angelegt, durch welchen die Spins der Moleküle refokussiert werden. Dies erfolgt jedoch nur komplett für Moleküle, die sich noch am gleichen Ort befinden. Haben sich diese in der Diffusionszeit bewegt, werden deren Spins nicht komplett refokussiert, was zu

einer Verminderung der anschließend gemessenen Signalintensität führt. Die Signalintensität ist somit abhängig von der Diffusion der Moleküle und je mehr sich ein Molekül bewegt hat, umso geringer fällt dessen Signalintensität aus. Diese Abhängigkeit der Intensität des Signales von der Diffusion und den weiteren im DOSY-NMR-Experiment eingestellten Parametern wird durch die *Stejskal-Tanner*-Gleichung (Gleichung 3) gegeben.^[102]

$$I = I_0 e^{(-D(G\gamma\delta)^2(\Delta-\delta/3))}$$

Gleichung 3: *Stejskal-Tanner*-Gleichung. Mit I = Intensität, I_0 = ungedämpfte Referenzintensität, D = Diffusionskoeffizient, G = Stärke des Gradienten, γ = gyromagnetisches Verhältnis des betrachteten Kerns, δ = Länge des Gradienten, Δ = Diffusionszeit.

Wird nun der Magnetfeldgradient variiert und sind die anderen Parameter sind ebenfalls bekannt, kann eine Reihe von NMR-Spektren vermessen werden. Die übrigen Parameter können hierbei durch eine kombinierte variable Größe vereinfacht werden, um daraus eine einfache Beziehung zwischen der Signalintensität und dem Diffusionskoeffizienten zu erhalten (Gleichung 4). Die Signalintensität ist proportional zu den in den Spektren observierbaren Integralen einzelner Signale. Aus den verschiedenen Spektren werden auf diese Weise Wertepaare mit variiertes kombinierter Größe und jeweiligem Integral erhalten. Mit diesen lässt sich eine Regression durchführen, aus welcher der Diffusionskoeffizient für einzelne Signale abgelesen werden kann. Wird dies jeweils für die bekannten dem Molekül zugehörigen Signale durchgeführt, kann dadurch ein gemittelter Diffusionskoeffizient für das gesamte Molekül erhalten werden.

$$I = I_0 e^{(-DQ)}$$

Gleichung 4: Vereinfachte *Stejskal-Tanner*-Gleichung zur Regression. Mit I = Intensität, I_0 = ungedämpfte Referenzintensität, D = Diffusionskoeffizient, Q = kombinierter Gradientenparameter.

Diese Beziehung einzelner Abschnitte des NMR-Spektrums mit einem entsprechend zugehörigen Diffusionskoeffizienten kann zweidimensional aufgetragen werden, um einen Überblick über die in der Probe enthaltenen Moleküle nach ihrer Größe geordnet zu erhalten. Dabei zeigen die einzelnen Signale jeweils Kreuzsignale mit zugehörigen Diffusionskoeffizienten. Daraus kann die Größe verschiedener Aggregate bzw. Moleküle abgeschätzt werden.

In dem für das Beispielsystem $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{Py}})_6]$ erhaltenen Spektrum ist klar die Anwesenheit von Aggregaten nur einer Größe zu sehen, da alle Kreuzsignale der ^1H -NMR-Signale des Komplexes bei sehr ähnlichen Diffusionskoeffizienten liegen (Abbildung 17). Wird über die erwähnte Methodik mit Hilfe der *Stokes-Einstein*-Gleichung ein Durchmesser für diese Komplexe berechnet, ergibt sich ein Wert von 3.3 nm. Dieser Wert lässt sich mit dem Modell des Komplexes vergleichen, indem in diesem Abmessungen getroffen werden, um einen Größenvergleich durchführen zu können. Aus den Abmessungen des Komplexmodells ergibt sich ein Abstand von 3.1 nm zwischen den äußersten Atomen an zwei jeweils an den Eisenkernen befindlichen Ecken des Komplexes, womit eine gute Übereinstimmung mit dem aus dem ^1H -DOSY-NMR berechneten Wert vorliegt.

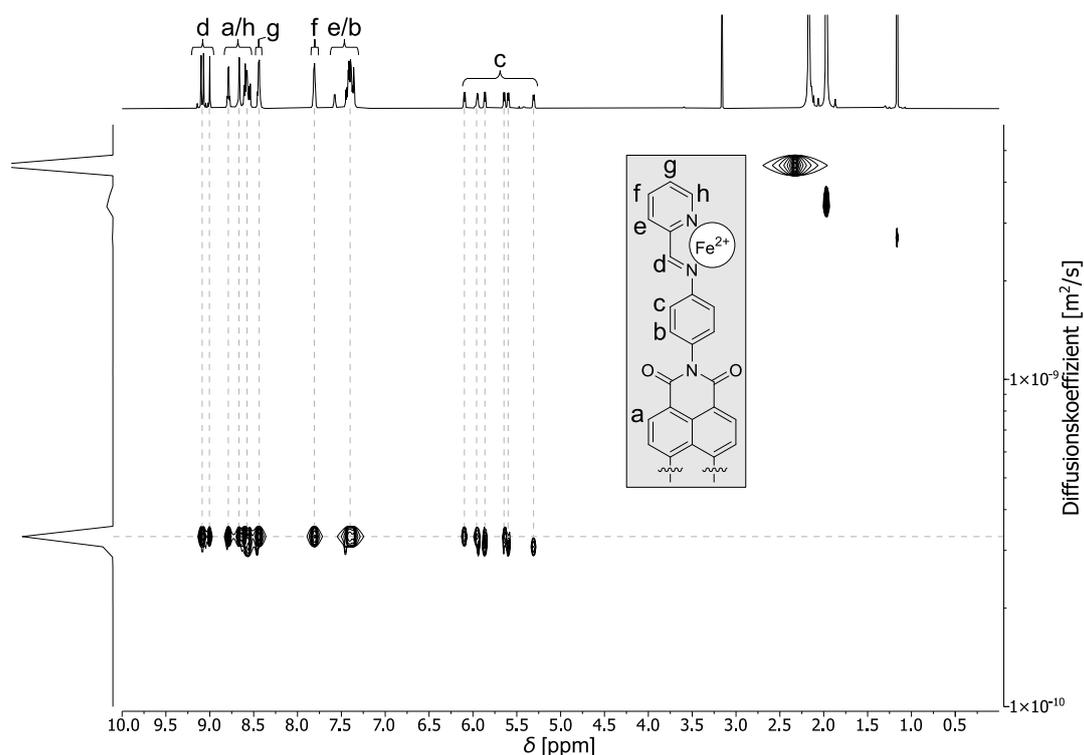


Abbildung 17: 2D-Transformation der ^1H -DOSY-NMR-Spektren von $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{Py}})_6]$ mit entsprechendem ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, CD_3CN , 298 K, $\Delta(d20) = 100$ ms) und Zuordnung der Signale (grauer Kasten).

Die massenspektrometrische Analyse soll jeweils so ablaufen, dass zunächst das Übersichtsspektrum betrachtet wird, in welchem nach den Signalen für den Komplex mit verschiedenen Ladungen Ausschau gehalten wird. Sind diese aufzufinden und dominieren eindeutig das Spektrum, wird weiter von einer erfolgreichen Komplexbildung in der gewünschten Zusammensetzung ausgegangen. Um dies noch weiter zu bestätigen, sollen dann jeweils die Isotopenmuster und exakten Massen der einzelnen Signalsätze der verschieden hoch geladenen Cluster des Komplexes mit Anionen genauer betrachtet werden.

In dem für das Beispielsystem $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{Py}})_6]$ erhaltenen Massenspektrum sind eindeutig die Signale für den Komplex mit verschiedenen Anzahlen an Anionen zu sehen. Es ist eine Kaskade von Signalen für Cluster der kationischen Komplexeinheit mit jeweils einem weiteren Anion und einer dadurch entsprechend niedrigeren Ladung ausgehend von dem Signal der kationischen Komplexeinheit ohne Gegenionen bei $m/z = 497.8454$ zu sehen (Abbildung 18).

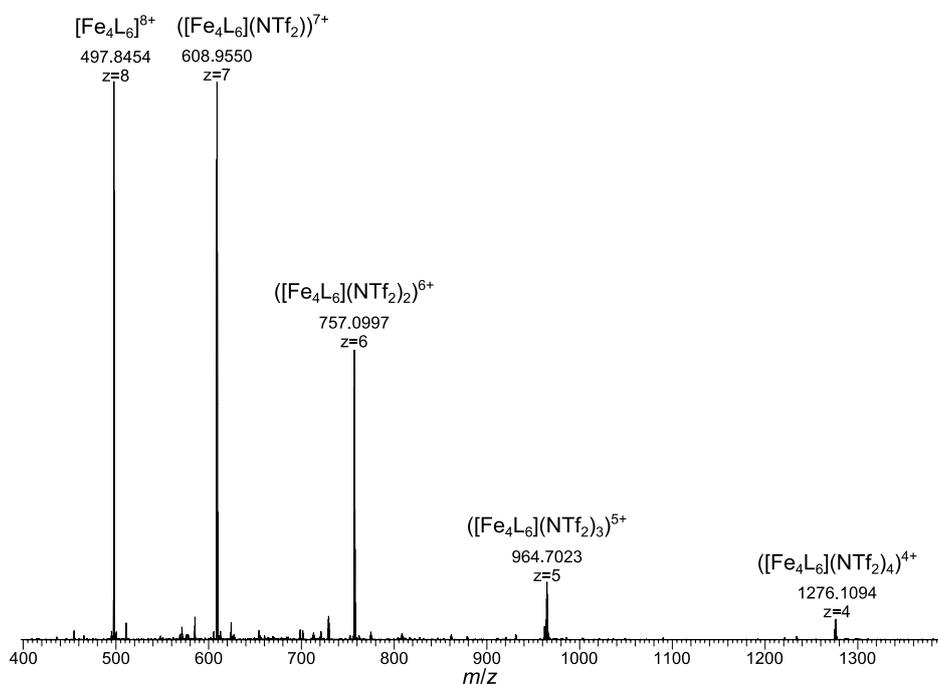


Abbildung 18: Ausschnitt aus dem ESI(+)-Massenspektrum des Komplexansatzes zu $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{Py}})_6]$ mit Signalen für verschiedene Komplex-Cluster. Mit L = $\mathbf{14}^{\text{Py}}$.

Bei der genaueren Betrachtung der einzelnen Signalsätze für das Beispielsystem $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{Py}})_6]$ zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der jeweiligen Isotopenmuster mit einem für die Zusammensetzung berechneten Isotopenmuster, bei welchen auch die jeweiligen exakten Massen gut zu den aus der Berechnung erhaltenen Werten passen (Abbildung 19). Hierbei ist außerdem zu sehen, dass es sich bei dem für $[\text{Fe}_4\text{L}_6]^{8+}$ erhaltenen Signalsatz ausschließlich um diesen Komplex in der Zusammensetzung als M_4L_6 handelt und kein darunter liegender Signalsatz mit einer halb so hohen Ladung und einer Zusammensetzung von M_2L_3 sichtbar ist, der zu einem abweichenden Isotopenmuster führen würde.

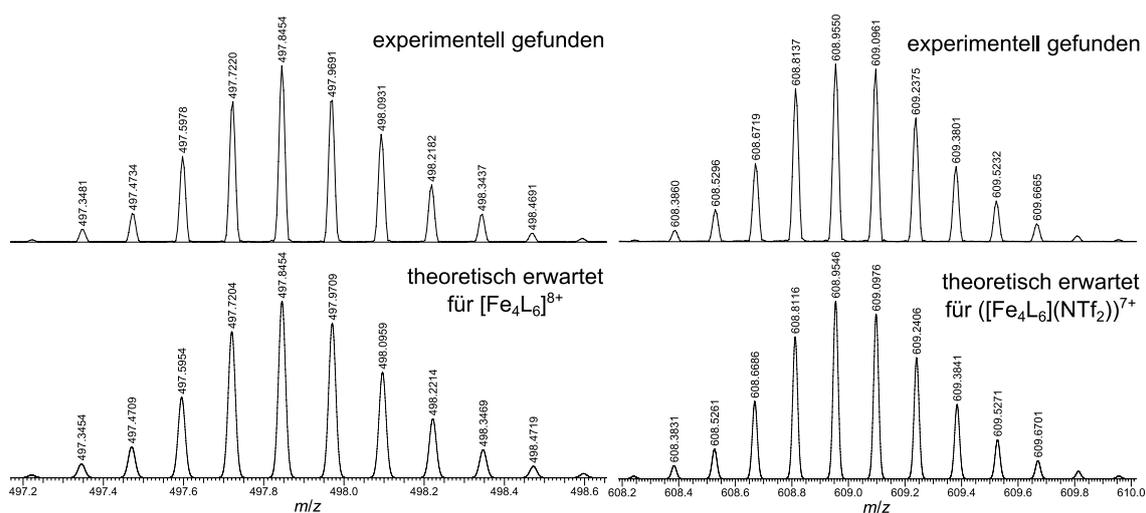


Abbildung 19: Vergleich der für $[\text{Fe}_4(\mathbf{14Py})_6]$ gefundenen Isotopenmuster (jeweils oben) mit den erwarteten Isotopenmustern (jeweils unten) für $[\text{Fe}_4\text{L}_6]^{8+}$ (links) und $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2))^{7+}$ (rechts). Mit $\text{L} = \mathbf{14Py}$.

Das beschriebene Vorgehen zur analytischen Untersuchung eines Komplexansatzes wurde so für die im Folgenden gezeigten Komplexansätze durchgeführt und soll jeweils nur noch kurz beschreiben werden, wobei nur noch exemplarisch auf bestimmte Spektren eingegangen werden soll. Die in diesem Sinne nicht in diesem Kapitel gezeigten Spektren befinden sich im Anhang (Kapitel 8) dieser Arbeit.

Das als Kerngerüst auserkorene Perylen bietet bezüglich der genannten allgemeinen Anforderungen an ein Grundgerüst eine solide Grundlange, sodass zunächst von dem gut erhältlichen Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-dianhydrid ausgegangen wurde. Das Perylendianhydrid erfüllt durch das große aromatische System die Anforderungen eines rigiden Rückgrates und sollte mit Substituenten versehen werden, um verschiedene lineare Diaminprotoliganden zugänglich zu machen. Entsprechend der einleitend beschriebenen Möglichkeiten dieses zu funktionalisieren, bestehen vor allem zwei Möglichkeiten zur linearen bzw. fast linearen Anordnung von zwei Aminfunktionen zu gelangen.

Die erste Option ist die Umsetzung in das Bisimid, um von dort ausgehend mit einer linearen Verbrückungseinheit auf beiden Seiten des Moleküls Aminfunktionen anzubringen. Daher können zusätzlich in den *bay*-Positionen weitere Modifikationen der Liganden vorgenommen werden (Abbildung 20 links).

Die zweite Option stellt die Substitution an den diagonal gegenüberliegenden *bay*-Positionen des Perylenrückgrats dar. Auch hier können mit einem linearen Linker auf beiden Seiten des Moleküls Aminfunktionen angebracht werden (Abbildung 20 rechts). Aufgrund der Verdrehung des Rückgrats durch Substitutionen in der *bay*-Position wäre ein so erhaltenes Diamin aber nicht mehr linear sondern eher V-förmig. Solche Liganden sollten aber aufgrund der Erfüllung der Symmetrieanforderungen ebenfalls potentiell geeignet sein, um zu Komplexen mit der gewünschten Form zu gelangen.

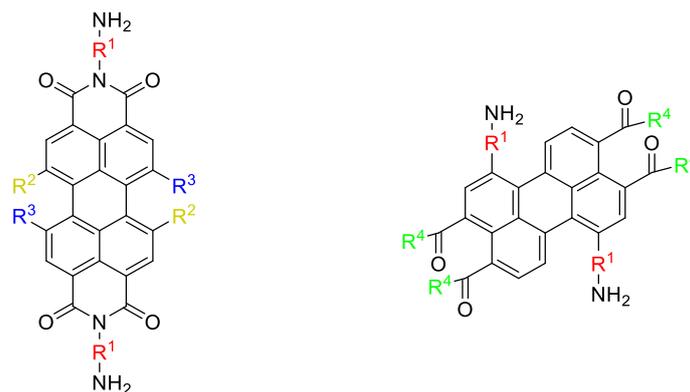


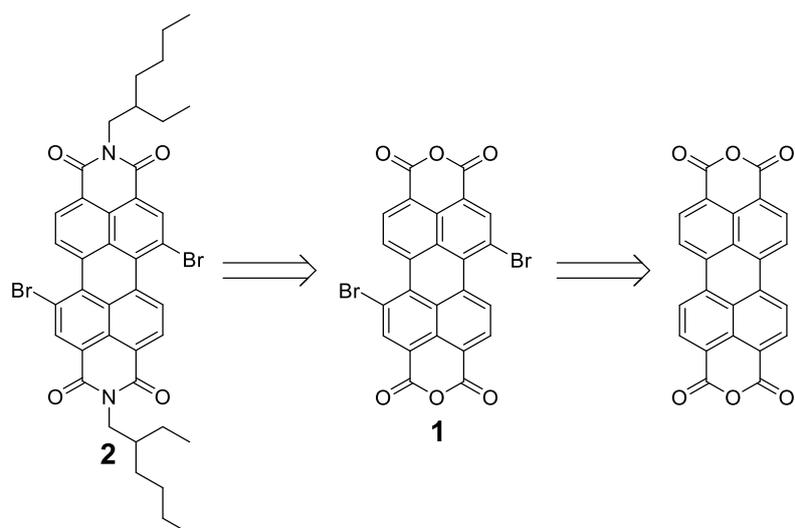
Abbildung 20: Allgemeine Protoliganden für bisimidverbrückt (links) oder *bay*-verbrückt (rechts) mit R^1 = rigide Verbrückungseinheit, $R^2 = R^3$ oder R^2 und R^3 als verschiedene *bay*-Substituenten, R^4 = beliebiger Rest.

Unter Berücksichtigung dieser generellen Überlegungen wurde dann mit der Planung und Synthese spezifischer Zielmoleküle, welche diesen Anforderungen entsprechen, begonnen.

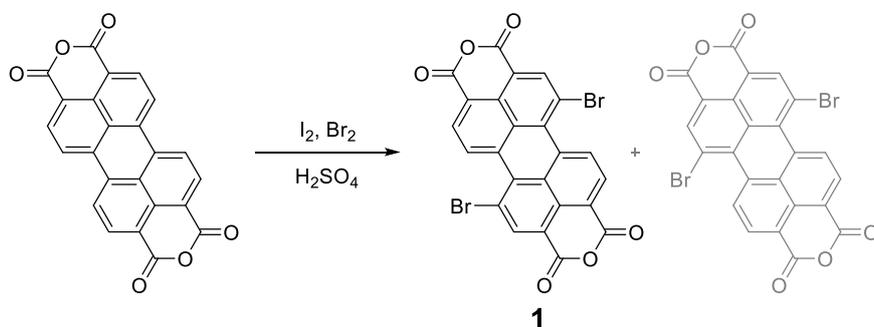
3.2 Komplexierungen mit *bay*-verbrückten Perylenliganden

3.2.1 Ausgangsbausteine

Ziel war es, einem Ausgangsbaustein mit dem Potential für eine weitere Diversifizierung zur Herstellung von unterschiedlichen Liganden zu schaffen. Für den Erhalt der über die *bay*-Position verbrückten Liganden ist es notwendig, die *bay*-Position für eine spätere Substitution zu funktionalisieren. Zusätzlich sollten Gruppen zur Verbesserung der Löslichkeit enthalten sein, um Folgereaktionen zu erleichtern. Dafür bietet sich ein bromiertes Rückgrat an, an welches zusätzlich löslichkeitsvermittelnde Alkylketten angebracht werden können. Entsprechend sollte zunächst eine Bromierung des Rückgrats ausgehend von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4,9,10-dianhydrid erfolgen.

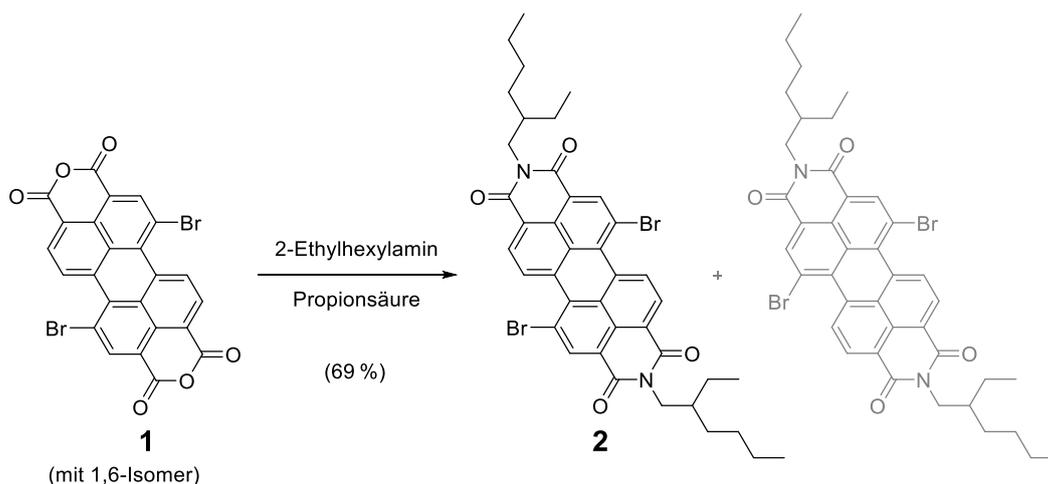

Schema 11: Retrosynthese von **2** über **1**.

Hierzu wurde Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-dianhydrid in der *bay*-Position bromiert. Einer Vorschrift von *Kim et al.*^[103] folgend erfolgte dies iodkatalysiert mit Brom in konzentrierter Schwefelsäure. Unter diesen Bedingungen sollte primär das 1,7-substituierte zweifach bromierte Rückgrat entstehen. Leider lässt es sich jedoch nicht vermeiden, dass zusätzlich zu der gewünschten und auch bei der Reaktion begünstigten 1,7-Substitution auch das 1,6-substituierte Isomer sowie das dreifach bromierte Perylendianhydrid als Nebenprodukt entstehen. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Produktes und der Nebenprodukte in organischen Lösungsmitteln konnten diese leider nicht voneinander getrennt werden und wurden als das erhaltene Gemisch für die Folgereaktion eingesetzt. Dies sollte kein Problem für die folgende Reaktion darstellen, da in dieser mit einem Überschuss an Reagenz gearbeitet werden sollte und somit der Einfluss der ungenauen Stöchiometrie des Substrats gering ausfallen sollte.


Schema 12: Synthese von **1**.

Angesichts der schlechten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wurde eine direkte Substitution des Broms mit einem Linker mit der gewünschten Aminfunktion als nicht möglich erachtet. Deshalb sollten zunächst löslichkeitsvermittelnde Gruppen eingeführt werden. Der erste Ansatz hierfür war die Kondensation von **1** mit einem Alkylamin zum Perylenbisimid. Die eingeführte Alkylkette sollte dafür sorgen, dass das Solvationsverhalten des erhaltenen Moleküls in organischen Lösungsmitteln erheblich verbessert wird und damit Folgereaktionen ermöglichen. Weiterhin sollte durch die verbesserte Löslichkeit eine Trennung der 1,6- und 1,7-Isomere sowie der dreifach bromierten Spezies ermöglicht werden. Als Alkylamin wurde zunächst 2-Ethylhexylamin aufgrund seiner verzweigten und als ausreichend lang erachteten Alkylkette ausgewählt, welche für eine stark verbesserte Löslichkeit sorgen sollte.

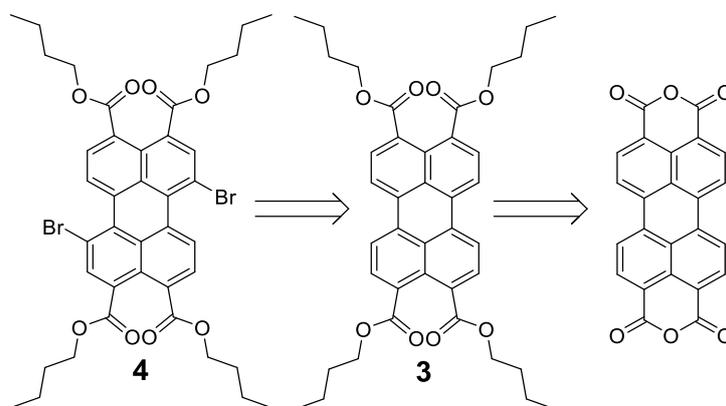
Dementsprechend wurde **1** mit 2-Ethylhexylamin in Propionsäure nach einer angepassten Vorschrift von *Lemmetyinen et al.*^[104] umgesetzt und zu **2** kondensiert. Bei der säulenchromatographischen Trennung konnte das dreifach bromierte Nebenprodukt abgetrennt werden. Das 1,6- und 1,7-Isomer ließen sich jedoch auf diese Weise leider nicht auftrennen. Deshalb wurde danach versucht die Isomere durch Umkristallisieren mittels Übersichten einer Lösung von **2** in Dichlormethan mit Acetonitril voneinander zu trennen. Dies erwies sich leider auch nach mehreren Versuchen als erfolglos, da keines der beiden Isomere angereichert werden konnte. Die beiden Isomere wurden in einem Verhältnis von 4:1 (laut Analyse des ¹H-NMR-Spektrums) als roter Feststoff mit einer Ausbeute von 69 % des 1,7-Isomers erhalten.



Schema 13: Synthese von **2**, Verhältnis von 1,7-Isomer zu 1,6-Isomer 4:1.

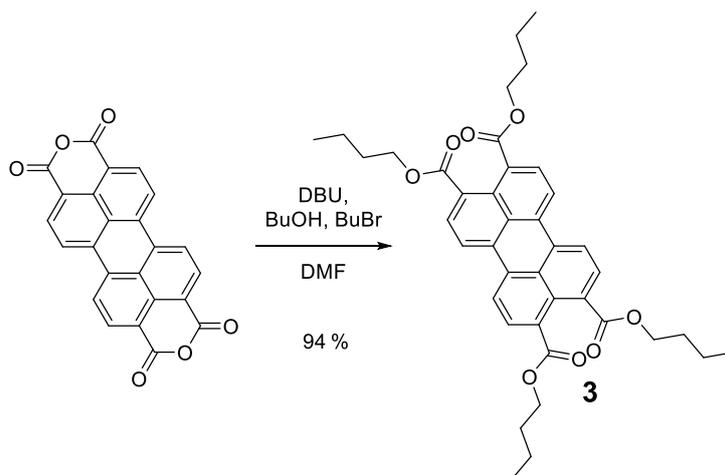
Die Bildung von **2** konnte analytisch durch ein ESI-Massenspektrum ^1H - und ^{13}C -NMR-Messungen eindeutig belegt werden, wobei die vollständige Zuordnung der Signale durch 2D-NMR-Experimente erfolgte.

Da die Isomere mit dem bisherigen Ansatz nicht voneinander getrennt werden konnten, wurde nach einem alternativen Ansatz für die Vermittlung von verbesserter Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln gesucht. Es sollten ebenfalls Bromatome an den gleichen Stellen am Rückgrat enthalten sein, die als Ausgangspunkt für zukünftige Substitutionen dienen sollten. Die beiden Anhydridfunktionen sollten durch Ester ersetzt werden, deren Alkylketten dann für eine extrem verbesserte Löslichkeit sorgen sollten. Hierzu sollten die angepeilten Moleküle aus einer Bromierung erhalten werden, welche an dem Rückgrat mit den zuvor zu Estern geöffneten Anhydriden stattfinden sollte (Schema 14). Durch diese Reihenfolge sollte außerdem eine Bromierung unter milden Bedingungen erlaubt werden und andere unerwünschte Substitutionen am Rückgrat ausgeschlossen werden.



Schema 14: Retrosynthese von **4** über **3**.

Diesem Plan folgend wurde Perylendianhydrid mit 1-Brombutan, 1-Butanol und DBU in DMF umgesetzt (Schema 15).^[105] DBU agiert hierbei als nichtnukleophile Base, um 1-Butanol zu deprotonieren und damit den Angriff am Anhydrid zu ermöglichen. Das so entstehende Carboxylat greift dann anschließend nukleophil am 1-Brombutan an und bildet die weitere Esterfunktion. Dabei wurde **3** als oranger Feststoff in 94 % Ausbeute erhalten.



Schema 15: Synthese von **3**.

Die Charakterisierung der erhaltenen Verbindung **3** erfolgte durch ein MALDI-Massenspektrum, dessen Signale mit den theoretisch berechneten sowohl hinsichtlich der m/z -Verhältnisse als auch hinsichtlich des Isotopenmusters übereinstimmten sowie ^1H - und ^{13}C -NMR-Messungen, wobei 2D-NMR-Experimente zur vollständigen Zuordnung der Signale dienten. Die Lösung der Substanz in Dichlormethan wurde weiterhin bezüglich ihrer Absorptions- und Emissionseigenschaften untersucht. Die optischen Eigenschaften dieser Substanz wie auch die aller weiteren in den folgenden Abschnitten beschriebenen chromophoren Substanzen sollen in dem entsprechenden späteren Kapitel 3.5 diskutiert und verglichen werden.

Im Folgenden wurde das für **3** beschriebene Vorgehen zur Charakterisierung einer erhaltenen Substanz für alle weiteren beschriebenen Substanzen soweit möglich durchgeführt. Die entsprechenden Spektren befinden sich im Anhang (Kapitel 8).

Bei der Untersuchung der ^1H -NMR-Spektren verschiedener Proben von **3** wurde festgestellt, dass die Verschiebungen der Signale sich insbesondere im aromatischen Bereich stark mit der Konzentration der Probe ändern (Abbildung 21). Eine kurze Messreihe von Proben mit verschiedenen Konzentrationen zeigte bereits in dem untersuchten Konzentrationsfenster eine Änderung der Verschiebung von einzelnen Signalen um bis zu 0.3 ppm. Die Substanz zeigte mit zunehmender Konzentration eine Verschiebung der ^1H -NMR-Signale ins Hochfeld. Dieser Effekt war für alle Signale zu beobachten, aber zeigte sich besonders ausgeprägt bei den Signalen im aromatischen Bereich. Der Effekt wurde der zunehmenden Aggregation der Moleküle bei steigenden Konzentrationen zugeschrieben, wodurch die chemischen Verschiebungen der Signale der einzelnen Kerne im ^1H -NMR beeinflusst werden.

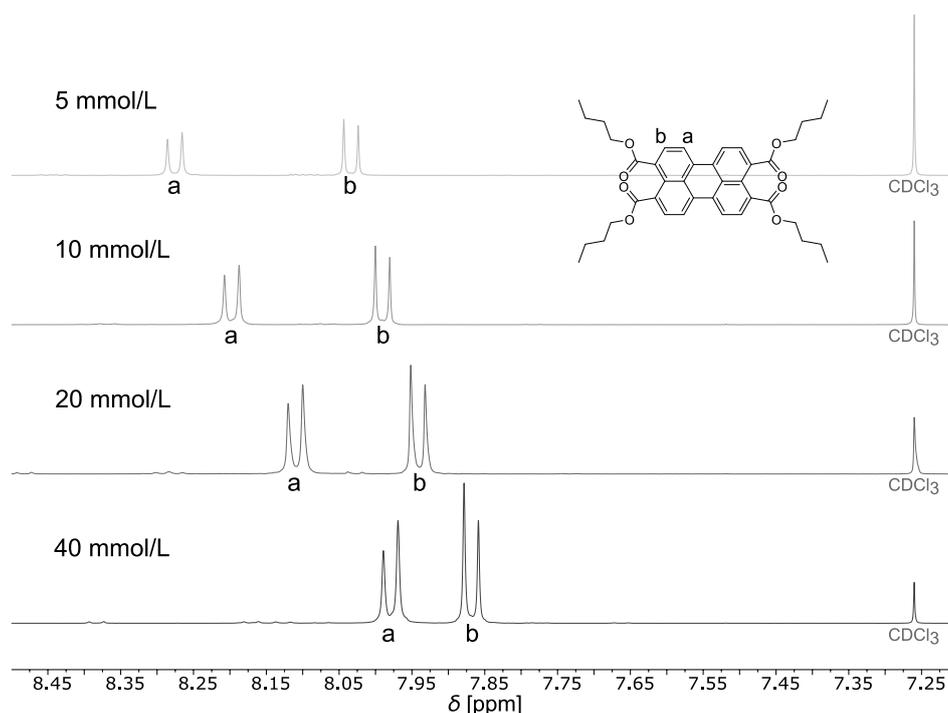
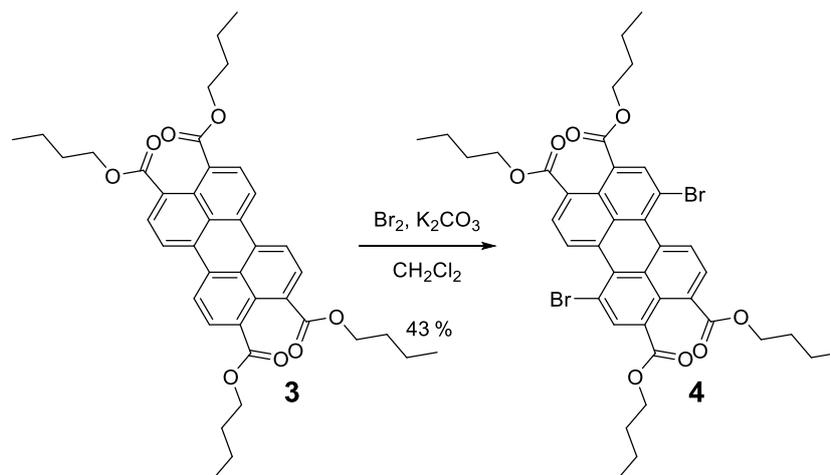


Abbildung 21: Ausschnitt aus den ¹H-NMR-Spektren von **3** bei verschiedenen Konzentrationen (400 MHz, CDCl₃, 298 K).

Dieses Verhalten wurde ebenfalls bei weiteren Proben anderer Substanzen beobachtet, aber im Folgenden nicht weiter untersucht. Dies macht aber deutlich, dass eine Konzentrationsangabe für NMR-Spektren dieser Stoffe zwingend notwendig ist, damit eine Vergleichbarkeit von Werten der chemischen Verschiebung gegeben ist.

Im nächsten Schritt wurde **3** in der *bay*-Position bromiert. Dazu wurde **3** nach *Jager et al.*^[105] mit Brom und Kaliumcarbonat in Dichlormethan zu **4** umgesetzt (Schema 16). Die gewählten Bedingungen sollten hierbei wie zuvor zu der 1,7-substituierten zweifach bromierten Spezies führen. Jedoch lässt sich die Bildung von 1,6- substituierten Rückgrat als Nebenprodukt auch hier nicht vermeiden. Das 1,7-Isomer konnte aber durch Umkristallisieren mittels Überschichten einer Lösung von **4** in Dichlormethan mit Acetonitril von dem 1,6-Isomer getrennt werden bzw. angereichert werden. Nach fünf Wiederholungen des Prozesses konnte das 1,7-Isomer soweit angereichert werden, dass es als rein betrachtet werden kann. Dies führte letztendlich zu einer Ausbeute von 43 % des orangenen Feststoffs.

Schema 16: Synthese von **4**.

Diese Prozedur des wiederholten Umkristallisierens durch Überschichten der Lösung von **4** in Dichlormethan mit Acetonitril bringt zwar Nachteile, wie den hohen Zeitaufwand und eine relativ geringe Ausbeute mit sich, aber die Vorteile der Durchführbarkeit in großen Ansätzen im zweistelligen Grammaßstab überwiegen, sodass das Produkt in großen Mengen erhalten werden kann. Die Möglichkeit, während des Kristallisationsprozesses parallel weitere Arbeiten durchzuführen zu können, mindert den effektiven Zeitaufwand außerdem und spricht für diesen Ansatz. Weiterhin wäre die Rückgewinnung von weiterem Material möglich, wenn der Prozess mit dem aus den Filtraten gewinnbaren Material wiederholt werden würde. Somit könnten potentiell mit weiteren Arbeitsschritten noch höhere Ausbeuten erzielt werden. Abbildung 22 zeigt die durch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sichtbare schrittweise Anreicherung des gewünschten 1,7-Isomers über fünf Kristallisierungsschritte.

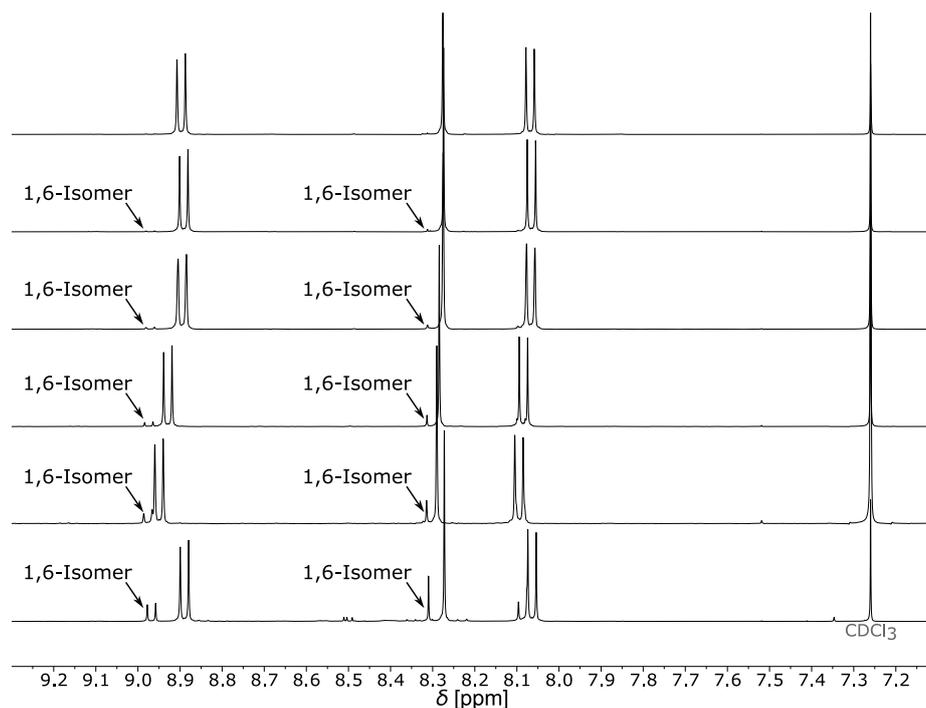


Abbildung 22: Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren des sukzessiven Umkristallisierens (von unten nach oben) von **4** (400 MHz, CDCl_3 , 298 K). (Hinweis: Die Änderung der chemischen Verschiebungen der Signale resultiert aus den unterschiedlichen Konzentrationen der Lösungen.)

Mit **4** wurde der für die geplante Diversifizierung zu unterschiedlichen Liganden benötigte Ausgangsbaustein erhalten. Die durch die Bromierung erfolgte Funktionalisierung bietet die entsprechenden Substitutionsstellen für die folgenden Synthesen. Somit sollten potentielle Liganden mit den gewünschten Aminfunktionen konzipiert werden.

3.2.2 *bay*-verbrückte Perylenliganden

Als erste Überlegung zu einem *bay*-verbrückten Liganden sollten die Aminfunktionen jeweils über einen Phenyllinker zum Rückgrat verbrückt werden. Dieser erfüllt die Bedingung der geforderten Rigidität und stellt einen einfachen kurzen Baustein dar. Vor der Realisierung einer Synthese eines solchen Protoliganden wurde zunächst ein Modell des Komplexes konstruiert. Das durch eine einfache MMFF-Minimierung erhaltene Modell des erwarteten tetraederförmigen vierkernigen Komplexes in Form des bisher primär beobachteten S_4 -symmetrischen Stereoisomers zeigte eine dichte Packung der Liganden und deren Reste innerhalb des Komplexes (Abbildung 23). Eine Anordnung der Liganden in relativer Nähe zueinander sollte zunächst vorteilhaft für die Stabilisierung eines solchen Komplexes sein, da dies weitere Wechselwirkungen der verschiedenen

Reste der Liganden miteinander ermöglicht. Eine räumlich zu nahe Anordnung von Teilen des Liganden führt allerdings zu sterischen Hinderungen der Liganden miteinander, was den erwarteten Komplex destabilisieren oder im Extremfall sogar die Komplexbildung gänzlich verhindern könnte. Die Abstände der Moleküle zeigten sich jedoch nicht so gering, dass der Komplex aufgrund seiner Modellstruktur ausgeschlossen werden müsste. Eine besonders starke Verzerrung der Liganden ist ebenfalls nicht zu beobachten, wodurch die Komplexbildung als möglich erachtet und mit der Planung der Synthese begonnen wurde.

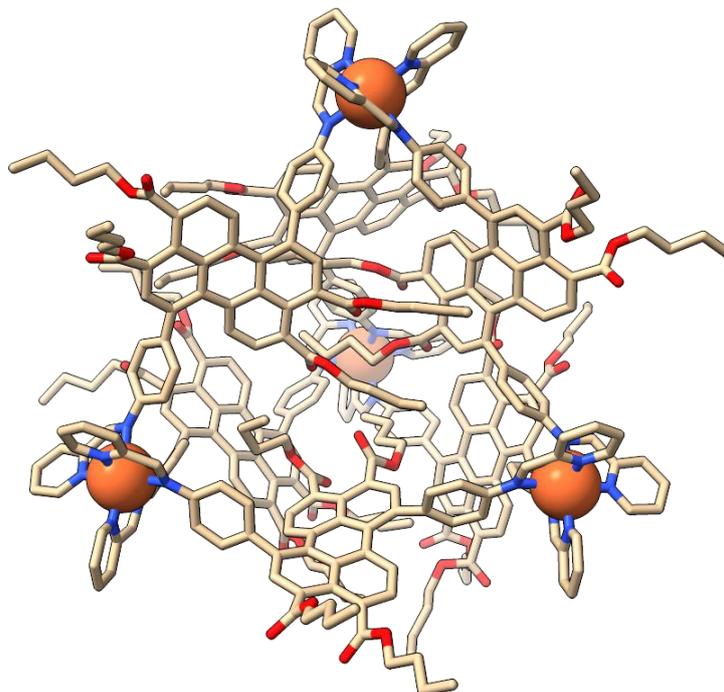
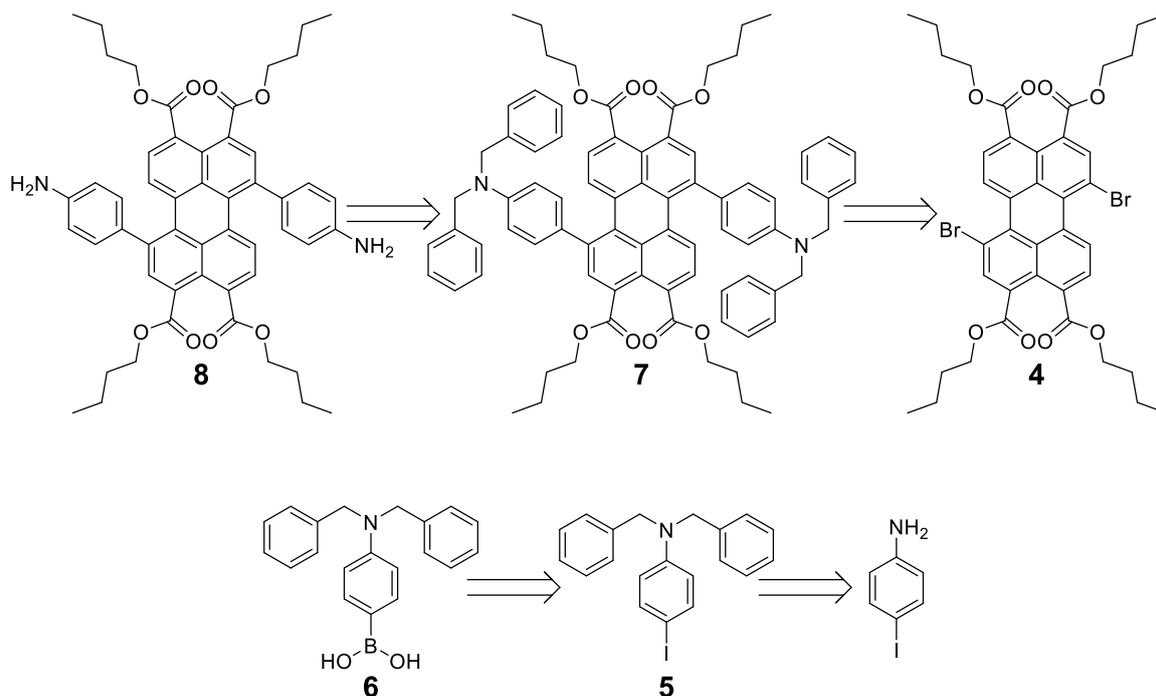


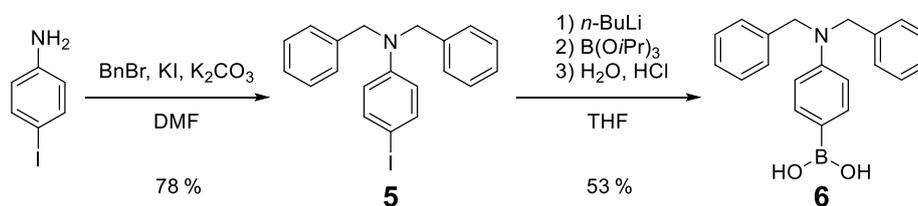
Abbildung 23: MMFF-minimiertes Modell der kationischen Einheit des aus dem Protoliganden **8** erwarteten Komplexes $[\text{Fe}_4(\mathbf{8}^{\text{Py}})_6]$ als S_4 -symmetrisches Stereoisomer. Farbmuster: beige = Kohlenstoff, rot = Sauerstoff, blau = Stickstoff, orange = Eisen. Wasserstoffatome wurden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der postulierte Protoligand **8** sollte über zwei Schritte aus der Entschützung des Amins mit einer vorhergehenden doppelten *Suzuki*-Kreuzkupplung mit einem geschützten Amin erhalten werden (Schema 17). Diese Kreuzkupplung sollte an dem zuvor erhaltenen Baustein **4** durchgeführt werden. Hierfür wird das geschützte Amin in Form einer Boronsäure als Transmetallierungsreagenz für die geplante Kreuzkupplung benötigt. Diese Boronsäure sollte aus einem dibenzylgeschützten 4-Iodanilin erhalten werden.



Schema 17: Oben: Retrosynthese von **8** über **7** ausgehend von **4**.
Unten: Retrosynthese von **6** über **5** ausgehend von 4-Iodanilin.

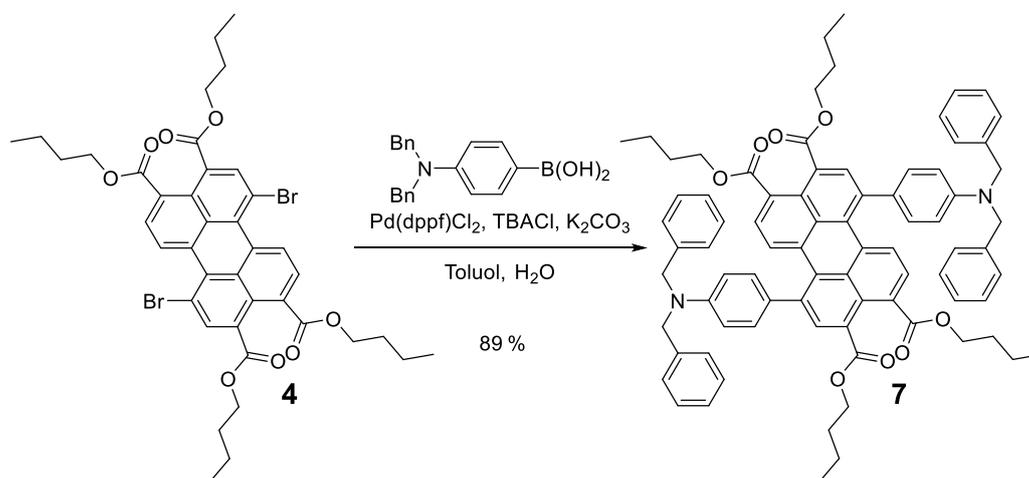
Entsprechend der retrosynthetischen Analyse wurde für die Synthese des Kupplungspartners von **4** von 4-Iodanilin ausgegangen. Das Amin wurde adaptiert nach einer Vorschrift von *Scherer et al.*^[106] mit Benzylbromid, Kaliumcarbonat und Kaliumiodid in Dimethylformamid umgesetzt (Schema 18 links). Die doppelte Substitution desamins mit den beiden Benzylresten verlief erfolgreich und **5** konnte durch Umkristallisieren in 78 % Ausbeute erhalten werden. **5** wurde anschließend zu **6** mit *n*-Butyllithium und Triisopropylborat in THF umgesetzt (Schema 18 rechts). Durch die Reaktion des Borsäureesters mit dem Aryliodid konnte die Borsäure **6** in 53 % Ausbeute als weißer Feststoff erhalten werden.



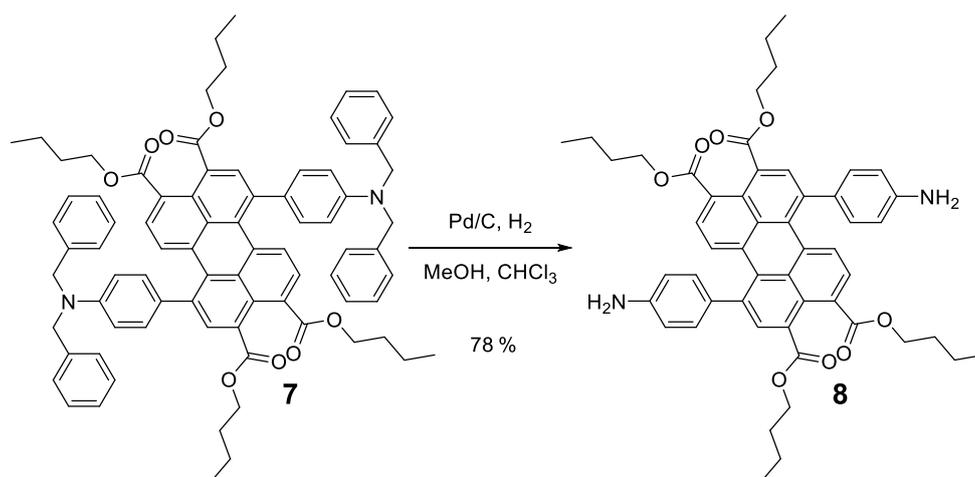
Schema 18: Synthese von **6** über **5**.

Darauf folgend wurde die erhaltene Borsäure **6** mit dem zuvor synthetisierten **4** in einer palladiumkatalysierten *Suzuki*-Kreuzkupplung umgesetzt (Schema 19). Dabei konnte der rote Feststoff **7** nach säulenchromatographischer Aufarbeitung in 89 % Ausbeute erhalten werden.

Anschließend wurden die Benzylschutzgruppen durch Hydrierung abgespalten und somit der gewünschte Protoligand **8** in einer Ausbeute von 78 % nach der säulenchromatographischen Reinigung als dunkelroter Feststoff erhalten (Schema 20).

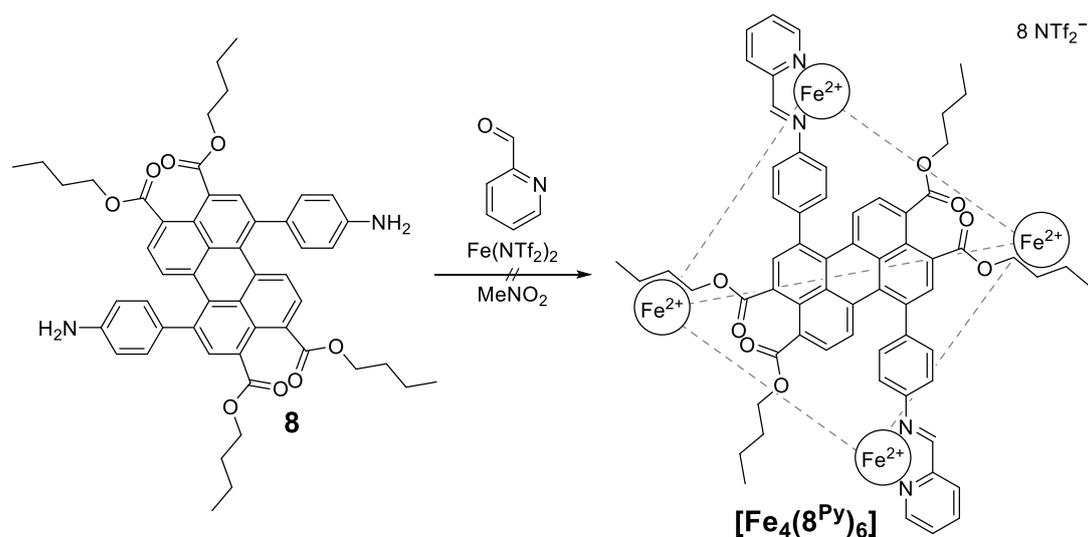


Schema 19: Synthese von **7**.



Schema 20: Synthese von **8**.

Mit dem erhaltenen Protoliganden **8** sollten nun Komplexierungsversuche durchgeführt werden. Für Komplexansätze wie diesen mit größeren sterisch anspruchsvolleren Systemen hatte sich in parallel durchgeführten analogen Ansätzen, die in einem späteren Kapitel (3.4.6) diskutiert werden, Nitromethan als geeignetes Lösungsmittel herausgestellt. Durch den höheren Siedepunkt konnten die Reaktionen mit diesem Lösungsmittel bei höheren Temperaturen durchgeführt werden. Dies erlaubt es, kinetische Barrieren besser zu überwinden und Selbstorganisationsprozesse zu beschleunigen und somit die Selbstreparatur zu verbessern. In einem ersten Experiment wurde **8** daher mit 2-Formylpyridin und Eisen(II)triflimid in Nitromethan umgesetzt (Schema 21).



Schema 21: Komplexierungsansatz zu [Fe₄(8^{Py})₆]. Gestrichelte Linien stellen weitere Liganden dar.

Alle ¹H-NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Experimente lieferten aber keine Hinweise auf eine erfolgreiche Komplexierung. Daraus ließ sich schließen, dass sich der Protoligand unter den angewendeten Reaktionsbedingungen nicht zu den gewünschten Komplexen anordnete.

Da der Protoligand **8** sich leider nicht wie erhofft zu einem tetraederförmigen Komplex umsetzen ließ, sollte ein alternativer Protoligand synthetisiert werden. Es wurde überlegt, dass eventuell nicht genügend Raum für die Rückgrate in dem postulierten Komplex vorliegt und diese sich zu nahe kommen. Durch die daraus resultierenden sterischen Hinderungen könnte die Komplexbildung verhindert worden sein. Aufgrund dessen sollte ein Ligand mit längeren Linkern zwischen der Aminfunktion und dem Rückgrat des Liganden entworfen werden. Als einfache Variante hierfür sollte eine zusätzliche Acetyleneinheit eingebaut werden, da diese auch die Bedingung eines linearen rigiden Platzhalters erfüllt, aber für zusätzlichen Abstand der Aminfunktionen zum restlichen Rückgrat sorgt.

Auch dieser Protoligand sollte zunächst mittels einer theoretischen Modellierung auf seine Eignung für die Bildung der erhofften tetraederförmigen Komplexe überprüft werden. Die in Abbildung 24 gezeigte MMFF-minimierte Struktur des S_4 -symmetrischen Stereoisomers des tetranuklearen Komplexes zeigte eine durch die verlängerten Liganden erwartete weniger dichte Anordnung der Liganden im Komplex, wodurch wieder von der Umsetzbarkeit der erhofften Komplexierung ausgegangen wurde.

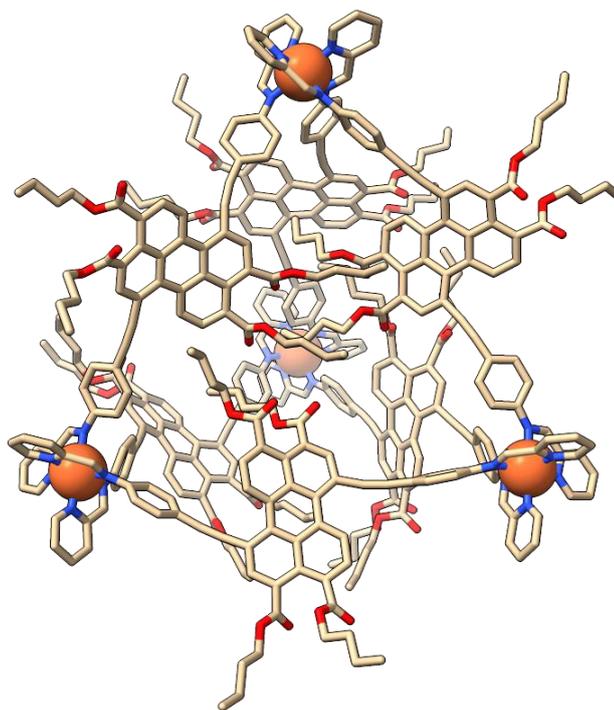
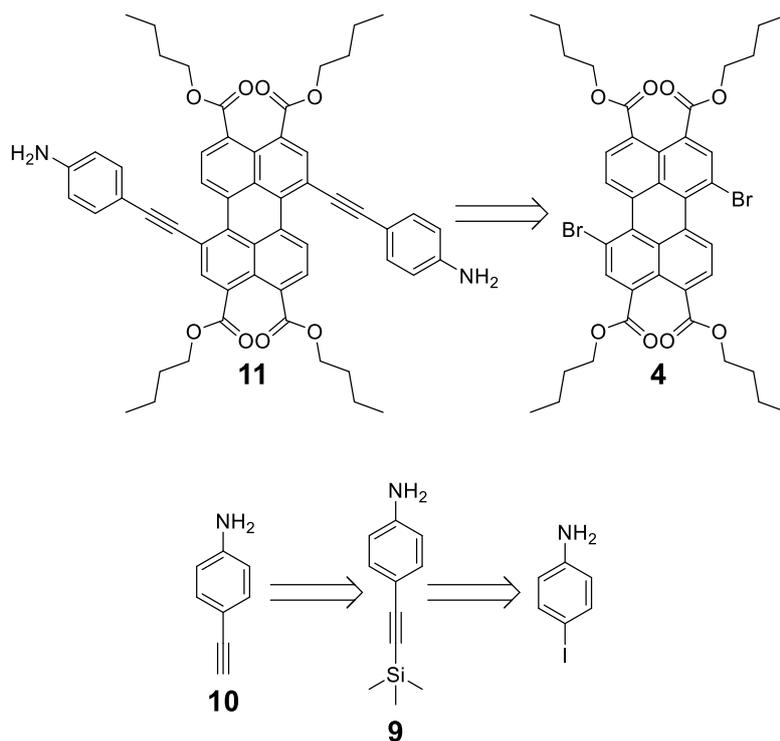


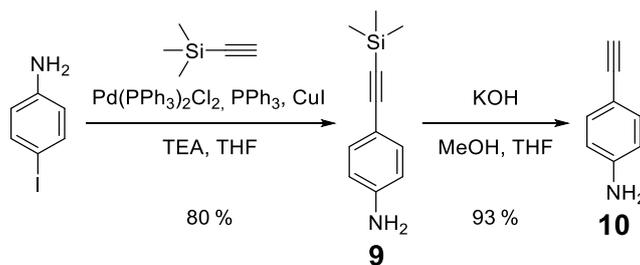
Abbildung 24: MMFF-minimiertes Modell der kationischen Einheit des aus dem Protoliganden **11** erwarteten Komplexes $[\text{Fe}_4(\mathbf{11}^{\text{Py}})_6]$ als S_4 -symmetrisches Stereoisomer. Farbmuster: beige = Kohlenstoff, rot = Sauerstoff, blau = Stickstoff, orange = Eisen. Wasserstoffatome wurden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Dementsprechend wurde eine neue Synthese geplant. Der längere Protoligand **11** sollte in einer *Sonogashira*-Kreuzkupplung von **4** mit 4-Ethynylanilin (**10**) erhalten werden (Schema 22). 4-Ethynylanilin (**10**) sollte aus 4-Iodanilin in einer *Sonogashira*-Kreuzkupplung mit Trimethylsilylacetylen nach Bildung des Intermediats **9** und einer anschließenden Desilylierung hergestellt werden.



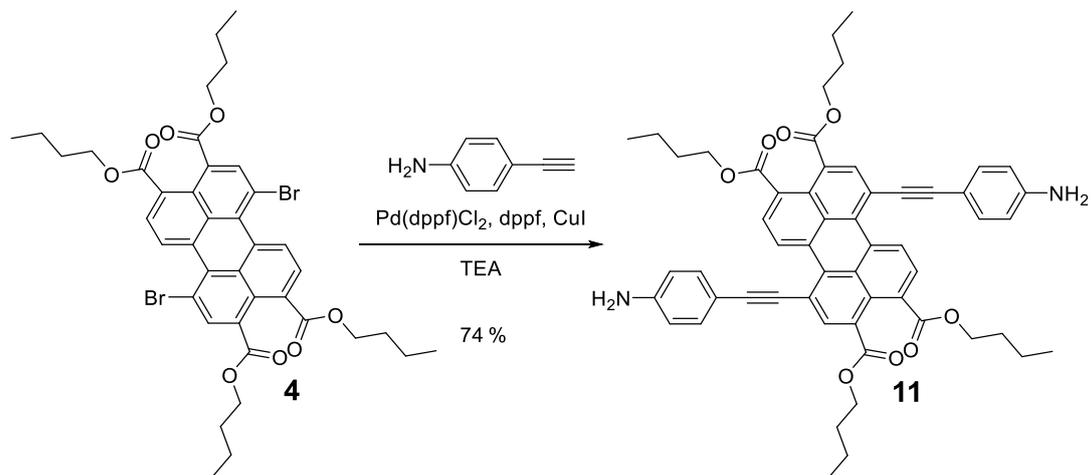
Schema 22: Oben: Retrosynthese von **11**.
Unten: Retrosynthese von **10** über **9** ausgehend von 4-Iodanilin.

Ausgehend von 4-Iodanilin wurde die Synthese von **9** durch eine *Sonogashira*-Kreuzkupplung mit Trimethylsilylacetylen als einfach geschütztes Acetylen nach *Glorius et al.*^[107] durchgeführt (Schema 23 links). Die Verwendung von einer einfach geschützten Spezies ist hierbei notwendig, um eine doppelte Kupplungsreaktion des Acetylens zu verhindern. Gleichzeitig stellt dies einem praktischen Vorteil dar, da Trimethylsilylacetylen unter Normalbedingungen als Flüssigkeit vorliegt und somit die Handhabung erleichtert. **9** konnte in 80 % Ausbeute nach säulenchromatographischer Reinigung erhalten werden. Anschließend wurde nach einer Vorschrift von *Zhou et al.*^[108] unter basischen Bedingungen entschützt, um die Trimethylsilylgruppe wieder abzuspalten (Schema 23 rechts). Nach säulenchromatographischer Reinigung wurde **10** in einer Ausbeute von 93 % erhalten.



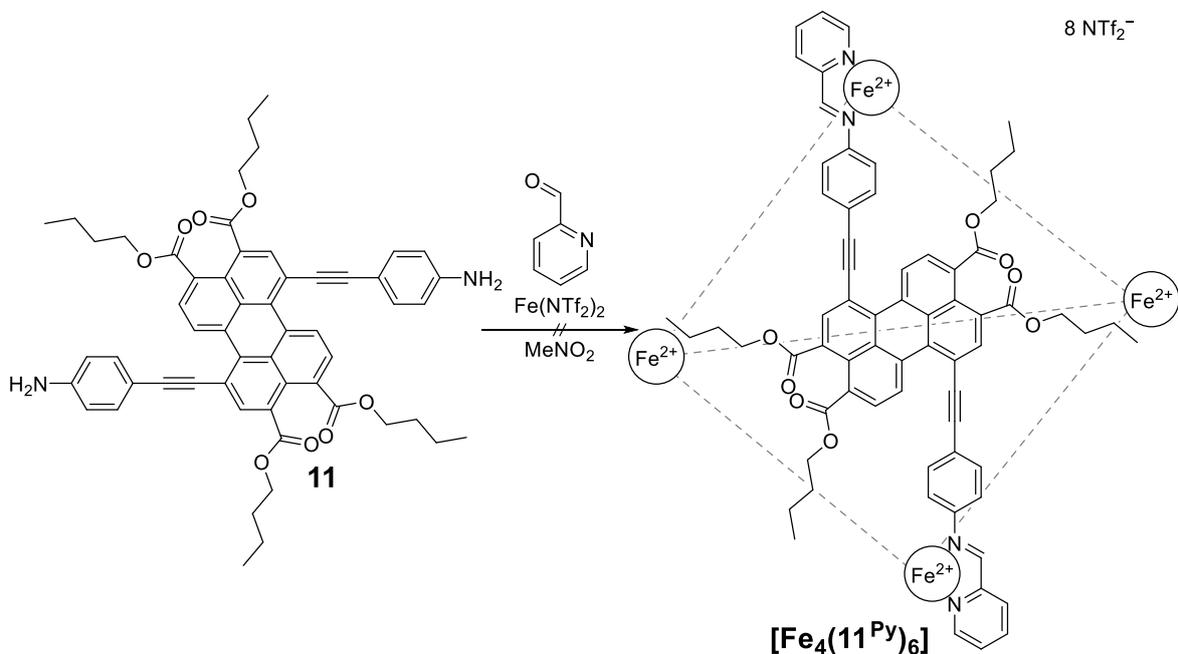
Schema 23: Synthese von **10** über **9**.

Nach dem Erhalt dieses Bausteins wurde dieser in einer doppelten *Sonogashira*-Kreuzkupplung mit dem Rückgrat **4** umgesetzt (Schema 24), wodurch der gewünschte Protoligand **11** nach säulenchromatographischer Reinigung in 74 % Ausbeute als dunkelroter Feststoff erhalten wurde.



Schema 24: Synthese von **11**.

Somit konnte mit dem neu erhaltenen Protoliganden **11** erneut mit Komplexierungsversuchen begonnen werden. Wie zuvor wurde **11** dazu mit 2-Formylpyridin und Eisen(II)triflimid in Nitromethan umgesetzt (Schema 25).



Schema 25: Komplexierungsansatz zu $[\text{Fe}_4(\text{11Py})_6]$. Gestrichelte Linien stellen weitere Liganden dar.

Doch auch mit diesem Ligandensystem waren in den NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Untersuchungen keine Hinweise auf eine erfolgreiche Komplexbildung zu beobachten. Zwar konnte auch dieser Protoligand erfolgreich synthetisiert werden, aber kein Komplex aus diesem detektiert werden. Der Ansatz eines über die *bay*-Positionen verbrückenden Liganden für die tetraedrischen Komplexe wurde daraufhin nicht weiter verfolgt.

3.2.3 Pyridinliganden

Abweichend von den angepeilten tetraedrischen tetranuklearen Komplexen nach dem *Symmetry-Interaction*-Ansatz sollte zusätzlich ein *bay*-verbrückter Perylenligand nach dem *Molecular-Library*-Ansatz untersucht werden. Anstelle der bisher geforderten Amine zur Ausbildung der Chelatliganden sollte der Ligand nach diesem Ansatz Pyridineinheiten zur Koordination an die Metallzentren enthalten. Aufgrund der aus der Substitution resultierenden Verdrehung des Perylenrückgrats wäre ein solcher Ligand leicht V-förmig. Abhängig von der Ausrichtung der Pyridinfunktion können somit unterschiedliche geometrische Formen erhalten werden. Befindet sich der Stickstoff der Pyridineinheiten in 3-Position zur Substitutionsstelle, sollten sich mit diesem Ligandenmotiv in Kombination mit Metallzentren, die eine quadratische planare Koordination durch vier Donorzentren bevorzugen, rautenförmige Aggregate bilden. Wenn vier solcher Liganden mit zwei Metallzentren kombiniert werden, ergibt sich ein rautenförmiger Käfig (Abbildung 25 links). Alternativ können zwei der vier Koordinationsstellen der Metallzentren durch einen kinetisch inaktiven Chelatliganden besetzt werden. Ein solches System hätte noch zwei freie Koordinationsstellen in einem 90° -Winkel und ergibt eine quasi Ecke. Mit dieser sollte sich eine Raute aus zwei Metallzentren und zwei Liganden bilden (Abbildung 25 rechts).

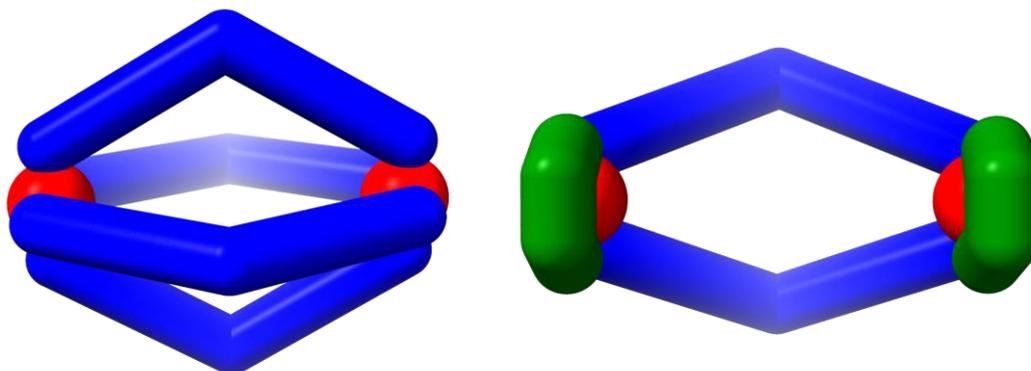


Abbildung 25: Schematische Darstellung der geplanten rautenförmigen Aggregate. Rautenförmiger Käfig (links) und Raute (rechts) mit blau = Ligand, rot = Metall, grün = kinetisch inaktiver Chelatligand.

Für die Planung des erwünschten Liganden sollte direkt von Molekülen mit größeren Platzhaltern ausgegangen werden, um eine wie für **8** angesprochene sterische Hinderung der Rückgrate zu minimieren. Eine für diese Überlegungen erforderliche Pyridineinheit, welche ebenfalls einen langen Platzhalter enthält, wurde bereits in anderen Arbeiten unserer Arbeitsgruppe synthetisiert. Auf vorhandenes Material dieses Bausteins konnte somit zugegriffen werden und eine direkte Synthese aus dem bromierten Perylenrückgrat **4** unternommen werden. Der resultierende Baustein besaß laut einer modellierten Struktur des freien Liganden von der zentralen Kernverbindungsachse des Perylengerüsts ausgehend einen Winkel der beiden Pyridinringe von ca. 130° zueinander (Abbildung 26). Diese Anordnung sorgt für eine nahezu parallele Anordnung der Koordinationsvektoren der Stickstoffatome, welche bei einem Winkel von 120° gegeben wäre. Somit erfüllt der Ligand die geforderte V-Form mit dem entsprechenden Winkel gut und sollte durch leichte Verformung der langen Koordinationsarme bzw. weitere Verdrehung des Rückgrats in der Lage sein, den gewünschten Winkel einzunehmen.

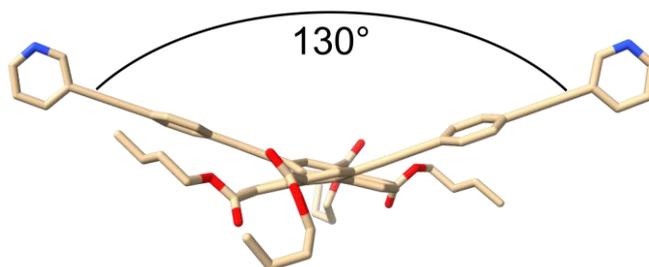
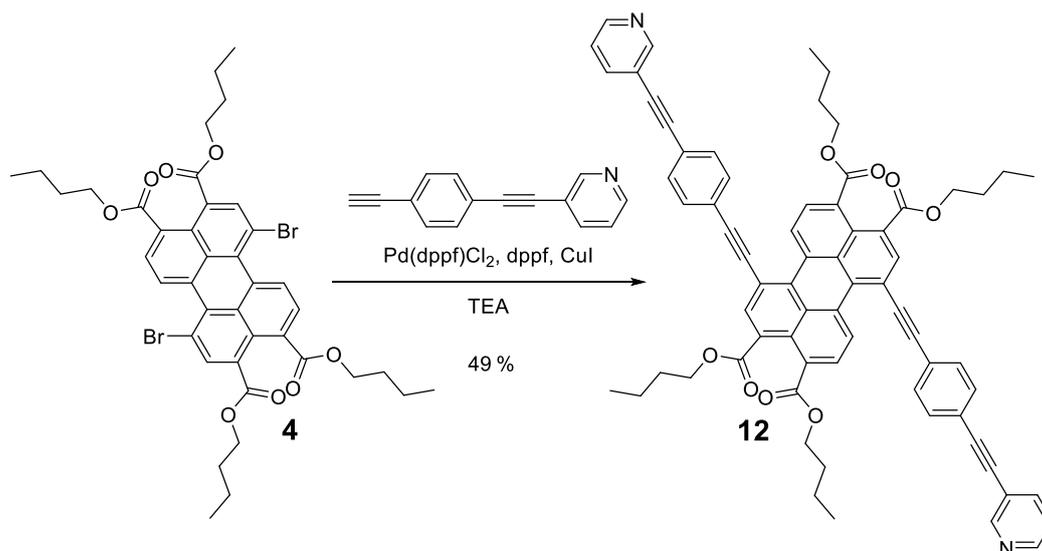


Abbildung 26: Modell des Liganden **12** mit Winkel der Pyridinringe zueinander. Farbmuster: beige = Kohlenstoff, rot = Sauerstoff, blau = Stickstoff, orange = Phosphor, türkis = Palladium. Wasserstoffatome wurden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Entsprechend wurde **4** in einer doppelten *Sonogashira*-Kupplung mit dem Pyridinbaustein umgesetzt (Schema 26). Der Pyridinligand **12** wurde nach der säulenchromatographischen Reinigung in 49 % Ausbeute als roter Feststoff erhalten.



Schema 26: Synthese von **12**.

Mit dem erhaltenen Liganden **12** sollten Komplexierungsversuche unternommen werden. Die für die geplanten Komplexe geeigneten Komponenten sollten hierfür zunächst bestimmt werden. Für den Erhalt einer molekularen Raute sollten Komplexierungsansätze mit einem Metallkation durchgeführt werden, das eine quadratisch planare Ligandenanordnung bevorzugt. Hierfür bietet sich das d⁸-konfigurierte Palladium(II) an. Wie zuvor diskutiert sollte die Möglichkeit bestehen, zwei Palladium(II)-Kationen mit vier Liganden zu einem rautenförmigen M₂L₄-Komplex umzusetzen. Dem Ansatz zu einer M₂L₂-Raute folgend sollten außerdem Versuche unternommen werden, zwei cis-geschützte Palladium(II)-Kationen mit zwei der synthetisierten Liganden zu kombinieren.

Auch für diese beiden geplanten Komplexe wurden zunächst Modelle erstellt (Abbildung 27). Beide MMFF-minimierten Komplexe zeigten keine sterische Hinderung der Liganden untereinander oder starke Verzerrung der Liganden, womit beide Komplexierungen als theoretisch möglich erachtet wurden und nun praktisch umgesetzt werden sollten.

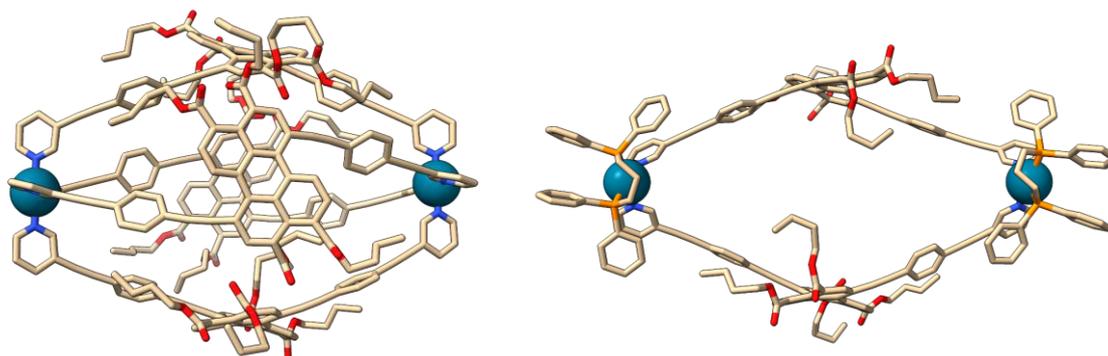
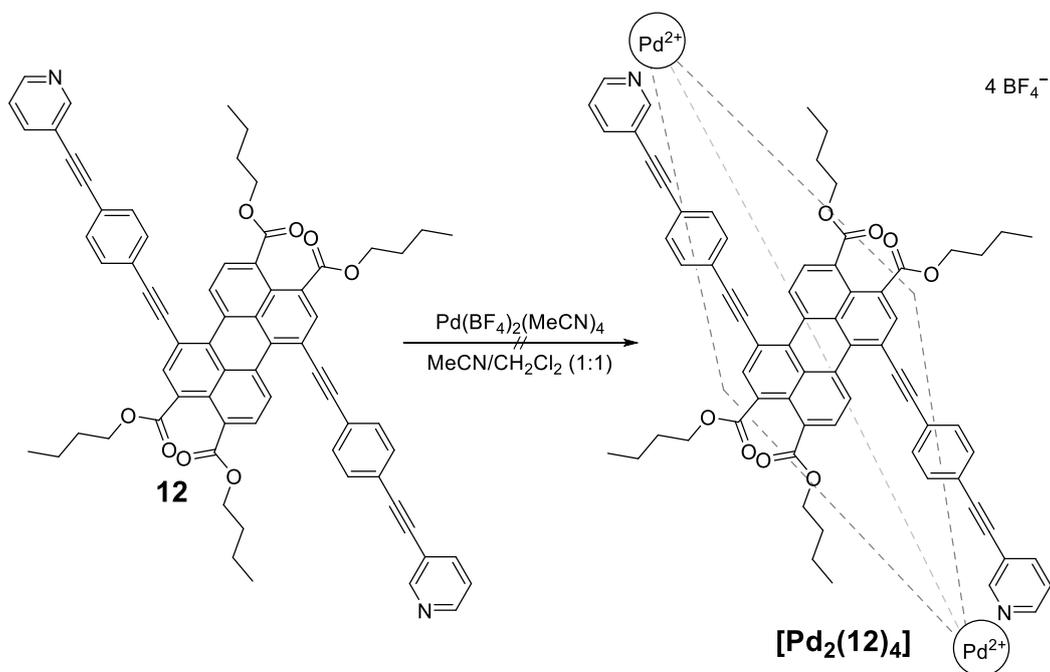


Abbildung 27: MMFF-minimierte Modelle der kationischen Einheiten der aus dem Liganden **12** erwarteten Komplexe $[\text{Pd}_2(\mathbf{12})_4]$ (links) und $[\text{Pd}_2(\mathbf{12})_2(\text{dppp})_2]$ (rechts). Farbmuster: beige = Kohlenstoff, rot = Sauerstoff, blau = Stickstoff, orange = Phosphor, türkis = Palladium. Wasserstoffatome wurden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Für den Ansatz zu dem rautenförmigen M_2L_4 -Käfig wurde **12** mit Tetrakis(acetonitril)palladium(II)tetrafluorborat in einer Mischung aus Dichlormethan und Acetonitril umgesetzt (Schema 27). Die schwach koordinierenden Acetonitrilmoleküle sollten hierbei durch die koordinierenden Pyridinreste der Liganden ausgetauscht werden, um somit den gewünschten Komplex zu erhalten. Dafür wurde der Ligand im Verhältnis von 2:1 zu der Palladium(II)-Spezies eingesetzt.



Schema 27: Komplexierungsansatz zu $[\text{Pd}_2(\mathbf{12})_4]$. Gestrichelte Linien stellen weitere Liganden dar.

In dem gemessenen ^1H -NMR-Spektrum des Komplexansatzes waren starke Signalverbreiterungen zu erkennen, welche sich bei den Signalen der Pyridinprotonen besonders ausgeprägt zeigten (Abbildung 28). Diese resultierten aus den Interaktionen der Liganden mit den in der Lösung enthaltenen Palladium(II)-Ionen. Folglich wurde durch verlängerte Reaktionszeiten und weiteres Erhitzen versucht, eine eventuell noch unvollständige oder fehlerhafte Selbstorganisation in diskretere Aggregate zu überführen. Doch durch diese Bemühungen konnte kein besser definierter Signalsatz erhalten werden. Dadurch dass sich kein bestimmter Signalsatz identifizieren ließ, lag die Vermutung nahe, dass sich keine definierten Komplexe gebildet hatten bzw. der Prozess der Komplexbildung zu dynamisch für die NMR-Untersuchung sei.

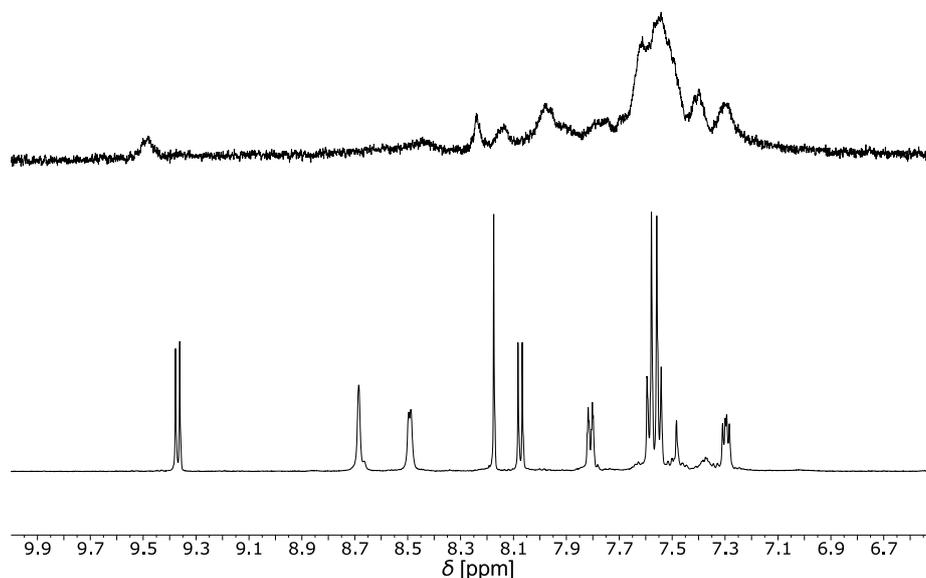
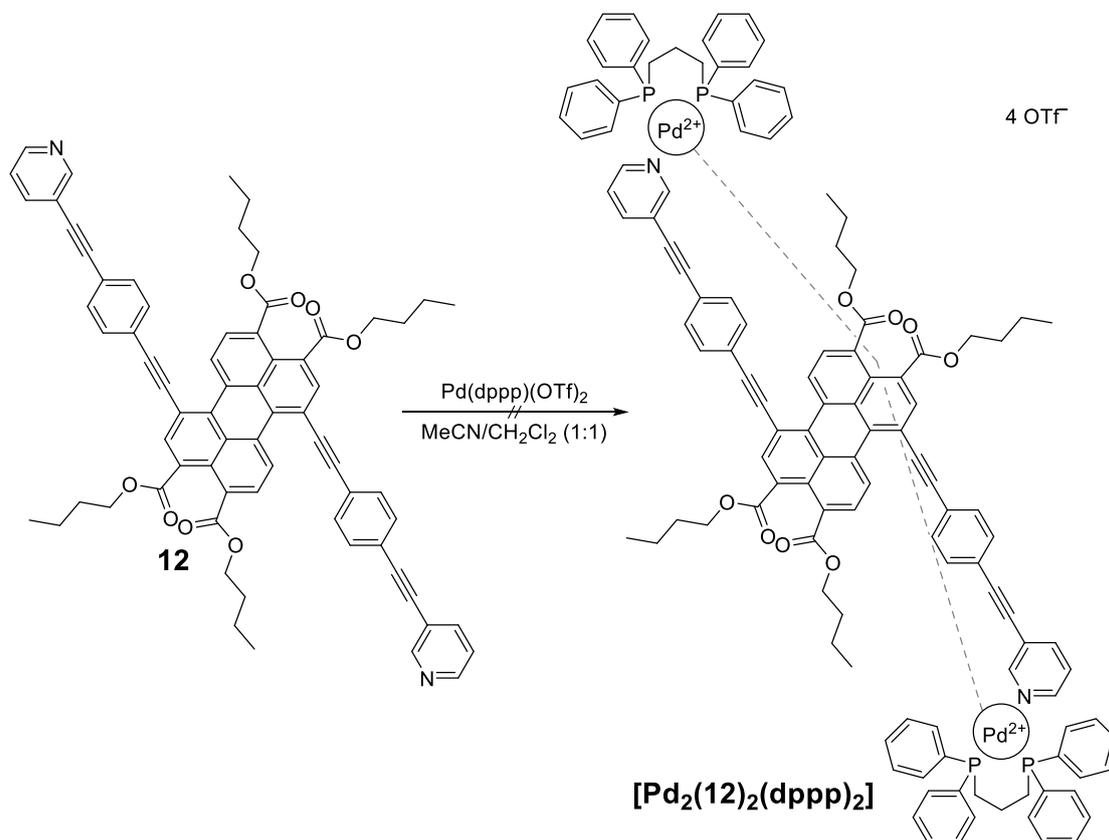


Abbildung 28: Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren des Komplexansatzes (oben) und des Liganden **12** (unten) (500 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ 1:1 (V/V), 298 K).

Die von der Komplexlösung aufgenommenen ^1H -DOSY-NMR-Spektren und die massenspektroskopische Untersuchungen lieferten leider keine eindeutigen Signale, welche dem gewünschten M_2L_4 -Komplex zuzuordnen wären. Es bestanden demnach nur Hinweise auf eine Komplexierung durch die verbreiterten Signale und einen auf ein größeres Aggregat hinweisenden Diffusionskoeffizienten. Diese konnten allerdings nicht massenspektrometrisch bestätigt werden und die Zusammensetzung dieser Komplexe analytisch belegt werden.

Nun wurde mit dem zweiten Ansatz, der Kombination des Liganden mit einer *cis*-geschützten Palladium(II)-Ecke, fortgefahren. Zu diesem Zweck wurde **12** mit [1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]palladium(II)triflat in einer Mischung aus Dichlormethan und Acetonitril umgesetzt (Schema 28). Die Liganden sollten mit den Palladium(II)-Ecken im eingesetzten Verhältnis von 1:1 zu den gewünschten supramolekularen M_2L_2 -Rauten aggregieren.



Schema 28: Komplezierungsansatz zu **[Pd₂(12)₂(dppp)₂]**. Die gestrichelten Linien stellen einen weiteren Liganden dar.

Auch hier zeigten sich in den gemessenen ¹H-NMR-Spektren stark verbreiterte Signale. Wie zuvor war dieses Verhalten vor allem bei den Signalen der Pyridinprotonen besonders ausgeprägt. Die Untersuchung des Komplexansatzes per ¹H-DOSY-NMR sollte weitere Erkenntnisse über das Resultat dieses Ansatzes liefern. Es konnte ein Signalsatz ausgemacht werden, welcher für Aggregate einer definierten Größe sprach (Abbildung 29). Die erhaltenen Diffusionskoeffizienten wiesen im Vergleich zu den freien Liganden auf ein größeres Aggregat hin. Eine Rechnung zur Abschätzung der Größe über die *Stokes-Einstein*-Gleichung ergab eine Größe von 2.8 nm. Ein Vergleich mit dem Modell zeigte eine mäßige Übereinstimmung mit den aus diesem erhaltenen Werten. Aus dem Modell wäre ein Palladium-Palladium-Abstand von 2.7 nm zu erwarten, während der Abstand zwischen den äußeren Enden der Liganden auf der langen Achse bis zu 3.9 nm und

auf der kurzen Achse bis zu 2.4 nm betrug. Dabei ist die Unzulänglichkeit des verwendeten Rechenmodells, in dem von perfekt sphärischen Partikeln ausgegangen wird, für das betrachtete System zu beachten.

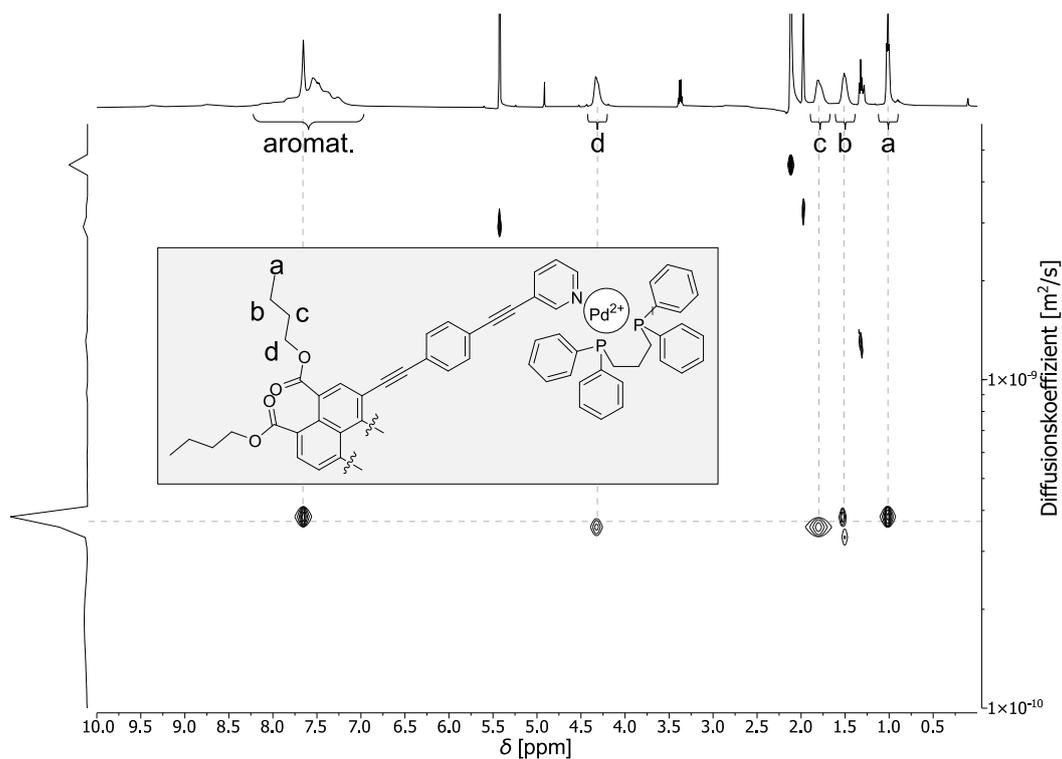


Abbildung 29: 2D-Transformation der ^1H -DOSY-NMR-Spektren von $[\text{Pd}_2(\mathbf{12})_2(\text{dppp})_2]$ mit entsprechendem ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ 1:1 (V/V), 298 K, $\Delta(\text{d}20) = 100$ ms) und Zuordnung der Signale (grauer Kasten).

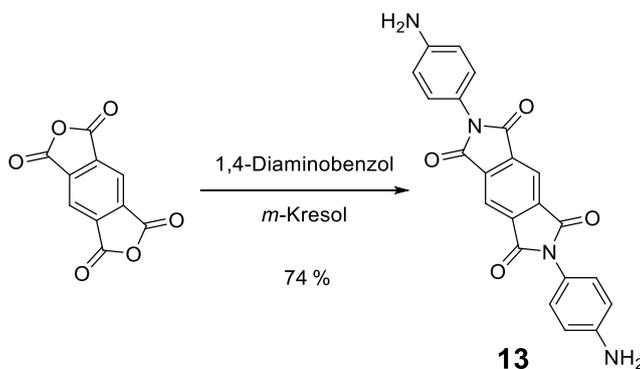
Die Analyse eines von einer Lösung der Substanz aufgenommenen ESI(+)-Massenspektrums zeigte Signale, die sich Fragmenten des erhofften Komplexes zuordnen ließen. Damit lagen durch die analytischen Untersuchungen starke Hinweise für eine Komplexierung vor, doch die Bildung der gewünschten Komplexe konnte nicht eindeutig bestätigt werden.

3.3 Komplexierungen mit kleineren imidverbrückten Liganden

3.3.1 Bisimidliganden auf Basis der Pyromellitsäure

Nach diesem Exkurs sollten nun wieder tetranukleare tetraederförmige Komplexe hergestellt werden. Dabei soll im Folgenden intensiver auf dem parallel untersuchten Ansatz der Anbringung der Aminreste über den Imidrest eingegangen werden. Hierzu wurden zunächst auch kleinere Rückgratsysteme untersucht. Das kleinste mögliche aromatische System für ein solches bisimidüberbrücktes Rückgrat lässt sich ausgehend von Pyromellitsäuredianhydrid aufbauen. Versuche hierzu wurden bereits in der vorangehenden Masterarbeit unternommen.^[99] Bei diesen Versuchen gelang es jedoch nicht, den gewünschten Liganden in hoher Reinheit zu gewinnen. Deshalb sollte dies nun über eine alternative Synthese gelingen.

Somit wurde Pyromellitsäuredianhydrid abgeleitet nach einer Vorschrift von *Schmidt et al.*^[109] in *m*-Kresol mit einem großen Überschuss an 1,4-Diaminobenzol kondensiert (Schema 29). Durch die Wahl von *m*-Kresol als sehr hochsiedendes Lösungsmittel konnte die Kondensation begünstigt werden und Oligomerisierungen bzw. Polymerisierungen möglichst unterdrückt werden. Auf diese Weise wurde der gewünschte Protoligand **13** in einer Ausbeute von 74 % erhalten



Schema 29: Synthese von **13**.

Wieder wurde zunächst ein MMFF-minimiertes Strukturmodell des anvisierten Komplexes als S_4 -symmetrisches Stereoisomer berechnet, um einen Eindruck von dessen Plausibilität zu erlangen (Abbildung 30). Das Modell zeigte keine sterischen Hinderungen oder Verzerrungen von Liganden, die gegen eine Komplexierung sprechen würden.

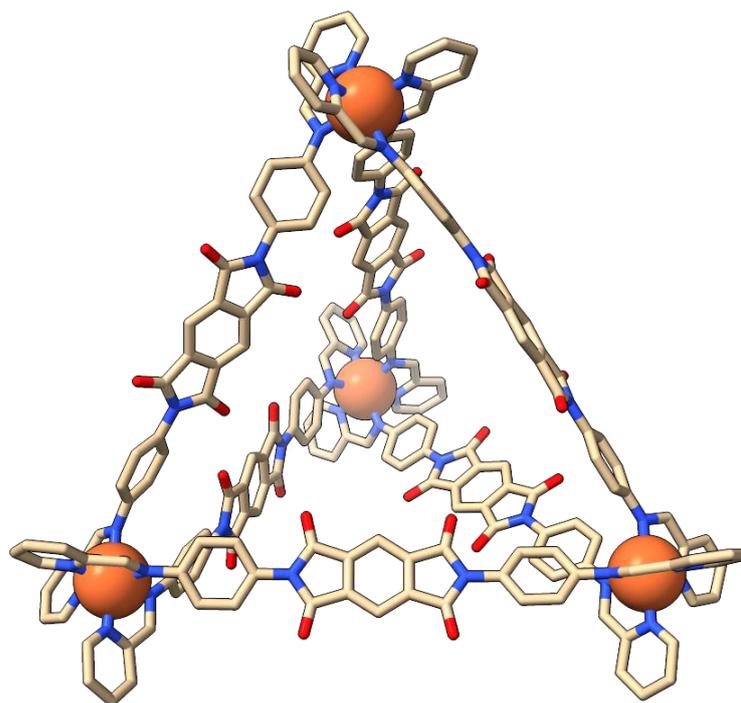
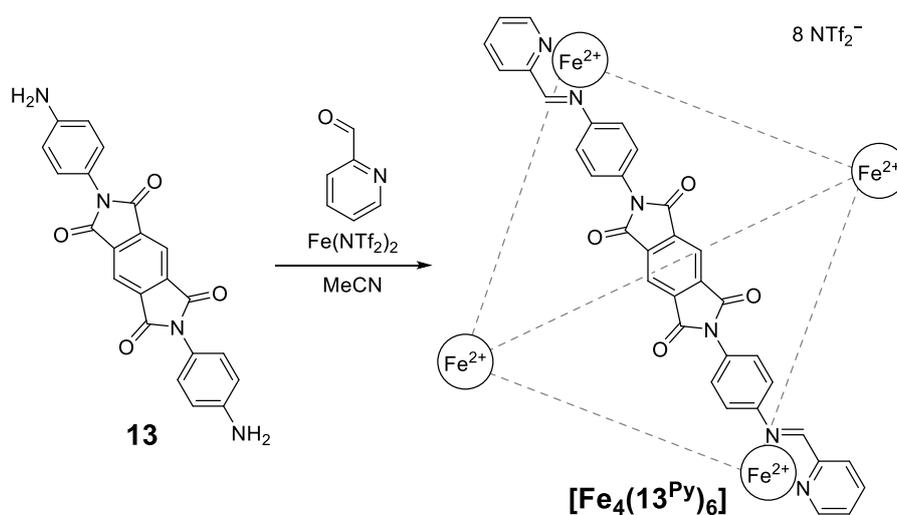


Abbildung 30: MMFF-minimiertes Modell der kationischen Einheit des aus dem Protoliganden **13** erwarteten Komplexes $[\text{Fe}_4(\mathbf{13}^{\text{Py}})_6]$ als S_4 -symmetrisches Stereoisomer. Farbmuster: beige = Kohlenstoff, rot = Sauerstoff, blau = Stickstoff, orange = Eisen. Wasserstoffatome wurden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Mit dem erhaltenen Protoliganden **13** sollten nun Versuche unternommen werden, um zu den gewünschten tetraederförmigen M_4L_6 -Komplexen zu gelangen. Dazu wurde zunächst wieder das erfolgversprechendste System mit 2-Formylpyridin und Eisen(II)triflimid in Acetonitril verwendet (Schema 30).



Schema 30: Komplexierungsansatz zu $[\text{Fe}_4(\mathbf{13}^{\text{Py}})_6]$. Gestrichelte Linien stellen weitere Liganden dar.

Der erhaltene Komplexansatz wurde nach der eingangs erwähnten Methodik mit den genannten analytischen Methoden untersucht. Dabei konnte die Zusammensetzung massenspektrometrisch als M_4L_6 -Komplexe sowie die Größe des Komplexes von 3.3 nm in Einklang mit den aus dem Modell erwarteten 3.1 nm durch ein 1H -DOSY-NMR-Spektrum belegt werden, wodurch von einer erfolgreichen Komplexierung zu den gewünschten tetraederförmigen Komplexen ausgegangen wurde. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen ließen dabei keine eindeutigen Rückschlüsse auf die stereochemische Zusammensetzung der in Lösung enthaltenen Komplexe zu.

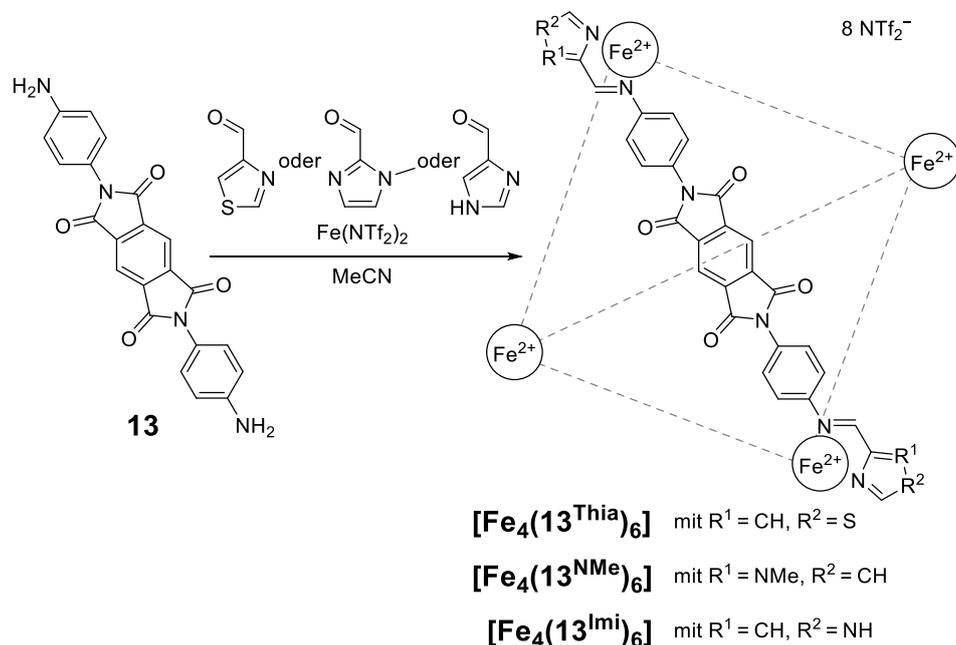
Durch diese erfolgreiche Komplexbildung sollte dieses System weiter durch die Variation verschiedener Komponenten untersucht werden. Ein Variationsansatz ist die Verwendung unterschiedlicher Aldehydkomponenten, um ausgehend vom Protoliganden **13** zu weiteren Komplexen zu gelangen. Dies ist insbesondere im Hinblick auf die magnetischen Eigenschaften der Komplexe von Interesse. Bekanntermaßen kann durch die Wahl bestimmter Aldehydkomponenten der Ligand so modifiziert werden, dass Komplexe mit unterschiedlichen Spin-Konfigurationen zugänglich werden.^[110–117] Hierzu bietet sich eine große Auswahl von verfügbaren Aldehydkomponenten an. Im Speziellen sollten aber die bereits aus den Arbeiten unserer Arbeitsgruppe bekannten und etablierten Aldehyde untersucht werden, mit welchen mit anderen Ligandensystemen bereits faszinierende Resultate zu schaltbaren Komplexen erzielt wurden.^[118,119]

Einer dieser etablierten Aldehyde ist der Thiazol-4-carbaldehyd.^[110,111,119] Mit diesem Aldehyd erhaltene Chelatliganden besitzen einen etwas anderen Bisswinkel und eine geringere Elektronendichte als jene, die mit 2-Formylpyridin erhalten werden, was zu einer schwächeren Koordination führt. Durch dieses veränderte Koordinationsverhalten lässt sich das Verhalten der Eisen(II)-Kationen beeinflussen, da die Ligandenfeldaufspaltungsenergie verringert wird und dadurch eine high-Spin-Konfiguration begünstigt wird.

Ein weiterer interessanter und in unserer Arbeitsgruppe bereits erprobter Aldehyd ist der *N*-Methyl-2-imidazolcarbaldehyd.^[112–115] Wie das entsprechende Thiazolderivat ist auch daraus ein Chelatmotiv zugänglich, das aus analogen Gründen eine noch schwächere Ligandenfeldaufspaltung bewirkt und damit vermehrt high-Spin-Komplexe mit Eisen(II)-Ionen begünstigt.

Um die Reihe von elektronenärmeren Aldehyden mit schwächer werdender Ligandenfeldaufspaltung noch weiter fortzusetzen, wurde auch noch Imidazol-4-carbaldehyd als Aldehydkomponente gewählt, mit dem üblicherweise high-spin-Komplexe erhalten werden.^[116–118]

Entsprechend wurden Mischungen aus **13**, mit den jeweiligen Aldehyden und Eisen(II)triflimid in Acetonitril umgesetzt (Schema 31).



Schema 31: Komplexierungsansätze zu $[\text{Fe}_4(\mathbf{13}^{\text{Thia}})_6]$ / $[\text{Fe}_4(\mathbf{13}^{\text{NMe}})_6]$ / $[\text{Fe}_4(\mathbf{13}^{\text{Imi}})_6]$. Gestrichelte Linien stellen weitere Liganden dar.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der resultierenden Substanzen wurden über einen breiteren Bereich als üblicherweise aufgenommen, da bei Raumtemperatur Mischungen mit Anteilen an paramagnetischen Komplexen erwartet wurden, welche starke NMR-Verschiebungen der gemittelten Signale aufweisen. Die aufgenommenen Spektren zeigten entsprechend tieffeldverschobene verbreiterte Signale mit Verschiebungen von bis zu 36 ppm für $[\text{Fe}_4(\mathbf{13}^{\text{Thia}})_6]$ (Abbildung 31), bis zu 95 ppm für $[\text{Fe}_4(\mathbf{13}^{\text{NMe}})_6]$ (Abbildung 32) und bis zu 160 ppm für $[\text{Fe}_4(\mathbf{13}^{\text{Imi}})_6]$ (Abbildung 33). Diese starken Verschiebungen deuten auf einen in der Reihe mit elektronenärmeren Liganden zunehmenden paramagnetischen Anteil der Komplexe hin und zeigen das schwächer werdende Ligandenfeld durch die zunehmende Verschiebung der Signale.

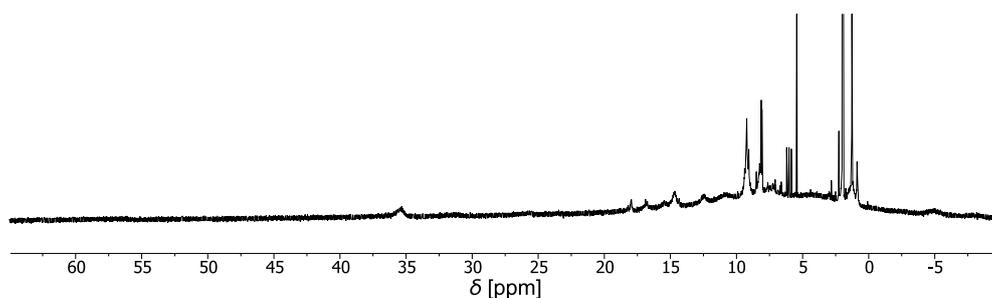


Abbildung 31: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{Fe}_4(\mathbf{13}^{\text{Thia}})_6]$ (300 MHz, CD_3CN , 298 K).

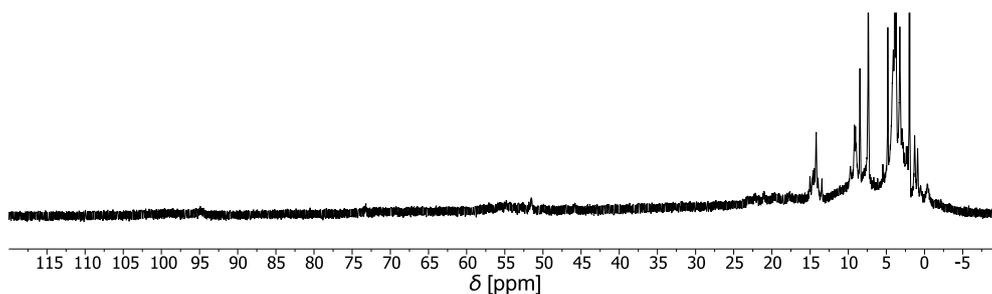


Abbildung 32: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Fe}_4(\mathbf{13}^{\text{NMe}})_6]$ (300 MHz, CD_3CN , 298 K).

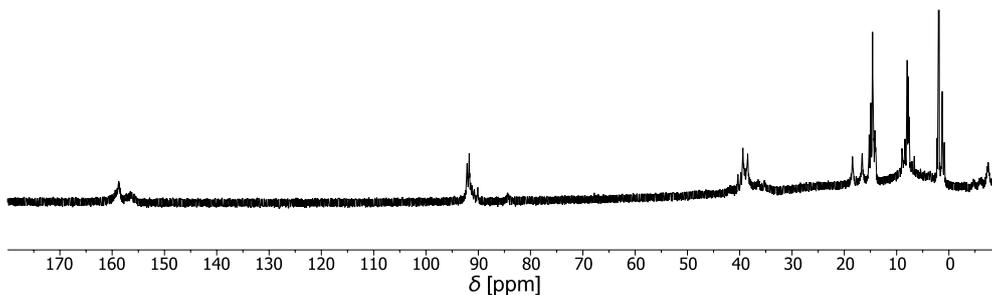


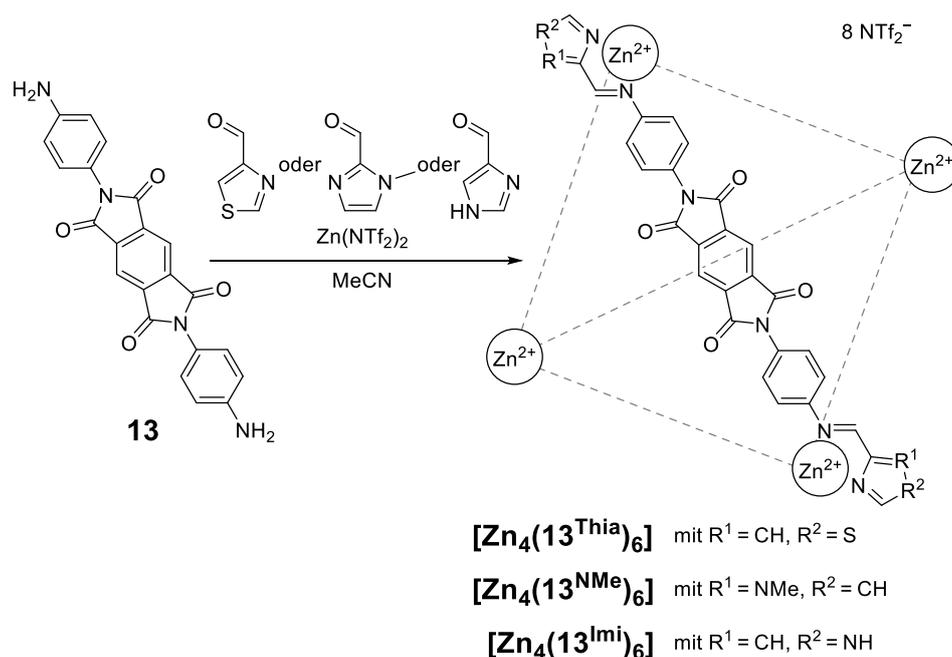
Abbildung 33: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Fe}_4(\mathbf{13}^{\text{Imi}})_6]$ (300 MHz, CD_3CN , 298 K).

^1H -DOSY-NMR-Untersuchungen sowie das Messen von ^{13}C -NMR-Spektren solcher paramagnetischer Substanzen erweisen sich als schwierig, weshalb von diesen Methoden zur Analyse dieser Komplexe kein Gebrauch gemacht werden konnte. Außerdem konnten aus den gemessenen NMR-Spektren keine Hinweise auf die stereochemische Komposition der erhaltenen Komplexe gewonnen werden.

Die von diesen Komplexen durchgeführten massenspektrometrischen Untersuchungen belegten für alle der drei Ansätze die Zusammensetzung als erhoffte M_4L_6 -Komplexe. Hierbei wurde zusätzlich ein Anteil an Komplexfragmenten detektiert, was darauf hindeutet, dass die gebildeten Komplexe labiler als die sehr stabilen Komplexe aus **13** mit 2-Formylpyridin und Eisen(II)-Ionen sind, wie es angesichts der geringeren Stabilität der high-Spin-Komplexe erwartet wurde. Diese verringerte Stabilität zeigte sich außerdem durch aus den Lösungen der Komplexe mit der Zeit ausfallenden braunen Niederschlag. Dieser lässt sich durch den Zerfall der Komplexe und dem Ausfallen der Liganden als Feststoff oder die Bildung von oligomeren Strukturen erklären.

Für die Systeme mit den hier verwendeten Aldehyden ließ sich damit jeweils die gelungene Komplexbildung zeigen, doch weitere Betrachtungen des Spin-Crossoververhaltens wurden aufgrund der Instabilität der Komplexe nicht durchgeführt.

Nachdem einige Eisen(II)-Komplexe des Protoliganden **13** mit verschiedenen Aldehyden erfolgreich erhalten werden konnten, sollten Untersuchungen mit anderen Metallionen wie z.B. Zink(II)salzen folgen. Beim Zink(II) wird aufgrund der d^{10} -Konfiguration kein paramagnetisches Verhalten der Komplexe erwartet, weshalb sich diese Komplexe zusätzlich als Vergleichsmaterial zu den high-Spin-Eisen(II)-Komplexen anbieten. Entsprechend wurden Ansätze von **13** mit Zink(II)triflimid und den gleichen bisher eingesetzten Aldehyden in Acetonitril umgesetzt (Schema 32).



Schema 32: Komplexierungsansätze zu $[Zn_4(13^{Thia})_6]$ / $[Zn_4(13^{NMe})_6]$ / $[Zn_4(13^{Imi})_6]$. Gestrichelte Linien stellen weitere Liganden dar.

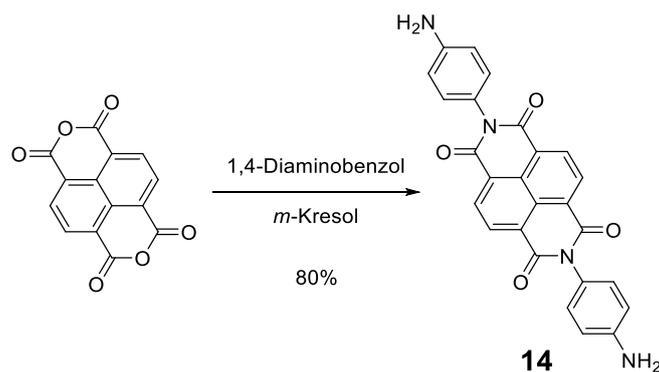
Während der Komplexierungsansatz mit Zink(II) und 2-Formylpyridin zu $[Zn_4(13^{Py})_6]$ durch die üblichen analytischen Methoden nicht auf eine erfolgreiche Komplexierung hindeutete, lieferten die Ansätze mit den Heteroarylaldehyden zumindest aussagekräftigere Ergebnisse. Zwar enthielten die 1H -NMR-Spektren dieser Ansätze jeweils noch Signale der eingesetzten Aldehyde und zeigten keine klaren Signalsätze, aber die 1H -DOSY-NMR-Spektren zeigten Signalsätze bei Diffusionswerten, die mit Durchmessern von 3.1-3.2 nm für die erwarteten M_4L_6 -Komplexe sprachen, für welche aus dem Ecke-Ecke-Abstand des Modells 3.1 nm erwartet werden. Dennoch war in den 1H -DOSY-NMR-Messungen eine ausgeprägte Anwesenheit weiterer kleiner Aggregate zu sehen. Dies bestätigte auch die massenspektrometrische Untersuchung der Komplexansätze, in der sich prominent Signale für M_2L_3 -Aggregate zeigten und die erwarteten M_4L_6 -Komplexe nur mit geringerer Intensität detektiert wurden.

Somit zeigte sich die noch stärker ausgeprägte Instabilität der aus dem Protoliganden **13** erhaltenen M_4L_6 -Komplexe mit Zink(II), indem diese nur als Nebenprodukt gebildet wurden und dominant M_2L_3 -Aggregate vorlagen. Dies könnte das Resultat einer unzureichenden Vororganisation der Liganden sein, aus welcher die Bildung der kleineren entropisch begünstigten M_2L_3 -Komplexe folgt. Weiterhin könnte der größere Ionenradius der Zink(II)-Ionen im Vergleich zu den low-Spin-Eisen(II)-Ionen eine Rolle spielen, da mit 2-Formylpyridin überhaupt keine Komplexbildung mehr beobachtet wurde, während die Heteroarylliganden mit ihren größeren Bisswinkeln die M_4L_6 -Komplexe zumindest anteilig bildeten. Die geringe Stabilität der Zink(II)-Komplexe zeigte sich außerdem durch die noch intensivere Bildung von braunen Niederschlag aus den Lösungen der Komplexe mit der Zeit.

3.3.2 Naphthalinbisimidliganden

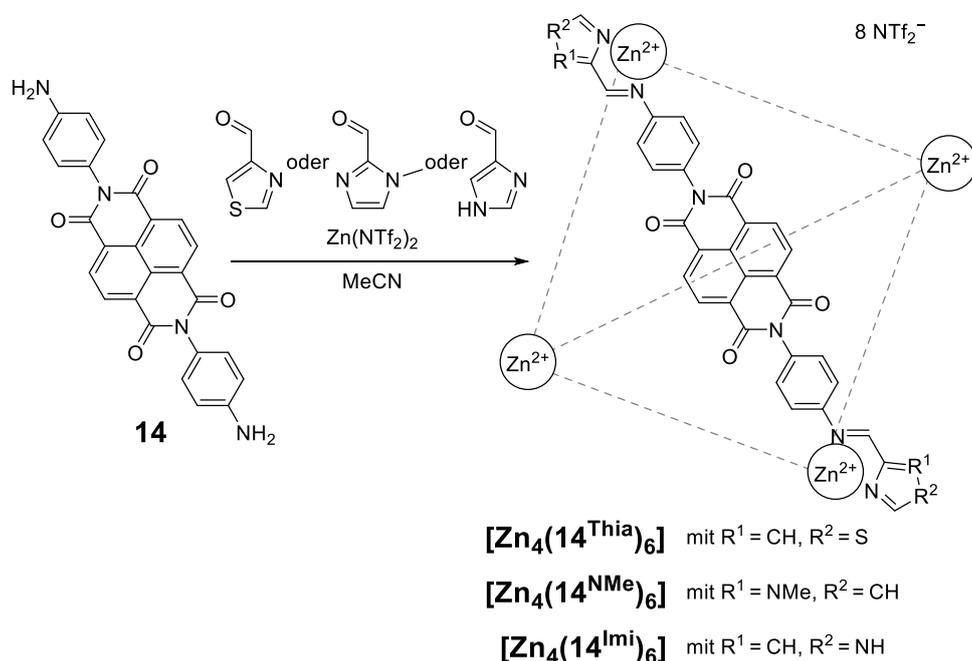
Da die Pyromellitsäurebisimidliganden offensichtlich M_4L_6 -Komplexe nicht selektiv genug bilden können, sollten weitere Liganden mit größeren zentralen Gruppen hergestellt und untersucht werden, die die Bildung der kleineren M_2L_3 -Komplexe wirkungsvoller unterdrücken können. Als erstes wurden daher solche mit dem nächstgrößeren Naphthalinbisimidrückgrat ins Auge gefasst. Hierzu sollte zunächst wie zuvor der einfachste lineare Bisimidprotoligand aus Naphthalin verwendet werden. Dieser konnte bereits von der Arbeitsgruppe *Nitschke* zur Herstellung entsprechender M_4L_6 -Komplexe eingesetzt werden und konnte auch in vorangegangenen Arbeiten bereits synthetisiert und für entsprechende Komplexe eingesetzt werden, wie anhand des eingangs gezeigten Beispiel zum generellen Vorgehen gezeigt wurde.^[96,98,99]

Die Synthese erfolgte wieder in *m*-Kresol unter Verwendung eines großen Überschusses an 1,4-Diaminobenzol, um die Bildung oligomerer Strukturen zu unterbinden und führte zu einer Ausbeute von 80 % und damit einer deutlich höheren Ausbeute als in vorangegangenen Arbeiten bei gleichzeitig deutlich leichter Aufarbeitung und Reinigung des gewünschten Produkts **14** (Schema 33).



Schema 33: Synthese von **14**.

In den literaturbekannten Beispielen des Protoliganden **14** wurden bisher nur Pyridiylimidliganden unter Verwendung von 2-Formylpyridin untersucht. Um die Untersuchung fortzusetzen, soll zunächst mit auch mit dem Protoliganden **14** die gleiche Variation der bisher eingesetzten Aldehyde vorgenommen werden und die entsprechenden Zink(II)-Komplexe gebildet werden, um die erhoffte Bevorzugung der M_4L_6 -Komplexe gegenüber den M_2L_3 -Aggregaten zu validieren. Deshalb wurden **14**, die jeweiligen Aldehyde und Zink(II)triflimid in Acetonitril umgesetzt (Schema 34).



Schema 34: Komplezierungsansätze zu **[Zn₄(14^{Thia})₆]**/**[Zn₄(14^{NMe})₆]**/**[Zn₄(14^{Imi})₆]**. Gestrichelte Linien stellen weitere Liganden dar.

In den von diesen Komplexansätzen gemessenen ^1H -NMR-Spektren zeigten sich klare definierte Signale. In den massenspektrometrischen Untersuchungen konnte die Zusammensetzung der M_4L_6 -Komplexe ebenfalls belegt werden, wobei sich wie erhofft die M_2L_3 -Aggregate, die hier Fragmenten zugeschrieben wurden, wesentlich weniger ausgeprägt zeigten. Dies belegten auch die ^1H -DOSY-NMR-Untersuchungen. Diese zeigten nur Aggregate einer Größe (mit minimalen Resten des eingesetzten Aldehyds) bei für M_4L_6 -Komplexe passenden Diffusionwerten (Abbildung 34), die jeweils einen Durchmesser von 3.4 nm ergaben. Dieser Wert passt gut zu dem aus dem Modell erhaltenen Ecke-Ecke-Abstand von 3.1 nm.

Die gemessenen NMR-Spektren legten außerdem die bevorzugte Bildung der S_4 -Isomere nahe, da in den Spektren dominierend die für diese erwarteten Dreiersignalsätze vorlagen. In den Spektren konnten ebenfalls Vierer-Signalsätze von weitaus geringerer Intensität beobachtet werden, was auf die zusätzliche Bildung des C_3 -Isomers in geringen Anteilen hinweist, während kein weiteres Signal für T -Isomere sichtbar war, womit diese nicht bevorzugt gebildet wurden. Die Verteilung der Isomere konnte für $[\text{Zn}_4(\mathbf{14}^{\text{Imi}})_6]$ sogar noch weiter quantifiziert werden, da die Signale der jeweiligen Isomere in einem Signalsatz isoliert auftraten und somit die Integrale dieser in Verhältnis zueinander gesetzt werden konnten (Abbildung 34 grauer Kasten). Daraus ergab sich ein Verhältnis von 7:1 für die vorwiegend vorliegenden S_4 -Isomere im Verhältnis zu den im geringeren Anteil vorliegenden C_3 -Isomeren des Komplexes.

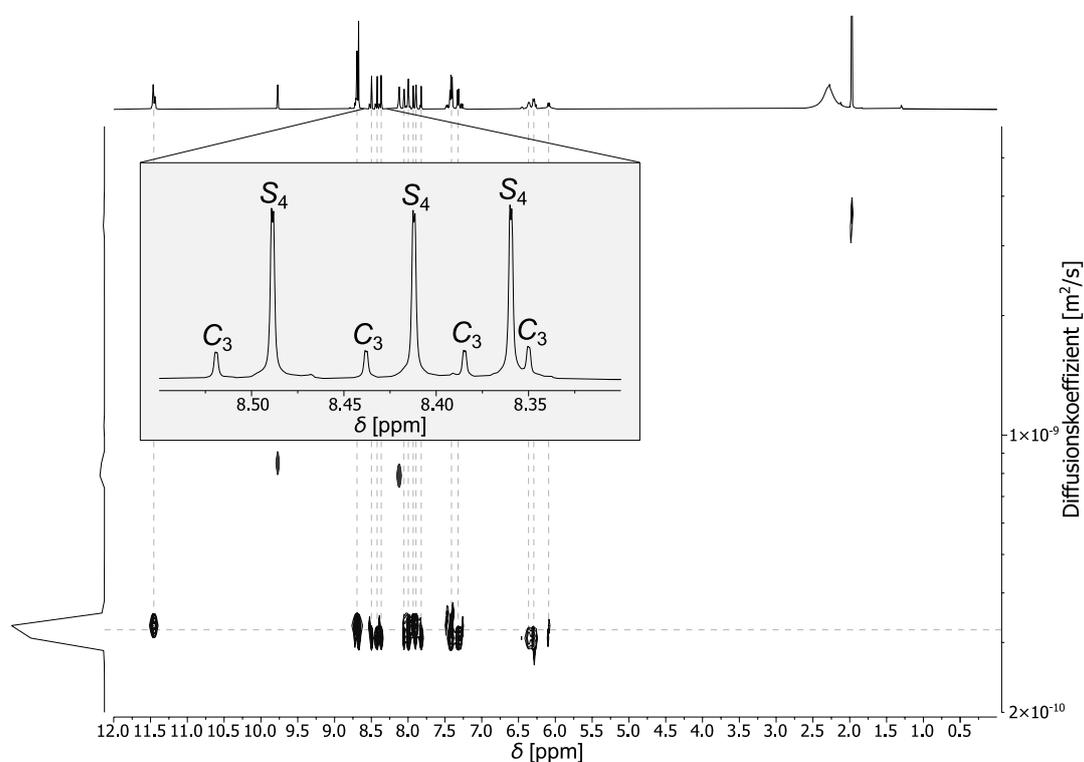
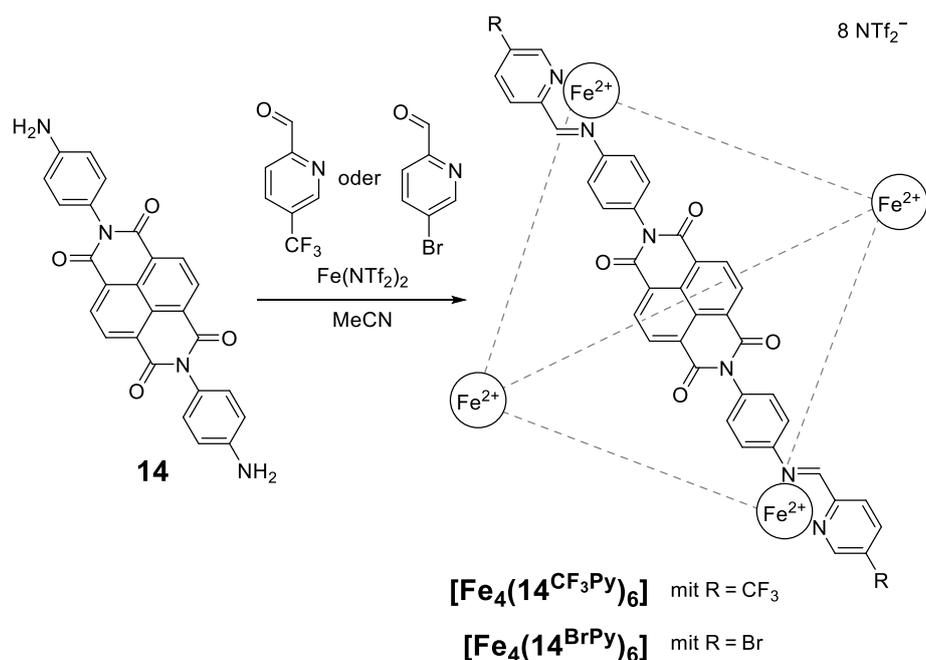


Abbildung 34: 2D-Transformation der ^1H -DOSY-NMR-Spektren von $[\text{Zn}_4(\mathbf{14}^{\text{Imi}})_6]$ mit entsprechendem ^1H -NMR-Spektrum und Vergrößerung des Signalsatzes der Iminprotonen (grauer Kasten) (500 MHz, CD_3CN , 298 K, $\Delta(d20) = 100$ ms).

Nach dieser erfolgreichen Bestätigung der M_4L_6 -Komplexe mit dem Protoliganden **14** durch die Komplexierungen mit Zink(II)-Ionen sollten nun auch die analogen Eisen(II)-Komplexe sowie Komplexe mit weiteren Aldehyden folgen. Dazu wurden zunächst auch noch leicht elektronenärmere Derivate des 2-Formylpyridins verwendet und Komplexierungsansätze mit 2-Formyl-5-(trifluormethyl)pyridin sowie mit 5-Brom-2-formylpyridin mit dem Protoliganden **14** und Eisen(II)triflimid in Acetonitril unternommen.



Schema 35: Komplexierungsansätze zu $[Fe_4(14^{CF_3Py})_6]/[Fe_4(14^{BrPy})_6]$. Gestrichelte Linien stellen weitere Liganden dar.

Nach Durchführung der 1H -NMR-Messungen waren jeweils sehr aufgeräumte Spektren ohne stark verschobene Signale sichtbar, womit von diamagnetischen Komplexen ausgegangen wurde und davon ausgegangen werden musste, dass der Einfluss des abgeschwächten Ligandenfelds noch zu gering ist, um high-Spin-Komplexe zu begünstigen. Auch aus den 1H -DOSY-NMR-Messungen zeigte sich eindeutig die Bildung der gewünschten M_4L_6 -Komplexe mit zu den Modellen passenden Durchmessern von 3.5 nm und 3.6 nm, was noch weiter durch die massenspektrometrischen Untersuchungen untermauert wurde, in denen sich nur die Signale der M_4L_6 -Komplexe zeigten, wie in Abbildung 35 für den Komplex $[Fe_4(14^{BrPy})_6]$ zu sehen ist. Dies belegte die Bildung von sehr stabilen M_4L_6 -Komplexen. Die gute Auflösung der 1H -NMR-Signale ließ auch hier eine Betrachtung der Stereochemie zu, bei welcher sich abermals die Dominanz des S_4 -Isomers zeigte und wieder nur die C_3 -Isomere in geringeren Anteilen vorlagen. In dem 1H -NMR-Spektrum von $[Fe_4(14^{CF_3Py})_6]$ waren dabei wieder isolierte Signalsätze zu sehen, anhand derer über die Integrale ein Verhältnis von 9:1 der S_4 -Isomere zu den C_3 -Isomeren bestimmt werden konnte.

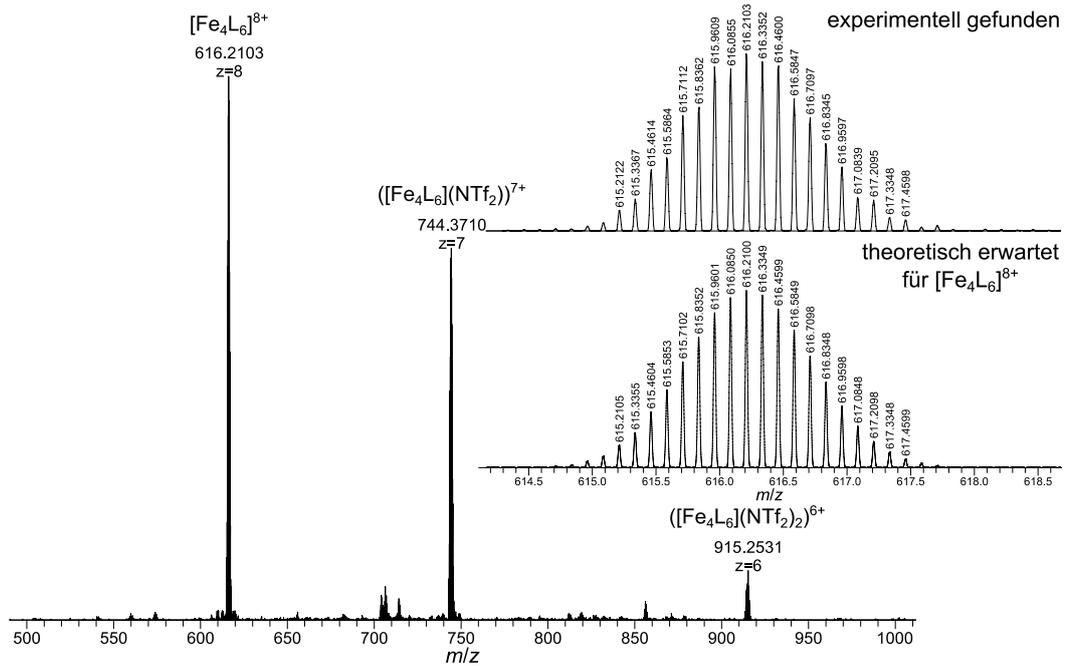
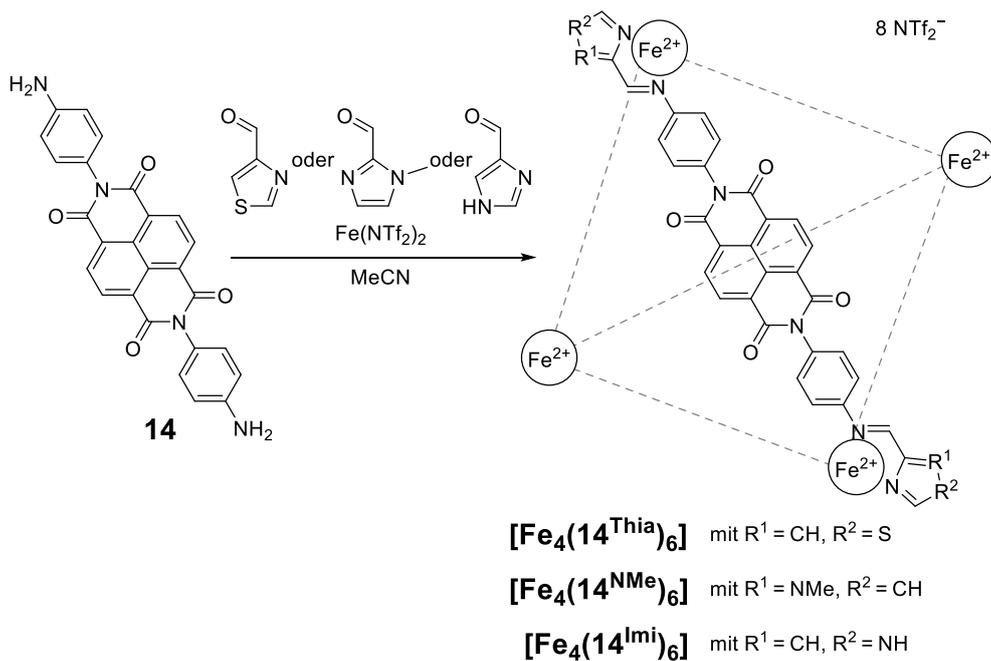


Abbildung 35: Ausschnitt aus dem ESI(+)-Massenspektrum des Komplexansatzes zu $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{BrPy}})_6]$ mit Signalen für verschiedene Komplex-Cluster. Mit Vergleich des gefundenen Isotopenmusters (oben) mit dem erwarteten Isotopenmusters (unten) für $[\text{Fe}_4\text{L}_6]^{8+}$. Mit $\text{L} = \mathbf{14}^{\text{BrPy}}$.

Nach diesen nur diamagnetisch vorliegenden aber hohe Stabilität zeigenden Komplexen sollten weitergehend die dadurch vielversprechend erscheinenden Eisen(II)-Komplexe mit den zu den untersuchten Zink(II)-Komplexen analogen Aldehyden untersucht werden. Dazu wurden Ansätze aus den jeweiligen Aldehyden mit dem Protoliganden **14** und Eisen(II)triflimid in Acetonitril umgesetzt (Schema 36).



Schema 36: Komplexbildungsansätze zu $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{Thia}})_6]$ / $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{NMe}})_6]$ / $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{Imi}})_6]$. Gestrichelte Linien stellen weitere Liganden dar.

Unter der Annahme, dass jeweils Mischungen von diamagnetischen und paramagnetischen Komplexen gebildet wurden, wurden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren über breitere Bereiche aufgenommen. Die Spektren zeigten die erwartete Beobachtung verbreiteter und stark verschobener Signale. Diese lagen bei Verschiebungen von bis zu 29 ppm für $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{Thia}})_6]$ (Abbildung 36), bis zu 60 ppm für $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{NMe}})_6]$ (Abbildung 37 oben) und von -9 ppm bis zu 152 ppm für $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{Imi}})_6]$ (Abbildung 38 oben). Deshalb wurde jeweils von der anteiligen Bildung paramagnetischer Komplexe ausgegangen, wobei hervorzuheben ist, dass die besonders starken Verschiebungen auf eine hohe Population des high-Spin-Zustands des Eisen(II) für $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{Imi}})_6]$ hindeuten. Die bereits bei anderen Komplexen diskutierte Stereochemie, mit primär vorliegenden S_4 -Isomeren und anteiligen C_3 -Isomeren, war auch hier in den Spektren von $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{NMe}})_6]$ und $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{Imi}})_6]$ durch die jeweiligen Signalsätze sichtbar (Abbildung 37 und 38 unten).

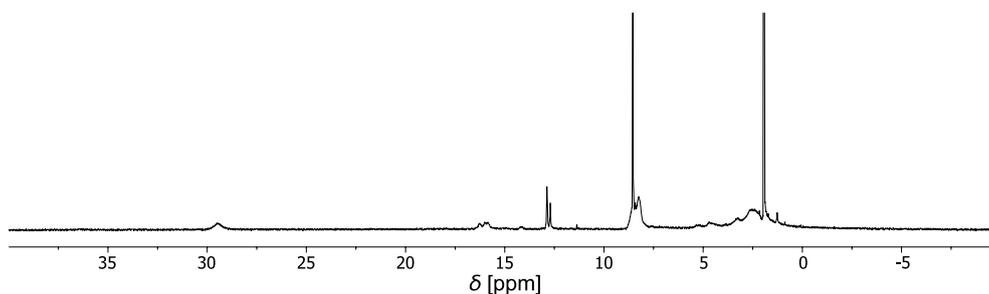


Abbildung 36: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{Thia}})_6]$ (300 MHz, CD_3CN , 298 K).

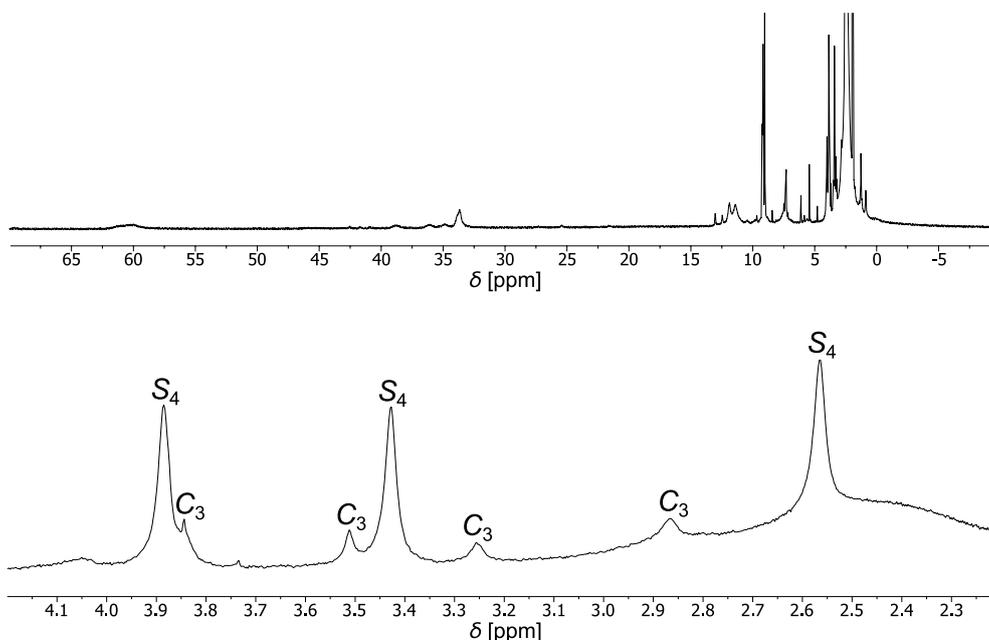


Abbildung 37: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{NMe}})_6]$ (oben) mit Vergrößerung des Signalsatzes der Methylprotonen (unten) (300 MHz, CD_3CN , 298 K).

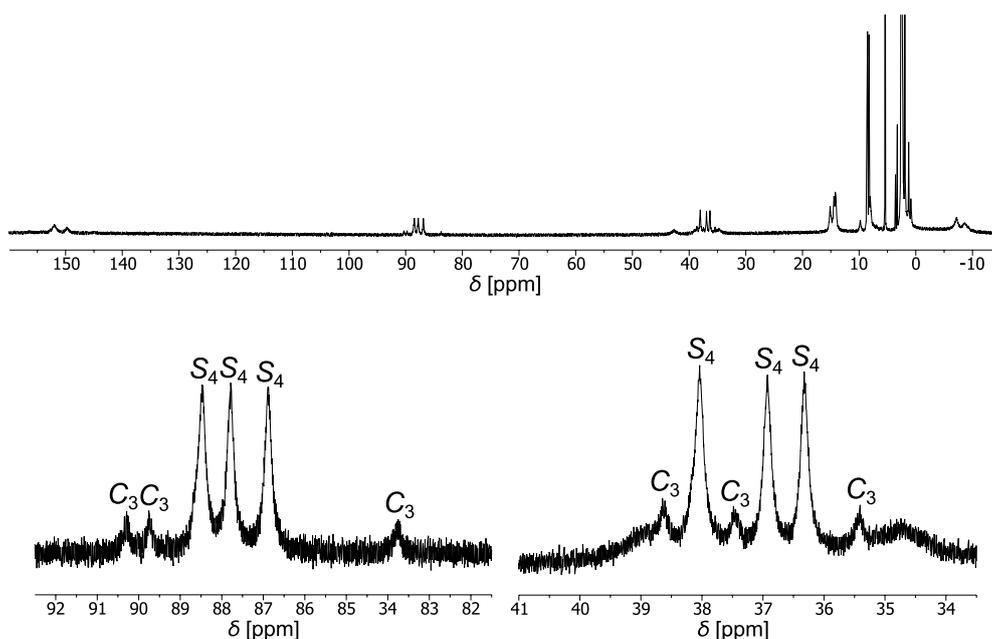


Abbildung 38: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{mi}})_6]$ (oben) mit Vergrößerungen von ausgewählten Signalsätzen (unten) (300 MHz, CD_3CN , 298 K).

Um weitere Klarheit über die Art der gebildeten Aggregate zu schaffen, wurden nach dem eingangs erwähnten Vorgehen zur Charakterisierung ESI-Massenspektren der Komplexe ausgewertet. Für alle der drei Ansätze zeigten sich im erhaltenen Spektrum vorherrschend die M_4L_6 -Komplexe, während Fragmente nicht sichtbar waren oder nur in geringen Anteilen beobachtet werden konnten. Dieses Ergebnis sprach für eine erfolgreiche Bildung der gewünschten M_4L_6 -Komplexe, die eine höhere Stabilität im Vergleich zu dem analogen aus **13** erhaltenen Komplexen zeigten.

Da die Komplexierungen mit diesen Liganden besonders gut abliefen, sollten die erhaltenen Substanzen weiterhin auf ihre Spin-Crossover-Eigenschaften untersucht werden. Es wurden deshalb ^1H -NMR-Experimente bei variablen Temperaturen (233-343 K) durchgeführt, die im Folgenden betrachtet und anschließend analysiert werden sollen. Wenn eine Änderung der Temperatur zu einer unterschiedlichen Besetzung des high-Spin-Zustands führt, sollte dies anhand der Verschiebungen der Signale detektierbar sein. Bei unterschiedlich starken Besetzungen des high-Spin-Zustands sollte dies jeweils durch das Mitteln der zur Messung vorliegenden Zustände zu kontinuierlich veränderten Verschiebungen eines Signals durch die Variation der Temperatur führen.

Bei diesen Experimenten zeigte $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{Thia}})_6]$ eine eindeutige Änderung der einzelnen Signale. Ausgehend von der Raumtemperatur war für niedrigere Temperaturen eine zunehmende Hochfeldverschiebung der Signale zu beobachten. Mit steigenden Temperaturen zeigte sich der umgekehrte Trend hin zu zunehmenden Tieffeldverschiebungen. Insbesondere die Signale der nahe am Eisen befindlichen Iminprotonen wurden als Resultat hiervon stark verschoben, wie durch die Markierung dieser in Abbildung 39 gut sichtbar ist. Der Spin-Crossover-Prozess läuft also in dem hier betrachteten Temperaturfenster ab, auch wenn er bei 343 K noch nicht vollständig abgeschlossen ist

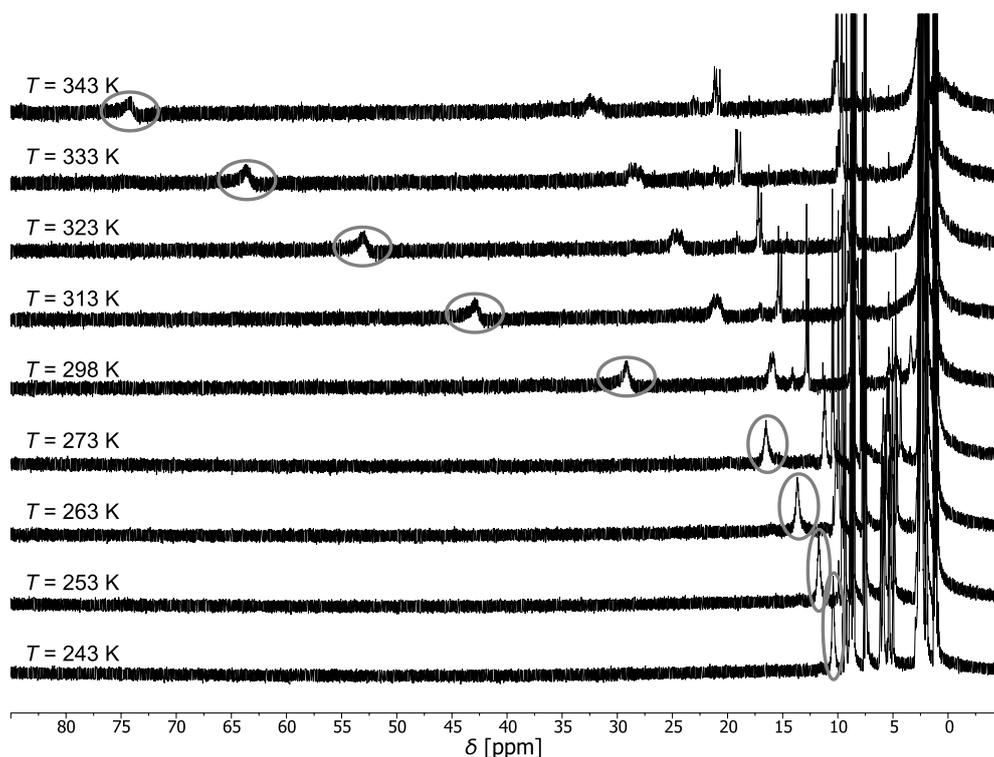


Abbildung 39: Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{Thia}})_6]$ in CD_3CN bei verschiedenen Temperaturen.

Auch $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{NMe}})_6]$ wurde bei verschiedenen Temperaturen untersucht, wobei sich ein analoger Trend mit einem sichtbaren aber nicht vollständigen Spin-Crossover-Prozess zeigte. Es zeigten sich jedoch größere Tieffeldverschiebungen im Vergleich zu $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{Thia}})_6]$, was erneut besonders an den in Abbildung 40 markierten Signalen der Iminprotonen sichtbar wird. Dabei waren auch bei niedrigeren Temperaturen die Signale des Komplexes noch signifikant verschoben, da für rein diamagnetische Komplexe Verschiebungen bis ca. 9 ppm erwartet werden, wie die analogen Zink(II)-Komplexe als Vergleichssysteme zeigten.

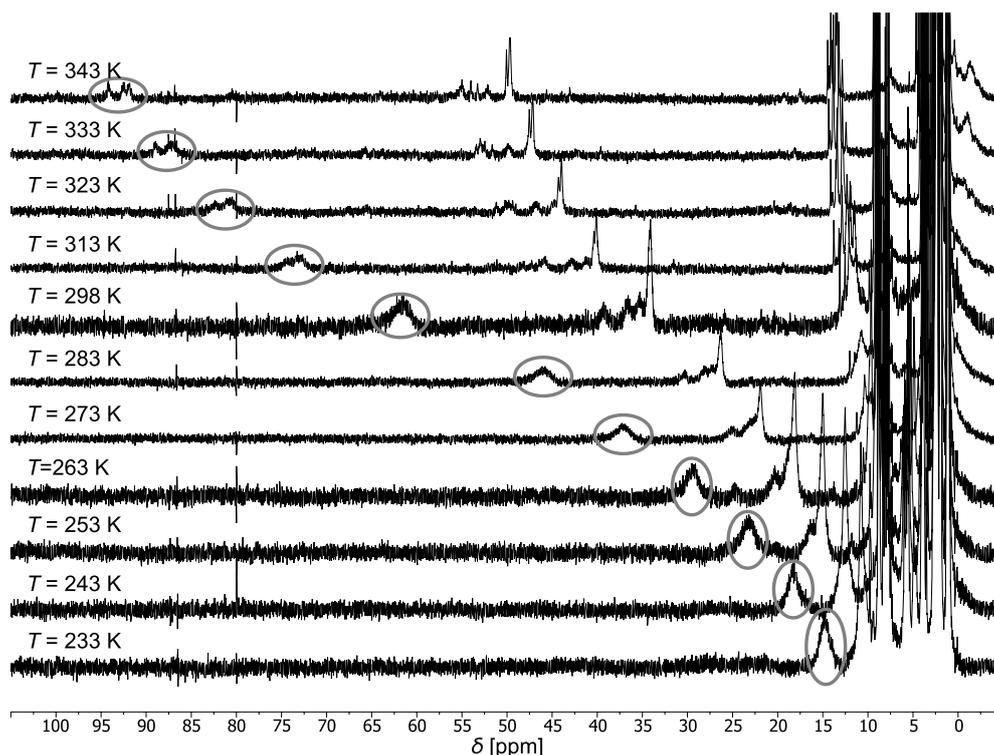


Abbildung 40: Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Fe}_4(14^{\text{NMe}})_6]$ in CD_3CN bei verschiedenen Temperaturen.

Für die temperaturabhängige Betrachtung von $[\text{Fe}_4(14^{\text{Imi}})_6]$ zeigte sich prinzipiell derselbe Trend, mit dem Unterschied, dass bereits bei Raumtemperatur große Tieffeldverschiebungen vorlagen, die auf einen dominanteren high-Spin-Zustand des Eisens hindeuten. Es ergab sich sowohl mit steigender als auch fallender Temperatur eine Hochfeldverschiebung. Dies lässt sich dadurch erklären, dass der Spin-Übergang dieser Substanz bei der Raumtemperatur bereits weitestgehend abgeschlossen ist. Bei höheren Temperaturen muss die chemische Verschiebung sinken, da nach dem komplett abgelaufenen Spin-Übergang das Produkt aus der magnetischen Suszeptibilität mit der Temperatur konstant ist. Dieses ist proportional zu dem Produkt der chemischen Verschiebung mit der Temperatur, wodurch mit weiter zunehmender Temperatur die chemische Verschiebung sinken muss. Für die beobachtete Verschiebung zu tieferen Temperaturen musste hingegen wieder der Spin-Crossover zum low-Spin-Zustand des Eisens verantwortlich sein, der deutlich unter Raumtemperatur abgeschlossen zu sein scheint. Dies deutet darauf hin, dass die Übergangstemperatur des Spin-Crossover-Prozesses bei niedrigeren Temperaturen außerhalb des Messbereiches abläuft und nur ein Teil des Übergangs betrachtet werden konnte. Dieses Verhalten wurde am deutlichsten durch die in Abbildung 41 markierten Signale der weiteren nahe am Eisen befindlichen ^1H -Kerne, welche sich durch die enormen Verschiebungen gut isoliert betrachten

ließen, während die noch stärker verschobenen Signale der Iminprotonen bei niedrigeren Temperaturen kaum noch sichtbar waren.

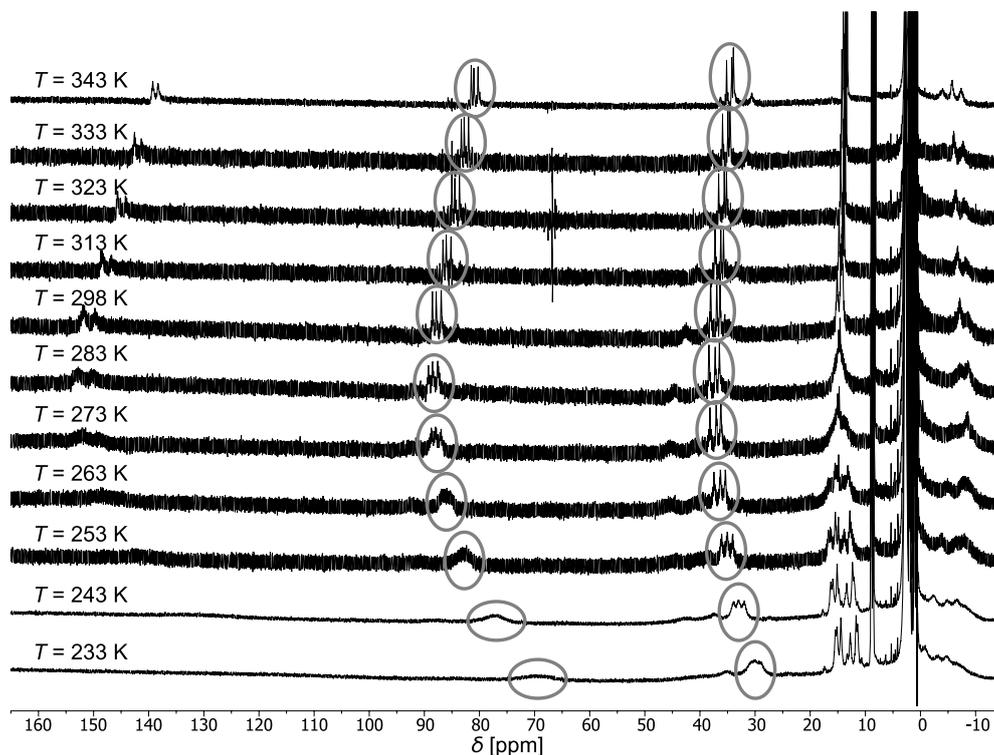


Abbildung 41: Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{Imi}})_6]$ in CD_3CN bei verschiedenen Temperaturen.

Um die Spin-Crossover-Prozesse quantitativ zu beschreiben, wurden zwei verschiedene Methoden angewendet. Die erste Methode stellt das *Ideal-Solution*-Modell dar.^[120,121]

Hierfür werden die in den bei verschiedenen Temperaturen gemessenen ^1H -NMR-Spektren erhaltenen chemischen Verschiebungswerte genauer analysiert, was Rückschlüsse auf die thermodynamischen Parameter der Spin-Zustandsänderung der Komplexe von dem low-Spin- in den high-Spin-Zustand zulässt. Wird eine *Boltzmann*-Verteilung der Besetzung der high- und low-Spin-Zustände angenommen, so ergibt sich zusammen mit dem *Curie*-Gesetz Gleichung 5,^[120] wobei davon ausgegangen wird, dass der Spin-Übergang so schnell erfolgt, dass er auf der NMR-Zeitskala als instantan angesehen werden kann. Außerdem wird angenommen, dass der komplett im low-Spin-Zustand befindliche Komplex eine temperaturunabhängige chemische Verschiebung besitzt. Wird in die dadurch erhaltene Gleichung 5 die *Gibbs-Helmholtz*-Gleichung (Gleichung 6) eingesetzt, kann dadurch zusätzlich eine Beziehung zur Bestimmung der Übergangsenthalpie und der Übergangsentropie erhalten werden (Gleichung 7).

$$\delta_{\text{obs}} = \delta_{\text{LS}} + \frac{C}{T \left(1 + e^{\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)} \right)}$$

Gleichung 5: *Ideal-Solution-Modell.*

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Gleichung 6: *Gibbs-Helmholtz-Gleichung.*

$$\delta_{\text{obs}} = \delta_{\text{LS}} + \frac{C}{T \left(1 + e^{\left(\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}\right)} \right)}$$

Gleichung 7: *Ideal-Solution-Modell nach Einsetzen der Gibbs-Helmholtz-Gleichung.*

Jeweils mit δ_{obs} = observierte chemische Verschiebung, δ_{LS} = chemische Verschiebung der komplett low-Spin konfigurierten Substanz, C = Konstante, T = Temperatur, ΔG = freie Übergangsenthalpie, R = allgemeine Gaskonstante, ΔH = Übergangsenthalpie, ΔS = Übergangsentropie.

Mithilfe dieser Gleichung können die erhaltenen Verschiebungswerte gegen die Temperatur aufgetragen werden und anschließend eine Regression durchgeführt werden, um passende Parameter für die gesuchten thermodynamischen Größen zu erhalten. Aus diesen konnten weitere Parameter wie die freie Übergangsenthalpie bei Raumtemperatur über die *Gibbs-Helmholtz*-Gleichung (Gleichung 6) abgeleitet werden. Da bei einem halb abgelaufenen Spin-Übergang die freie Übergangsenthalpie null sein muss, kann durch einfaches Umstellen der *Gibbs-Helmholtz*-Gleichung außerdem die Spin-Übergangstemperatur erhalten werden, bei welcher beide Spin-Zustände gleich stabil sind.

$$T_{1/2} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

Gleichung 8: Umgestellte *Gibbs-Helmholtz*-Gleichung bei $\Delta G = 0$.

Um die Verschiebung eines bestimmten Signals gut verfolgen zu können, muss dieses dabei distinkt in jedem Spektrum sichtbar sein. Dies trifft für die bereits angesprochenen nahe am Eisen befindlichen ^1H -Kerne am besten zu. Diese zeigen außerdem die stärksten Änderungen ihrer Verschiebungen, was für die Analyse von Vorteil ist, um Fehler gering zu halten. Es wurden deshalb jeweils diese beiden Signale für die Auswertung verwendet. Die dadurch erhaltenen Werte zeigten sich jeweils für beide verfolgten Signale in sehr ähnlichen Größen, wodurch sich die Methode für diesen Komplex als konsistent erwies. In der nachfolgenden Abbildung sind die jeweiligen Auftragungen der chemischen Verschiebungswerte gegen die Temperatur für die drei Komplexe $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{Thia}})_6]$ (Abbildung 42 oben), $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{NMe}})_6]$ (Abbildung 42 mittig) und $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{Imi}})_6]$ (Abbildung 42 unten) gezeigt.

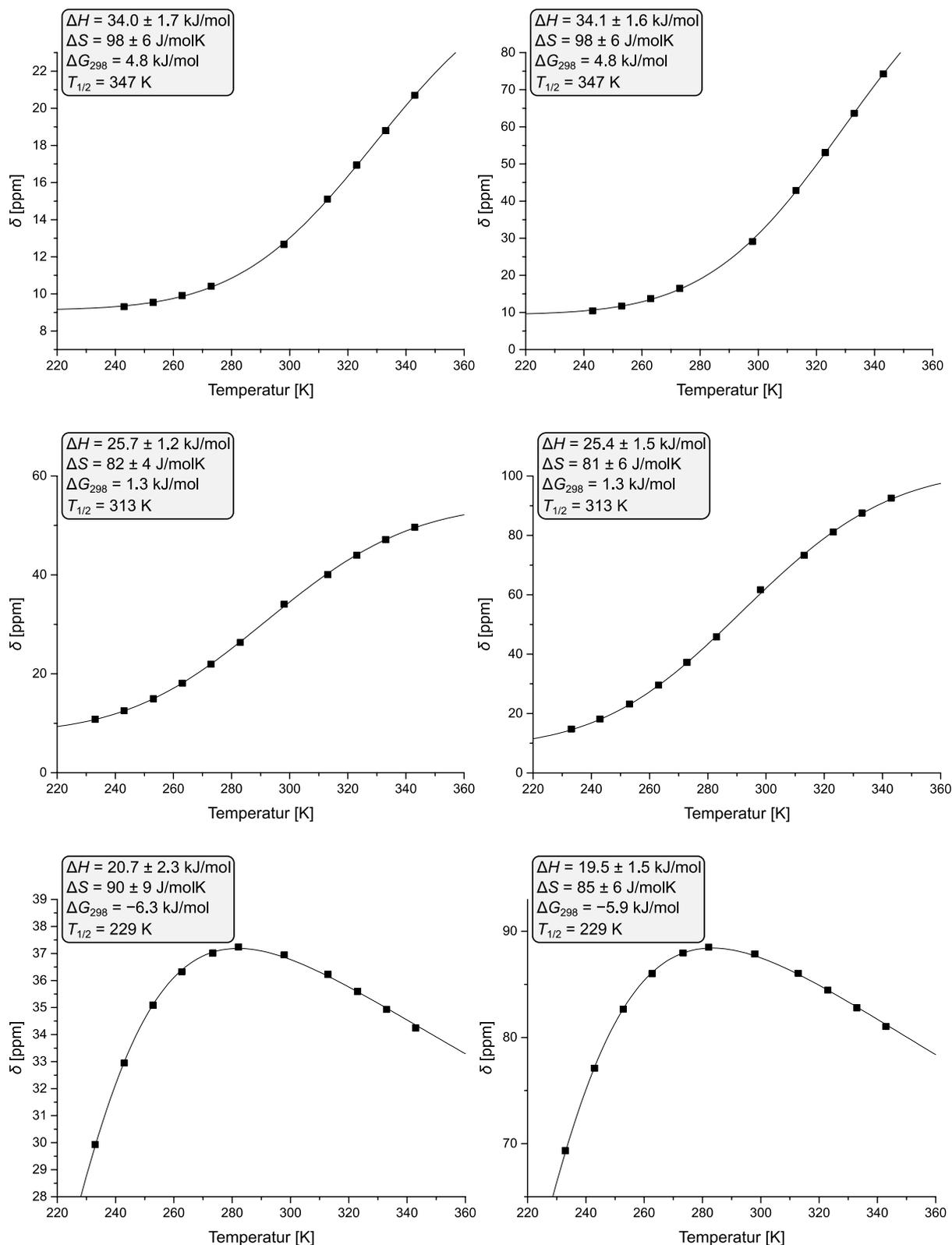


Abbildung 42: Gemessene chemische Verschiebungen von zwei ausgewählten Protonen von $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{Thia}})_6]$ (oben), $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{NMe}})_6]$ (mittig) und $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{Imi}})_6]$ (unten) aufgetragen gegen die Temperatur mit Regressionskurven nach dem *Ideal-Solution-Modell* und den daraus erhaltenen thermodynamischen Parametern mit aus der Regression erhaltenen Fehlerbereichen.

Die zweite Methode zur Beschreibung von Spin-Crossover-Prozessen ist die *Evans*-Methode, deren Ergebnisse mit denen des *Ideal-Solution*-Modells korreliert werden sollten. Mit der *Evans*-Methode ist es möglich die magnetische Suszeptibilität der Komplexe zu bestimmen.^[122–124] Auch in diesem Experiment wird der Einfluss der Temperatur auf die magnetische Suszeptibilität der Komplexe betrachtet. Das dafür notwendige Experiment wurde mit den zuvor gezeigten NMR-Messungen bei variablen Temperaturen kombiniert. Dies geschah, indem der vermessenen Probe eine Referenzsubstanz zugesetzt wurde. Zusätzlich wurde eine separate Kammer mit der gleichen Referenzsubstanz ohne die zu untersuchenden Komplexe in der Probe platziert, die somit gleichzeitig vermessen wurde. Der Einfluss der Probe auf die Verschiebung der enthaltenen Referenzsubstanz kann somit bestimmt werden und in Relation zu der reinen Referenzsubstanz gesetzt werden. Dabei ist es notwendig die genaue Konzentration der Komplexe in der Lösung zu kennen, weshalb diese sorgfältig eingestellt wurden.

Als Referenzsubstanz wurde *tert*-Butanol verwendet, da dieses ein gut detektierbares einzelnes Signal abseits der Signale der untersuchten Komplexe zeigt und gut mit dem verwendeten polaren Lösungsmittel mischbar ist. Für die Umrechnung der erhaltenen Verschiebungsunterschiede in die gesuchte magnetische Suszeptibilität gilt für eine gegebene Temperatur die folgende Beziehung (Gleichung 9).

$$\chi_M = \frac{3\Delta f}{4\pi Fc}$$

Gleichung 9: *Evans*-Gleichung bei einer gegebenen Temperatur. Mit χ_M = molare magnetische Suszeptibilität, Δf = Differenz der Frequenzen der Referenzsubstanz in Probe und Referenzlösung, F = Frequenz des Spektrometers, c = Konzentration der Probe.

Dadurch ist es möglich Wertepaare von Temperaturen und magnetischen Suszeptibilitäten zu erhalten. Wird das Produkt der magnetischen Suszeptibilität mit der Temperatur gegen die Temperatur aufgetragen, kann dies anschließend mit dem *Ideal-Solution*-Modell kombiniert werden, um erneut eine Regression durchzuführen. Dieses erfolgt hierbei durch eine analoge Beziehung des *Ideal-Solution*-Modells für die magnetische Suszeptibilität, in die die zuvor erhaltenen Parameter eingesetzt werden können.^[125] Dadurch ergibt sich die folgende Beziehung (Gleichung 10).

$$\chi_M T = \chi_{M,LS} + \frac{\chi_{M,HS} - \chi_{M,LS}}{1 + e^{\left(\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}\right)}}$$

Gleichung 10: *Ideal-Solution*-Modell für das *Evans*-Experiment. Mit χ_M = molare magnetische Suszeptibilität, T = Temperatur, $\chi_{M,LS}$ = molare magnetische Suszeptibilität des low-Spin-Zustands, $\chi_{M,HS}$ = molare magnetische Suszeptibilität des high-Spin-Zustands, ΔH = Übergangsenthalpie, R = allgemeine Gaskonstante, ΔS = Übergangsentropie.

Da die gemessenen magnetischen Suszeptibilitäten bzw. deren Produkte mit den jeweiligen Temperaturen von mehreren Messgrößen abhängen, sollte zusätzlich eine Rechnung zur Abschätzung der Fehler für diese Messgröße durchgeführt werden. Diese sollte zur Einschätzung des Verlaufs der erhaltenen Regressionskurven in Form von Fehlerbalken dienen. Für den Fehler des Produkts der magnetischen Suszeptibilität mit der Temperatur wurde nach der *Gauß*'schen Fehlerfortpflanzung die folgende Beziehung verwendet (Gleichung 11).

$$\sigma_{\chi_M T} = \sqrt{\left(\frac{\partial \chi_M T}{\partial T}\right)^2 \sigma_T^2 + \left(\frac{\partial \chi_M T}{\partial(\Delta f)}\right)^2 \sigma_{\Delta f}^2 + \left(\frac{\partial \chi_M T}{\partial F}\right)^2 \sigma_F^2 + \left(\frac{\partial \chi_M T}{\partial c}\right)^2 \sigma_c^2}$$

Gleichung 11: Abschätzung der Unsicherheiten des Produkts der molaren magnetischen Suszeptibilität mit der Temperatur. Mit σ = Unsicherheit der jeweiligen Größe, χ_M = molare magnetische Suszeptibilität, T = Temperatur, Δf = Differenz der Frequenzen der Referenzsubstanz in Probe und Referenzlösung, F = Frequenz des Spektrometers, c = Konzentration der Probe.

Die so erhaltenen Datenpunkte mit den jeweiligen Fehlerbalken wurden entsprechend aufgetragen und die angesprochene Regression mit den zuvor erhaltenen thermodynamischen Größen durchgeführt (Abbildung 43). Hierbei wurde darauf geachtet, dass die erhaltenen Parameter in einem physikalisch sinnvollen Bereich liegen. Damit wurde ein Graph erhalten, welcher die Beziehung zwischen der Temperatur und dem Produkt der magnetischen Suszeptibilität mit der Temperatur beschreibt.

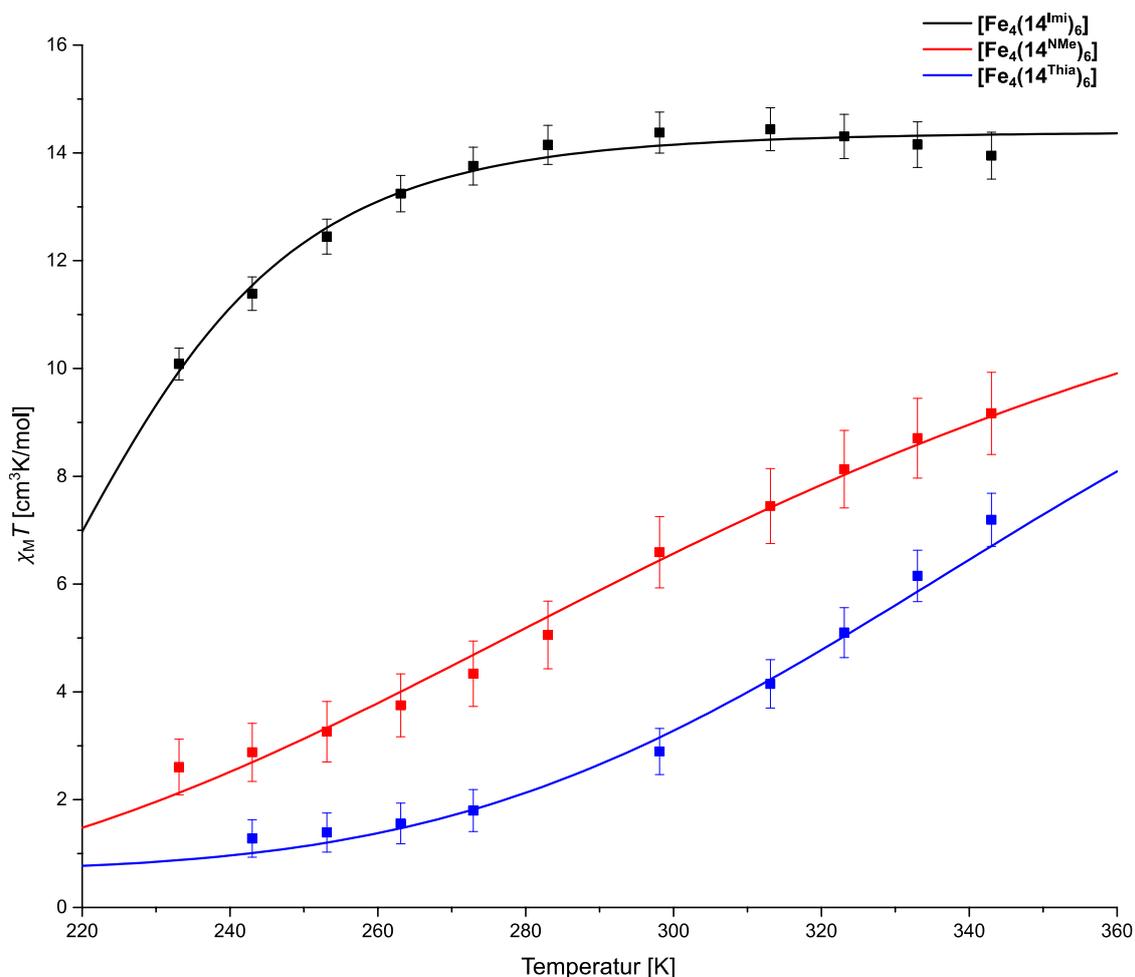


Abbildung 43: Aus den *Evans*-Experimenten erhaltene molare magnetische Suszeptibilitäten mit berechneten Fehlerbereichen aufgetragen gegen die Temperatur mit Regressionsgeraden durch das *Ideal-Solution-Modell* für $[\text{Fe}_4(14^{\text{Imi}})_6]$ (schwarz), $[\text{Fe}_4(14^{\text{NMe}})_6]$ (rot) und $[\text{Fe}_4(14^{\text{Thia}})_6]$ (blau).

Anhand der Verläufe der Messpunkte und der entsprechenden Regressionskurven war auch hier zu erkennen, dass die Komplexe jeweils einen Spin-Crossover-Prozess durchlaufen, welcher bei $[\text{Fe}_4(14^{\text{NMe}})_6]$ wie bereits erwähnt in dem betrachteten Temperaturbereich liegt und für $[\text{Fe}_4(14^{\text{Thia}})_6]$ knapp darüber. Für $[\text{Fe}_4(14^{\text{Imi}})_6]$ war ebenfalls das Ende des Übergangs zu erkennen, nachdem der Komplex im high-Spin-Zustand vorliegt. Um die erhaltenen Werte zu validieren, sollten zunächst theoretische Vergleichswerte ermittelt werden. Aus dem effektiven magnetischen Moment (μ_{eff}) der Komplexe lassen sich theoretisch erwartete Werte bzw. ein Rahmen für diese zum Vergleich mit den erhaltenen Werten ableiten. Das paramagnetische Verhalten der beobachteten Komplexe ergibt sich dabei aus dem magnetischen Moment der Elektronenspins, dem magnetischen Moment des Bahndrehimpulses der Elektronen und dem magnetischen Moment der Kernspins. Der Betrag der gepaart vorliegenden Elektronen hebt sich hierbei auf, weshalb nur die ungepaarten Elektronen zu betrachten sind. Außerdem kann der Beitrag der

Kernspins aufgrund seiner viel geringeren Größe für diese Betrachtung vernachlässigt werden. Damit bleiben für die Betrachtung der Spin und der Bahndrehimpuls der ungepaarten Elektronen. Unter reiner Betrachtung des Spin-Anteils des magnetischen Moments (μ_S) ergibt sich der nachstehende Ausdruck (Gleichung 12).

$$\mu_S = g\sqrt{S(S+1)} \mu_B$$

Gleichung 12: Spin-only magnetische Moment Mit μ_S = Spin-only magnetisches Moment, g = gyromagnetischer Faktor (für Elektronen $g \approx 2$), S = Gesamtspin, μ_B = Bohr'sches Magneton.

High-Spin-Eisen(II)-Ionen besitzen jeweils vier ungepaarte Elektronen, wodurch sich der Gesamtspin zu $S = 2$ ergibt. Dadurch ergibt sich pro Eisen(II)-Ion ein Wert von $\mu_S = 4.90 \mu_B$. Das magnetische Moment steht über die folgende Beziehung (Gleichung 13) in Relation mit der aus dem Experiment erhaltenen Größe der molaren magnetischen Suszeptibilität.

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k_B}{N_A \mu_B^2} \chi_M T}$$

Gleichung 13: Relation zwischen magnetischem Moment und molarer magnetischer Suszeptibilität. Mit μ_{eff} = effektives magnetisches Moment, k_B = Boltzmann-Konstante, N_A = Avogadro-Konstante, μ_B = Bohr'sches Magneton, χ_M = molare magnetische Suszeptibilität, T = Temperatur.

Es wird deshalb jeweils ein Spin-only Beitrag von $\chi_M T = 3.00 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ pro high-Spin-Eisen(II)-Kern erwartet. Bei realen Systemen spielt zudem der Bahndrehimpuls eine Rolle, durch den das effektive magnetische Moment (μ_{eff}) von dem des reinen Spin-Anteils abweicht. Wird der Bahndrehimpuls in die Betrachtung hinzugezogen, ergibt sich unter Vernachlässigung von Spin-Bahn-Kopplungen die folgende Beziehung (Gleichung 14).

$$\mu_{\text{eff}} \approx \mu_{S+L} = g \sqrt{S(S+1) + \frac{1}{4}L(L+1)} \mu_B$$

Gleichung 14: Effektives magnetisches Moment Mit μ_{eff} = effektives magnetisches Moment, μ_{S+L} = magnetisches Moment des Spins und Bahndrehimpulses, g = gyromagnetischer Faktor (für Elektronen $g \approx 2$), S = Gesamtspin, L = Gesamtbahndrehimpuls, μ_B = Bohr'sches Magneton.

Nach den *Hund'schen* Regeln wird für die Elektronen der high-Spin-Eisen(II)-Kerne ein Gesamtbahndrehimpuls von $L = 2$ erhalten. Womit sich für das magnetische Moment $\mu_{\text{eff}} = 5.48 \mu_{\text{B}}$ ergibt. Daraus wird auf analoge Weise ein Wert von $\chi_{\text{M}}T = 3.75 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ pro high-Spin-Eisen(II)-Kern erhalten. Der Einfluss des Bahndrehimpulses auf das effektive magnetische Moment ist in Komplexen durch die verringerte Symmetrie oft geringer als der erwartete Wert, weshalb erhaltene Werte zwischen diesen und den Spin-only Wert fallen sollten. Diese Werte bilden somit den Rahmen für die aus dem Experiment erwarteten Werte.

Für die hier untersuchten Komplexe mit jeweils vier enthaltenen Eisen(II)-Kationen wird dementsprechend ein Wert im Bereich $12.00 \text{ cm}^3\text{K/mol} \leq \chi_{\text{M}}T \leq 15.00 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ erwartet, wenn diese sich komplett im high-Spin-Zustand befinden. Werden nun die einzelnen Datenpunkte betrachtet, lassen sich weitere interessante Schlüsse über die Verteilung der Spin-Zustände ziehen. So kann jeweils die Verteilung der Spin-Zustände bei bestimmten Temperaturen abgeschätzt werden. Da für **[Fe₄(14^{Imi})₆]** eine komplette Besetzung des high-Spin-Zustands vermutet wurde, sollten die Werte in den Erwartungsrahmen fallen. Der höchste erhaltene Wert von $\chi_{\text{M}}T = 14.44 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ liegt dabei gut in diesem Rahmen. Dieser Wert wurde für eine Temperatur von 313 K erhalten, nach welchem die Werte von $\chi_{\text{M}}T$ mit weiter steigender Temperatur wieder fielen. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass bei dieser Temperatur die maximale Besetzung des high-Spin-Zustands erfolgt ist. Der bei der Raumtemperatur erhaltene Wert ist nur minimal geringer und entspricht genähert dem höchsten Wert, weshalb auch bei Raumtemperatur von einer nahezu 100%igen Besetzung des high-Spin-Zustands ausgegangen werden konnte. Für **[Fe₄(14^{NMe})₆]** betrug $\chi_{\text{M}}T_{298\text{K}} = 6.59 \text{ cm}^3\text{K/mol}$. Daran ist zu sehen, dass bei Raumtemperatur etwa 46 % der Eisen(II)-Kationen im high-Spin-Zustand vorliegen. Dies liegt in guter Übereinstimmung mit der zuvor aus dem *Ideal-Solution*-Modell erhaltenen Spin-Übergangstemperatur von 313 K, bei der sich die Hälfte der Eisen(II)-Ionen im high-Spin-Zustand befinden sollte. Wird der erhaltene Wert für diese Temperatur betrachtet, ergibt dieser eine Besetzung des high-Spin-Zustands von etwa 51 %, was in sehr guter Übereinstimmung mit Spin-Übergangstemperatur ist. Auch für **[Fe₄(14^{Thia})₆]** wurde diese Betrachtung durchgeführt und ergab bei der Raumtemperatur eine Besetzung von etwa 20 %. Der bei der höchsten vermessenen Temperatur erhaltene Wert von $\chi_{\text{M}}T_{343\text{K}} = 7.19 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ deutet auf eine Besetzung von etwa 50 % hin, was ebenfalls nahezu exakt die erwartete Spin-Übergangstemperatur von 349 K bestätigt.

3.3.3 Substituierte Naphthalinbisimidliganden

Aufbauend auf den schönen Resultaten mit **14** wurde entschieden, den Protoliganden **14** weitergehend zu modifizieren, indem das Rückgrat weiter substituiert werden sollte, um die Elektronendichte und damit auch die optischen Eigenschaften des Rückgrats zu verändern.

Als zusätzlich einzuführende Gruppen wurden als erstes Ethoxygruppen gewählt. Diese sollten als löslichkeitsfördernde Gruppen dienen, ohne zu groß zu sein und damit die Komplexbildung durch sterische Einflüsse zu hindern. Außerdem sollte die durch die Substituenten bedingt höhere Elektronendichte des aromatischen Systems des Naphthalins dessen Absorption in den sichtbaren Bereich verschieben. Dabei sollte eine zweifache Substitution an zwei diagonal gegenüberliegenden Positionen erfolgen, um die C_2 -Symmetrie zu erhalten. Diese ermöglicht den Einbau des Liganden in die Komplexstruktur, wobei die Ausrichtung des Liganden durch die Drehbarkeit um die Amin-Amin-Achse nicht zur Ausbildung von verschiedenen Stereoisomeren führt. Dies ist wichtig, damit nicht auch noch Orientierungsisomere entstehen können.

Ein MMFF-minimiertes Modell des erwarteten Komplexes als S_4 -symmetrisches Stereoisomer (Abbildung 44) ergab keine Einwände gegen die Möglichkeit dieser Komplexierung, da die zusätzlichen Ethoxyreste im Modell zu keiner zusätzlichen Hinderungen der Liganden untereinander führten.

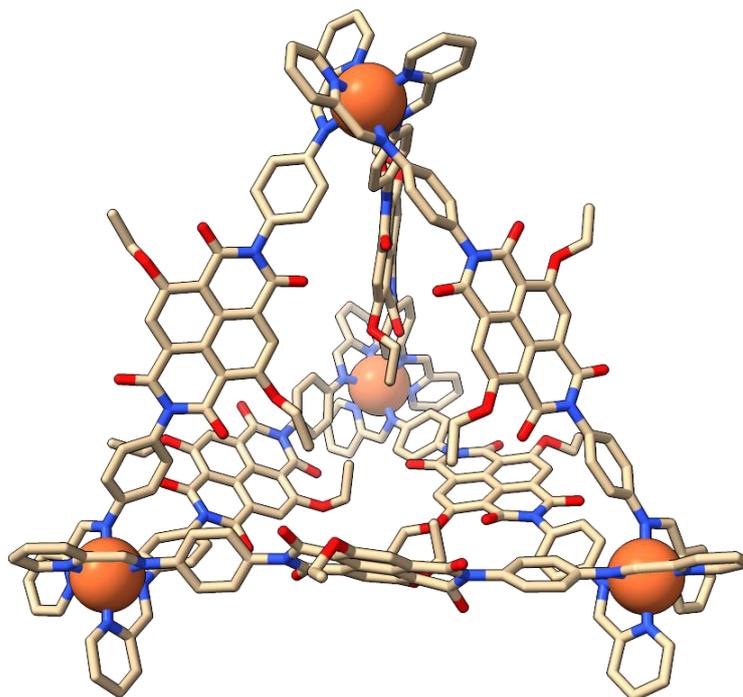
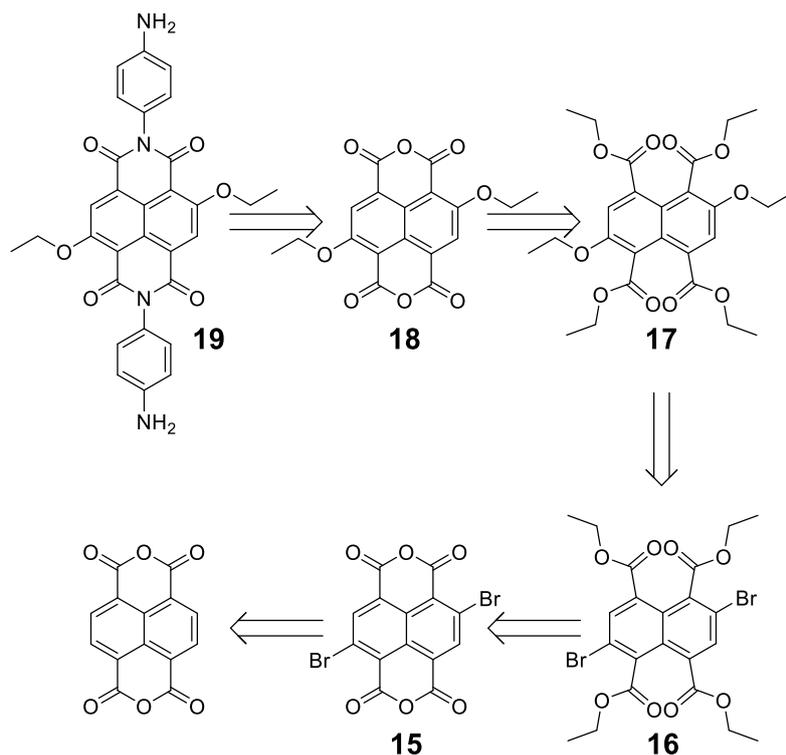


Abbildung 44: MMFF-minimiertes Modell der kationischen Einheit des aus dem Protoliganden **19** erwarteten Komplexes $[\text{Fe}_4(\mathbf{19}^{\text{Py}})_6]$ als S_4 -symmetrisches Stereoisomer. Farbmuster: beige = Kohlenstoff, rot = Sauerstoff, blau = Stickstoff, orange = Eisen. Wasserstoffatome wurden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

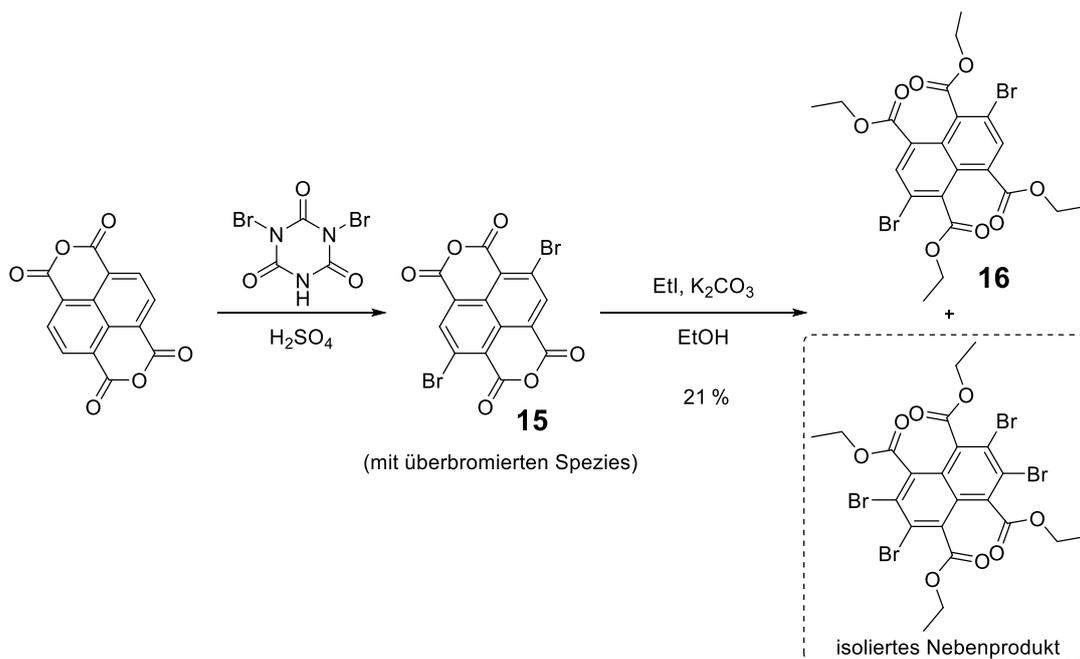
Der gewünschte Protoligand **19** sollte analog den vorherigen Synthesen in einer Kondensationsreaktion aus dem Anhydrid **18** erhalten werden, das aus dem Tetraester **17** hergestellt werden sollte (Schema 37). Die Estergruppen sollten hierbei wieder löslichkeitsvermittelnd wirken. Somit sollte dieses Molekül aus einer Substitutionsreaktion aus der bromierten Spezies **16** erhalten werden. Dieses Molekül wiederum sollte aus dem bromierten Anhydrid **15** durch Öffnung zum Ester erhalten werden. Das bromierte Naphthalin **15** sollte schließlich aus Naphthalindianhydrid erhalten werden. Durch die ausschließliche Verwendung von Ethoxyestern und Ethoxysubstituenten in der Synthese sollte die Bildung von gemischten Estern bzw. Substituenten ausgeschlossen werden.



Schema 37: Retrosynthese von **19** über die Zwischenstufen **18**, **17**, **16** und **15** ausgehend von Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-1,8:4,5-dianhydrid.

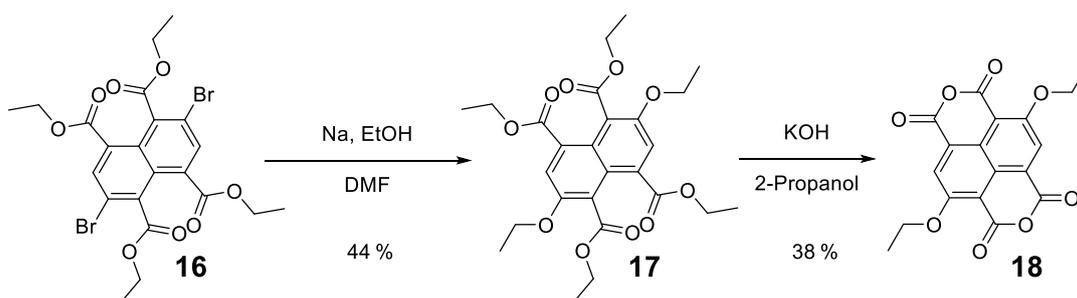
Also wurde der Synthesepfung folgend Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-1,8:4,5-dianhydrid mit Dibromisocyanursäure als Bromierungsmittel in Schwefelsäure nach einer Vorschrift von *Saba et al.*^[126] umgesetzt, um das Rückgrat möglichst selektiv zweifach in 2- und 6-Position zu bromieren (Schema 38 links). Wie bereits beim Perylendianhydrid auch ist diese Bromierung leider nicht komplett selektiv. Aber durch die Wahl der Stöchiometrie und der Reaktionsbedingungen konnte die gewünschte zweifache Substitution bevorzugt erhalten werden. Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit von **15** und der einfach und mehrfachen substituierten Nebenprodukte konnte die Substanz dann aber leider nicht rein erhalten werden. Doch eine Trennung sollte im folgenden Schritt durch die verbesserte Löslichkeit möglich sein.

Das hauptsächlich aus **15** bestehende Gemisch wurde nach einer Vorschrift von *Wöll et al.*^[127] mit Iodethan einer Base und Ethanol umgesetzt, um die Anhydride analog zur Synthese von **4** zu Estern zu öffnen (Schema 38 rechts). Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte **16** in einer Ausbeute von 21 % über die beiden Reaktionsschritte als weißer Feststoff erhalten werden. Daneben konnte auch das vierfach substituierte Rückgrat isoliert werden, welches in Zukunft als nützlicher Baustein für die Synthese von weiteren symmetrischen Liganden dienen könnte.



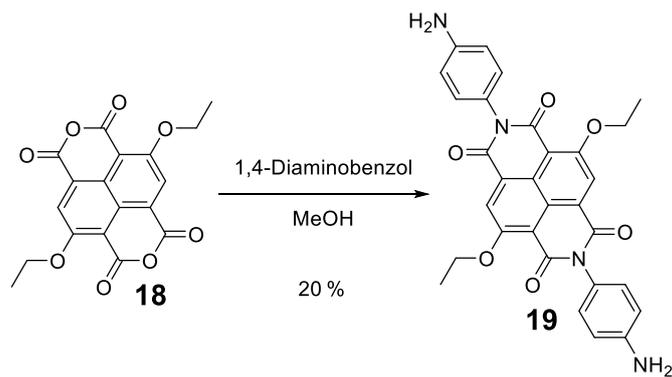
Schema 38: Synthese von **16** (mit isoliertem Nebenprodukt) über **15**.

Mit **16** war es nun möglich die gewünschte Substitution am Rückgrat durchzuführen. Dazu wurde **16** nach einer adaptierten Vorschrift von *Wöll et al.*^[127] mit Natriumethanolat in DMF umgesetzt (Schema 39 links). Dabei wurde **17** nach säulenchromatographischer Reinigung in einer Ausbeute von 44 % als weißer Feststoff erhalten. In Anlehnung an eine Vorschrift von *Matile et al.*^[128] wurde **17** mit Kaliumhydroxid in 2-Propanol umgesetzt (Schema 39 rechts), um das Dianhydrid **18** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 38 % zu erhalten.



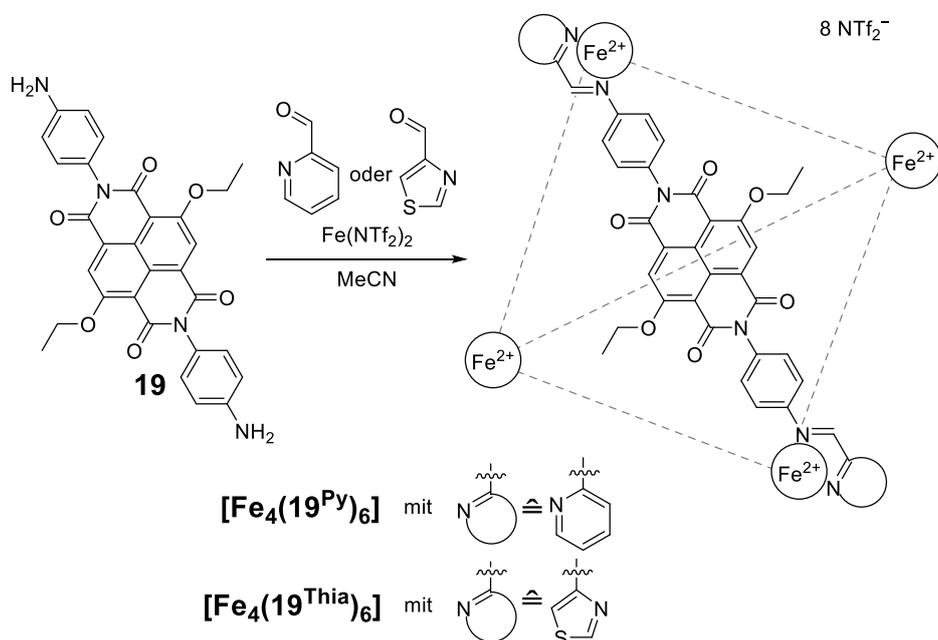
Schema 39: Synthese von **18** über **17**.

Abschließend wurde **18** mit 1,4-Diaminobenzol kondensiert, um **19** zu erhalten (Schema 40). Interessanterweise führte die zuvor so erfolgreiche Methode in *m*-Kresol in diesem Fall leider zu keinem Produkt. Glücklicherweise gelang es dann aber nach Adaption einer Vorschrift von *Dichtel et al.*^[129] **19** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 20 % zu erhalten.



Schema 40: Synthese von **19**.

Durch die über die Syntheseschritte gering ausgefallenen Ausbeuten konnten leider keine großen Mengen an Substanz über die durchgeführten Synthesen für Komplexierungsversuche erhalten werden. Trotzdem wurden die vielversprechendsten Komplexierungsversuche unternommen. Dazu wurde der Protoligand **19** mit Eisen(II)triflimid und jeweils mit 2-Formylpyridin bzw. Thiazol-4-carbaldehyd in Acetonitril umgesetzt (Schema 41), um einen diamagnetischen Komplex und einen anteilig paramagnetischen Komplex zu erhalten.



Schema 41: Komplexierungsansätze zu $[\text{Fe}_4(\mathbf{19}^{\text{Py}})_6]$ / $[\text{Fe}_4(\mathbf{19}^{\text{Thia}})_6]$. Gestrichelte Linien stellen weitere Liganden dar.

Beide Ansätze zeigten in den $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen verbreiterte Signale, wobei für $[\text{Fe}_4(\mathbf{19}^{\text{Thia}})_6]$ sehr schwache bis zu 19 ppm tieffeldverschobene Signale zu sehen waren, was die erwartete anteilige Population des high-Spin-Zustands bestätigte. Das von $[\text{Fe}_4(\mathbf{19}^{\text{Py}})_6]$ aufgenommene $^1\text{H-DOSY-NMR}$ -Spektrum zeigte einen Signalsatz von Aggregaten, die etwa einer Spezies zugeordnet werden konnten und ergab damit einen Durchmesser von 3.2 nm in Einklang mit dem aus dem Modell erhaltenen Ecke-Ecke-Abstand von 3.1 nm. Somit wurde für beide Ansätze jeweils von einer erfolgreichen Komplexierung Ausgegangen, was durch die massenspektrometrische Untersuchung bekräftigt werden konnte. Für beide Ansätze konnten die erwarteten M_4L_6 -Komplexe bestätigt werden, wobei $[\text{Fe}_4(\mathbf{19}^{\text{Py}})_6]$ ein sehr aufgeräumtes Spektrum zeigte, während für $[\text{Fe}_4(\mathbf{19}^{\text{Thia}})_6]$ ein großer Anteil an Fragmenten bzw. den M_2L_3 -Komplexes im Spektrum beobachtet wurde, was eine erhöhte Instabilität dieses Komplexes suggerierte. Dies belegte erneut die erwartete geringere Stabilität der high-Spin-Komplexe im Vergleich zu den sehr stabilen Komplexen mit 2-Formylpyridin und Eisen(II)-Ionen. Letztendlich ließ sich somit auch mit diesem System die Eignung des synthetisierten Liganden für die Bildung der gewünschten Komplexe auch mit variierenden Aldehydkomponenten zeigen.

3.3.4 Naphthalinbisimidliganden für helikale M_2L_3 -Komplexe

Aufgrund der Beobachtung mehrerer als M_2L_3 -Helikate vermuteter Aggregate sollte zusätzlich ein Ligand entwickelt werden, mit dem gezielt solche Aggregate erhalten werden sollten. Hierzu sollte eine leichte Änderung des bisher erfolgreichsten Protoliganden **14** vorgenommen werden. Der angepeilte Ligand sollte anstelle einer linearen Verbrückung der beiden Chelateinheiten diese leicht versetzt überbrücken. Dies sollte geschehen, indem das zur Kondensation mit Naphthalindianhydrid eingesetzte 1,4-Diaminobenzol durch 1,3-Diaminobenzol ausgetauscht werden sollte. Mit diesem Motiv wurde eine weitere Begünstigung einer postulierten Helikatstruktur erwartet. Dies zeigte sich auch in einem MMFF-minimierten Modell des aus dem angesprochenen Liganden theoretisch erwarteten Komplexes. In dem Modell zeigte sich eine relativ dichte Packung der Naphthalinrückgrate, welche stabilisierende Wechselwirkungen erwarten ließ, während keine Verzerrung der Liganden zu beobachten war. Dabei ist zu beachten, dass ein solcher Komplex, wie in dem Modell in Abbildung 45 gezeigt, heterochiral aber auch als homochiraler Komplex abhängig von der Anordnung der Chelateinheiten der Liganden um die Metallzentren vorliegen kann.

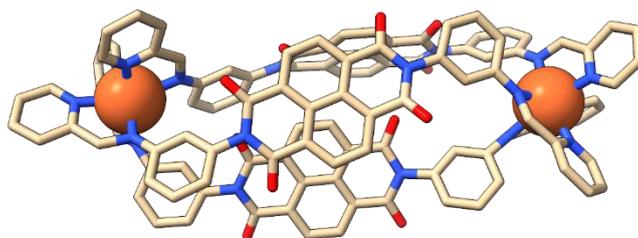
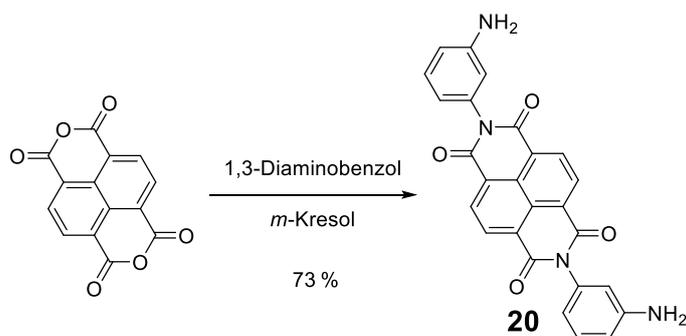


Abbildung 45: MMFF-minimiertes Modell der kationischen Einheit des aus dem Protoliganden **20** erwarteten Komplexes $[\text{Fe}_2(\mathbf{20}^{\text{Py}})_3]$. Farbmuster: beige = Kohlenstoff, rot = Sauerstoff, blau = Stickstoff, orange = Eisen. Wasserstoffatome wurden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der Protoligand **20** wurde durch die Kondensation von Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-1,8:4,5-dianhydrid mit 1,3-Diaminobenzol in *m*-Kresol unter Verwendung eines großen Überschusses des Amins in einer Ausbeute von 73 % erhalten (Schema 42).



Schema 42: Synthese von **20**.

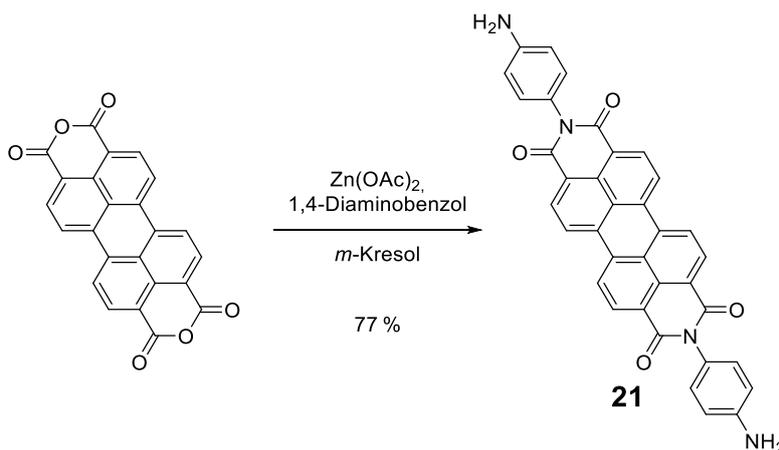
Die anschließend mit dem Protoligand **20** unternommenen Komplexierungsversuche führten jedoch nach Auswertung der Analytik nicht zu dem erhofften Ergebnis, da keine diskreten Komplexe beobachtet werden konnten. Deswegen wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

3.4 Komplexierungen mit Perylenbisimidliganden

3.4.1 Unsubstituierte Perylenbisimidliganden

Durch die Erfolge mit den kleineren Systemen sollte nun auch das Perylenrückgrat in Form eines Perylenbismids als Ligand für die gewünschten Komplexe dienen. Wie bei den beiden Rückgraten zuvor sollte auch hier mit dem einfachsten linearen Bisimidliganden begonnen werden. Dessen Synthese war in der vorangegangenen Masterarbeit bereits vergeblich über andere Synthesewege versucht worden.^[99,130] Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Synthese mit *m*-Kresol als Lösungsmittel nun aber erfolgreich realisiert werden.

Unter diesen Bedingungen gelang es in *m*-Kresol mit 1,4-Diaminobenzol zu kondensieren und den in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Protoliganden **21** in 77 % Ausbeute zu erhalten (Schema 43).



Schema 43: Synthese von **21**.

Wie bisher wurde auch für einen Komplex dieses Protoliganden zunächst ein MMFF-minimiertes Modell des tetraederförmigen Komplexes als S_4 -symmetrisches Stereoisomer zu Rate gezogen (Abbildung 46). Das Modell zeigte keine Anzeichen einer sterischen Hinderung oder Verformung der Liganden. Anstelle dessen wurde ein großer Hohlraum in der Mitte des Komplexes ausgebildet.

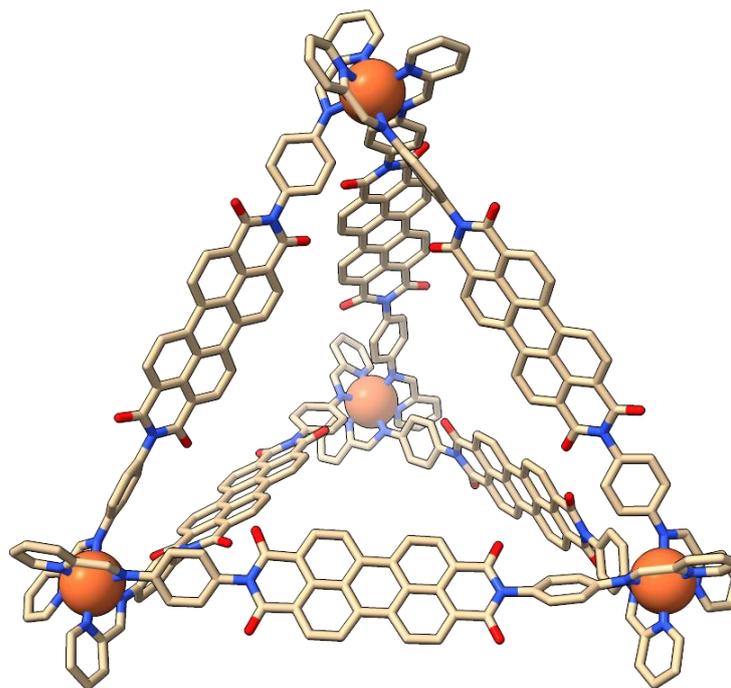


Abbildung 46: MMFF-minimiertes Modell der kationischen Einheit des aus dem Protoliganden **21** erwarteten Komplexes $[\text{Fe}_4(\mathbf{21}^{\text{Py}})_6]$ als S_4 -symmetrisches Stereoisomer. Farbmuster: beige = Kohlenstoff, rot = Sauerstoff, blau = Stickstoff, orange = Eisen. Wasserstoffatome wurden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Leider erwiesen sich Versuche der Komplexierung mit dem Protoliganden **21** als nicht erfolgsbringend. Die von den Komplexansätzen aufgenommene Analytik zeigte keine Hinweise auf eine erfolgreiche Komplexierung und lediglich die Bildung des Chelatliganden konnte durch die massenspektrometrische Untersuchung beobachtet werden. Folglich wurde versucht, zu ergründen welche möglichen Probleme bei Komplexierung mit dem Protoliganden **21** dazu führten, dass es nicht zur gewünschten Bildung von Komplexen kam. Es wurde vermutet, dass die sehr geringe Löslichkeit des Protoliganden **21** die Komplexierung hindert.

3.4.2 Substituierte Perylenbisimidliganden

Die geringe Löslichkeit des Perylenbismids sollte durch Substitutionen des Protoliganden verbessert werden. Dazu war es notwendig, potentielle Substitutionsstellen an dem Protoligandengerüst zu bestimmen, welche synthetisch gut zugänglich sind. Dies sind die *bay*-Positionen und die Reste am Imidstickstoff (Abbildung 47). Bei Substitutionen in den *bay*-Positionen ist es zunächst wichtig, diese so anzuordnen, dass die an einen Liganden gestellten Symmetrieanforderungen erhalten bleiben. Dies macht bestimmte Substitutionsmuster möglich und schließt andere aus. Die komplette Substitution der *bay*-Positionen mit vier Substituenten stellt eine Möglichkeit dar, die Symmetrie beizubehalten. Eine weitere Möglichkeit die zumindest eine der C_2 -Achsen orthogonal zur Amin-Amin-Verbindungsachse erhält, ist die Substitution in den diagonal gegenüberliegenden 1- und 7-Positionen. Bei der Substitution am Imidstickstoff sollte nicht in direkter Nachbarschaft zum Amin substituiert werden, um die Iminbildung nicht zu stören. Somit ergeben sich die in Abbildung 47 rot, blau und grün gekennzeichneten Stellen für eine Modifikation des Liganden.

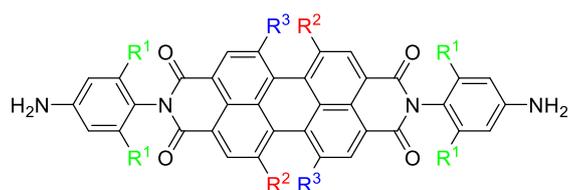
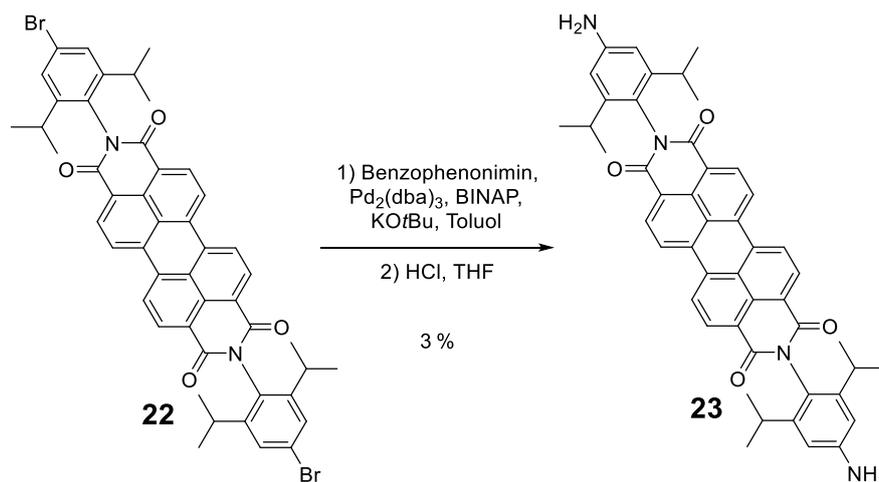


Abbildung 47: Mögliche Substitutionsmuster mit Substitutionen an R^1 oder R^2 oder R^2 und R^3 .

Als erstes wurde versucht, eine löslichkeitsfördernde Gruppe in der Position R^1 einzuführen. Dazu sollten Isopropylgruppen an dem verbrückenden Phenylbaustein angebracht werden, so wie dies auch schon in der vorangegangenen Masterarbeit vergeblich probiert worden war.^[99,131] Mit Hilfe einer neuen Synthesestrategie konnte das in der Masterarbeit bereits synthetisierte **22**^[99,132–134] zu dem gewünschten Protoliganden **23** in Anlehnung an Literaturvorschriften von *Hartwig* und *Buchwald et al.*^[135–137] umgesetzt werden.

Hierfür wurde **22** in einer *Buchwald-Hartwig*-Aminierung mit Benzophenonimin umgesetzt, um die gewünschte Amingruppe auf beiden Seiten des Moleküls zu erhalten (Schema 44). Leider erwies sich die Isolierung der Verbindung auch nach mehrfacher säulenchromatographischer Reinigung als sehr schwierig, so dass **23** letztlich nur in 3 % Ausbeute erhalten werden konnte.



Schema 44: Synthese von **23** aus **22**.

Das MMFF-minimierte Modell des postulierten tetraederförmigen Komplexes als S_4 -symmetrisches Stereoisomer zeigte große Ähnlichkeiten zu dem vorherig erhaltenen Modell von $[\text{Fe}_4(\mathbf{21}^{\text{Py}})_6]$ (Abbildung 48). Jedoch zeigten sich die eingeführten Isopropyl-Reste in Nähe zueinander, was zu weiteren Wechselwirkungen führen sollte. Außerdem sollte die verbesserte Löslichkeit des Protoliganden zu einer generell höheren Verfügbarkeit des Protoliganden in Lösung und somit zur Konstruktion der Komplexe beitragen.

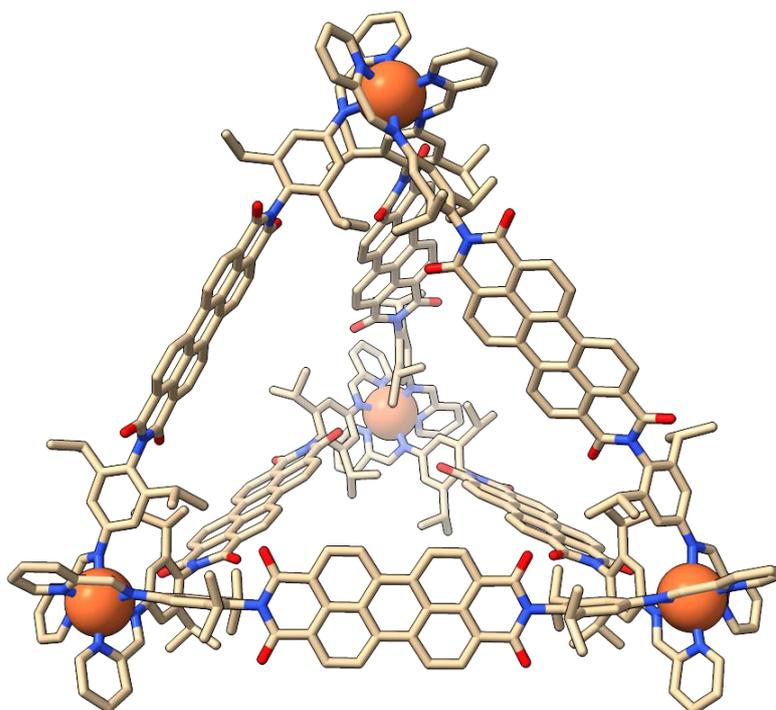


Abbildung 48: MMFF-minimiertes Modell der kationischen Einheit des aus dem Protoliganden **23** erwarteten Komplexes $[\text{Fe}_4(\mathbf{23}^{\text{Py}})_6]$ als S_4 -symmetrisches Stereoisomer. Farbmuster: beige = Kohlenstoff, rot = Sauerstoff, blau = Stickstoff, orange = Eisen. Wasserstoffatome wurden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Trotz der geringen Menge an erhaltenem Material wurde mit dem Liganden ein Komplexierungsversuch unternommen. Die gemessene Analytik lieferte jedoch bedauerlicherweise die gleichen Resultate wie bei dem zuvor untersuchten Protoliganden **21**, indem lediglich der gebildete Chelatligand in der massenspektrometrischen Untersuchung sichtbar war und ansonsten keine Hinweise auf eine Komplexierung gefunden wurden.

Die Isopropylgruppen der Liganden in räumlicher Nähe zueinander nahe des koordiniertem Metallzentrums könnten zu einer sterischen Überfrachtung der Metallzentren durch eine wahrscheinlich unvorteilhafte Konformation der Phenylimine führen und damit für die Instabilität des Komplexes sorgen. Deshalb sollte sich auf den Ansatz der Substitution in den *bay*-Positionen fokussiert werden.

3.4.3 In *bay*-Position zweifach stickstoffsubstituierte Perylenbisimidliganden

Als erstes sollten zunächst zwei Gruppen diagonal gegenüberliegend in der *bay*-Position eingeführt werden. Dies sollte die Löslichkeit des Moleküls verbessern, während gleichzeitig die C_2 -Symmetrie erhalten bleibt. Wie bereits zuvor erwähnt, ist diese Symmetrie wichtig, um zu verhindern, dass sich Orientierungsisomere bilden können. Außerdem sollte durch die Wahl des Substitutionsrestes die Elektronendichte und damit die optischen Eigenschaften des Rückgrats beeinflusst werden können. Dazu bieten sich Heteroatome wie Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelsubstituenten besonders an.

Beginnend mit den Stickstoffsubstituenten sollte ein Ligand entworfen werden, der zwei *bay*-Substituenten enthalten sollte. Als löslichkeitsvermittelnde Reste kommen Alkylgruppen beispielsweise in Form sekundärer Amine in Frage. Um diese Gruppe nicht zu voluminös zu gestalten, wurde Pyrrolidin ausgewählt.

Mit dem geplanten Liganden wurde eine Modellierung eines tetraederförmigen Komplexes durchgeführt, um die Eignung des Liganden zur Komplexbildung zu validieren. Aufgrund des gleichbleibenden Rückgrats zeigte sich erneut ein ähnliches Bild, in welchem aber die zusätzlichen Aminsubstituenten in den *bay*-Positionen eine Rolle zur Stabilisierung des Komplexes und der ausreichenden Löslichkeit des Liganden für die Begünstigung der Komplexbildung spielen sollten. Das MMFF-minimierte Modell des Komplexes als S_4 -symmetrisches Stereoisomer zeigte eine Anordnung der Liganden ohne eine sichtbare sterische Hinderung durch die Substituenten der Liganden, weshalb der entsprechende Protoligand synthetisiert werden sollte, um das erstellte Modell auch in der Praxis zu bestätigen (Abbildung 49).

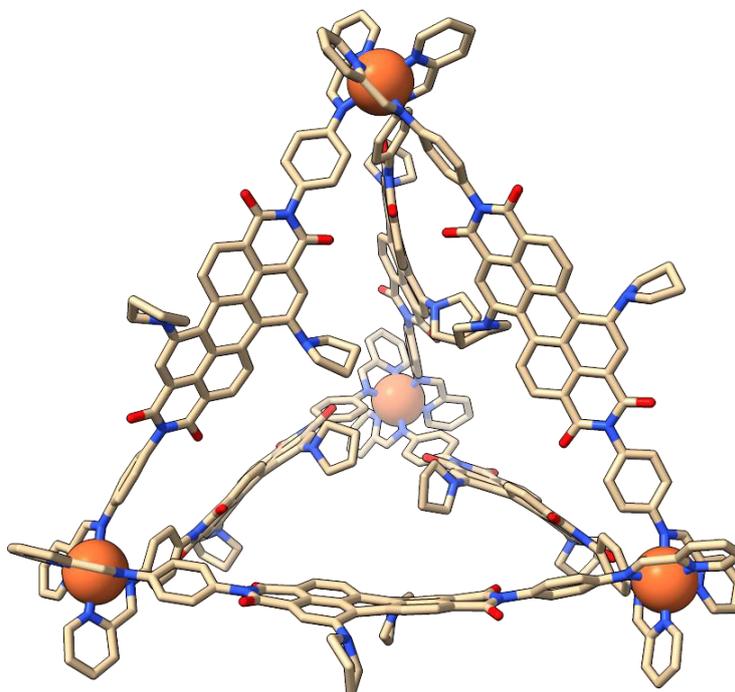
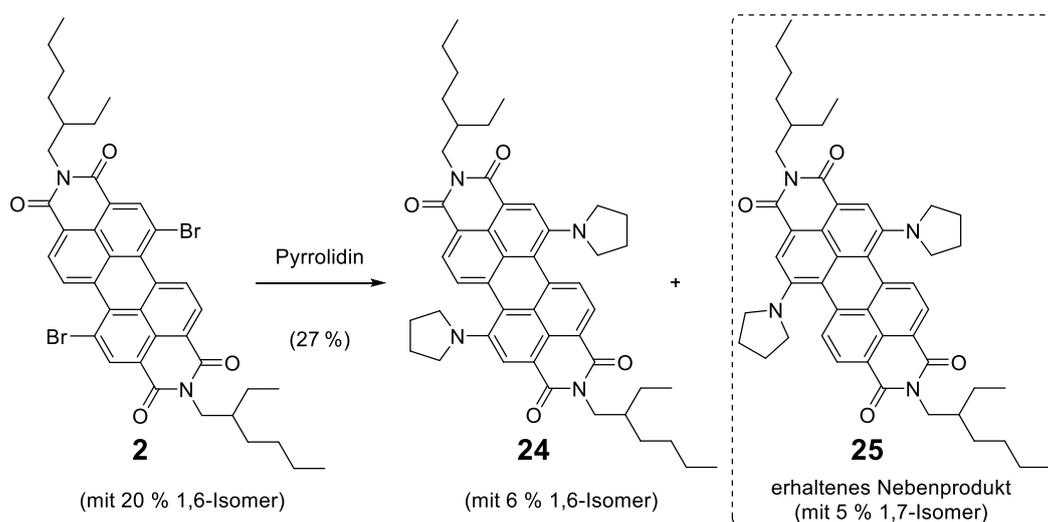


Abbildung 49: MMFF-minimiertes Modell der kationischen Einheit des aus dem Protoliganden **30** erwarteten Komplexes $[\text{Fe}_4(\mathbf{30}^{\text{Py}})_6]$ als S_4 -symmetrisches Stereoisomer. Farbmuster: beige = Kohlenstoff, rot = Sauerstoff, blau = Stickstoff, orange = Eisen. Wasserstoffatome wurden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

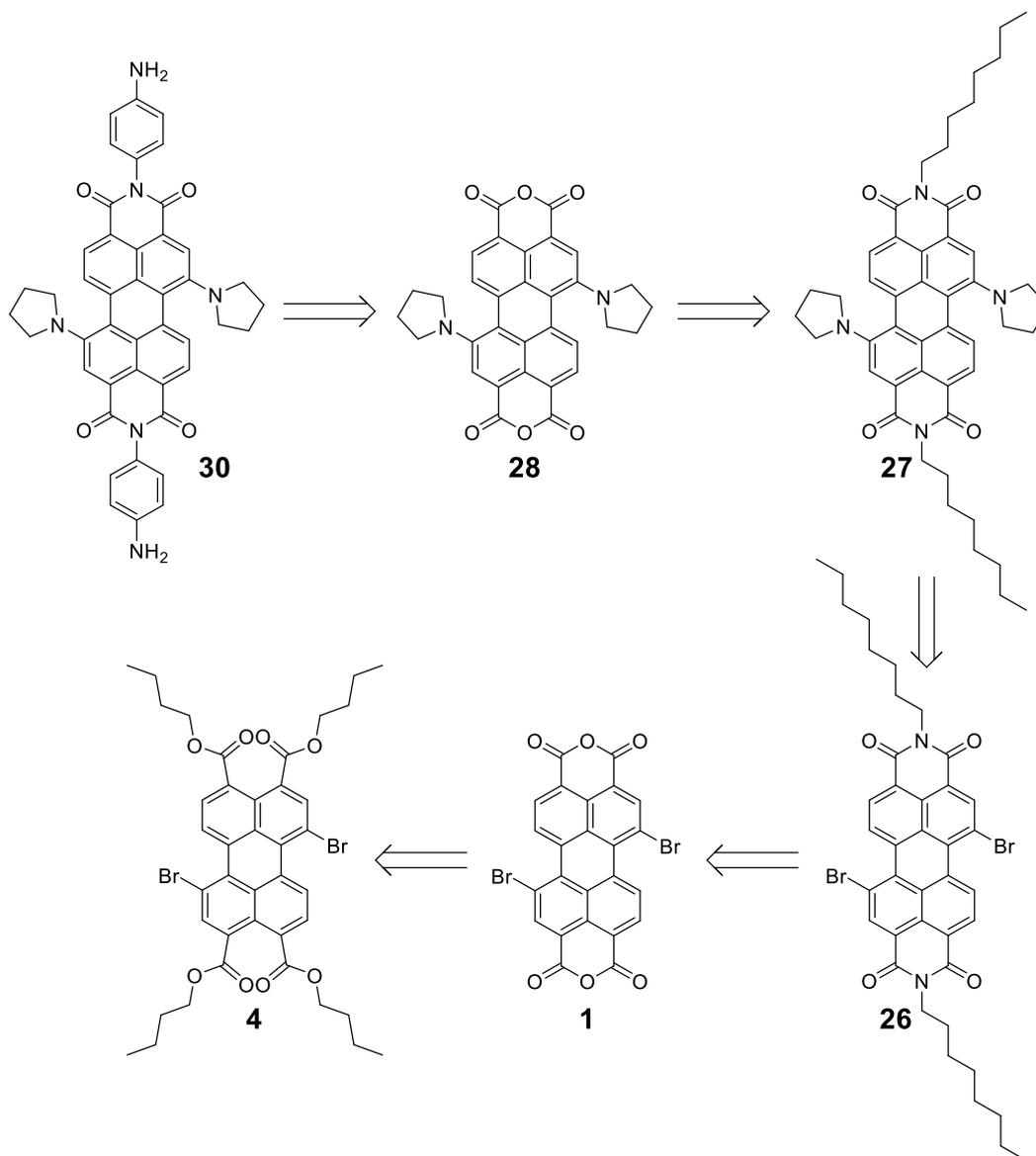
Ausgehend von dem bereits hergestellten 1,7-Dibromderivat **2** sollten zunächst die Pyrrolidinringe eingeführt werden. Leider war **2** aus den vorangegangenen Synthesen nicht isomerenrein hervorgegangen. In der Hoffnung, dass eine weitere Substitution zu größeren Polaritätsunterschieden der Isomere führen würde, die eine säulenchromatographische Trennung erlauben sollte, wurde es trotzdem als Gemisch in der nachfolgenden Synthese eingesetzt.

Dementsprechend wurde **2** nach einer adaptierten Vorschrift von *Wüthner et al.*^[138] in reinem Pyrrolidin umgesetzt, um **24** zu erhalten (Schema 45). Anders als eingangs gehofft, erwies sich die säulenchromatographische Trennung als sehr schwierig. Nach mehreren Durchgängen und Versuchen konnten zwar die Isomere angereichert werden, doch es gelang nicht das gewünschte 1,7-Isomer komplett von dem 1,6-Isomer zu trennen, welches zu einem gewissen Anteil auf der Säule mitgeschleppt wurde. Das als grüner Feststoff erhaltene 1,7-Isomer **24** konnte nur leicht verunreinigt mit einem Anteil von 6 % des anderen Isomers erhalten werden. Zusätzlich konnte aus der säulenchromatographischen Aufarbeitung das 1,6-Isomer **25** aus dunkelblauer Feststoff gewonnen werden. Auch dieser enthielt jedoch noch 5 % des 1,7-Isomers, die sich nicht abtrennen ließen.



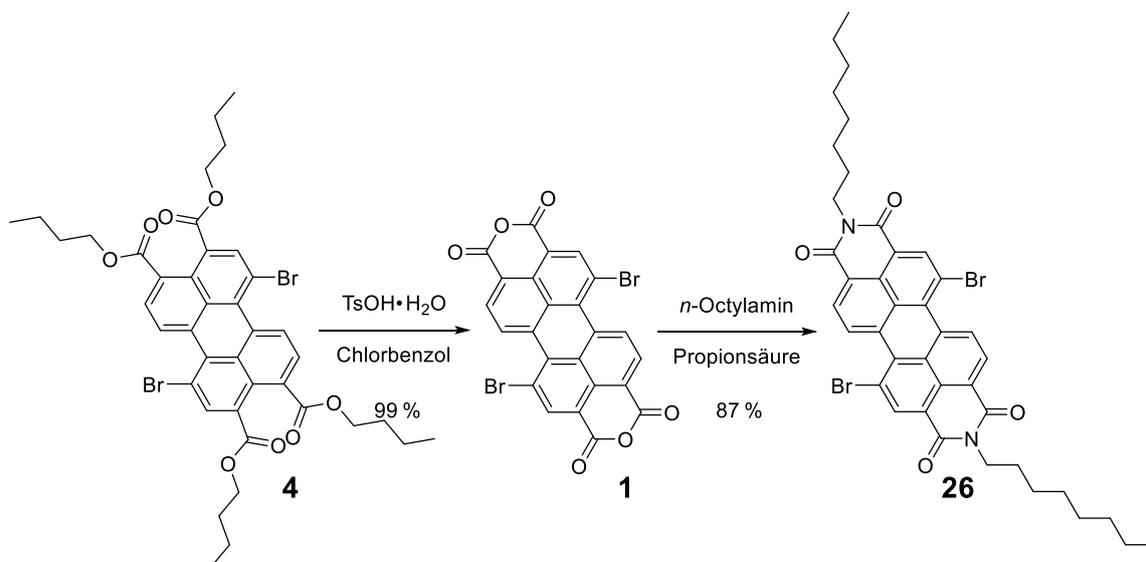
Schema 45: Synthese von **24** mit erhaltenem Nebenprodukt **25**.

Daraufhin sollte auch hier durch einen von dem isomerenreinen **4** ausgehenden Ansatz der Protoligand **30** mit den gewünschten Substituenten hergestellt werden. Da Versuche einer direkten Substitution von **4** mit Pyrrolidin sich als nicht erfolgsbringend erwiesen, aber die Substitution im Fall des Bisimids **2** erfolgreich verlief, sollte die Synthese über diesen Weg ablaufen. Dafür sollte der Protoligand **30** aus dem substituierten Dianhydrid **28** erhalten werden (Schema 46). Die für die Substitution benötigten Alkylreste sollten zuvor eingeführt werden und anschließend wieder entfernt werden.



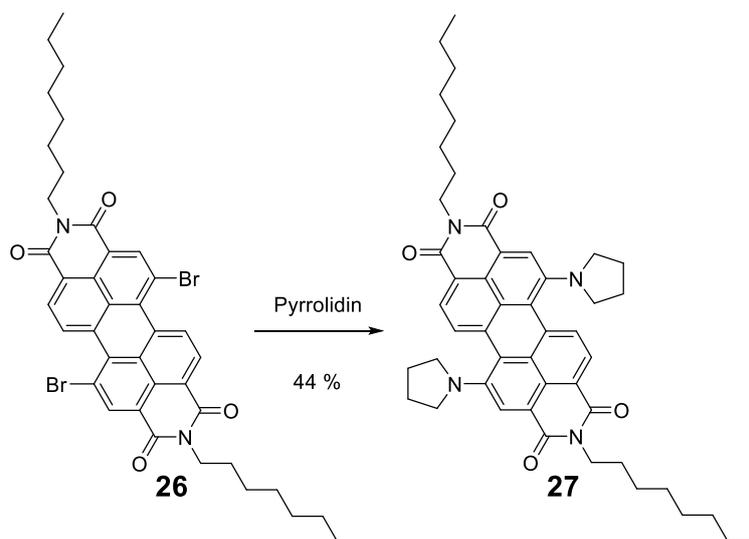
Schema 46: Retrosynthese von **30** über **28**, **27**, **26** und **1** ausgehend von **4**.

Der Synthesestrategie in Schema 46 folgend wurde **4** zunächst mit *para*-Toluolsulfonsäure umgesetzt, um die Esterfunktionen in Anhydride zu überführen (Schema 47 links).^[139] Das resultierende **1** wurde als roter Feststoff in einer Ausbeute von 99 % erhalten. Direkt im Anschluss wurde **1** mit *n*-Octylamin umgesetzt, um das deutlich besser lösliche **26** zu erhalten (Schema 47 rechts). Nach säulenchromatographischer Reinigung und Umkristallisieren wurde **26** als roter Feststoff in einer Ausbeute von 87 % erhalten.



Schema 47: Synthese von **26** über **1**.

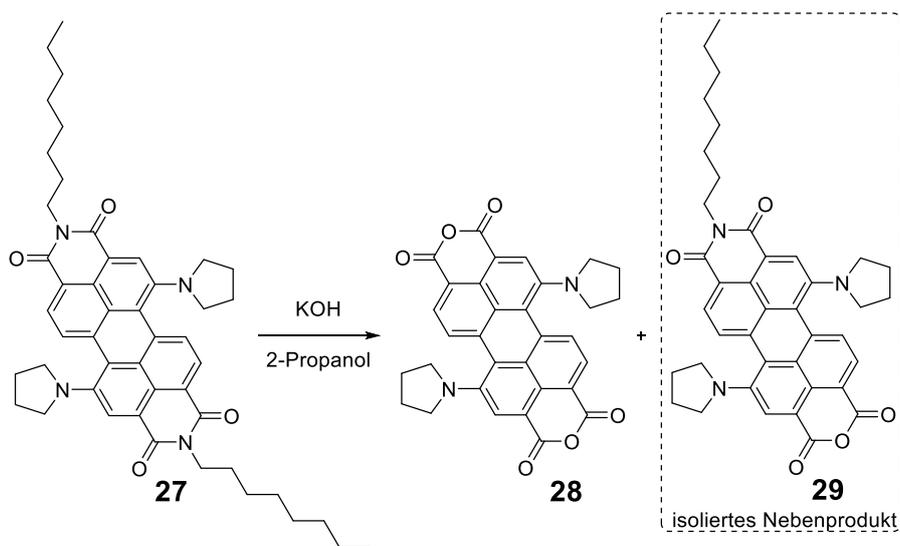
Anschließend wurde ausgehend von **26** eine nukleophile aromatische Substitution mit Pyrrolidin durchgeführt (Schema 48). Diese verlief erfolgreich und das gewünschte Produkt **27** konnte in 44 % Ausbeute nach säulenchromatographischer Reinigung als grüner Feststoff erhalten werden.



Schema 48: Synthese von **27**.

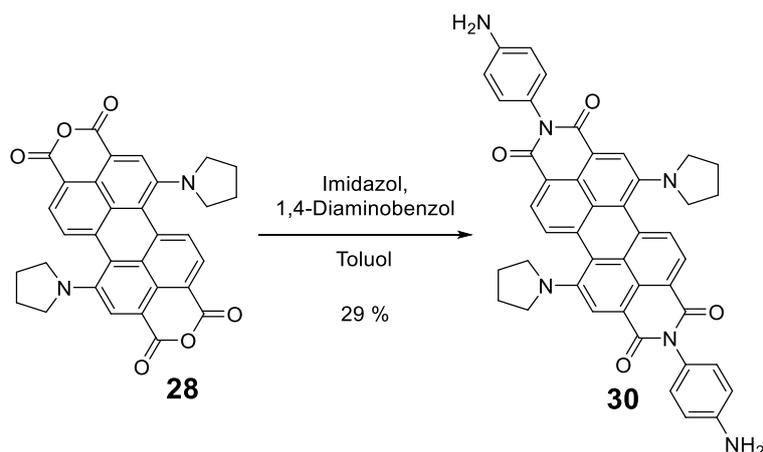
Der für die Substitution benötigte Alkylrest sollte nun wieder abgespalten werden. Dazu wurde angelehnt an eine Vorschrift von *Imabori et al.*^[140] **27** mit Kaliumhydroxid in 2-Propanol umgesetzt, um das entsprechende Dianhydrid zu bilden (Schema 49). Versuche **28** durch Umkristallisieren zu reinigen, erwiesen sich leider als nicht erfolgreich. Auch diverse Versuche durch Säulenchromatographie reines **28** zu erhalten, erwiesen sich als mühselig und nicht zielführend. **28**

blieb offenbar zum Großteil auf dem Gel haften, obwohl Dünnschichtchromatographieproben ein mögliches Laufverhalten suggerierten. Da so nur minimale Mengen an reinem **28** als grüner Feststoff isoliert werden konnten, wurde dazu übergegangen, das verunreinigte Rohprodukt direkt für den folgenden Syntheseschritt einzusetzen und den Reinigungsprozess auf diesen Schritt zu verlagern. Zusätzlich wurde einfach umgesetztes Material **29** mit einer verbleibenden Imidgruppe und einem Anhydrid als grüner Feststoff isoliert, welches für die Einreihung der optischen Eigenschaften als von Interesse erachtet wurde.



Schema 49: Synthese von **28** mit isoliertem Nebenprodukt **29**.

Um im nächsten Syntheseschritt zu dem gewünschten Protoliganden **30** zu gelangen, wurde **28** mit 1,4-Diaminobenzol kondensiert. Dies wurde zunächst vergeblich mit den zuvor für analoge Kondensationen verwendeten Methoden versucht. Nach einer angepassten Vorschrift von *Zhu et al.*^[141] in Toluol mit Imidazol konnte die Kondensation von **28** mit 1,4-Diaminobenzol jedoch erfolgreich durchgeführt werden (Schema 50). Durch Verwendung eines Lösungsmittelgradienten konnte **30** nach säulenchromatographischer Reinigung als dunkelgrüner Feststoff ausgehend von **27** in einer Ausbeute von 29 % über zwei Reaktionsschritte erhalten werden.

Schema 50: Synthese von **30**.

Ernüchternderweise lieferten auch Komplexansätze mit **30** nicht die erwarteten Resultate einer erfolgreichen Komplexierung. In den NMR-spektroskopischen Untersuchungen war die Bildung diskreter Komplexe nicht zu erkennen, während in der massenspektrometrischen Untersuchung zusätzlich zu dem gebildeten Chelatliganden nur extrem schwache Signale, die dem erhofften Komplex zugehörig schienen, beobachtet werden konnten. Somit schien auch dieser Komplex eine unvorteilhafte Konformation einnehmen zu müssen, wodurch es zu hoher Instabilität des Komplexes kommt.

3.4.4 In *bay*-Position zweifach sauerstoffsubstituierte Perylenbisimidliganden

Um weitere Derivate zu erhalten, sollte das in der organischen Chemie wohl gängigste Heteroatom Sauerstoff als Ansatzpunkt für einen Substituenten verwendet werden. Mehrfachsubstitutionen mit Alkoxyketten an das Perylenrückgrat erwiesen sich als schwierig und auch in der Masterarbeit durchgeführte Versuche führten nicht zu dem gewünschten Resultat.^[99] Deshalb wurden aromatische Reste gewählt, welche sich besser an das Rückgrat substituieren lassen. Es sollten elektronenreiche Phenole an das Rückgrat substituiert werden. Der angepeilte Ligand sollte zunächst mit 4-Methoxyphenoxyresten in den 1,7-Positionen synthetisiert werden.

Zur Validierung des geplanten Liganden wurde ein MMFF-minimiertes Modell des aus diesem erwarteten Komplexes als S_4 -symmetrisches Stereoisomer entworfen (Abbildung 50). Das Modell lieferte ein Bild zur Visualisierung des Komplexes, in welchem die größeren 4-Methoxyphenolreste eine höhere Raumfüllung des Hohlraums zeigten. Diese kamen dabei jedoch nicht in besondere Nähe zueinander, was sterische Hinderungen vermuten lassen wurde und eine Komplexierung potentiell erschweren oder hindern könnte. Aufgrund dessen sollte eine Synthesestrategie zum Erhalt des Protoliganden **33** entworfen werden, um den im Modell sichtbaren Komplex auch praktisch zu erhalten.

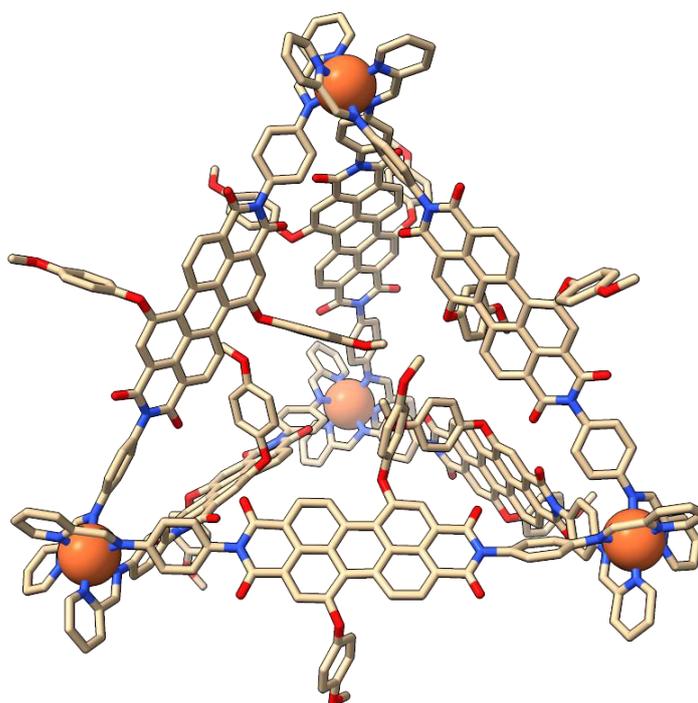
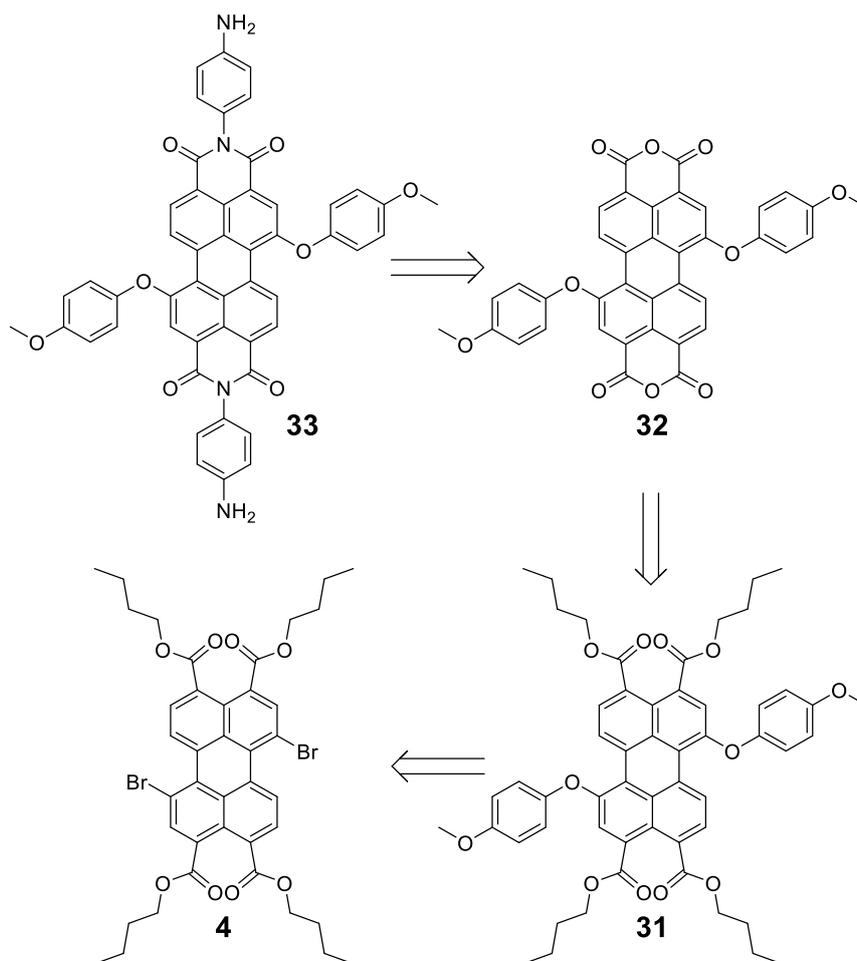


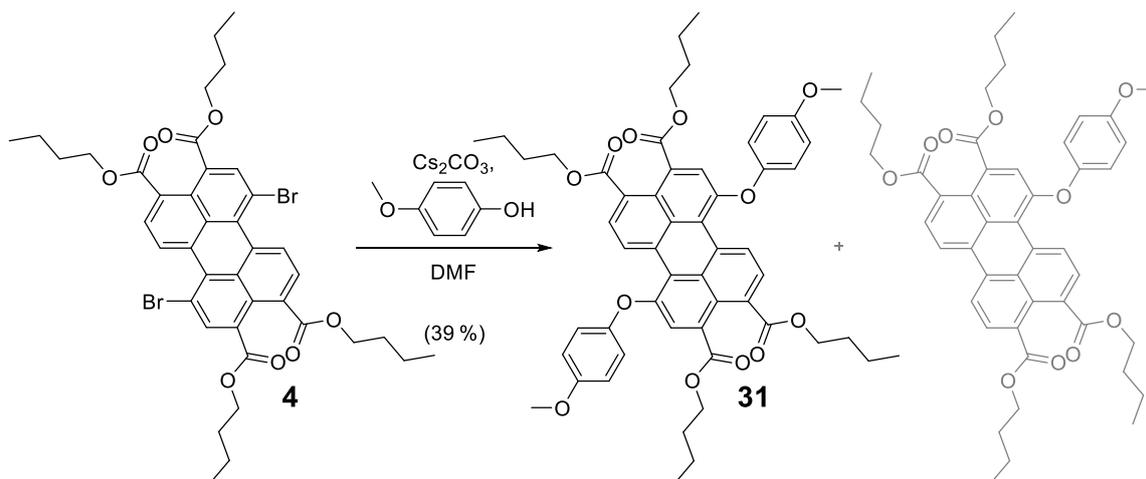
Abbildung 50: MMFF-minimiertes Modell der kationischen Einheit des aus dem Protoliganden **33** erwarteten Komplexes $[\text{Fe}(\mathbf{33}^{\text{Py}})_6]$ als S_4 -symmetrisches Stereoisomer. Farbmuster: beige = Kohlenstoff, rot = Sauerstoff, blau = Stickstoff, orange = Eisen. Wasserstoffatome wurden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Es wurde folgende Synthesestrategie entworfen. Erneut sollte von dem isomerenreinen **4** ausgegangen werden. Der Protoligand **33** sollte auch hier aus dem gewünscht substituiertem Anhydrid **32** erhalten werden (Schema 51). Dieses sollte aus dem in der Substitutionsreaktion erhaltenen Ester gewonnen werden. Die Substitution mit dem gewünschten Rest an **4** sollte vorangehen.



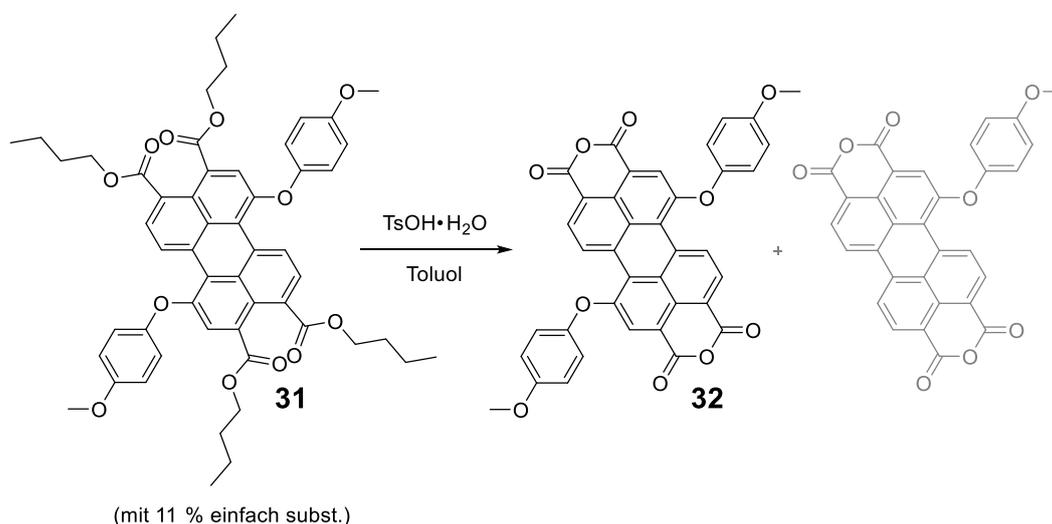
Schema 51: Retrosynthese von **33** über **32** und **31** ausgehend von **4**.

Der Synthesestrategie folgend wurde adaptiert nach Vorschriften von *Sivula* und *Grozema et al.*^[142,143] **4** mit 4-Methoxyphenol in DMF umgesetzt, wobei Cäsiumcarbonat als Base diente (Schema 52). Nach der Aufarbeitung zeigte sich, dass zum Teil einfach substituiert wurde, während es an der vorherigen Stelle des zweiten Bromatoms zu einer Defunktionalisierung kam. Das so gebildete einfach substituierte Rückgrat ließ sich auch in den folgenden Reinigungsversuchen nicht von dem Produkt trennen. Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 39 % als oranger Feststoff erhalten, in welchem nach ¹H-NMR-Bestimmung noch 11 % der einfach substituierten der Spezies enthalten waren.



Schema 52: Synthese von **31**.

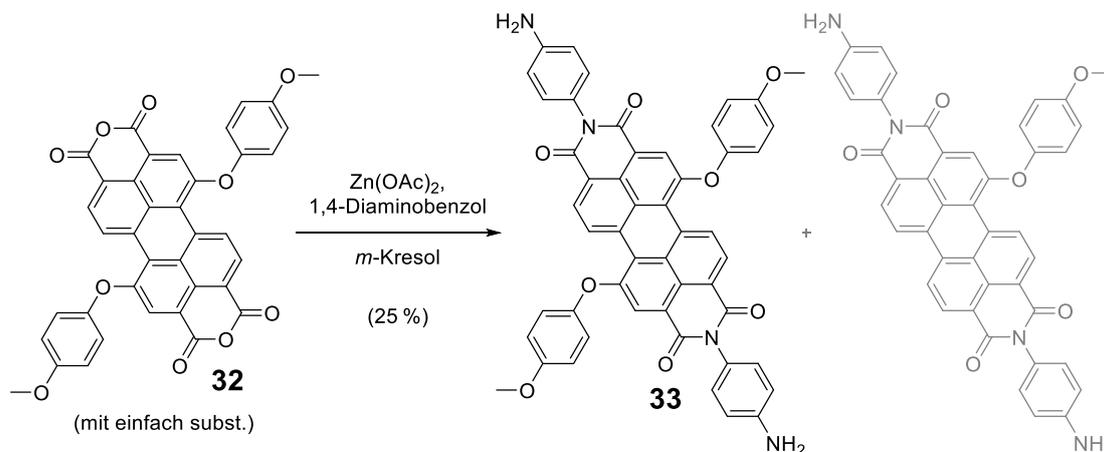
Es wurde darauf spekuliert, dass eine Trennung in einem der folgenden Syntheseschritte erfolgreicher verlaufen könnte. Somit wurde das mit etwas einfach substituierten Material verunreinigte **31** zum Anhydrid kondensiert, um die Kondensation zum Amin vorzubereiten. Dies erfolgte durch Umsetzung mit *para*-Toluolsulfonsäure in Toluol (Schema 53). Das Produkt erwies sich als unlöslich in gängigen organischen Lösungsmitteln. Es wurde ein dunkelroter Feststoff erhalten.



Schema 53: Synthese von **32**.

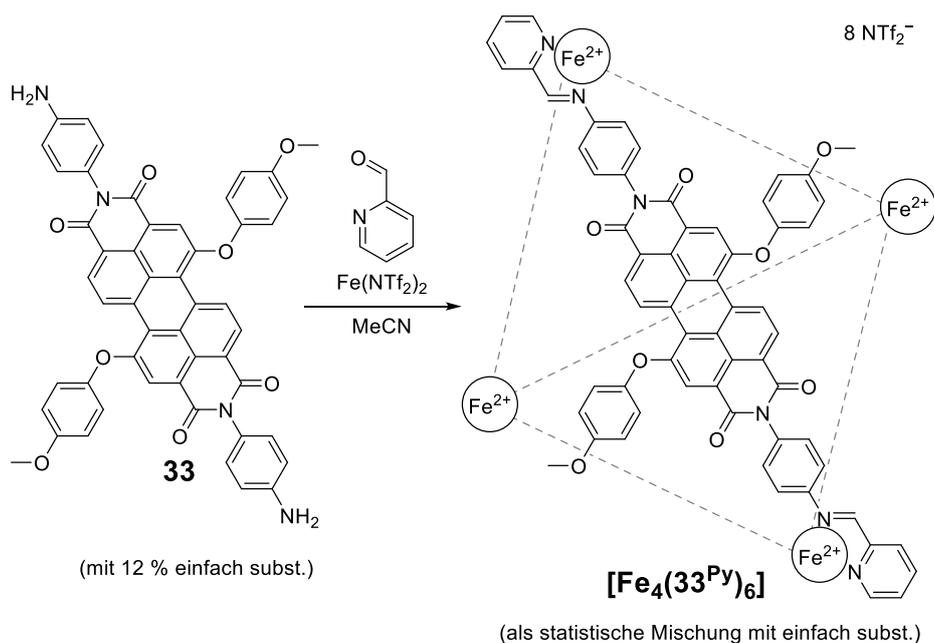
Das erhaltene **32** wurde aufgrund der schlechten Löslichkeit mit der bereits zuvor für andere sehr schlecht lösliche Moleküle verwendeten Methode in *m*-Kresol mit 1,4-Diaminobenzol umgesetzt, wobei katalytisch Zink(II)acetat zugegeben wurde (Schema 54). Dadurch wurde das Rückgrat erfolgreich zum Bisimid kondensiert. Leider ließ sich nach der Aufarbeitung das einfach

substituierte Rückgrat nicht wie erhofft durch Chromatographie abtrennen. Somit konnte lediglich ein Gemisch des dunkelroten Feststoffs **33** mit der einfach substituierten Variante erhalten werden.



Schema 54: Synthese von **33**.

Trotz der erhaltenen Mischung von zwei verschiedenen Protoliganden sollten Komplexierungsversuche mit **33** unternommen werden. Diese erfolgte im Bewusstsein, dass eher eine komplexe Mischung von Komplexen erhalten werden würde, aber sollte zumindest Aufschluss über das Komplexierungsverhalten des Liganden beziehungsweise ähnlicher Liganden liefern. Hierfür wurden 2-Formylpyridin, **33** und Eisen(II)triflimid in Acetonitril umgesetzt (Schema 55).



Schema 55: Komplexierungsansatz zu $[\text{Fe}_4(\mathbf{33Py})_6]$. Gestrichelte Linien stellen weitere Liganden dar.

Im ^1H -NMR-Spektrum waren erwartungsgemäß sehr verbreiterte Signale zu sehen, während das ^1H -DOSY-NMR vorwiegend Aggregate einer Größe zeigte, welche einen Durchmesser von 4.2 nm ergaben und damit gut mit den aus dem Modell erhaltenen 4.0 nm vereinbar sind. Auch die ESI-Massenspektrometrie zeigte die erwartungsgemäß hohe Anzahl verschiedener Signale, die aber eindeutig vielen verschiedenen M_4L_6 -Komplexen aus statistischen Zusammensetzungen der aus den eingesetzten Protoliganden gebildeten Liganden zugeordnet werden konnten. Die Untersuchungen mit dem Protoliganden **33** erwiesen sich somit als erfolgreich, um zu demonstrieren, dass Liganden dieser Art für die Bildung tetraedrischer M_4L_6 -Komplexe geeignet sind und zeigten weiterhin die Möglichkeit zu Mischkomplexen auf.

Um eine verbesserte Trennleistung nach der Substitution an den Ausgangsbaustein **4** zu erhalten, sollten weitere Phenole als Substituenten eingesetzt werden. Somit sollte reines zweifach substituiertes Material erhalten werden. Für eine verbesserte Abtrennung der in der Reaktion gebildeten defunktionalisierten Spezies sollten die eingesetzten Phenolsubstituenten eine größere Polarität besitzen. Durch den resultierenden größeren Polaritätsunterschied zwischen der einfach und der zweifach substituierten Spezies sollte sich deren Elutionsverhalten stärker voneinander unterscheiden und eine säulenchromatographische Trennung ermöglichen. Für diesen Ansatz wurde 4-Cyanophenol als Substituent gewählt. In den durchgeführten Reaktionen ließ sich jedoch keine bessere Trennung oder Abtrennung des zweifach substituierten Materials durchführen. Daraufhin wurde der Ansatz der Substitution mit 4-Cyanophenol verworfen.

Dagegen ließ sich bei den parallel unternommenen Versuchen der Substitution von **4** mit 4-*tert*-Butylphenol das Produkt erfolgreich abtrennen. Deshalb wurde für einen solchen Protoliganden ein MMFF-minimierter Modellkomplex als S_4 -symmetrisches Stereoisomer erstellt, welcher sich entsprechend sehr ähnlich zu dem Modell von $[\text{Fe}_4(\mathbf{33}^{\text{Py}})_6]$ zeigte (Abbildung 51). Der einzige Unterschied der *tert*-Butylgruppe anstelle der Methoxygruppe äußerte sich dabei in einer größeren Raumfüllung des Liganden im Hohlraum des Komplexes. Diese erschien jedoch nicht als einer Komplexierung hinderlich und aufgrund der erfolgreichen Komplexierung zu $[\text{Fe}_4(\mathbf{33}^{\text{Py}})_6]$ wurde auch hier von einer möglichen Komplexierung ausgegangen, die es in der Praxis zu bestätigen galt.

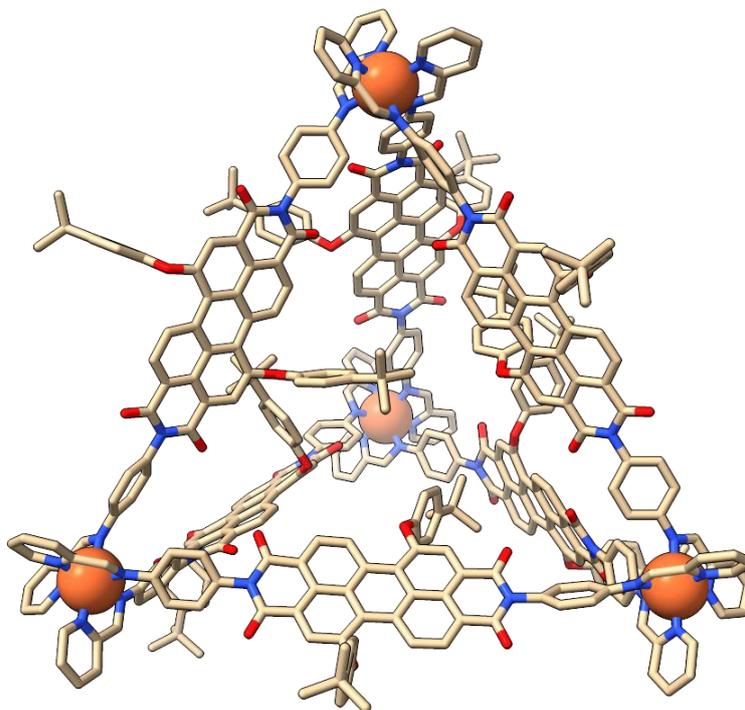
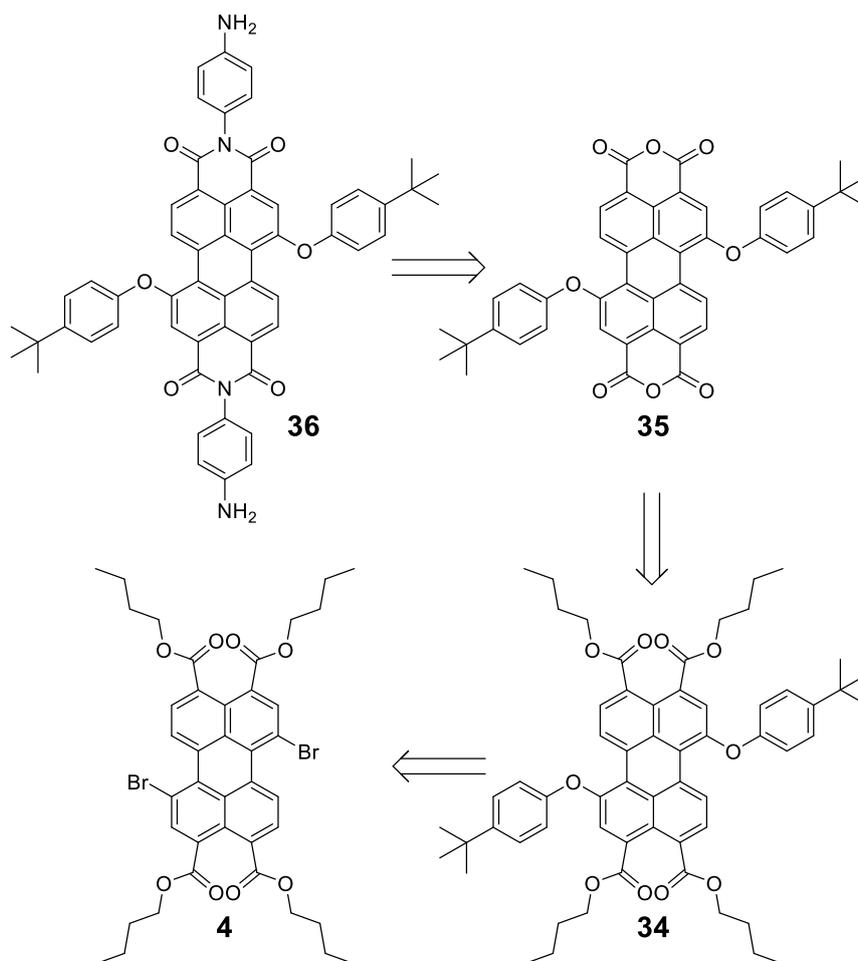


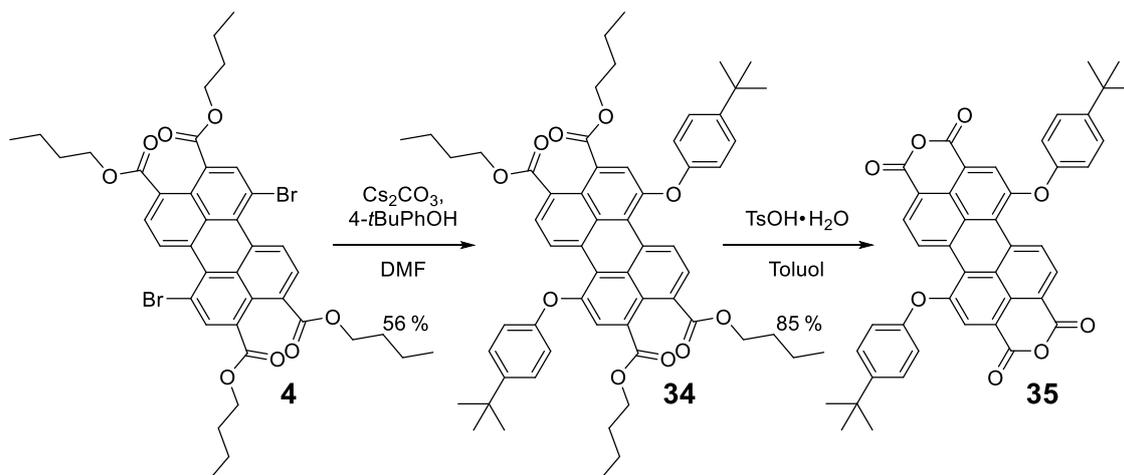
Abbildung 51: MMFF-minimiertes Modell der kationischen Einheit des aus dem Protoliganden **36** erwarteten Komplexes $[\text{Fe}_4(\mathbf{36}^{\text{Py}})_6]$ als S_4 -symmetrisches Stereoisomer. Farbmuster: beige = Kohlenstoff, rot = Sauerstoff, blau = Stickstoff, orange = Eisen. Wasserstoffatome wurden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Daraufhin sollte ebenfalls ein Ligand dieses Substitutionsmusters mit 4-*tert*-Butylphenol als Substituenten synthetisiert werden. Somit sollte **36** analog zur in Schema 51 beschriebenen Retrosynthese von **33** durch Substitution mit dem gewünschten Rest und anschließender Kondensation zum Amin erhalten werden (Schema 56).



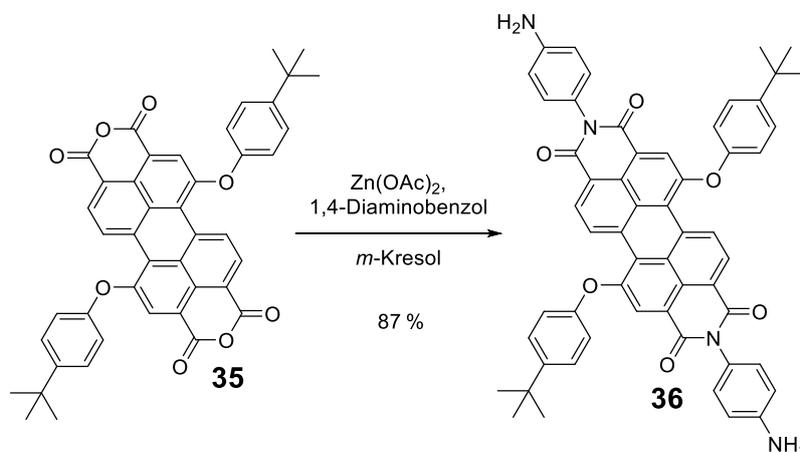
Schema 56: Retrosynthese von **36** über **35** und **34** ausgehend von **4**.

Die Umsetzung von **4** mit 4-*tert*-Butylphenol und Cäsiumcarbonat in DMF führte zur erfolgreichen Substitution (Schema 57 links). Das Produkt konnte in diesem Fall wie erwähnt durch säulenchromatographische Reinigung in einer Ausbeute von 56 % als oranger Feststoff abgetrennt werden. Mit dem erhaltenen Material konnte somit die Kondensation zum Dianhydrid durchgeführt werden. Auch hier wurde *para*-Toluolsulfonsäure in Toluol verwendet und das in gängigen organischen Lösungsmitteln unlösliche Produkt **35** als dunkelroter Feststoff in einer Ausbeute von 85 % erhalten (Schema 57 rechts).



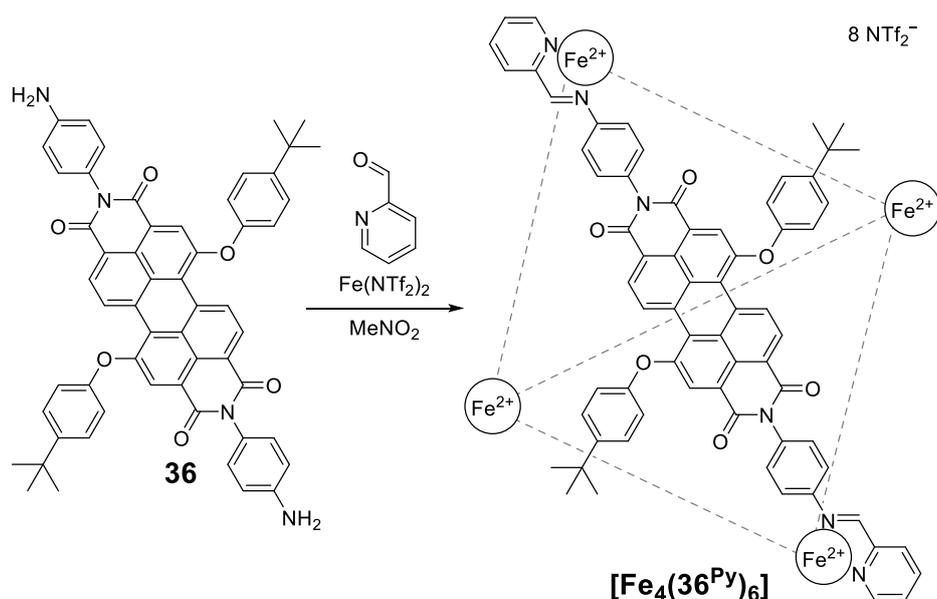
Schema 57: Synthese von **35** über **34**.

Bedingt durch die schlechte Löslichkeit von **35** wurde erneut auf die Kondensationsmethode mit *m*-Kresol zum gewünschten Diamin zurückgegriffen. **35** wurde entsprechend mit katalytischen Mengen Zink(II)acetat in *m*-Kresol umgesetzt (Schema 58). Die Kondensation zum Diamin verlief erfolgreich und das gewünschte **36** konnte in einer Ausbeute von 87 % als dunkelroter Feststoff isoliert werden.



Schema 58: Synthese von **36**.

Da **36** erfolgreich isoliert werden konnte, wurden die vielversprechenden Komplexierungsversuche mit diesem Protoliganden mit 2-Formylpyridin und Eisen(II)triflimid in Nitromethan unternommen (Schema 59).



Schema 59: Komplezierungsansatz zu $[\text{Fe}_4(\text{36Py})_6]$. Gestrichelte Linien stellen weitere Liganden dar.

Die erfolgreiche Komplexierung konnte durch die übliche Analytik belegt werden, da im ^1H -DOSY-NMR-Spektrum eindeutig ein Signalsatz für Aggregate einer Größe zu erkennen war, der einen Durchmesser von 4.3 nm ergab und damit in guter Übereinstimmung mit den aus dem Modell erwarteten 4.0 nm liegt. Ebenso bestätigte die massenspektrometrische Untersuchung die Zusammensetzung als M_4L_6 -Komplexe, da die zugehörigen Signale das Spektrum dominierten. Aufgrund der verbreiterten Signale in den gemessenen NMR-Spektren konnten jedoch keine Rückschlüsse auf eine vorliegende stereochemische Bevorzugung von bestimmten Isomeren getroffen werden.

Unerwarteterweise konnten bei den analogen Komplezierungen mit Zink(II)-Ionen keine entsprechenden Komplexe durch die analytische Untersuchung detektiert werden und auch Ansätze zu Komplexen mit anderen Aldehyden ergaben durch die aufgenommene Analytik nicht die erhofften Bestätigungen erfolgreicher Komplezierungen. Dennoch konnte mit dem Protoliganden **36** die Eignung von Perylenbisimidliganden für tetraederförmige M_4L_6 -Komplexe mit passenden Systemen weiter demonstriert werden.

3.4.5 In *bay*-Position zweifach schwefelsubstituierte Perylenbisimidliganden

Den erfolgreichen Komplexierungsexperimenten mit **33** und **36** folgend sollte das gleiche Substitutionsmuster mit noch einem weiteren Heteroatom untersucht werden. Dazu sollten Thiole an das Rückgrat substituiert werden. Da bei dem analogen Ansatz mit einem stickstoffbasierten Substituenten vermutet wurde, dass Komplexe mit kleinen aliphatischen Resten der Substituenten zu instabil sind, wurde ein Substituent mit einer langen Alkylkette gewählt. 1-Dodecanthiol sollte als ein solcher Substituent dienen.

Auch hier ging eine MMFF-minimierte Modellierung des erwarteten Komplexes als S_4 -symmetrisches Stereoisomer zur Einschätzung des Komplexes voran (Abbildung 52). Aufgrund der Flexibilität der langen Alkylketten zeigte das mit der gewählten einfachen Rechenmethode erhaltene Modell ein recht weit von der Realität entferntes Verhalten dieser, da diese als relativ starr behandelt wurden. Die Alkylketten ließen sich aber selbst in der gestreckten Form im Modell so anordnen, dass es zu keiner nennenswerten Hinderung kommen sollte. Im Gegensatz dazu sollte der Komplex sogar eine weitere Stabilisierung durch die Wechselwirkungen der Alkylketten miteinander erfahren. Durch das vielversprechende Modell wurde somit mit der Syntheseplanung begonnen, um dieses auch praktisch umzusetzen.

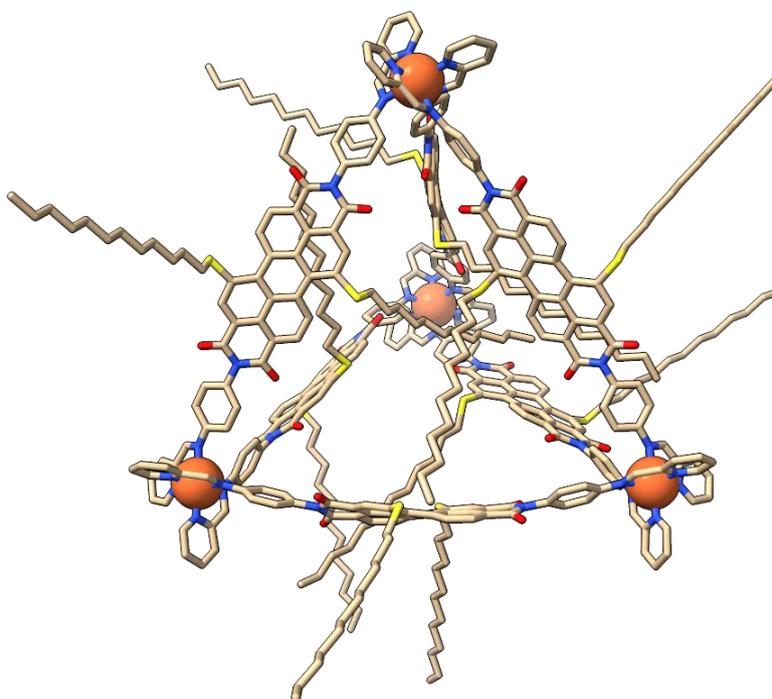
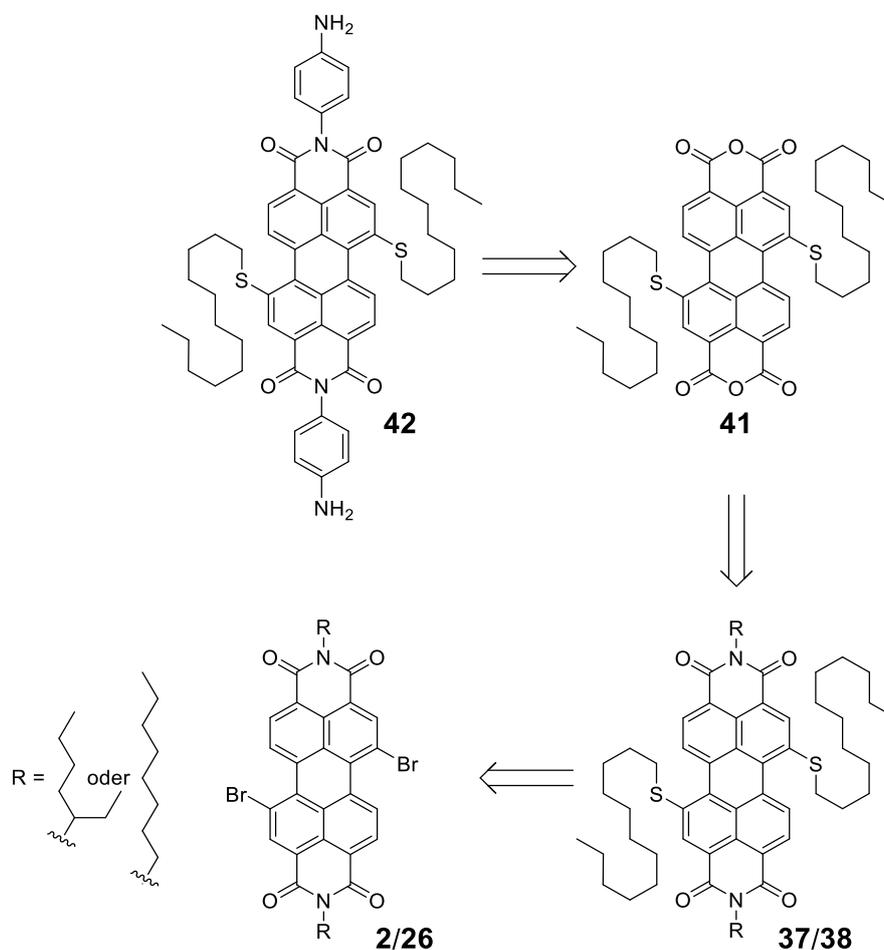


Abbildung 52: MMFF-minimiertes Modell der kationischen Einheit des aus dem Protoliganden **42** erwarteten Komplexes $[\text{Fe}_4(\mathbf{42}^{\text{Py}})_6]$ als S_4 -symmetrisches Stereoisomer. Farbmuster: beige = Kohlenstoff, rot = Sauerstoff, blau = Stickstoff, gelb = Schwefel, orange = Eisen. Wasserstoffatome wurden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

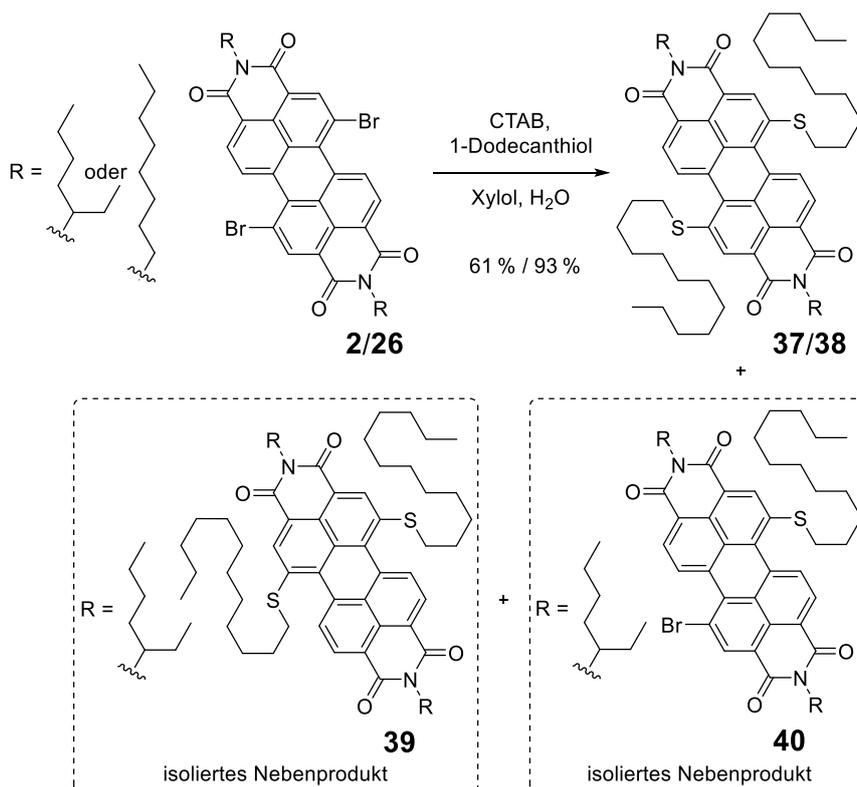
Die zum Protoliganden **42** führende Synthese sollte analog zu der Synthese des zuvor synthetisierten Protoliganden **30** verlaufen und **42** aus dem Dianhydrid **41** erhalten werden, welches wiederum aus den entsprechenden Bisimiden **37/38** erhalten werden sollte (Schema 60). Die Bisimide **37** bzw. **38** sollten aus den entsprechenden Substitutionsreaktionen ausgehend vom rückgratbromierten **2** bzw. **26** synthetisiert werden. Mit dem noch vorhandenem **2**, welches nicht isomerenrein erhaltenen wurde, sollte der Versuch einer Trennung der Isomere durch das resultierende veränderte Polaritäts- und Löslichkeitsverhalten der Moleküle nach der Substitution unternommen werden. Alternativ bestand die Möglichkeit weiteres **26** zu synthetisieren, um direkt vom isomerenreinen Ausgangsmaterial die Synthese anzugehen.



Schema 60: Retrosynthese von **42** über **41** und **37/38** ausgehend von **2/26**.

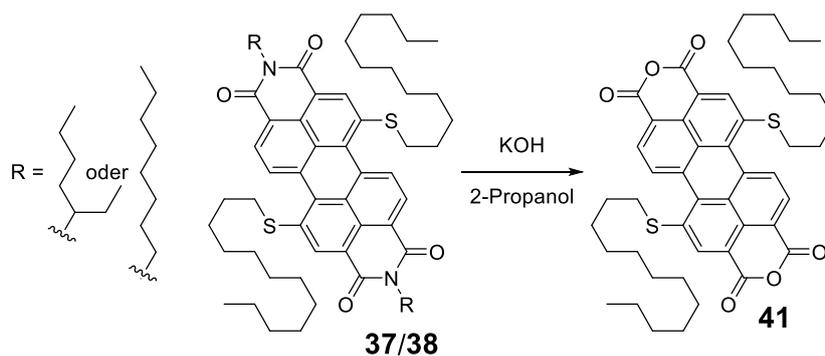
Zunächst musste für die Synthese eine Möglichkeit zur Substitution des Thiols gefunden werden. Dazu wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von *Jiang et al.*^[144] ein Zweiphasengemisch mit einem Phasentransferkatalysator verwendet. **2** wurde entsprechend mit 1-Dodecanthiol und Kaliumcarbonat in einer Xylol und Wasser Mischung umgesetzt, während Cetyltrimethylammoniumbromid als Phasentransferkatalysator diente (Schema 61). Durch die

anschließende säulenchromatographische Reinigung konnte **37** als violetter Feststoff isoliert werden und isomerenrein in einer Ausbeute von 51 % erhalten werden. Das zur Einreihung der optischen Eigenschaften nützliche 1,6-Isomer **39** konnte ebenfalls isomerenrein als dunkelroter Feststoff isoliert werden sowie zusätzlich reines einfach umgesetztes Material **40** als roter Feststoff. Die später durchgeführte analoge Synthese ausgehend von **26** führte ebenfalls zum gewünschten analogen **38** in 93 % Ausbeute und vereinfachte die Reinigung des Produkts enorm (Schema 61).



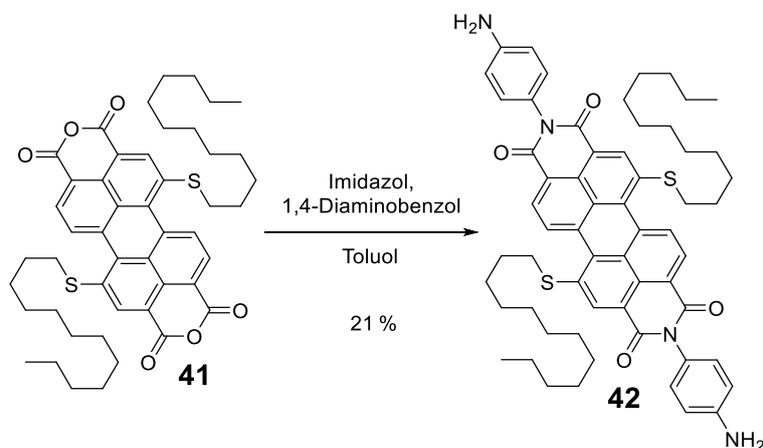
Schema 61: Synthese von **37/38** mit isolierten Nebenprodukten **39** und **40**.

37 bzw. **38** wurden anschließend ähnlich zu einer Vorschrift von *Huskens et al.*^[145] in 2-Propanol mit Kaliumhydroxid in das Dianhydrid **41** umgesetzt (Schema 62). In den Versuchen das Produkt säulenchromatographisch zu reinigen, zeigte sich ein ähnliches Verhalten wie bereits zuvor bei der Aufreinigung von **28**, da das Produkt zum großen Teil auf dem Gel haften blieb und nur in Kleinstmengen erhalten werden konnte. Somit wurde auch hier weitergehend in der Hoffnung verfahren, eine bessere Möglichkeit zur Trennung im nächsten Syntheseschritt zu erhalten und das Rohprodukt ohne weitere Reinigung umgesetzt.



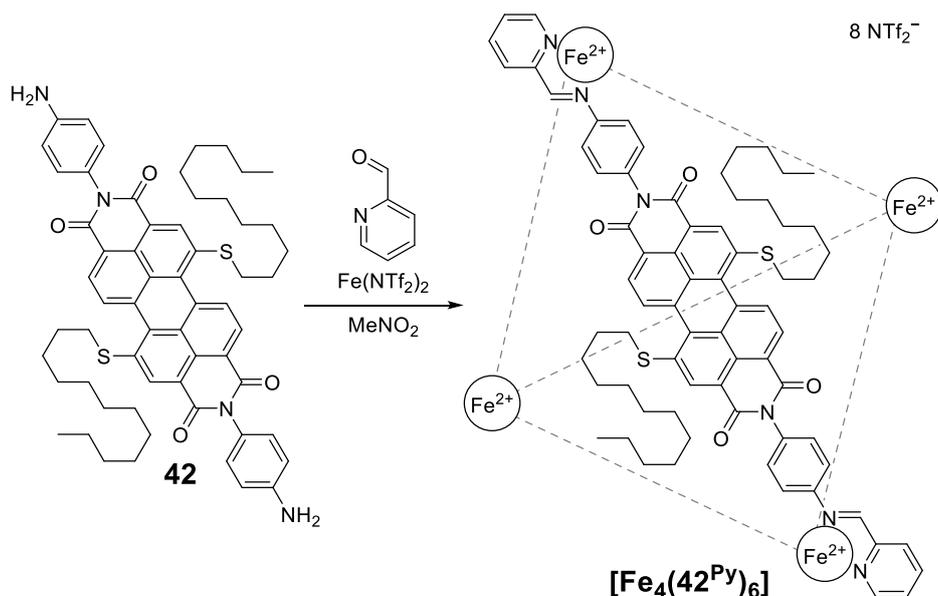
Schema 62: Synthese von **41**.

Um den gewünschten Protoliganden **42** zu erhalten, sollte nun **41** zum Diamin kondensiert werden. Die in einigen analogen Synthesen bewährte Kondensation in *m*-Kresol erwies sich als schwierig, da kaum Produkt gewonnen werden konnte. Deshalb wurden die für den Protoliganden **30** verwendeten Bedingungen gewählt und **41** mit 1,4-Diaminobenzol und Imidazol in Toluol zum gewünschten Liganden umgesetzt (Schema 63). Auch die erhoffte Abtrennung der Verunreinigungen und Nebenprodukte ließ sich durch säulenchromatographische Aufarbeitung realisieren. Dadurch konnte **42** als dunkelvioletter Feststoff in einer Ausbeute von 21 % ausgehend von **38** über die beiden Schritte erhalten werden.



Schema 63: Synthese von **42**.

Die Komplexierungsversuche mit dem Protoliganden **42** erfolgten nach dem gleichen Vorgehen wie bisher mit 2-Formylpyridin und Eisen(II)triflimid in Nitromethan (Schema 64).



Schema 64: Komplezierungsansatz zu $[\text{Fe}_4(42\text{Py})_6]$. Gestrichelte Linien stellen weitere Liganden dar.

Durch die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen ließ sich auch der Protoligand **42** der Reihe an erfolgreichen Komplezierungen hinzufügen, da die Zusammensetzung als M_4L_6 -Komplex massenspektrometrisch eindeutig bestätigt wurde und ein Durchmesser von 3.9 nm aus den ^1H -DOSY-NMR-Untersuchungen in Übereinstimmung mit der aus dem Modell abgeschätzten Größe von 4.2 nm berechnet wurde. Zu eventuell bevorzugten Stereoisomeren ließ sich anhand der NMR-Spektren aber keine Aussage treffen und auch mit **42** erwiesen sich die Versuche, Zink(II)-Komplexe zu erhalten als fruchtlos, da keine Indizien für eine erfolgreiche Komplexierung analytisch gefunden werden konnten.

3.4.6 In *bay*-Position vierfach sauerstoffsubstituierte Perylenbisimidliganden

Zusätzlich zu den diversen Protoliganden mit zweifach substituierten Rückgraten sollte ein Protoligand mit vier Substituenten am Rückgrat angepeilt werden. Ein vierfach substituiertes Rückgrat stellt ein weiteres hoch symmetrisches Substitutionsmuster dar, welches ausrichtungsunabhängigen Einbau in die gewünschten tetraedrischen Komplexe ermöglicht. Durch vier Substituenten sollte außerdem die Löslichkeit der Moleküle weiter verbessert werden. Als Rückgratsubstituenten für diesen Liganden sollte analog zu dem erfolgreichen Protoliganden **36** mit 4-*tert*-Butylphenol gearbeitet werden.

Um den Einfluss der weiteren Substituenten zu betrachten und ein Bild des Komplexes zu erhalten, wurde ein Modell des erwarteten Komplexes als S_4 -symmetrisches Stereoisomer erstellt (Abbildung 53). Die zusätzlichen Substituenten am Rückgrat zeigten eine wesentlich höhere Füllung des Hohlrums des Komplexes, wobei keine direkte sterische Hinderung sichtbar war. Stattdessen könnten die weiteren in den Hohlraum ragenden Reste sogar zu einer weiteren Stabilisierung des potentiellen Komplexes durch attraktive Wechselwirkungen beitragen. Da das Modell keine direkten Einwände gegen die Komplexierung des geplanten Liganden zeigte, sollte dieser für eine praktische Überprüfung synthetisiert werden.

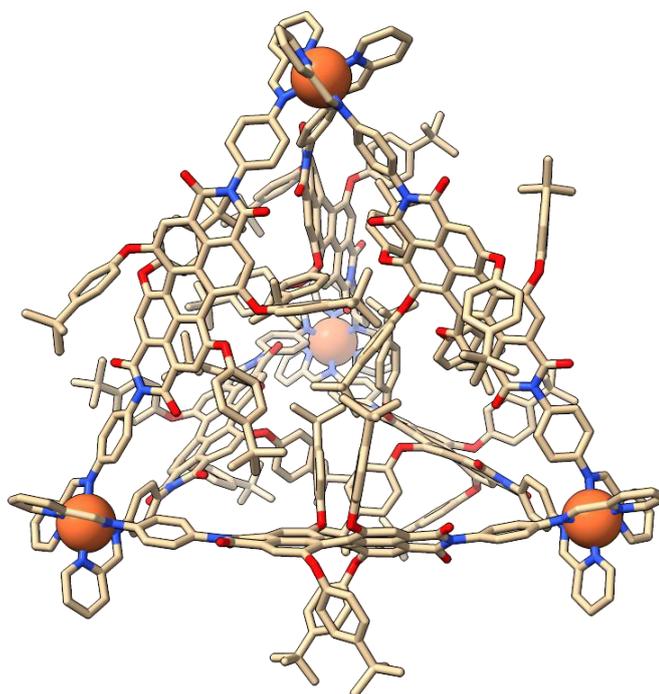
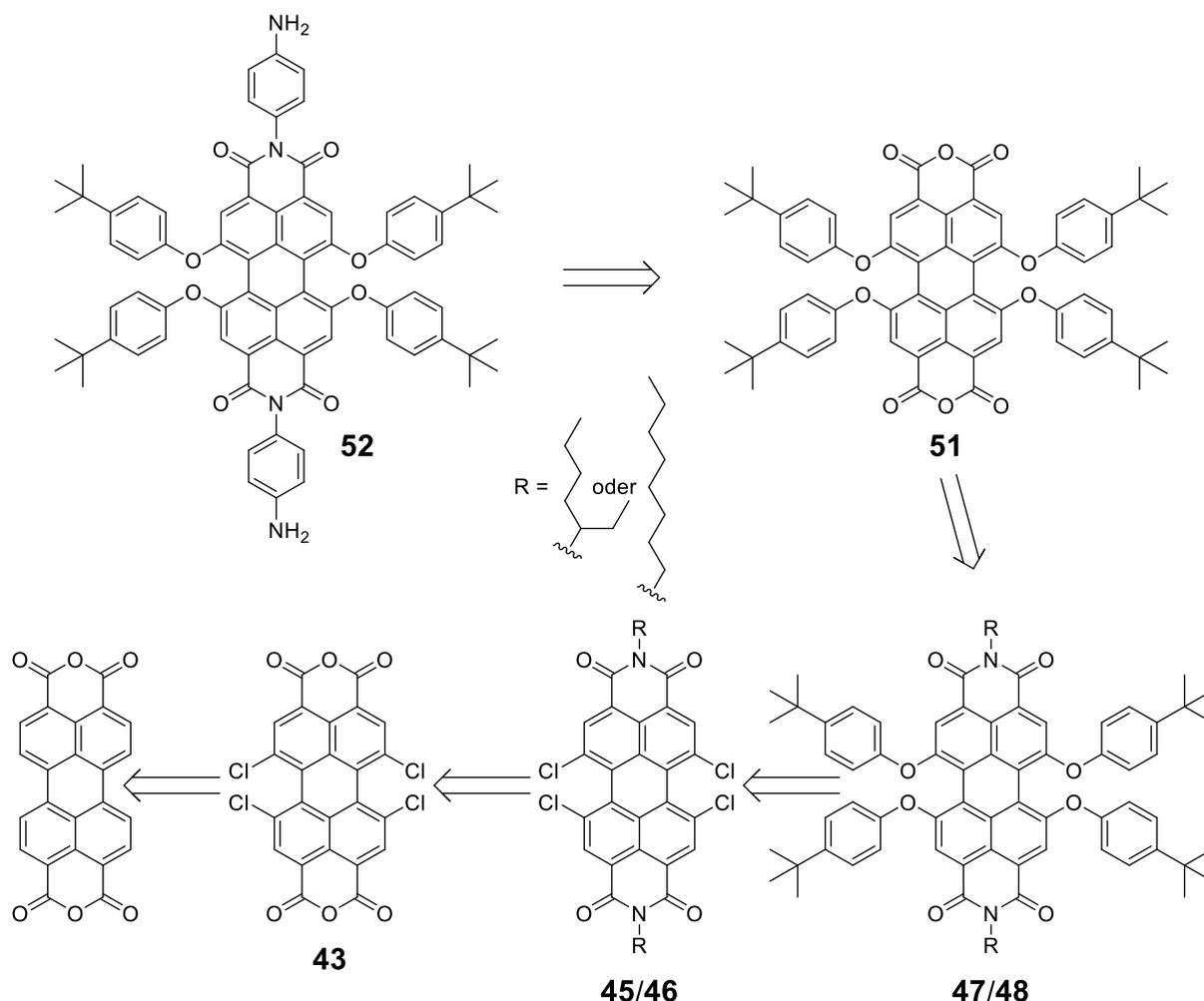


Abbildung 53: MMFF-minimiertes Modell der kationischen Einheit des aus dem Protoliganden **52** erwarteten Komplexes $[\text{Fe}_4(\mathbf{52}^{\text{Py}})_6]$ als S_4 -symmetrisches Stereoisomer. Farbmuster: beige = Kohlenstoff, rot = Sauerstoff, blau = Stickstoff, orange = Eisen. Wasserstoffatome wurden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

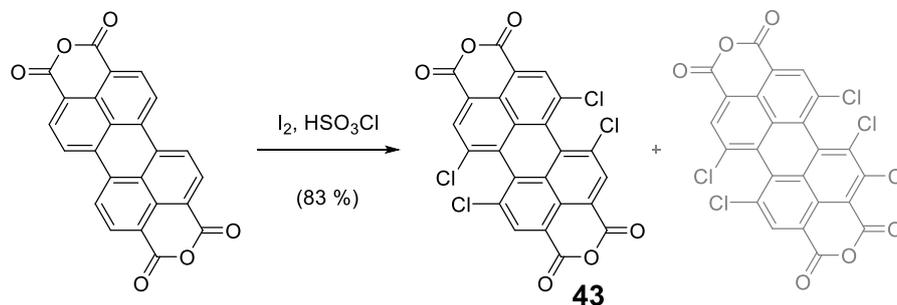
Der entsprechende Protoligand **52** sollte über das Dianhydrid **51** als das gewünschte Diamin **52** erhalten werden (Schema 65). Vorgehend sollte hierzu, wie bei vorherigen Synthesen, eine Alkylkette am Bisimidrest für verbesserte Löslichkeit sorgen, die die Substitution an das Rückgrat zu **47** bzw. **48** aus dem chlorierten Bisimid **45** bzw. **46** ermöglichen sollte. **45** bzw. **46** sollte aus dem chlorierten Perylendianhydrid **43** hergestellt werden, das aus der Chlorierung ausgehend von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-dianhydrid hervorgehen sollte.



Schema 65: Retrosynthese von **52** über **51**, **47/48**, **45/46** und **43** ausgehend von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-dianhydrid.

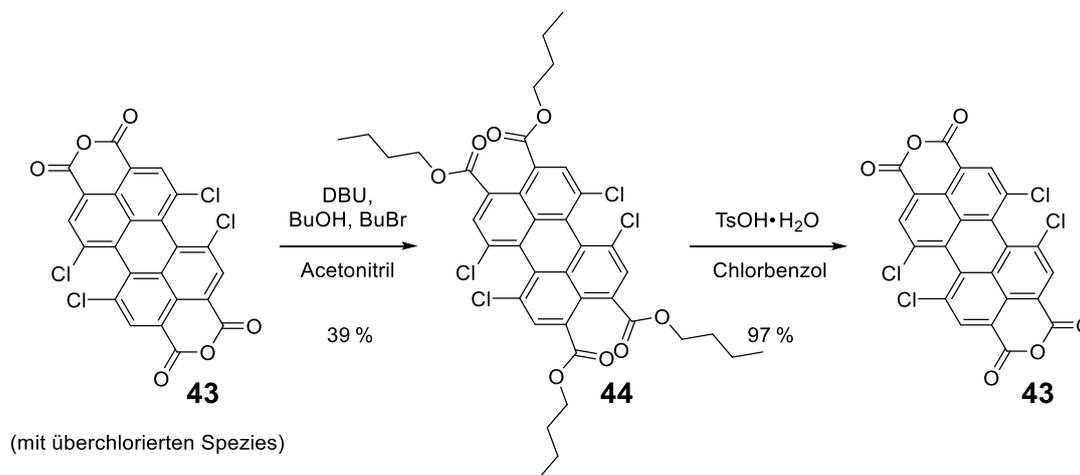
Die Chlorierung erfolgte nach *Percec et al.*^[146] in Chlorsulfonsäure mit katalytischen Mengen an Iod (Schema 66). Um die Anzahl der Chlorierungen am Rückgrat zu beeinflussen, war es hierbei sehr wichtig die Dauer und die Temperatur der Reaktion genau einzustellen. Bei zu kurzer Dauer bzw. zu niedriger Temperatur wurden zusätzlich weniger chlorierte Spezies wie das dreifach chlorierte Rückgrat erhalten. Bei zu hoher Temperatur wurden überchlorierte Spezies wie die fünffach chlorierte Spezies erzeugt. Deshalb war es ebenfalls sehr wichtig die Temperatur während der Reaktion konstant zu halten, da durch zu große Variationen mehr der überchlorierten Spezies entsteht. Letztendlich war es nicht möglich die vierfach substituierte Spezies in einem Reaktionsschritt in reiner Form zu erhalten und eine Trennung erwies sich aufgrund der schlechten Löslichkeit an dieser Stelle als nicht möglich. Als Kompromiss wurden die Bedingungen so angepasst, dass zumindest nur ein Gemisch aus dem gewünschten vierfach chlorierten und einem

geringen Anteil der fünffach chlorierten Spezies entstand. Somit wurde **43** als oranger Feststoff erhalten und eine Trennung sollte in einem der folgenden Schritte erfolgen.



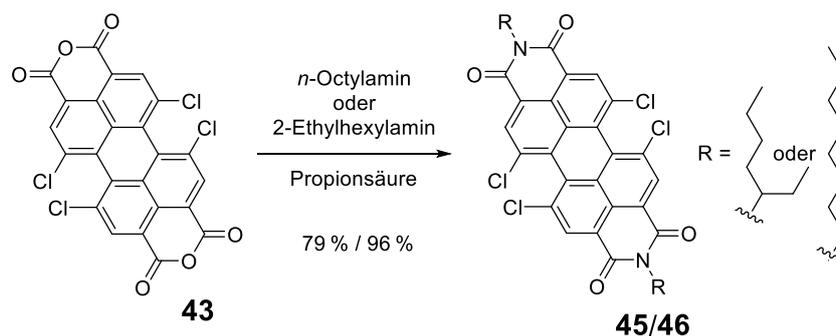
Schema 66: Synthese von **43**.

Zusätzlich zum Fortführen der Synthese mit dem verunreinigten Material wurde parallel eine Synthese zur Aufreinigung von **43** nach Jager *et al.*^[147,148] unternommen. Diese Synthese sollte einen Ansatz ähnlich des bei dem dibromierten Rückgrat **4** erfolgsbringenden Ansatzes verfolgen. Deshalb wurden zunächst wieder die Anhydride als Ester geöffnet (Schema 67 links). Dies geschah in der Hoffnung, durch die gleichen Prozesse wie zuvor mit der verbesserten Löslichkeit der Moleküle eine Trennung der verschieden häufig chlorierten Spezies zu erzielen. Die Polaritätsunterschiede der verschiedenen Spezies erwiesen sich als ausreichend, um durch wiederholtes Kristallisieren durch Überschichten einer Lösung von **44** in Dichlormethan mit Acetonitril eine Anreicherung bis Abtrennung der vierfach substituierten Spezies zu begünstigen und **44** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 39 % zu erhalten. Die erhaltene Substanz konnte im Anschluss zurück zum Anhydrid **43** als oranger Feststoff in 97 % Ausbeute kondensiert werden, welches nun als reines Material zur Verfügung stand (Schema 67 rechts).



Schema 67: Synthese von **43** über **44**.

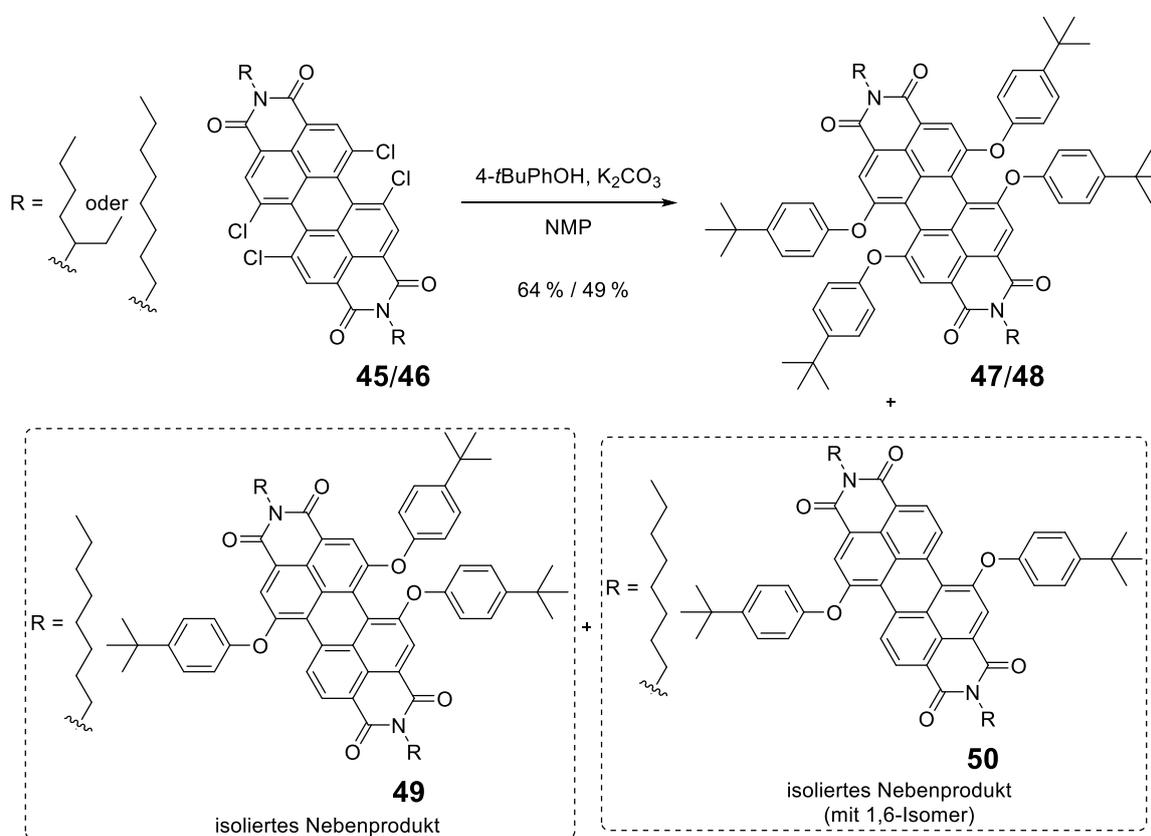
Da diese Synthese parallel zu den zuvor erwähnten Synthesen durchgeführt wurde, wurde noch Nebenprodukt enthaltendes **43** zunächst wie in der Synthese von **2** mit 2-Ethylhexylamin umgesetzt. In weiteren Ansätzen wurde hingegen *n*-Octylamin mit reinem **43** verwendet, um Aufreinigungsprobleme durch verschiedene Isomere zu vermeiden. Die Aufreinigung dieser Ansätze erwies sich wie erwartet als wesentlich unkomplizierter. Beide Synthesen wurden in Propionsäure durchgeführt (Schema 68). Nach der jeweiligen säulenchromatographischen Aufreinigung wurden die orangenen Feststoffe **45** in 79 % und **46** in 96 % Ausbeute erhalten.



Schema 68: Synthese von **45/46**.

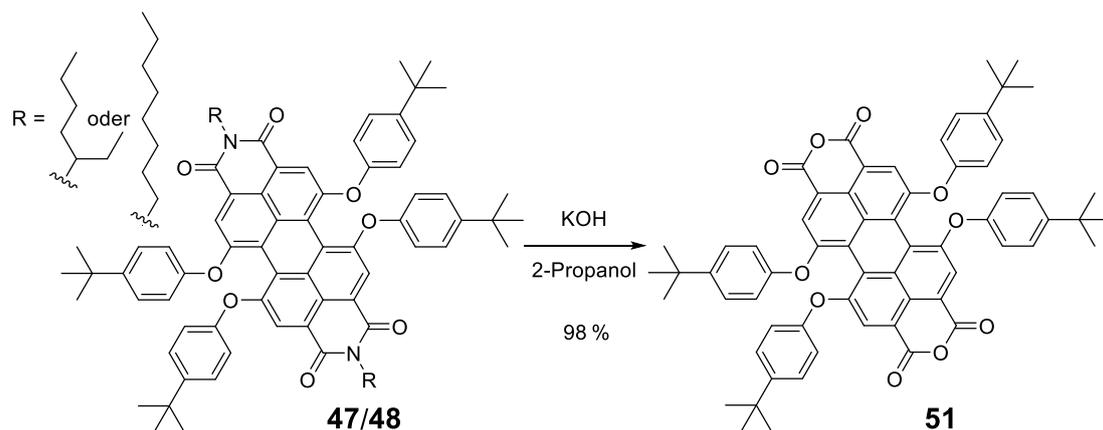
Folgend sollte nun die Substitution durchgeführt werden. Dazu wurden **45** bzw. **46** angelehnt an Literaturvorschriften von *Würlthner, Hudhomme* und *Saba et al.*^[149–151] mit 4-*tert*-Butylphenol und Kaliumcarbonat in NMP umgesetzt (Schema 69). Die Reaktion erwies sich als kompliziert, da zum einem vier Substitutionen erfolgen müssen, aber gleichzeitig eine Nebenreaktion beobachtet wurde, in welcher eine Defunktionalisierung der chlorierten Stellen in Anwesenheit einer Base erfolgte. Daraus resultierten Gemische von verschieden stark substituierten und defunktionalisierten Spezies, welche die Reinigung wesentlich erschwerten. Diese Versuche wurden mit **45** als Edukt durchgeführt. Mit dem aus späteren Synthesen erhaltenen **46** sollte die Reaktion verbessert werden. Die aus weiterer Literatur abgeleiteten Bedingungen führten zu massiver Defunktionalisierung, sodass kaum Produkt erhalten wurde. Durch ledigliche Anpassung der Reaktionszeiten und Temperaturen konnte kein wesentlich besseres Ergebnis erzielt werden, wobei der Verlauf der Reaktion jeweils durch Kontrolle per Dünnschichtchromatographie beobachtet wurde. Hingegen wurde wie erwartet beobachtet, dass die Stöchiometrie der eingesetzten Base die Defunktionalisierung beeinflusst. Die Base ist aber für die Substitution notwendig. Als Kompromiss wurde zunächst pro Substitutionsstelle ein Äquivalent Base zugegeben. Nachdem zum Großteil vierfach substituiertes Produkt entstanden war, wurden weitere Äquivalente zugegeben, um die Bildung von weiteren vierfach substituierten Produkt zu

begünstigen. Dies führte jedoch zusätzlich zur Defunktionalisierung von noch vorhandenem dreifach substituierten Spezies mit noch einer chlorierten Stelle. Dieses Vorgehen erleichterte die folgende Reinigung immens, da die vierfach substituierte Spezies sich im Vergleich zur dreifach substituierten noch einfach chlorierten Spezies säulenchromatographisch wesentlich leichter von der dreifach substituierten und einfach defunktionalisierten Spezies trennen ließ. Mit dieser Prozedur ging zwar etwas potentielles Produkt verloren, jedoch machte die verbesserte Trennung die Synthese wesentlich praktikabler. Daraus resultierend konnte **48** in 49 % Ausbeute als violetter Feststoff erhalten werden. Durch die säulenchromatographische Trennung konnte ebenfalls die dreifach substituierte Spezies **49** als rotvioletter Feststoff und die zweifach substituierte Spezies **50** als ein Isomergemisch aus dem 1,6- und 1,7-Isomer in Form eines roten Feststoffs erhalten werden.



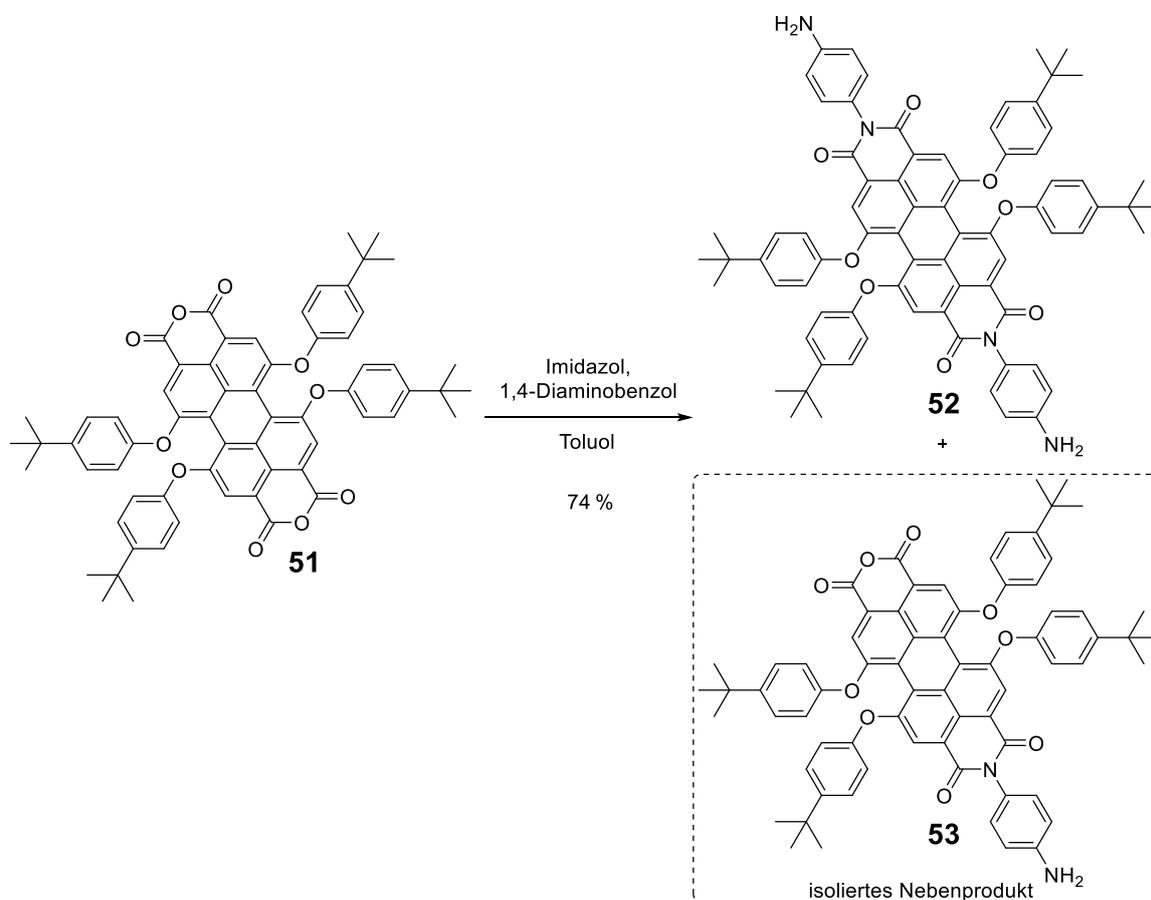
Schema 69: Synthese von **47/48** mit isolierten Nebenprodukten **49** und **50**.

Nachdem ausreichend Material aus den vorherigen Reaktionen erhalten wurde, konnte mit der geplanten Synthese fortgefahren werden. Dazu wurden, wie bereits aus weiteren Synthesen bewährt, **47** bzw. **48** in 2-Propanol mit Kaliumhydroxid umgesetzt, um den finalen Baustein zur Synthese des Protoliganden zu erhalten (Schema 70). Dies gelang in einer Ausbeute von 98%, wobei ein violetter Feststoff gewonnen wurde.



Schema 70: Synthese von **51**.

Zur Synthese des erwünschten Protoliganden wurde **51** mit 1,4-Diaminobenzol in Toluol mit Beigabe von Imidazol kondensiert (Schema 71). Diese Methode erwies sich auch hier als erfolgreich und **52** wurde durch säulenchromatographische Reinigung in 74 % Ausbeute als violetter Feststoff erhalten. Aus dieser Reinigung konnte in geringen Mengen ebenfalls das einfach umgesetzte **53** mit einem verbleibenden Anhydrid und einer Imidgruppe als violetter Feststoff erhalten werden.



Schema 71: Synthese von **52** mit isoliertem Nebenprodukt **53**.

Mit diesem neuen Liganden sollte ebenfalls das Komplexierungsverhalten erforscht werden. In den anfänglichen Versuchen, welche noch in Acetonitril als Lösungsmittel stattfanden, schien die Komplexierung nicht wie gewünscht abzulaufen. Es wurde vermutet die Liganden könnten durch ihre jeweils vier großen Reste die Komplexierung durch die erforderliche Nähe zu den anderen Liganden sterisch zu sehr hindern. Deshalb sollte durch eine Verlängerung der Aminverbrückereinheit mehr Raum für die Anordnung der Reste im Komplex geschaffen werden. Dazu sollte als Alternative zu 1,4-Diaminobenzol Benzidin eingesetzt werden, um einen längeren Liganden zu erhalten.

Ein entsprechendes Modell des Komplexes mit diesem verlängerten Liganden als S_4 -symmetrisches Stereoisomer, zeigte die gewünschte größere Freiheit der *tert*-Butylphenolreste (Abbildung 54). Diese lagen in dem berechneten Modell mit einem größeren Abstand zueinander in dem Hohlraum des Komplexes vor. Damit sollte die vermutete sterische Hinderung dieser Substituenten mit denen der anderen Liganden verringert werden. Dem folgend wurde von einem verbesserten Komplexierungsverhalten dieses Liganden ausgegangen, welches es zu erproben galt.

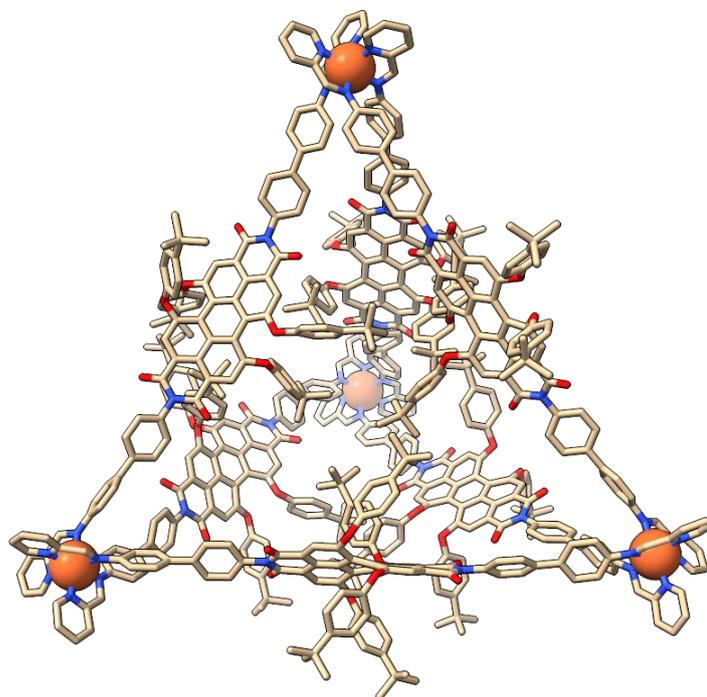
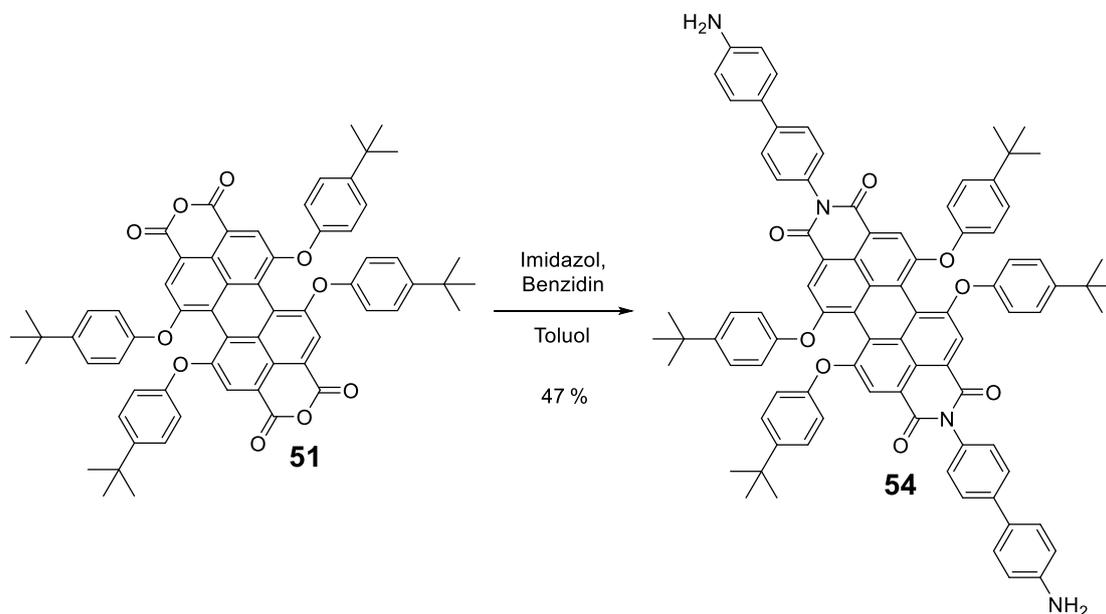


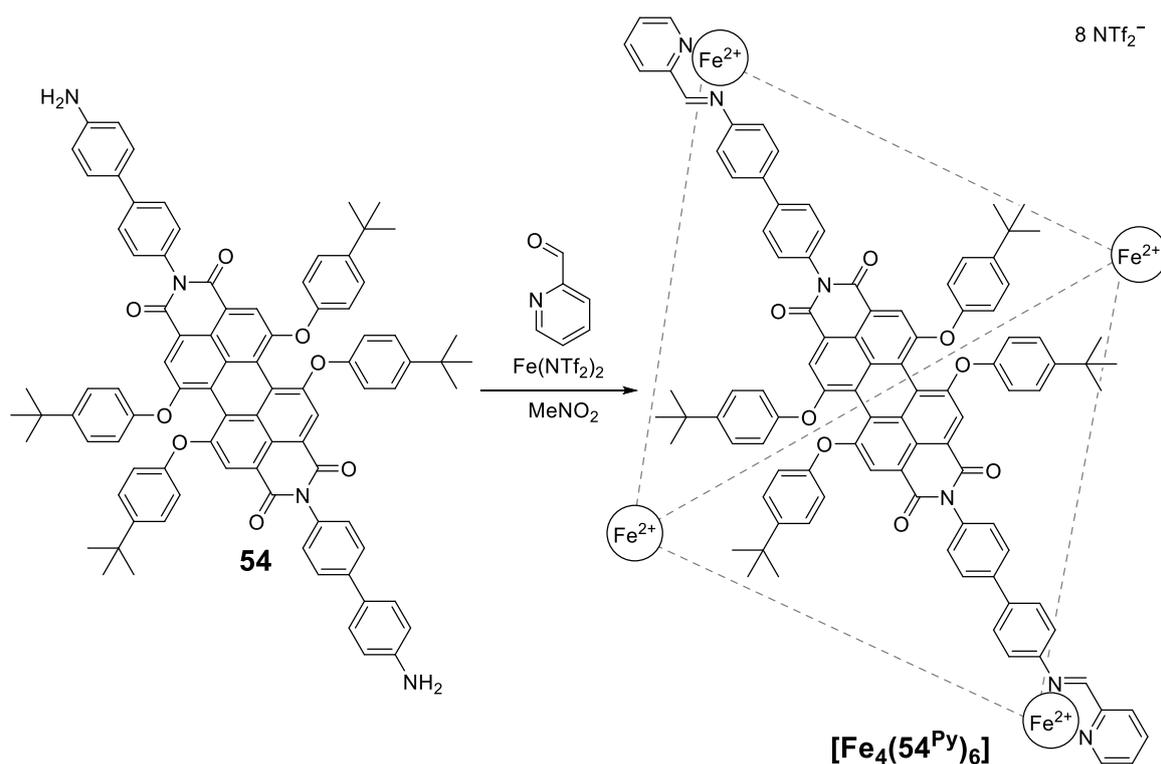
Abbildung 54: MMFF-minimiertes Modell der kationischen Einheit des aus dem Protoliganden **54** erwarteten Komplexes $[\text{Fe}_4(\mathbf{54}^{\text{Py}})_6]$ als S_4 -symmetrisches Stereoisomer. Farbmuster: beige = Kohlenstoff, rot = Sauerstoff, blau = Stickstoff, orange = Eisen. Wasserstoffatome wurden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Synthese des Protoliganden **54** erfolgte analog zur Synthese des kürzeren Protoliganden in Toluol mit Beigabe von Imidazol (Schema 72). Die Kondensation von **51** mit Benzidin führte nach der säulenchromatographischen Reinigung zu einem dunkelvioletten Feststoff in einer Ausbeute von 47 %.



Schema 72: Synthese von **54**.

Mit diesem verlängerten Protoliganden sollten, in der Hoffnung durch diese Modifikation bessere Ergebnisse zu erzielen, Komplexierungsversuche unternommen werden. Entsprechend wurden mit 2-Formylpyridin und Eisen(II)triflimid in Acetonitril erste Versuche zur Komplexierung durchgeführt. Da diese zunächst ähnlich ernüchternde Ergebnisse lieferten wie zuvor die Komplexierungsansätze mit dem analogen kürzeren Protoliganden **52**, wurde nach weiteren Möglichkeiten gesucht doch noch zu einer erfolgreichen Komplexierung zu gelangen. Bei der Variation der Lösungsmittel wurde später Nitromethan als Lösungsmittel verwendet, das durch den höheren Siedepunkt bei ähnlicher Polarität und ähnlichen Solvatationseigenschaften zu dem bisher verwendeten Acetonitril zu besseren Resultaten führen sollte. Entsprechend wurden weitere Komplexierungsansätze in Nitromethan unternommen (Schema 73).



Schema 73: Komplezierungsansatz zu $[\text{Fe}_4(54\text{Py})_6]$. Gestrichelte Linien stellen weitere Liganden dar.

Da die ersten Versuche in Acetonitril als Lösungsmittel sich auch hier als nicht zielführend erwiesen, zeigten die erhaltenen ^1H -NMR-Spektren einen Hügel aus sehr verbreiterten Signalen (Abbildung 55 oben). In einem von diesem Ansatz vermessenen Massenspektrum war jedoch ein schwaches Signal des Komplexes sichtbar. Dies gab Hoffnung doch noch zu einer erfolgreichen Komplexierung zu gelangen. Das daraufhin als Lösungsmittel verwendete Nitromethan wurde abgeleitet von diesem Ansatz in weiteren bereits in vorherigen Abschnitten dieser Arbeit erwähnten Komplezierungen eingesetzt, da sich wesentlich bessere Ergebnisse für diese großen Liganden erzielen ließen, wie durch das besser aufgelöste ^1H -NMR-Spektrum sichtbar (Abbildung 55 unten).

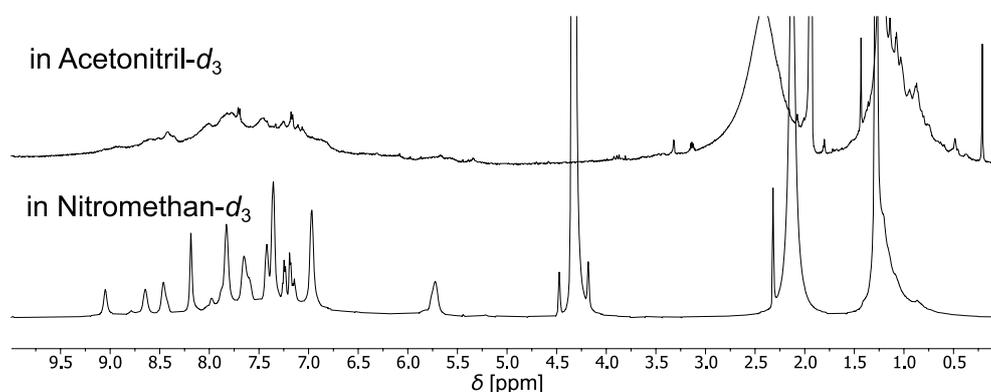


Abbildung 55: Ausschnitt aus der ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Fe}_4(54\text{Py})_6]$ aus dem Ansatz in Nitromethan (unten) verglichen mit den vorherigen Ansätzen in Acetonitril (oben).

Die verbesserten ^1H -NMR-Ergebnisse ließen sich durch ^1H -DOSY-NMR-Spektren bestärken, die die Ausbildung von Aggregaten einer Größe mit einem Durchmesser von 5.3 nm in Vereinbarkeit mit den aus dem Modell erwarteten 4.8 nm zeigten. Genauere Erkenntnisse über die vorliegenden stereochemischen Verhältnisse konnten aufgrund der dennoch verbreiterten Signale zwar nicht gewonnen werden, aber die Zusammensetzung als M_4L_6 -Komplexe ließ sich massenspektrometrisch klar belegen. Erwartete analoge Zink(II)-Komplexe ließen sich aber auch mit diesem Protoliganden durch entsprechende Ansätze nicht analytisch belegen. Somit konnte durch die Untersuchungen mit diesem Protoliganden nicht nur eine weitere erfolgreiche Komplexierung erzielt werden, sondern zusätzlich noch das auch für weitere Komplexierungen ausschlaggebende verbesserte Komplexierungsverhalten dieser größeren Liganden in Nitromethan entdeckt werden.

3.4.7 In *bay*-Position dreifach sauerstoffsubstituierte Perylenbisimidliganden

Mit der als Nebenprodukt erhaltenen dreifach substituierten Spezies **49** wurde ebenfalls fortgefahren, um zu einem Liganden zu gelangen. Dieser würde zwar nicht die geforderte C_2 -Symmetrie erfüllen, wodurch eine Vielzahl an Orientierungsisomeren gebildet werden kann, aber die Reihe vom zweifach zum vierfach substituierten Liganden vervollständigen. Dies war auch im Hinblick auf die optischen Eigenschaften für die ergänzende Einreihung dieser Substanzen von Interesse. Weiterhin sollte durch die verringerte Anzahl an Substituenten der für die Bildung von Komplexen aus **52** vermutete Hinderungsfaktor vermindert werden, wodurch eine Komplexierung mit einem solchen Liganden möglich werden sollte. Dies wurde insbesondere dadurch vermutet, dass eine Komplexierung sich mit dem zweifach substituierten Protoliganden **36** als erfolgreich erwies, wodurch ein Intermediat zwischen **52** und **36** erhalten werden sollte. Dafür wurde auch ein MMFF-minimiertes mögliches Orientierungsisomer des entsprechenden Komplexes aus einem dreifach substituierten Liganden als S_4 -symmetrisches Stereoisomer modelliert, um von diesem einen visuellen Eindruck zu erhalten (Abbildung 56). Die Anordnung der Liganden in dem erhaltenen Modell zeigte das Potential zu einer geringeren Bevölkung des Hohlraums mit *tert*-Butylphenolresten, wodurch die Hoffnung auf eine in der Praxis folgende Komplexierung bestärkt wurde und mit der Synthese des Protoliganden begonnen wurde.

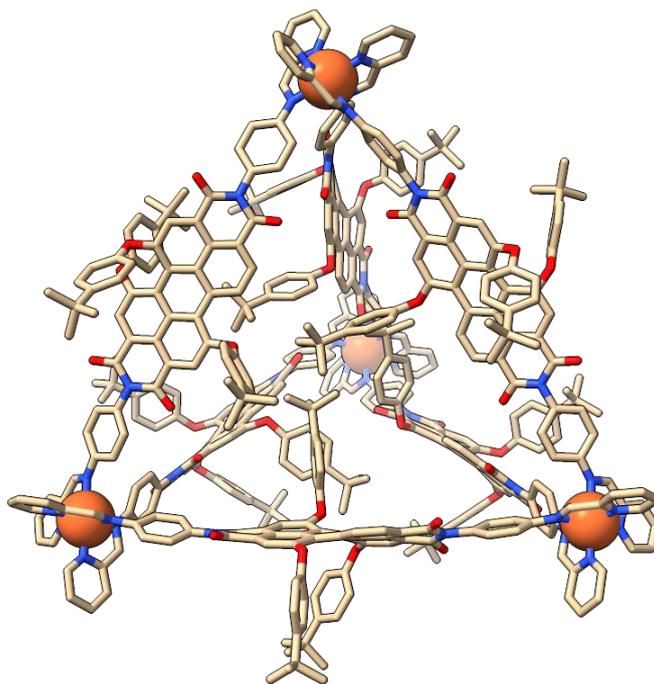
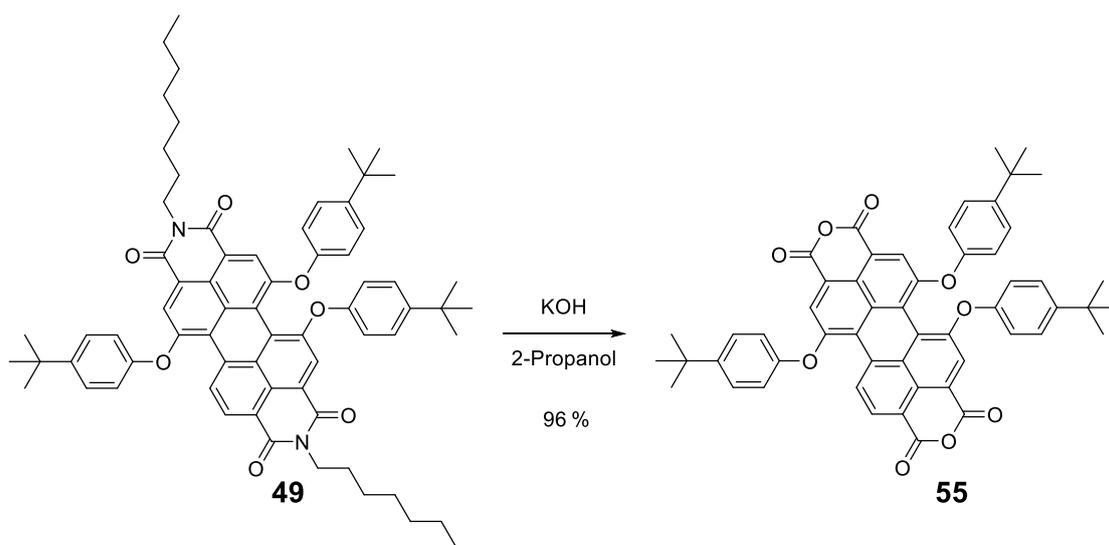
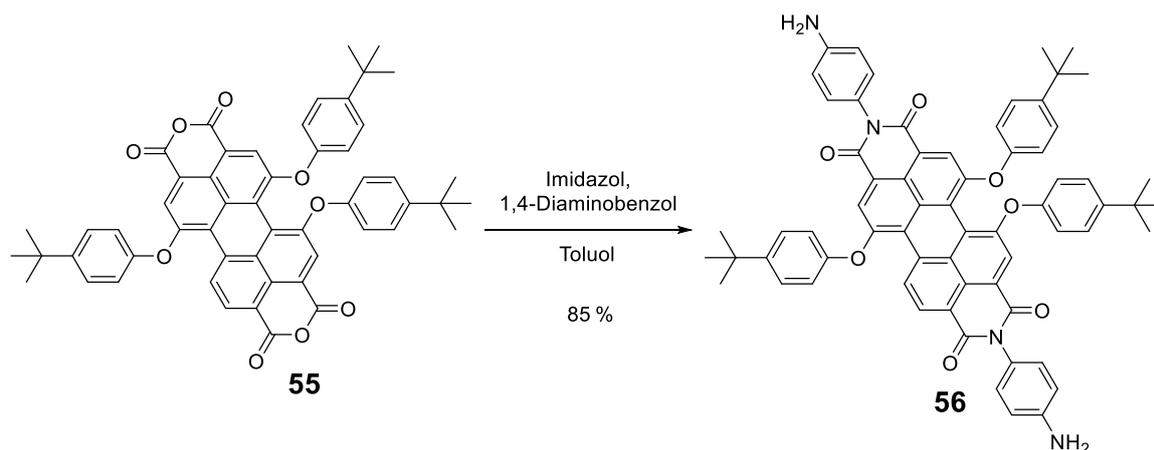


Abbildung 56: MMFF-minimiertes Modell der kationischen Einheit des aus dem Protoliganden **56** erwarteten Komplexes $[\text{Fe}_4(\mathbf{56}^{\text{Py}})_6]$ als S_4 -symmetrisches Stereoisomer. Farbmuster: beige = Kohlenstoff, rot = Sauerstoff, blau = Stickstoff, orange = Eisen. Wasserstoffatome wurden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Also wurde die gleiche Synthese wie zuvor auch mit **48** durchgeführt. Im Schritt zum Anhydrid wurde eine Ausbeute von 96 % erhalten (Schema 74) und anschließend zum Diamin kondensiert, wobei eine Ausbeute von 85 % nach säulenchromatographischer Reinigung erhalten wurde (Schema 75).

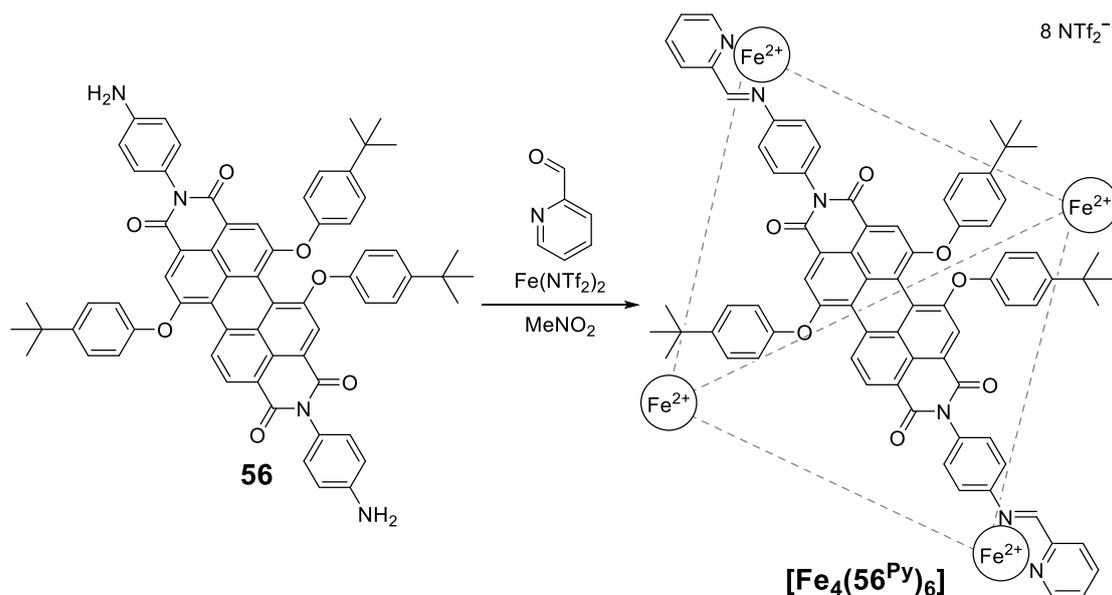


Schema 74: Synthese von **55**.



Schema 75: Synthese von 56.

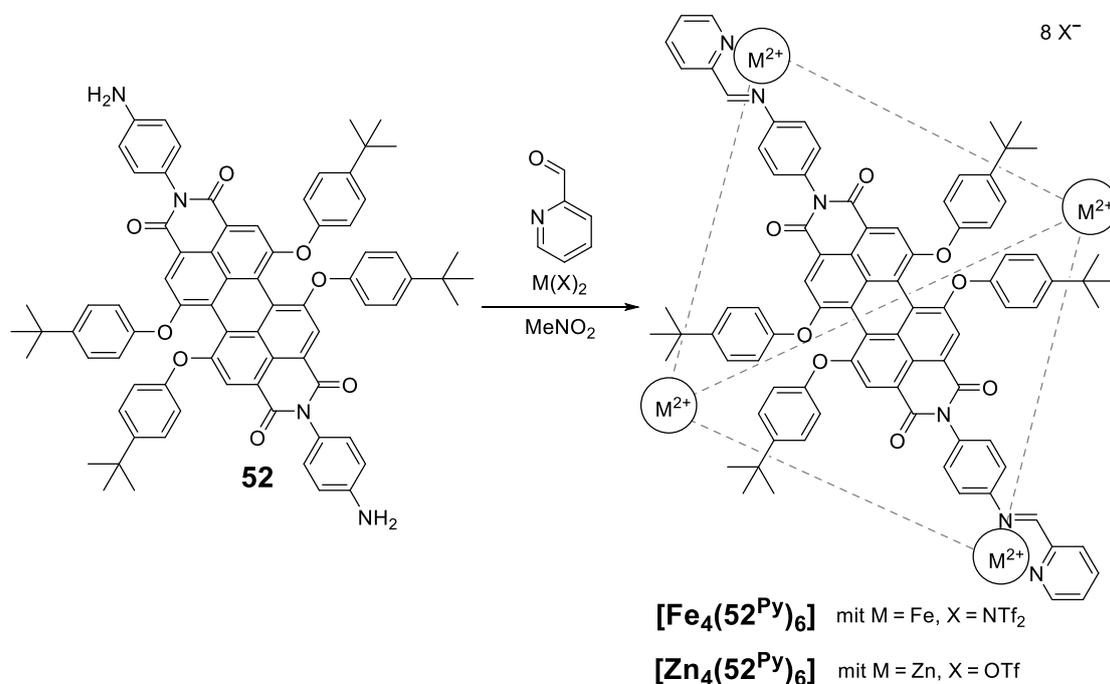
In den folgenden Komplexierungsversuchen wurden auch mit diesen Liganden die Ansätze zu den gewünschten tetraedrischen Komplexen in Nitromethan mit 2-Formylpyridin und Eisen(II)triflimid durchgeführt (Schema 76).


 Schema 76: Komplezierungsansatz zu $[\text{Fe}_4(\text{56}^{\text{Py}})_6]$. Gestrichelte Linien stellen weitere Liganden dar.

Die Komplexierung konnte auch hier massenspektrometrisch belegt werden und ergab durch $^1\text{H-DOSY-NMR}$ -Messungen einen Durchmesser von 4.1 nm in guter Übereinstimmung mit den aus dem Modell erwarteten 4.0 nm. Die Reihe von zweifach über dreifach bis vierfach mit diesem Substituenten substituierten Liganden wurde damit jeweils mit erfolgreichen Komplezierungen vervollständigt wobei dies für die vierfach substituierten Liganden bisher nur mit der verlängerten Variante gelang. Um diese Reihe auch ohne die verlängerte Variante bereits zu vervollständigen, sollten auch mit dem Protoliganden 52 erneut Versuche zur Komplezierungen mit den aus den gezeigten Ansätzen gezogenen Lehren in der Hoffnung einer Verbesserung unternommen werden.

3.4.8 Weitere in *bay*-Position vierfach sauerstoffs substituierte Perylenbisimidliganden

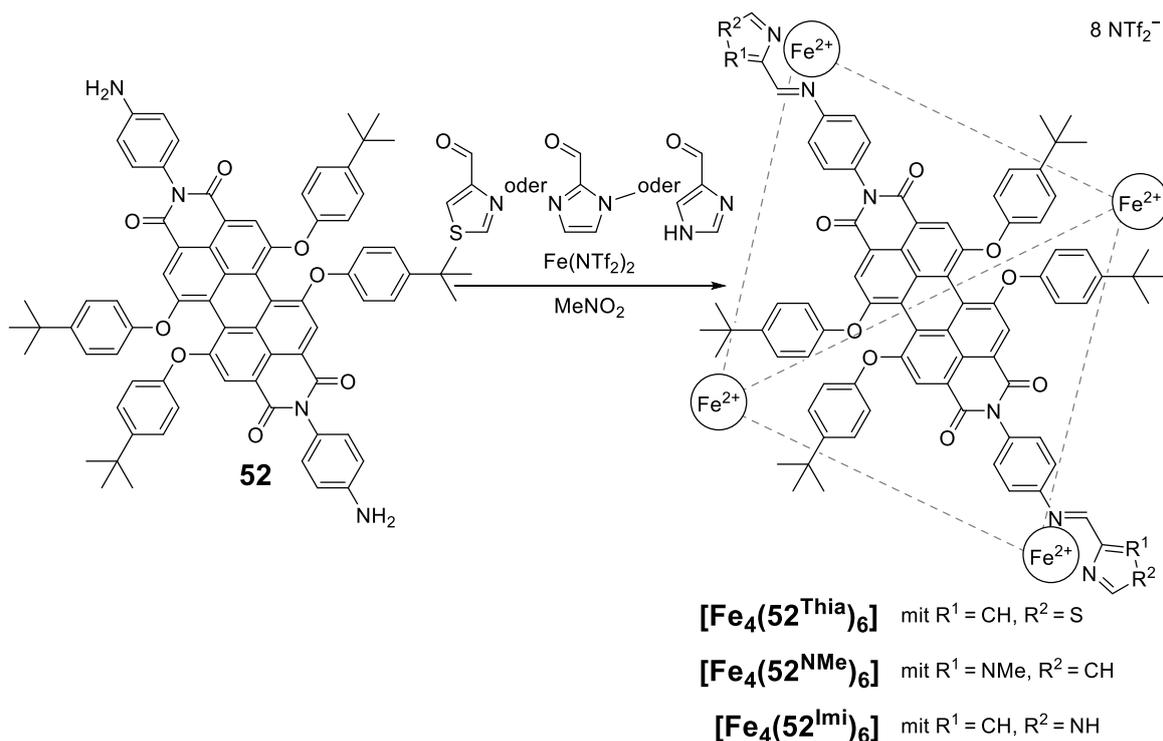
Durch die bei der Untersuchung der analogen Liganden angepassten und verbesserten Bedingungen wurde die Komplexierung von **52** erneut in Angriff genommen. Mit Nitromethan als Lösungsmittel sollten nun auch hier Erfolge erzielt werden (Schema 77).



Schema 77: Komplexierungsansatz zu $[\text{Fe}_4(\mathbf{52}^{\text{Py}})_6]/[\text{Zn}_4(\mathbf{52}^{\text{Py}})_6]$. Gestrichelte Linien stellen weitere Liganden dar.

Erfreulicherweise ließ sich nun auch für diesen Ansatz die Bildung von M_4L_6 -Komplexen durch besser aufgelöste $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sowie eindeutige massenspektrometrische Untersuchungen bestätigen und aus dem $^1\text{H-DOSY-NMR}$ -Spektrum ein Durchmesser von 4.4 nm bestimmt werden, der sich mit den aus dem Modell erwarteten 4.0 nm vereinbar zeigt. Für diesen Liganden erwiesen sich sogar die analogen Komplexierungen mit Zink(II)-Ionen durch die analytischen Untersuchungen als erfolgreich. Die $^1\text{H-NMR}$ -Signale waren jedoch für beide Komplexe nicht gut genug aufgelöst um eindeutige Rückschlüsse auf die vorliegenden stereochemischen Verhältnisse zu ziehen.

Durch diese Erfolge sollten auch Komplexierungen dieses Protoliganden mit variierenden Aldehyden untersucht werden. Dazu wurden aus den zu vorherigen Komplexansätzen getroffenen Überlegungen dieselben drei Aldehyde ausgewählt, um mit diesen zu weiteren Komplexen zu gelangen (Schema 78).



Schema 78: Komplexierungsansätze zu $[\text{Fe}_4(\mathbf{52}^{\text{Thia}})_6]$ / $[\text{Fe}_4(\mathbf{52}^{\text{NMe}})_6]$ / $[\text{Fe}_4(\mathbf{52}^{\text{Imi}})_6]$. Gestrichelte Linien stellen weitere Liganden dar.

In dem aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektralen waren verbreiterte jedoch auf einen definierten Komplex hinweisende Signale zu sehen. Da paramagnetische Komplexe erwartet wurden, wurde über einen großen Frequenzbereich gemessen. Die erwarteten stark verschobenen Signale konnten jedoch für $[\text{Fe}_4(\mathbf{52}^{\text{NMe}})_6]$ und $[\text{Fe}_4(\mathbf{52}^{\text{Imi}})_6]$ nicht beobachtet werden. Lediglich für $[\text{Fe}_4(\mathbf{52}^{\text{Thia}})_6]$ konnten extrem schwache Signale bei Verschiebungen von bis zu 22 ppm nur erahnt werden.

Dadurch erweisen sich Untersuchungen dieser Komplexe auf ihr magnetisches Verhalten anhand dieser Signale als nicht möglich und wurden nicht durchgeführt. Dieses Verhalten lässt sich auf die geringe Löslichkeit der Komplexe zurückführen, die für die NMR-Messungen keine signifikanten Signale ermöglichte. Durch massenspektrometrische Untersuchungen zeigte sich jedoch für alle drei Ansätze die klare Zusammensetzung als M_4L_6 -Komplexe durch jeweils sehr aufgeräumte Spektren. Somit schien die Komplexierung jeweils erfolgreich abgelaufen zu sein und die Kombinationsbibliothek zum Erhalt von tetraedrischen Komplexen konnte um einige weitere Einträge von erfolgreichen Komplexierungen erweitert werden.

3.5 Optische Eigenschaften

3.5.1 Vergleich der Absorption

Viele der synthetisierten und untersuchten Moleküle sind Chromophore und weisen dementsprechend interessante optische Eigenschaften auf. Dieses Verhalten soll nun weiter betrachtet, visualisiert und in Relation gesetzt werden. Durch die Reihe an verschiedenen Molekülen die durch die beschriebenen Synthesen erhalten wurden, lassen sich Vergleiche der Moleküle untereinander in Bezug auf den Einfluss bestimmter Faktoren auf die optischen Eigenschaften der jeweiligen Moleküle ziehen. Dazu sollen jeweils die Lösungen der Moleküle in Dichlormethan betrachtet werden. In organischen Lösungsmitteln unlösliche Moleküle wurden von dieser Betrachtung ausgenommen. Die kleineren Protoliganden **13**, **14** und **20** konnten nur in DMSO gelöst untersucht werden, zeigen nur Absorptionen im UV-Bereich und keine Fluoreszenz, weshalb sie nicht weiter betrachtet werden und ihre Spektren sich im Anhang (Kapitel 8) befinden.

Beginnend mit den Naphthalinderivaten soll ein Vergleich der jeweiligen Absorptionsspektren gezogen werden und genauer auf diese eingegangen werden. Werden die Absorptionsspektren der Vorläufermoleküle **16**, **17** und **18** mit dem des Protoliganden **19** überlagert, werden die verschiedenen Einflüsse der Reaktionsschritte auf das Absorptionsverhalten der einzelnen Moleküle sichtbar (Abbildung 58). Zunächst zeigt das erste Molekül in der Reihe **16** lediglich Absorption im UV-Bereich durch die Maxima bei Wellenlängen von 251 nm, 312 nm und 346 nm und erscheint dadurch farblos. Diese Absorptionen kommen durch die π - π^* -Übergänge des aromatischen Systems zustande. Sie liegen weit außerhalb des sichtbaren Bereichs, da das im Vergleich der hier betrachteten Substanzen relativ schwach delokalisierte aromatische System einen relativ großen HOMO-LUMO-Abstand aufweist. Dies führt dazu, dass nur höherenergetische Photonen, die genügend Energie besitzen, um ein Elektron aus dem HOMO in das LUMO anzuregen, absorbiert werden. Die anschließende Substitution durch Ethoxygruppen zeigt Auswirkungen auf die Elektronendichte des aromatischen Systems. Die durch den +M-Effekt des Sauerstoffs donierte erhöhte Elektronendichte bewirkt eine Verschiebung der Absorptionsbanden. Das farblos erscheinende **17** zeigt nun Absorptionsmaxima bei Wellenlängen von 251 nm, 307 nm und 373 nm. Zwar befinden sich noch immer alle Absorptionsbanden im UV-Bereich, jedoch ist eine Absorptionsbande bei deutlich niedrigeren Energien sichtbar. Dies ist durch den verringerten HOMO-LUMO-Abstand infolge der energetischen Anhebung des HOMOs als Konsequenz der erhöhten Elektronendichte im aromatischen System zu erklären. Durch das Schließen des Anhydrids im anschließenden Schritt zu **18** wird das aromatische System des Naphthalins über die

beiden Anhydride erweitert, da diese nun zusätzlich in die Konjugation der π -Orbitale eingebunden sind. Durch diese Erweiterung des aromatischen Systems verringert sich der HOMO-LUMO-Abstand weiter. Dies ist klar durch die Verschiebung der Absorptionsbanden von **18** im Vergleich zu den Vorläufermolekülen zu sehen. Diese liegen nun bei Wellenlängen von 256 nm, 335 nm, 352 nm, 440 nm und 466 nm, wodurch die Lösung durch die Absorption der blauen Komplementärfarbe gelb gefärbt ist. Es ist eine klare Verschiebung der Absorption zu niedriger energetischem Licht mit höheren Wellenlängen zu erkennen. Diese geht nun so weit, dass Licht im sichtbaren Bereich absorbiert wird. Im letzten Schritt der Imidkondensation wird das aromatische System nicht weiter erweitert, da die Aniline nicht in die π -Konjugation eingebunden sind. Der Effekt dieser Reaktion auf das Absorptionsspektrum der Substanz ist deshalb nur gering. Die Absorptionsbanden bei Wellenlängen von 252 nm, 343 nm, 361 nm, 443 nm und 468 nm sind nur leicht verschoben, während im UV-Bereich ein weiteres Maximum bei einer Wellenlänge von 292 nm durch die Absorption der zusätzlichen Anilinsysteme hinzukommt. Dadurch erscheint die Lösung von **19** analog zu **18** gelblich.



Abbildung 57: Lösungen der Substanzen aus der Synthese von **19** in Dichlormethan.

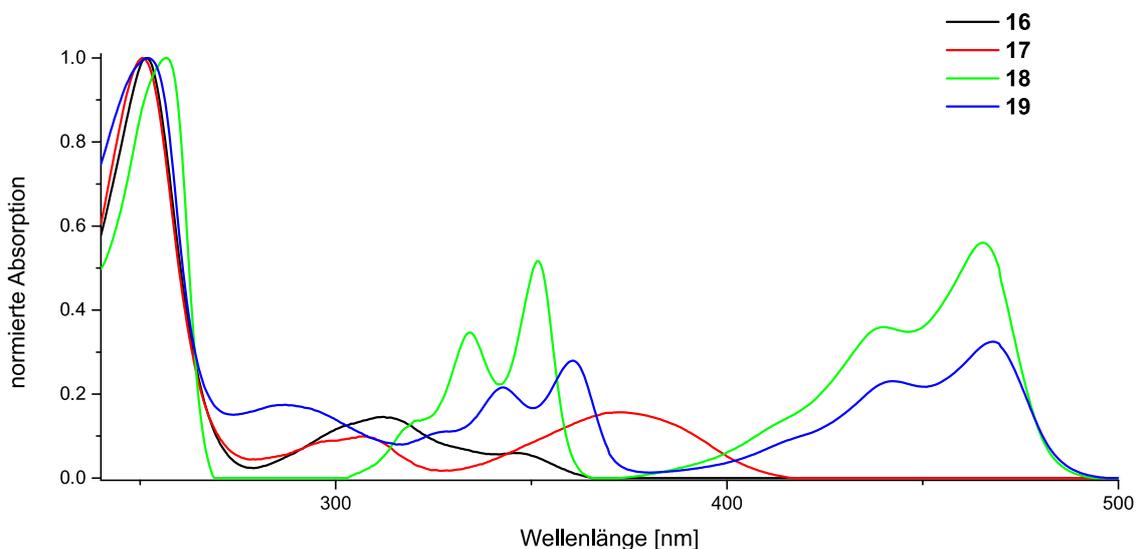


Abbildung 58: Vergleich der Absorptionsspektren der Substanzen aus der Synthese zu **19** in Dichlormethan (10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette).

Ähnliche Effekte sind bei den Reaktionspfaden der Perylenderivate zu beobachten. Mit diesem System zeigen sich generell mehr Absorptionen im sichtbaren Bereich, da hier durch das größere, stärker delokalisierte aromatische System der HOMO-LUMO-Abstand des Grundgerüsts bereits geringer ist und langwelliges Licht absorbiert wird.

Werden zunächst die Synthesen der *bay*-verbrückten Liganden betrachtet, ist das erste lösliche Molekül der Reihe **3** gefolgt von dem funktionalisierten **4**. Mit diesen sollen die Protoliganden **8**, **11** und dessen Vorläufer **7** sowie der Pyridinligand **12** bezüglich ihres Absorptionsverhaltens in Lösung verglichen werden (Abbildung 60). **3** zeigt zunächst Absorption bei Wellenlängen von 264 nm, 443 nm und 471 nm. Zusätzlich zur Absorption im UV-Bereich absorbieren Lösungen dieser Substanz bereits im sichtbaren Bereich und erscheinen durch die Absorption der blauen Komplementärfarbe gelb gefärbt. Die Absorptionsbanden von **4** liegen bei Wellenlängen von 278 nm, 443 nm und 469 nm und sind damit nur leicht verschoben, was einen ähnlichen visuellen Eindruck liefert. Die Bromsubstituenten haben mit ihren elektronenziehenden $-I$ -Effekten und den elektronenschiebenden $+M$ -Effekten nur einen geringen Einfluss auf die Absorption des Chromophors. Die aus **4** erhaltenen Substanzen zeigen alle bathochrome Verschiebungen der Maxima im sichtbaren Bereich. Außerdem sind für alle Substanzen verstärkte Absorptionen im UV-Bereich durch die jeweils hinzukommenden, an den jeweiligen Substituenten befindlichen, aromatischen Systeme zu beobachten. Im Spektrum von **7** sind Absorptionsmaxima bei Wellenlängen von 303 nm, 414 nm und 544 nm zu sehen, die eine rote Färbung durch die Absorption der grünen Komplementärfarbe ergeben. Die zahlreichen aromatischen Ringe führen zu der intensiven UV-Absorption und dem entsprechend hohen Maximum bei einer Wellenlänge von 303 nm. Die breite Bande um 544 nm ergibt sich durch die Rotverschiebung der sichtbaren Absorption als Folge des verringerten HOMO-LUMO-Abstands des Chromophors. Dies resultiert aus der erhöhten Elektronendichte des Chromophors aufgrund des $+I$ -Effekts des Phenylsubstituenten. Durch die Abspaltung der Benzylschutzgruppen zu **8** ändert sich die Absorption erneut, indem eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbanden zu beobachten ist. Die Absorptionsmaxima liegen für dieses Molekül bei Wellenlängen von 292 nm und 501 nm, wodurch die Lösung orange gefärbt ist. Die Substitution zu **11** hat verglichen mit dem Edukt **4** wieder einen bathochromen Effekt. Auch dieser Substituent doniert zusätzliche Elektronendichte in das Chromophor und mindert folglich die Energie der Absorption im sichtbaren Bereich. Ebenso tragen die zusätzlichen aromatischen Ringe zu verstärkter Absorption im UV-Bereich bei. Deshalb ergeben sich die Absorptionsmaxima bei Wellenlängen von 317 nm, 358 nm, 423 nm und 540 nm, womit die Lösung rot erscheint. Auch **12** zeigt die analogen Trends einer Rotverschiebung der Absorption im sichtbaren Bereich durch donierte Elektronendichte und verstärkter Absorption durch die zusätzlichen aromatischen Systeme. Die orange gefärbte Lösung zeigt Absorptionen bei

344 nm, 491 nm und 522 nm. Es ist zu sehen, dass diese Liganden aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit auch große Ähnlichkeiten in ihren Absorptionsspektren aufzeigen und alle eine rötliche Farbe in Kontrast zu ihrem gelb erscheinenden Vorläufermolekül zeigen.

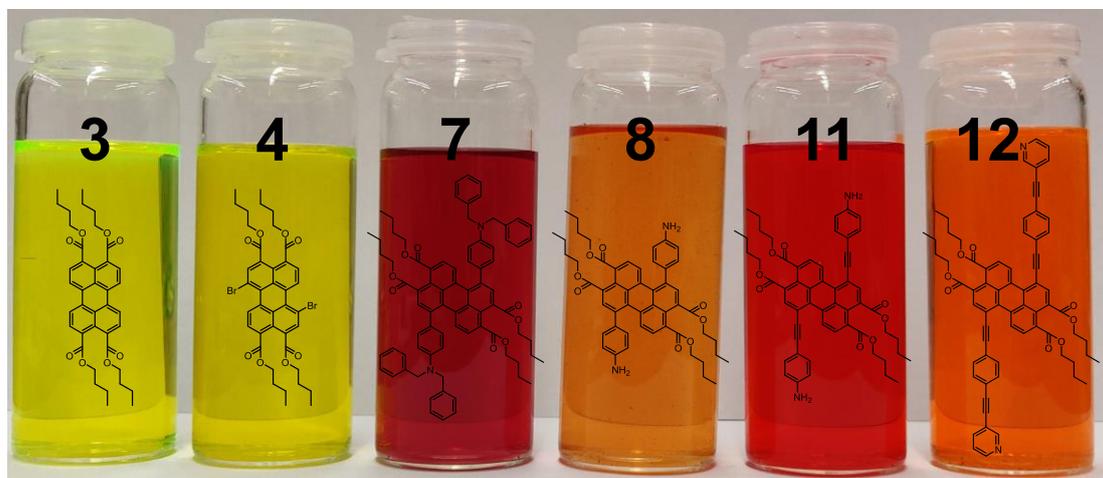


Abbildung 59: Lösungen der Substanzen aus den Synthesen zu 8, 11 und 12 in Dichlormethan.

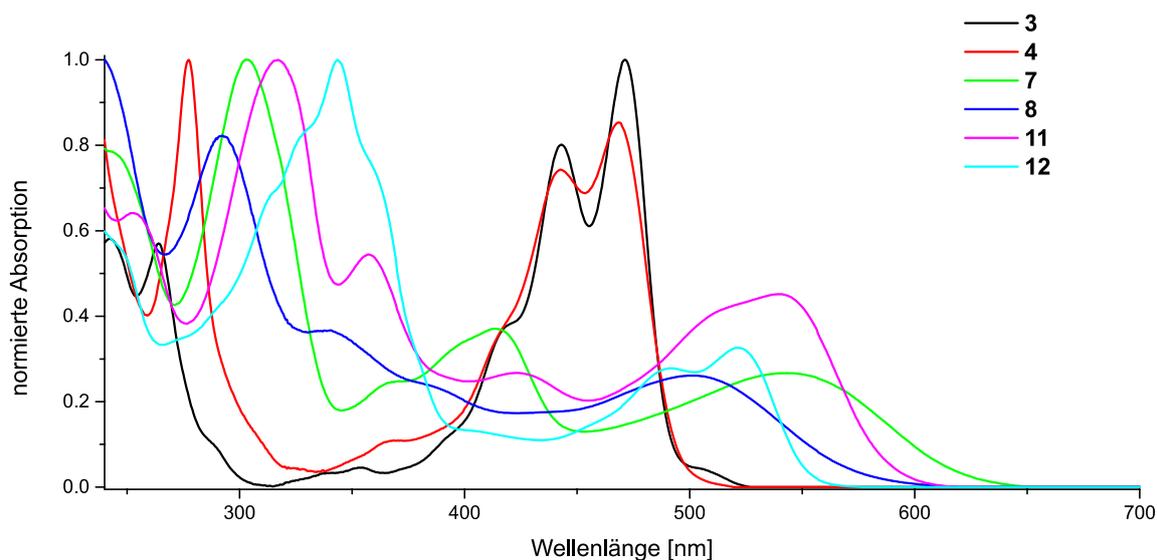


Abbildung 60: Vergleich der Absorptionsspektren der Substanzen aus den Synthesen zu 11, 8 und 12 in Dichlormethan (10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette).

Weiterhin sollen die Einflüsse innerhalb der verschiedenen Synthesen von Perylenbisimidliganden beginnend mit dem Syntheseweg zum stickstoffsubstituierten Protoliganden 30 betrachtet werden. Dessen Absorption soll mit den Vorläufermolekülen verglichen werden. Dazu werden 26 bzw. 2, 27 bzw. 24 mit den erhaltenen Nebenprodukten und 28 mit den erhaltenen Nebenprodukten mit 30 bezüglich ihres Absorptionsverhaltens in Lösung verglichen werden (Abbildung 62). Die rückgratbromierten 2 und 26 weisen ein identisches Absorptionsspektrum mit Maxima bei Wellenlängen von 273 nm, 390 nm, 490 nm und 525 nm auf. Die unterschiedliche Verzweigung der Alkylketten zeigt keinen sichtbaren Einfluss auf das Absorptionsverhalten des Chromophors. Die

folgende Substitution mit Pyrrolidin zeigt jedoch den extremen bathochromen Effekt dieses Substituenten. Durch den stark elektronendonierenden Effekt dieses Substituenten wird der HOMO-LUMO-Abstand so sehr verringert, dass die Absorption im sichtbaren Bereich um 176 nm rotverschoben wird. Das Absorptionsspektrum der 1,7-substituierten Substanz **27** zeigt Maxima bei Wellenlängen von 272 nm, 312 nm, 435 nm und 701 nm und unterscheidet sich somit stark vom Spektrum des Vorläufermoleküls, was auch durch die Färbänderung von orange zu grün sichtbar ist. Interessant ist zudem, dass die Anordnung der Substituenten eine Rolle für die Absorption der Moleküle spielt wie durch den Vergleich mit dem 1,6-substituierten Nebenprodukt **25** ersichtlich ist. Dieses zeigt Absorptionsmaxima bei Wellenlängen von 298 nm, 334 nm, 456 nm, 566 nm, 645 nm und 685 nm und erscheint blau im Kontrast zur grünen Farbe des 1,7-Isomers. Die anschließende Reaktion zum Anhydrid zeigt nur eine geringe Änderung in den Spektren der Substanzen. Dies ist der Fall da die Größe des aromatischen Systems unverändert bleibt und lediglich die Imide durch Anhydride ausgetauscht werden. Dies hat nur einen leichten Effekt auf die Absorptionsbanden der Moleküle. Das Anhydrid **28** zeigt entsprechend eine grüne Färbung und ähnliche nur leicht rotverschobene Absorptionsmaxima bei Wellenlängen von 273 nm, 315 nm, 433 nm und 708 nm. Dieser Effekt der leichten Rotverschiebung durch die Überführung ins Anhydrid wird verdeutlicht, wenn das erhaltene Nebenprodukt **29** betrachtet wird. Bei diesem ist die Reaktion nur einfach abgelaufen und somit liegen ein Imid und ein Anhydrid vor. Diese Substanz zeigt Absorptionsmaxima bei Wellenlängen von 273 nm, 315 nm, 434 nm und 706 nm, womit das intensive Maximum im sichtbaren Bereich zwischen denen von **27** und **28** liegt. Der letzte Schritt zum Protoliganden zeigt analog zur Betrachtung des substituierten Naphthalinprotoliganden **19** nur einen sehr geringen Einfluss auf die Absorptionsbanden des Moleküls. Das aromatische System des Chromophors ist gleichbleibend groß, während die Anhydride durch andere Imide ersetzt werden. Entsprechend zeigen sich die Maxima von **30** bei Wellenlängen von 272 nm, 314 nm, 435 nm und 705 nm bei sehr ähnlichen Werten im Vergleich zum Vorläufermolekül **28**.



Abbildung 61: Lösungen der Substanzen aus der Synthese zu **30** in Dichlormethan.

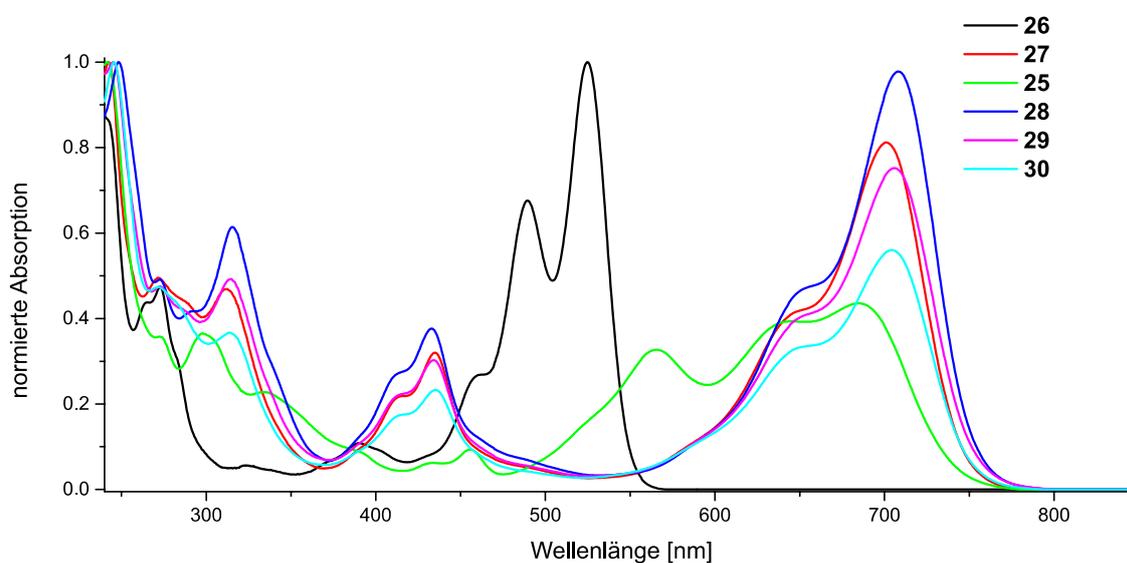


Abbildung 62: Vergleich der Absorptionsspektren der Substanzen aus der Synthese zu **30** in Dichlormethan (10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette).

Die Reihen der Moleküle zur Synthese der sauerstoffs-substituierten Protoliganden **33** und **36** sollen nun ebenfalls untereinander verglichen werden. In diesen Reihen erwiesen sich jeweils die Anhydride als unlöslich, weshalb die Betrachtung ohne diese erfolgen wird. Somit soll **4** mit **31**, **34**, **33** und **36** verglichen werden (Abbildung 64). Von dem bereits beschriebenen **4** ausgehend sind durch die durchgeführten Substitutionen leichte Rotverschiebungen zu erkennen. Dies liegt erneut an der erhöhten Elektronendichte des aromatischen Systems des Chromophors, wodurch der HOMO-LUMO-Abstand verringert wird. **31** und **34** zeigen sehr ähnliche Absorptionsspektren. Generell sind nur leicht unterschiedliche Absorptionsmaxima zu erkennen, welche den leicht unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der Substituenten zugeschrieben werden. Der für **31** verwendete Substituent ist durch die Methoxygruppe leicht elektronenreicher als der für **34** verwendete Substituent mit der *tert*-Butylgruppe. Daraus resultiert, dass **31** Maxima bei

Wellenlängen von 276 nm, 372 nm und 478 nm zeigt, während die Absorptionsmaxima für **34** bei 275 nm, 369 nm und 473 nm liegen und dadurch beide Lösungen gelb erscheinen. Es ist zu sehen, dass die im Fall von **31** höhere Elektronendichte eine leicht höhere Rotverschiebung des Maximums im sichtbaren Bereich hervorruft. Da der folgende Kondensationsschritt aufgrund der unlöslichen Anhydride nicht verglichen werden kann, wird weiter mit den erhaltenen Protoliganden verglichen. Diese zeigen eine weitere Rotverschiebung der Absorption im Vergleich zu den Tetraestern, was wiederum durch das Erweitern des aromatischen Systems des Chromophors über das gebildete Bisimid zu erklären ist. Der in Folge dessen geringere HOMO-LUMO-Abstand führt zu den entsprechenden Absorptionsmaxima bei 266 nm, 408 nm, 514 nm und 549 nm für **33**. Das ebenso wie **33** rot erscheinende **36** zeigt aus den gleichen Gründen ähnliche Maxima bei Wellenlängen von 269 nm, 401 nm, 511 nm und 546 nm. Auch hier ist der leichte Unterschied der Rotverschiebung durch die leicht unterschiedlich elektronenreichen Substituenten zu erklären.

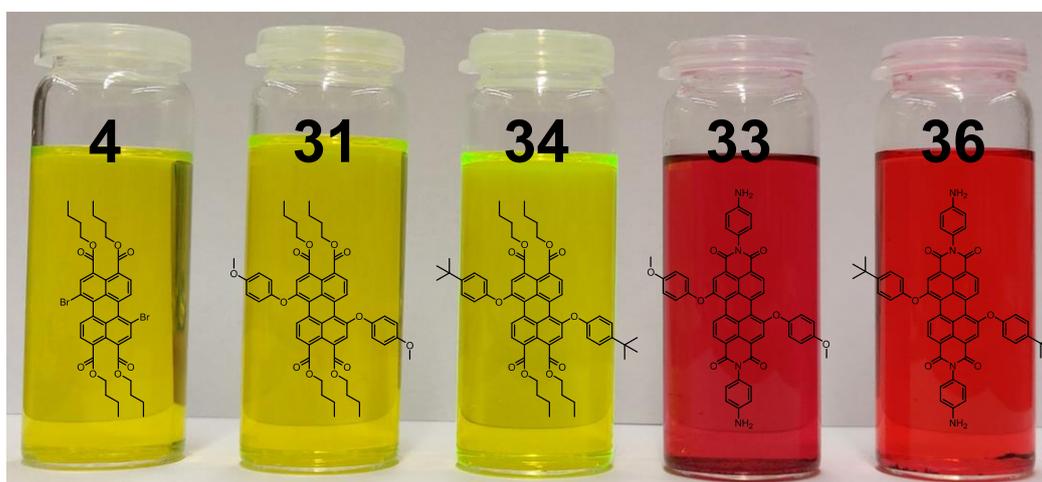


Abbildung 63: Lösungen der Substanzen aus den Synthesen zu **33** und **36** in Dichlormethan.

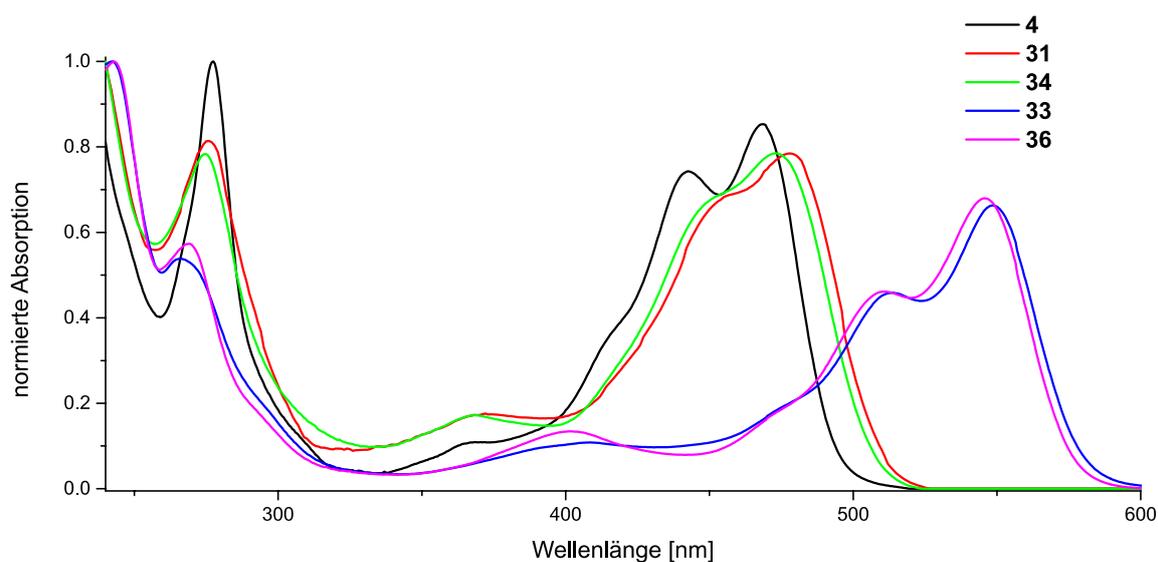


Abbildung 64: Vergleich der Absorptionsspektren der Substanzen aus den Synthesen zu **33** und **36** in Dichlormethan (10 μmol/L, 1 cm Küvette).

Als nächstes sollen die Moleküle der Reihe der schwefelsubstituierten Liganden untereinander verglichen werden. Ausgehend von **2** bzw. **26** sollen hierfür **38** bzw. **37** und die erhaltenen Nebenprodukte, **41** und **42** gegenübergestellt werden (Abbildung 66). Die aus **2** bzw. **26** durch die Substitution mit dem Thiol erhaltenen **38** bzw. **37** weisen verglichen mit ihrem Vorläufermolekül eine Rotverschiebung der Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich auf. Abermals liegt die Erklärung hierfür in der Verringerung des HOMO-LUMO-Abstands, welche ein Resultat der erhöhten Elektronendichte des aromatischen Systems des Chromophors ist. Entsprechend zeigen die rot-violett gefärbten Lösungen von **38** Absorptionsmaxima bei 280 nm, 320 nm, 430 nm und 570 nm, wobei **37** aufgrund der sehr großen strukturellen Ähnlichkeit ein identisches Absorptionsspektrum aufweist. Durch die ebenfalls isolierten Nebenprodukte wird der Effekt der einzelnen Substitutionen und der Position der Substituenten deutlich. Das einfach umgesetzte mit noch einem Bromsubstituenten versehene Zwischenprodukt **40** zeigt ein Spektrum mit einem weniger stark rotverschobenen Maximum im sichtbaren Bereich und weist Maxima bei 281 nm, 454 nm und 542 nm auf, was eine rot gefärbte Lösung ergibt. Das Spektrum reiht sich somit zwischen dem seines Vorläufermoleküls und des Produkts ein. Das außerdem isolierte 1,6-substituierte Nebenprodukt **39** weist ebenfalls Absorptionsbanden auf, die zwischen denen des 1,7-substituierten Produkts **38** und denen des einfach umgesetzten **40** sowie des Ausgangsmaterials **26** liegen. Die rot gefärbte Lösung von **39** reiht sich somit mit den Absorptionsmaxima bei 271 nm, 514 nm und 546 nm zwischen den beiden anderen isolierten Substitutionsprodukten in Bezug auf die Stärke der Rotverschiebung ein. Das anschließend erhaltene **41** zeigt ein zu der Reaktion zum Anhydrid **28** analoges Verhalten auf, aufgrund dessen eine leichte bathochrome Verschiebung im Vergleich zum Vorläufermolekül beobachtet wird. Auch hier werden die Imide zu Anhydriden umgesetzt, wodurch eine leichte Änderung des aromatischen Systems des Chromophors erfolgt. Dies äußert sich in den Absorptionsmaxima bei 282 nm, 431 nm und 576 nm, welche eine violette Lösung ergeben. Wird nun der erhaltene Protoligand **42** in die Betrachtung einbezogen, ist durch den erneuten Erhalt der Imide aus den Anhydriden wieder eine leicht hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums im sichtbaren Bereich erkennbar. Das in Lösung violett erscheinende **42** zeigt dadurch Absorptionsmaxima bei Wellenlängen von 278 nm, 431 nm und 572 nm.

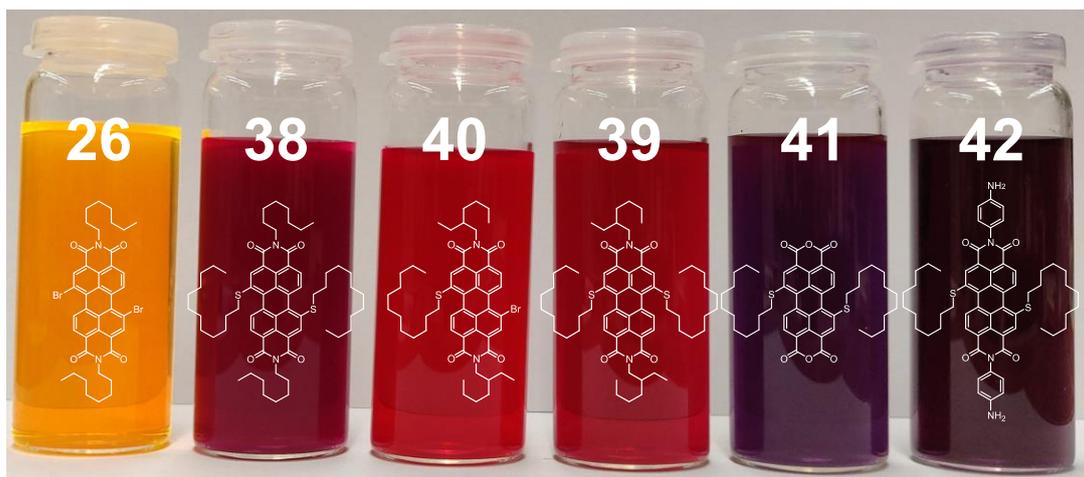


Abbildung 65: Lösungen der Substanzen aus der Synthese zu **42** in Dichlormethan.

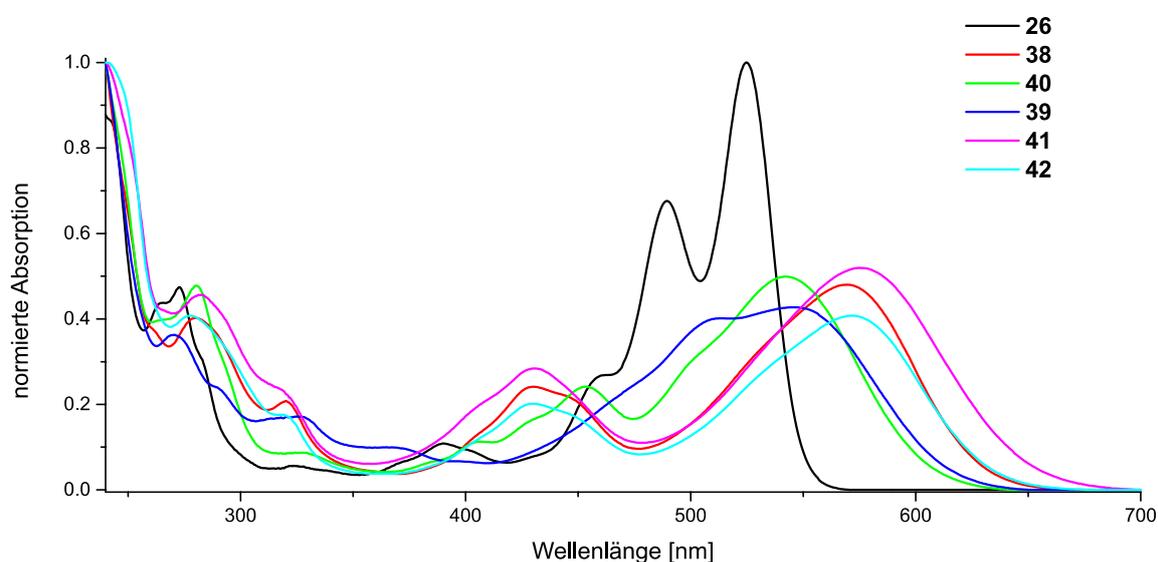


Abbildung 66: Vergleich der Absorptionsspektren der Substanzen aus der Synthese zu **42** in Dichlormethan (10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette).

Folgend sollen auch die Absorption der aus dem Syntheseweg zu **52** bzw. **54** erhaltenen Substanzen in Relation zueinander gesetzt werden. Dazu sollen die Absorptionsspektren von **43**, **44**, **45** bzw. **46**, **47** bzw. **48**, **51**, **52** und **54** gegenübergestellt und miteinander verglichen werden (Abbildung 68 und Abbildung 70). Die gelb-orange gefärbte Lösung von **43** zeigt zunächst Absorptionsmaxima bei Wellenlängen von 272 nm, 427 nm, 482 nm und 515 nm. Wird dieses Spektrum mit dem Produkt der Folgereaktion **46** und dem zur intermediären Aufreinigung erhaltenen Zwischenprodukt **44** verglichen, weist das Maximum im sichtbaren Bereich für **44** eine hypsochrome Verschiebung auf, während **46** eine minimale bathochrome Verschiebung zeigt. Die Gründe hierfür liegen in den bereits für andere Moleküle diskutierten Faktoren. Einerseits wird für **44** das aromatische System des Chromophors durch die Öffnung der Anhydride verkleinert, wodurch der HOMO-LUMO-Abstand vergrößert wird. Für **46** und **45** dagegen wird das

aromatische System des Chromophors nur durch die Änderung der Anhydride zu den Imiden beeinflusst, wodurch wieder nur ein geringer Effekt resultiert. Somit ergeben sich für das in Lösung gelb erscheinende **44** die Maxima der Absorption bei Wellenlängen von 289 nm und 457 nm, während diese für die orange gefärbten Lösungen von **46** und **45** bei Wellenlängen von 280 nm, 427 nm, 486 nm und 519 nm liegen. Der nächste Syntheseschritt der Substitution zu **48** und **47** hat dagegen wieder eine große Rotverschiebung des Maximums im sichtbaren Bereich zur Folge. Die zusätzliche elektronendonierende Wirkung durch die Phenolsubstituenten verursacht, dass die Intensität der Signale im UV-Bereich durch die hinzukommenden aromatischen Systeme zunimmt. Die magenta gefärbten Lösungen von **48** zeigten folglich Absorptionsmaxima bei Wellenlängen von 287 nm, 452 nm, 539 nm, und 577 nm. Das Umsetzen der Imide zu den Anhydriden bewirkt wieder eine sehr geringe bathochrome Verschiebung. Deshalb liegen die magenta gefärbten Lösungen der Substanz **51** gemessenen Absorptionen bei 292 nm, 455 nm, 542 nm und 583 nm.

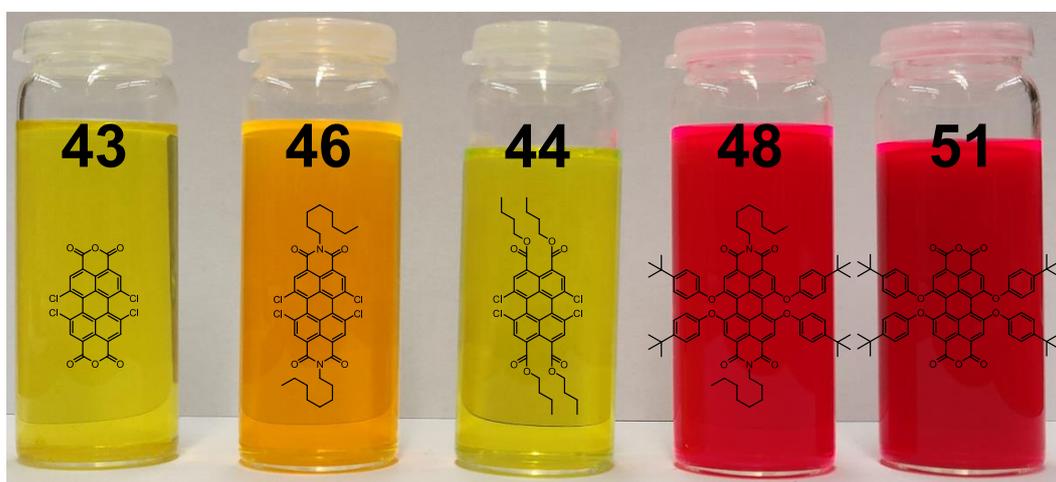


Abbildung 67: Lösungen der Substanzen aus der Synthese zu **51** in Dichlormethan.

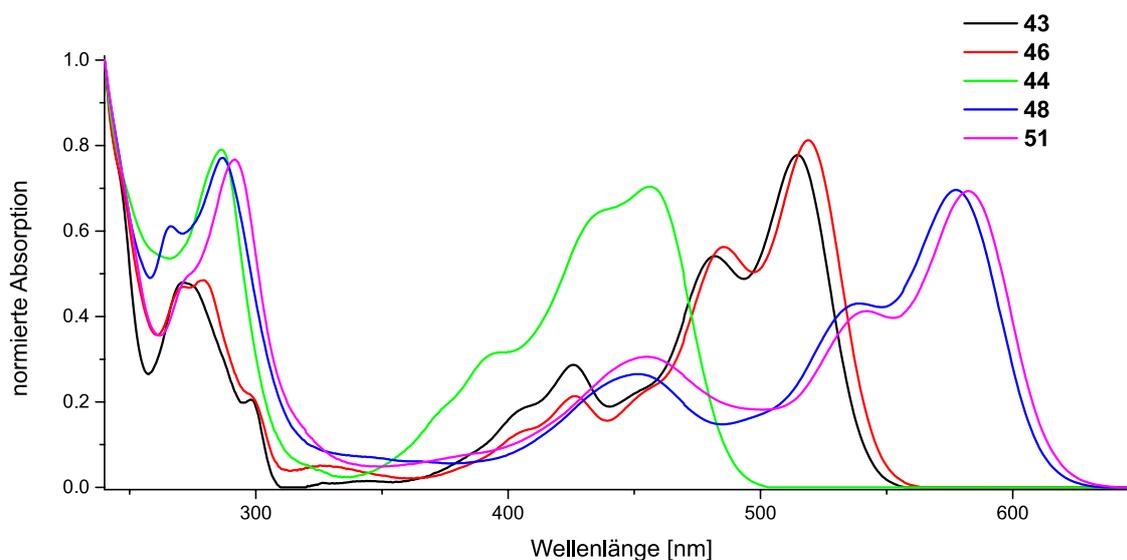


Abbildung 68: Vergleich der Absorptionsspektren der Substanzen aus der Synthese zu **51** in Dichlormethan (10 µmol/L, 1 cm Küvette).

Im letzten Schritt zu den Protoliganden **52** und **54** ist wieder der umgekehrte Effekt einer sehr leichten hypsochromen Verschiebung des Maximums im sichtbaren Bereich zu beobachten, da aus den Anhydriden wieder Imide erhalten werden. Im Fall von **52** ergibt sich eine geringe Verschiebung, wodurch die Maxima der Absorption nun bei 285 nm, 451 nm, 542 nm und 579 nm liegen, während diese Verschiebung für **54** mit Maxima bei 290 nm, 454 nm, 543 nm und 582 nm noch geringer ausfällt. Für **54** ist weiterhin die höhere Intensität im UV-Bereich durch die Absorption der weiteren aromatischen Ringe des kondensierten Benzidins sichtbar. Das ebenfalls erhaltene **53** als Nebenprodukt der Herstellung von **52** lässt diese Verschiebung noch weiter im Detail betrachten. Diese fällt hier minimal geringer aus und es zeigen sich Absorptionsmaxima bei 289 nm, 451 nm, 542 nm und 581 nm.



Abbildung 69: Lösungen der Substanzen aus den Synthesen zu **52** und **54** in Dichlormethan.

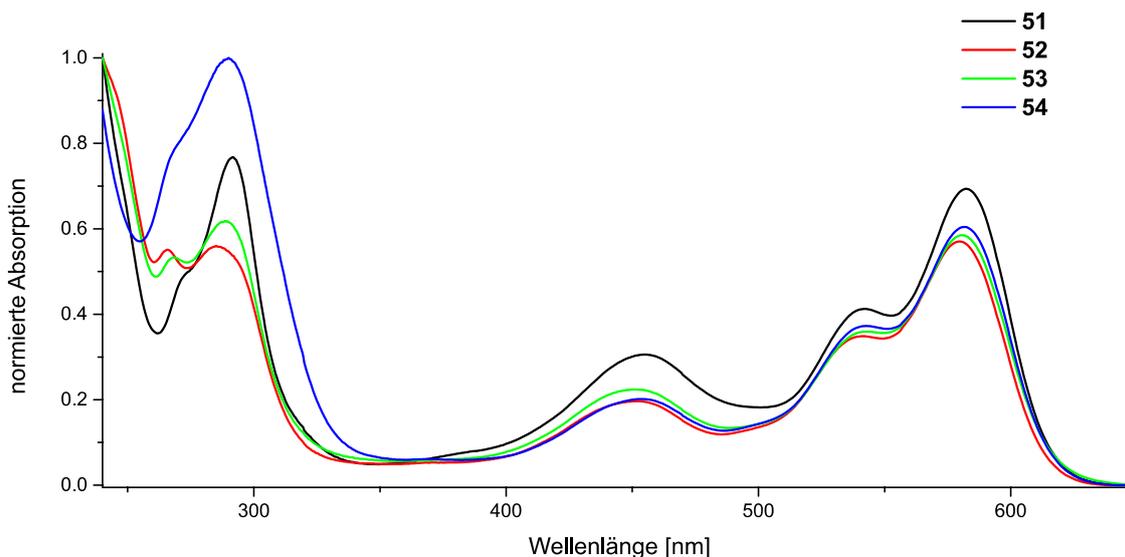


Abbildung 70: Vergleich der Absorptionsspektren der Substanzen aus den Synthesen zu **52** und **54** in Dichlormethan (10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette).

Abzweigend von der Synthese von **52** wurde auch die Synthese von **56** durchgeführt, die nun ebenfalls im Hinblick auf die Absorptionseigenschaften betrachtet werden soll. In dieser Synthese sollen Absorptionsspektren der Lösungen von **46** mit den weiteren aus der Reaktion zu **48** erhaltenen Stoffen sowie **55** und **56** verglichen werden (Abbildung 72). Das Absorptionsspektrum des bereits betrachteten **46** dient auch hier als Ausgangspunkt. Die Absorptionsspektren der in der Reaktion zu **48** isolierten Nebenprodukte **50** und **49** verdeutlichen erneut den Effekt der Substitution der Phenolreste. Durch die erhaltene Reihe an Substanzen kann dieser Einfluss schrittweise betrachtet werden. Erwartungsgemäß zeigt sich durch steigende Anzahl an Substituenten eine zunehmende Rotverschiebung. Der durch die erhöhte Elektronendichte schrittweise verringerte HOMO-LUMO-Abstand führt zu ansteigenden Wellenlängen der einzelnen Absorptionsmaxima der verschiedenen Substanzen. Damit ergeben sich Maxima bei 272 nm, 510 nm und 543 nm für die rot-orange gefärbte Lösung von **50** und 280 nm, 427 nm, 530 nm und 565 nm für **49**. Wird das Spektrum von **48** hinzugenommen, zeigt sich anschaulich der angesprochene Trend. Weiter in die Betrachtungen fließen der aus dem isolierten **49** erhaltene Protoligand **56** und die Zwischenstufe zu diesem, das Anhydrid **55** ein. Es zeigt sich das gleiche bereits mehrfach angesprochene Verhalten des Absorptionsmaximums im sichtbaren Bereich. Das Anhydrid erfährt eine leicht bathochrome Verschiebung. Der entsprechende Protoligand **56** zeigt dem gegenüber eine schwache hypsochrome Verschiebung. **55** zeigt Absorptionsmaxima bei 280 nm, 443 nm, 535 nm und 569 nm, während der Protoligand **56** Maxima bei 277 nm, 426 nm, 530 nm und 567 nm zeigt.

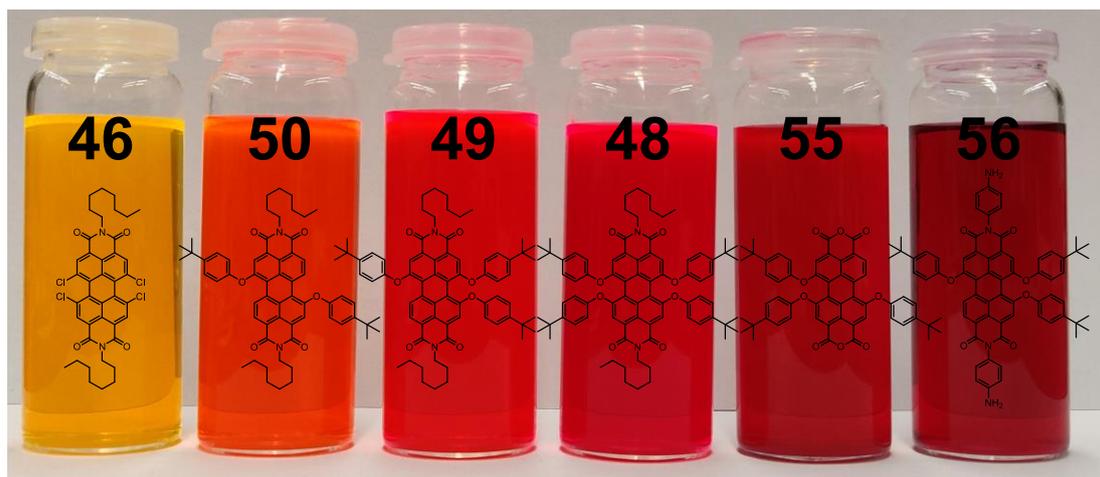


Abbildung 71: Lösungen der Substanzen aus der Synthese zu **56** in Dichlormethan.

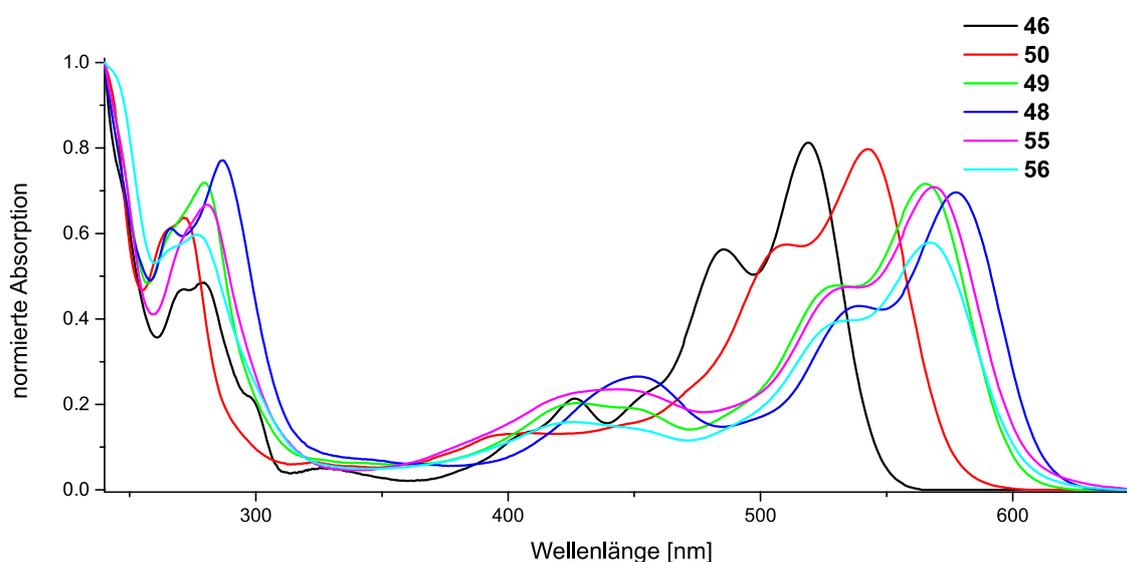


Abbildung 72: Vergleich der Absorptionsspektren der Substanzen aus der Synthese zu **56** in Dichlormethan (10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette).

Da die Synthesen der Bisimidliganden alle ähnlich ablaufen, ist bei allen der wiederkehrende Trend einer Rotverschiebung durch die Substitution gefolgt von einer weiteren leichten Rotverschiebung zum Anhydrid mit einer abschließenden schwachen Blauverschiebung zum letztendlichen Protoliganden zu beobachten. Die Stärke dieser Effekte variiert jedoch je nach Substituent und Substitutionsmuster. Werden nochmals die Absorptionsspektren aller Protoliganden **36**, **56**, **52**, **42** und **30** gegenübergestellt (Abbildung 74), so zeigt sich stark bathochromen Effekt des Stickstoffsubstituenten, während die schwefelsubstituierten Derivate einen stärkeren bathochromen Effekt aufweisen als die Derivate mit Sauerstoffsubstituenten.

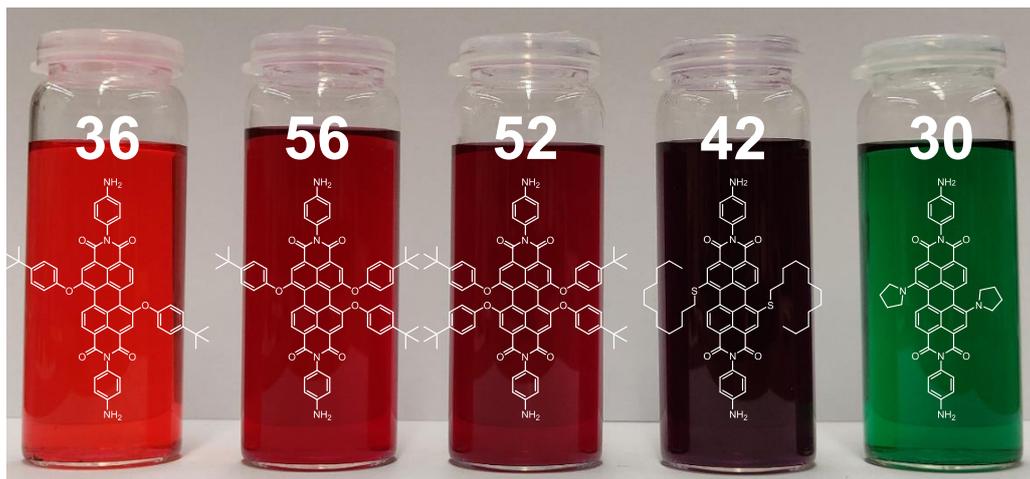


Abbildung 73: Lösungen der erhaltenen Protoliganden in Dichlormethan.

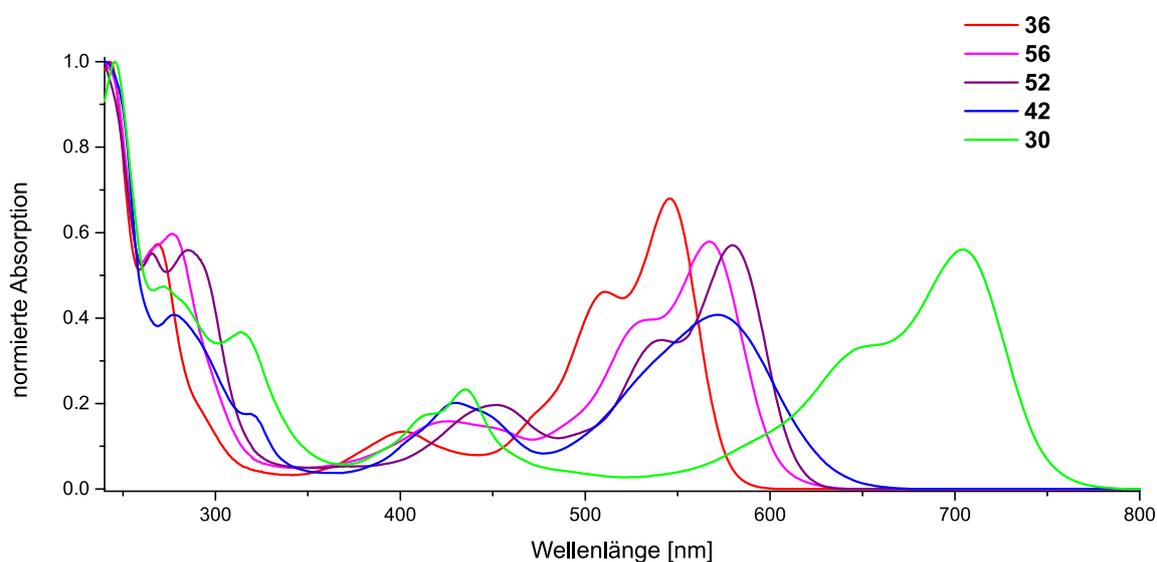


Abbildung 74: Vergleich der Absorptionsspektren der erhaltenen Protoliganden in Dichlormethan (10 µmol/L, 1 cm Küvette).

Die erhaltenen Komplexe sollten ebenfalls in Bezug auf ihre Absorptionsspektren miteinander verglichen werden. Hierbei ist zunächst anzumerken, dass alle aus Farbstoffmolekülen erhaltenen Komplexe keine signifikante beobachtbare Änderung ihrer Absorptionsspektren im Vergleich zu den eingesetzten Protoliganden aufweisen. Dies ist durch die bereits starke eigene Absorption der Protoliganden im sichtbaren Bereich zu erklären. Durch diese dominanten Absorptionsbanden sind die durch die Komplexierung für Eisen(II)-Komplexe zusätzlichen erwarteten Absorptionsbanden kaum erkennbar. Außerdem zeigt die Inkorporation der Protoliganden in den Komplex keine signifikante Änderung des Absorptionsverhaltens der Liganden selbst. Ebenso zeigen alle erhaltenen Zink(II)-Komplexe kein signifikant verändertes Absorptionsverhalten, wobei $[\text{Fe}_4(\mathbf{13}^{\text{Py}})_6]$ die Absorption der d-d-Übergänge des Eisens bei 568 nm zeigt. Die genannten Spektren werden daher nicht weiter diskutiert und befinden sich im Anhang (Kapitel 8).

Dadurch bezieht sich der folgende Vergleich nur auf die aus dem Protoliganden **14** erhaltenen Komplexe (Abbildung 76). Diese zeigen dafür vor allem im Vergleich miteinander interessantes Verhalten. Während $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{Py}})_6]$ die typischen Absorptionsbanden der d-d-Übergänge des Eisens bei 569 nm mit einer violetten Färbung der Lösung zeigt, ist ein deutlicher Unterschied der Spektren mit den aus verschiedenen Aldehyden erhaltenen Komplexen sichtbar. Dies ist das Resultat des zunehmend stärker populierte high-Spin-Zustands, in welchem die d-d-Übergänge des low-Spin-Eisens entfallen. Dieser Trend ist hierbei anschaulich anhand der zunehmenden Verschiebung der Absorptionsbanden mit einem zunehmenden paramagnetischen Charakter der Komplexe zu beobachten. Somit zeigt sich diese Absorptionsbande von $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{Thia}})_6]$ bei einer breiten Bande um 551 nm und lässt die Lösung rot-violett erscheinen, während die orange Lösung von $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{NMe}})_6]$ nur noch um ein Maximum bei 484 nm absorbiert und für die gelbliche Lösung von $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{Imi}})_6]$ kein klares Absorptionsmaximum mehr identifizierbar ist, wobei nur noch eine sehr schwache breite Bande um 440 nm erkennbar ist.



Abbildung 75: Lösungen der aus **14** erhaltenen Eisen(II)-Komplexe in Acetonitril.

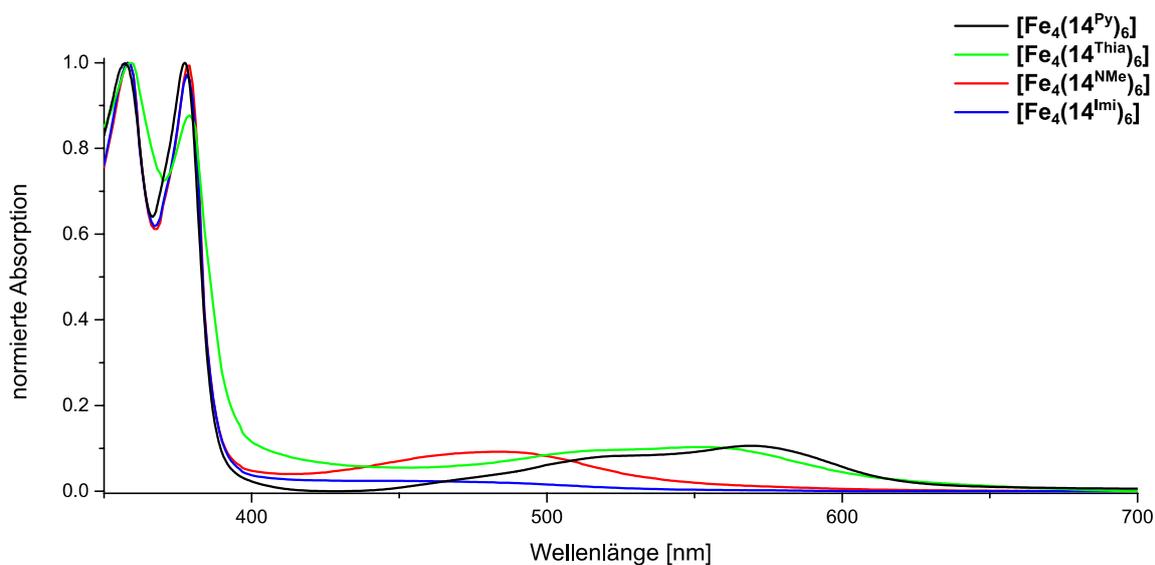


Abbildung 76: Vergleich der Absorptionsspektren der aus **14** erhaltenen Eisen(II)-Komplexe in Acetonitril (10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette).

3.5.2 Vergleich der Emission

Wird nun das Augenmerk auf das Fluoreszenzverhalten der erhaltenen Substanzen in Lösung gelegt, zeigen sich zunächst grob die gleichen Trends, welche auch für die Absorptionsspektren beobachtet werden konnten. Zusätzlich soll aber eine qualitative Betrachtung der Fluoreszenz der einzelnen Substanzen erfolgen und deren *Stokes*-Verschiebung betrachtet werden.

Auch hier soll die Betrachtung nach dem gleichen Schema erfolgen, nach dem auch die Absorptionsspektren betrachtet wurden. Deshalb wird wieder mit den Naphthalin-Derivaten begonnen. Bei diesen fluoreszierten **17** sowie **18** (Abbildung 78). Bei beiden Proben ist die gemessene Fluoreszenz relativ gering. **17** zeigt durch ein Emissionsmaximum bei einer Wellenlänge von 450 nm eine *Stokes*-Verschiebung von 77 nm. Für **18** hingegen ist nur eine *Stokes*-Verschiebung von 12 nm zum Maximum der Emission bei einer Wellenlänge von 478 nm zu sehen. Dementsprechend erfolgt die Emission von **18** unter wesentlich geringeren Energieverlust. In Abbildung 78 ist die *Stokes*-Verschiebung eines Emissionsspektrums, welche zur Übersichtlichkeit in weiten Spektren nicht dargestellt wird, exemplarisch anhand des Beispiels von **18** in Kombination mit dem zugehörigen Absorptionsspektrum von **18** visualisiert. Der Protoligand **19** hingegen zeigt keine Fluoreszenz mehr. Dies ist der Fall, da eine Fluoreszenzlöschung durch einen photoinduzierten Elektronentransfer des nun an das aromatische System des Chromophors direkt gebundenen Anilinsubstituenten erfolgen kann. Dieser Prozess mindert maßgeblich die Emission, sodass keine signifikanten Peaks detektiert werden können.



Abbildung 77: Fluoreszenz der Lösungen der Substanzen mit signifikanten Emissionsmaxima aus der Synthese zu **19** unter UV-Licht (365 nm) in Dichlormethan.

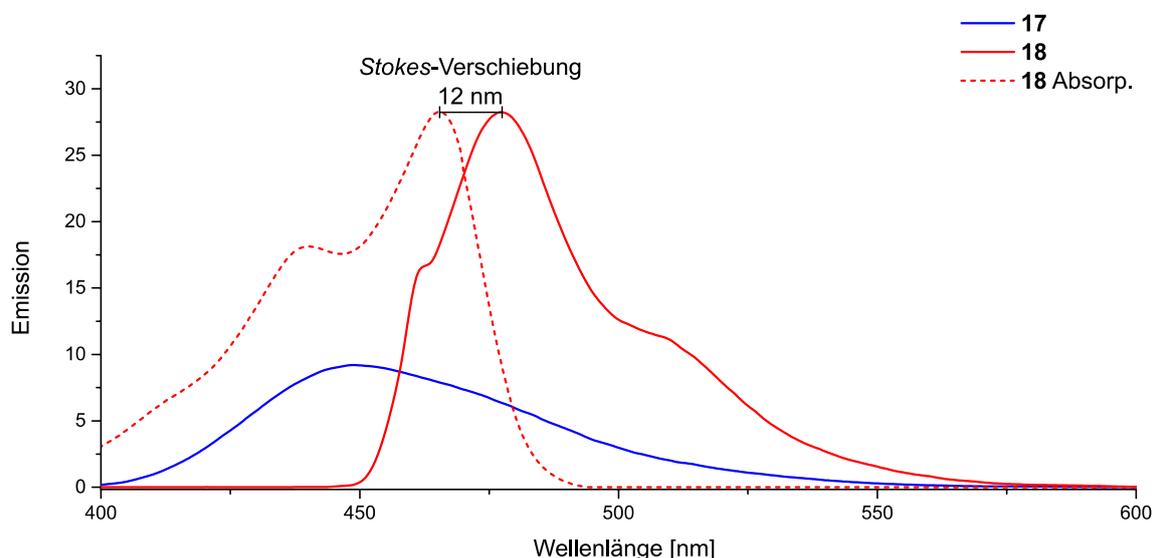


Abbildung 78: Vergleich der Emissionsspektren der Substanzen mit signifikanten Emissionsmaxima aus der Synthese zu **19** in Dichlormethan (1 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette). Mit gestricheltem Absorptionsspektrum von **18** zur Visualisierung der *Stokes-Verschiebung*.

Weiterhin sollen auch die Fluoreszenzspektren der *bay*-verbrückten Perylenprotoliganden und deren Vorläufer betrachtet werden. Während **3**, **4** und **12** noch deutliche Fluoreszenz in Lösung zeigen (Abbildung 80), sind für **11** nur noch schwache und für **7** noch schwächere Signale im Emissionsspektrum zu beobachten. Dies ist ebenfalls durch die an das aromatische System des Chromophors gebundenen Anilinsubstituenten zu erklären, welche eine Fluoreszenzlöschung durch einen photoinduzierten Elektronentransfer ermöglichen. **3** zeigt ein Emissionsmaximum bei einer Wellenlänge von 487 nm und damit eine *Stokes-Verschiebung* von 16 nm, während **4** eine *Stokes-Verschiebung* von 27 nm durch das Maximum der Emission bei einer Wellenlänge von 496 nm zeigt. Die *Stokes-Verschiebung* von **12** beträgt 57 nm, da das Emissionsmaximum hier bei 548 nm liegt. Außerdem ist deutlich zu sehen, dass die Fluoreszenz des unsubstituierten **3** im

Vergleich zu den ähnlich stark fluoreszierenden **4** und **12** viel intensiver ist. Auch hier sind die photoinduzierten Elektronentransfers der Substituenten für diese Verringerung verantwortlich.



Abbildung 79: Fluoreszenz der Lösungen der Substanzen mit signifikanten Emissionsmaxima aus der Synthese zu **12** unter UV-Licht (365 nm) in Dichlormethan.

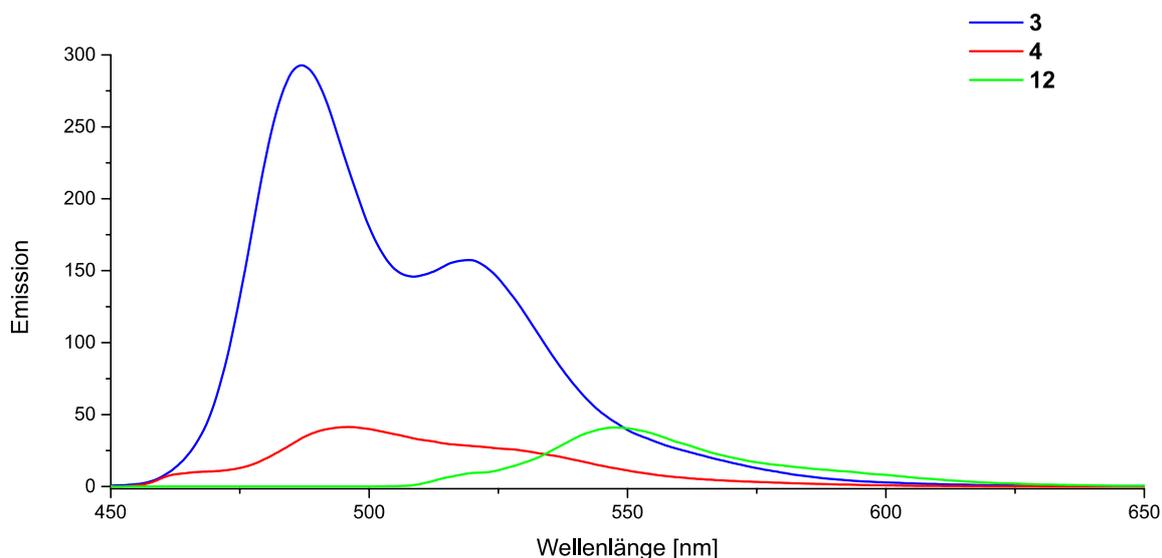


Abbildung 80: Vergleich der Emissionsspektren der Substanzen mit signifikanten Emissionsmaxima aus der Synthese zu **12** in Dichlormethan (1 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette).

In der Synthese des stickstoffsubstituierten Protoliganden **30** zeigen außer **26** keine der weiteren Substanzen in Lösung Fluoreszenz. Die Emissionsspektren von **24**, **25**, **27**, **28**, **29** und **30** zeigen keine signifikanten Signale. Der Grund hierfür liegt in der Fluoreszenzlöschung durch die an das Chromophor substituierten Amine. Diese ermöglichen einen photoinduzierten Elektronentransfer der das Fluoreszenzverhalten unterbindet. Da **26** auch im Kontext der Synthese von **42** eine Rolle spielt, soll die Diskussion der Emission dieser Substanz im Zusammenhang mit dieser Synthese in einem späteren Abschnitt erfolgen.

Für die Synthese von **33** und **36** zeigen die beiden Vorläufermoleküle **34** und **31** Fluoreszenz bei nahezu identischen Wellenlängen (Abbildung 82). Diese erfolgte bei Wellenlängen von 515 nm für **34** und 517 nm für **31**. Dies ergibt sehr ähnliche *Stokes*-Verschiebungen von 42 nm für **34** und 39 nm für **31**. Die Fluoreszenz von **34** ist jedoch merklich intensiver. Eine Erklärung hierfür liegt in dem stärkeren elektronendonierenden *para*-Methoxyphenolsubstituenten im Falle von **31**. Dadurch wird vermehrt ein photoinduzierter Elektronentransfer möglich, wodurch die Fluoreszenz gemindert wird. Die beiden Protoliganden zeigen keine signifikanten Emissionsmaxima mehr, da durch die zusätzlichen Anilinsubstituenten die Fluoreszenz auf analoge Weise nahezu gänzlich erlischt.

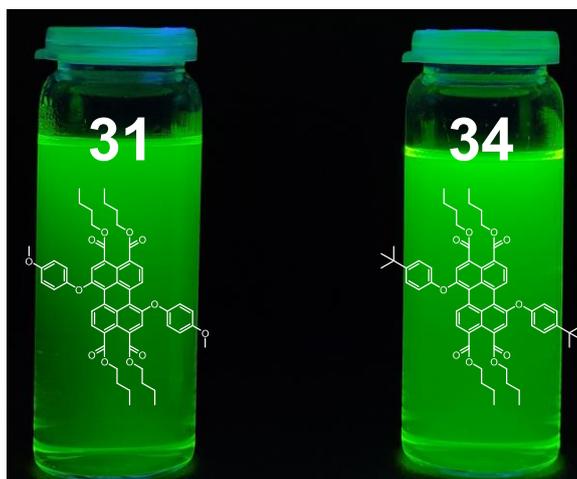


Abbildung 81: Fluoreszenz der Lösungen der Substanzen mit signifikanten Emissionsmaxima aus den Synthesen zu **33** und **36** unter UV-Licht (365 nm) in Dichlormethan.

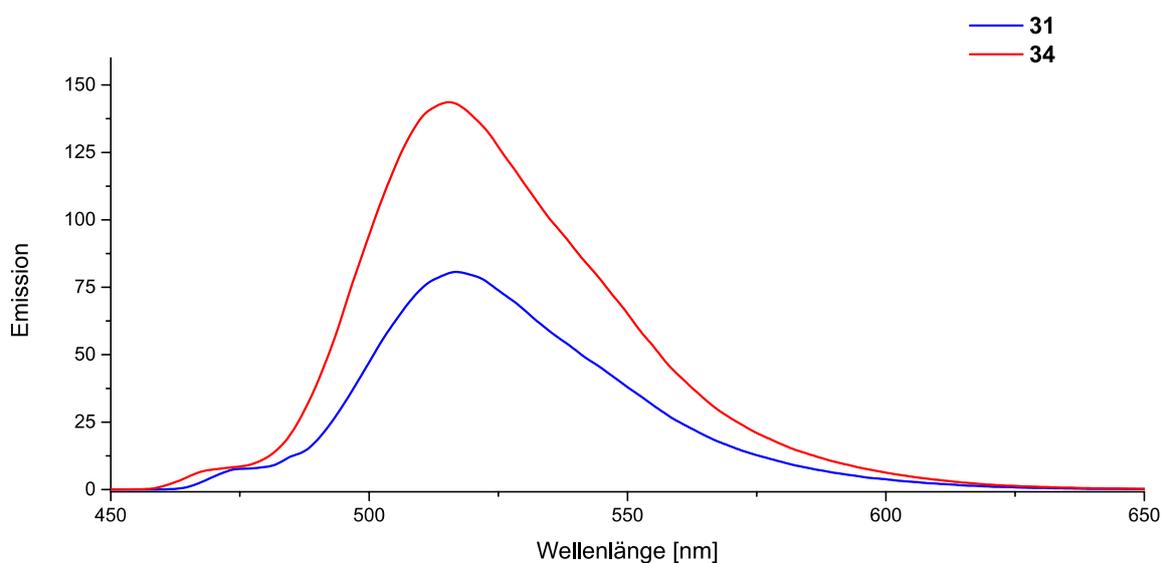


Abbildung 82: Vergleich der Emissionsspektren der Substanzen mit signifikanten Emissionsmaxima aus den Synthesen zu **33** und **36** in Dichlormethan (1 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette).

In die Betrachtung der in der Synthese von **42** erhaltenen Moleküle soll nun auch das dibromierte **26** einbezogen werden (Abbildung 84). Dieses fluoresziert mit einem Emissionsmaximum bei einer Wellenlänge von 543 nm und weist damit eine geringe *Stokes*-Verschiebung von 18 nm auf. Die durch die Substitutionsreaktion mit dem Thiol erhaltenen Produkte **38** und dessen 1,6-Isomer **39** zeigen wesentlich schwächere Fluoreszenz. Diese liegt 69 nm *Stokes*-verschoben für **38** bei 638 nm und für **39** bei 620 nm mit einer entsprechenden *Stokes*-Verschiebung von 74 nm. Das Zwischenprodukt **40** lieferte eine *Stokes*-Verschiebung von 86 nm mit einem ebenfalls sehr schwachen Emissionsmaximum bei 628 nm. Das in der Synthese folgende Anhydrid **41** zeigt abermals eine ähnlich hohe *Stokes*-Verschiebung von 70 nm mit einem Emissionsmaximum bei 646 nm. Hingegen sind für den Protoliganden **42** im Emissionsspektrum keine Signale zu sehen. Verglichen mit **26** ist die Fluoreszenz aller der weiteren in diesem Syntheseweg betrachteten Substanzen wesentlich weniger intensiv. Dies kann auch hier durch die hinzukommenden Schwefelsubstituenten über den Einfluss von photoinduzierten Elektronentransfers erklärt werden, die die Fluoreszenz der erhaltenen schwefelsubstituierten Derivate merklich verringern. Letztendlich ist durch den analogen Effekt der Anilinsubstituenten beim Protoliganden **42** die Fluoreszenz wieder vollständig erlöschen.

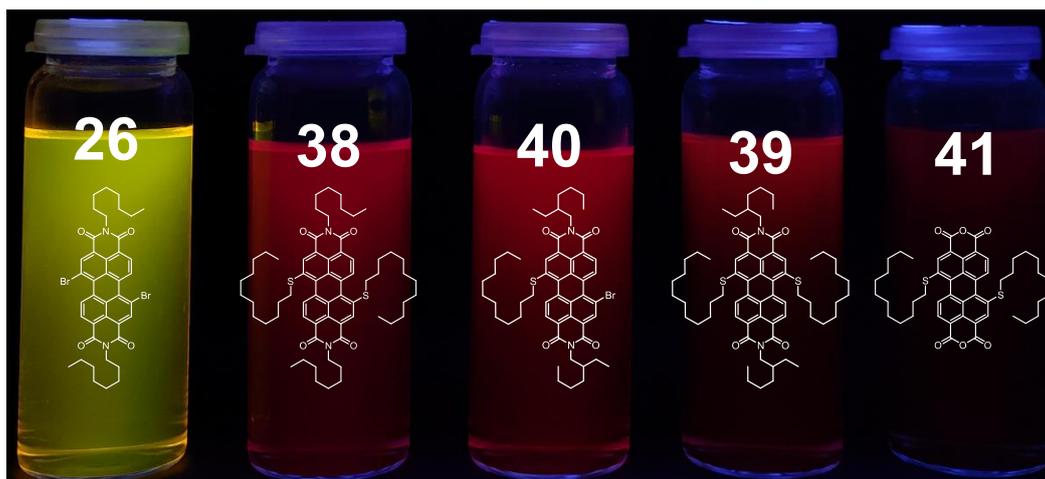


Abbildung 83: Fluoreszenz der Lösungen der Substanzen mit signifikanten Emissionsmaxima aus der Synthese zu **42** unter UV-Licht (365 nm) in Dichlormethan.

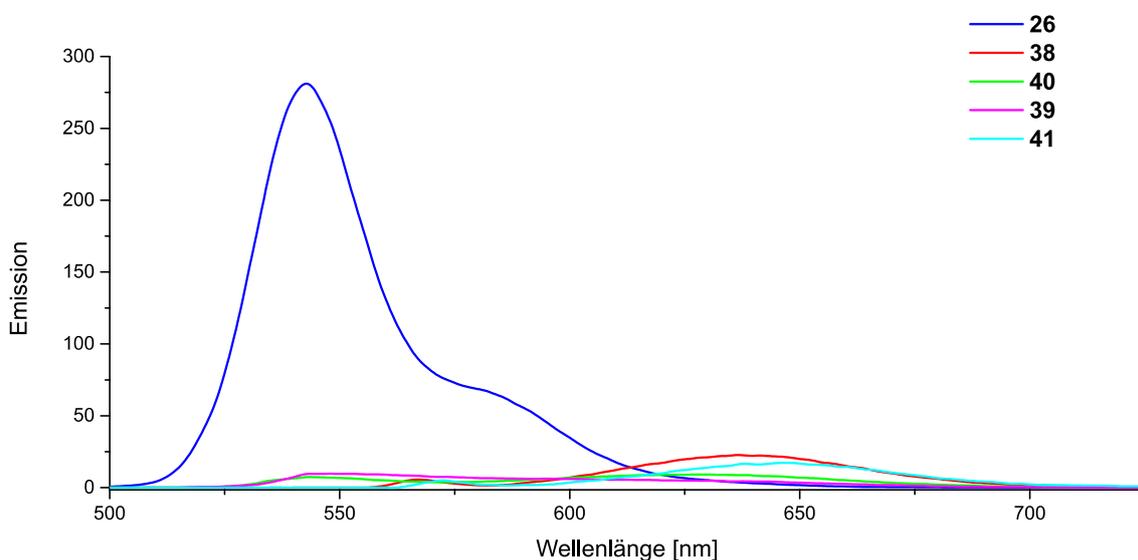


Abbildung 84: Vergleich der Emissionsspektren der Substanzen mit signifikanten Emissionsmaxima aus der Synthese zu **42** in Dichlormethan (1 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette).

Ein Vergleich der Fluoreszenzspektren von Lösungen der in der Synthese von **52** bzw. **54** erhaltenen Substanzen liefert folgendes Bild (Abbildung 86). Als Ausgangspunkt dient hier **43**, welches bei 540 nm fluoresziert und damit eine relativ geringe *Stokes*-Verschiebung von 25 nm aufweist. Das zum Erhalt dieser Substanz als Zwischenprodukt generierte **44** weist dagegen ein Maximum der Emission bei 497 nm auf, was eine *Stokes*-Verschiebung von 40 nm für diese Substanz bedeutet. Die in das Imid überführte Variante **46** fluoresziert bei 543 nm, wodurch sich eine nahezu identische *Stokes*-Verschiebung von 25 nm ergibt. Nach der darauf folgenden Substitution ergibt sich eine ähnliche *Stokes*-Verschiebung von 27 nm, da bei dem Produkt **48** das Maximum der Emission 604 nm liegt. Erst bei dem in der Synthese folgenden Anhydrid **51** zeichnet sich die erste große Änderung ab, da die beobachtete *Stokes*-Verschiebung nur noch 5 nm beträgt.

Die bei einer Wellenlänge von 588 nm emittierende Substanz fluoresziert demnach unter nur sehr geringem Energieverlust.

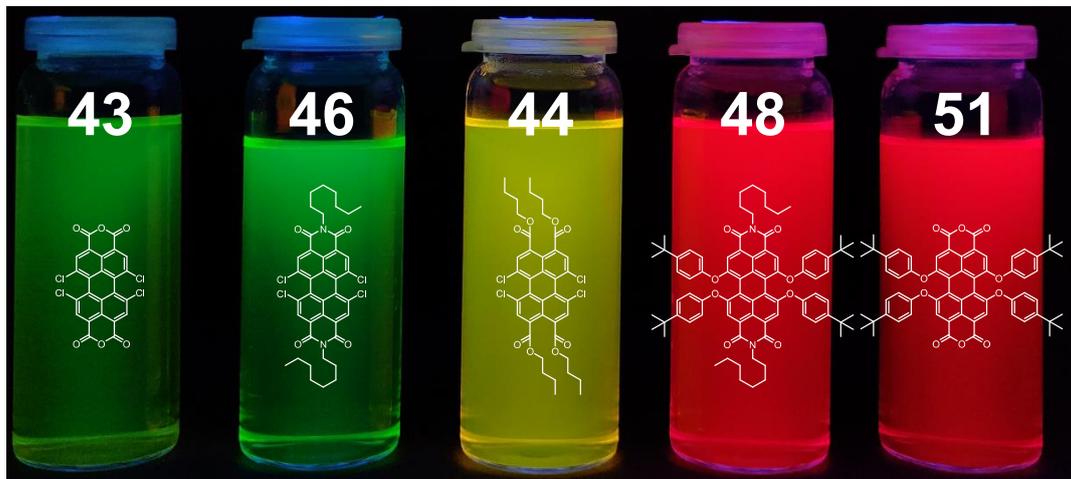


Abbildung 85: Fluoreszenz der Lösungen der Substanzen mit signifikanten Emissionsmaxima aus der Synthese zu **51** unter UV-Licht (365 nm) in Dichlormethan.

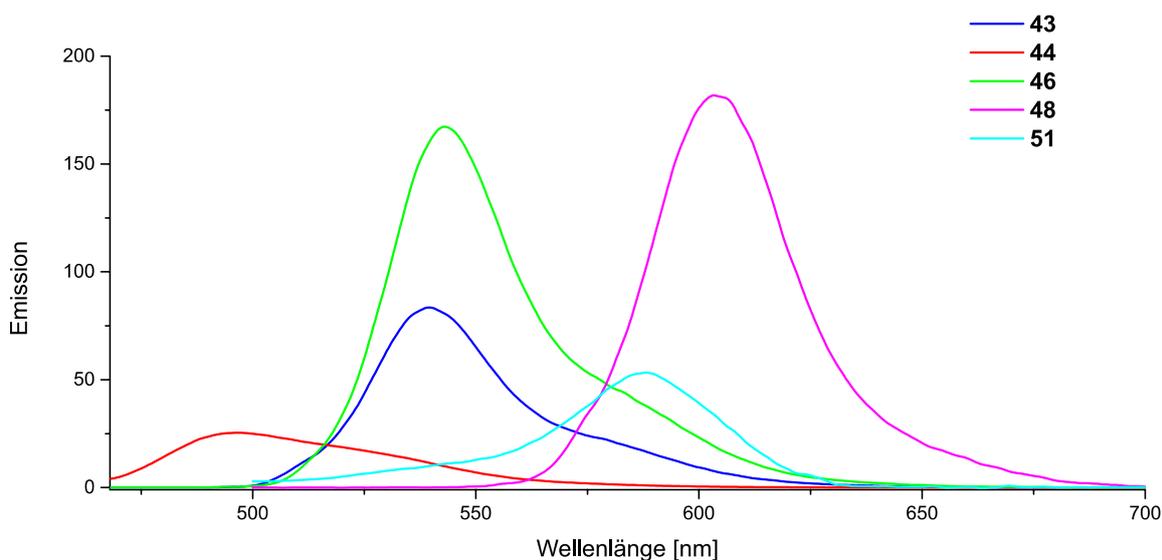


Abbildung 86: Vergleich der Emissionsspektren der Substanzen mit signifikanten Emissionsmaxima aus der Synthese zu **51** in Dichlormethan (1 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette).

Die letztendlich erhaltenen Protoliganden **52** und **54** zeigen dagegen nur sehr schwache Fluoreszenz, was auch hier wieder durch elektronenreichen Anilinsubstituenten verursacht wird, der einen photoinduzierten Elektronentransfer ermöglicht und somit die Fluoreszenz stark verringert (Abbildung 88). Die dennoch detektierten Maxima der Emission liegen für **52** bei 608 nm und für **54** bei 609 nm und somit bei ähnlichen Werten wie das Vorläufermolekül. Die *Stokes*-Verschiebungen ergeben dadurch 29 nm für **52** und 27 nm für **54**, was mit Ausnahme der Anhydride wieder in einen sehr ähnlichen Bereich der in dieser Synthese betrachteten Moleküle fällt. Das als Intermediat erhaltene **51** dagegen zeigt noch signifikant stärkere Fluoreszenz, wobei das

Emissionsmaximum auch hier wieder ähnlich bei 608 nm liegt und eine ähnliche *Stokes*-Verschiebung von 27 nm ergibt. Diese relativ höhere Fluoreszenz verdeutlicht den Beitrag der der Anilinsubstituten zur Löschung der Fluoreszenz, da in diesem Molekül nur einer dieser Substituenten direkt an das aromatische System des Chromophors gebunden ist.

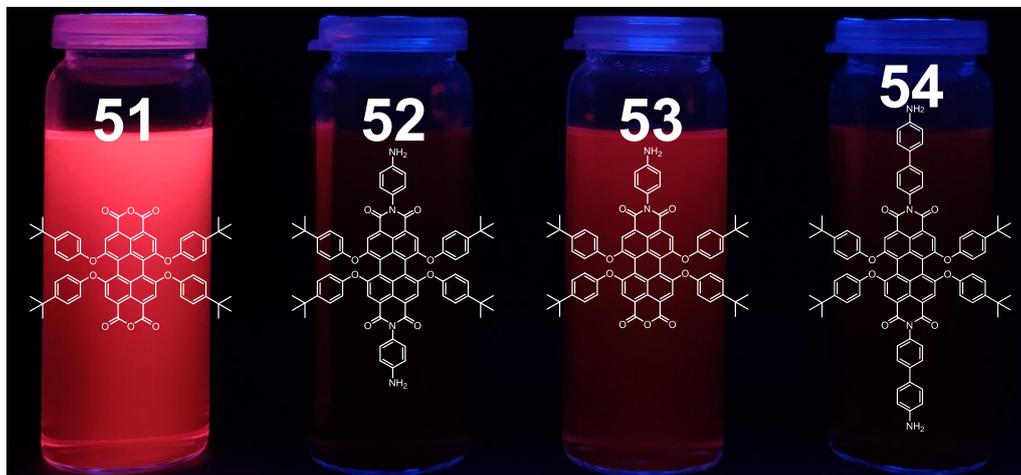


Abbildung 87: Fluoreszenz der Lösungen der Substanzen mit signifikanten Emissionsmaxima aus der Synthese zu **51** unter UV-Licht (365 nm) in Dichlormethan.

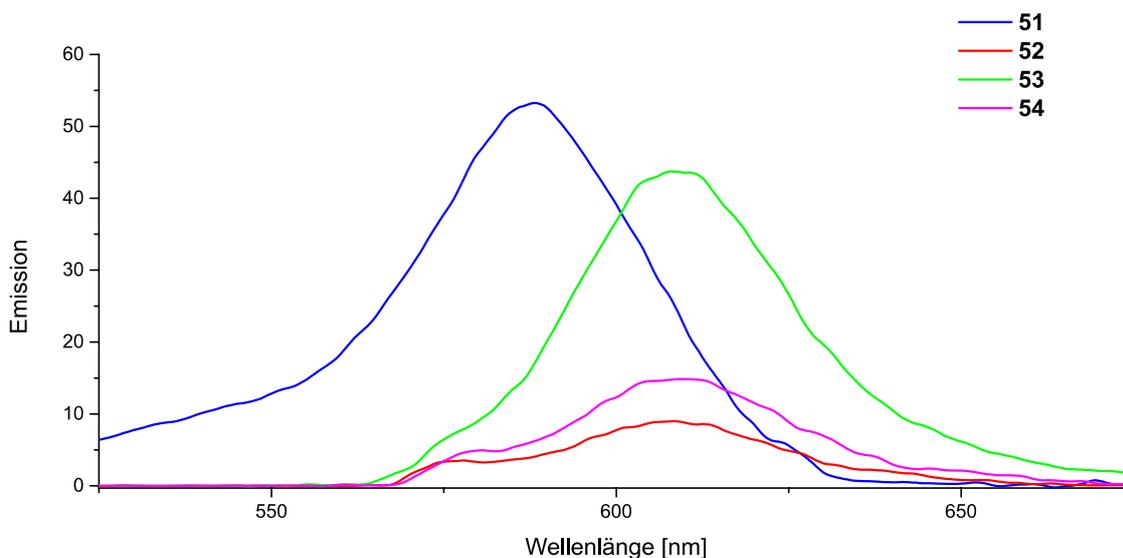


Abbildung 88: Vergleich der Emissionsspektren der Substanzen mit signifikanten Emissionsmaxima aus den Synthesen zu **52** und **54** in Dichlormethan (1 µmol/L, 1 cm Küvette).

In die Vergleiche des Fluoreszenzverhaltens in Lösung soll auch der abzweigende Synthesepfad zu **56** einbezogen werden. Hierfür werden zunächst die zusätzlich aus der Reaktion zu **48** isolierten Nebenprodukte **50** und **49** betrachtet (Abbildung 90). Beide zeigen intensive Fluoreszenz, die für **50** bei 572 nm auftritt und für **49** bei 594 nm. Damit ergibt sich für beide Substanzen eine *Stokes*-Verschiebung von 29 nm. Das in der Synthese zu **56** folgende Anhydrid **55** fluoresziert ebenfalls. Dies geschieht mit einem Maximum bei 597 nm und damit mit einer *Stokes*-Verschiebung von

28 nm. Für den Protoliganden **56** kann hingegen keine Fluoreszenz mehr beobachtet werden. Die Gründe hierfür liegen wie bisher auch in der Fluoreszenzlöschung der Anilinsubstituenten durch photoinduzierte Elektronentransfers.



Abbildung 89: Fluoreszenz der Lösungen der Substanzen mit signifikanten Emissionsmaxima aus der Synthese zu **56** unter UV-Licht (365 nm) in Dichlormethan.

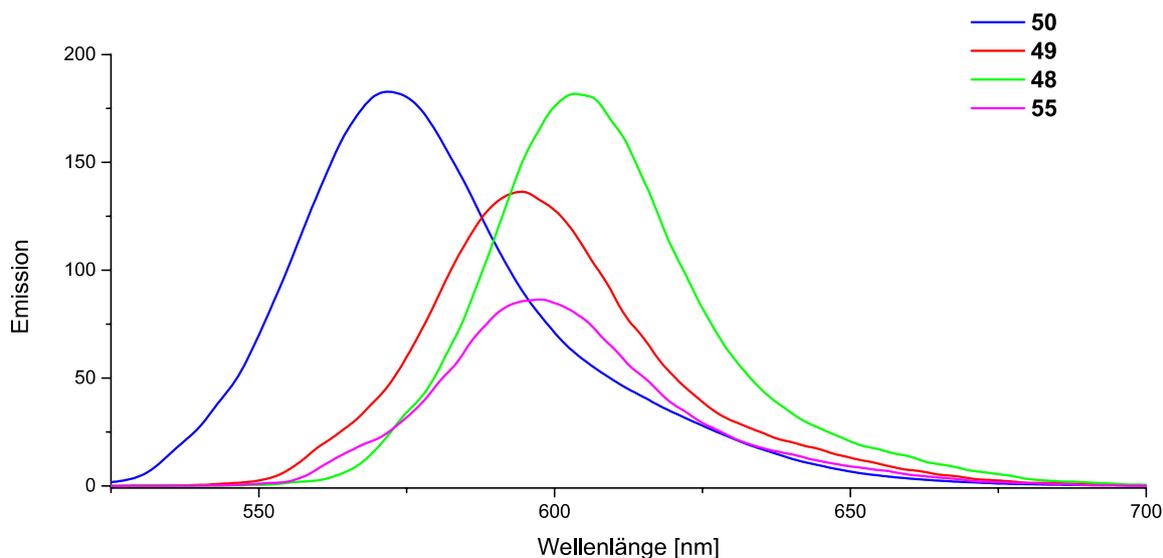


Abbildung 90: Vergleich der Emissionsspektren der Substanzen mit signifikanten Emissionsmaxima aus der Synthese zu **56** in Dichlormethan (1 µmol/L, 1 cm Küvette).

Der abschließende Vergleich der verschiedenen Synthesen zu unterschiedlich substituierten Liganden zeigt einerseits, dass die Protoliganden keine bis marginale Fluoreszenz aufweisen. Werden des Weiteren die Alkylbisimide der unterschiedlich substituierten Spezies betrachtet, zeigen alle mit den gewählten Stickstoffsubstituenten substituierten Moleküle keine signifikante Emission und auch die schwefelsubstituierten Moleküle fluoreszieren kaum.

4 Resümee und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Herstellung tetraederförmiger metallosupramolekularer Komplexe, deren Liganden chromophore Gruppen enthalten sollten. Für die Konzeption dieser Komplexe wurde im Wesentlichen der *Symmetry-Interaction*-Ansatz verfolgt, um einen generellen Bauplan für die gewünschten Komplexe zu entwickeln, der sich den *Subcomponent Self-Assembly*-Ansatz zu Nutze macht, welcher sich als sehr erfolgreich zum Aufbau verschiedener Arten von diskreten Komplexen erwiesen hat. Dieser Bauplan sieht vor, die anvisierten Komplexe eines geeigneten Übergangsmetallsalzes, Diamin und Aldehydkomponenten unter Bildung von Hetaryliminliganden herzustellen.

Dieser Idee folgend wurden verschiedene Diamine mit zentralen Chromophoreinheiten als sogenannte Protoliganden entworfen und allgemeine Strategien für die Herstellung entwickelt, die genutzt werden konnten, um insgesamt vierzehn verschiedene Diamine zu synthetisieren.

Darunter befanden sich auch zwei Perylenderivate, die über die *bay*-Position verbrückt sind (Abbildung 91 links und mittig), aus denen die erfolgreiche Herstellung von metallosupramolekularen Aggregaten nach dem *Subcomponent Self-Assembly*-Ansatz allerdings noch nicht gelang. Dem alternativen *Molecular-Library*-Ansatz folgend konnte aber ein analoger Bispyridinligand hergestellt werden (Abbildung 91 rechts), der vielversprechende Ansätze zur Herstellung rautenförmiger metallosupramolekularer Komplexe zeigte.



Abbildung 91: Synthetisch erhaltene *bay*-verbrückte Protoliganden **8** (links) und **11** (mittig) sowie der synthetisierte *bay*-verbrückte Ligand **12** (rechts) gelöst in Dichlormethan mit jeweiligen Strukturformeln.

Die weit überragende Anzahl der hergestellten Protoliganden sind jedoch bisimidverbrückte Liganden, die unterschiedliche Chromophoreinheiten, Phenylene, Naphthaline und Perylene enthalten.

So ließen sich Protoliganden auf Basis des Pyrromelitsäurebisimids herstellen, die durchaus interessantes Komplexierungsverhalten in Kombination mit verschiedenen Hetarylcarbaldehyden und Zink(II)- oder Eisen(II)salzen offenbarten (Abbildung 92).

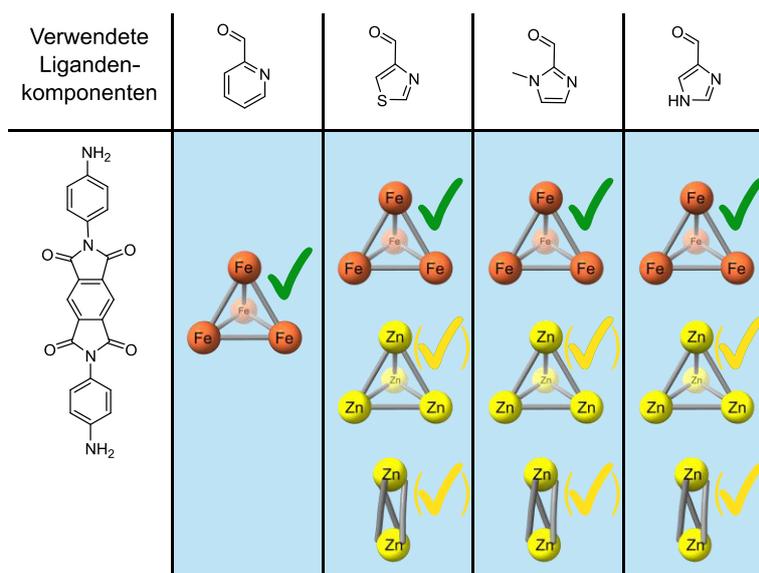


Abbildung 92: Übersicht zu den aus dem Protoliganden **13** (links) erhaltenen tetraederförmigen Komplexen und den mit Zink vermuteten M_2L_3 -Komplexen in Kombination mit verschiedenen Aldehyden (oben) und Eisen(II)-Ionen (orange) bzw. Zink(II)-Ionen (gelb).

Ähnliches gelang auch mit den entsprechenden Naphthalinbisimididen, wobei die damit erhaltenen Komplexe sich als sehr stabil erwiesen und daher sehr vielseitig charakterisiert werden konnten (Abbildung 93). So konnte unter anderem auch deren Spin-Crossover-Verhalten in Abhängigkeit von der Temperatur mittels NMR-Experimenten untersucht und nach dem *Ideal-Solution*-Modell und der *Evans*-Methode analysiert werden, um die thermodynamischen Parameter des Übergangs für die verschiedenen Komplexe abzuleiten (Abbildung 94).

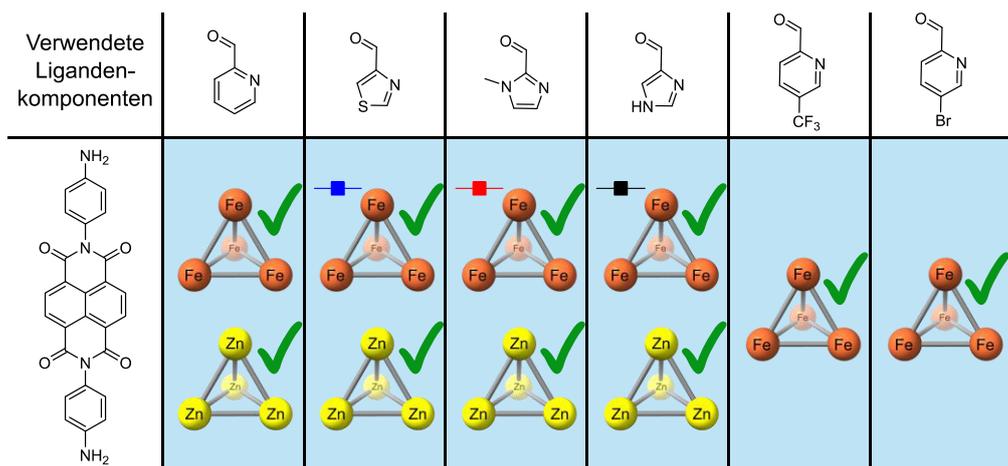


Abbildung 93: Übersicht zu den aus dem Protoliganden **14** (links) erhaltenen tetraederförmigen Komplexen in Kombination mit verschiedenen Aldehyden (oben) und Eisen(II)-Ionen (orange) bzw. Zink(II)-Ionen (gelb). Für Spin-Übergangsexperimente verwendete Komplexe wurden mit den in der folgenden Abbildung verwendeten Farben zu graphischen Darstellung dieser markiert.

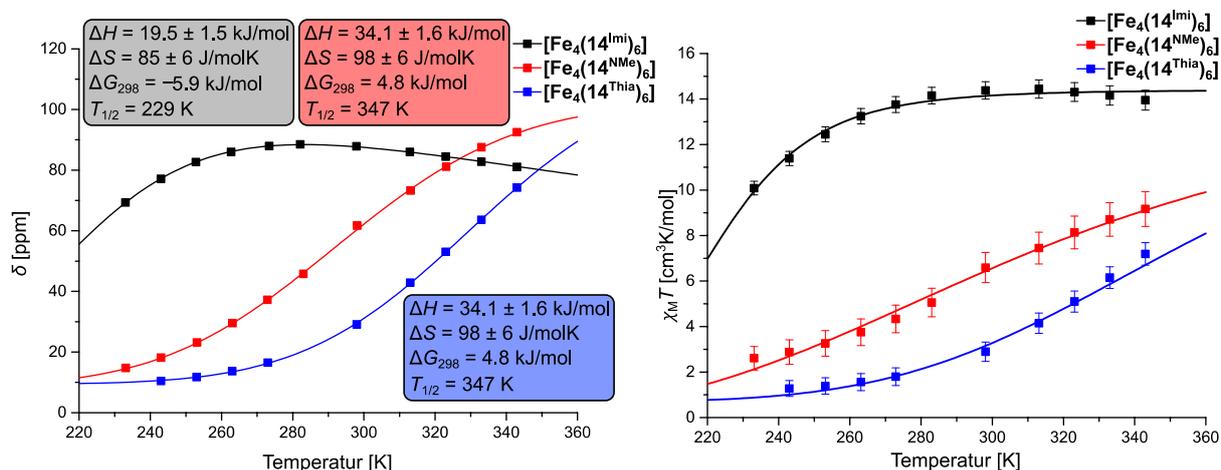


Abbildung 94: Links: Gemessene chemische Verschiebungen von ausgewählten Protonen von [Fe₄(14^{lmi})₆] (schwarz), [Fe₄(14^{NMe})₆] (rot) und [Fe₄(14^{Thia})₆] (blau) aufgetragen gegen die Temperatur mit Regressionskurven nach dem *Ideal-Solution-Modell* und den daraus erhaltenen thermodynamischen Parametern mit aus der Regression erhaltenen Fehlerbereichen.

Rechts: Aus den *Evans-Experimenten* erhaltene molare magnetische Suszeptibilitäten mit berechneten Fehlerbereichen aufgetragen gegen die Temperatur mit Regressionsgeraden durch das *Ideal-Solution-Modell* für [Fe₄(14^{lmi})₆] (schwarz), [Fe₄(14^{NMe})₆] (rot) und [Fe₄(14^{Thia})₆] (blau).

Diesem Konzept konnte dann auch noch auf substituierte Analoga übertragen werden, die ebenfalls mit Eisen(II)-Ionen zu entsprechenden Komplexen umgesetzt wurden könnten (Abbildung 95).

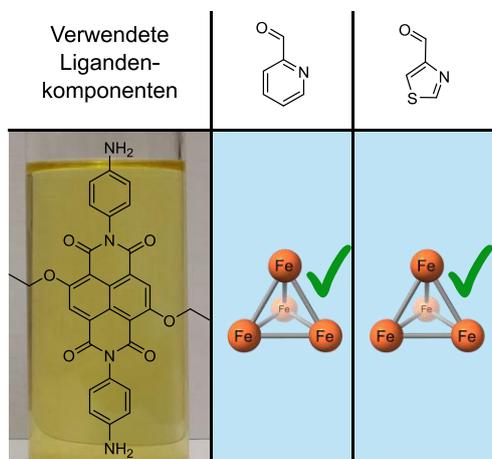


Abbildung 95: Übersicht zu den aus dem Protoliganden **19** (links) erhaltenen tetraederförmigen Komplexen in Kombination mit verschiedenen Aldehyden (oben) und Eisen(II)-Ionen (orange).

Protoliganden auf Basis von Perylenbisimiden konnten ebenfalls erfolgreich hergestellt werden (Abbildung 96). Hier stellte sich allerdings heraus, dass eine Substitution in *bay*-Position essentiell für den Erfolg der Komplexierungsexperimente ist, da ansonsten die Löslichkeit dieser Verbindungen zu schlecht ist.

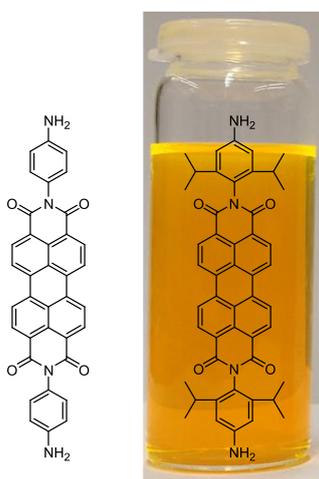


Abbildung 96: Synthetisch erhaltene Protoliganden ohne Rückgratsubstituenten **21** (links) und **23** (rechts) gelöst in Dichlormethan mit jeweiligen Strukturformeln.

Auch mit Substituenten in *bay*-Position verlief nicht jedes Komplexierungsexperiment erfolgreich. So konnte ein mit Pyrrolidiningruppen dekoriertes Protoliganden zwar hergestellt werden, die Komplexierungsexperimente verliefen jedoch nicht eindeutig (Abbildung 97 links).

Mehr Erfolg wurde mit zwei, drei oder vier Aryloxy- oder zwei Alkylthiolatsubstituenten erzielt (Abbildung 97, Abbildung 98 und Abbildung 99), wobei sich hier eine interessante Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel zeigte, da das mit den anderen Bisimiden erfolgreich verwendete Acetonitril bei den Perylenderivaten weniger gut geeignet war als Nitromethan.

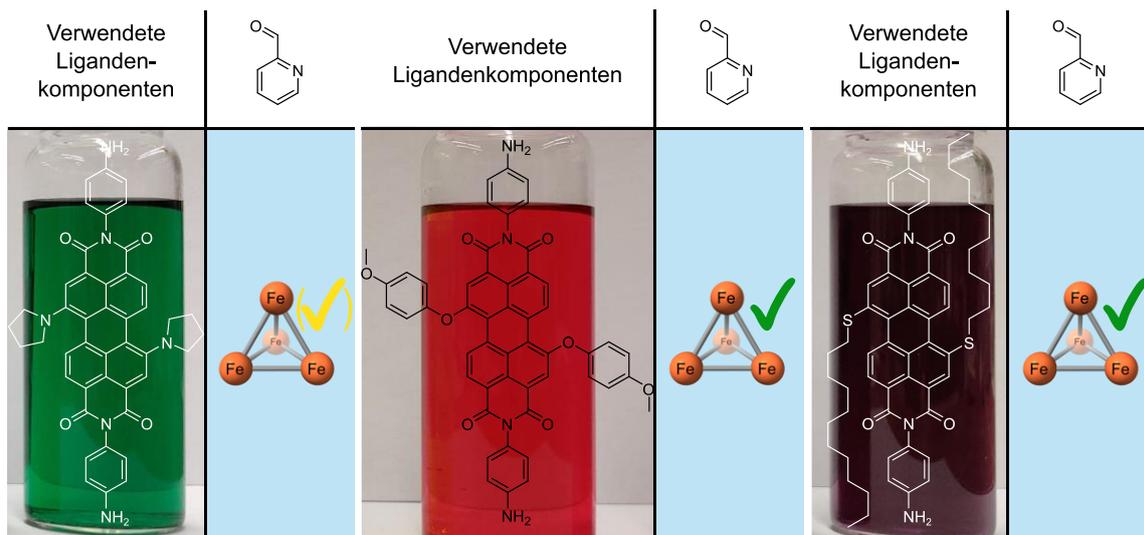


Abbildung 97: Übersicht zu den aus den Protoliganden **30** (linke Tabelle), **33** (mittlere Tabelle) und **42** (rechte Tabelle) erhaltenen tetraederförmigen Komplexen in Kombination mit 2-Formylpyridin (oben) und Eisen(II)-Ionen (orange).

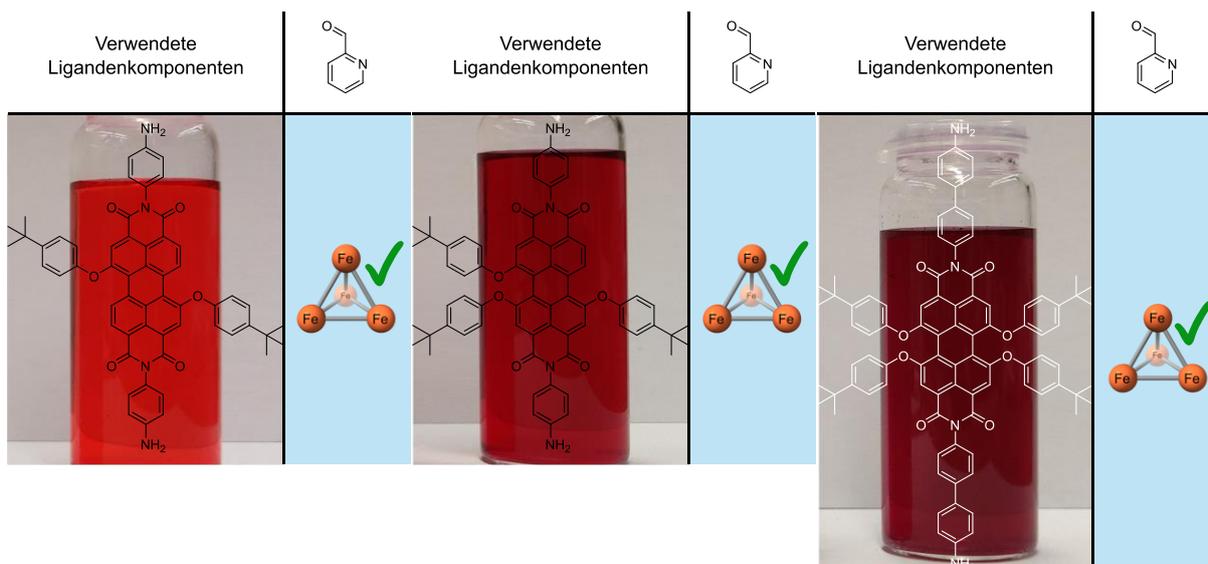


Abbildung 98: Übersicht zu den aus den Protoliganden **36** (linke Tabelle), **56** (mittlere Tabelle) und **54** (rechte Tabelle) erhaltenen tetraederförmigen Komplexen in Kombination mit 2-Formylpyridin (oben) und Eisen(II)-Ionen (orange).

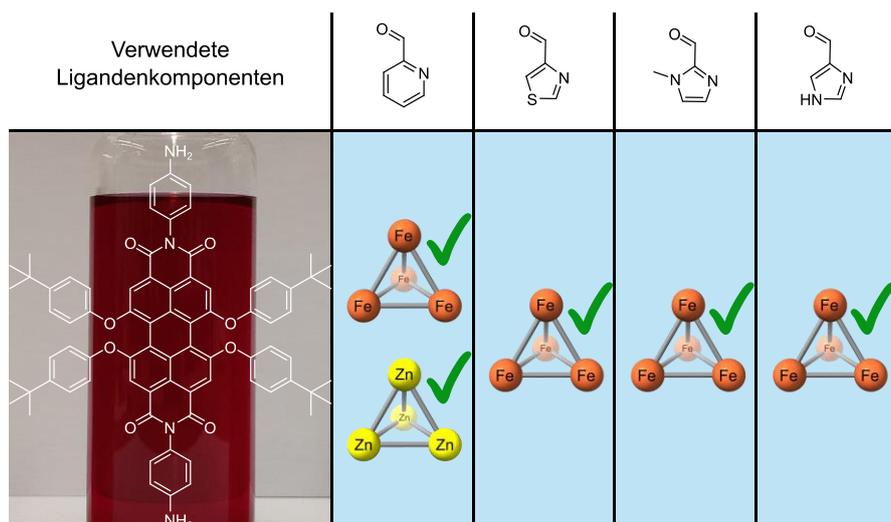


Abbildung 99: Übersicht zu den aus dem Protoliganden **52** (links) erhaltenen tetraederförmigen Komplexen in Kombination mit verschiedenen Aldehyden (oben) und Eisen(II)-Ionen (orange) bzw. Zink(II)-Ionen (gelb).

Damit konnte eine breite Palette an Protoliganden und deren Komplexe erfolgreich hergestellt und charakterisiert werden, die nicht nur eine bunte Farbsammlung bietet, sondern von vergleichsweise kleinen bis zu riesigen ca. 5 nm großen vierkernigen Eisen(II)- und Zink(II)-Komplexen reicht, von denen einige sogar schaltbares magnetisches Verhalten zeigen.

Damit sind die Grundlagen für spannende weitere Studien gelegt, für welche diese Arbeit auch schon einige Ansätze bietet. Dazu zählen beispielsweise:

Weitere substituierte Perylenbisimide hin zu größeren Systemen mit begonnen Synthesen aus dieser Arbeit:

Die Reihe der bereits gezeigten rückgratsubstituierten Liganden lässt sich allein für die demonstrierten mit verschiedenen Heteroatomen substituierten Liganden beliebig erweitern, wodurch eine Vielzahl an potentiell zugänglichen Komplexen aussteht, welche weitere interessante Eigenschaften zeigen könnten. Somit sollten auch stickstoffsubstituierte Liganden mit entsprechend größeren Alkylresten die Möglichkeit zur erfolgreichen Implementierung in die gewünschten tetraederförmigen Komplexe bieten können, wie die bereits mit dem verwendeten Liganden erhaltenen Hinweise suggerieren.

Eine weitere bisher in dieser Arbeit noch nicht angeschnittene Klasse an Rückgratsubstitutionen bietet die Möglichkeit, anstelle von Heteroatomen weitere kohlenstoffbasierte Substituenten anzubringen. Erste Schritte für den Erhalt solcher Liganden wurden bereits durchgeführt und erfolgreich erste Zwischenstufen auf dem Weg zu weiteren neuen Liganden in Form des im experimentellen Teil beschriebenen **57** synthetisiert und charakterisiert. Dies wurde durch Kreuzkupplungsreaktionen von Alkylsubstituenten mit weiteren Alkylresten an die *bay*-Positionen des Perylenrückgrats vollbracht.

Die hierbei erhaltenen Substanzen bieten außerdem die Möglichkeit das aromatische System des Rückgrats durch Ringschlussreaktionen noch weiter zu erweitern und von Perylenliganden zu Coronenliganden zu gelangen^[152-154], die wiederum andere optische und weitere spannende Eigenschaften zeigen sollten.^[155] Auch eine weitere Erweiterung des aromatischen Systems zu Terylenen bietet die Aussicht auf noch größere Komplexe der hier untersuchten Form.^[156,157] Weiterhin könnten *ortho*-substituierte Perylenliganden über rutheniumkatalysierte Methoden synthetisiert werden, welche erhöhtes Fluoreszenzverhalten aufweisen sollten.^[158]

Weitere substituierte Naphthalinbisimide mit innerhalb dieser Arbeit erhaltenen Ausgangssubstanzen:

Auch in der Reihe von Naphthalinliganden besteht noch großes Potential zur weiteren Forschung. Beispielsweise mit vierfach substituierten Naphthalinliganden, deren Absorptionsverhalten noch weiter in den Bereich visuell sichtbaren Lichts verschoben werden würde. Auch hierfür wurden durch den Erhalt von vierfach bromierten Naphthalinrückgraten bereits erste Schritte im Rahmen dieser Arbeit unternommen, welche sich noch weiter ausführen lassen.^[159,160]

Ausweitung der Kombinationsbibliothek der Liganden aus dieser Arbeit:

Darüber hinaus bietet sich natürlich noch die Ausweitung der Untersuchung der verschiedenen Liganden zur Kombination mit weiteren Metallen wie beispielsweise Cadmium(II) oder Cobalt(II) sowie die Kombination mit weiteren Aldehyden, wie für den Protoliganden **14** in dieser Arbeit angegangen. Diese Kombinationsbibliothek lässt sich somit noch beliebig für die einzelnen Liganden und darüber hinaus für Reihen von Liganden erweitern. Auch der Erhalt von Kristallstrukturen der verschiedenen Komplexe wäre wünschenswert, wozu Einkristalle ausreichender Qualität zur Röntgenkristallstrukturanalyse benötigt werden, was bisher im Rahmen dieser Arbeit vergeblich versucht wurde.

Thematische Ausweitung mit aus dieser Arbeit erhaltenen Substanzen als Ausgangsstoffe für neue Komplexe:

Einige innerhalb dieser Arbeit erhaltene Substanzen bieten weiterführend das Potential zur thematischen Ausweitung, wie beispielsweise das Potential zur Wirt-Gast Chemie der erhaltenen Komplexe zeigt, was auch in der Literatur mit ähnlichen Komplexen durch spannende Ergebnisse sichtbar ist.^[161] Auch die unfreiwillig innerhalb dieser Arbeit angeschnittenen Untersuchungen zu Mischkomplexen von verschiedenen Liganden und deren Sortierungsverhalten bieten ein weiteres potentiell erkenntnisreiches Untersuchungsgebiet. Ebenfalls bieten die im Verlauf dieser Arbeit erhaltenen Brom-komplexe die zu diesen bereits angeschnittene Perspektive zur post-Modifikation von Komplexen, welche durch an den fertig gebildeten Komplexen durchführbare Reaktionen realisiert werden könnte. Eine einfachere und etabliertere Variante für eine solche post-Modifikation der erhaltenen Komplexe bietet sich außerdem durch den Austausch der Aldehydkomponenten, wie bereits in unserer Arbeitsgruppe demonstriert wurde.^[48]

Weiterhin bieten die durch die Synthesen dieser Arbeit erhaltenen asymmetrischen Bausteine (**29** und **53**) die Möglichkeit zur unterschiedlichen Funktionalisierung der beiden Seiten des Liganden, was die Möglichkeit zu heterometallischen Komplexen mit zwei verschiedenen Bindungsmotiven eröffnet. Aus diesen bereits erhaltenen Bausteinen könnten ähnliche Bausteine zu denen, die bereits in unserer Arbeitsgruppe in anderen Komplexen Anwendung finden, erhalten werden, um ebenfalls zu solchen Konstrukten zu gelangen.^[162] Heterometallische Komplexe anderer Art wären außerdem durch tetra-schwefelsubstituierte Rückgrate möglich, um weitere Silber- oder Palladium-Ionen zu koordinieren.^[163]

Abschließend zeigt sich wie lebendig und voller neuer Erkenntnisse die Forschung an den ausgewählten Systemen ist und noch erweitert werden kann, womit sich schier unendliche Möglichkeiten ergeben.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Angaben und Arbeitstechniken

Chemikalien

Die in dieser Arbeit verwendeten kommerziell bezogenen Chemikalien wurden von folgenden Anbietern erhalten und soweit nicht anders vermerkt ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt:

ABCR, Acros, Alfa Aesar, Chempur, Fluka, Fluorochem, Merck, Sigma-Aldrich oder *TCI*.

Arbeiten unter Schutzgas

Reaktionen unter Argongasatmosphäre wurden in unter Vakuum ausgeheizten und mit trockenem Argon befüllten Apparaturen durchgeführt.

Entgaste Lösungsmittel wurden durch das Durchblubbern von Argongas durch eine Kanüle erhalten.

Das Entgasen von Mischungen erfolgte über das Anlegen eines Vakuums, im Fall von Lösungen bis zum Sieden, gefolgt von der Zufuhr von Argongas.

Lösungsmittel

Verwendete Lösungsmittel wurden kommerziell bezogen. Für die Säulenchromatographie und Extraktionen wurden frisch destillierte technische Lösungsmittel verwendet. Trockene Lösungsmittel wurden frisch aus Lösungsmittelreinigungsanlagen *MP-SPS 800* der Firma *MBraun* entnommen oder nach bekannten Methoden getrocknet und über ausgeheiztem Molsieb (3 Å) gelagert oder kommerziell erworben.

Chromatographie

Die säulenchromatographische Reinigung der Rohprodukte erfolgte an Kieselgel 60 (40-60 µm Korngröße).

Reaktionsverläufe und der Verlauf der säulenchromatographischen Trennungen wurden mittels Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel 60 F₂₅₄ DC-Aluminiumfolien der Firma *Merck* verfolgt.

Die Detektion von nicht visuell sichtbaren Substanzen erfolgte mittels Fluoreszenz durch Bestrahlung mit UV-Lampen bei Wellenlängen von 254 nm oder 366 nm.

NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden an einem *Bruker Avance I 300* Spektrometer, einem *Bruker Avance I 400* Spektrometer, einem *Bruker Avance I 500* Spektrometer, einem *Bruker Avance III HD Prodigy 500* Spektrometer mit einem N₂-Kryoprobenkopf oder einem *Bruker Avance III HD Cryo 700* Spektrometer mit einem He-Kryoprobenkopf gemessen. Die ¹H-NMR-Spektren wurden anhand des residualen Signals nicht vollständig deuterierter Lösungsmittel und die ¹³C-NMR Spektren anhand des Signals deuterierter Lösungsmittel als interner Standard kalibriert. *Evans*-Experimente wurden gemäß der literaturbekannten Methodik^[122,124] mit *tert*-Butanol als internem und externem Standard mit Hilfe eines *Wilmad*[®]-Einsatzes durchgeführt.

Alle NMR-Spektren wurden mit Hilfe der Software MestReNova der Firma *Mestrelab* prozessiert und ausgewertet.

Massenspektrometrie

ESI-Massenspektren wurden mit einem *Orbitrap XL* Massenspektrometer der Firma *Thermo Fisher Scientific* aufgenommen.

MALDI-Massenspektren wurden mit einem *Autoflex II TOF/TOF* Flugzeitspektrometer der Firma *Bruker Daltonik* aufgenommen.

EI-Massenspektren wurden mit einem *MAT 95XL* Sektorfeldgerät der Firma *Thermo Finnigan* aufgenommen.

UV-Vis-Spektroskopie

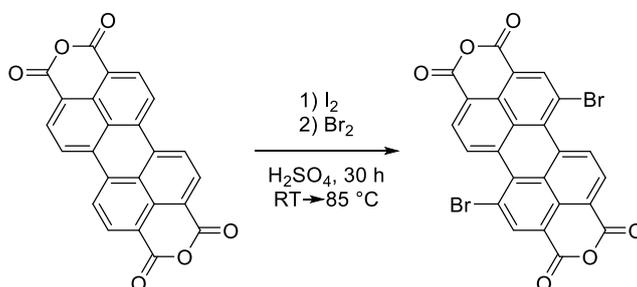
UV-Vis-Spektren wurden mit einem *Specord 200* der Firma *Analytic Jena* gemessen und mit der Software *WinASPECT* ausgewertet. Zur Messung wurden Quarzglasküvetten von *Hellma Analytics* verwendet. Die erhaltenen Daten wurden mit der Software *Origin* der Firma *OriginLab* graphisch dargestellt.

Fluoreszenzspektroskopie

Fluoreszenz-Spektren wurden mit einem *Perkin Elmer Luminescence LS50B* Spektrometer gemessen und mit der Software *WinLab* ausgewertet. Zur Messung wurden Quarzglasküvetten von *Hellma Analytics* verwendet. Die erhaltenen Daten wurden mit der Software *Origin* der Firma *OriginLab* graphisch dargestellt.

5.2 Synthese der Protoliganden

1,7-Dibromperlylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4,9,10-dianhydrid {1}^[104]

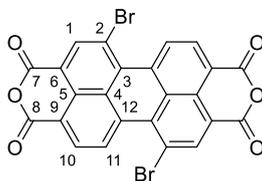


Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4,9,10-dianhydrid (1.5 g, 3.82 mmol, 1 Äq.) wurde in einem Rundkolben vorgelegt und in konzentrierter Schwefelsäure (13 mL) suspendiert. Das Gemisch wurde für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Iod (33 mg, 0.13 mmol, 0.03 Äq.) zugegeben und die Reaktionsmischung auf 85°C erwärmt. Über 8 Stunden wurde Brom (1.195 g, 0.4 mL, 7.48 mmol, 2 Äq.) tropfenweise zugegeben und für weitere 10 Stunden bei 85 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde vorsichtig Wasser (200 mL) zugegeben und der ausgefällte Niederschlag abfiltriert. Der Filtrerrückstand wurde mit Wasser (100 mL) gewaschen und der erhaltene rote Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als roter Feststoff als Gemisch mit einem Anteil von ca. 20 % des 1,6-Isomers und 5 % des dreifachsubstituiertem Nebenprodukt erhalten.

Ausbeute: 2.017 g, (2.75 mmol)*, (72 %)*

*aus NMR berechnet

Analytik:



Summenformel: $C_{24}H_6Br_2O_6$

Molare Masse: 550.11 g/mol

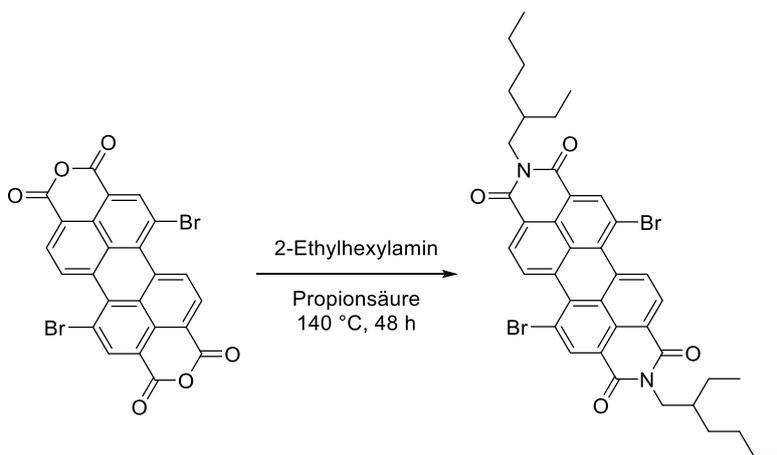
1H -NMR (400 MHz, D_2SO_4 , 298 K, 32.7 mmol/L): δ [ppm] = 9.64 (d, 2H, $^3J_{H-11,H-10} = 8.3$ Hz, H-1), 8.97 (s, 2H, H-1), 8.75 (d, 2H, $^3J_{H-10,H-11} = 8.3$ Hz, H-10).

EI-MS (M = $C_{24}H_6Br_2O_6$): $m/z = 547.9$ [M]⁺⁺.

HRMS ($C_{24}H_6Br_2O_6^+$): berechnet = 547.8526
 gefunden = 547.8523

Die analytischen Daten stimmen, soweit dort aufgeführt, mit den Literaturangaben überein.^[104]

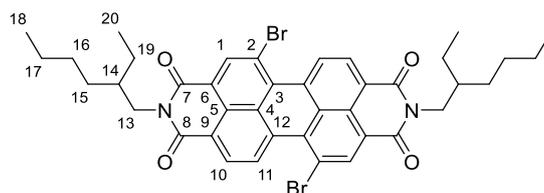
***N,N'*-Bis(2-ethylhexyl)-1,7-dibromperylen-3,4,9,10-bis(dicarboximid) {2}**^[104]



Das aus der vorherigen Reaktion erhaltene Gemisch aus 1,6- und 1,7-Dibromperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-dianhydrid (1.92 g, ~3.49 mmol, 1 Äq.) wurde in einem Rundkolben vorgelegt und in Propionsäure (192 mL) suspendiert. Anschließend wurde 2-Ethylhexylamin (9.007 g, 11.3 mL, 69.7 mmol, 20 Äq.) tropfenweise zugegeben und das Gemisch wurde für 48 Stunden auf 140 °C erhitzt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die Mischung in Wasser (175 mL) gegeben. Es bildete sich ein roter Niederschlag, welcher abfiltriert und mit Wasser (250 mL) gewaschen wurde. Der Filtrückstand wurde in Dichlormethan (150 mL) aufgenommen und mit Wasser (50 mL) und gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (50 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 10:1 (V/V)) gereinigt und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als roter Feststoff als Gemisch mit einem Anteil von 17 % des 1,6-Isomers erhalten.

Ausbeute: 2.219 g, (2.39 mmol)*, (91 %)*

*bezogen auf den entsprechenden Eduktgehalt im Ausgangsmaterial aus NMR berechnet

Analytik:

Summenformel: $C_{40}H_{40}Br_2N_2O_4$

Molare Masse: 772.58 g/mol

R_f -Wert (Cyclohexan/Ethylacetat 10:1 (V/V)) = 0.31

1H -NMR (700 MHz, $CDCl_3$, 298 K, 20.7 mmol/L): δ [ppm] = 9.44 (d, 2H, $^3J_{H-11,H-10} = 8.1$ Hz, H-11), 8.89 (s, 2H, H-1), 8.66 (d, 2H, $^3J_{H-10,H-11} = 8.1$ Hz, H-10), 4.19-4.09 (m, 4H, H-13), 1.99-1.91 (m, 2H, H-14), 1.45-1.28 (m, 16H, H-15/H-16/H-17/H-19), 0.95 (t, 6H, $^3J_{H-20,H-19} = 7.4$ Hz, H-20), 0.90 (t, 6H, $^3J_{H-18,H-17} = 7.2$ Hz, H-18).

^{13}C -NMR (176 MHz, $CDCl_3$, 298 K, 20.7 mmol/L): δ [ppm] = 163.4 (C-7), 162.9 (C-8), 138.2 (C-1), 133.1 (C-3), 132.9 (C-12), 130.2 (C-10), 129.3 (C-9), 128.6 (C-11), 127.1 (C-5), 123.3 (C-4), 122.9 (C-6), 120.9 (C-2), 44.6 (C-13), 38.1 (C-14), 30.9 (C-15), 28.8 (C-16), 24.2 (C-19), 23.2 (C-17), 14.3 (C-18), 10.8 (C-20).

ESI(+)-MS (CH_3CN , $M = C_{40}H_{40}Br_2N_2O_4$): $m/z = 771.145$ $[M+H]^+$.

HRMS ($C_{40}H_{41}Br_2N_2O_4^+$): berechnet = 771.1433

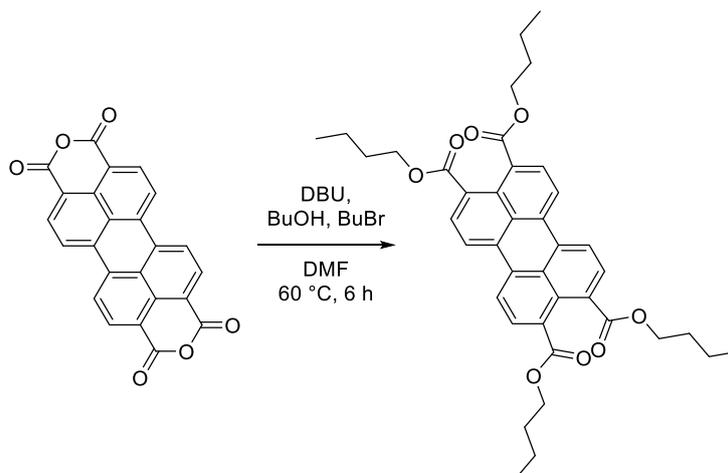
gefunden = 771.1446

UV-Vis (Absorption, CH_2Cl_2 , 10 μ mol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 264 (43 %), 273 (11 %), 490 (68 %), 525 (100 %).

Fluoreszenz (Emission, CH_2Cl_2 , 1 μ mol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] = 543.

Die analytischen Daten stimmen, soweit dort aufgeführt, mit den Literaturangaben überein.^[104]

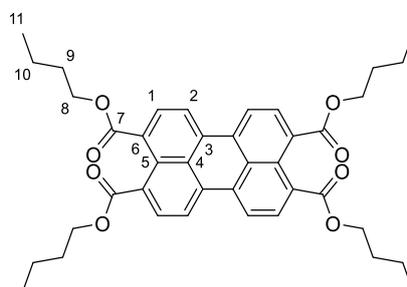
Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetrabutylester {3}^[105]



Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-dianhydrid (5 g, 12.74 mmol, 1 Äq.) wurde in einem Rundkolben vorgelegt und in Dimethylformamid (100 mL) suspendiert. Es wurden 1-Butanol (24.45 g, 30 mL, 216.66 mmol, 17 Äq.) und 1-Brombutan (24.45 g, 19.2 mL, 178.42 mmol, 14 Äq.) zugegeben und anschließend Diazabicycloundecen (17.46 g, 17.2 mL, 114.70 mmol, 9 Äq.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 6 Stunden bei 60 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde Methanol (125 mL) zugegeben und der ausfallende Feststoff abfiltriert. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: Dichlormethan) gereinigt und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 7.796 g, 11.94 mmol, 94 %

Analytik:



Summenformel: $C_{40}H_{44}O_8$

Molare Masse: 652.78 g/mol

R_f -Wert (Dichlormethan) = 0.49

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CDCl_3 , 298 K, 30.6 mmol/L): δ [ppm] = 8.03 (d, 4H, $^3J_{\text{H-2,H-1}} = 7.9$ Hz, H-2), 7.90 (d, 4H, $^3J_{\text{H-1,H-2}} = 7.9$ Hz, H-1), 4.35 (t, 8H, $^3J_{\text{H-8,H-9}} = 6.9$ Hz, H-8), 1.81 (m, 8H, H-9), 1.51 (m, 8H, H-10), 1.01 (t, 12H, $^3J_{\text{H-11,H-10}} = 7.4$ Hz, H-11).

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CDCl_3 , 298 K, 30.6 mmol/L): δ [ppm] = 168.7 (C-7), 132.9 (C-3), 130.4 (C-6), 130.4 (C-1), 128.9 (C-5), 128.7 (C-4), 121.4 (C-2), 65.5 (C-8), 30.8 (C-9), 19.4 (C-10), 14.0 (C-11).

MALDI-TOF(+)-MS (Matrix: DCTB, $\text{M} = \text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{O}_8$): $m/z = 652.3046$ [M] $^{++}$.

HRMS ($\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{O}_8^+$): berechnet = 652.3031

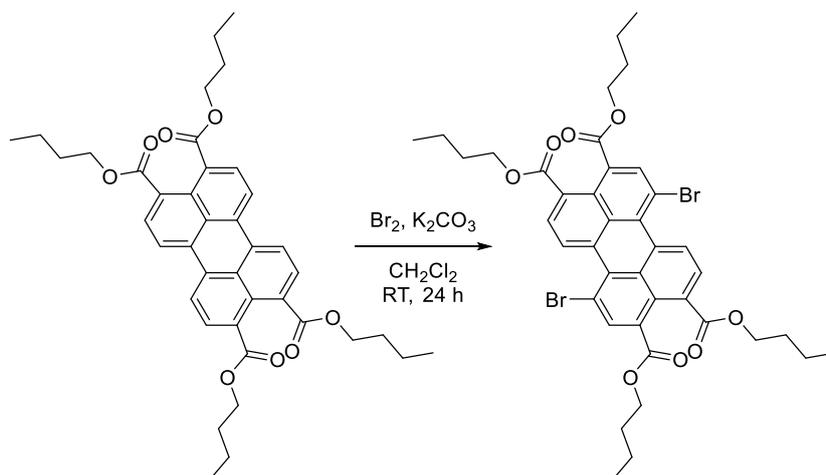
gefunden = 652.3046

UV-Vis (Absorption, CH_2Cl_2 , 10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 264 (57 %), 443 (80 %), 471 (100 %).

Fluoreszenz (Emission, CH_2Cl_2 , 1 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] = 487.

Die analytischen Daten stimmen, soweit dort aufgeführt, mit den Literaturangaben überein.^[105]

1,7-Dibromperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetrabutylester {4}^[105]



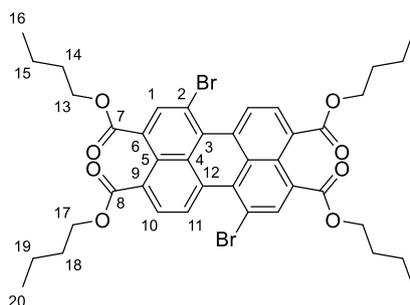
Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetrabutylester (7.78 g, 11.92 mmol, 1 Äq.) und Kaliumcarbonat (3.953 g, 28.60 mmol, 2.4 Äq.) wurden in einem Rundkolben in Dichlormethan (75 mL) gelöst. Unter Rühren wurde Brom (24.189 g, 7.8 mL, 151.36 mmol, 12.7 Äq.) gelöst in Dichlormethan (25 mL) tropfenweise zugegeben. Die Lösung wurde für 24 Stunden gerührt. Anschließend wurde tropfenweise gesättigte wässrige Natriumhydrogencarbonatlösung (100 mL) zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit Wasser (50 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter

Experimenteller Teil

vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde in einer minimalen Menge an Dichlormethan gelöst und in einem großen Rundkolben vorsichtig mit dem neunfachen Volumen an Acetonitril überschichtet. Nach zwei Tagen wurden die gebildeten orangefarbenen Kristalle abfiltriert. Der Prozess wurde viermal wiederholt. Das Produkt wurde als orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 4.151 g, 5.12 mmol, 43 %

Analytik:



Summenformel: $C_{40}H_{42}Br_2O_8$

Molare Masse: 810.58 g/mol

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K, 22.2 mmol/L): δ [ppm] = 8.90 (d, 2H, $^3J_{H-11,H-10} = 7.9$ Hz, H-11), 8.28 (s, 2H, H-1), 8.07 (d, 2H, $^3J_{H-10,H-11} = 7.9$ Hz, H-10), 4.37-4.32 (m, 8H, H-13/H-17), 1.83-1.75 (m, 8H, H-14/H-18), 1.54-1.45 (m, 8H, H-15/H-19), 1.0 (t, 12H, $^3J_{H-16,H-15} = ^3J_{H-20,H-19} = 7.4$ Hz, H-16/H-20).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 298 K, 22.2 mmol/L): δ [ppm] = 168.1 (C-8), 167.3 (C-7), 136.8 (C-1), 131.9 (C-9)*, 131.9 (C-6)*, 131.3 (C-12), 130.6(C-2)**, 130.6(C-4)**, 129.2 (C-10), 127.8 (C-11), 126.6 (C-5), 118.8 (C-3), 66.0 (C-13), 65.7 (C-17), 30.8 (C-18), 30.7 (C-14), 19.4 (C-19), 19.4 (C-15), 13.9 (C-16/C-20).

*Zuordnung vertauschbar

**Zuordnung vertauschbar

MALDI-TOF(+)-MS (Matrix: DCTB, $M = C_{40}H_{42}Br_2O_8$): $m/z = 808.1234$ [M] $^{+}$.

HRMS ($C_{40}H_{42}Br_2O_8^{+}$): berechnet = 808.1241

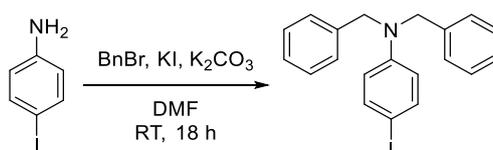
gefunden = 808.1234

UV-Vis (Absorption, CH₂Cl₂, 10 μmol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 278 (100 %), 443 (75 %), 469 (86 %).

Fluoreszenz (Emission, CH₂Cl₂, 1 μmol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] = 496.

Die analytischen Daten stimmen, soweit dort aufgeführt, mit den Literaturangaben überein.^[105]

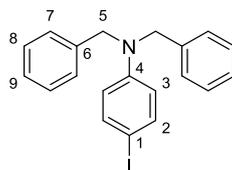
N,N-Dibenzyl-4-iodoanilin **{5}**^[106]



4-Iodanilin (2.5 g, 11.41 mmol, 1 Äq.) und Kaliumiodid (378 mg, 2.28 mmol, 0.2 Äq.) wurden in einem ausgeheizten Rundkolben unter Argongasatmosphäre in trockenem DMF gelöst. Es wurde Benzylbromid (4.1 g, 2.8 mL, 23.96 mmol, 2.1 Äq.) zugegeben und anschließend Kaliumcarbonat (3.785 g, 27.39 mmol, 2.4 Äq.) zugegeben. Die Mischung wurde für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu dem Gemisch wurde Dichlormethan (50 mL) zugegeben und mit Wasser (30 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Das Produkt wurde als farblose Nadeln erhalten.

Ausbeute: 3.555 g, 8.90 mmol, 78 %

Analytik:



Summenformel: C₂₀H₁₈IN

Molare Masse: 399.28 g/mol

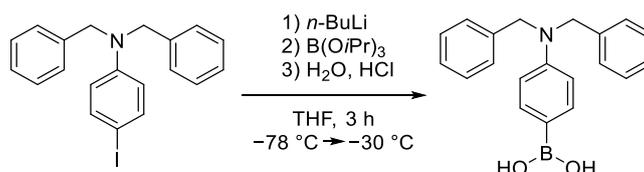
¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃, 298 K, 40.1 mmol/L): δ [ppm] = 7.40 (pd, 2H, ³J_{H-2,H-3} = 9.1 Hz, H-2), 7.35-7.32 (m, 4H, H-8), 7.28-7.25 (m, 2H, H-9), 7.24-7.21 (m, 4H, H-7), 6.54-6.51 (m, 2H, H-3), 4.63 (s, 4H, H-5).

^{13}C -NMR (176 MHz, CDCl_3 , 298 K, 40.1 mmol/L): δ [ppm] = 148.5 (C-4), 137.9 (C-2), 128.9 (C-8), 127.3 (C-9), 126.7 (C-7), 115.2 (C-3), 54.6 (C-5).

*C-1/C-6 Signal nicht sichtbar

Die analytischen Daten stimmen, soweit dort aufgeführt, mit den Literaturangaben überein.^[106]

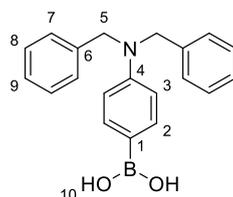
4-(Dibenzylamino)phenylboronsäure {6}^[106]



N,N-Dibenzyl-4-iodoanilin (500 mg, 1.16 mmol, 1 Äq.) wurde in einem ausgeheizten Rundkolben unter Argongasatmosphäre in trockenem THF (8 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. *n*-Butyllithium wurde tropfenweise zugegeben und für eine Stunde bei -78 °C gerührt. Anschließend wurde Triisopropylborat (393 mg, 2.09 mmol, 1.8 Äq.) zugegeben und für weitere 2 Stunden bei -78 °C gerührt. Nachdem sich das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmt hatte, wurde die Reaktion durch die Zugabe von 3M-Salzsäure (1 mL) beendet. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurden die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und die wässrigen Phasen wurden auf $\text{pH} = 7$ neutralisiert und mit Ethylacetat (60 mL) extrahiert. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 209 mg, 0.66 mmol, 53 %

Analytik:



Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{BNO}_2$

Molare Masse: 317.20 g/mol

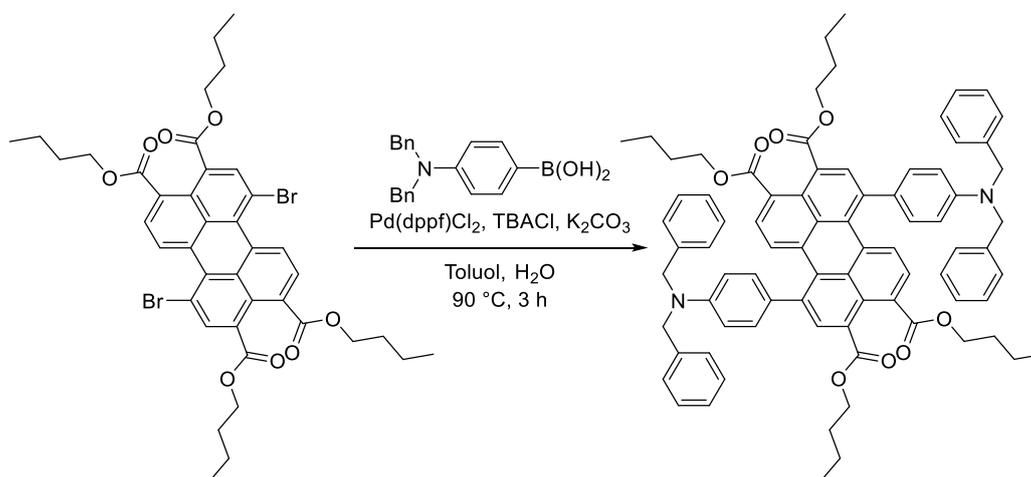
$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 63.1 mmol/L): δ [ppm] = 7.38 (pd, 2H, $^3J_{\text{H-2,H-3}} = 9.1$ Hz, H-2), 7.35-7.31 (m, 2H, H-8), 7.28-7.22 (m, 2H, H-7/H-9), 6.51 (pd, 2H, $^3J_{\text{H-3,H-2}} = 9.1$ Hz, H-3), 4.65 (s, 4H, H-5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 63.1 mmol/L): δ [ppm] = 148.9 (C-4), 138.0 (C-2), 129.0 (C-8), 127.4 (C-9), 126.9 (C-7), 115.3 (C-3), 54.9 (C-5).

*C-1/C-6 Signal nicht sichtbar

Die analytischen Daten stimmen, soweit dort aufgeführt, mit den Literaturangaben überein.^[106]

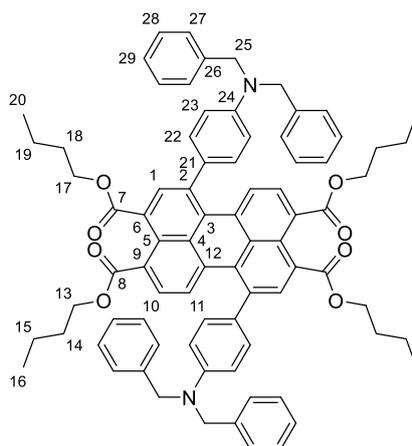
1,7-Bis(4-(dibenzylamino)phenyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäuretributylester {7}



1,7-Dibromoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuretributylester (100 mg, 0.12 mmol, 1 Äq.), (1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen)palladium(II)chlorid (9 mg, 0.01 mmol, 0.1 Äq.) und Tributylammoniumchlorid (45 mg, 0.16 mmol, 1.3 Äq.) wurden in einem Rundkolben unter Argonatmosphäre vorgelegt und in Toluol (6 mL) gelöst. Es wurde wässrige 1M-Kaliumcarbonatlösung (6 mL) zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 3 Stunden bei 90 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde mit Wasser (20 mL) gewaschen. Die organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 7:1 (V/V)) gereinigt und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 128 mg, 0.11 mmol, 89 %

Analytik:



Summenformel: $C_{80}H_{78}N_2O_8$

Molare Masse: 1195.51 g/mol

R_f -Wert (Cyclohexan/Ethylacetat 7:1 (V/V)) = 0.20

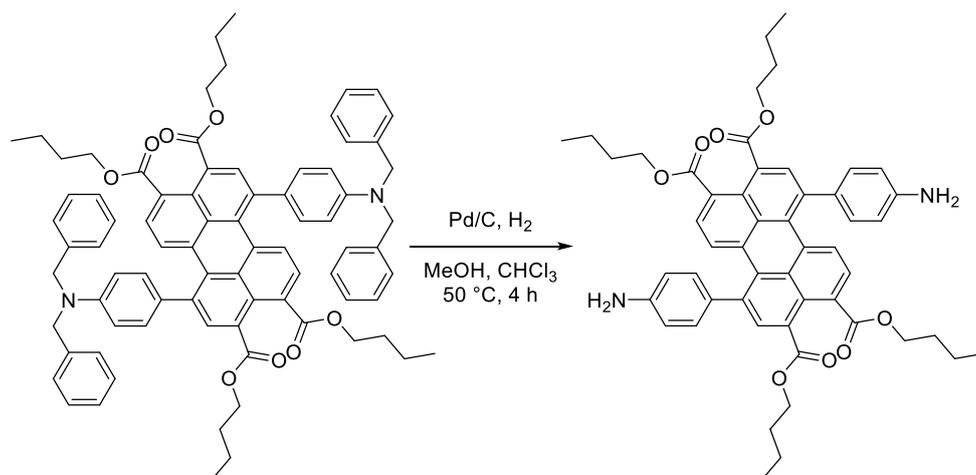
1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K, 13.4 mmol/L): δ [ppm] = 8.00 (s, 2H, H-1), 7.59-7.50 (m, 4H, H-10/H-11), 7.40-7.24 (m, 24H, H-22/H-27/H-28/H-29), 6.91-6.81 (m, 4H, H-23), 4.71 (s, 8H, H-25), 4.33-4.28 (m, 8H, H-13/H-17), 1.80-1.72 (m, 8H, H-14/H-18), 1.51-1.42 (m, 8H, H-15/H-19), 1.01-0.94 (m, 12H, H-16/H-20).

MALDI-TOF(+)-MS (Matrix: DCTB, $M = C_{80}H_{78}N_2O_8$): $m/z = 1014.5 [M]^{++}$.

HRMS ($C_{80}H_{78}N_2O_8^+$): berechnet = 1194.5753

gefunden = 1194.5757

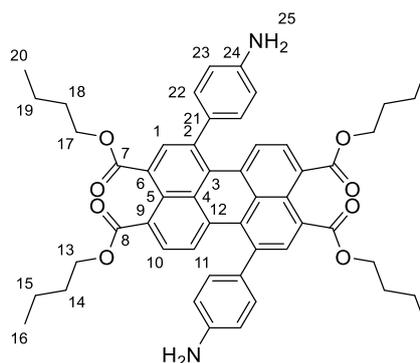
UV-Vis (Absorption, CH_2Cl_2 , 10 μ mol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 303 (100 %), 414 (37 %), 544 (27 %).

1,7-Bis(4-aminophenyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetrabutylester {8}

1,7-Bis(4-(dibenzylamino)phenyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetrabutylester (125 mg, 0.10 mmol, 1 Äq.) und Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd) (100 mg) wurden in einem ausgeheizten Rundkolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt und in einem 1:1-Volumengemisch aus trockenem Methanol und trockenem Chloroform (6 mL) suspendiert. Es wurde viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Argongasatmosphäre gegen eine Wasserstoffgasatmosphäre ausgetauscht. Die Lösung wurde für 4 Stunden bei 50 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde durch Celite filtriert. Aus dem erhaltenen Filtrat wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (30 mL) aufgenommen und mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (25 mL) gewaschen. Die organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als dunkelroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 62 mg, 0.71 mmol, 71 %

Analytik:



Summenformel: $C_{52}H_{54}N_2O_8$

Molare Masse: 835.01 g/mol

1H -NMR (700 MHz, DMF-*d*₇, 298 K, 14.4 mmol/L): δ [ppm] = 8.06 (s, 2H, H-1), 7.79 (d, 2H, $^3J_{H-11,H-10} = 8.0$ Hz, H-11), 7.65 (d, 2H, $^3J_{H-10,H-11} = 8.0$ Hz, H-10), 7.48-7.45 (m, 4H, H-22), 7.17-7.12 (m, 4H, H-23), 4.34 (t, 4H, $^3J_{H-17,H-18} = 6.8$ Hz, H-17), 4.30 (t, 4H, $^3J_{H-13,H-14} = 6.8$ Hz, H-13), 1.79-1.72 (m, 8H, H-14/H-18), 1.50-1.42 (m, 8H, H-15/H-19), 0.98-0.94 (m, 12H, H-16/H-20).

^{13}C -NMR (176 MHz, DMF-*d*₇, 298 K, 14.4 mmol/L): δ [ppm] = 169.1 (C-8), 169.0 (C-7), 144.4 (C-24)*, 140.0 (C-2), 135.1 (C-1/C-21), 134.4 (C-12), 132.9 (C-9), 131.6 (C-3), 131.5 (C-22), 130.8 (C-6), 130.2 (C-11/C-4), 129.3 (C-10), 127.5 (C-5), 119.8 (C-23), 66.2 (C-17), 66.1 (C-13), 31.5 (C-18), 31.5 (C-14), 20.0 (C-19), 20.0 (C-15), 14.3 (C-16/C-20).

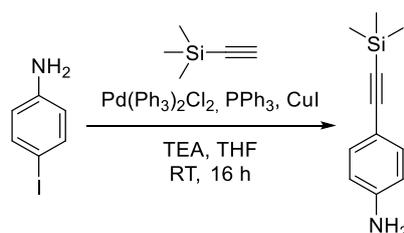
*Signal nicht sichtbar, durch Kopplung im HMBC bestimmt

MALDI-TOF (+)-MS (Matrix: DCTB, M = $C_{52}H_{54}N_2O_8$): $m/z = 834.4$ [M]⁺.

HRMS ($C_{52}H_{54}N_2O_8^+$): berechnet = 834.3875

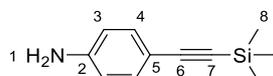
gefunden = 834.3867

UV-Vis (Absorption, CH₂Cl₂, 10 μ mol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 292 (100 %), 501 (32 %).

4-((Trimethylsilyl)ethynyl)anilin {9}^[107]

4-Iodanilin (1 g, 4.57 mmol, 1 Äq.), Bis(triphenylphosphan)palladium(II)chlorid (80 mg, 0.23 mmol, 0.03 Äq.), Triphenylphosphan (60 mg, 0.46 mmol, 0.05 Äq.) und Kupfer(I)iodid (43 mg, 0.46 mmol, 0.05 Äq.) wurden in einem ausgeheizten Rundkolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt und in einer Mischung aus trockenem entgastem THF (10 mL) und trockenem entgastem Triethylamin (6 mL) unter Lichtausschluss gelöst. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Es wurde für 10 Minuten gerührt und anschließend tropfenweise Trimethylsilylacetylen (538 mg, 0.8 mL, 5.48 mmol, 1.2 Äq.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Mischung filtriert und mit Dichlormethan (30 mL) extrahiert. Danach wurde mit Wasser (30 mL) gewaschen und die organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: Dichlormethan/Cyclohexan 2:1 (V/V)) gereinigt und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als bräunlicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 728 mg, 3.67 mmol, 80 %

Analytik:

Summenformel: C₁₁H₁₅NSi

Molare Masse: 198.33 g/mol

R_F-Wert (Dichlormethan/Cyclohexan 2:1 (V/V)) = 0.44

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, 50.4 mmol/L): δ [ppm] = 7.27 (pd, 2H, ³J_{H-4,H-3} = 8.5 Hz, H-4), 6.57 (pd, 2H, ³J_{H-3,H-4} = 8.5 Hz, H-3), 3.93 (bs, 2H, H-1), 0.23 (s, 9H, H-8).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K, 50.4 mmol/L): δ [ppm] = 146.9 (C-2), 133.5 (C-4), 114.7 (C-3), 112.7 (C-5), 106.1 (C-6), 91.5 (C-7), 0.3 (C-8).

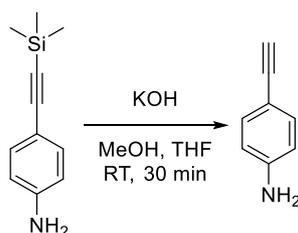
ESI(+)-MS (CH₃CN, M = C₁₁H₁₅NSi): $m/z = 190.105$ [M+H]⁺.

HRMS (C₁₁H₁₆NSi⁺): berechnet = 190.1047

gefunden = 190.1051

Die analytischen Daten stimmen, soweit dort aufgeführt, mit den Literaturangaben überein.^[107]

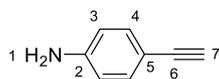
4-Ethynylanilin {10}^[108]



4-((Trimethylsilyl)ethynyl)anilin (720 mg, 3.80 mmol, 1 Äq.) wurde in einem Rundkolben vorgelegt und in THF (17 mL) gelöst. Zu der Lösung wurde eine Lösung von Kaliumhydroxid (447 mg, 7.92 mmol, 2.1 Äq.) in Methanol (6 mL) gegeben. Es wurde für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Dichlormethan (40 mL) zugegeben und mit Wasser (30 mL) gewaschen. Die organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: Dichlormethan/Cyclohexan 2:1 (V/V)) gereinigt und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als bräunlicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 414 mg, 3.53 mmol, 93 %

Analytik:



Summenformel: C₈H₇N

Molare Masse: 117.15 g/mol

R_F-Wert (Dichlormethan/Cyclohexan 2:1 (V/V)) = 0.25

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, 85.3 mmol/L): δ [ppm] = 7.29 (pd, 2H, ³J_{H-4,H-3} = 8.7 Hz, H-4), 6.59 (pd, 2H, ³J_{H-3,H-4} = 8.7 Hz, H-3), 3.81 (bs, 2H, H-1), 2.95 (s, 1H, H-7).

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3 , 298 K, 85.3 mmol/L): δ [ppm] = 147.1 (C-2), 133.6 (C-4), 114.7 (C-3), 111.5 (C-5), 84.5 (C-6), 75.0 (C-7).

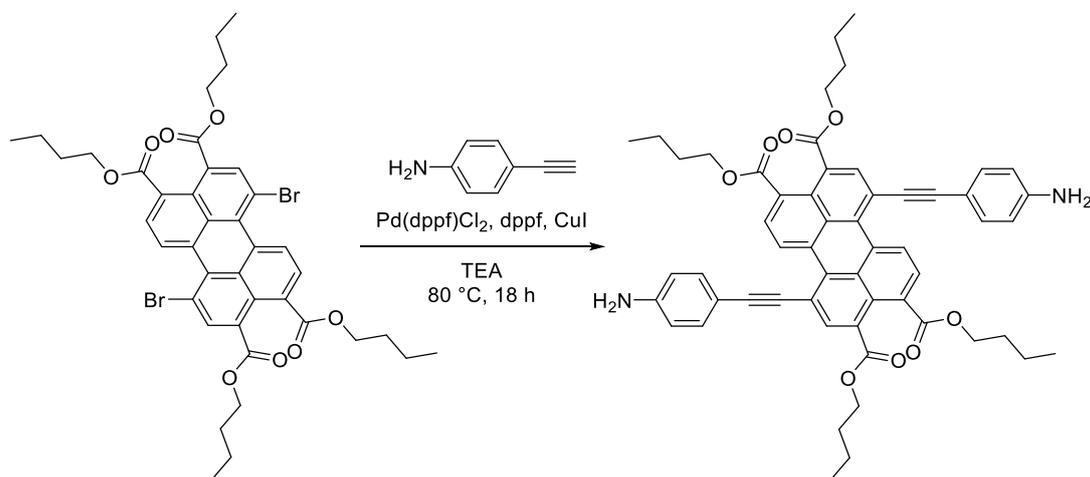
ESI(+)-MS (CH_3CN , $M = \text{C}_8\text{H}_7\text{N}$): $m/z = 118.065$ $[\text{M}+\text{H}]^+$.

HRMS ($\text{C}_8\text{H}_8\text{N}^+$): berechnet = 118.0651

gefunden = 118.1050

Die analytischen Daten stimmen, soweit dort aufgeführt, mit den Literaturangaben überein.^[108]

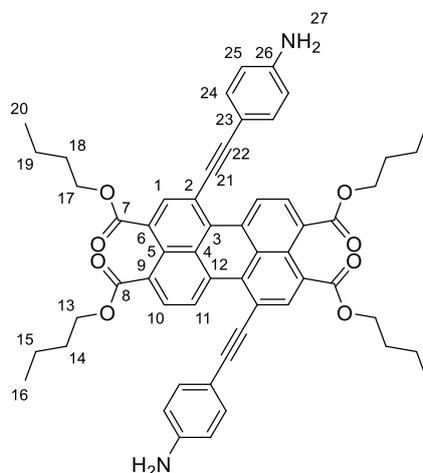
1,7-Bis((4-aminophenyl)ethynyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetra-butylester {11}



1,7-Dibromoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetra-butylester (100 mg, 0.12 mmol, 1 Äq.), (1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen)palladium(II)chlorid (9 mg, 0.01 mmol, 0.1 Äq.), 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen (7 mg, 0.01 mmol, 0.1 Äq.), Kupfer(I)iodid (2 mg, 0.01 mmol, 0.1 Äq.) und 4-Ethynylanilin (52 mg, 0.27 mmol, 2.2 Äq.) wurden in einem ausgeheizten Rundkolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt und in trockenem entgastem Triethylamin (5 mL) gelöst. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 18 Stunden bei 50 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die Mischung filtriert und mit Dichlormethan (30 mL) extrahiert. Danach wurde mit Wasser (30 mL) gewaschen und die organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: Dichlormethan → Dichlormethan/Methanol 20:1 (V/V)) gereinigt und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als rotbrauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 78 mg, 0.08 mmol, 74 %

Analytik:



Summenformel: $C_{56}H_{54}N_2O_8$

Molare Masse: 883.05 g/mol

R_f -Wert (Dichlormethan/Methanol 20:1 (V/V)) = 0.20

1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 15.9 mmol/L): δ [ppm] = 9.62 (d, 2H, $^3J_{H-11,H-10} = 8.1$ Hz, H-11), 8.25 (s, 2H, H-1), 8.12 (d, 2H, $^3J_{H-10,H-11} = 8.1$ Hz, H-10), 7.43 (pd, 2H, $^3J_{H-24,H-23} = 8.6$ Hz, H-24), 6.71 (pd, 2H, $^3J_{H-23,H-24} = 8.6$ Hz, H-23), 4.35-4.29 (m, 8H, H-13/H-17), 1.83-1.74 (m, 8H, H-14/H-18), 1.54-1.45 (m, 8H, H-15/H-19), 1.03-0.97 (m, 12H, H-16/H-20).

^{13}C -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 15.9 mmol/L): δ [ppm] = 168.6 (C-8), 168.2 (C-7), 148.4 (C-26), 136.1 (C-1), 133.7 (C-24), 132.9, 132.9, 130.9, 130.7, 129.9, 129.7 (C-10), 127.2, 126.8 (C-11), 119.2, 115.0 (C-25), 111.8, 97.5, 89.6, 65.9 (C-17), 65.8 (C-13), 31.1 (C-18), 31.0 (C-14), 19.7 (C-19), 19.7 (C-15), 14.0 (C-16/C-20).

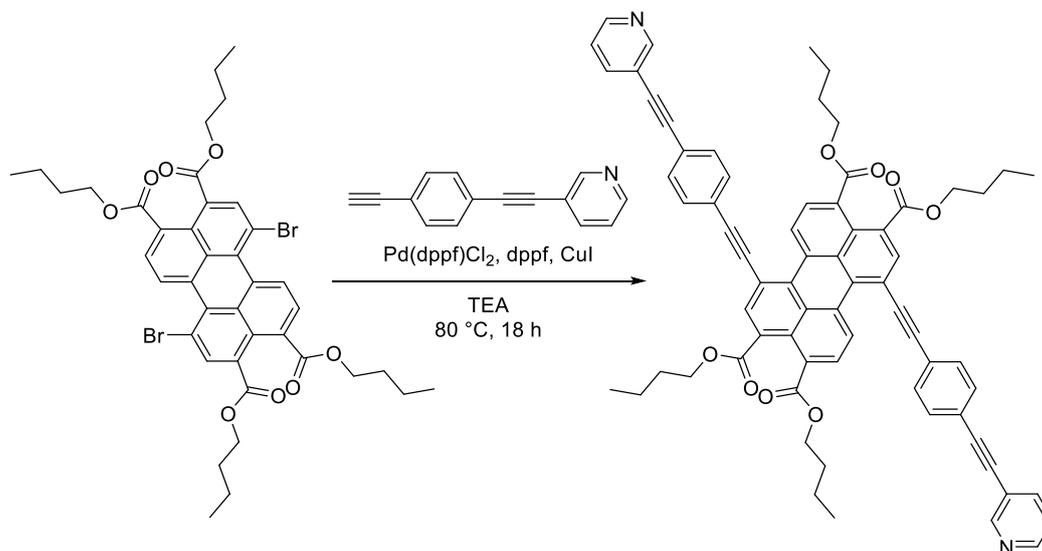
MALDI-TOF(+)-MS (Matrix: DCTB, $M = C_{56}H_{54}N_2O_8$): $m/z = 882.3882$ [M] $^{++}$.

HRMS ($C_{56}H_{54}N_2O_8^{++}$): berechnet = 882.3875

gefunden = 882.3882

UV-Vis (Absorption, CH_2Cl_2 , 10 μ mol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 317 (100 %), 358 (55 %), 423 (27 %), 540 (45 %).

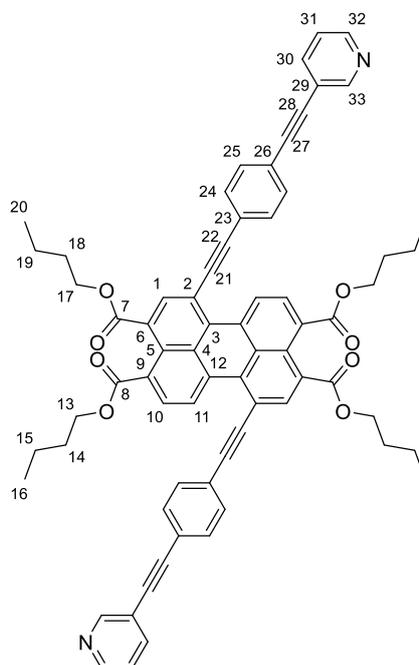
1,7-Bis((4-(pyridin-3-ylethynyl)phenyl)ethynyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetrabutylester {12}



1,7-Dibromperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetrabutylester (91 mg, 0.11 mmol, 1 Äq.), (1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen)palladium(II)chlorid (8 mg, 0.01 mmol, 0.1 Äq.), 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen (6 mg, 0.01 mmol, 0.1 Äq.), Kupfer(I)iodid (2 mg, 0.01 mmol, 0.1 Äq.) und 3-((4-Ethynylphenyl)ethynyl)pyridin (50 mg, 0.25 mmol, 2.2 Äq.) wurden in einem ausgeheizten Rundkolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt und in trockenem Triethylamin (5 mL) gelöst. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 18 Stunden bei 50 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die Mischung filtriert und mit Dichlormethan (25 mL) extrahiert. Anschließend wurde mit Wasser (25 mL) gewaschen und die organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: Dichlormethan/Cyclohexan 2:1 (V/V)) gereinigt und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 62 mg, 0.06mmol, 49 %

Analytik:



Summenformel: $C_{70}H_{58}N_2O_8$

Molare Masse: 1055.24 g/mol

R_f -Wert (Dichlormethan/Cyclohexan 2:1 (V/V)) = 0.30

1H -NMR (700 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 17.1 mmol/L): δ [ppm] = 9.53 (d, 2H, $^3J_{H-11,H-10} = 8.1$ Hz, H-11), 8.78 (s, 2H, H-33), 8.59-8.53 (m, 2H, H-32), 8.30 (s, 2H, H-1), 8.17 (d, 2H, $^3J_{H-10,H-11} = 8.1$ Hz, H-10), 7.89-7.83 (m, 2H, H-30), 7.67-7.61 (m, 8H, H-24/H4-25), 7.35-7.30 (m, 2H, H-31), 4.39-4.31 (m, 8H, H-13/H-17), 1.84-1.76 (m, 8H, H-14/H-18), 1.55-1.47 (m, 8H, H15/H-19), 1.05-0.98 (m, 12H, H-16/H-20).

^{13}C -NMR (176 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 17.1 mmol/L): δ [ppm] = 168.4 (C-8), 168.0 (C-7), 152.6 (C-33), 149.3 (C-32), 138.8 (C-30), 136.1 (C-1), 134.0 (C-3), 132.7 (C-12), 132.3 (C-24), 132.2 (C-25), 131.2 (C-4), 130.7 (C-9), 130.3 (C-10), 130.2 (C-6), 127.7 (C-5), 127.4 (C-11), 123.7 (C-26), 123.5 (C-31), 123.4 (C-23), 120.4 (C-29), 118.3 (C-2), 95.2 (C-22), 93.2 (C-21), 92.3 (C-27), 88.8 (C-28), 66.0 (C-17), 65.9 (C-13), 31.1 (C-18), 31.0 (C-14), 19.7 (C-19), 19.7 (C-15), 14.0 (C-16/C-20).

MALDI-TOF(+)-MS (Matrix: DCTB, $M = C_{70}H_{58}N_2O_8$): $m/z = 1054.4$ [M] $^{+}$.

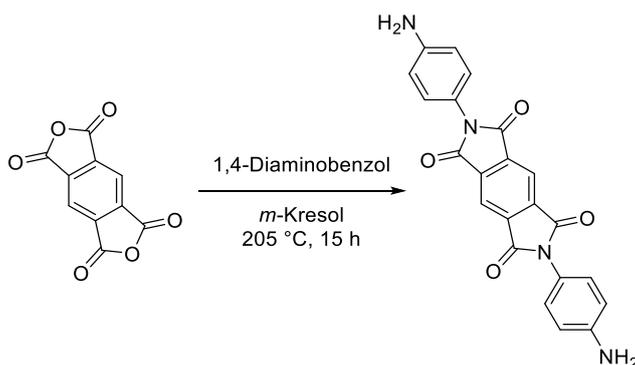
HRMS ($C_{70}H_{58}N_2O_8^+$): berechnet = 1054.4188

gefunden = 1054.4144

UV-Vis (Absorption, CH₂Cl₂, 10 μmol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 344 (100 %), 491 (28 %), 522 (33 %).

Fluoreszenz (Emission, CH₂Cl₂, 1 μmol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] = 548.

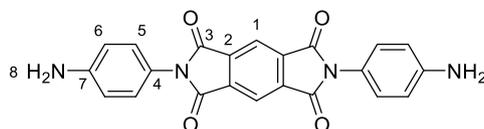
N,N'-Bis(4-aminophenyl)benzol-1,2:4,5-bis(dicarboximid) {13}^[109]



1,4-Diaminobenzol (1.983 g, 18.33 mmol, 20 Äq.) wurde in einem Rundkolben vorgelegt und *m*-Kresol (50 mL) zugegeben. Das Gemisch wurde auf 170 °C erhitzt und portionsweise Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure-1,2:4,5-dianhydrid (200 mg, 0.92 mmol, 1 Äq.) zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 15 Stunden bei 205 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die Mischung in Methanol (500 mL) gegeben und der Niederschlag abfiltriert und mit Methanol (200 mL) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als ockerfarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 271 mg, 0.68 mmol, 74 %

Analytik:



Summenformel: C₂₂H₁₄N₄O₄

Molare Masse: 398.38 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K, 30.1 mmol/L): δ [ppm] = 8.26 (s, 2H, H-1), 7.08 (pd, 4H, ³J_{H-5,H-6} = 8.7 Hz, H-5), 6.66 (pd, 4H, ³J_{H-6,H-5} = 8.7 Hz, H-6), 5.39 (bs, 4H, H-8).

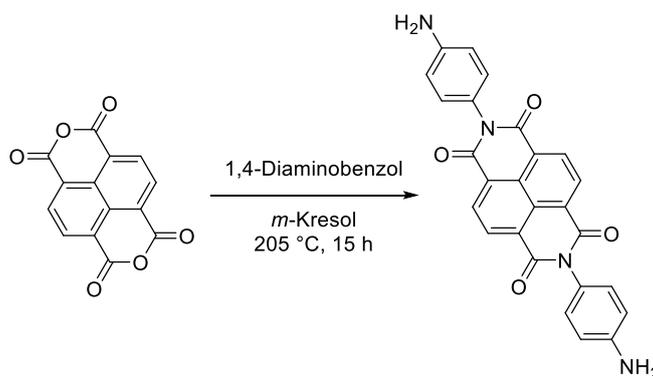
^{13}C -NMR (126 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 298 K, 30.1 mmol/L): δ [ppm] = 166.1 (C-3), 149.1 (C-7), 137.0 (C-2), 128.1 (C-5), 119.1 (C-4), 117.4 (C-1), 113.5 (C-6).

EI-MS ($M = \text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$): $m/z = 398.1$ [M] $^{+}$.

UV-Vis (Absorption, DMSO, 10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] = 302.

Die analytischen Daten stimmen, soweit dort aufgeführt, mit den Literaturangaben überein.^[109]

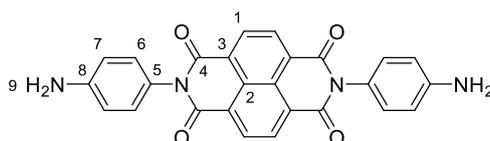
N,N'-Bis(4-aminophenyl)naphthalin-1,8:4,5-bis(dicarboximid) {14}



1,4-Diaminobenzol (2.02 g, 18.68 mmol, 20 Äq.) wurde in einem Rundkolben vorgelegt und *m*-Kresol (50 mL) zugegeben. Das Gemisch wurde auf 170 °C erhitzt und portionsweise Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-1,8:4,5-dianhydrid (250 mg, 0.93 mmol, 1 Äq.) zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 17 Stunden bei 205 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die Mischung in Methanol (500 mL) gegeben und der Niederschlag abfiltriert und mit Methanol (200 mL) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 335 mg, 0.75 mmol, 80 %

Analytik:



Summenformel: $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$

Molare Masse: 448.44 g/mol

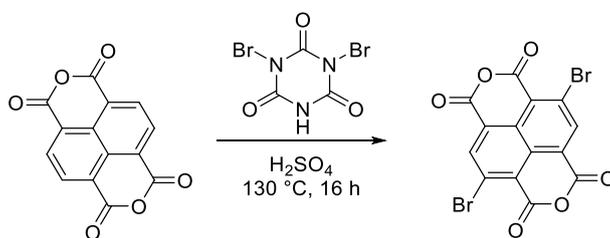
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 298 K, 22.3 mmol/L): δ [ppm] = 8.69 (s, 4H, H-1), 7.01 (pd, 4H, $^3J_{\text{H-6,H-7}} = 8.6$ Hz, H-6), 6.66 (pd, 4H, $^3J_{\text{H-7,H-6}} = 8.6$ Hz, H-7), 5.30 (bs, 4H, H-9).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 298 K, 22.3 mmol/L): δ [ppm] = 163.2 (C-4), 148.8 (C-8), 130.4 (C-1), 129.1 (C-6), 127.0 (C-3), 126.6 (C-2), 123.3 (C-5), 113.7 (C-7).

EI-MS ($\text{M} = \text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$): $m/z = 448.0$ [M] $^{+}$.

UV-Vis (Absorption, DMSO , 10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 306 (54 %), 362 (94 %), 382 (100 %).

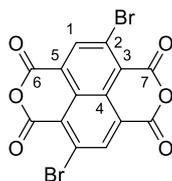
2,6-Dibromnaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-1,8:4,5-dianhydrid {15}^[126]



Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-1,8:4,5-dianhydrid (2 g, 7.46 mmol, 1 Äq.) wurde in einem Rundkolben vorgelegt und in konzentrierter Schwefelsäure suspendiert. Anschließend wird Dibromisocyanursäure (5.46 g, 14.91 mmol, 2 Äq.) portionsweise zugegeben und für 16 Stunden bei 130 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die Mischung auf Eis (500 g) geschüttet. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser (100 mL) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als Gemisch mit unterschiedlich oft bromierten Nebenprodukten als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.157 g

Analytik:



Summenformel: $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_6$

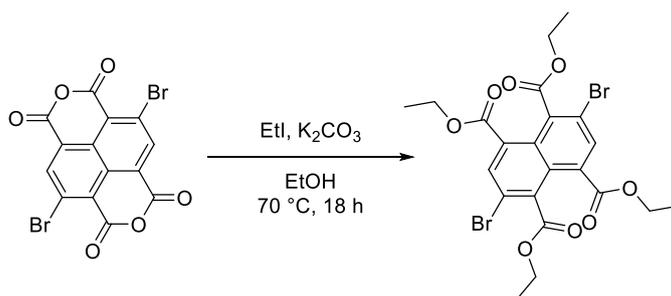
Molare Masse: 425.97 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 298 K, 23.5 mmol/L): δ [ppm] = 8.78 (s, 2H, H-1).

EI-MS ($M = \text{C}_{14}\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_6$): $m/z = 425.7$ [M] $^{++}$.

Die analytischen Daten stimmen, soweit dort aufgeführt, mit den Literaturangaben überein.^[126]

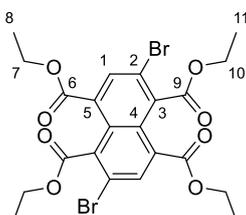
2,6-Dibromnaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäuretetraethylester {16}^[127]



2,6-Dibromnaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-1,8:4,5-dianhydrid (3 g, ~ 7.04 mmol, 1 Äq.) und Kaliumcarbonat (5.84 g, 42.25 mmol, 6 Äq.) wurden in einem ausgeheizten Rundkolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt. Das Gemisch wurde in trockenem Ethanol (30 mL) suspendiert und Iodethan (21.97 g, 11.3 mL, 140.85 mmol, 20 Äq.) wurde tropfenweise zur Reaktionsmischung zugegeben. Anschließend wurde die Mischung für 18 Stunden bei 70 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde in Dichlormethan (400 mL) suspendiert und anschließend filtriert. Der Filterrückstand wurde mit Dichlormethan (100 mL) gewaschen und das Lösungsmittel aus dem erhaltenen Filtrat unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene braune Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: Dichlormethan) gereinigt und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 850 mg, 1.48 mmol, 21 %

Analytik:



Summenformel: $C_{22}H_{22}Br_2O_8$

Molare Masse: 574.22 g/mol

R_f -Wert (Dichlormethan) = 0.15

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K, 27.9 mmol/L): δ [ppm] = 8.08 (s, 2H, H-1), 4.38 (m, 8H, H-7/H-10), 1.42 (m, 12H, H-8/H-11).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 298 K, 27.9 mmol/L): δ [ppm] = 166.5 (C-6), 166.4 (C-9), 134.7 (C-1), 134.5 (C-3), 132.9 (C-5), 128.6 (C-4), 121.5 (C-2), 62.5 (C-7), 62.4 (C-10), 14.2 (C-8), 14.0 (C-11).

ESI(+)-MS (CH_3CN , $M = C_{22}H_{22}Br_2O_8$): $m/z = 592.001$ $[M+NH_4]^+$, 596.956 $[M+Na]^+$, 612.930 $[M+K]^+$, 1165.969 $[2M+Na]^+$.

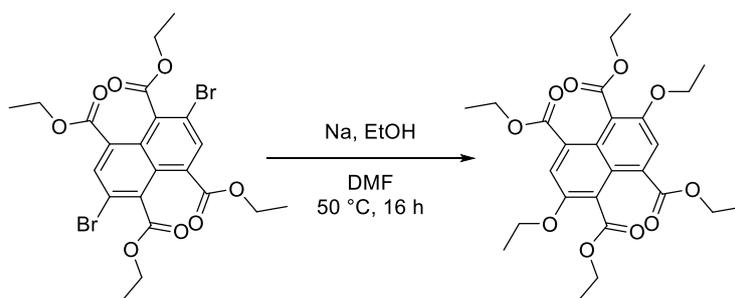
HRMS ($C_{22}H_{22}Br_2O_8NH_4^+$): berechnet = 592.0001

gefunden = 592.0001

UV-Vis (Absorption, CH_2Cl_2 , 10 μ mol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm](rel. Intensität) = 251 (0.5642), 312 (15 %), 346 (6 %).

Die analytischen Daten stimmen, soweit dort aufgeführt, mit den Literaturangaben überein.^[127]

2,6-Diethoxynaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäuretetraethylester {17}^[127]



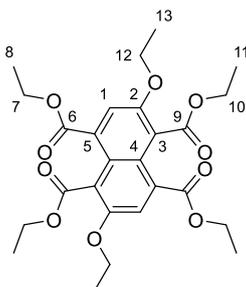
2,6-Dibromnaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäuretetraethylester (575 mg, 1.00 mmol, 1 Äq.) wurde in einem ausgeheizten Rundkolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt und in trockenem DMF (20 mL) suspendiert. In einem weiteren ausgeheizten Rundkolben wurde unter Argongasatmosphäre Natrium (1.5 g, 65.25 mmol, 65 Äq.) in trockenem Ethanol (50 mL) gelöst. Anschließend wurde die erhaltene Lösung zu der Suspension gegeben und es wurde für 16 Stunden bei 50 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die Mischung in Wasser (300 mL) gegeben und anschließend filtriert. Der Filtrerrückstand wurde mit Wasser (100 mL) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel

Experimenteller Teil

(Eluent: Dichlormethan) gereinigt und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als blassgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 223 mg, 0.44 mmol, 44 %

Analytik:



Summenformel: $C_{26}H_{32}O_{10}$

Molare Masse: 504.53 g/mol

R_f -Wert (Dichlormethan) = 0.16

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K, 31.7 mmol/L): δ [ppm] = 7.65 (s, 2H, H-1), 4.36 (q, 8H, $^3J_{7,8} = ^3J_{10,11}$ 7.2 Hz, H-7/H-10), 4.22 (q, 4H, $^3J_{12,13} = 7.0$ Hz, H-12), 1.43 (t, 6H, $^3J_{13,12} = 7.0$ Hz, H-13), 1.39 (t, 12H, $^3J_{8,7} = ^3J_{11,10}$ 7.2 Hz, H-8/H-11).

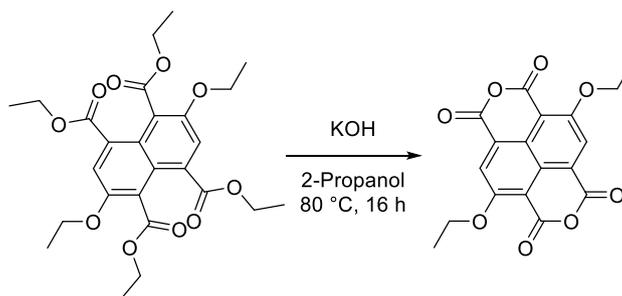
^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 298 K, 31.7 mmol/L): δ [ppm] = 168.0 (C-9), 167.0 (C-6), 153.5 (C-2), 133.2 (C-5), 125.2 (C-3), 120.6 (C-4), 119.5 (C-1), 66.3 (C-12), 61.9 (C-10), 61.4 (C-7), 15.1 (C-13), 14.3 (C-11), 14.2 (C-8).

EI-MS ($M = C_{26}H_{32}O_{10}$): $m/z = 504.2$ [M] $^+$.

UV-Vis (Absorption, CH_2Cl_2 , 10 μ mol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 251 (100 %), 307 (10 %), 373 (16 %).

Fluoreszenz (Emission, CH_2Cl_2 , 1 μ mol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] = 450.

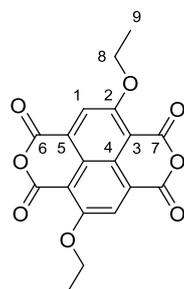
Die analytischen Daten stimmen, soweit dort aufgeführt, mit den Literaturangaben überein.^[127]

2,6-Diethoxynaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-1,8:4,5-dianhydrid {18}^[128]

2,6-Diethoxynaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäuretetraäthylester (170 mg, 0.34 mmol, 1 Äq.) wurde in einem ausgeheizten Rundkolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt und eine Lösung von Kaliumhydroxid (2.365 g, 42.12 mmol, 125 Äq.) in trockenem 2-Propanol (21 mL) wurde zugegeben. Es wurde für 16 Stunden bei 80 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die Mischung unter vermindertem Druck eingeeengt und warmes (~40 °C) Wasser (3 mL) hinzugegeben. Anschließend wurde kaltes (~0 °C) Methanol (15 mL) zugegeben. Der erhaltene weiße Niederschlag wurde abfiltriert und mit kaltem (~0 °C) Methanol (15 mL) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde in Essigsäure (15 mL) gelöst und für 2 Stunden auf 85 °C erhitzt. Die Lösung wurde durch ein Eisbad abgekühlt und kalt filtriert. Der erhaltene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 46 mg, 0.13 mmol, 38 %

Analytik:



Summenformel: C₁₈H₁₂O₈

Molare Masse: 356.29 g/mol

¹H-NMR (700 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K, 16.8 mmol/L): δ[ppm] = 8.39 (s, 2H, H-1), 4.56 (q, 4H, ³J_{8,9} = 6.9 Hz, H-8), 1.48 (t, 6H, ³J_{9,8} = 6.9 Hz, H-9).

^{13}C -NMR (176 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 298 K, 16.8 mmol/L): δ [ppm] = 160.3 (C-7), 160.2 (C-6), 155.9 (C-2), 125.7 (C-3), 125.6 (C-5), 120.9 (C-1), 108.7 (C-4), 66.7 (C-8), 15.0 (C-9).

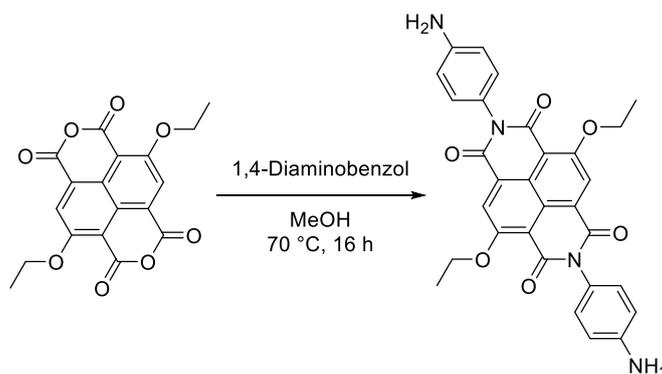
EI-MS ($M = \text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_8$): $m/z = 356.2$ [M] $^{+}$.

UV-Vis (Absorption, CH_2Cl_2 , 10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 256 (100 %), 335 (35 %), 352 (52 %), 440 (36 %), 466 (56 %).

Fluoreszenz (Emission, CH_2Cl_2 , 1 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] = 478.

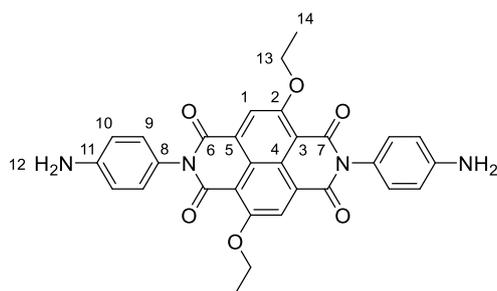
Die analytischen Daten stimmen, soweit dort aufgeführt, mit den Literaturangaben überein.^[128]

***N,N'*-Bis(4-aminophenyl)-2,6-diethoxynaphthalin-1,8:4,5-bis(dicarboximid) {19}**



2,6-Diethoxynaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-1,8:4,5-dianhydrid (36 mg, 0.10 mmol, 1 Äq.) und 1,4-Diaminobenzol (110 mg, 1.01 mmol, 10 Äq.) wurden in einem Rundkolben vorgelegt und trockenes Methanol (20 mL) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren für 16 Stunden auf 85 °C erhitzt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde der Niederschlag abfiltriert und mit Methanol (100 mL) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 11 mg, 0.02 mmol, 20 %

Analytik:

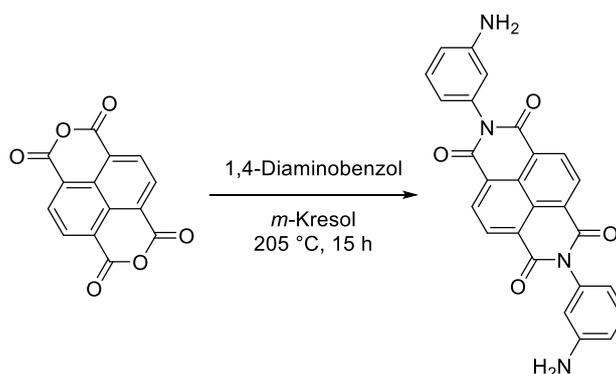
Summenformel: $C_{30}H_{24}N_4O_6$

Molare Masse: 536.54 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 298 K, 5.4 mmol/L): δ [ppm] = 8.36 (s, 2H, H-1), 6.94 (pd, 4H, $^3J_{\text{H-9,H-10}} = 8.0$ Hz, H-9), 6.65 (pd, 4H, $^3J_{\text{H-10,H-9}} = 8.0$ Hz, H-10), 4.44 (q, 4H, $^3J_{\text{H-13,H-14}} = 6.7$ Hz, H-13), 1.43 (t, 6H, $^3J_{\text{H-14,H-13}} = 6.7$ Hz, H-14).

EI-MS ($M = C_{30}H_{24}N_4O_6$): $m/z = 536.2$ [M] $^{+}$.

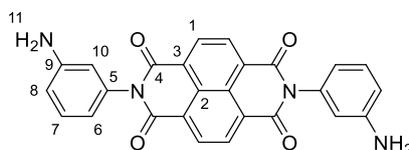
UV-Vis (Absorption, CH_2Cl_2 , 10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 252 (100 %), 343 (24 %), 361 (30 %), 443 (26 %), 468 (35 %).

***N,N'*-Bis(3-aminophenyl)naphthalin-1,8:4,5-bis(dicarboximid) {20}**

1,3-Diaminobenzol (2.02 mg, 18.68 mmol, 20 Äq.) wurde in einem Rundkolben vorgelegt und *m*-Kresol (50 mL) zugegeben. Das Gemisch wurde auf 170 °C erhitzt und portionsweise Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-1,8:4,5-dianhydrid (250 mg, 0.93 mmol, 1 Äq.) zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 15 Stunden bei 205 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die Mischung in Methanol (500 mL) gegeben und der Niederschlag abfiltriert und mit Methanol (200 mL) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als dunkelbrauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 306 mg, 0.68 mmol, 73 %

Analytik:



Summenformel: $C_{26}H_{16}N_4O_4$

Molare Masse: 448.44 g/mol

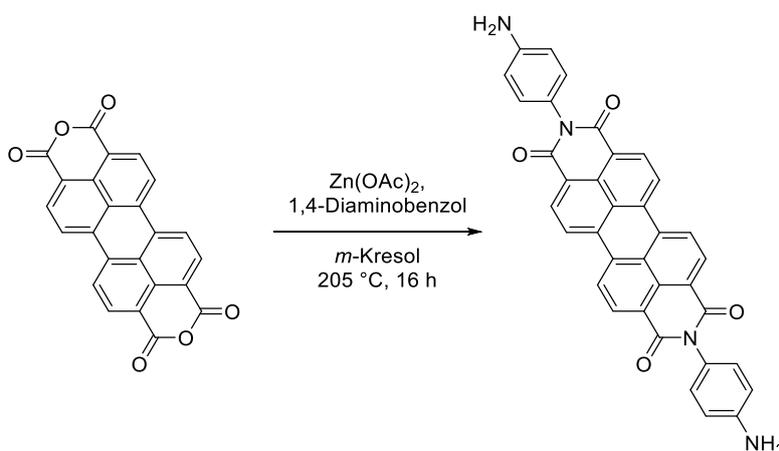
1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , 298 K, 30.1 mmol/L): δ [ppm] = 8.69 (s, 4H, H-1), 7.16 (pt, 2H, $^3J_{H-7,H-6} = ^3J_{H-7,H-8}$ 8.0 Hz, H-7), 6.67 (ddd, 2H, $^3J_{H-6,H-7} = 8.0$ Hz/ $^4J_{H-6,H-10} = 2.0$ Hz/ $^4J_{H-6,H-8} = 0.9$ Hz, H-6), 6.58 (pt, 2H, $^4J_{H-10,H-6} = ^4J_{H-10,H-8} = 2.0$ Hz, H-10), 6.53 (ddd, 2H, $^3J_{H-8,H-7} = 8.0$ Hz/ $^4J_{H-8,H-10} = 2.0$ Hz/ $^4J_{H-8,H-6} = 0.9$ Hz, H-8), 5.28 (bs, 4H, H-11).

^{13}C -NMR (126 MHz, DMSO- d_6 , 298 K, 30.1 mmol/L): δ [ppm] = 162.8 (C-4), 149.5 (C-9), 136.2 (C-5), 130.4 (C-1), 129.2 (C-7), 126.9 (C-4), 126.6 (C-2), 115.9 (C-8), 114.2 (C-10), 113.9 (C-6).

EI-MS (M = $C_{26}H_{16}N_4O_4$): $m/z = 448.0$ [M] $^{+}$.

UV-Vis (Absorption, DMSO, 10 μ mol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 306 (47 %), 362 (99 %), 382 (100 %).

N,N' -Bis(4-aminophenyl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) {21}^[109]

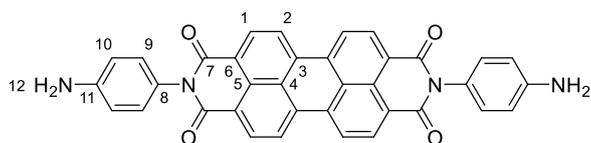


Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-dianhydrid (500 mg, 1.27 mmol, 1 Äq.), 1,4-Diaminobenzol (2.76 g, 25.49 mmol, 20 Äq.) und Zink(II)acetat (6 mg, 0.03 mmol, 0.02 Äq.) wurden in einem Rundkolben vorgelegt und *m*-Kresol (60 mL) zugegeben. Die Reaktionsmischung

wurde für 16 Stunden bei 205 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die Mischung in Methanol (500 mL) gegeben und der Niederschlag abfiltriert und mit Methanol (200 mL) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als dunkelbrauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 561 mg, 0.98 mmol, 77 %

Analytik:



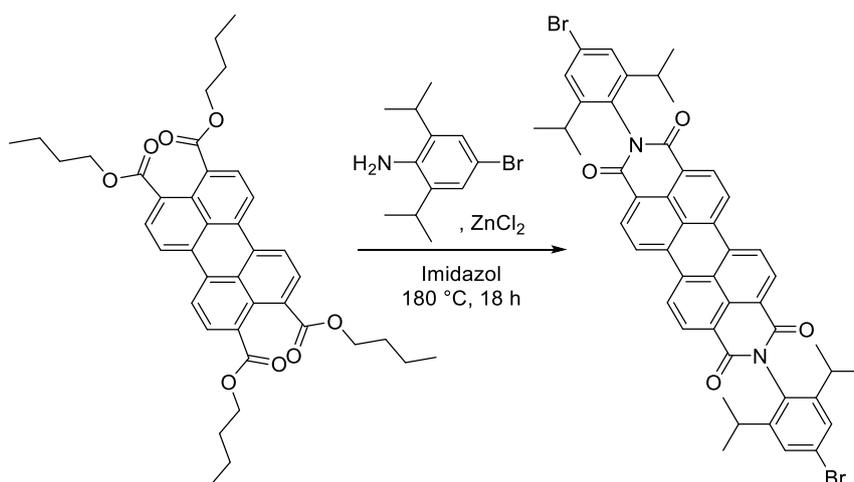
Summenformel: $C_{36}H_{20}N_4O_4$

Molare Masse: 572.58 g/mol

EI-MS ($M = C_{36}H_{20}N_4O_4$): $m/z = 572.0 [M]^+$.

Die analytischen Daten stimmen, soweit dort aufgeführt, mit den Literaturangaben überein.^[109]

***N,N'*-Bis(4-brom-2,6-diisopropylphenyl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) {22}**^[132]



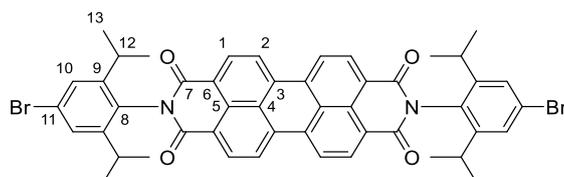
Imidazol (20 g) wurde unter Argongasatmosphäre in einem Rundkolben vorgelegt und auf 100 °C erhitzt bis der Feststoff komplett geschmolzen war. Anschließend wurden Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetrabutylester (850 mg, 1.30 mmol, 1 Äq.), 4-Brom-2,6-diisopropylanilin (2 g, 7.81 mmol, 7 Äq.) und Zink(II)chlorid (35 mg, 0.13 mmol, 0.2 Äq.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 18 Stunden bei 180 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf 100 °C

Experimenteller Teil

abgekühlt war, wurde die Mischung vorsichtig in Methanol (500 mL) gegeben und der Niederschlag abfiltriert und mit Methanol (200 mL) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 7:1 (V/V)) gereinigt und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 343 mg, 0.39 mmol, 30 %

Analytik:



Summenformel: $C_{48}H_{40}Br_2N_2O_4$

Molare Masse: 868.67 g/mol

R_f -Wert (Cyclohexan/Ethylacetat 7:1 (V/V)) = 0.43

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K, 23.0 mmol/L): δ [ppm] = 8.80 (d, 4H, $^3J_{H-2,H-1} = 8.0$ Hz, H-2), 8.76 (d, 4H, $^3J_{H-1,H-2} = 8.0$ Hz, H-1), 7.46 (s, 4H, H-10), 2.72 (sept, 4H, $^3J_{H-12,H-13} = 6.8$ Hz, H-12), 1.17 (d, 24H, $^3J_{H-13,H-12} = 6.8$ Hz, H-13).

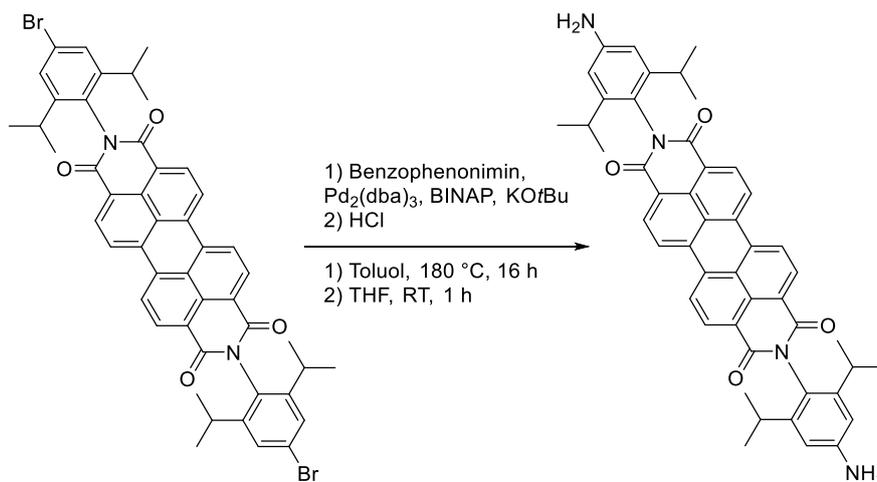
^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 298 K, 23.0 mmol/L): δ [ppm] = 163.5 (C-7), 148.3 (C-9), 135.3 (C-6), 132.4 (C-2), 130.3 (C-4), 129.9 (C-8), 127.8 (C-10), 127.0 (C-5), 124.2 (C-11), 123.6 (C-1), 123.4 (C-3), 29.5 (C-12), 24.0 (C-13).

MALDI-TOF(+)-MS (Matrix: DCTB, $M = C_{48}H_{40}Br_2N_2O_4$): $m/z = 866.2$ [M] $^{+}$.

HRMS ($C_{24}H_4Cl_4O_6^{+}$): berechnet = 866.1339

gefunden = 866.1349

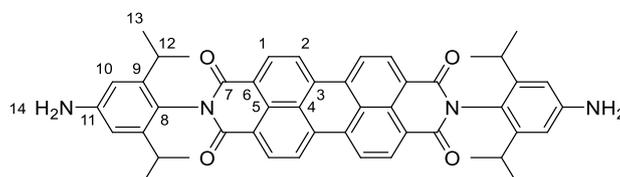
Die analytischen Daten stimmen, soweit dort aufgeführt, mit den Literaturangaben überein.^[132]

***N,N'*-Bis(4-amino-2,6-diisopropylphenyl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) {23}**

N,N'-Bis(4-brom-2,6-diisopropylphenyl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (150 mg, 0.17 mmol, 1 Äq.), Benzophenonimin (75 mg, 0.41 mmol, 2.4 Äq.), 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (32 mg, 0.05 mmol, 0.3 Äq.), Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0) (16 mg, 0.02 mmol, 0.1 Äq.), Kalium-*tert*-butanolat (57 mg, 0.50 mmol, 2.8 Äq.) wurden in einem ausgeheizten Rundkolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt. Es wurde trockenes Toluol (7 mL) zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 16 Stunden bei 110 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die Lösung filtriert und der Filtrerrückstand mit Ethylacetat (30 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck aufkonzentriert und mit 1M-Salzsäure (1 mL) in THF (10 mL) für eine Stunde refluxiert. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von Natriumhydrogencarbonat beendet. Anschließend wurde die Mischung mit Ethylacetat (50 mL) extrahiert und die organische Phase mit gesättigter wässriger Natriumchloridlösung (30 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 3:4 (V/V)) gereinigt. Das Produkt wurde als roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 4 mg, 0.005 mmol, 3 %

Analytik:



Summenformel: $C_{48}H_{44}N_4O_4$

Molare Masse: 740.90 g/mol

R_f -Wert (Cyclohexan/Ethylacetat 3:4 (V/V)) = 0.10

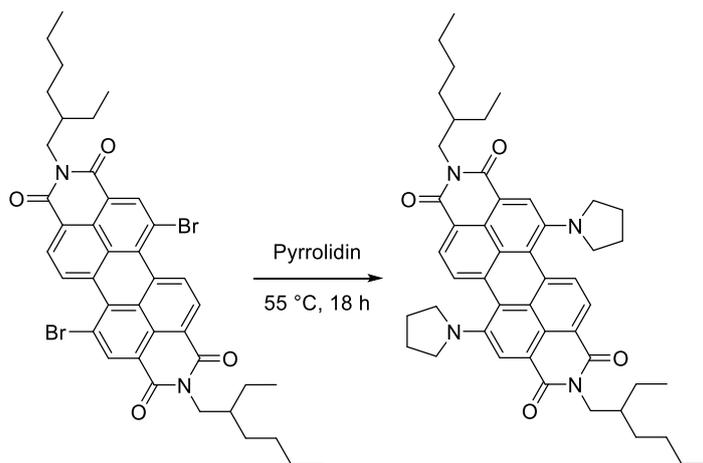
1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 8.1 mmol/L): δ [ppm] = 8.79 (m, 8H; H-1/H-2), 7.49 (s, 4H; H-10), 2.74 (sept, 4H, $^3J_{H-12,H-13} = 6.8$ Hz, H-12), 1.15 (d, 24H, $^3J_{H-13,H-12} = 6.8$ Hz, H-13).

ESI(+)-MS (CH_3CN , $M = C_{48}H_{44}N_4O_4$): $m/z = 741.343$ $[M+H]^+$.

UV-Vis (Absorption, CH_2Cl_2 , 10 μ mol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 261 (36 %), 461 (22 %), 492 (60 %), 529 (100 %).

Fluoreszenz (Emission, CH_2Cl_2 , 1 μ mol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] = 535.

***N,N'*-Bis(2-ethylhexyl)-1,7-di(pyrrolidin-1-yl)perylen-3,4,9,10-bis(dicarboximid) {24}**

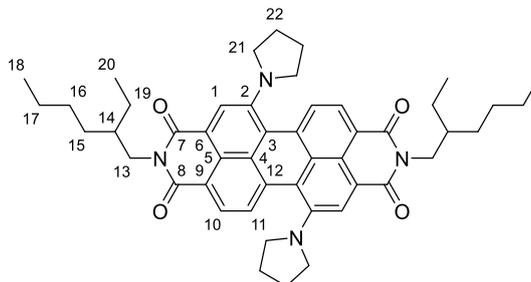


Das aus der vorherigen Reaktion erhaltene Isomerengemisch aus *N,N'*-Bis(2-ethylhexyl)-1,7-dibromoperylen-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (1 g, 1.29 mmol, 1 Äq.) wurde in einem Rundkolben vorgelegt und in Pyrrolidin (30 mL) gelöst. Anschließend wurde das Gemisch für 18 Stunden bei 55 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: Chloroform) gereinigt und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als grüner Feststoff als Gemisch mit einem Anteil von 6 % des 1,6-Isomers erhalten.

Ausbeute: 224 mg, (0.28 mmol)*, (27 %)*

*bezogen auf den entsprechenden Eduktgehalt im Ausgangsmaterial aus NMR berechnet

Analytik:



Summenformel: $C_{48}H_{56}N_4O_4$

Molare Masse: 753.00 g/mol

R_f -Wert (Chloroform) = 0.20

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K, 21.2 mmol/L): δ [ppm] = 8.45 (s, 2H, H-1), 8.40 (d, 2H, $^3J_{H-10,H-11} = 8.1$ Hz, H-10), 7.67 (d, 2H, $^3J_{H-11,H-10} = 8.1$ Hz, H-11), 4.22-4.11 (m, 4H, H-13), 3.74 (bs, 4H, H-21), 2.82 (bs, 4H, H-21), 2.08 (bs, 4H, H-22), 1.97 (m, 6H, H-14/H-22), 1.48-1.26 (m, 2H, H-15/H-16/H-17/H-19), 0.95 (t, 6H, $^3J_{H-11,H-10} = 7.4$ Hz, H-20), 0.90 (t, 6H, $^3J_{H-11,H-10} = 7.2$ Hz, H-18).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 298 K, 21.2 mmol/L): δ [ppm] = 164.7 (C-8), 164.7 (C-7), 146.7 (C-2), 134.4 (C-12), 130.2 (C-9), 126.9 (C-10), 124.0 (C-11), 122.4 (C-5), 121.9 (C-6), 121.0 (C-1), 119.3 (C-4), 118.3 (C-3), 52.4 (C-21), 44.4 (C-13), 38.2 (C-14), 31.0 (C-15), 29.0 (C-16), 26.0 (C-22), 24.3 (C-19), 23.3 (C-17), 14.3 (C-18), 10.9 (C-20).

MALDI-TOF(+)-MS (Matrix: DCTB, $M = C_{48}H_{56}N_4O_4$): $m/z = 752.4$ [M] $^{++}$.

HRMS ($C_{48}H_{56}N_4O_4^+$): berechnet = 752.4296

gefunden = 752.4304

UV-Vis (Absorption, CH_2Cl_2 , 10 μ mol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 272 (58 %), 312 (59 %), 435 (42 %), 701 (100 %).

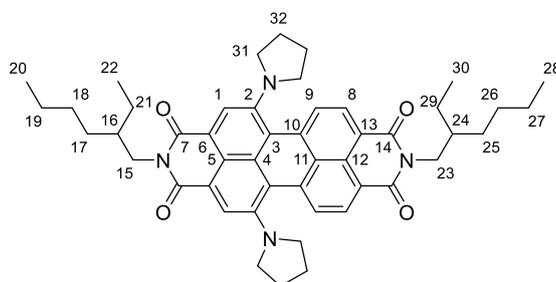
Isolierte Nebenprodukte:

Nach der säulenchromatographischen Reinigung wurde ebenfalls eine Fraktion mit *N,N'*-Bis(2-ethylhexyl)-1,6-di(pyrrolidin-1-yl)perylen-3,4,9,10-bis(dicarboximid) **{25}** mit einem Anteil von 5 % des 1,7-Isomers erhalten. Dieses Nebenprodukt konnte als blauer Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 44 mg, (0.06 mmol)*, (21 %)*

*bezogen auf den entsprechenden Eduktgehalt im Ausgangsmaterial aus NMR berechnet

Analytik:



Summenformel: $C_{48}H_{56}N_4O_4$

Molare Masse: 753.00 g/mol

R_f -Wert (Chloroform) = 0.19

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K, 21.2 mmol/L): δ [ppm] = 8.68 (d, 2H, $^3J_{H-10,H-11} = 8.1$ Hz, H-8), 8.35 (s, 2H, H-1), 7.88 (d, 2H, $^3J_{H-11,H-10} = 8.1$ Hz, H-9), 4.24-4.09 (m, 4H, H-15/H-23), 3.72 (bs, 4H, H-31), 2.78 (bs, 4H, H-31), 2.14-1.89 (m, 10H, H-16/H-24/H-32), 1.50-1.24 (m, 16H, H-17/H-18/H-19/H-21/H-25/H-26/H-27/H-29), 0.98-0.93 (m, 6H, H-22/H-30), 0.92-0.88 (m, 6H, H-20/H-28).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 298 K, 21.2 mmol/L): δ [ppm] = 165.0 (C-7), 164.7 (C-14), 150.2 (C-2), 135.9 (C-12), 131.3 (C-4), 130.5 (C-8), 128.7 (C-11), 128.5 (C-10), 123.5 (C-9), 123.0 (C-5), 118.0 (C-13), 117.9 (C-1), 117.2 (C-3), 117.1 (C-6), 52.3 (C-31), 44.5 (C-15), 44.3 (C-23), 38.3 (C-16), 38.2 (C-24), 31.0 (C-17), 31.0 (C-25), 29.0 (C-18), 29.0 (C-26), 25.8 (C-32), 24.3 (C-21), 24.2 (C-29), 23.3 (C-19), 23.2 (C-27), 14.3 (C-20), 14.3 (C-28), 10.9 (C-22/C-30).

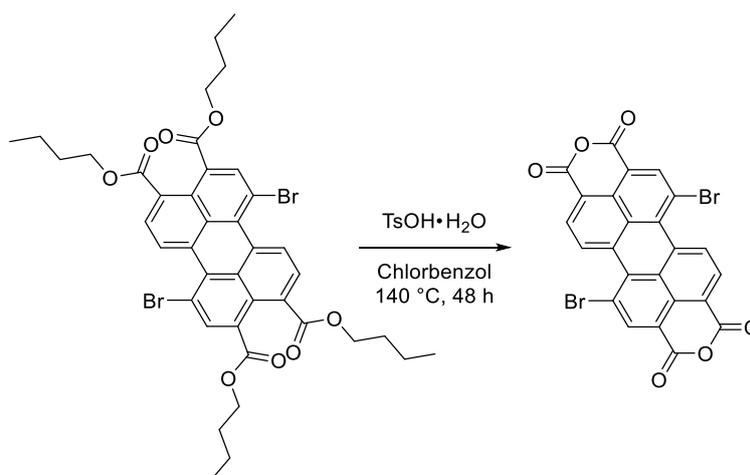
APCI(+)-MS (CH_3CN , $M = C_{48}H_{56}N_4O_4$): $m/z = 753.435$ $[M+H]^+$.

HRMS ($C_{48}H_{57}N_4O_4^+$): berechnet = 753.4374

gefunden = 753.4368

UV-Vis (Absorption, CH_2Cl_2 , 10 μ mol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 298 (84 %), 334 (53 %), 456 (22 %), 566 (75 %), 645 (90 %), 685 (100 %).

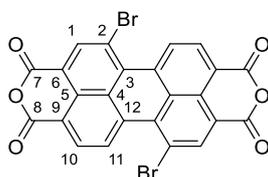
1,7-Dibromperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4,9,10-dianhydrid {1}^[139]



1,7-Dibromperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetra-butylester (2.5 g, 3.08 mmol, 1 Äq.) und *para*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (5.867 g, 30.84 mmol, 10 Äq.) wurden in einem Rundkolben vorgelegt. Es wurde Chlorbenzol (125 mL) zugegeben und das erhaltene Gemisch für 48 Stunden bei 140 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Wasser (75 mL) und anschließend mit Methanol (50 mL) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet und in Chloroform (25 mL) unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde die Mischung filtriert und der Filtrückstand wurde erneut im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1683 mg, 3.06 mmol, 99 %

Analytik:



Experimenteller Teil

Summenformel: $C_{24}H_6Br_2O_6$

Molare Masse: 550.11 g/mol

1H -NMR (500 MHz, D_2SO_4 , 298 K, 18.2 mmol/L): δ [ppm] = 9.53 (d, 2H, $^3J_{H-11,H-10} = 8.3$ Hz, H-1), 8.86 (s, 2H, H-1), 8.64 (d, 2H, $^3J_{H-10,H-11} = 8.3$ Hz, H-10).

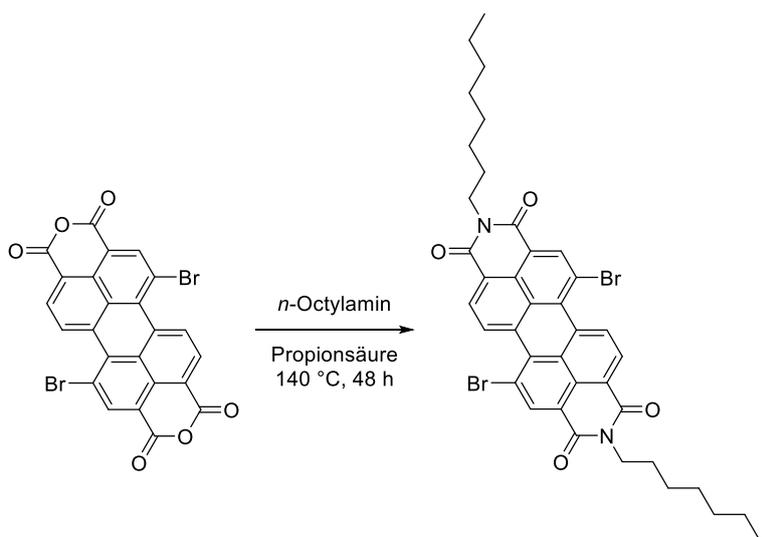
EI-MS ($M = C_{24}H_6Br_2O_6$): $m/z = 547.9$ [M] $^{+}$.

HRMS ($C_{24}H_6Br_2O_6^+$): berechnet = 547.8526

gefunden = 547.8523

Die analytischen Daten stimmen, soweit dort aufgeführt, mit den Literaturangaben überein.^[139]

N,N'-Dioctyl-1,7-dibromperylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) {26}^[104]

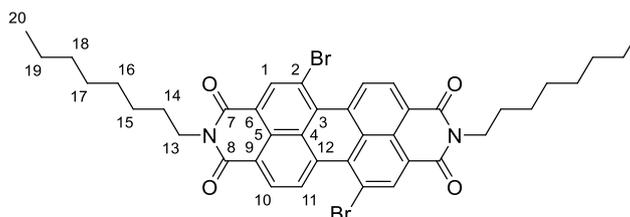


1,7-Dibromperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-dianhydrid (1.65 mg, 3.00 mmol, 1 Äq.) wurde in einem Rundkolben vorgelegt und in Propionsäure (60 mL) suspendiert. Anschließend wurde *n*-Octylamin (2.325 g, 3.0 mL, 18.00 mmol, 6 Äq.) tropfenweise zugegeben und das Gemisch wurde für 48 Stunden auf 140 °C erhitzt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die Mischung in Wasser (200 mL) gegeben. Es bildete sich ein roter Niederschlag, welcher abfiltriert und mit Wasser (200 mL) gewaschen wurde. Der Filtrerrückstand wurde in Dichlormethan (100 mL) aufgenommen und mit Wasser (50 mL) und gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (50 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in einer minimalen Menge an Dichlormethan gelöst und in einem großen Rundkolben vorsichtig mit dem neunfachen Volumen an Acetonitril überschichtet. Nach einem

Tag wurden die gebildeten roten Kristalle abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.021 g, 2.62 mmol, 87 %

Analytik:



Summenformel: $C_{40}H_{40}Br_2N_2O_4$

Molare Masse: 772.58 g/mol

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K, 20.7 mmol/L): δ [ppm] = 9.44 (d, 2H, $^3J_{H-11,H-10} = 8.1$ Hz, H-11), 8.88 (s, 2H, H-1), 8.67 (d, 2H, $^3J_{H-10,H-11} = 8.1$ Hz, H-10), 4.20 (t, 4H, $^3J_{H-13,H-14} = 7.6$ Hz, H-13), 1.78-1.71 (m, 4H, H-14), 1.47-1.23 (m, 20H, H-15/H-16/H-17/H-18/H-19), 0.88 (t, 6H, $^3J_{H-20,H-19} = 7.0$ Hz, H-20).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 298 K, 20.7 mmol/L): δ [ppm] = 163.0 (C-8), 162.5 (C-7), 138.1 (C-1), 133.1 (C-3), 132.9 (C-12), 130.1 (C-10), 129.4 (C-9), 128.6 (C-11), 127.1 (C-5), 123.3 (C-4), 122.9 (C-6), 120.9 (C-2), 41.0 (C-13), 32.0 (C-18), 29.5 (C-16), 29.4 (C-17), 28.2 (C-14), 27.3 (C-15), 22.8 (C-19), 14.2 (C-20).

MALDI-TOF(+)-MS (Matrix: DCTB, $M = C_{40}H_{40}Br_2N_2O_4$): $m/z = 771.1$ $[M+H]^+$.

HRMS ($C_{40}H_{41}Br_2N_2O_4^+$): berechnet = 771.1433

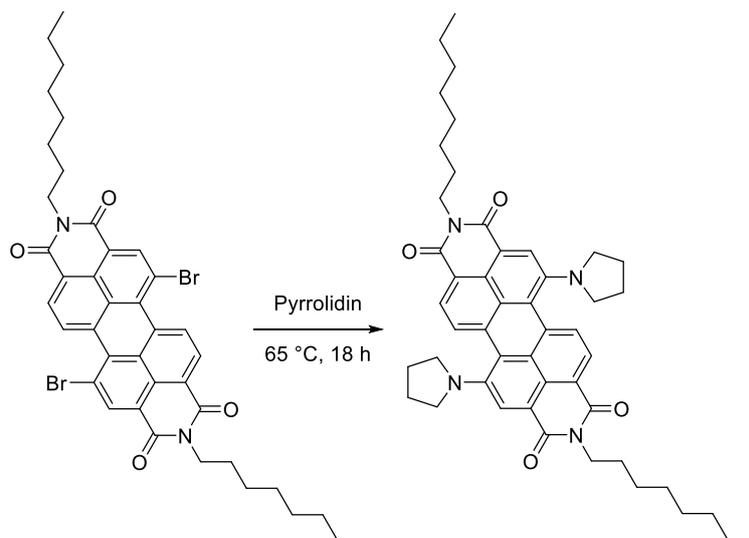
gefunden = 771.1446

UV-Vis (Absorption, CH_2Cl_2 , 10 μ mol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 273 (46 %), 389 (11 %), 490 (69 %), 525 (100 %).

Fluoreszenz (Emission, CH_2Cl_2 , 1 μ mol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] = 543.

Die analytischen Daten stimmen, soweit dort aufgeführt, mit den Literaturangaben überein.^[104]

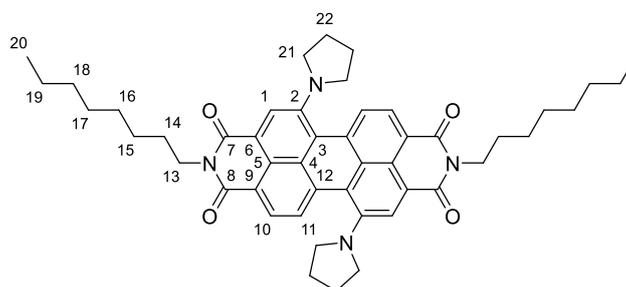
***N,N'*-Dioctyl-1,7-di(pyrrolidin-1-yl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) {27}**^[104]



N,N'-Dioctyl-1,7-dibromoperylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (500 mg, 0.65 mmol, 1 Äq.) wurde in einem Rundkolben vorgelegt und in Pyrrolidin (20 mL) gelöst. Anschließend wurde das Gemisch für 18 Stunden auf 65 °C erhitzt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 7:2 (*V/V*)) gereinigt und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als grüner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 213 mg, 0.28 mmol, 44 %

Analytik:



Summenformel: $C_{48}H_{56}N_4O_4$

Molare Masse: 753.00 g/mol

R_f -Wert (Cyclohexan/Ethylacetat 7:2 (*V/V*)) = 0.45

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 21.2 mmol/L): δ [ppm] = 8.43 (s, 2H, H-1), 8.34 (d, 2H, $^3J_{\text{H-10,H-11}} = 8.0$ Hz, H-10), 7.67 (d, 2H, $^3J_{\text{H-11,H-10}} = 8.0$ Hz, H-11), 4.17 (t, 4H, $^3J_{\text{H-13,H-14}} = 7.6$ Hz, H-13), 3.73 (bs, 4H, H-21), 2.82 (bs, 4H, H-21), 2.06 (bs, 4H, H-22), 1.97 (bs, 4H, H-22), 1.77-1.70 (m, 4H, H-14), 1.47-1.24 (m, 20H, H-15/H-16/H-17/H-18/H-19), 0.88 (t, 6H, $^3J_{\text{H-20,H-19}} = 6.9$ Hz, H-20).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 298 K, 21.2 mmol/L): δ [ppm] = 164.4 (C-8), 164.3 (C-7), 146.9 (C-2), 134.7 (C-12), 130.5 (C-9), 126.8 (C-10), 124.2 (C-11), 122.5 (C-5), 122.2 (C-6), 121.0 (C-1), 119.6 (C-4), 118.4 (C-3), 52.6 (C-21), 40.7 (C-13), 32.3 (C-18), 29.8 (C-16), 29.7 (C-17), 28.6 (C-14), 27.6 (C-15), 26.2 (C-22), 23.1 (C-19), 14.3 (C-20).

MALDI-TOF(+)-MS (Matrix: DCTB, $\text{M} = \text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{O}_4$): $m/z = 752.4$ [M] $^{++}$.

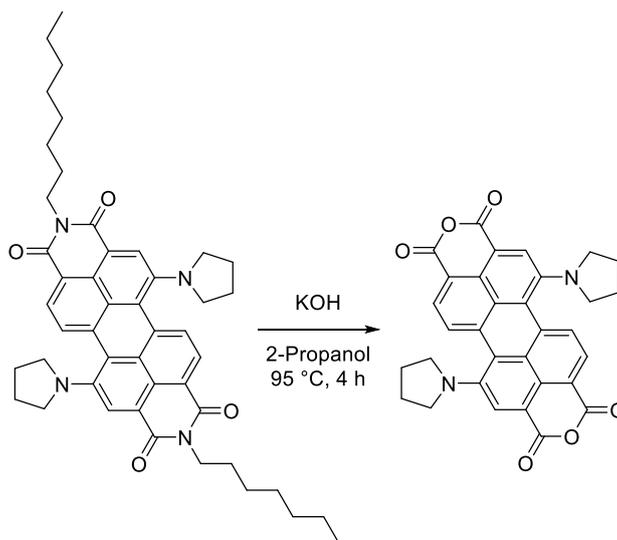
HRMS ($\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{O}_4^+$): berechnet = 752.4296

gefunden = 752.4304

UV-Vis (Absorption, CH_2Cl_2 , 10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 272 (61 %), 312 (58 %), 435 (40 %), 701 (100 %).

Die analytischen Daten stimmen, soweit dort aufgeführt, mit den Literaturangaben überein.^[104]

1,7-Di(pyrrolidin-1-yl)perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4,9,10-dianhydrid {28}^[138]



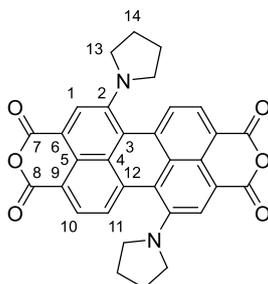
N,N' -Dioctyl-1,7-di(pyrrolidin-1-yl)perylen-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (150 mg, 0.20 mmol, 1 Äq.) wurde in einem ausgeheizten Rundkolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt und eine Lösung von Kaliumhydroxid (1.397 g, 24.90 mmol, 125 Äq.) in trockenem 2-Propanol (20 mL) wurde zugegeben. Anschließend wurde für 4 Stunden bei 95 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf

Experimenteller Teil

Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die Mischung in Essigsäure (60 mL) gegeben und Wasser (150 mL) zugegeben. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser (50 mL) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als grüner Feststoff erhalten und ohne weitere Aufreinigung für folgende Reaktionen verwendet.

Ausbeute: 101 mg

Analytik:



Summenformel: $C_{32}H_{22}N_2O_6$

Molare Masse: 530.54 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 5.5 mmol/L): δ [ppm] = 8.47 (s, 2H, H-1), 8.41 (d, 2H, $^3J_{\text{H-10,H-11}} = 8.0$ Hz, H-10), 7.64 (d, 2H, $^3J_{\text{H-11,H-10}} = 8.0$ Hz, H-11), 3.76 (bs, 4H, H-13), 2.86 (bs, 4H, H-13), 2.12 (bs, 4H, H-14), 2.01 (bs, 4H, H-14).

EI-MS ($M = C_{32}H_{22}N_2O_6$): $m/z = 530.3$ [M] $^{++}$.

HRMS ($C_{32}H_{22}N_2O_6^+$): berechnet = 530.1478

gefunden = 530.1482

UV-Vis (Absorption, CH_2Cl_2 , 10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 273 (50 %), 315 (63 %), 433 (39 %), 708 (100 %).

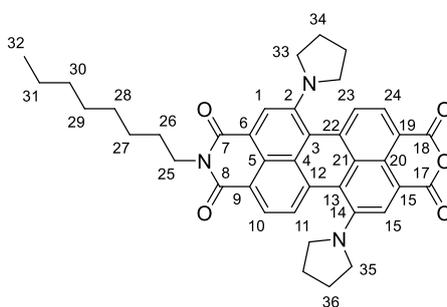
Die analytischen Daten stimmen, soweit dort aufgeführt, mit den Literaturangaben überein.^[138]

Isolierte Nebenprodukte:

Aus der Versuchen einer säulenchromatographischen Reinigung wurde ebenfalls eine Fraktion von *N*-Octyl-1,7-di(pyrrolidin-1-yl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-dianhydrid {29} isoliert. Dieses Nebenprodukt konnte als grüner Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 12 mg, 0.02 mmol, 2 %*

*aus NMR berechnet

Analytik:

Summenformel: $C_{40}H_{39}N_3O_5$

Molare Masse: 641.77 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 7.5 mmol/L): δ [ppm] = 8.37 (s, 1H, H-15), 8.32 (s, 1H, H-1), 8.27 (d, 1H, $^3J_{\text{H-24,H-23}} = 8.0$ Hz, H-24), 8.25 (d, 1H, $^3J_{\text{H-10,H-11}} = 8.0$ Hz, H-10), 7.55 (d, 1H, $^3J_{\text{H-11,H-10}} = 8.0$ Hz, H-11), 7.38 (d, 1H, $^3J_{\text{H-23,H-24}} = 8.0$ Hz, H-23), 4.16 (t, 2H, $^3J_{\text{H-25,H-26}} = 7.6$ Hz, H-25), 3.68 (bs, 4H, H-33/H-35), 2.76 (bs, 4H, H-33/H-35), 2.06 (bs, 4H, H-34/H-36), 1.96 (bs, 4H, H-34/H-36), 1.77-1.68 (m, 2H, H-26), 1.48-1.24 (m, 10H, H-27/H-28/H-29/H-30/H-31), 0.89 (m, 3H, H-20).

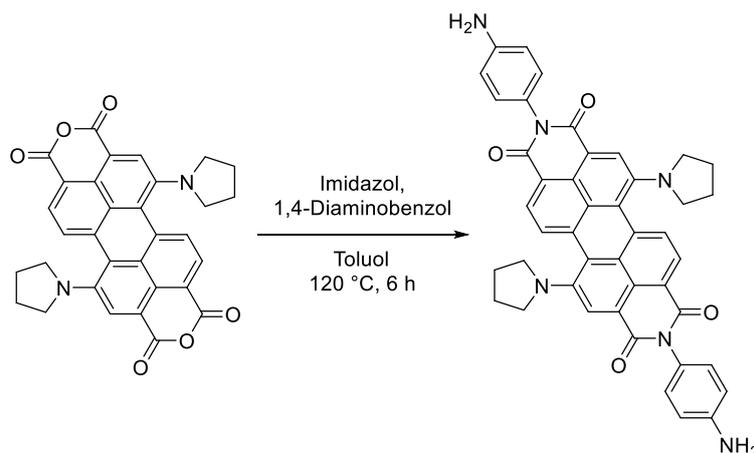
APCI(+)-MS (CH_3CN , $M = C_{40}H_{39}N_3O_5$): $m/z = 642.295$ $[\text{M}+\text{H}]^+$.

HRMS ($C_{40}H_{40}N_3O_5^+$): berechnet = 642.2962

gefunden = 642.2963

UV-Vis (Absorption, CH_2Cl_2 , 10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 273 (63 %), 315 (66 %), 434 (40 %), 706 (100 %).

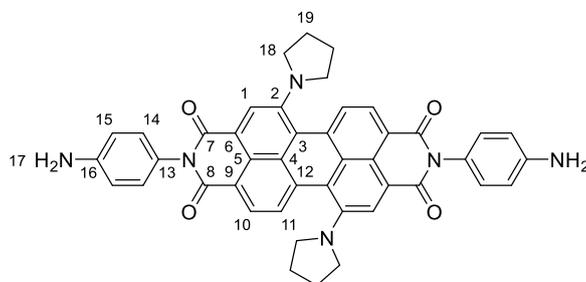
***N,N'*-Bis(4-aminophenyl)-1,7-di(pyrrolidin-1-yl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) {30}**



1,7-Di(pyrrolidin-1-yl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-dianhydrid (100 mg, 0.19 mmol, 1 Äq.), 1,4-Diaminobenzol (260 mg, 1.88 mmol, 10 Äq.) und Imidazol (90 mg, 1.32 mmol, 7 Äq.) wurden in einem ausgeheizten Rundkolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt. Es wurde trockenes Toluol (25 mL) zugegeben und für 4 Stunden bei 120 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (50 mL) gelöst und mit Wasser (50 mL) gewaschen. Das Dichlormethan wurde unter vermindertem Druck entfernt und die Mischung filtriert. Der Filtrückstand wurde erneut in Dichlormethan (50 mL) gelöst und der Vorgang dreimal wiederholt. Abschließend wurde der erhaltene Feststoff säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: Dichlormethan → Dichlormethan/Methanol 50:1 (V/V)) gereinigt und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als dunkelgrüner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 39 mg, 0.05 mmol, 29 %

Analytik:



Summenformel: $C_{44}H_{34}N_6O_4$

Molare Masse: 710.79 g/mol

R_f -Wert (Dichlormethan/Methanol 50:1 (V/V)) = 0.15

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 14.1 mmol/L): δ [ppm] = 8.45 (s, 2H, H-1), 8.35(d, 2H, $^3J_{\text{H-10,H-11}} = 8.0$ Hz, H-10), 7.65 (d, 2H, $^3J_{\text{H-11,H-10}} = 8.0$ Hz, H-11), 7.09(pd, 4H, $^3J_{\text{H-14,H-15}} = 8.5$ Hz, H-14), 6.84(pd, 4H, $^3J_{\text{H-15,H-14}} = 8.5$ Hz, H-15), 3.98 (bs, 4H, H-17), 3.73 (bs, 4H, H-18), 2.83 (bs, 4H, H-18), 2.07(bs, 4H, H-19), 1.97(bs, 4H, H-19).

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 14.1 mmol/L): δ [ppm] = 164.9 (C-8), 164.9 (C-7), 147.4 (C-16), 147.0 (C-2), 134.9 (C-12), 130.6 (C-9), 129.9 (C-14), 127.0 (C-10), 126.8 (C-13), 124.3 (C-11), 122.8 (C-5), 122.4 (C-6), 121.3 (C-1), 119.7 (C-4), 118.6 (C-3), 115.5 (C-15), 52.6 (C-18), 26.2 (C-19).

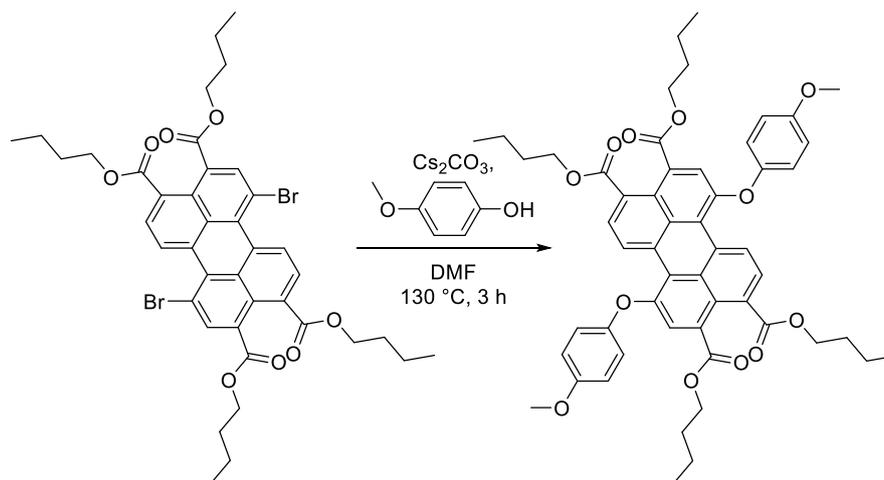
MALDI-TOF(+)-MS (Matrix: DCTB, $\text{M} = \text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_4$): $m/z = 710.262$ [M] $^{+}$.

HRMS ($\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_4^{+}$): berechnet = 710.2636

gefunden = 710.2625

UV-Vis (Absorption, CH_2Cl_2 , 10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 272 (85 %), 314 (66 %), 435 (42 %), 705 (100 %).

1,7-Bis(4-methoxyphenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetra-butylester {31}^[143]



1,7-Dibromoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetra-butylester (750 mg, 0.93 mmol, 1 Äq.) und 4-Methoxyphenol (483 mg, 3.89 mmol, 4.2 Äq.) wurden einem ausgeheizten Rundkolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt. Anschließend wurde trockenes DMF (12 mL) zugegeben und unter Rühren portionsweise Cäsiumcarbonat (1.809 g, 5.55 mmol, 6 Äq.) zugegeben. Es wurde für 3 Stunden bei 130 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die Mischung in Dichlormethan (100 mL) aufgenommen und mit Wasser (60 mL) gewaschen. Die

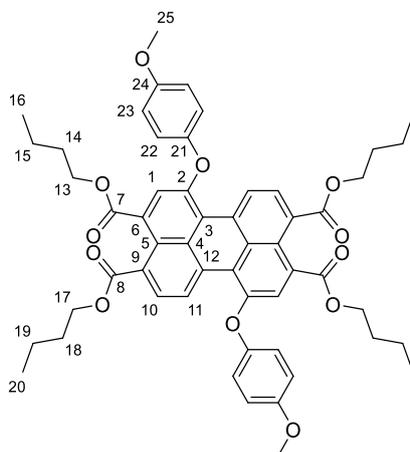
Experimenteller Teil

organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: Dichlormethan) gereinigt und anschließend aus siedendem Ethanol umkristallisiert. Das Produkt wurde als Gemisch mit einem Anteil von 11 % des 1-(4-Methoxyphenoxy)perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuretributylesters als orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 355 mg, (0.36 mmol), (39 %)*

*aus NMR berechnet

Analytik:



Summenformel: $C_{54}H_{56}O_{12}$

Molare Masse: 897.03 g/mol

R_f -Wert (Dichlormethan) = 0.18

1H -NMR (700 MHz, $CDCl_3$, 298 K, 20.1 mmol/L): δ [ppm] = 9.10 (d, 2H, $^3J_{H-11,H-10} = 8.2$ Hz, H-11), 8.00 (d, 2H, $^3J_{H-10,H-11} = 8.2$ Hz, H-10), 7.68 (s, 2H, H-1), 7.05 (pd, 4H, $^3J_{H-22,H-23} = 9.0$ Hz, H-22), 6.93 (pd, 4H, $^3J_{H-23,H-22} = 9.0$ Hz, H-23), 4.29 (t, 4H, $^3J_{H-17,H-18} = 6.8$ Hz, H-17), 4.23 (t, 4H, $^3J_{H-13,H-14} = 6.8$ Hz, H-13), 3.82 (s, 6H, H-25), 1.77-1.72 (m, 4H, H-18), 1.69-1.64 (m, 4H, H-14), 1.50-1.43 (m, 4H, H-19), 1.38-1.32 (m, 4H, H-15), 0.97 (t, 6H, $^3J_{H-20,H-19} = 7.4$ Hz, H-20), 0.91 (t, 6H, $^3J_{H-16,H-15} = 7.4$ Hz, H-16).

^{13}C -NMR (176 MHz, CDCl_3 , 298 K, 20.1 mmol/L): δ [ppm] = 168.6 (C-8), 167.8 (C-7), 156.4 (C-24), 153.0 (C-2), 149.1 (C-21), 132.0 (C-12), 131.3 (C-9)*, 131.2 (C-6)*, 129.3 (C-4), 129.0 (C-10), 127.2 (C-11), 124.5 (C-5), 123.5 (C-1), 121.9 (C-3), 120.5 (C-22), 115.3 (C-23), 65.4 (C-13), 65.2 (C-17), 55.7 (C-25), 30.7 (C-18), 30.5 (C-14), 19.3 (C-19), 19.2 (C-15), 13.8 (C-20), 13.7 (C-16).

MALDI-TOF(+)-MS (Matrix: DCTB, $\text{M} = \text{C}_{54}\text{H}_{56}\text{O}_{12}$): $m/z = 896.4$ [M] $^{+}$.

HRMS ($\text{C}_{54}\text{H}_{56}\text{O}_{12}^{+}$): berechnet = 896.3738

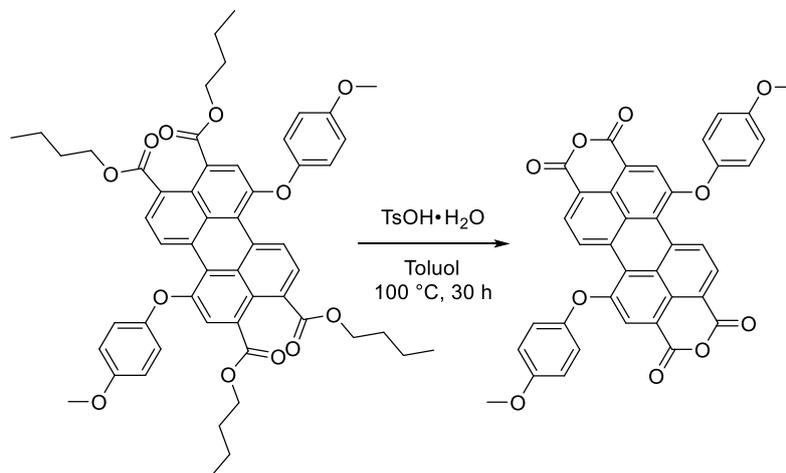
gefunden = 896.3738

UV-Vis (Absorption, CH_2Cl_2 , 10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 276 (100 %), 372 (22 %), 478 (96 %).

Fluoreszenz (Emission, CH_2Cl_2 , 1 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] = 517.

Die analytischen Daten stimmen, soweit dort aufgeführt, mit den Literaturangaben überein.^[143]

1,7-Bis(4-methoxyphenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-dianhydrid {32}



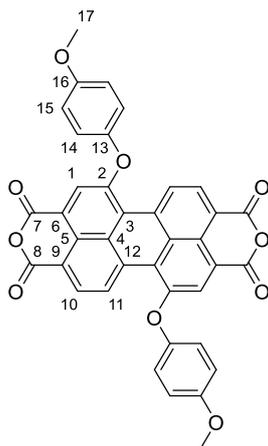
Der aus der vorherigen Reaktion als Gemisch mit 1-(4-Methoxyphenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetra-butylester erhaltene 1,7-Bis(4-methoxyphenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetra-butylester (300 mg, 0.33 mmol, 1 Äq.) und *para*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (360 mg, 1.85 mmol, 6 Äq.) wurden in einem Rundkolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt. Es wurde Toluol (11 mL) zugegeben und für 30 Stunden bei 100 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die Mischung filtriert und mit Wasser (20 mL) und Methanol (20 mL) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet und in Chloroform refluxiert. Anschließend wurde die Mischung filtriert und der

Experimenteller Teil

erhaltene Feststoff wurde erneut im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als in organischen Lösungsmitteln unlösliches Gemisch mit 1-(4-Methoxyphenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-dianhydrid als dunkelvioletter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 170 mg

Analytik:

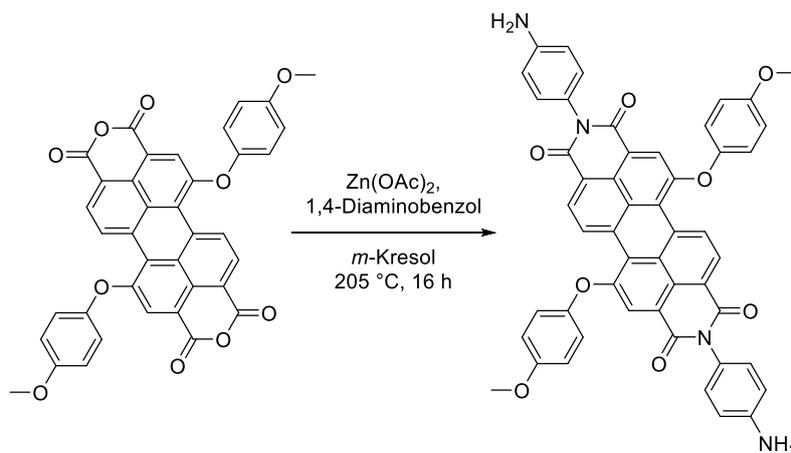


Summenformel: $C_{38}H_{20}O_{10}$

Molare Masse: 636.57 g/mol

***N,N'*-Bis(4-aminophenyl)-1,7-bis(4-methoxyphenoxy)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid)**

{33}



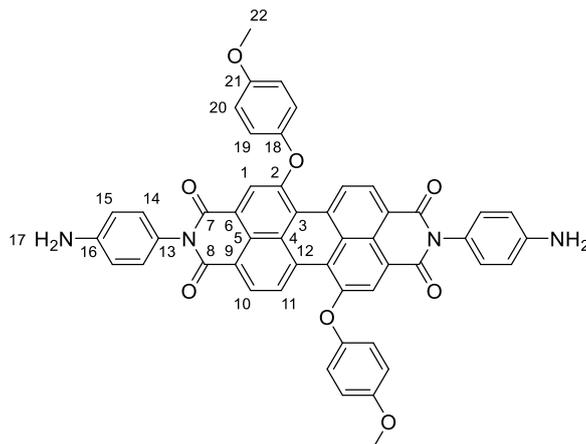
Das aus der vorherigen Reaktion als Gemisch mit 1-(4-Methoxyphenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-dianhydrid erhaltene 1,7-Bis(4-methoxyphenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-dianhydrid (110 mg, ~0.16 mmol, 1 Äq.), 1,4-Diaminobenzol (340 mg,

4.14 mmol, 20 Äq.) und Zink(II)acetat (4 mg, 0.02 mmol, 0.1 Äq.) wurden in einem Rundkolben vorgelegt und *m*-Kresol (7 mL) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 16 Stunden bei 205 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die Mischung in Methanol (400 mL) gegeben und der Niederschlag abfiltriert und mit Methanol (100 mL) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als Gemisch mit einem Anteil von 12 % des *N,N'*-Bis(4-aminophenyl)-1-(4-methoxyphenoxy)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximids) als dunkelvioletter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 37 mg, (0.04 mmol)*, (26 %)*

*bezogen auf den entsprechenden Eduktgehalt im Ausgangsmaterial aus NMR berechnet

Analytik:



Summenformel: $C_{50}H_{32}N_4O_8$

Molare Masse: 816.83 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 9.8 mmol/L): δ [ppm] = 9.65 (d, 2H, $^3J_{\text{H-11,H-10}} = 8.3$ Hz, H-11), 8.58 (d, 2H, $^3J_{\text{H-10,H-11}} = 8.3$ Hz, H-10), 8.26 (s, 2H, H-11), 7.16 (pd, 4H, $^3J_{\text{H-19,H-20}} = 9.1$ Hz, H-19), 7.03 (pd, 4H, $^3J_{\text{H-14,H-15}} = 8.7$ Hz, H-14), 7.00 (pd, 4H, $^3J_{\text{H-20,H-19}} = 9.1$ Hz, H-20), 6.80 (pd, 4H, $^3J_{\text{H-15,H-14}} = 8.7$ Hz, H-15), 3.92 (s, 4H, H-17), 3.84 (s, 6H, H-22).

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 9.8 mmol/L): δ [ppm] = 164.2 (C-8), 163.7 (C-7), 157.5 (C-21), 156.4 (C-2), 148.9 (C-18), 147.5 (C-16), 134.1 (C-12), 130.4 (C-10), 129.9 (C-9), 129.7 (C-14), 129.3 (C-11), 125.9 (C-13), 125.6 (C-5), 124.5 (C-6), 124.0 (C-4), 123.6 (C-1), 122.9 (C-3), 121.3 (C-19), 115.9 (C-20), 115.5 (C-15), 56.1 (C-22).

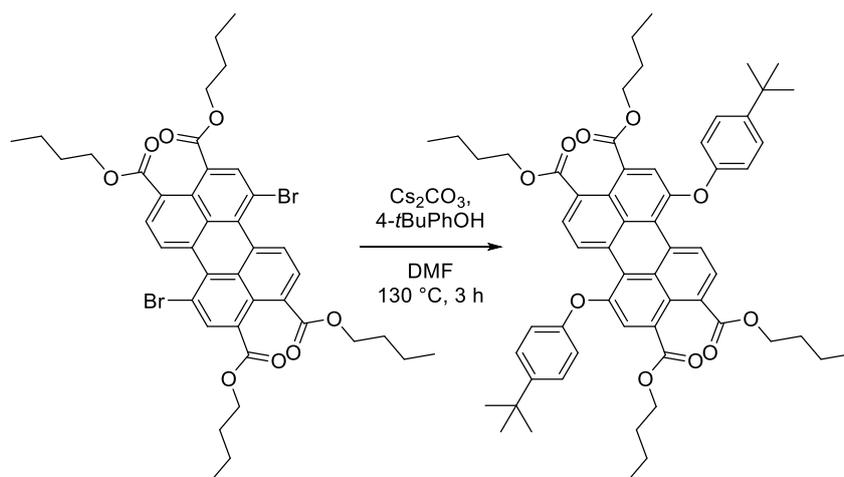
MALDI-TOF(+)-MS (Matrix: DCTB, $M = C_{50}H_{32}N_4O_8$): $m/z = 816.221$ [M] $^{+}$.

HRMS ($C_{50}H_{32}N_4O_8^+$): berechnet = 816.2215

gefunden = 816.2205

UV-Vis (Absorption, CH_2Cl_2 , 10 μ mol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 266 (81 %), 408 (17 %), 514 (69 %), 549 (100 %).

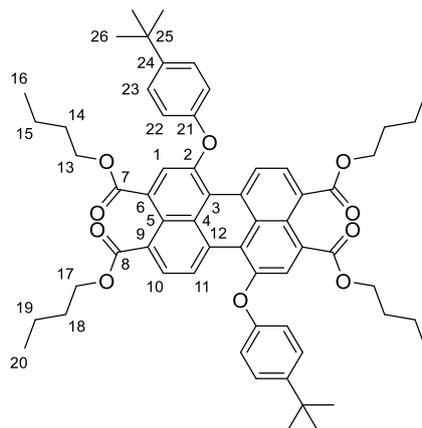
1,7-Bis(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetrabutylester {34}^[143]



1,7-Dibromoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetrabutylester (500 mg, 0.62 mmol, 1 Äq.) und 4-*tert*-Butylphenol (390 mg, 2.59 mmol, 4.2 Äq.) wurden einem ausgeheizten Rundkolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt. Anschließend wurde trockenes DMF (20 mL) zugegeben und unter Rühren portionsweise Cäsiumcarbonat (1.205 g, 3.70 mmol, 6 Äq.) zugegeben. Es wurde für 3 Stunden bei 130 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die Mischung in Dichlormethan (150 mL) aufgenommen und mit Wasser (100 mL) gewaschen. Die organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: Dichlormethan) gereinigt und anschließend aus siedendem Ethanol umkristallisiert. Das Produkt wurde als orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 326 mg, 0.34 mmol, 56 %

Analytik:



Summenformel: $C_{60}H_{68}O_{10}$

Molare Masse: 949.19 g/mol

R_f -Wert (Dichlormethan) = 0.34

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K, 21.1 mmol/L): δ [ppm] = 9.09 (d, 2H, $^3J_{H-11,H-10} = 8.2$ Hz, H-11), 7.98 (d, 2H, $^3J_{H-10,H-11} = 8.2$ Hz, H-10), 7.74 (s, 2H, H-1), 7.39 (pd, 4H, $^3J_{H-23,H-22} = 8.8$ Hz, H-23), 7.02 (pd, 4H, $^3J_{H-22,H-23} = 8.8$ Hz, H-22), 4.29 (t, 4H, $^3J_{H-11,H-10} = 6.8$ Hz, H-17), 4.23 (t, 4H, $^3J_{H-11,H-10} = 6.8$ Hz, H-13), 1.78-1.71 (m, 4H, H-18), 1.70-1.63 (m, 4H, H-14), 1.51-1.42 (m, 4H, H-19), 1.40-1.31 (m, 22H, H-15/H-26), 0.97 (t, 6H, $^3J_{H-20,H-19} = 7.4$ Hz, H-20), 0.90 (t, 6H, $^3J_{H-16,H-15} = 7.4$ Hz, H-16).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 298 K, 21.1 mmol/L): δ [ppm] = 168.6 (C-8), 167.8 (C-7), 153.4 (C-21), 152.2 (C-2), 147.1 (C-24), 132.0 (C-12), 131.3(C-9)*, 131.3(C-6)*, 129.4 (C-4), 129.2 (C-10), 127.2 (C-11), 127.0 (C-23), 124.7 (C-5), 124.3 (C-1), 122.5 (C-3), 118.4 (C-22), 65.4 (C-13), 65.3 (C-17), 34.4 (C-25), 31.5 (C-26), 30.7 (C-18), 30.4 (C-14), 19.3 (C-19), 19.1 (C-15), 13.8 (C-20), 13.7 (C-16).

*Zuordnung vertauschbar

MALDI-TOF(+)-MS (Matrix: DCTB, $M = C_{60}H_{68}O_{10}$): $m/z = 948.4794$ [M] $^{++}$.

HRMS ($C_{60}H_{68}O_{10}^{++}$): berechnet = 948.4807

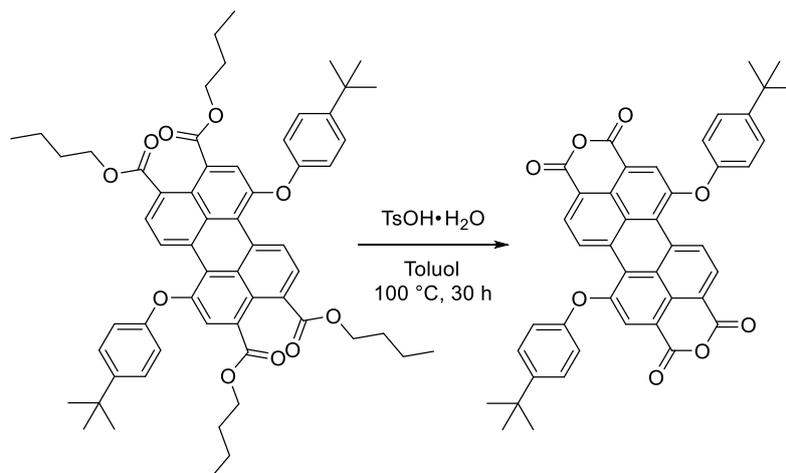
gefunden = 948.4794

UV-Vis (Absorption, CH_2Cl_2 , 10 μ mol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 275 (100 %), 369 (22 %), 473 (100 %).

Fluoreszenz (Emission, CH_2Cl_2 , 1 μ mol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] = 515.

Die analytischen Daten stimmen, soweit dort aufgeführt, mit den Literaturangaben überein.^[143]

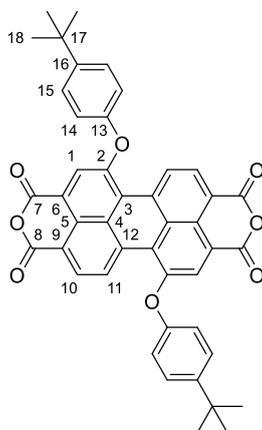
1,7-Bis(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-dianhydrid {35}



1,7-Bis(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetrabutylester (300 mg, 0.32 mmol, 1 Äq.) und *para*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (360 mg, 1.89 mmol, 6 Äq.) wurden in einem Rundkolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt. Es wurde Toluol (11 mL) zugegeben und für 30 Stunden bei 100 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die Mischung filtriert und mit Wasser (20 mL) und Methanol (20 mL) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet und in Chloroform (8 mL) refluxiert. Anschließend wurde die Mischung filtriert und der erhaltene Feststoff wurde erneut im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als dunkelvioletter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 187 mg, 0.27 mmol, 85 %

Analytik:



Summenformel: C₄₄H₃₂O₈

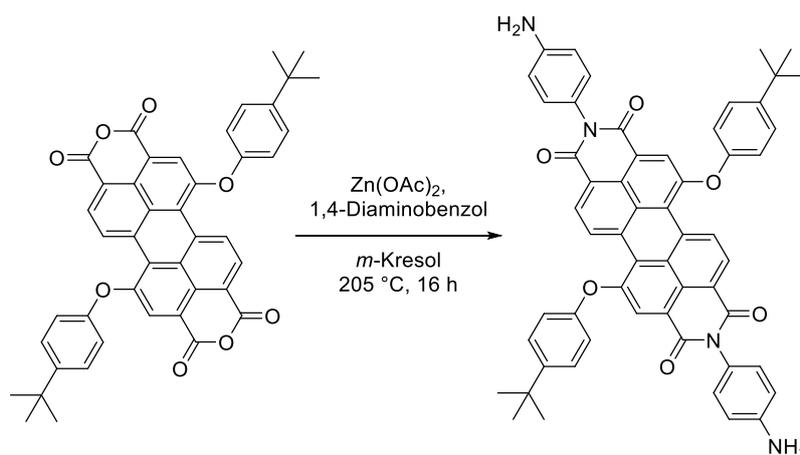
Molare Masse: 688.73 g/mol

EI-MS ($M = C_{44}H_{32}O_8$): $m/z = 688.2 [M]^+$.

HRMS ($C_{44}H_{32}O_8^+$): berechnet = 688.2092

gefunden = 688.2093

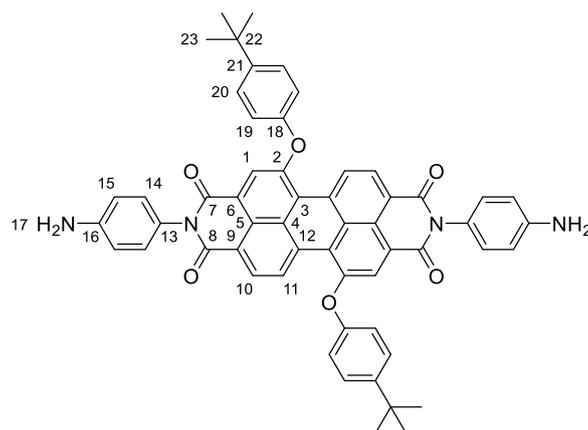
***N,N'*-Bis(4-aminophenyl)-1,7-bis(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid)**
{36}



1,7-Bis(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-dianhydrid (175 mg, 0.27 mmol, 1 Äq.), 1,4-Diaminobenzol (593 mg, 5.48 mmol, 20 Äq.) und Zink(II)acetat (6 mg, 0.03 mmol, 0.1 Äq.) wurden in einem Rundkolben vorgelegt und *m*-Kresol (14 mL) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 16 Stunden bei 205 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die Mischung in Methanol (500 mL) gegeben und der Niederschlag abfiltriert und mit Methanol (100 mL) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als dunkelvioletter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 205 mg, 0.24 mmol, 87 %

Analytik:



Summenformel: $C_{56}H_{44}N_4O_6$

Molare Masse: 868.99 g/mol

1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 8.9 mmol/L): δ [ppm] = 9.67 (d, 2H, $^3J_{H-11,H-10} = 8.4$ Hz, H-11), 8.60 (d, 2H, $^3J_{H-10,H-11} = 8.4$ Hz, H-10), 8.32 (s, 2H, H-1), 7.49 (pd, 4H, $^3J_{H-20,H-19} = 8.8$ Hz, H-20), 7.14 (pd, 4H, $^3J_{H-19,H-20} = 8.8$ Hz, H-19), 7.03 (pd, 4H, $^3J_{H-14,H-15} = 8.6$ Hz, H-14), 6.80 (pd, 4H, $^3J_{H-15,H-14} = 8.6$ Hz, H-15), 3.92 (bs, 4H, H-17), 1.35 (s, 18H, H-23).

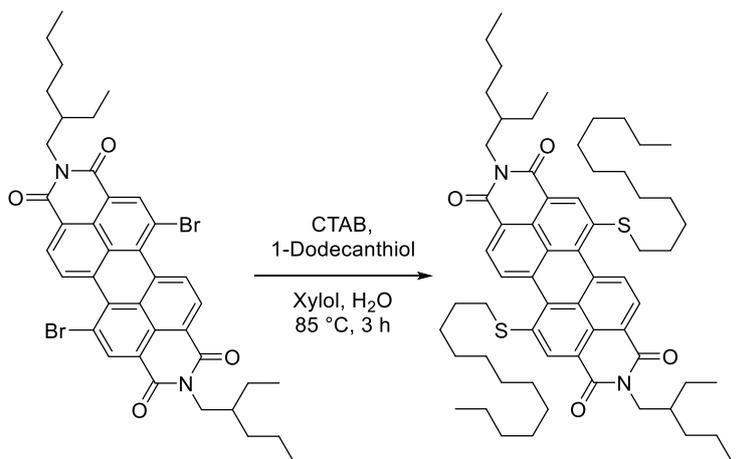
^{13}C -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 8.9 mmol/L): δ [ppm] = 164.2 (C-8), 163.8 (C-7), 155.8 (C-2), 153.4 (C-18), 148.5 (C-21), 147.6 (C-16), 134.1 (C-12), 130.5 (C-10), 130.0 (C-9), 129.7 (C-14), 129.3 (C-11), 127.8 (C-20), 125.9 (C-5/C-13), 124.7 (C-1/C-6), 124.7 (C-4), 123.1 (C-3), 119.2 (C-19), 115.5 (C-15), 34.8 (C-22), 31.6 (C-23).

MALDI-TOF(+)-MS (Matrix: DCTB, $M = C_{56}H_{44}N_4O_6$): $m/z = 868.3264$ [M] $^{++}$.

HRMS ($C_{56}H_{44}N_4O_6^+$): berechnet = 868.3255

gefunden = 868.3264

UV-Vis (Absorption, CH_2Cl_2 , 10 μ mol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 269 (84 %), 401 (20 %), 511 (68 %), 546 (100 %).

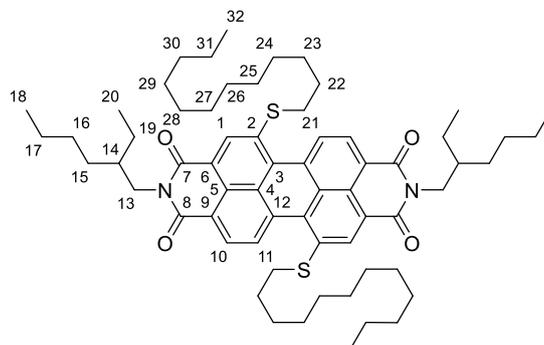
***N,N'*-Bis(2-ethylhexyl)-1,7-bis(dodecylthio)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) {37}**

Das Isomerengemisch aus *N,N'*-Bis(2-ethylhexyl)-1,7-Dibromperylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) mit dem 1,6-Isomer (200 mg, 0.26 mmol, 1 Äq.) wurde zusammen mit Cetyltrimethylammoniumbromid (25 mg, 0.07 mmol, 0.25 Äq.) und Kaliumcarbonat (363 mg, 2.62 mmol, 10.5 Äq.) in einem Rundkolben vorgelegt. Zu dem Gemisch wurden 1-Dodecanthiol (135 mg, 0.2 mL, 0.67 mmol, 2.7 Äq.), Xylol (22.5 mL) und Wasser (4.5 mL) zugegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 3 Stunden bei 85°C intensiv gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Dichlormethan 1:3 (V/V)) gereinigt. Der erhaltene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als violetter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 129 mg, 0.13 mmol, 61 %*

*bezogen auf den entsprechenden Eduktgehalt im Ausgangsmaterial

Analytik:



Summenformel: $C_{64}H_{90}N_2O_4S_2$

Experimenteller Teil

Molare Masse: 1015.55 g/mol

R_f -Wert (Cyclohexan/Dichlormethan 1:3 (V/V)) = 0.34

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, 21.7 mmol/L): δ [ppm] = 8.74 (d, 2H, $^3J_{\text{H-11,H-10}} = 8.0$ Hz, H-11), 8.69 (s, 2H, H-1), 8.59 (d, 2H, $^3J_{\text{H-10,H-11}} = 8.0$ Hz, H-10), 4.22-4.10 (m, 4H, H-13), 3.17 (t, 4H, $^3J_{\text{H-21,H-22}} = 7.4$ Hz, H-21), 2.02-1.92 (m, 2H, H-14), 1.60-1.62 (m, 4H, H-22), 1.47-1.19 (m, 56H, H-15/H-16/H-17/H-23/H-24/H-25/H-26/H-27/H-28/H-29/H-30/H-31), 0.96 (t, 4H, $^3J_{\text{H-20,H-19}} = 7.4$ Hz, H-20), 0.90 (t, 4H, $^3J_{\text{H-18,H-17}} = 7.1$ Hz, H-18), 0.86 (t, 4H, $^3J_{\text{H-32,H-31}} = 7.0$ Hz, H-32).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 298 K, 21.7 mmol/L): δ [ppm] = 163.9 (C-8), 163.8 (C-7), 138.8 (C-2), 132.7 (C-12), 132.4 (C-3), 130.9 (C-1), 129.0 (C-10), 129.0 (C-11), 128.5 (C-9), 125.4 (C-5), 122.1 (C-4), 121.6 (C-6), 44.5 (C-13), 38.2 (C-14), 36.1 (C-21), 32.0 (C-30), 31.0 (C-15), 29.7 (C-28)*, 29.7 (C-27)*, 29.7 (C-26)*, 29.5 (C-25)*, 29.5 (C-29)*, 29.3 (C-24)*, 29.0 (C-23)*, 28.9 (C-16), 28.6 (C-22), 24.2 (C-19), 23.3 (C-17), 22.8 (C-31), 14.3 (C-32), 14.2 (C-18), 10.8 (C-20).

*Zuordnung vertauschbar

MALDI-TOF(+)-MS (Matrix: DCTB, $\text{M} = \text{C}_{64}\text{H}_{90}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$): $m/z = 1014.635$ [M] $^{+}$.

HRMS ($\text{C}_{64}\text{H}_{90}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2^{+}$): berechnet = 1014.6337

gefunden = 1014.6347

UV-Vis (Absorption, CH_2Cl_2 , 10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 280 (84 %), 320 (43 %), 430 (64 %), 570 (100 %).

Fluoreszenz (Emission, CH_2Cl_2 , 1 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] = 638.

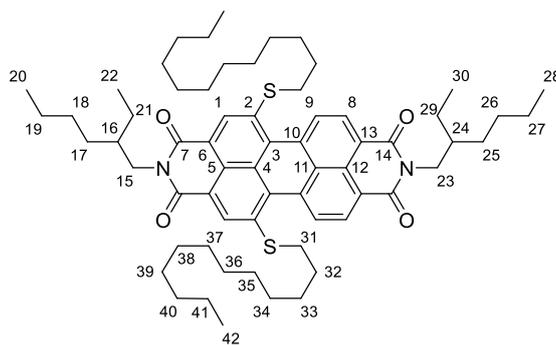
Isolierte Nebenprodukte:

Aus der säulenchromatographischen Reinigung wurde auch eine Fraktion von N,N' -Bis(2-ethylhexyl)-1,6-bis(dodecylthio)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) **{39}** isoliert. Dieses Nebenprodukt konnte als dunkelroter Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 32 mg, 0.03 mmol, 59 %*

*bezogen auf den entsprechenden Eduktgehalt im Ausgangsmaterial

Analytik:



Summenformel: $C_{64}H_{90}N_2O_4S_2$

Molare Masse: 1015.55 g/mol

R_f -Wert (Cyclohexan/Dichlormethan 1:3 (V/V)) = 0.39

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K, 21.7 mmol/L): δ [ppm] = 8.74 (d, 2H, $^3J_{H-9,H-8} = 8.0$ Hz, H-9), 8.70 (d, 2H, $^3J_{H-8,H-9} = 8.0$ Hz, H-8), 8.63 (s, 2H, H-1), 4.24-4.09 (m, 4H, H-15/H-23), 3.18 (t, 4H, $^3J_{H-21,H-22} = 7.4$ Hz, H-31), 2.03-1.92 (m, 1H, H-24), 1.71-1.62 (m, 1H, H-16), 1.48-1.18 (m, 56H, H-17/H-18/H-19/H-21/H-25/H-26/H-27/H-29/H-32/H-33/H-34/H-35/H-36/H-37/H-38/H-39/H-40/H-41), 0.99-0.83 (m, 18H, H-20/H-22/H-28/H-30/H-42).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 298 K, 21.7 mmol/L): δ [ppm] = 164.1 (C-14), 163.8 (C-7), 140.1 (C-2), 133.3 (C-12), 131.7 (C-5), 129.9 (C-8), 129.7 (C-1), 129.0 (C-4), 128.4 (C-9), 128.1 (C-11), 127.7 (C-10), 122.9 (C-3), 122.1 (C-6), 121.5 (C-13), 44.6 (C-23), 44.4 (C-24), 38.2 (C-24), 38.1 (C-16), 36.2 (C-31), 32.0 (C-40), 31.0 (C-25), 30.9 (C-17), 29.8 (C-38)*, 29.8 (C-37)*, 29.7 (C-36)*, 29.7 (C-35)*, 29.5 (C-34)*, 29.5 (C-39)*, 29.3 (C-33)*, 29.1 (C-26), 28.9 (C-18), 28.5 (C-32), 24.3 (C-29), 24.2 (C-21), 23.3 (C-27), 23.3 (C-19), 22.8 (C-41), 14.3 (C-42), 14.3 (C-28), 14.2 (C-20), 10.8 (C-30), 10.8 (C-22).

*Zuordnung vertauschbar

APCI(+)-MS (CH_3CN , $M = C_{64}H_{90}N_2O_4S_2$): $m/z = 1015.640$ $[M+H]^+$.

HRMS ($C_{64}H_{91}N_2O_4S_2^+$): berechnet = 1015.6415

gefunden = 1015.6414

UV-Vis (Absorption, CH_2Cl_2 , 10 μ mol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 271 (85 %), 514 (94 %), 546 (100 %).

Fluoreszenz (Emission, CH_2Cl_2 , 1 μ mol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] = 620.

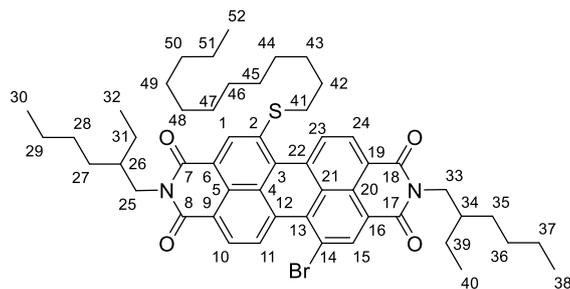
Experimenteller Teil

Außerdem wurde aus der säulenchromatographischen Reinigung eine Fraktion von *N,N'*-Bis(2-ethylhexyl)-1-brom-7-dodecylthioperpylen-3,4,9,10-bis(dicarboximid) **{40}** isoliert. Dieses Nebenprodukt konnte als roter Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 6 mg, 0.01 mmol, 3 %*

*bezogen auf den entsprechenden Eduktgehalt im Ausgangsmaterial

Analytik:



Summenformel: $C_{52}H_{65}BrN_2O_4S$

Molare Masse: 894.07 g/mol

R_f -Wert (Cyclohexan/Dichlormethan 1:3 (V/V)) = 0.30

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K, 17.9 mmol/L): δ [ppm] = 9.42 (d, 1H, $^3J_{H-11,H-10} = 8.2$ Hz, H-11), 8.85 (s, 1H, H-15), 8.70 (d, 1H, $^3J_{H-23,H-24} = 8.0$ Hz, H-23), 8.66 (s, 1H, H-1), 8.63 (d, 1H, $^3J_{H-24,H-23} = 8.0$ Hz, H-24), 8.54 (d, 1H, $^3J_{H-10,H-11} = 8.2$ Hz, H-10), 4.20-4.08 (m, 4H, H-25/H-33), 3.18 (t, 2H, $^3J_{H-41,H-42} = 7.3$ Hz, H-41), 2.00-1.90 (m, 1H, H-26), 1.72-1.61 (m, 1H, H-16/H-24), 1.47-1.18 (m, 36H, H-27/H-28/H-29/H-31/H-35/H-36/H-37/H-39/H-42/H-43/H-44/H-45/H-46/H-47/H-48/H-49/H-50/H-51), 0.98-0.84 (m, 15H, H-30/H-32/H-38/H-40/H-52).

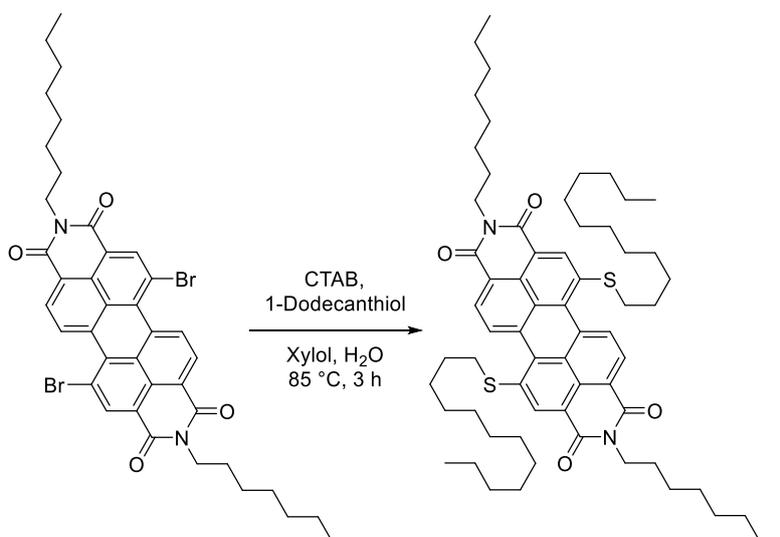
APCI(+)-MS (CH_3CN , $M = C_{52}H_{65}BrN_2O_4S$): $m/z = 895.390$ $[M+H]^+$.

HRMS ($C_{52}H_{66}BrN_2O_4S^+$): berechnet = 893.3921

gefunden = 893.3923

UV-Vis (Absorption, CH_2Cl_2 , 10 μ mol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 281 (96 %), 454 (49 %), 542 (100 %).

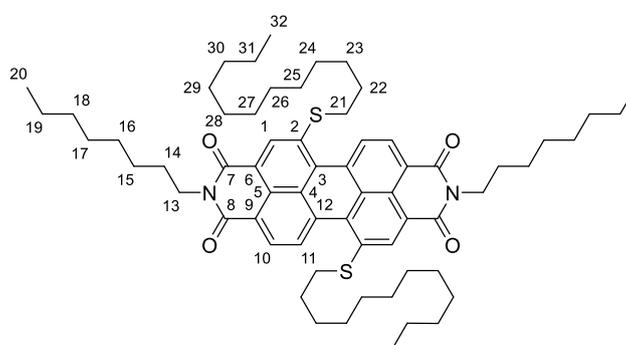
Fluoreszenz (Emission, CH_2Cl_2 , 1 μ mol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] = 628.

***N,N'*-Dioctyl-1,7-bis(dodecylthio)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) {38}**

N,N'-Dioctyl-1,7-dibromoperylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (350 mg, 0.45 mmol, 1 Äq.) wurde zusammen mit Cetyltrimethylammoniumbromid (40 mg, 0.11 mmol, 0.25 Äq.) und Kaliumcarbonat (627 mg, 4.54 mmol, 10 Äq.) in einem Rundkolben vorgelegt. Zu dem Gemisch wurden 1-Dodecanthiol (366 mg, 0.4 mL, 1.81 mmol, 4 Äq.), Xylol (29 mL) und Wasser (6 mL) zugegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 3 Stunden bei 85 °C intensiv gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: Dichlormethan) gereinigt und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als violetter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 427 mg, 0.42 mmol, 93 %

Analytik:



Summenformel: $C_{64}H_{90}N_2O_4S_2$

Molare Masse: 1015.55 g/mol

Experimenteller Teil

R_f-Wert (Dichlormethan) = 0.51

¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃, 298 K, 17.7 mmol/L): δ[ppm] = 8.76 (d, 2H, ³J_{H-11,H-10} = 8.0 Hz, H-11), 8.70 (s, 2H, H-1), 8.62 (d, 2H, ³J_{H-10,H-11} = 8.0 Hz, H-10), 4.21 (t, 4H, ³J_{H-13,H-14} = 7.7 Hz, H-13), 3.16 (t, 4H, ³J_{H-21,H-22} = 7.4 Hz, H-21), 1.76 (m, 4H, H-14), 1.65 (m, 4H, H-22), 1.48-1.18 (m, 56H, H-15/H-16/H-17/H-18/H-19/H-23/H-24/H-25/H-25/H-26/H-27/H-28/H-29/H-30/H-31), 0.88 (t, 6H, ³J_{H-20,H-19} = 7.0 Hz, H-20), 0.86 (t, 6H, ³J_{H-32,H-31} = 7.2 Hz, H-32).

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃, 298 K, 17.7 mmol/L): δ[ppm] = 163.6 (C-8), 163.5 (C-7), 138.8 (C-2), 132.8 (C-12), 132.5 (C-3), 130.9 (C-1), 129.0 (C-11), 129.0 (C-10), 128.5 (C-9), 125.4 (C-5), 122.1 (C-4), 121.6 (C-6), 40.9 (C-13), 36.1 (C-21), 32.0 (C-30), 32.0 (C-18), 29.7 (C-28)*, 29.7 (C-27)*, 29.7 (C-26)*, 29.5 (C-25)*, 29.5 (C-29)*, 29.5 (C-17)*, 29.4 (C-24)*, 29.2 (C-16)*, 29.0 (C-23)*, 28.6 (C-22), 28.3 (C-14), 27.3 (C-15), 22.8 (C-19)**, 22.8 (C-31)**, 14.2 (C-20/C-32).

*Zuordnung vertauschbar

**Zuordnung vertauschbar

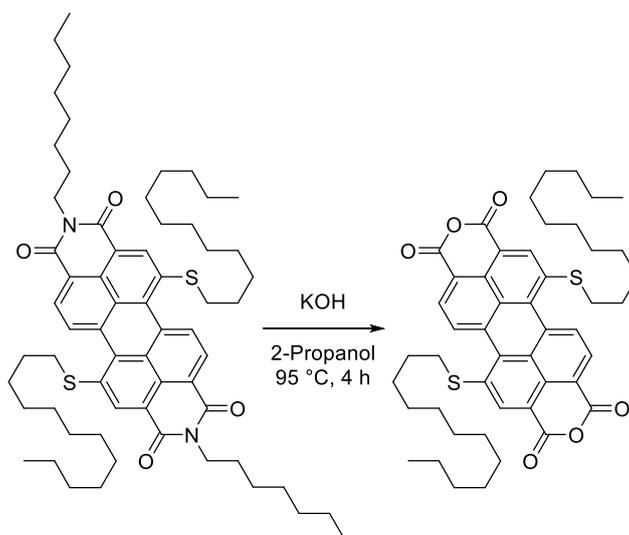
MALDI-TOF(+)-MS (Matrix: DCTB, M = C₆₄H₉₀N₂O₄S₂): m/z = 1014.635 [M]⁺.

HRMS (C₆₄H₉₀N₂O₄S₂⁺): berechnet = 1014.6337

gefunden = 1014.6347

UV-Vis (Absorption, CH₂Cl₂, 10 μmol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 280 (84 %), 320 (43 %), 430 (64 %), 570 (100 %).

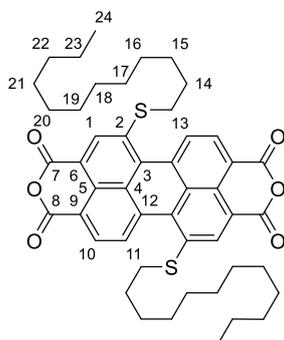
Fluoreszenz (Emission, CH₂Cl₂, 1 μmol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] = 638.

1,7-Bis(dodecylthio)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4,9,10-dianhydrid {41}

N,N'-Dioctyl-1,7-bis(dodecylthio)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (300 mg, 0.30 mmol, 1 Äq.) wurde in einem ausgeheizten Rundkolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt und eine Lösung von Kaliumhydroxid (2.072 g, 36.93 mmol, 125 Äq.) in trockenem 2-Propanol (12 mL) wurde zugegeben. Anschließend wurde für 4 Stunden bei 95 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die Mischung in Essigsäure (100 mL) gegeben und Wasser (100 mL) zugegeben. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser (50 mL) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als violetter Feststoff erhalten und ohne weitere Aufreinigung für folgende Reaktionen verwendet.

Ausbeute: 220 mg, 0.28 mmol, 92 %

Analytik:



Summenformel: $C_{48}H_{56}O_6S_2$

Molare Masse: 793.09 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 298 K, 12.6 mmol/L): δ [ppm] = 8.92 (d, 2H, $^3J_{\text{H-11,H-10}} = 8.0$ Hz, H-11), 8.77 (s, 2H, H-1), 8.72 (d, 2H, $^3J_{\text{H-10,H-11}} = 8.0$ Hz, H-10), 3.23 (t, 4H, $^3J_{\text{H-13,H-14}} = 7.4$ Hz, H-13), 1.74-1.64 (m, 4H, H-14), 1.49-1.17 (m, 36H, H-15/H-16/H-17/H-18/H-19/H-20/H-21/H-22/H-23), 0.87 (t, 6H, $^3J_{\text{H-24,H-23}} = 6.9$ Hz, H-24).

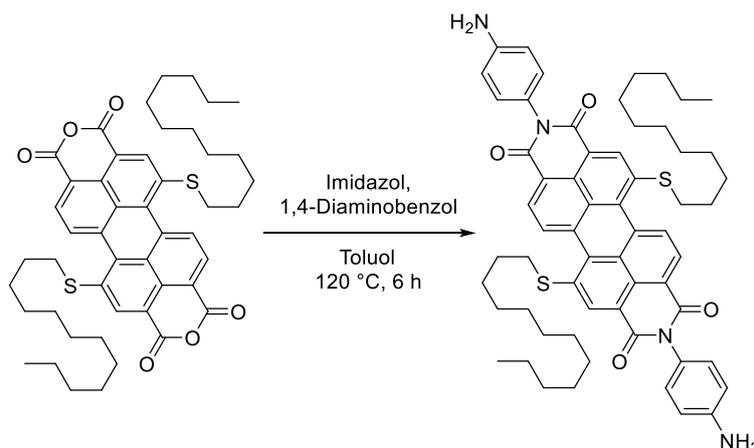
MALDI-TOF (+)-MS (Matrix: DCTB, $\text{M} = \text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{O}_6\text{S}_2$): $m/z = 792.4$ [M] $^{+}$.

HRMS ($\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{O}_6\text{S}_2^{+}$):
 berechnet = 792.3513
 gefunden = 792.3520

UV-Vis (Absorption, CH_2Cl_2 , 10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 282 (88 %), 431 (55 %), 576 (100 %).

Fluoreszenz (Emission, CH_2Cl_2 , 1 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] = 646.

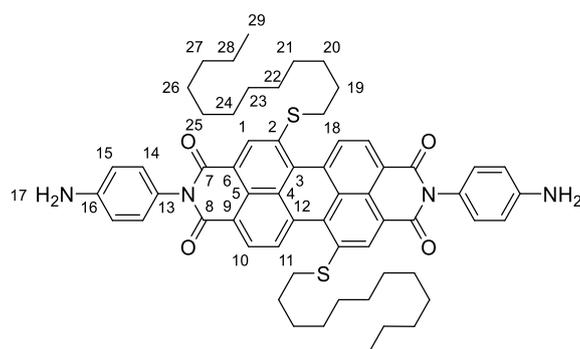
***N,N'*-Bis(4-aminophenyl)-1,7-bis(dodecylthio)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) {42}**



1,7-Bis(dodecylthio)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4,9,10-dianhydrid (100 mg, 0.13 mmol, 1 Äq.), 1,4-Diaminobenzol (175 mg, 1.26 mmol, 10 Äq.) und Imidazol (64 mg, 0.94 mmol, 7 Äq.) wurden in einem ausgeheizten Rundkolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt. Es wurde trockenes Toluol (30 mL) zugegeben und für 6 Stunden bei 120 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (50 mL) gelöst und mit Wasser (50 mL) gewaschen. Das Dichlormethan wurde unter vermindertem Druck entfernt und die Mischung filtriert. Der Filtrückstand wurde erneut in Dichlormethan (50 mL) gelöst und der Vorgang dreimal wiederholt. Abschließend wurde der erhaltene Feststoff säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: Dichlormethan \rightarrow Dichlormethan/Methanol 80:1 (V/V)) gereinigt und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als dunkelvioletter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 27 mg, 0.03 mmol, 21 %

Analytik:



Summenformel: $C_{60}H_{68}N_2O_4S_2$

Molare Masse: 973.35 g/mol

R_f -Wert (Dichlormethan) = 0.22

1H -NMR (700 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 8.2 mmol/L): δ [ppm] = 8.94(d, 2H, $^3J_{H-11,H-10} = 7.9$ Hz, H-11), 8.82(s, 2H, H-1), 8.68(d, 2H, $^3J_{H-10,H-11} = 7.9$ Hz, H-10), 7.09(pd, 4H, $^3J_{H-14,H-15} = 8.5$ Hz, H-14), 6.85(pd, 4H, $^3J_{H-15,H-14} = 8.5$ Hz, H-15), 3.95(bs, 4H, H-17), 3.21(t, 4H, $^3J_{H-18,H-19} = 7.4$ Hz, H-18), 1.68-1.63(m, 4H, H-19), 1.43-1.37(m, 4H, H-20), 1.33-1.17(m, 32H, H-21/H-22/H-23/H-24/H-25/H-26/H-27/H-28), 0.86(t, 4H, $^3J_{H-29,H-28} = 7.1$ Hz, H-29).

^{13}C -NMR (176 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 8.2 mmol/L): δ [ppm] = 163.8 (C-7/C-8), 147.2 (C-16), 138.7 (C-2), 133.0 (C-12)*, 132.9 (C-3)*, 131.3 (C-1)*, 129.4 (C-14), 129.1 (C-11) 129.1 (C-10), 128.9 (C-9)* 125.8 (C-5)*, 125.6 (C-13), 122.5 (C-4)*, 122.3 (C-6)*, 115.1 (C-15), 36.1 (C-18), 31.9 (C-27), 29.6 (C-25)**, 29.6 (C-24)**, 29.5 (C-23)**, 29.4 (C-22)**, 29.3 (C-26)**, 29.1 (C-21)**, 28.8 (C-20), 28.6 (C-19), 22.7 (C-28), 13.8 (C-29).

*Signal nicht sichtbar, durch Kopplung im HMBC bestimmt

**Zuordnung vertauschbar

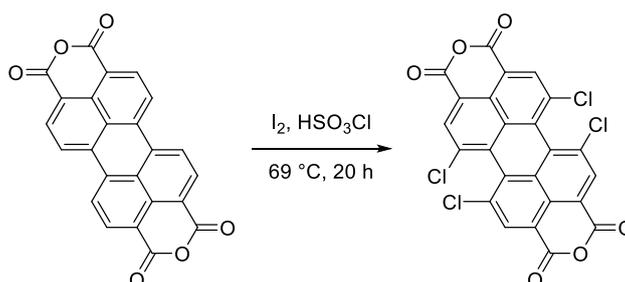
MALDI-TOF(+)-MS (Matrix: DCTB, $M = C_{60}H_{68}N_2O_4S_2$): $m/z = 972.469$ [M] $^{+}$.

HRMS ($C_{60}H_{68}N_2O_4S_2^{+}$): berechnet = 972.4677

gefunden = 972.4689

UV-Vis (Absorption, CH_2Cl_2 , 10 μ mol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 278 (100 %), 431 (50 %), 572 (100 %).

1,6,7,12-Tetrachlorperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-dianhydrid {43}^[146]

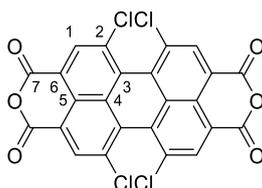


Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-dianhydrid (8 g, 20.39 mmol, 1 Äq.) und Iod (775 mg, 3.06 mmol, 0.15 Äq.) wurden in einem Rundkolben vorgelegt. Das Gemisch wurde vorsichtig in Chlorsulfonsäure (80 mL) suspendiert und für 20 Stunden bei 69 °C gerührt. Anschließend wurde die Mischung heiß filtriert und das Filtrat langsam unter Rühren in Eiswasser (500 mL) gegeben. Der ausgefällte Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser (200 mL) gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Es wurde ein Gemisch des Produktes mit einem Anteil von 15 % des überchlorierten Nebenprodukts als orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 10.470 g, (17.02 mmol)*, (83 %)*

*aus NMR berechnet

Analytik:



Summenformel: C₂₄H₄Cl₄O₆

Molare Masse: 530.09 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, 11.3 mmol/L): δ [ppm] = 8.75 (s, 4H; H-1).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K, 11.3 mmol/L): δ [ppm] = 158.3 (C-7), 136.4 (C-2), 135.0 (C-1), 132.0 (C-4), 129.7 (C-3), 125.4 (C-5), 119.9 (C-6).

APCI(+)-MS (CH₃CN, M = C₂₄H₄Cl₄O₆): m/z = 527.875 [M]⁺.

HRMS (C₂₄H₄Cl₄O₆⁺): berechnet = 527.8757

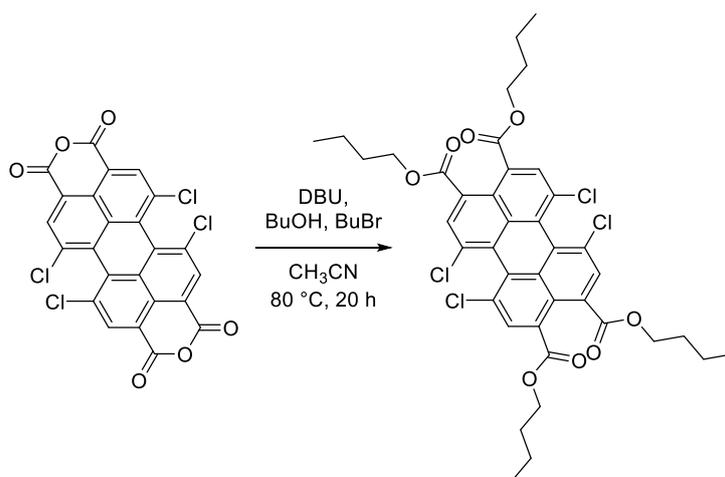
gefunden = 527.8754

UV-Vis (Absorption, CH₂Cl₂, 10 μmol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 272 (80 %), 427 (38 %), 482 (71 %), 515 (100 %).

Fluoreszenz (Emission, CH₂Cl₂, 1 μmol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] = 540.

Die analytischen Daten stimmen, soweit dort aufgeführt, mit den Literaturangaben überein.^[146]

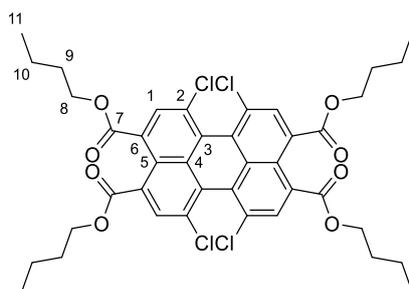
1,6,7,12-Tetrachlorperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetrabutylester {44}^[148]



1,6,7,12-Tetrachlorperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-dianhydrid als Gemisch mit dem überchlorierten Nebenprodukt (7500 mg, 14.15 mmol, 1 Äq.) wurde in einem Rundkolben vorgelegt und in Acetonitril (225 mL) suspendiert. Es wurden 1-Butanol (17.79 g, 22.0 mL, 240.00 mmol, 17 Äq.) und 1-Brombutan (28.77 g, 22.7 mL, 210.00 mmol, 15 Äq.) zugegeben und anschließend Diazabicycloundecen (19.39 g, 19.0 mL, 127.35 mmol, 9 Äq.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 20 Stunden bei 80 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit kaltem (~0 °C) Acetonitril (50 mL) gewaschen. Das Rohprodukt wurde in einer minimalen Menge an Dichlormethan gelöst und in einem großen Rundkolben vorsichtig mit dem neunfachen Volumen an Acetonitril überschichtet. Nach zwei Tagen wurden die gebildeten gelben Kristalle abfiltriert und der Prozess wurde viermal wiederholt. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 4.359 g, 5.52 mmol, 39 %

Analytik:



Summenformel: $C_{40}H_{40}Cl_4O_8$

Molare Masse: 790.55 g/mol

R_f -Wert (Dichlormethan) = 0.27

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K, 20.2 mmol/L): δ [ppm] = 8.09 (s, 4H, H-1), 4.41-4.32 (m, 8H, H-8), 1.84-1.77 (m, 8H, H-9), 1.55-1.46 (m, 8H, H-10), 1.01 (t, 12H, $^3J_{H-11,H-10} = 7.4$ Hz, H-11).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 298 K, 20.2 mmol/L): δ [ppm] = 167.1 (C-7), 134.1 (C-4), 133.7 (C-2), 132.1 (C-1), 130.9 (C-6), 127.3 (C-3), 123.2 (C-5), 66.2 (C-8), 30.7 (C-9), 19.4 (C-10), 13.9 (C-11).

MALDI-TOF(+)-MS (Matrix: DCTB, $M = C_{40}H_{40}Cl_4O_8$): $m/z = 788.2$ [M] $^{+}$.

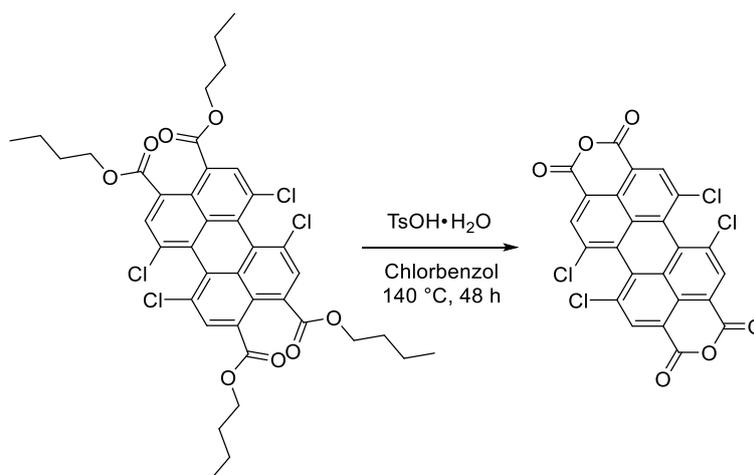
HRMS ($C_{40}H_{40}Cl_4O_8^{+}$): berechnet = 788.1472

gefunden = 788.1477

UV-Vis (Absorption, CH_2Cl_2 , 10 μ mol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 289 (100 %), 457 (89 %).

Fluoreszenz (Emission, CH_2Cl_2 , 1 μ mol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] = 497.

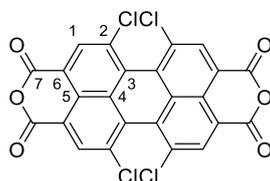
Die analytischen Daten stimmen, soweit dort aufgeführt, mit den Literaturangaben überein.^[148]

1,6,7,12-Tetrachlorperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-dianhydrid {43} ^[148]

1,6,7,12-Tetrachlorperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetrabutylester (3 mg, 3.79 mmol, 1 Äq.) und *para*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (7.218 g, 37.95 mmol, 10 Äq.) wurden in einem Rundkolben vorgelegt. Es wurde Chlorbenzol (150 mL) zugegeben und das erhaltene Gemisch für 48 Stunden bei 140 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Wasser (150 mL) und anschließend mit Methanol (150 mL) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet und in Dichlormethan (50 mL) unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde die Mischung filtriert und der Filtrückstand wurde erneut im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.949 g, 3.68 mmol, 97 %

Analytik:



Summenformel: C₂₄H₄Cl₄O₆

Molare Masse: 530.09 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, 11.3 mmol/L): δ [ppm] = 8.75 (s, 4H; H-1).

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3 , 298 K, 11.3 mmol/L): δ [ppm] = 158.3 (C-7), 136.4 (C-2), 135.0 (C-1), 132.0 (C-4), 129.7 (C-3), 125.4 (C-5), 119.9 (C-6).

APCI (+)-MS (CH_3CN , $M = \text{C}_{24}\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_6$): $m/z = 527.875$ [M] $^{+}$.

HRMS ($\text{C}_{24}\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_6^{+}$): berechnet = 527.8757

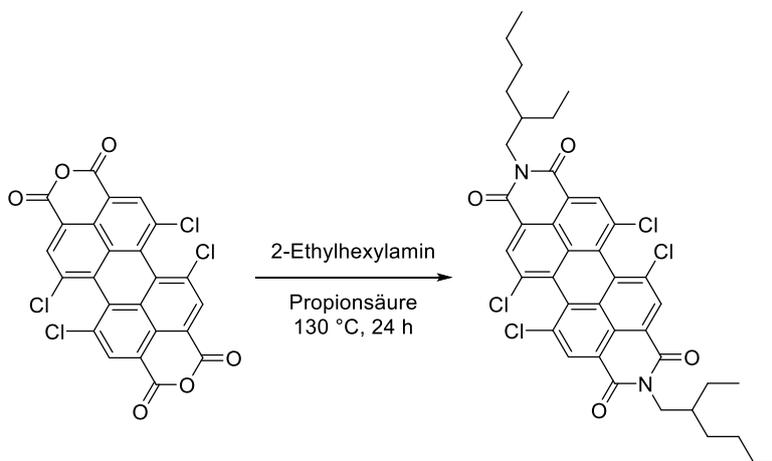
gefunden = 527.8754

UV-Vis (Absorption, CH_2Cl_2 , 10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 272 (62 %), 427 (37 %), 482 (70 %), 515 (100 %).

Fluoreszenz (Emission, CH_2Cl_2 , 1 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] = 540.

Die analytischen Daten stimmen, soweit dort aufgeführt, mit den Literaturangaben überein.^[148]

***N,N'*-Bis(2-ethylhexyl)-1,6,7,12-tetrachlorperylen-3,4,9,10-bis(dicarboximid) {45}**

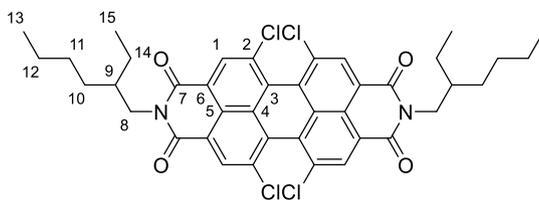


1,6,7,12-Tetrachlorperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4,9,10-dianhydrid (1.7 g, 3.21 mmol, 1 Äq.) wurden in einem Rundkolben vorgelegt und in Propionsäure (50 mL) suspendiert. Anschließend wurde 2-Ethylhexylamin (1.658 g, 2.1 mL, 12.83 mmol, 4 Äq.) tropfenweise zugegeben und das Gemisch wurde für 24 Stunden auf 130 °C erhitzt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die Mischung in Wasser (170 mL) gegeben. Es bildete sich ein orangefarbener Niederschlag, welcher abfiltriert und mit Wasser (200 mL) gewaschen wurde. Der Filterrückstand wurde in Dichlormethan (100 mL) aufgenommen und mit Wasser (50 mL) und gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (50 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent:

Dichlormethan) gereinigt. und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1907 mg, 2.53 mmol, 79 %

Analytik:



Summenformel: $C_{40}H_{38}Cl_4N_2O_4$

Molare Masse: 752.55 g/mol

R_f -Wert (Dichlormethan) = 0.45

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K, 21.2 mmol/L): δ [ppm] = 8.68 (s, 4H; H-1), 4.22-4.09 (m, 4H, H-8), 1.99-1.90 (m, 2H, H-9), 1.46-1.25 (m, 16H, H-10/H-11/H-12/H-14), 0.98-0.87 (m, 12H, H-13/H-15).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 298 K, 21.2 mmol/L): δ [ppm] = 162.8 (C-7), 135.5 (C-2), 133.2 (C-1), 131.6 (C-4), 128.7 (C-3), 123.5 (C-5), 123.4 (C-6), 44.8 (C-8), 38.2 (C-9), 30.9 (C-10), 28.8 (C-11), 24.2 (C-14), 23.2 (C-12), 14.3 (C-13), 10.7 (C-15).

APCI(+)-MS (CH_3CN , $M = C_{40}H_{38}Cl_4N_2O_4$): $m/z = 751.167 [M+H]^+$.

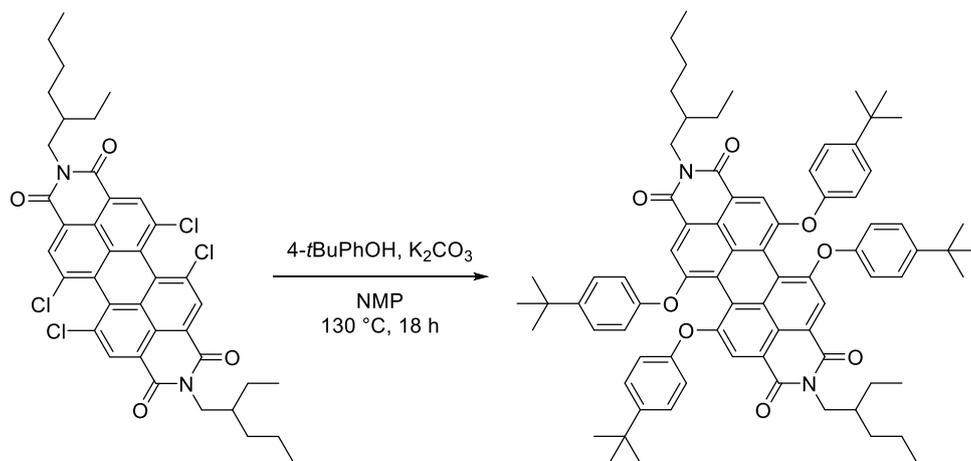
HRMS ($C_{40}H_{39}Cl_4N_2O_4^+$): berechnet = 751.1658

gefunden = 751.1668

UV-Vis (Absorption, CH_2Cl_2 , 10 μ mol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 280 (60 %), 427 (27 %), 486 (69 %), 519 (100 %).

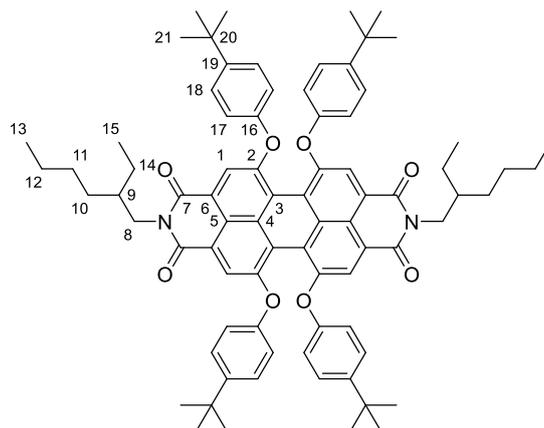
Fluoreszenz (Emission, CH_2Cl_2 , 1 μ mol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] = 543.

***N,N'*-Bis(2-ethylhexyl)-1,6,7,12-tetrakis(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) {47}**



N,N'-Bis(2-ethylhexyl)-1,6,7,12-tetrachlorperylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (450 mg, 0.6 mmol, 1 Äq.), 4-*tert*-Butylphenol (450 mg, 2.99 mmol, 5 Äq.) und Kaliumcarbonat (364 mg, 2.63 mmol, 4.4 Äq.) wurden in einem ausgeheizten Rundkolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt. Anschließend wurde NMP (12 mL) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 22 Stunden bei 130 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die Mischung in 1M-Salzsäure (100 mL) gegeben und der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser (50 mL) und Methanol (50 mL) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde in Dichlormethan (100 mL) aufgenommen mit Wasser (50 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Dichlormethan 2:3 (V/V)) gereinigt und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als dunkelvioletter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 465 mg, 0.39 mmol, 64 %

Analytik:

Summenformel: $C_{80}H_{90}N_2O_8$

Molare Masse: 1207.61 g/mol

R_f-Wert (Cyclohexan/Dichlormethan 2:3 (V/V)) = 0.25

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, 18.2 mmol/L): δ [ppm] = 8.24 (s, 4H, H-1), 7.22 (pd, 8H, H-18), 6.83 (pd, 8H, H-17), 4.10-3.99 (m, 4H, H-8), 1.90-1.81 (m, 2H, H-9), 1.38-1.21 (m, 52H, H-10/H-11/H-12/H-14/H-21), 0.91-0.83 (m, 12H, H-13/H-15).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K, 18.2 mmol/L): δ [ppm] = 164.0 (C-7), 156.1 (C-2), 153.0 (C-16), 147.4 (C-19), 133.0 (C-4), 126.8 (C-18), 122.6 (C-6), 120.6 (C-3), 120.1 (C-1), 119.7 (C-5), 119.5 (C-17), 44.5 (C-8), 38.2 (C-9), 34.5 (C-20), 31.0 (C-10/C-21), 28.9 (C-11), 24.2 (C-14), 23.2 (C-12), 14.2 (C-13), 10.8 (C-15).

MALDI-TOF(+)-MS (Matrix: DCTB, M = C₈₀H₉₀N₂O₈): $m/z = 1206.6$ [M]⁺.

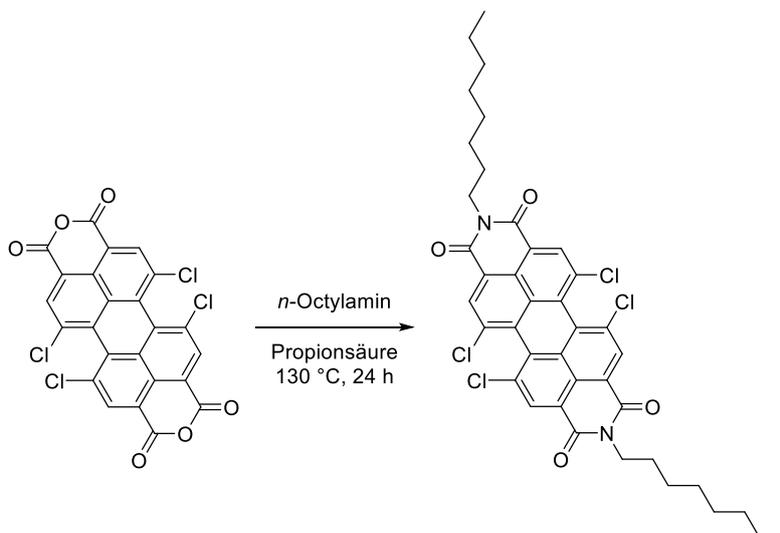
HRMS (C₈₀H₉₀N₂O₈⁺): berechnet = 1206.6692

gefunden = 1206.6652

UV-Vis (Absorption, CH₂Cl₂, 10 μ mol/L, 1 cm Küvette): λ_{\max} [nm] (rel. Intensität) = 287 (100 %), 452 (35 %), 539 (56 %), 577 (90 %).

Fluoreszenz (Emission, CH₂Cl₂, 1 μ mol/L, 1 cm Küvette): λ_{\max} [nm] = 604.

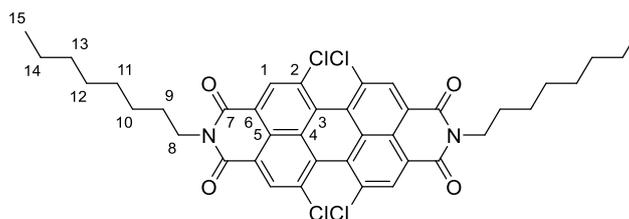
***N,N'*-Dioctyl-1,6,7,12-tetrachlorperylen-3,4,9,10-bis(dicarboximid) {46}**^[151]



1,6,7,12-Tetrachlorperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-dianhydrid (1.0 g, 1.89 mmol, 1 Äq.) wurde in einem Rundkolben vorgelegt und in Propionsäure (51 mL) suspendiert. Anschließend wurde *n*-Octylamin (975 mg, 1.2 mL, 7.55 mmol, 4 Äq.) tropfenweise zugegeben und das Gemisch wurde für 24 Stunden auf 130 °C erhitzt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die Mischung in Wasser (170 mL) gegeben. Es bildete sich ein orangefarbener Niederschlag, welcher abfiltriert und mit Wasser (250 mL) gewaschen wurde. Der Filtrückstand wurde in Dichlormethan (100 mL) aufgenommen und mit Wasser (50 mL) und gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (50 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: Dichlormethan) gereinigt und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1367 mg, 1.82 mmol, 96 %

Analytik:



Summenformel: $C_{40}H_{38}Cl_4N_2O_4$

Molare Masse: 752.55 g/mol

R_f -Wert (Dichlormethan) = 0.47

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, 21.2 mmol/L): δ [ppm] = 8.68 (s, 4H, H-1), 4.21 (t, 4H, $^3J_{8,9} = 7.6$ Hz, H-8), 1.78-1.71 (m, 4H, H-9), 1.47-1.24 (m, 20H, H-10/H-11/H-12/H-13/H-14), 0.88 (t, 6H, $^3J_{\text{H-15,H-14}} = 6.9$ Hz, H-15).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 298 K, 21.2 mmol/L): δ [ppm] = 162.4 (C-7), 135.5 (C-2), 133.1 (C-1), 131.6 (C-4), 128.7 (C-3), 123.4 (C-5), 123.4 (C-6), 41.1 (C-8), 32.0 (C-13), 29.4 (C-11), 29.3 (C-12), 28.3 (C-9), 27.2 (C-10), 22.8 (C-14), 14.2 (C-15).

APCI(+)-MS (CH_3CN , $\text{M} = \text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_4$): $m/z = 751.167$ $[\text{M}+\text{H}]^+$.

HRMS ($\text{C}_{40}\text{H}_{39}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_4^+$): berechnet = 751.1658

gefunden = 751.1668

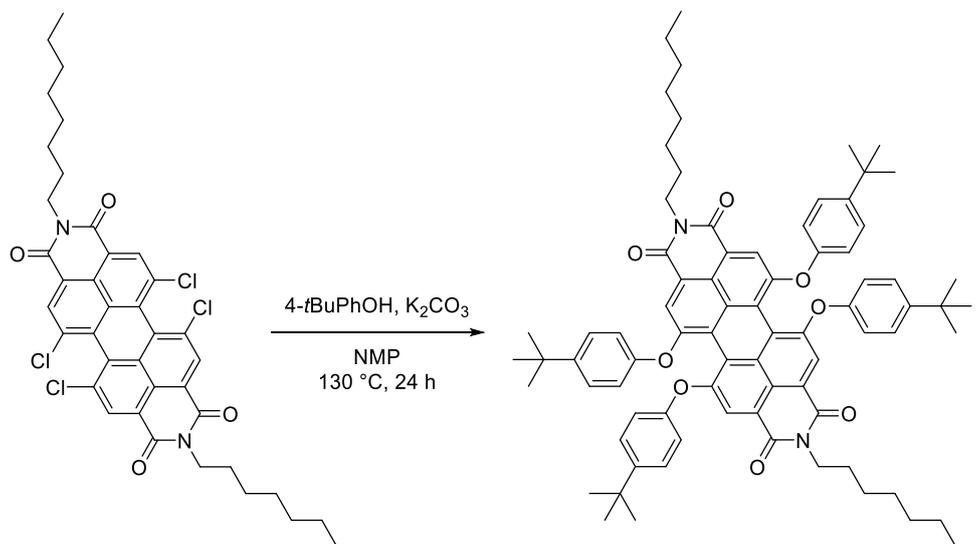
UV-Vis (Absorption, CH_2Cl_2 , 10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 280 (60 %), 427 (27 %), 486 (70 %), 519 (100 %).

Fluoreszenz (Emission, CH_2Cl_2 , 1 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] = 543.

Die analytischen Daten stimmen, soweit dort aufgeführt, mit den Literaturangaben überein.^[151]

N,N'-Dioctyl-1,6,7,12-tetrakis(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid)

48^[151]

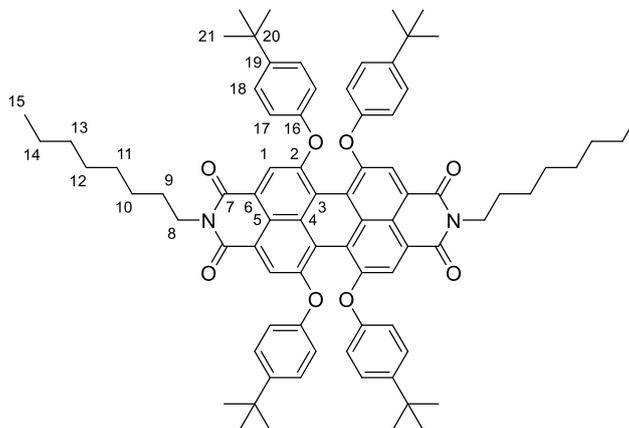


Experimenteller Teil

N,N'-Dioctyl-1,6,7,12-tetrachlorperylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (610 mg, 0.81 mmol, 1 Äq.) und 4-*tert*-Butylphenol (610 mg, 4.05 mmol, 5 Äq.) wurden in einem ausgeheizten Rundkolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt. Anschließend wurde NMP (16 mL) zugegeben und portionsweise unter Rühren Kaliumcarbonat (448 mg, 3.24 mmol, 4 Äq.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei 130 °C gerührt und der Reaktionsfortschritt wurde mittels Dünnschichtchromatographie überwacht. Nach 8 Stunden wurden weiteres 4-*tert*-Butylphenol (122 mg, 0.81 mmol, 1 Äq.) und Kaliumcarbonat (90 mg, 0.65 mmol, 0.8 Äq.) zugegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für weitere 16 Stunden bei 130 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die Mischung in 1M-Salzsäure (100 mL) gegeben und der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser (50 mL) und Methanol (50 mL) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde in Dichlormethan (100 mL) aufgenommen mit Wasser (50 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Dichlormethan 2:3 (V/V)) gereinigt und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als dunkelvioletter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 481 mg, 0.40 mmol, 49 %

Analytik:



Summenformel: $C_{80}H_{90}N_2O_8$

Molare Masse: 1207.61 g/mol

R_f -Wert (Cyclohexan/Dichlormethan 2:3 (V/V)) = 0.25

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K, 19.5 mmol/L): δ [ppm] = 8.22 (s, 4H, H-1), 7.23 (pd, 8H, H-18), 6.83 (pd, 8H, H-17), 4.10 (t, 4H, $^3J_{8,9} = 7.6$ Hz, H-8), 1.70-1.63 (m, 4H, H-9), 1.40-1.19 (m, 56H, H-10/H-11/H-12/H-13/H-14/H-21), 0.85 (t, 6H, $^3J_{H-15,H-14} = 7.0$ Hz, H-15).

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3 , 298 K, 19.5 mmol/L): δ [ppm] = 163.6 (C-7), 156.1 (C-2), 153.0 (C-16), 147.4 (C-19), 133.0 (C-4), 126.8 (C-18), 122.6 (C-6), 120.6 (C-3), 120.0 (C-1), 119.6 (C-5), 119.5 (C-17), 40.8 (C-8), 34.5 (C-20), 31.9 (C-13), 31.6 (C-21), 29.4 (C-11), 29.3 (C-12), 28.3 (C-9), 27.3 (C-10), 22.7 (C-14), 14.2 (C-15).

MALDI-TOF(+)-MS (Matrix: DCTB, $\text{M} = \text{C}_{80}\text{H}_{90}\text{N}_2\text{O}_8$): $m/z = 1206.669$ [M] $^{+}$.

HRMS ($\text{C}_{80}\text{H}_{90}\text{N}_2\text{O}_8^+$): berechnet = 1206.6692

gefunden = 1206.6686

UV-Vis (Absorption, CH_2Cl_2 , 10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 287 (100 %), 452 (35 %), 539 (56 %), 577 (90 %).

Fluoreszenz (Emission, CH_2Cl_2 , 1 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] = 604.

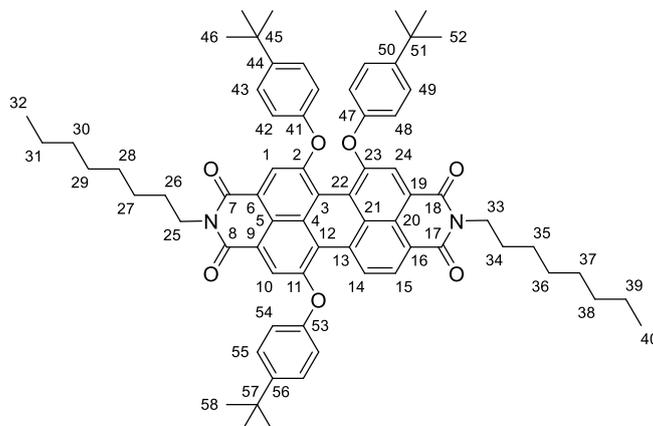
Die analytischen Daten stimmen, soweit dort aufgeführt, mit den Literaturangaben überein.^[151]

Isolierte Nebenprodukte:

Aus der säulenchromatographischen Reinigung wurde auch eine Fraktion von *N,N'*-Dioctyl-1,6,7-tris(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) **{49}** erhalten. Dieses Nebenprodukt konnte als dunkelvioletter Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 182 mg, 0.17 mmol, 21 %

Analytik:



Summenformel: $\text{C}_{70}\text{H}_{78}\text{N}_2\text{O}_7$

Molare Masse: 1059.40 g/mol

R_f-Wert (Cyclohexan/Dichlormethan 2:3 (V/V)) = 0.14

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, 17.0 mmol/L): δ[ppm] = 9.33 (d, 1H, ³J_{8,9} = 8.3 Hz, H-14), 8.56 (d, 1H, ³J_{8,9} = 8.3 Hz, H-15), 8.33 (s, 1H, H-24), 8.25 (s, 1H, H-10), 8.23 (s, 1H, H-1), 7.47 (pd, 4H, H-55), 7.25-7.21 (m, 4H, H-43/H-49), 7.11 (pd, 4H, H-54), 6.84-6.80 (m, 4H, H-42/H-48), 4.16-4.07 (m, 4H, H-25/H-33), 1.74-1.63 (m, 4H, H-26/H-34), 1.42-1.20 (m, 47H, H-27/H-28/H-29/H-30/H-31/H-35/H-36/H-37/H-38/H-39/H-46/H-52/H-58), 0.87-0.83 (m, 6H, H-32/H-40).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K, 17.0 mmol/L): δ[ppm] = 163.8 (C-17), 163.6 (C-18), 163.4 (C-8), 163.2 (C-7), 156.5 (C-11), 155.9 (C-2), 155.7 (C-23), 152.9 (C-53), 152.9 (C-41), 152.8 (C-47), 148.2 (C-56), 147.6 (C-44), 147.5 (C-50), 132.7 (C-13), 132.0 (C-4), 130.5 (C-21), 129.4 (C-15), 127.9 (C-14), 127.6 (C-55), 126.9 (C-43/C-49), 124.2 (C-20), 123.4 (C-3), 123.2 (C-6), 123.1 (C-9), 123.0 (C-19), 121.9 (C-16), 121.7 (C-24), 121.6 (C-22), 121.4 (C-10), 121.2 (C-1), 120.7 (C-12), 120.6 (C-5), 119.6 (C-48), 119.5 (C-42), 119.3 (C-54), 40.9 (C-33), 40.8 (C-25), 34.7 (C-57), 34.5 (C-51), 34.5 (C-45), 31.9 (C-38), 31.9 (C-30), 31.6 (C-58), 31.6 (C-46/C-52), 29.5 (C-36), 29.4 (C-28), 29.4 (C-37), 29.3 (C-29), 28.3 (C-34), 28.2 (C-26), 27.3 (C-35), 27.3 (C-27), 22.8 (C-39), 22.8 (C-31), 14.2 (C-32/C-40).

MALDI-TOF(+)-MS (Matrix: DCTB, M = C₇₀H₇₈N₂O₇): m/z = 1058.580 [M]⁺⁺.

HRMS (C₇₀H₇₈N₂O₇⁺⁺):
berechnet = 1058.5804
gefunden = 1058.5803

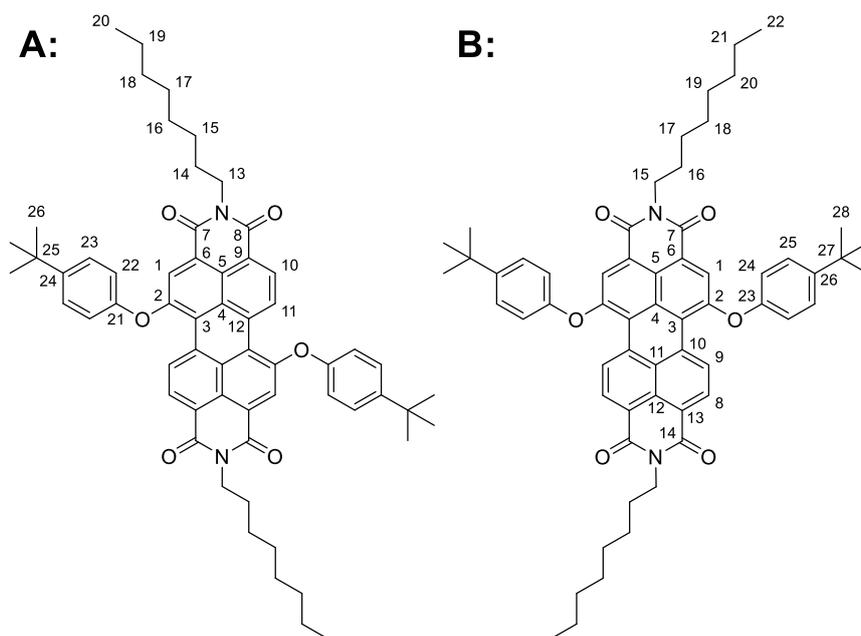
UV-Vis (Absorption, CH₂Cl₂, 10 μmol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 280 (100 %), 427 (29 %), 530 (67 %), 565 (100 %).

Fluoreszenz (Emission, CH₂Cl₂, 1 μmol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] = 594.

Außerdem wurde aus der säulenchromatographischen Trennung eine Fraktion von *N,N'*-Dioctyl-1,7-tris(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) **{50}** als Gemisch mit dem 1,6-Isomer isoliert. Dieses Nebenprodukt konnte als roter Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 45 mg, 0.05 mmol, 6 %

Analytik:



Summenformel: $C_{60}H_{66}N_2O_6$

Molare Masse: 911.20 g/mol

R_f -Wert (Cyclohexan/Dichlormethan 2:3 (V/V)) = 0.08

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K, 26.8 mmol/L): δ [ppm] = 9.47 (d, 2H, $^3J_{H-9B,H-8B} = 8.4$ Hz, H-9B), 9.41 (d, 2H, $^3J_{H-11A,H-10A} = 8.4$ Hz, H-11A), 8.51 (d, 2H, $^3J_{H-10A,H-11A} = 8.4$ Hz, H-10A), 8.46 (d, 2H, $^3J_{H-8B,H-9B} = 8.4$ Hz, H-8B), 8.25 (s, 2H, H-1B), 8.18 (s, 2H, H-1A), 7.50-7.44 (m, 8H, H-23A/H-25B), 7.13-7.06 (m, 8H, H-22A/H-24B), 4.13-4.04 (m, 8H, H-13A/H-15B), 1.75-1.64 (m, 8H, H-14A/H-16B), 1.44-1.20 (m, 38H, H-15A/H-16A/H-17A/H-18A/H-19A/H-26A/H-17B/H-18B/H-18B/H-20B/H-21B/H-26B), (m, 12H, H-20A/H-22B).

MALDI-TOF(+)-MS (Matrix: DCTB, $M = C_{60}H_{66}N_2O_6$): $m/z = 910.491$ [M] $^+$.

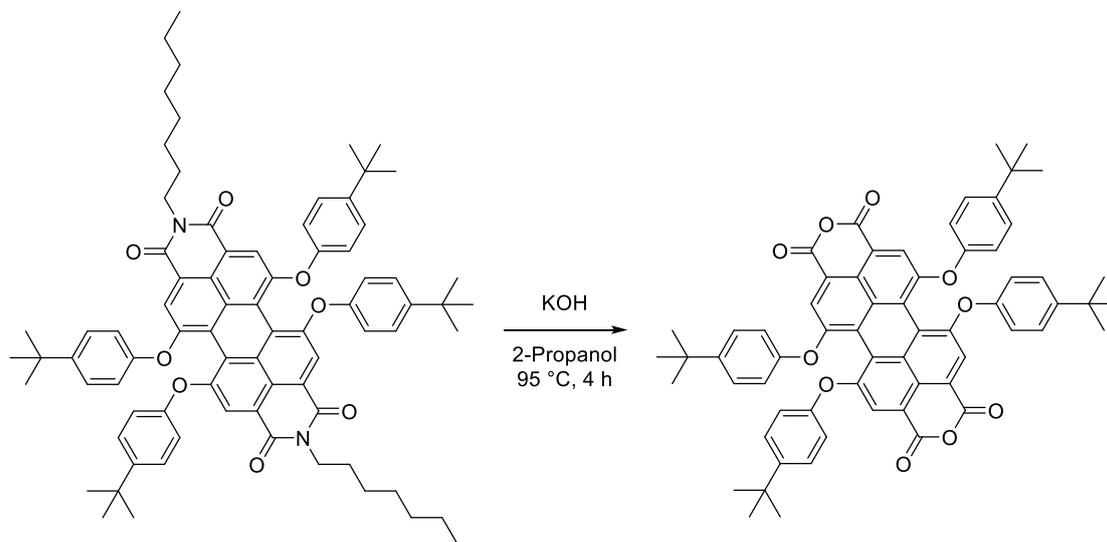
HRMS ($C_{60}H_{66}N_2O_6^+$): berechnet = 910.4915

gefunden = 910.4910

UV-Vis (Absorption, CH_2Cl_2 , 10 μ mol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 272 (80 %), 510 (72 %), 543 (100 %).

Fluoreszenz (Emission, CH_2Cl_2 , 1 μ mol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] = 572.

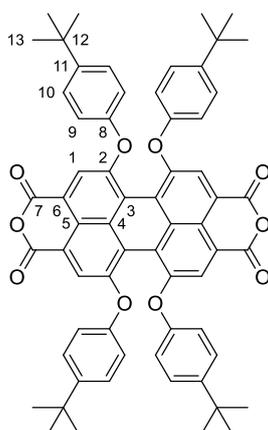
1,6,7,12-Tetrakis(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-dianhydrid {51}^[151]



N,N'-Dioctyl-1,6,7,12-tetrakis(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (400 mg, 0.33 mmol, 1 Äq.) wurde in einem ausgeheizten Rundkolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt und eine Lösung von Kaliumhydroxid (2.320 g, 41.40 mmol, 125Äq.) in trockenem 2-Propanol (20 mL) wurde zugegeben. Anschließend wurde für 4 Stunden bei 95 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die Mischung in Essigsäure (150 mL) gegeben und Wasser (150 mL) zugegeben. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser (50 mL) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als dunkelvioletter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 319 mg, 0.32 mmol, 98 %

Analytik:



Summenformel: C₆₄H₅₆O₁₀

Molare Masse: 985.14 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, 20.3 mmol/L): δ [ppm] = 8.21 (s, 4H, H-1), 7.26 (pd, 8H, H-10), 6.83 (pd, 8H, H-9), 1.30 (s, 36H, H-13).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 298 K, 20.3 mmol/L): δ [ppm] = 160.0 (C-7), 156.6 (C-2), 152.5 (C-8), 148.2 (C-11), 133.6 (C-4), 127.1 (C-10), 121.6 (C-5), 121.5 (C-3), 121.5 (C-1), 119.5 (C-9), 118.8 (C-6), 34.6 (C-12), 31.6 (C-13).

MALDI-TOF (+)-MS (Matrix: DCTB, $\text{M} = \text{C}_{64}\text{H}_{56}\text{O}_{10}$): $m/z = 984.3874$ [M] $^{++}$.

HRMS ($\text{C}_{64}\text{H}_{56}\text{O}_{10}^{++}$): berechnet = 984.3868

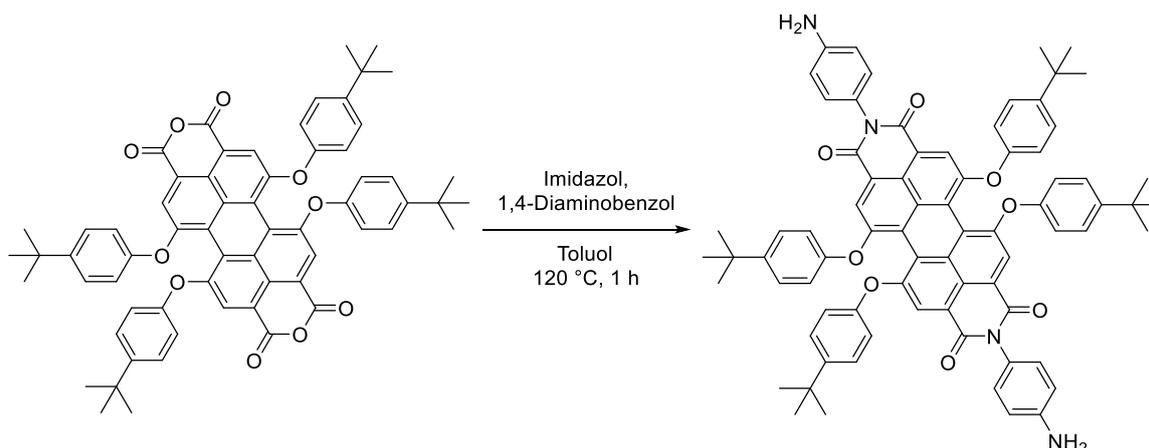
gefunden = 984.3874

UV-Vis (Absorption, CH_2Cl_2 , 10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 292 (100 %), 455 (40 %), 542 (54 %), 583 (90 %).

Fluoreszenz (Emission, CH_2Cl_2 , 1 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] = 588.

Die analytischen Daten stimmen, soweit dort aufgeführt, mit den Literaturangaben überein.^[151]

***N,N'*-Bis(4-aminophenyl)-1,6,7,12-tetrakis(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) {52}**^[141]



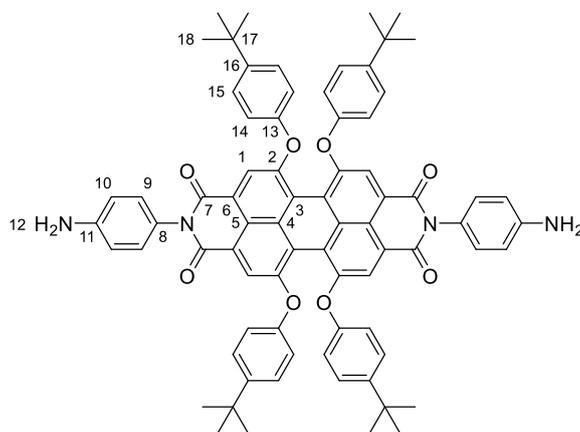
1,6,7,12-Tetrakis(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-dianhydrid (200 mg, 0.20 mmol, 1 Äq.), 1,4-Diaminobenzol (280 mg, 2.03 mmol, 10 Äq.) und Imidazol (80 mg, 1.18 mmol, 6 Äq.) wurden in einem ausgeheizten Rundkolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt. Es wurde trockenes Toluol (30 mL) zugegeben und für eine Stunde bei 120 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde das Lösungsmittel unter

Experimenteller Teil

vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (50 mL) gelöst und mit Wasser (50 mL) gewaschen. Das Dichlormethan wurde unter vermindertem Druck entfernt und die Mischung filtriert. Der Filtrerrückstand wurde erneut in Dichlormethan (50 mL) gelöst und der Vorgang dreimal wiederholt. Anschließend wurde der erhaltene Feststoff säulenchromatographisch (Eluent: Dichlormethan → Dichlormethan/Methanol 20:1 (V/V)) gereinigt und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als dunkelvioletter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 172 mg, 0.15 mmol, 74 %

Analytik:



Summenformel: $C_{76}H_{68}N_4O_8$

Molare Masse: 1165.40 g/mol

R_f -Wert (Dichlormethan/Methanol 20:1 (V/V)) = 0.35

1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 10.3 mmol/L): δ [ppm] = 8.16 (s, 4H, H-1), 7.27 (pd, 8H, H-15), 6.98 (pd, 4H, H-9), 6.85 (pd, 8H, H-14), 6.77 (pd, 4H, H-10), 1.29 (s, 36H, H-18).

^{13}C -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 10.3 mmol/L): δ [ppm] = 164.1 (C-7), 156.2 (C-2), 153.7 (C-13), 147.7 (C-16), 147.5 (C-11), 133.5 (C-4), 129.6 (C-9), 127.0 (C-15), 126.0 (C-8), 123.3 (C-6), 121.2 (C-3), 120.6 (C-1), 120.3 (C-5), 119.5 (C-14), 115.5 (C-10), 34.7 (C-17), 31.6 (C-18).

ESI(+)-MS (CH_3CN , $M = C_{76}H_{68}N_4O_8$): $m/z = 583.2610$ [$M+2H$] $^{2+}$, 1165.5143 [$M+H$] $^+$.

HRMS ($C_{76}H_{69}N_4O_8^+$) berechnet = 1165.5110

gefunden = 1165.5134

UV-Vis (Absorption, CH₂Cl₂, 10 μmol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 285 (98 %), 451 (35 %), 542 (61 %), 579 (100 %).

Fluoreszenz (Emission, CH₂Cl₂, 1 μmol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] = 608.

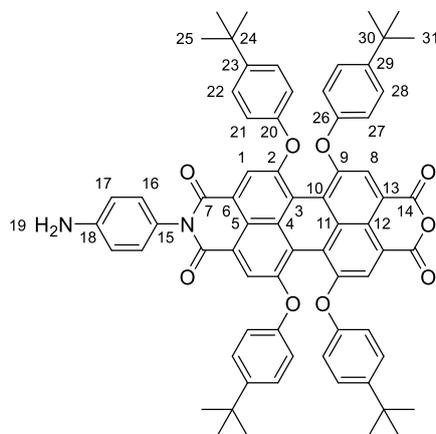
Die analytischen Daten stimmen, soweit dort aufgeführt, mit den Literaturangaben überein.^[141]

Isolierte Nebenprodukte:

Aus der säulenchromatographischen Trennung wurde ebenfalls eine Fraktion von *N*-(4-aminophenyl)-1,6,7,12-tetrakis(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-dianhydrid {53} erhalten. Dieses Nebenprodukt konnte als dunkelvioletter Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 18 mg, 0.02 mmol, 8 %

Analytik:



Summenformel: C₇₀H₆₂N₂O₉

Molare Masse: 1075.27 g/mol

R_F-Wert (Dichlormethan/Methanol 20:1 (V/V)) = 0.75

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 298 K, 7.4 mmol/L): δ [ppm] = 8.17-8.14 (m, 4H, H-1/H-13), 7.31-7.25 (m, 8H, H-22/H-28), 6.97 (pd, 2H, H-16), 6.89-6.82 (m, 8H, H-21/H-27), 6.77 (pd, 2H, H-17), 1.31-1.28 (m, 36H, H-25/H-31).

ESI(+)-MS (CH₃CN, M = C₇₀H₆₂N₂O₉): *m/z* = 1074.448 [M]⁺.

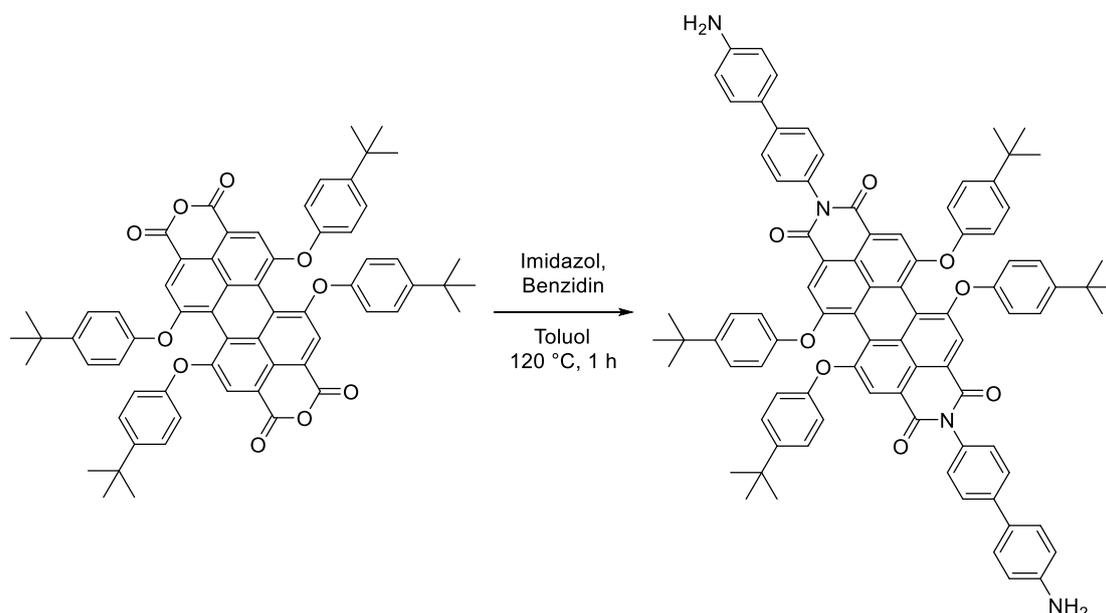
HRMS ($C_{70}H_{62}N_2O_9^+$): berechnet = 1074.4450

gefunden = 1074.4476

UV-Vis (Absorption, CH_2Cl_2 , 10 μ mol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 289 (100 %), 451 (37 %), 542 (58 %), 581 (95 %).

Fluoreszenz (Emission, CH_2Cl_2 , 1 μ mol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] = 608.

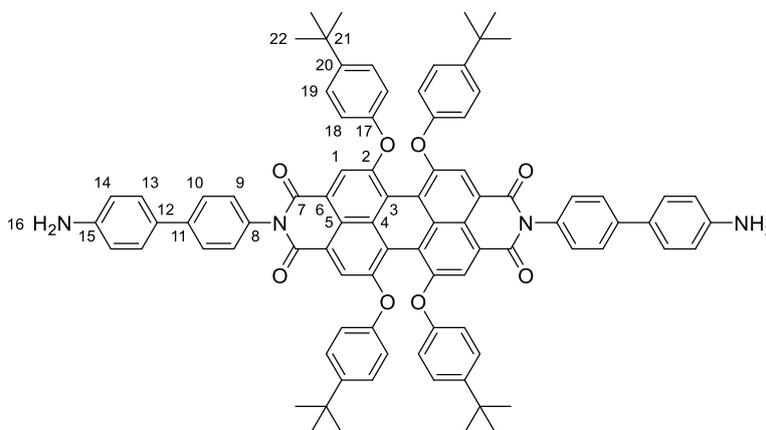
***N,N'*-Bis(4'-amino-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-1,6,7,12-tetrakis(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) {54}**



1,6,7,12-Tetrakis(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-dianhydrid (100 mg, 0.10 mmol, 1 Äq.), Benzidin (187 mg, 1.02 mmol, 10 Äq.) und Imidazol (50 mg, 0.73 mmol, 7.3 Äq.) wurden in einem ausgeheizten Rundkolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt. Es wurde trockenes Toluol (30 mL) zugegeben und für eine Stunde bei 120 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (100 mL) gelöst und zweimal mit Wasser (200 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Abschließend wurde der erhaltene Feststoff säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: Dichlormethan → Dichlormethan/Methanol 20:1 (*V/V*)) gereinigt und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als dunkelvioletter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 62 mg, 0.05 mmol, 47 %

Analytik:



Summenformel: $C_{88}H_{76}N_4O_8$

Molare Masse: 1317.60 g/mol

R_f -Wert (Dichlormethan/Methanol 20:1 (V/V)) = 0.37

1H -NMR (700 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 7.6 mmol/L): δ [ppm] = 8.20 (s, 4H, H-1), 7.66 (pd, 4H, $^3J_{H-10,H-9} = 8.6$ Hz, H-10), 7.46 (pd, 4H, $^3J_{H-13,H-14} = 8.6$ Hz, H-13), 7.30-7.26 (m, 12H, H-9/H-19), 6.87 (pd, 8H, $^3J_{H-18,H-19} = 8.8$ Hz, H-18), 6.77 (pd, 4H, $^3J_{H-14,H-13} = 8.6$ Hz, H-14), 1.29 (s, 36H, H-22).

^{13}C -NMR (176 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 7.6 mmol/L): δ [ppm] = 163.9 (C-7), 156.3 (C-2), 153.6 (C-17), 147.8 (C-20), 147.1 (C-15)*, 142.0 (C-11)*, 134.1 (C-8)*, 130.3 (C-12)*, 129.2 (C-9), 128.5 (C-13), 127.3 (C-10), 127.1 (C-19), 123.2 (C-6), 121.3 (C-3), 120.7 (C-1), 120.4 (C-5)*, 119.5 (C-18), 115.5 (C-14), 34.7 (C-21), 31.6 (C-22).

*Signal nicht sichtbar, durch Kopplung im HMBC bestimmt

C-4 Signal nicht sichtbar

MALDI-TOF(+)-MS (Matrix: DCTB, $M = C_{88}H_{76}N_4O_8$): $m/z = 1316.5666$ [M] $^{+}$.

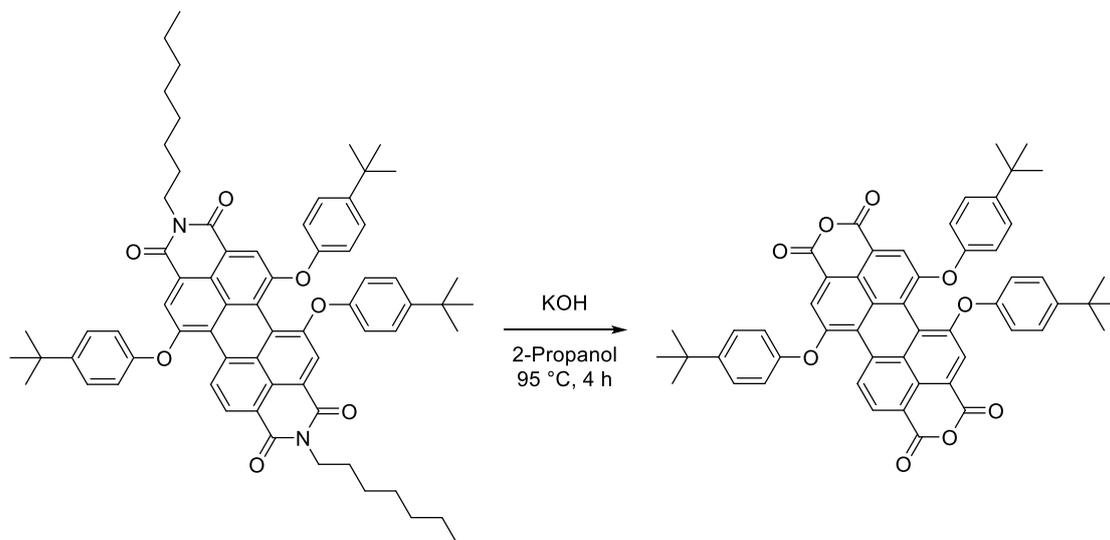
HRMS ($C_{88}H_{76}N_4O_8^+$): berechnet = 1316.5658

gefunden = 1316.5666

UV-Vis (Absorption, CH_2Cl_2 , 10 μ mol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 290 (100 %), 454 (20 %), 543 (37 %), 582 (60 %).

Fluoreszenz (Emission, CH_2Cl_2 , 1 μ mol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] = 609.

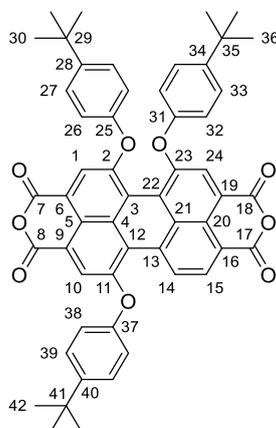
1,6,7-Tris(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-dianhydrid {55}



N,N'-Dioctyl-1,6,7-tris(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (160 mg, 0.15 mmol, 1 Äq.) wurde in einem ausgeheizten Rundkolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt und eine Lösung von Kaliumhydroxid (1.059 g, 18.88 mmol, 125 Äq.) in trockenem 2-Propanol (9 mL) wurde zugegeben. Anschließend wurde für 4 Stunden bei 95°C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die Mischung in Essigsäure (60 mL) gegeben und Wasser (60 mL) zugegeben. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser (50 mL) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als dunkelvioletter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 120 mg, 0.14 mmol, 96 %

Analytik:



Summenformel: $C_{54}H_{44}O_9$

Molare Masse: 836.94 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CDCl_3 , 298 K, 21.5 mmol/L): δ [ppm] = 9.39 (d, 1H, $^3J_{14,15} = 8.3$ Hz, H-14), 8.59 (d, 1H, $^3J_{15,14} = 8.3$ Hz, H-15), 8.33 (s, 1H, H-24), 8.24 (s, 1H, H-10), 8.22 (s, 1H, H-1), 7.52 (pd, 2H, H-39), 7.28-7.26 (m, 4H, H-27/H-33), 7.13 (pd, 2H, H-38), 6.84-6.80 (m, 4H, H-26/H-32), 1.39 (s, 9H, H-42), (s, 9H, H-36), (s, 9H, H-30).

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CDCl_3 , 298 K, 21.5 mmol/L): δ [ppm] = 160.2 (C-17), 160.1 (C-18), 159.7 (C-8), 159.6 (C-7), 157.1 (C-11), 156.7 (C-2), 156.1 (C-23), 152.3 (C-37), 152.2 (C-25), 152.2 (C-31), 149.2 (C-40), 148.4 (C-28), 148.3 (C-34), 133.7 (C-13), 132.5 (C-4), 131.4 (C-15), 131.0 (C-21), 128.5 (C-14), 127.9 (C-39), 127.2 (C-33), 127.1 (C-27), 126.4 (C-3), 123.7 (C-12), 123.5 (C-24), 122.8 (C-1), 122.4 (C-10), 122.3 (C-22), 122.2 (C-20), 121.9 (C-5), 119.7 (C-6), 119.6 (C-32/C-38), 119.5 (C-26), 119.2 (C-9), 119.1 (C-19), 117.9 (C-16), 34.8 (C-41), 34.6 (C-35), 34.6 (C-29), 31.6 (C-42), 31.6 (C-30/C-36).

MALDI-TOF(+)-MS (Matrix: DCTB, $\text{M} = \text{C}_{54}\text{H}_{44}\text{O}_9$): $m/z = 836.3$ [M] $^{+}$.

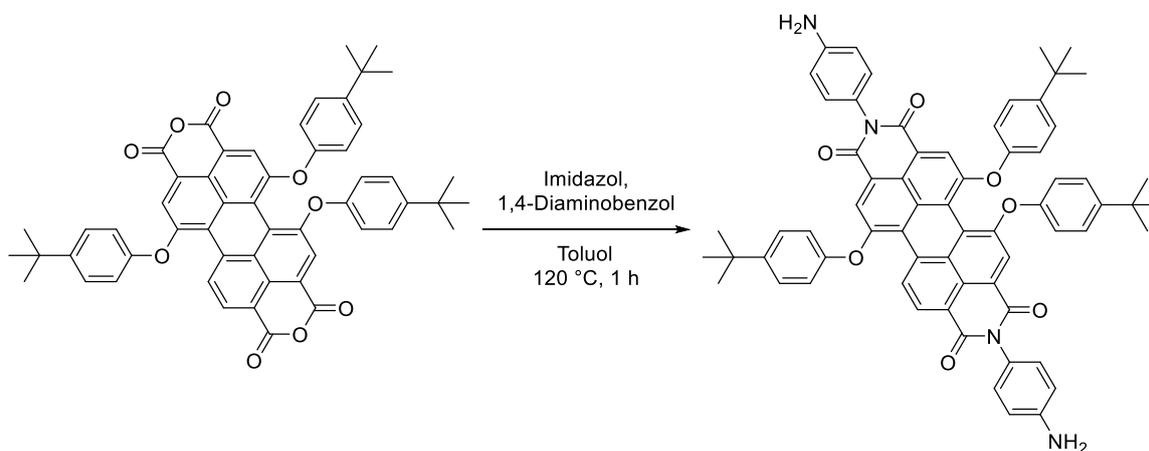
HRMS ($\text{C}_{54}\text{H}_{44}\text{O}_9^{+}$): berechnet = 836.2980

gefunden = 836.2971

UV-Vis (Absorption, CH_2Cl_2 , 10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 280 (94 %), 443 (34 %), 535 (67 %), 569 (100 %).

Fluoreszenz (Emission, CH_2Cl_2 , 1 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] = 597.

***N,N'*-Bis(4-aminophenyl)-1,6,7-tris(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) {56}**

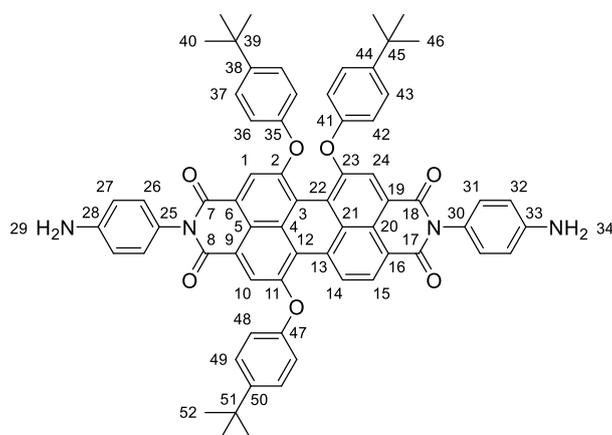


Experimenteller Teil

1,6,7-Tris(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-dianhydrid (110 mg, 0.13 mmol, 1 Äq.), 1,4-Diaminobenzol (175 mg, 1.26 mmol, 10 Äq.) und Imidazol (64 mg, 0.94 mmol, 7.2 Äq.) wurden in einem ausgeheizten Rundkolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt. Es wurde trockenes Toluol (20 mL) zugegeben und für eine Stunde bei 120 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (50 mL) gelöst und mit Wasser (50 mL) gewaschen. Das Dichlormethan wurde unter vermindertem Druck entfernt und die Mischung filtriert. Der Filtrückstand wurde erneut in Dichlormethan (50 mL) gelöst und der Vorgang dreimal wiederholt. Abschließend wurde der erhaltene Feststoff säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: Dichlormethan → Dichlormethan/Methanol 20:1 (V/V)) gereinigt und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als dunkelvioletter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 112 mg, 0.11 mmol, 85 %

Analytik:



Summenformel: $C_{66}H_{56}N_4O_7$

Molare Masse: 1017.20 g/mol

R_f -Wert (Dichlormethan/Methanol 20:1 (V/V)) = 0.33

1H -NMR (700 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 9.8 mmol/L): δ [ppm] = 9.35 (d, 1H, $^3J_{8,9} = 8.3$ Hz, H-14), 8.52 (d, 1H, $^3J_{8,9} = 8.3$ Hz, H-15), 8.26 (s, 1H, H-24), 8.19 (s, 2H, H-1/H-10), 7.48 (pd, 2H, H-49), 7.29-7.26 (m, 4H, H-37/H-43), 7.13 (pd, 2H, H-48), 7.02 (pd, 2H, H-31), 6.98 (pd, 2H, H-26), 6.86-6.83 (m, 4H, H-36/H-42), 6.79-6.76 (m, 4H, H-27/H-32), 1.35 (s, 9H, H-52), 1.29 (s, 9H, H-46), 1.29 (s, 9H, H-40).

^{13}C -NMR (176 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 9.8 mmol/L): δ [ppm] = 164.4 (C-17), 164.1 (C-18), 163.9 (C-8), 163.8 (C-7), 156.7 (C-11), 156.0 (C-2), 155.8 (C-23), 153.5 (C-47/C-35), 153.4 (C-41), 148.4 (C-50), 147.9 (C-38), 147.8 (C-44), 147.5 (C-33), 147.5 (C-28), 133.1 (C-13), 132.5 (C-4), 130.9 (C-21), 129.7 (C-31), 129.6 (C-15), 129.6 (C-26), 128.2 (C-14), 127.7 (C-49), 127.1 (C-43), 127.1 (C-37), 126.1 (C-30), 125.8 (C-25), 124.8 (C-20), 124.2 (C-3), 124.0 (C-6), 123.8 (C-9), 123.8 (C-19), 122.6 (C-24), 122.4 (C-10), 122.3 (C-16), 122.0 (C-22), 121.7 (C-1), 121.3 (C-12), 121.3 (C-5), 119.6 (C-36), 119.5 (C-42), 119.2 (C-48), 115.5 (C-32), 115.5 (C-27), 34.8 (C-51), 34.7 (C-45), 34.7 (C-39), 31.6 (C-40/C-46/C-52).

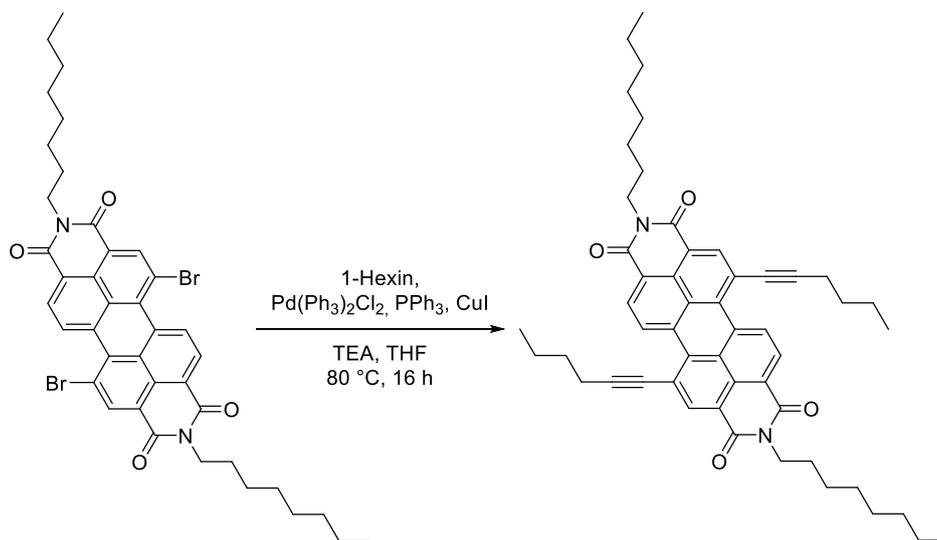
MALDI-TOF(+)-MS (Matrix: DCTB, $\text{M} = \text{C}_{66}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{O}_7$): $m/z = 1016.4$ $[\text{M}]^{++}$, 1017.4 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

HRMS ($\text{C}_{66}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{O}_7^+$): berechnet = 1016.4144

gefunden = 1016.4144

UV-Vis (Absorption, CH_2Cl_2 , 10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 277 (100 %), 426 (27 %), 530 (66 %), 567 (97 %).

N,N'-Dioctyl-1,7-di(hex-1-in-1-yl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) {57}



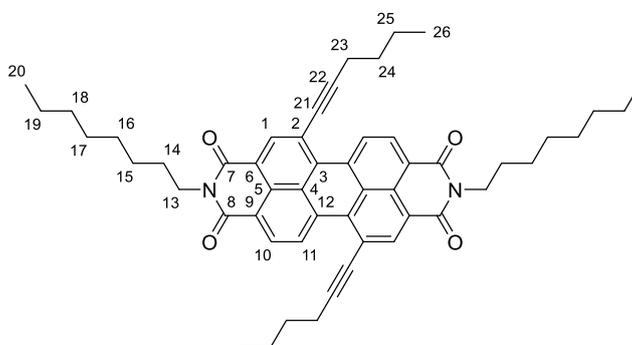
N,N'-Dioctyl-1,7-dibromoperylen-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (50 mg, 0.06 mmol, 1 Äq.), Bis(triphenylphosphan)palladium(II)chlorid (4 mg, 0.01 mmol, 0.05 Äq.), Triphenylphosphan (1 mg, 0.01 mmol, 0.05 Äq.) und Kupfer(I)diodid (1 mg, 0.01 mmol, 0.05 Äq.) wurden in einem ausgeheizten Rundkolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt und in einer Mischung aus trockenem THF (3 mL) und trockenem Triethylamin (3 mL) gelöst. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Es wurde 1-Hexin (21 mg, 0.26 mmol, 4 Äq.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 16 Stunden bei 80 °C gerührt. Nachdem das

Experimenteller Teil

Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die Reaktionsmischung in eine Mischung aus Eis und konzentrierter Salzsäure (3:1) gegeben. Anschließend wurde mit Dichlormethan (25 mL) extrahiert und die organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch (Eluent: Dichlormethan) gereinigt und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 8 mg, 0.01 mmol, 17 %

Analytik:



Summenformel: $C_{52}H_{58}N_2O_4$

Molare Masse: 775.05 g/mol

R_f -Wert = 0.30

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K, 15.4 mmol/L): δ [ppm] = 10.03 (d, 2H, $^3J_{H-11,H-10} = 8.2$ Hz, H-11), 8.67 (s, 2H, H-1), 8.55 (d, 2H, $^3J_{H-10,H-11} = 8.2$ Hz, H-10), 4.20 (t, 4H, $^3J_{H-13,H-14} = 7.6$ Hz, H-13), 2.67 (t, 4H, $^3J_{H-23,H-24} = 7.1$ Hz, H-23), 1.79-1.72 (m, 4H, H-14), 1.64-1.24 (m, 28H, H-15/H-16/H-17/H-18/H-19/H-24/H-25), 1.05 (t, 6H, $^3J_{H-26,H-25} = 7.3$ Hz, H-26), 0.88 (t, 6H, $^3J_{H-20,H-19} = 7.0$ Hz, H-20).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 298 K, 15.4 mmol/L): δ [ppm] = 163.3 (C-8), 163.0 (C-7), 138.0 (C-1), 134.1 (C-12), 133.7 (C-3), 130.1 (C-10), 127.4 (C-9), 127.2 (C-5), 126.8 (C-11), 122.7 (C-4), 121.8 (C-6), 120.9 (C-2), 101.5 (C-22), 82.3 (C-21), 40.7 (C-13), 31.8 (C-18), 30.3 (C-24), 29.3 (C-16), 29.2 (C-17), 28.1 (C-14), 27.1 (C-15), 22.6 (C-19), 22.3 (C-25), 19.9 (C-23), 14.1 (C-26), 13.7 (C-20).

MALDI-TOF(+)-MS (Matrix: DCTB, M = C₅₂H₅₈N₂O₄): $m/z = 774.440$ [M]⁺.

HRMS (C₅₂H₅₈N₂O₄⁺): berechnet = 774.4391

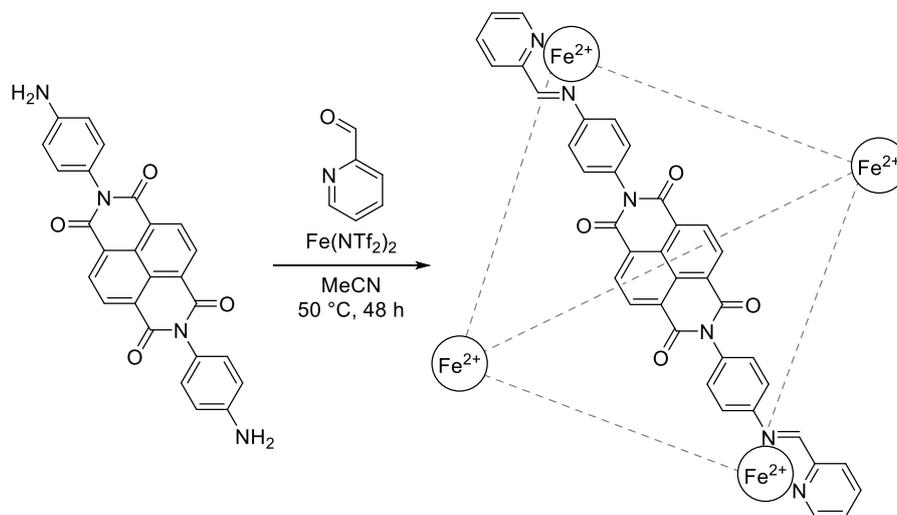
gefunden = 774.4397

UV-Vis (Absorption, CH₂Cl₂, 10 μmol/L, 1 cm Küvette): λ_{\max} [nm] (rel. Intensität) = 397 (81 %), 510 (74 %), 550 (100 %).

Fluoreszenz (Emission, CH₂Cl₂, 1 μmol/L, 1 cm Küvette): λ_{\max} [nm] = 565.

5.3 Synthese der metallocupramolekularen Komplexe

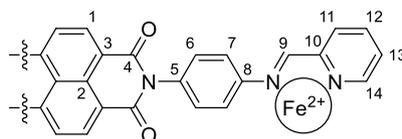
(Eisen(II))₄({14}-Pyridinylimin)₆(NTf₂)₈ {[Fe₄(14^{Py})₆}



N,N'-Bis(4-aminophenyl)naphthalin-1,8:4,5-bis(dicarboximid) (10 mg, 0.022 mmol, 6 Äq.) und Eisen(II)di[bis(trifluormethylsulfonyl)imid]-Hexahydrat (10.77mg, 0.015 mmol, 4 Äq.) wurden in einem ausgeheizten Kolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt. 2-Formylpyridin (4.77 mg, 0.045 mmol, 12 Äq.) und deuteriertes Acetonitril (0.7 mL) wurden zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 50 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die erhaltene violette Lösung durch Watte filtriert. Der Komplex wurde durch das Tropfen in *tert*-Butylmethylether als violetter Feststoff ausgefällt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit *tert*-Butylmethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet.

Ausbeute: 18.50 mg, 0.003 mmol, 80 %

Analytik:



Summenformel: $\text{Fe}_4(\text{C}_{38}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_4)_6(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_8$

Molare Masse: 6224.26 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CD_3CN , 298 K, 3.2 mmol/L): δ [ppm] = 9.14-9.00 (m, 12H, H-9), 8.80-8.54 (m, 36H, H-1/H-14), 8.46-8.42 (m, 12H, H-13), 7.82-7.79 (m, 12H, H-12), 7.58-7.35 (m, 36H, H-6/H-11), 6.10-5.30 (m, 24H, H-7).

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CD_3CN , 298 K, 3.2 mmol/L): δ [ppm] = 176.7-176.2 (C-9), 164.4-163.9 (C-4), 159.1-159.0 (C-10), 157.0-156.8 (C-11), 151.4-150.9 (C-5), 140.3 (C-13), 136.9-136.6 (C-8), 132.6-130.2 (C-1/C-6/C-11/C-12/C-14), 128.4-128.0 (C-2/C-3), 124.8-123.1 (C-7).

$^1\text{H-2D-DOSY-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN , 298 K, $\Delta(\text{d}20) = 100$ ms, 3.2 mmol/L): $D = 3.36 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $\varnothing = 3.3$ nm.

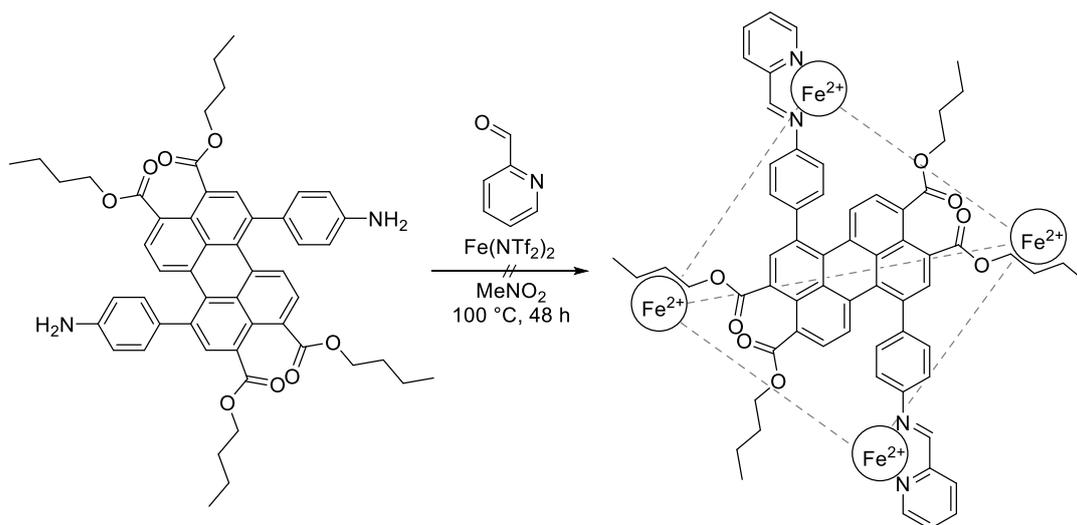
ESI(+)-MS (CH_3CN , $L = \text{C}_{38}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_4$): $m/z = 497.8454$ $[\text{Fe}_4\text{L}_6]^{8+}$, 608.9550 $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2))^{7+}$, 757.0997 $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2)_2)^{6+}$, 964.7023 $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2)_3)^{5+}$, 1276.1094 $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2)_4)^{4+}$.

HRMS $([\text{Fe}_4(\text{C}_{38}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_4)]^{8+})$: berechnet = 497.8454

gefunden = 497.8454

UV-Vis (Absorption, CH_3CN , 10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 357 (100 %), 378 (100 %), 569 (12 %).

$(\text{Eisen(II)})_4(\{8\}\text{-Pyridinylimin})_6(\text{NTf}_2)_8 \{[\text{Fe}_4(8^{\text{Py}})_6]\}$

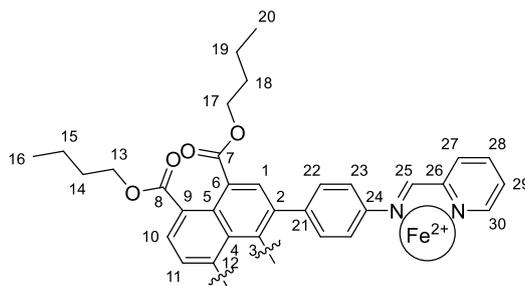


1,7-Bis(4-aminophenyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetrabutylester (10.05 mg, 0.012 mmol, 6 Äq.) und Eisen(II)di[bis(trifluormethylsulfonyl)imid]-Hexahydrat (5.81 mg, 0.008 mmol, 4 Äq.) wurden in einem ausgeheizten Kolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt. 2-Formylpyridin (2.60 mg, 0.024 mmol, 12 Äq.) und deuteriertes Nitromethan (0.7 mL) wurden zugegeben. Die

Experimenteller Teil

Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 100 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde eine rote Lösung erhalten. Diese wurde durch Watte filtriert. Die analytischen Daten wurden von der Komplexlösung erhalten.

Analytik:

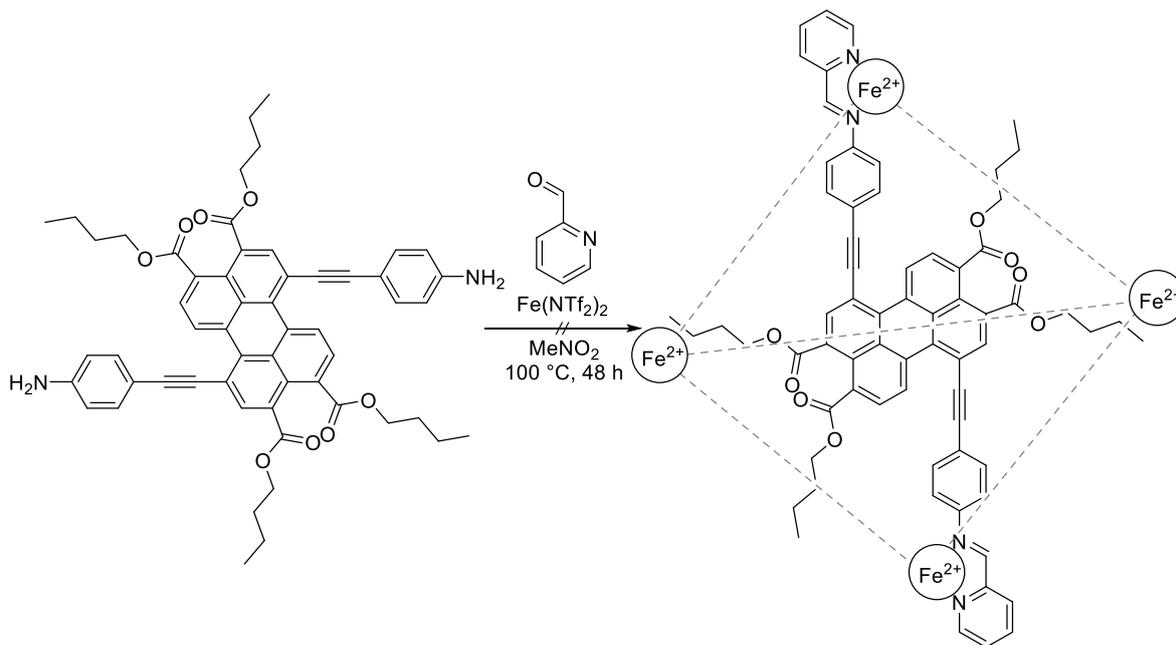


Summenformel: $\text{Fe}_4(\text{C}_{64}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_8)_6(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_8$

Molare Masse: 8543.69 g/mol

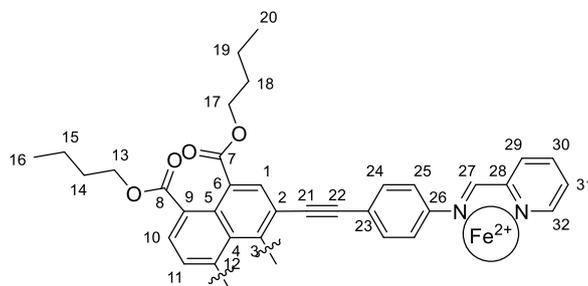
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3NO_2 , 298 K): δ [ppm] = 9.12-8.70 (m), 8.45-7.26 (m), 1.91-1.72 (m), 1.62-1.44 (m), 1.10-0.92 (m).

(Eisen(II))₄{(11)-Pyridinylimin}₆(NTf₂)₈ {[Fe₄(11Py)₆]}



1,7-Bis((4-aminophenyl)ethynyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetraabutylester (9.98 mg, 0.011 mmol, 6 Äq.) und Eisen(II)di[bis(trifluormethylsulfonyl)imid]-Hexahydrat (5.42 mg, 0.007 mmol, 4 Äq.) wurden in einem ausgeheizten Kolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt. 2-Formylpyridin (2.45 mg, 0.023 mmol, 12 Äq.) und deuteriertes Nitromethan (0.7 mL) wurden zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 100 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde eine rote Lösung erhalten. Diese wurde durch Watte filtriert. Die analytischen Daten wurden von der Komplexlösung erhalten.

Analytik:

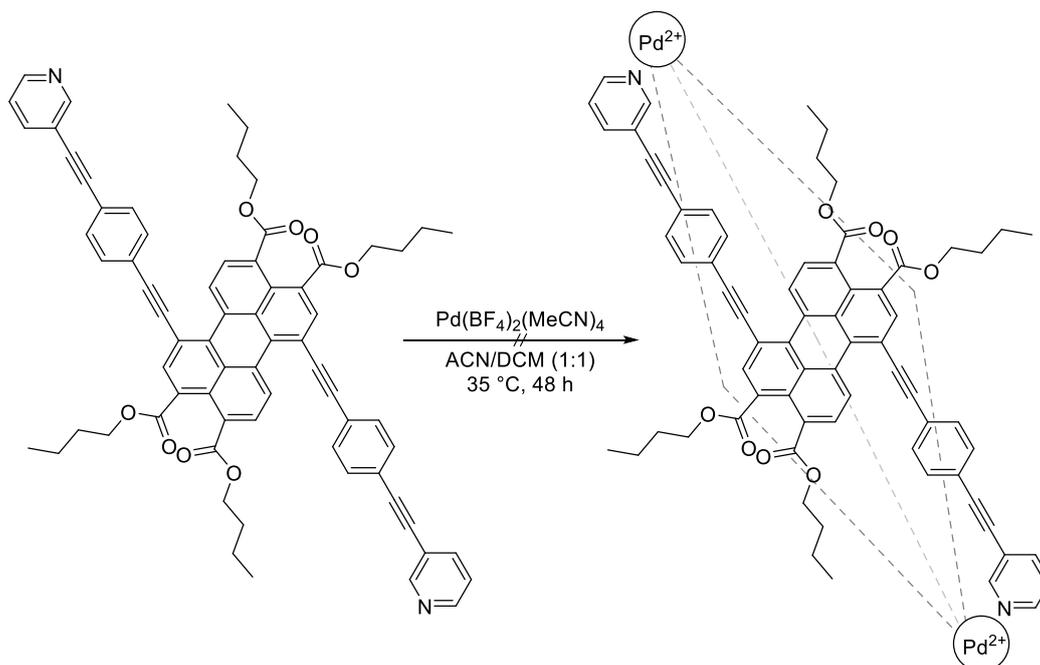


Summenformel: $\text{Fe}_4(\text{C}_{68}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_8)_6(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_8$

Molare Masse: 8831.95 g/mol

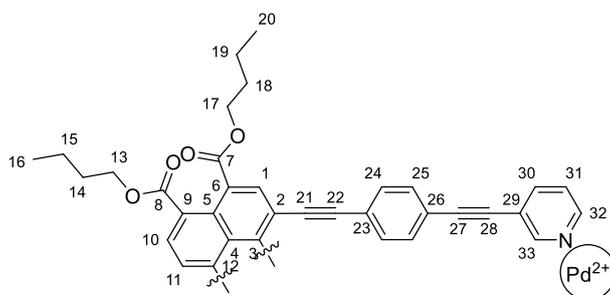
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3NO_2 , 298 K): δ [ppm] = 9.32-6.42 (m), 4.57-3.73 (m), 1.79-0.80 (m).

(Palladium(II))₂(12)₄(BF₄)₄ · 4[Pd₂(12)₄]



1,7-Bis((4-(pyridin-3-ylethynyl)phenyl)ethynyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetrabutylester (8.03 mg, 0.008 mmol, 4 Äq.) wurde in deuteriertem Dichlormethan (0.35 mL) gelöst. Tetrakis(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat (1.71 mg, 0.004 mmol, 2 Äq.) wurde in deuteriertem Acetonitril (0.35 mL) gelöst. Die beiden Lösungen wurden zusammen in einen Kolben gegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 35 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde eine rote Lösung mit rotem Niederschlag erhalten. Diese wurde durch Watte filtriert. Die analytischen Daten wurden von der Komplexlösung erhalten.

Analytik:

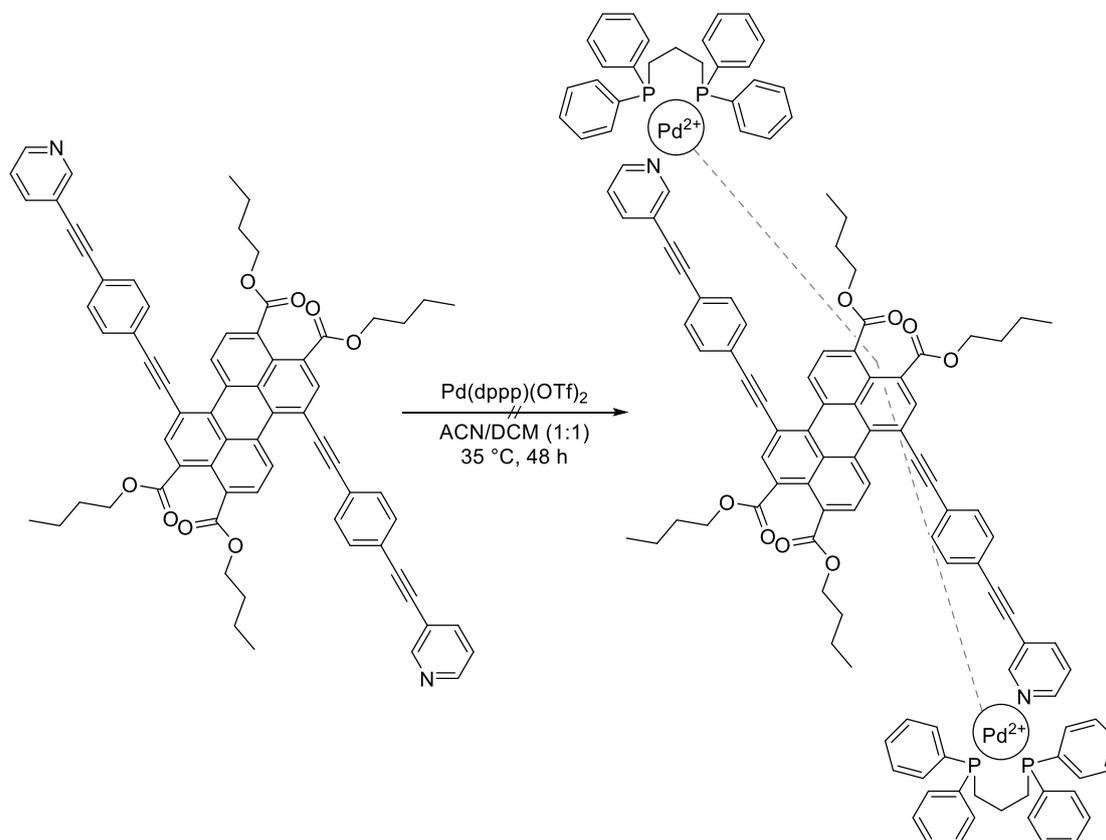


Summenformel: Pd₂(C₇₀H₅₈N₂O₈)₄(BF₄)₄

Molare Masse: 4781.01 g/mol

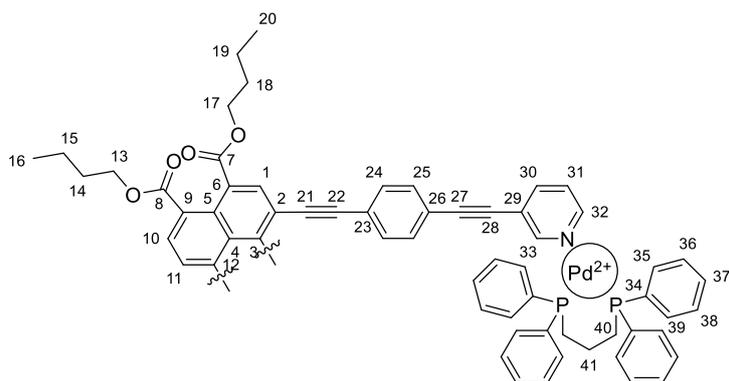
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CDCl}_2$ 1:1 (V/V), 298 K): δ [ppm] = 9.30-7.16 (m), 4.41-4.13 (m), 1.79-1.63 (m), 1.51-1.31 (m), 1.01-0.85 (m).

$(\text{Palladium(II)})_2(\{12\})_2(\text{dppp})_2(\text{OTf})_4 \{[\text{Pd}_2(12)_2(\text{dppp})_2]\}$



1,7-Bis((4-(pyridin-3-ylethynyl)phenyl)ethynyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetrabutylester (7.42 mg, 0.007 mmol, 2 Äq.) wurde in deuteriertem Dichlormethan (0.35 mL) gelöst. [1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]palladium(II)triflat (5.71 mg, 0.007 mmol, 2 Äq.) wurde in deuteriertem Acetonitril (0.35 mL) gelöst. Die beiden Lösungen wurden zusammen in einen Kolben gegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 35 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde eine rote Lösung erhalten. Diese wurde durch Watte filtriert. Die analytischen Daten wurden von der Komplexlösung erhalten.

Analytik:



Summenformel: $\text{Pd}_2(\text{C}_{70}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_8)_2(\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{P}_2)_2(\text{CF}_3\text{O}_3\text{S})_4$

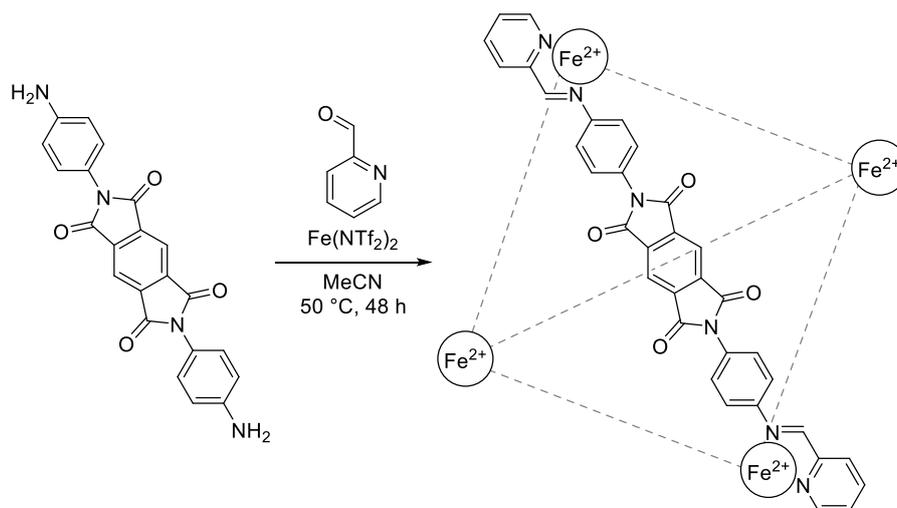
Molare Masse: 3744.48 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CDCl}_2$ 1:1 (V/V), 298 K): δ [ppm] = 9.32-7.06 (m), 4.34-4.09 (m), 1.-1.63 (m), 1.51-1.31 (m), 1.01-0.85 (m).

$^1\text{H-2D-DOSY-NMR}$ (500 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CDCl}_2$ 1:1 (V/V), 298 K, $\Delta(\text{d}20) = 100$ ms.):
 $D = 3.83 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $\varnothing = 2.8$ nm.

ESI(+)-MS (CH_3CN , $L = \text{C}_{70}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_8$): $m/z = 786.2369$ $[\text{PdL}(\text{dppp})]^{2+}$, 1055.4250 $[\text{L}_2+2\text{H}]^{2+}$, 1314.4492 $[\text{PdL}_2(\text{dppp})]^{2+}$.

(Eisen(II))₄({13}-Pyridinylimin)₆(NTf₂)₈ {[Fe₄(13^{Py})₆}

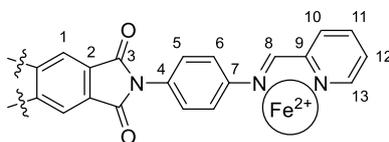


N,N'-Bis(4-aminophenyl)benzol-1,2:4,5-bis(dicarboximid) (5.10 mg, 0.013 mmol, 6 Äq.) und Eisen(II)di[bis(trifluormethylsulfonyl)imid]-Hexahydrat (6.20 mg, 0.009 mmol, 4 Äq.) wurden in einem ausgeheizten Kolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt. 2-Formylpyridin (2.78 mg,

0.026 mmol, 12 Äq.) und deuteriertes Acetonitril (0.7 mL) wurden zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 50 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die erhaltene violette Lösung durch Watte filtriert. Der Komplex wurde durch das Tropfen in *tert*-Butylmethylether als violetter Feststoff ausgefällt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit *tert*-Butylmethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet.

Ausbeute: 10.22 mg, 0.002 mmol, 81 %

Analytik:



Summenformel: $\text{Fe}_4(\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_4)_6(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_8$

Molare Masse: 5923.90 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CD_3CN , 298 K, 3.2 mmol/L): δ [ppm] = 9.11-8.95 (m, 12H, H-8), 8.65-8.61 (m, 12H, H-13), 8.46-8.35 (m, 24H, H-12/H-1), 7.87-7.75 (m, 12H, H-11), 7.52-7.30 (m, 36H, H-5/H-10), 5.67-5.42 (m, 24H, H-6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CD_3CN , 298 K, 3.2 mmol/L): δ [ppm] = 176.1 (C-8), 166.1 (C-3), 158.5 (C-9), 156.7 (C-10), 150.7 (C-7), 140.3 (C-12), 138.1 (C-2), 132.4 (C-13), 130.8 (C-11), 129.6 (C-5), 122.9 (C-6), 121.5 (C-4), 119.7 (C-1).

$^1\text{H-2D-DOSY-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN , 298 K, $\Delta(\text{d}20) = 100$ ms, 3.2 mmol/L): $D = 3.36 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $\varnothing = 3.3$ nm.

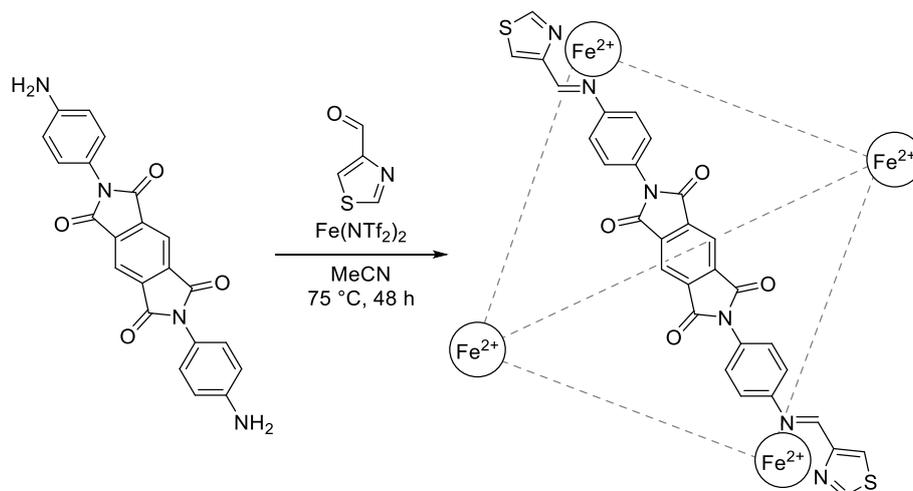
ESI(+)-MS (CH_3CN , $L = \text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_4$): $m/z = 460.3336$ $[\text{Fe}_4\text{L}_6]^{8+}$, 566.0839 $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2))^{7+}$, 577.1611 $[\text{L}+\text{H}]^+$, $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2)_2)^{6+}$.

HRMS $([\text{Fe}_4(\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_4)_6]^{8+})$: berechnet = 460.3337

gefunden = 460.3337

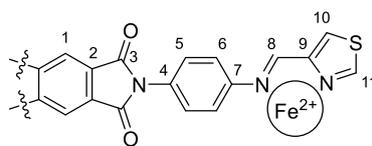
UV-Vis (Absorption, CH_3CN , 10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] = 568.

(Eisen(II))₄(13-Thiazolyimin)₆(NTf₂)₈ {[Fe₄(13^{Thia})₆]}



N,N'-Bis(4-aminophenyl)benzol-1,2:4,5-bis(dicarboximid) (4.99 mg, 0.013 mmol, 6 Äq.), Eisen(II)di[bis(trifluormethylsulfonyl)imid]-Hexahydrat (6.04 mg, 0.008 mmol, 4 Äq.) und 4-Thiazolcarbaldehyd (2.87 mg, 0.025 mmol, 12 Äq.) wurden in einem ausgeheizten Kolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt. Deuteriertes Acetonitril (0.8 mL) wurden zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 75 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde eine orangebraune Lösung mit braunem Niederschlag erhalten. Diese wurde durch Watte filtriert. Die analytischen Daten wurden von der Komplexlösung erhalten.

Analytik:



Summenformel: $\text{Fe}_4(\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2)_6(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_8$

Molare Masse: 5996.16 g/mol

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN, 298 K): δ [ppm] = 35.87-34.82 (m), 18.09-10.42 (m), 9.43-8.88 (m) 8.50-8.00 (m), 6.21-5.41 (m).

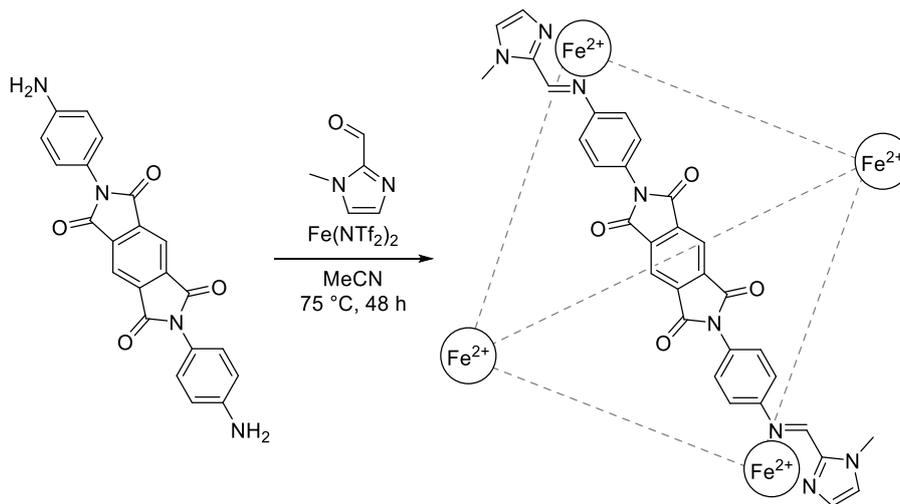
ESI(+)-MS (CH₃CN, L = C₃₀H₁₆N₆O₄S₂): m/z = 322.0027 [Fe₂L₂]⁴⁺, 469.2709 [Fe₄L₆]⁸⁺, 576.4406 ([Fe₄L₆](NTf₂)⁷⁺, 589.0765 [L+H]⁺, 616.5385 [Fe₂L₄]⁴⁺, 719.0004 ([Fe₂L₃](NTf₂)³⁺, 770.4810 ([Fe₃L₄](NTf₂)⁴⁺, 923.9236 ([Fe₂L₂](NTf₂)²⁺.

HRMS ($[(\text{Fe}_4(\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2)_6](\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)^{7+}$):

berechnet = 576.4376

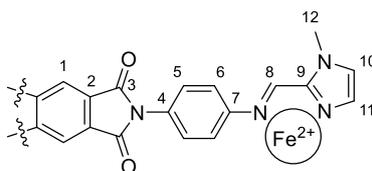
gefunden = 576.4406

(Eisen(II))₄(13-N-Methylimidazolylimin)₆(NTf₂)₈ {[Fe₄(13^{NMe})₆}



N,N'-Bis(4-aminophenyl)benzol-1,2:4,5-bis(dicarboximid) (5.58 mg, 0.014 mmol, 6 Äq.), Eisen(II)di[bis(trifluormethylsulfonyl)imid]-Hexahydrat (6.77 mg, 0.009 mmol, 4 Äq.) und *N*-Methyl-2-imidazolcarbaldehyd (3.12 mg, 0.028 mmol, 12 Äq.) wurden in einem ausgeheizten Kolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt. Deuteriertes Acetonitril (0.7 mL) wurde zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 75 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde eine rot-braune Lösung mit braunem Niederschlag erhalten. Diese wurde durch Watte filtriert. Die analytischen Daten wurden von der Komplexlösung erhalten.

Analytik:



Summenformel: $\text{Fe}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{O}_4)_6(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_8$

Experimenteller Teil

Molare Masse: 5959.94 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3CN , 298 K): δ [ppm] = 102.27-93.80 (m), 58.33-49.50 (m), 23.29-18.84 (m), 15.11-13.21 (m), 9.78-8.76 (m), 8.49-7.26 (m), 4.84-3.64 (m).

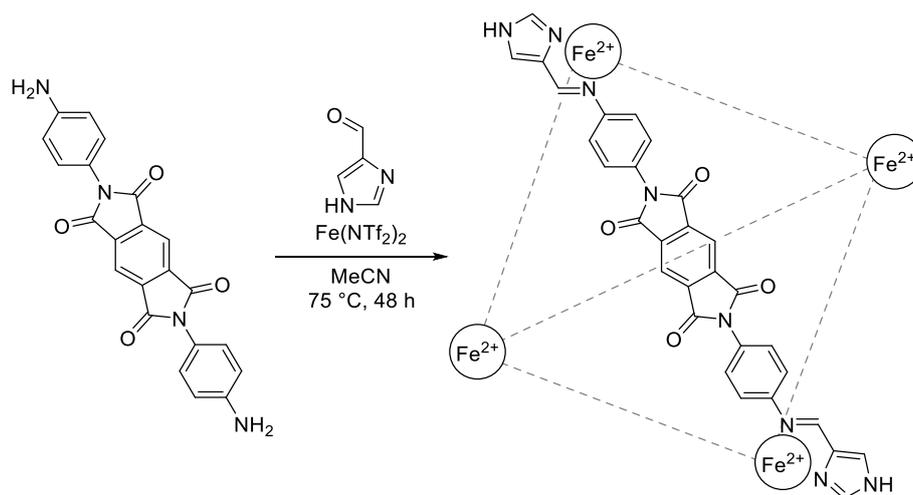
ESI(+)-MS (CH_3CN , $\text{L} = \text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{O}_4$, $\text{L}^{\ominus} = \text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$): m/z = 319.0557 $[\text{Fe}_2\text{L}_2]^{4+}$, 464.8508 $[\text{Fe}_4\text{L}_6]^{8+}$, 491.1468 $[\text{L}+\text{H}]^+$, 571.2472 $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2))^7+$, 713.1069 $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2))^3+$, 918.0295 $([\text{Fe}_2\text{L}_3\text{L}^{\ominus}](\text{NTf}_2)_2)^{2+}$, 1209.6192 $([\text{Fe}_2\text{L}_4\text{L}^{\ominus}](\text{NTf}_2)_2)^{2+}$.

HRMS ($([\text{Fe}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{O}_4)_6](\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2))^7+$):

berechnet = 571.2454

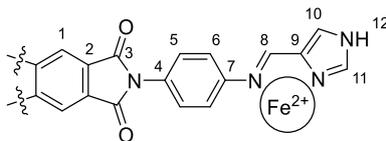
gefunden = 571.2472

(Eisen(II))₄{(13-Imidazolyimin)}₆(NTf₂)₈ {[Fe₄(13^{Imi})₆}



N,N' -Bis(4-aminophenyl)benzol-1,2:4,5-bis(dicarboximid) (5.15 mg, 0.013 mmol, 6 Äq.), Eisen(II)di[bis(trifluormethylsulfonyl)imid]-Hexahydrat (6.24 mg, 0.009 mmol, 4 Äq.) und 4-Imidazolcarbaldehyd (2.54 mg, 0.026 mmol, 12 Äq.) wurden in einem ausgeheizten Kolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt. Deutrieretes Acetonitril (0.7 mL) wurden zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 75 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde eine gelb-braune Lösung mit braunem Niederschlag erhalten. Diese wurde durch Watte filtriert. Die analytischen Daten wurden von der Komplexlösung erhalten.

Analytik:



Summenformel: $\text{Fe}_4(\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_4)_6(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_8$

Molare Masse: 5791.62 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3CN , 298 K): δ [ppm] = 160.15-150.42 (m), 92.74-89.58 (m), 40.03-34.80 (m), 18.70-13.80 (m), 9.08-7.32 (m), -4.43--10.17 (m).

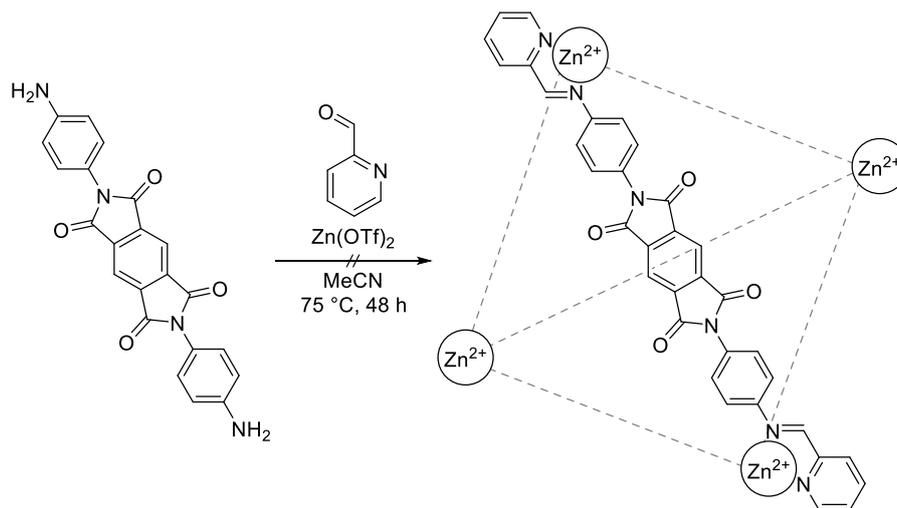
ESI(+)-MS (CH_3CN , $\text{L} = \text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_4$): $m/z = 443.8269$ $[\text{Fe}_4\text{L}_6]^{8+}$, 547.2195 $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2))^{7+}$, 555.1519 $[\text{L}+\text{H}]^+$, 582.1124 $[\text{FeL}_2]^{2+}$, 889.9962 $([\text{Fe}_2\text{L}_2](\text{NTf}_2)_2)^{2+}$, 1167.5705 $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2)_4)^{4+}$, 1650.0678 $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2)_5)^{3+}$.

HRMS ($([\text{Fe}_4(\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_4)_6](\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2))^{7+}$):

berechnet = 547.2188

gefunden = 547.2195

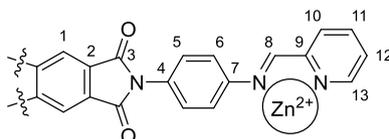
$(\text{Zink(II)})_4(\{13\}\text{-Pyridinylimin})_6(\text{NTf}_2)_8 \{[\text{Zn}_4(13^{\text{Py}})_6]\}$



N,N' -Bis(4-aminophenyl)benzol-1,2:4,5-bis(dicarboximid) (5.02 mg, 0.013 mmol, 6 Äq.) und Zink(II)bis(trifluormethylsulfonat) (3.07 mg, 0.008 mmol, 4 Äq.) wurden in einem ausgeheizten Kolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt. 2-Formylpyridin (2.72 mg, 0.026 mmol, 12 Äq.) und deuteriertes Acetonitril (0.7 mL) wurden zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren viermal

entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 75 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde eine blassbraune Lösung mit braunem Niederschlag erhalten. Diese wurde durch Watte filtriert. Die analytischen Daten wurden mit der Komplexlösung erhalten.

Analytik:

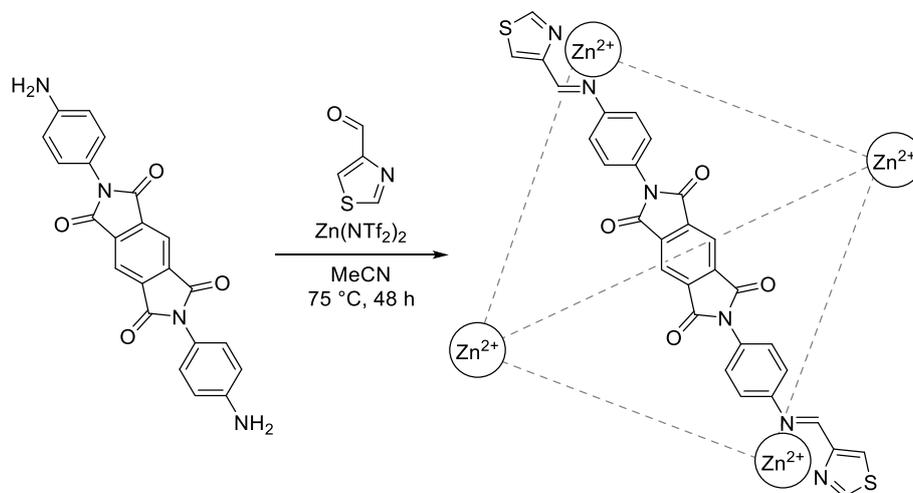


Summenformel: $\text{Zn}_4(\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_4)_6(\text{CF}_3\text{O}_3\text{S})_8$

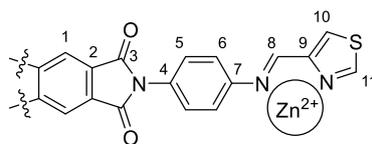
Molare Masse: 4913,46 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN , 298 K): $\delta[\text{ppm}] = 9.01\text{-}6.67$ (m).

$(\text{Zink(II)})_4(\{13\}\text{-Thiazolylimin})_6(\text{NTf}_2)_8 \{[\text{Zn}_4(\{13\}^{\text{Thia}})_6]\}$



N,N' -Bis(4-aminophenyl)benzol-1,2:4,5-bis(dicarboximid) (5.04 mg, 0.013 mmol, 6 Äq.), Zink(II)di[bis(trifluormethylsulfonyl)imid] (5.28 mg, 0.008 mmol, 4 Äq.) und 4-Thiazolcarbaldehyd (2.91 mg, 0.026 mmol, 12 Äq.) wurden in einem ausgeheizten Kolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt. Deuteriertes Acetonitril (0.7 mL) wurde zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 75 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde eine gelbbraune Lösung mit braunem Niederschlag erhalten. Diese wurde durch Watte filtriert. Die analytischen Daten wurden von der Komplexlösung erhalten.

Analytik:

 Summenformel: $\text{Zn}_4(\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2)_6(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_8$

Molare Masse: 6034.30 g/mol

 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN , 298 K): δ [ppm] = 8.98-8.31 (m, H-1/H-8/H-10/H-11), 7.59-7.00 (m, H-5), 6.38-5.84 (m, H-6).

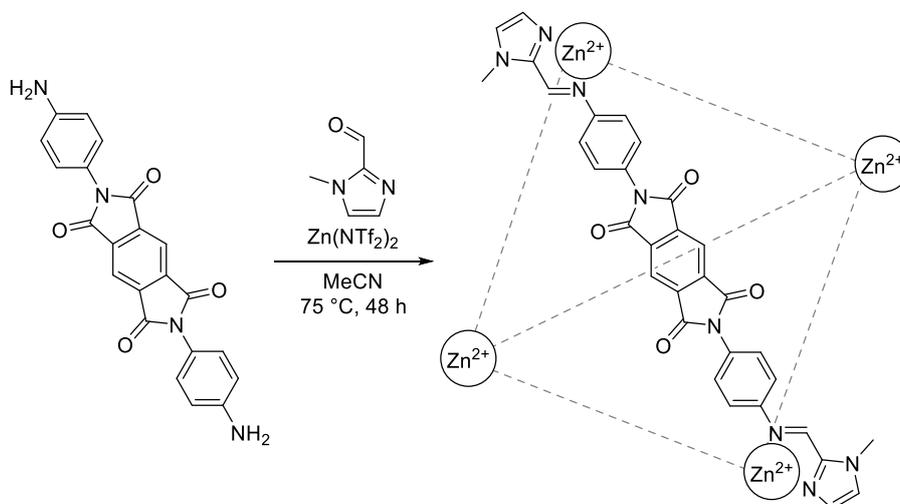
 $^1\text{H-2D-DOSY-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN , 298 K, $\Delta(\text{d}20) = 100 \text{ ms}$): $D = 3.56 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $\varnothing = 3.1 \text{ nm}$.

 ESI(+)-MS (CH_3CN , $L = \text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2$, $L' = \text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$): $m/z = 494.0890$ [$L'+\text{H}$] $^+$, 589.0717 [$L+\text{H}$] $^+$, 725.3210 ($[\text{Zn}_2\text{L}_3](\text{NTf}_2)_3$) $^{3+}$, 933.9060 ($[\text{Zn}_2\text{L}_2](\text{NTf}_2)_2$) $^{2+}$, 1227.9393 ($[\text{Zn}_2\text{L}_3](\text{NTf}_2)_2$) $^{2+}$, 1730.8925 ($[\text{Zn}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2)_5$) $^{3+}$.

 HRMS ($([\text{Zn}_4(\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2)_6](\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_5$) $^{3+}$):

berechnet = 1731.2345

gefunden = 1731.2320

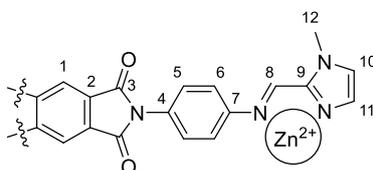
(Zink(II))₄(13)-*N*-Methylimidazolyimin)₆(NTf₂)₈ { [Zn₄(13^{NMe})₆] }


N,N' -Bis(4-aminophenyl)benzol-1,2:4,5-bis(dicarboximid) (5.01 mg, 0.013 mmol, 6 Äq.),
 Zink(II)di[bis(trifluormethylsulfonyl)imid] (5.30 mg, 0.008 mmol, 4 Äq.) und

Experimenteller Teil

N-Methyl-2-imidazolcarbaldehyd (2.81 mg, 0.026 mmol, 12 Äq.) wurden in einem ausgeheizten Kolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt. Deuteriertes Acetonitril (0.7 mL) wurde zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 75 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde eine gelbbraune Lösung mit braunem Niederschlag erhalten. Diese wurde durch Watte filtriert. Die analytischen Daten wurden von der Komplexlösung erhalten.

Analytik:



Summenformel: $\text{Zn}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{O}_4)_6(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_8$

Molare Masse: 5998.08 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN , 298 K): δ [ppm] = 8.74-8.32 (m, H-1/H-8), 8.00-6.87 (m, H-5/H-10/H-11), 6.68-6.29 (m, H-6), 4.02 (s, H-12).

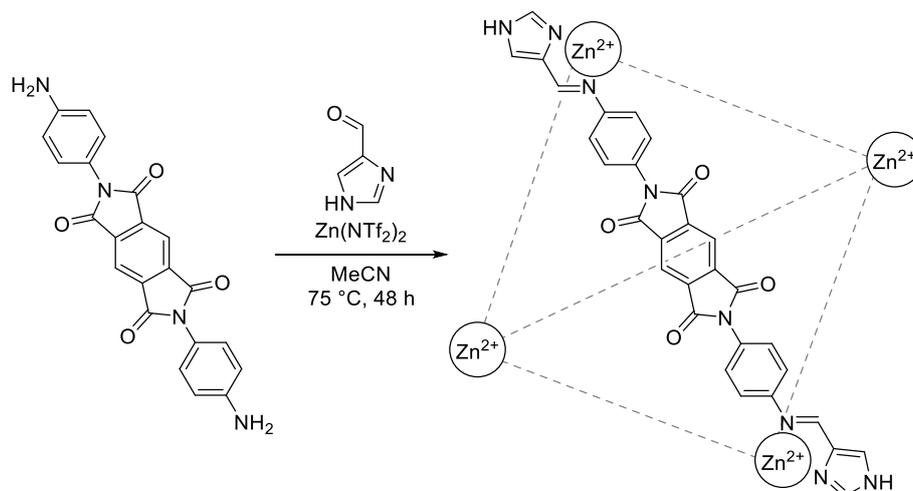
$^1\text{H-2D-DOSY-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN , 298 K, $\Delta(\text{d}20) = 100$ ms): $D = 3.55 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $\varnothing = 3.2$ nm.

ESI(+)-MS (CH_3CN , $L = \text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{O}_4$, $L' = \text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_4$): $m/z = 469.5947$ $[\text{Zn}_2\text{L}_3]^{4+}$, 491.1442 $[\text{L}'+\text{H}]^+$, 576.5284 $([\text{Zn}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2))^7+$, 583.1818 $[\text{L}+\text{H}]^+$, 719.4317 $([\text{Zn}_2\text{L}_3](\text{NTf}_2))^3+$, 1219.1058 $([\text{Zn}_2\text{L}_3](\text{NTf}_2)_2)^{2+}$.

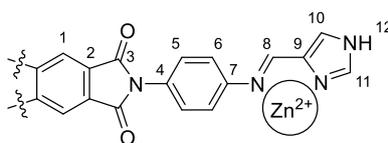
HRMS ($([\text{Zn}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{O}_4)_6](\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2))^7+$):

berechnet = 576.6697

gefunden = 576.6692

$(\text{Zink(II)})_4(\{13\}\text{-Imidazolylimin})_6(\text{NTf}_2)_8 \cdot \{[\text{Zn}_4(\text{13}^{\text{Imi}})_6]\}$ 

N,N'-Bis(4-aminophenyl)benzo-1,2:4,5-bis(dicarboximid) (5.28 mg, 0.013 mmol, 6 Äq.), Zink(II)di[bis(trifluormethylsulfonyl)imid] (5.51 mg, 0.009 mmol, 4 Äq.) und 4-Imidazolcarbaldehyd (2.57 mg, 0.027 mmol, 12 Äq.) wurden in einem ausgeheizten Kolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt. Deuteriertes Acetonitril (0.7 mL) wurde zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 75 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde eine gelbbraune Lösung mit braunem Niederschlag erhalten. Diese wurde durch Watte filtriert. Die analytischen Daten wurden von der Komplexlösung erhalten.

Analytik:

Summenformel: $\text{Zn}_4(\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_4)_6(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_8$

Molare Masse: 5829.76 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN , 298 K): δ [ppm] = 8.48-8.33 (m, H-1/H-8), 8.20-7.95 (m, H-11), 7.87-7.75 (m, H-10), 7.42-7.27 (m, H-5), 6.34-6.10 (m, H-6).

$^1\text{H-2D-DOSY-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN , 298 K, $\Delta(\text{d}20) = 100$ ms): $D = 3.56 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $\varnothing = 3.1 \text{ nm}$.

Experimenteller Teil

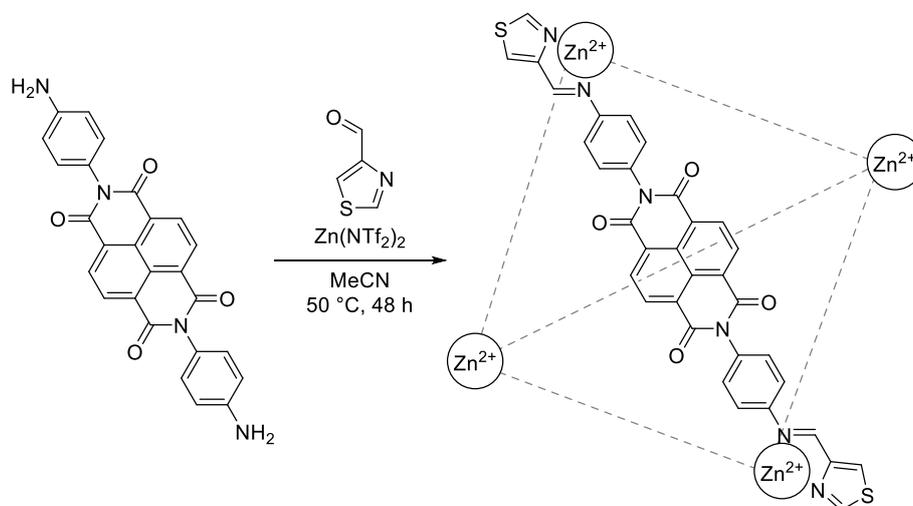
ESI(+)-MS (CH₃CN, L = C₃₀H₁₈N₈O₄): $m/z = 555.1521$ [L+H]⁺, 586.1095 [ZnL₂]²⁺, 885.4669 ([Zn₄L₆](NTf₂)₃)⁵⁺, 899.9888 ([Zn₂L₂](NTf₂)₂)²⁺, 1177.0624 ([Zn₂L₃](NTf₂)₂)²⁺.

HRMS (([Zn₄(C₃₀H₁₈N₈O₄)₆](C₂F₆NO₄S₂)₃)⁵⁺):

berechnet = 885.6673

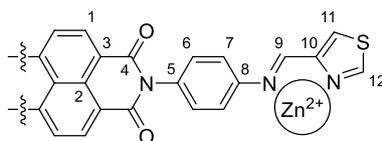
gefunden = 885.6675

(Zink(II))₄(14-Thiazolyimin)₆(NTf₂)₃ {[Zn₄(14^{Thia})₆]}



N,N'-Bis(4-aminophenyl)naphthalin-1,8:4,5-bis(dicarboximid) (6.04 mg, 0.013 mmol, 6 Äq.), Zink(II)di[bis(trifluormethylsulfonyl)imid] (5.62 mg, 0.009 mmol, 4 Äq.) und 4-Thiazolcarbaldehyd (3.06 mg, 0.027 mmol, 12 Äq.) wurden in einem ausgeheizten Kolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt. Deuteriertes Acetonitril (0.7 mL) wurde zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 50 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde eine gelbbraune Lösung mit braunem Niederschlag erhalten. Diese wurde durch Watte filtriert. Der Komplex wurde durch das Tropfen in *tert*-Butylmethylether als gelbbrauner Feststoff ausgefällt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit *tert*-Butylmethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet.

Ausbeute: 9.99 mg, 0.002 mmol, 70 %

Analytik:

Summenformel: $\text{Zn}_4(\text{C}_{34}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2)_6(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_8$

Molare Masse: 6334.66 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CD_3CN , 298 K, 3.7 mmol/L): δ [ppm] = 9.07-8.89 (m, 12H, H-11), 8.77-8.54 (m, 48H, H-1/H-9/H-12), 7.53-7.31 (m, 24H, H-6), 6.43-6.02 (m, H-7).

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CD_3CN , 298 K, 3.7 mmol/L): δ [ppm] = 164.4-164.3 (C-4), 161.8-161.5 (C-11), 161.2-160.4 (C-9), 149.1-148.8 (C-8), 148.6-148.5 (C-10), 136.1-135.6 (C-5), 133.6-133.2 (C-12), 131.8-131.1 (C-1/C-6), 128.4-128.0 (C-2/C-3), 123.6-122.8 (C-7/C-NTf₂), 121.7 (C-NTf₂), 119.9 (C-NTf₂).

$^1\text{H-2D-DOSY-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN , 298 K, $\Delta(d20) = 100$ ms, 3.7 mmol/L):
 $D = 3.31 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $\varnothing = 3.4$ nm.

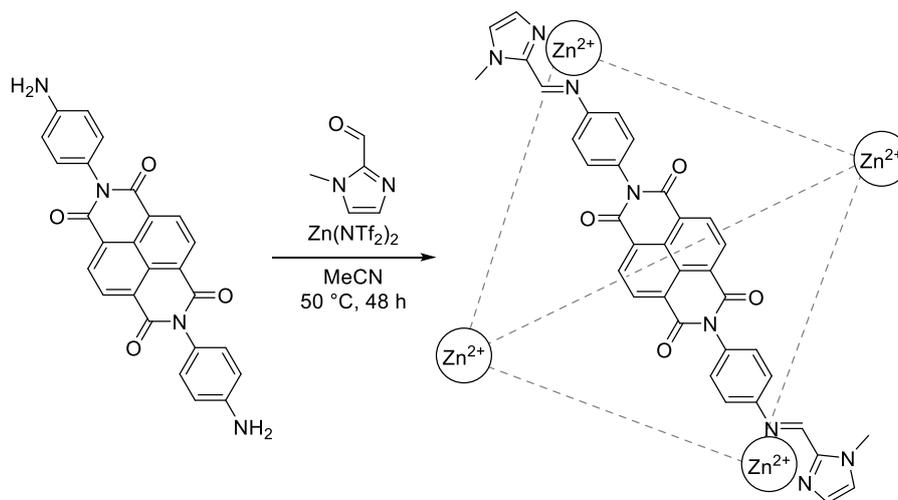
ESI(+)-MS (CH_3CN , $L = \text{C}_{34}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2$): $m/z = 511.5276$ [Zn_4L_6]⁸⁺, 624.7337 ([Zn_4L_6](NTf₂)⁷⁺, 671.0477 [Zn_2L_4]⁴⁺, 775.3417 ([Zn_2L_3](NTf₂)³⁺, 983.9283 ([Zn_2L_2](NTf₂)²⁺, 1303.9707 ([Zn_4L_6](NTf₂)⁴⁺.

HRMS (([$\text{Zn}_4(\text{C}_{34}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2)_6$]($\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2$)⁷⁺):

berechnet = 624.7324

gefunden = 624.7337

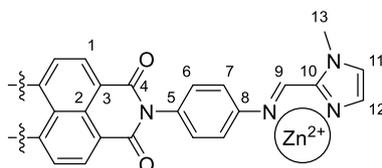
UV-Vis (Absorption, CH_3CN , 10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 358 (100 %), 378 (95 %).

$(\text{Zink(II)})_4(\{14\}\text{-}N\text{-Methylimidazolylimin})_6(\text{NTf}_2)_8 \{[\text{Zn}_4(14^{\text{NMe}})_6]\}$


N,N' -Bis(4-aminophenyl)naphthalin-1,8:4,5-bis(dicarboximid) (6.23 mg, 0.014 mmol, 6 Äq.),
 Zink(II)di[bis(trifluormethylsulfonyl)imid] (5.80 mg, 0.009 mmol, 4 Äq.) und
 N -Methyl-2-imidazolcarbaldehyd (3.08 mg, 0.028 mmol, 12 Äq.) wurden in einem ausgeheizten
 Kolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt. Deuteriertes Acetonitril (0.7 mL) wurde zugegeben.
 Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde
 die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 50 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf
 Raumtemperatur abgekühlt war, wurde eine gelbbraune Lösung mit braunem Niederschlag erhalten.
 Diese wurde durch Watte filtriert. Der Komplex wurde durch das Tropfen in *tert*-Butylmethylether
 als gelbbrauner Feststoff ausgefällt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit *tert*-Butylmethylether
 gewaschen und im Luftstrom getrocknet.

Ausbeute: 10.10 mg, 0.002 mmol, 72 %

Analytik:



Summenformel: $\text{Zn}_4(\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_4)_6(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_8$

Molare Masse: 6298.44 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CD_3CN , 298 K, 3.7 mmol/L): δ [ppm] = 8.69-8.64 (m, 24H, H-1), 8.60-8.40(m, 12H, H-9), 7.65-7.49 (m, 12H, H-11), 7.48-7.31 (m, 24H, H-6), 7.07-6.96 (m, 12H, H-12), 6.55-6.10 (m, 24H, H-7), 4.10-3.94 (m, 36H, H-13).

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CDCl_3 , 298 K, 3.7 mmol/L): δ [ppm] = 164.5-164.3 (C-4), 153.3-151.5 (C-9), 149.9-149.2 (C-8), 143.2-143.0 (C-10), 135.9-135.4 (C-5), 131.8-131.0 (C-1/C-6), 129.5-129.0 (C-11/C-12), 128.5-128.0 (C-2/C-3), 123.6 (C-NTf₂), 123.6-122.8 (C-7), 121.8 (C-NTf₂), 120.0 (C-NTf₂), 34.8-34.4 (C-13).

$^1\text{H-2D-DOSY-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN , 298 K, $\Delta(\text{d}20) = 100$ ms, 3.7 mmol/L):
 $D = 3.31 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $\varnothing = 3.4$ nm.

ESI(+)-MS (CH_3CN , $L = \text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_4$): $m/z = 507.1155$ [Zn_4L_6]⁸⁺, 619.5497 ([Zn_4L_6](NTf₂)⁷⁺, 769.4605 ([Zn_4L_6](NTf₂)₂)⁶⁺, 980.1939 ([Zn_2L_2](NTf₂)³⁺, 1294.1512 ([Zn_2L_3](NTf₂)₂)²⁺.

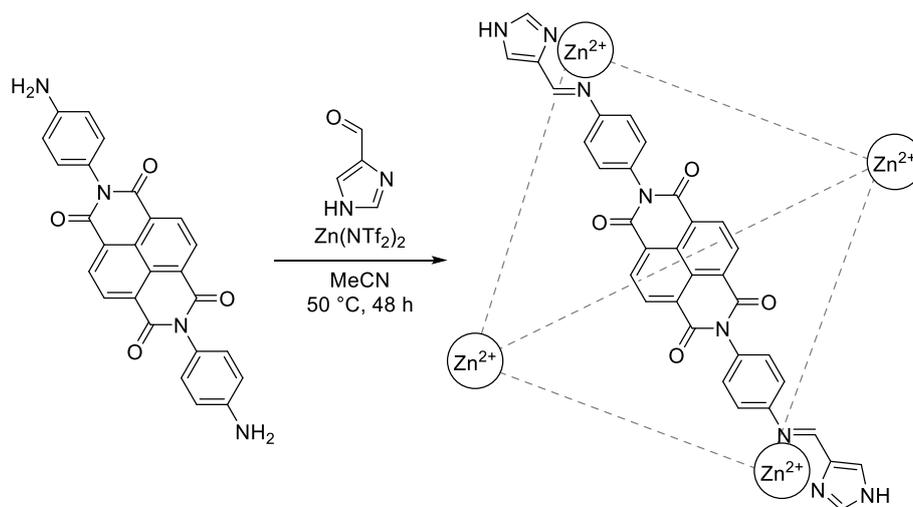
HRMS (([$\text{Zn}_4(\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_4)_6(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)$]⁷⁺):

berechnet = 619.5404

gefunden = 619.5415

UV-Vis (Absorption, CH_3CN , 10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 359 (100 %), 378 (83 %).

(Zink(II))₄(14-Imidazolylimin)₆(NTf₂)₈ {[Zn₄(14^{Imi})₆]}

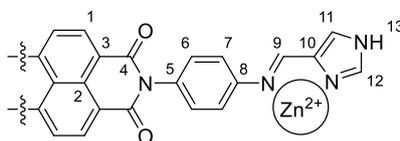


N,N'-Bis(4-aminophenyl)naphthalin-1,8:4,5-bis(dicarboximid) (6.19 mg, 0.014 mmol, 6 Äq.),
 Zink(II)di[bis(trifluormethylsulfonyl)imid] (5.77 mg, 0.009 mmol, 4 Äq.) und
 4-Imidazolcarbaldehyd (2.68 mg, 0.028 mmol, 12 Äq.) wurden in einem ausgeheizten Kolben unter

Argongasatmosphäre vorgelegt. Deuteriertes Acetonitril (0.7 mL) wurde zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 50 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde eine gelb-braune Lösung mit braunem Niederschlag erhalten. Diese wurde durch Watte filtriert. Der Komplex wurde durch das Tropfen in *tert*-Butylmethylether als blassgelber Feststoff ausgefällt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit *tert*-Butylmethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet.

Ausbeute: 9.31 mg, 0.002 mmol, 70 %

Analytik:



Summenformel: $\text{Zn}_4(\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{N}_8\text{O}_4)(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_8$

Molare Masse: 6130.12 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CD_3CN , 298 K, 2.9 mmol/L): δ [ppm] = 11.43-11.37 (m, 12H, H-13), 8.69-8.61 (m, 24H, H-1), 8.50-8.32 (m, 12H, H-9), 8.03-7.93 (m, 12H, H-11), 7.90-7.77 (m, 12H, H-12), 7.45-7.22 (m, 24H, H-6), 6.46-5.98 (m, 24H, H-7).

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CD_3CN , 298 K, 2.9 mmol/L): δ [ppm] = 164.4-164.3 (C-4), 158.9-158.0 (C-9), 150.6-150.2 (C-8), 139.3-139.0 (C-12), 135.7-135.6 (C-10), 135.1-134.7 (C-5), 131.7-131.4 (C-1), 131.0-130.3 (C-6), 128.4-127.8 (C-2/C-3), 125.5-125.2 (C-11), 123.7-122.9 (C-7).

$^1\text{H-2D-DOSY-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN , 298 K, $\Delta(d20) = 100$ ms, 2.9 mmol/L): $D = 3.25 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $\varnothing = 3.4$ nm.

ESI(+)-MS (CH_3CN , $L = \text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{N}_8\text{O}_4$, $L' = \text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_4$): $m/z = 486.0925$ [Zn_4L_6] $^{8+}$, 595.5235 ([Zn_4L_6](NTf $_2$)) $^{7+}$, 605.1766 [$L+H$] $^+$, 669.0903 ([$\text{Zn}_4\text{L}_4\text{L}'_2\text{-H}$](NTf $_2$)) $^{6+}$, 809.5545 ([$\text{Zn}_2\text{L}_2\text{-H}$](NTf $_2$)) $^{2+}$, 945.6997 [$\text{Zn}_4\text{L}_6\text{-3H}$] $^{5+}$, 1252.1052 ([Zn_4L_6](NTf $_2$) $_4$) $^{4+}$.

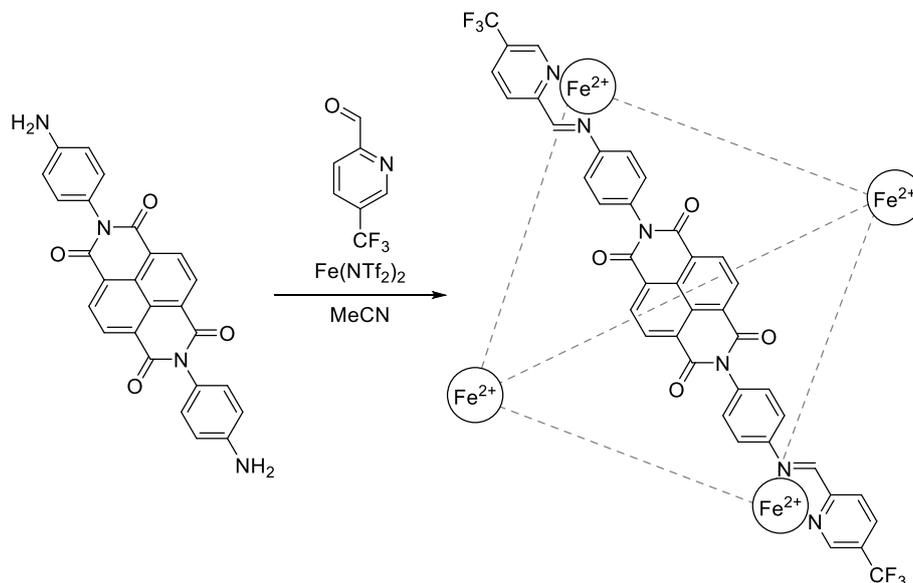
HRMS (([$\text{Zn}_4(\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{N}_8\text{O}_4)_6$]($\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2$)) $^{7+}$):

berechnet = 595.5135

gefunden = 595.5148

UV-Vis (Absorption, CH₃CN, 10 μmol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 358 (100 %), 378 (96 %).

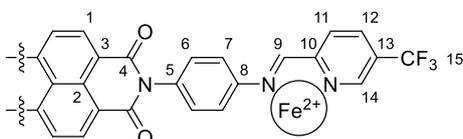
(Eisen(II))₄({14}-Trifluormethylpyridinylimin)₆(NTf₂)₈ {[Fe₄(14^{CF₃Py)]₆}}



N,N'-Bis(4-aminophenyl)naphthalin-1,8:4,5-bis(dicarboximid) (6.98 mg, 0.016 mmol, 6 Äq.), Eisen(II)di[bis(trifluormethylsulfonyl)imid]-Hexahydrat (7.53 mg, 0.010 mmol, 4 Äq.) und 2-Formyl-5-(trifluormethyl)pyridin (5.48 mg, 0.031 mmol, 12 Äq.) wurden in einem ausgeheizten Kolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt. Deuteriertes Acetonitril (0.7 mL) wurde zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 50 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde eine violette Lösung erhalten. Diese wurde durch Watte filtriert. Der Komplex wurde durch das Tropfen in *tert*-Butylmethylether als violetter Feststoff ausgefällt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit *tert*-Butylmethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet.

Ausbeute: 16.07 mg, 0.002 mmol, 88 %

Analytik:



Experimenteller Teil

Summenformel: $\text{Fe}_4(\text{C}_{40}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{N}_6\text{O}_4)_6(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_8$

Molare Masse: 7040.23 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN , 298 K, 3.1 mmol/L): δ [ppm] = 9.44-9.17 (m, 12H, H-9), 8.87-8.51 (m, 48H, H-1/H-12/H-14), 8.29-7.36 (m, 36H, H-6/H-11), 6.08-5.20 (m, 24H, H-7).

$^1\text{H-2D-DOSY-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN , 298 K, $\Delta(\text{d}20) = 100$ ms, 3.1 mmol/L): $D = 3.16 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $\varnothing = 3.5$ nm.

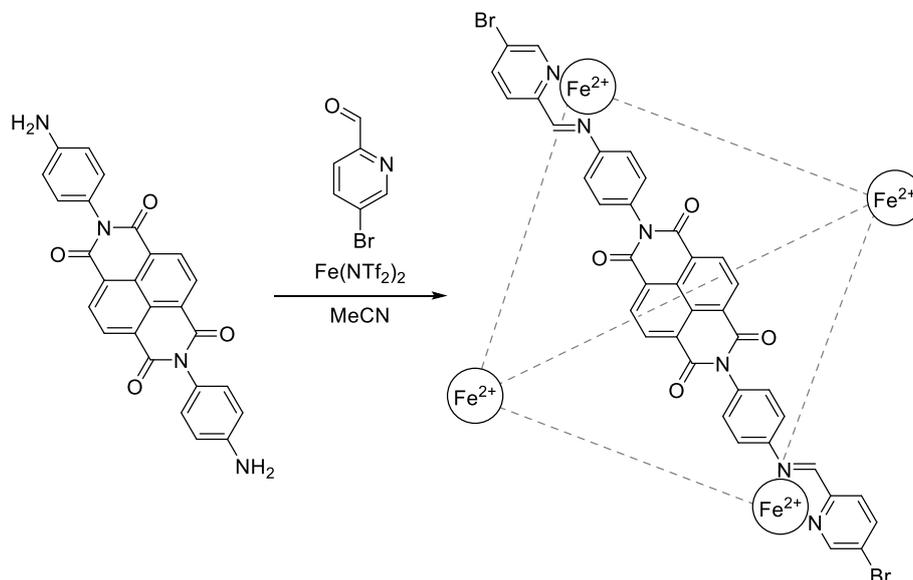
ESI(+)-MS (CH_3CN , $L = \text{C}_{40}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{N}_6\text{O}_4$): $m/z = 599.8291$ $[\text{Fe}_4\text{L}_6]^{8+}$, 695.2231 $[\text{Fe}_4\text{L}_7]^{8+}$, 725.5073 $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2))^{7+}$, 834.5284 $([\text{Fe}_4\text{L}_7](\text{NTf}_2))^{7+}$, 893.0777 $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2)_2)^{6+}$, 1020.4363 $([\text{Fe}_4\text{L}_7](\text{NTf}_2)_2)^{6+}$.

HRMS $([\text{Fe}_4(\text{C}_{40}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{N}_6\text{O}_4)_6]^{8+})$:

berechnet = 599.8266

gefunden = 599.8280

$(\text{Eisen(II)})_4(\{14\text{-Brompyridinylimin})_6(\text{NTf}_2)_8\}[\text{Fe}_4(14^{\text{BrPy}})_6]$

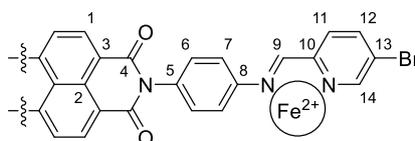


N,N'-Bis(4-aminophenyl)naphthalin-1,8:4,5-bis(dicarboximid) (7.01 mg, 0.016 mmol, 6 Äq.), Eisen(II)di[bis(trifluormethylsulfonyl)imid]-Hexahydrat (7.54 mg, 0.010 mmol, 4 Äq.) und 5-Brom-2-formylpyridin (5.80 mg, 0.031 mmol, 12 Äq.) wurden in einem ausgeheizten Kolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt. Deuteriertes Acetonitril (0.7 mL) wurde zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die

Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 50 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde eine violette Lösung erhalten. Diese wurde durch Watte filtriert. Der Komplex wurde durch das Tropfen in *tert*-Butylmethylether als violetter Feststoff ausgefällt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit *tert*-Butylmethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet.

Ausbeute: 16.25 mg, 0.002 mmol, 87 %

Analytik:



Summenformel: $\text{Fe}_4(\text{C}_{38}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{N}_6\text{O}_4)_6(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_8$

Molare Masse: 7171,01 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3CN , 298 K, 3.0 mmol/L): δ [ppm] = 9.19-8.97 (m, 12H, H-9), 8.78-8.41 (m, 48H, H-1/H-12/H-14), 8.15-7.31 (m, 36H, H-6/H-11), 6.16-5.18 (m, 24H, H-7).

$^1\text{H-2D-DOSY-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN , 298 K, $\Delta(\text{d}20) = 100$ ms, 3.0 mmol/L): $D = 3.08 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $\varnothing = 3.6$ nm.

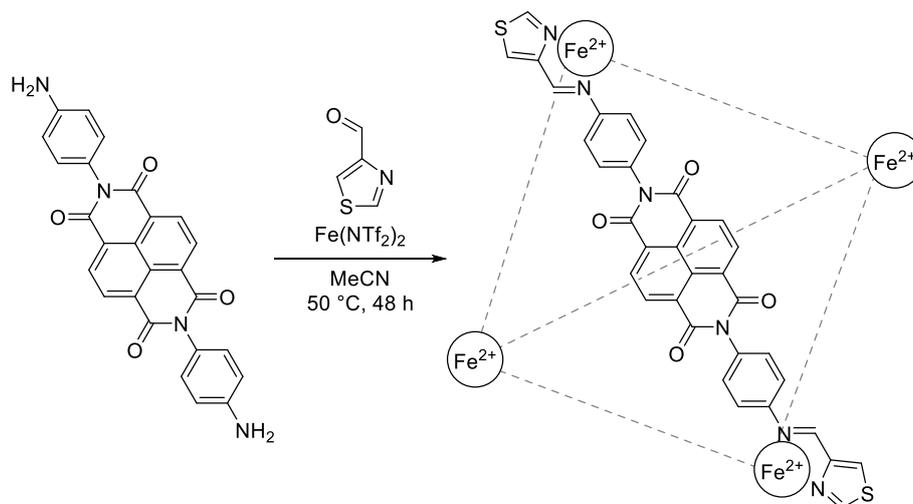
ESI(+)-MS (CH_3CN , $L = \text{C}_{38}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{N}_6\text{O}_4$): $m/z = 616.2103$ [Fe_4L_6] $^{8+}$, 744.3710 ([Fe_4L_6](NTf $_2$)) $^{7+}$, 915.2531 ([Fe_4L_6](NTf $_2$) $_2$) $^{6+}$.

HRMS ([$\text{Fe}_4(\text{C}_{38}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{N}_6\text{O}_4)_6$] $^{8+}$):

berechnet = 616.2100

gefunden = 616.2103

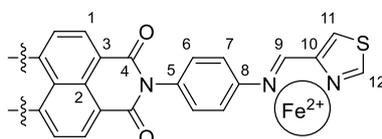
(Eisen(II))₄({14}-Thiazolyimin)₆(NTf₂)₈ {[Fe₄(14^{Thia})₆]}



N,N'-Bis(4-aminophenyl)naphthalin-1,8:4,5-bis(dicarboximid) (6.11 mg, 0.014 mmol, 6 Äq.), Eisen(II)di[bis(trifluormethylsulfonyl)imid]-Hexahydrat (6.56 mg, 0.009 mmol, 4 Äq.) und 4-Thiazolcarbaldehyd (3.11 mg, 0.027 mmol, 12 Äq.) wurden in einem ausgeheizten Kolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt. Deuteriertes Acetonitril (0.7 mL) wurde zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 50 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde eine rote Lösung mit braunem Niederschlag erhalten. Diese wurde durch Watte filtriert. Der Komplex wurde durch das Tropfen in *tert*-Butylmethylether als rotbrauner Feststoff ausgefällt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit *tert*-Butylmethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet.

Ausbeute: 10.57 mg, 0.002 mmol, 76 %

Analytik:



Summenformel: Fe₄(C₃₄H₁₈N₆O₄S₂)₆(C₂F₆NO₄S₂)₈

Molare Masse: 6296.52 g/mol

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN, 298 K, 3.5 mmol/L): δ[ppm] = 29.74-29.00 (m), 16.41-15.67 (m), 12.96-12.58 (m) 8.71-7.80 (m), 5.36-1.30 (m).

ESI(+)-MS (CH₃CN, L = C₃₄H₁₈N₆O₄S₂): $m/z = 506.7827$ [Fe₄L₆]⁸⁺, 619.3110 ([Fe₄L₆](NTf₂))⁷⁺, 666.5541 [Fe₂L₄]⁴⁺, 769.0157 ([Fe₂L₃](NTf₂))³⁺, 820.4967 ([Fe₂L₄](NTf₂))⁴⁺, 973.9393 ([Fe₂L₂](NTf₂))²⁺.

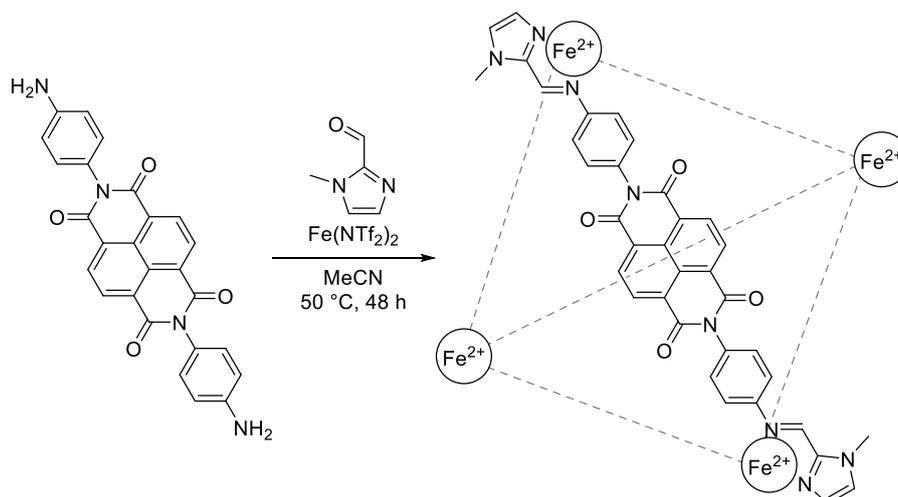
HRMS (([Fe₄(C₃₄H₁₈N₆O₄S₂)₆](C₂F₆NO₄S₂))⁷⁺):

berechnet = 619.3081

gefunden = 619.3110

UV-Vis (Absorption, CH₃CN, 10 μmol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 359 (100 %), 379 (88 %), 551 (12 %).

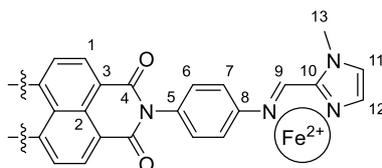
(Eisen(II))₄{14}-N-Methylimidazolylimin)₆(NTf₂)₈ { [Fe₄(14^{NMe})₆] }



N,N'-Bis(4-aminophenyl)naphthalin-1,8:4,5-bis(dicarboximid) (5.99 mg, 0.013 mmol, 6 Äq.), Eisen(II)di[bis(trifluormethylsulfonyl)imid]-Hexahydrat (6.45 mg, 0.009 mmol, 4 Äq.) und *N*-Methyl-2-imidazolcarbaldehyd (2.98 mg, 0.027 mmol, 12 Äq.) wurden in einem ausgeheizten Kolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt. Deuteriertes Acetonitril (0.7 mL) wurde zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 50 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die erhaltene violette Lösung durch Watte filtriert. Der Komplex wurde durch das Tropfen in *tert*-Butylmethylether als violetter Feststoff ausgefällt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit *tert*-Butylmethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet.

Ausbeute: 11.21 mg, 0.002 mmol, 80 %

Analytik:



Summenformel: $\text{Fe}_4(\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_4)_6(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_8$

Molare Masse: 6260.30 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3CN , 298 K, 3.4 mmol/L): δ [ppm] = 61.96-59.16 (m, H-9), 39.22-33.12 (m, H-12), 13.10-10.81 (m, H-6/H-11), 9.32-8.94 (m, H-1), 4.08-2.51 (m, H-7/H-13).

ESI(+)-MS (CH_3CN , $\text{L} = \text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_4$, $\text{L}' = \text{C}_{31}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_4$): $m/z = 317.1045$ [$\text{L}+2\text{H}$] $^{2+}$, 344.0643 [Fe_2L_2] $^{4+}$, 502.3636 [Fe_4L_6] $^{8+}$, 541.1637 [$\text{L}'+\text{H}$] $^+$, 614.1184 ([Fe_4L_6](NTf_2)) $^{7+}$, 633.2014 [$\text{L}+\text{H}$] $^+$, 763.1241 ([Fe_4L_6](NTf_2)) $^{6+}$.

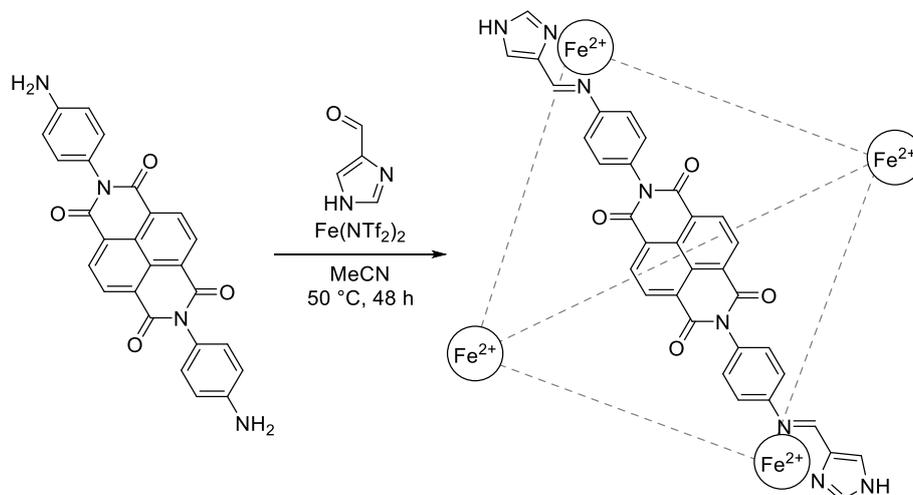
HRMS (([$\text{Fe}_4(\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_4)_6$]($\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2$)) $^{7+}$):

berechnet = 614.1160

gefunden = 614.1184

UV-Vis (Absorption, CH_3CN , 10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 358 (100 %), 379 (99 %), 484 (9 %).

(Eisen(II))₄({14}-Imidazolylimin)₆(NTf₂)₈ {[Fe₄(14^{Imi})₆]}

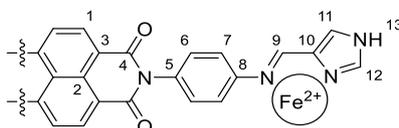


N,N' -Bis(4-aminophenyl)naphthalin-1,8:4,5-bis(dicarboximid) (6.15 mg, 0.014 mmol, 6 Äq.), Eisen(II)di[bis(trifluormethylsulfonyl)imid]-Hexahydrat (6.60 mg, 0.009 mmol, 4 Äq.) und

4-Imidazolcarbaldehyd (2.62 mg, 0.027 mmol, 12 Äq.) wurden in einem ausgeheizten Kolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt. Deuteriertes Acetonitril (0.7 mL) wurde zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 50 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde eine gelbbraune Lösung mit braunem Niederschlag erhalten. Diese wurde durch Watte filtriert. Der Komplex wurde durch das Tropfen in *tert*-Butylmethylether als gelbbrauner Feststoff ausgefällt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit *tert*-Butylmethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet.

Ausbeute: 10.24 mg, 0.002 mmol, 74 %

Analytik:



Summenformel: $\text{Fe}_4(\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{N}_8\text{O}_4)_6(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_8$

Molare Masse: 6091.98 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3CN , 298 K, 3.3 mmol/L): δ [ppm] = 152.61-148.92 (m), 90.91-83.29 (m), 43.15-34.05 (m), 15.51-13.65 (m), 8.68-8.23 (m), -6.61--9.63 (m).

ESI(+)-MS (CH_3CN , $\text{L} = \text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{N}_8\text{O}_4$): m/z = 303.0904 $[\text{L}+2\text{H}]^{2+}$, 481.3409 $[\text{Fe}_4\text{L}_6]^{8+}$, 549.9596 $[\text{Fe}_4\text{L}_6-\text{H}]^{7+}$, 605.1707 $[\text{L}+\text{H}]^+$, 641.4515 $[\text{Fe}_4\text{L}_6-2\text{H}]^{6+}$, 769.3397 $[\text{Fe}_4\text{L}_6-3\text{H}]^{5+}$.

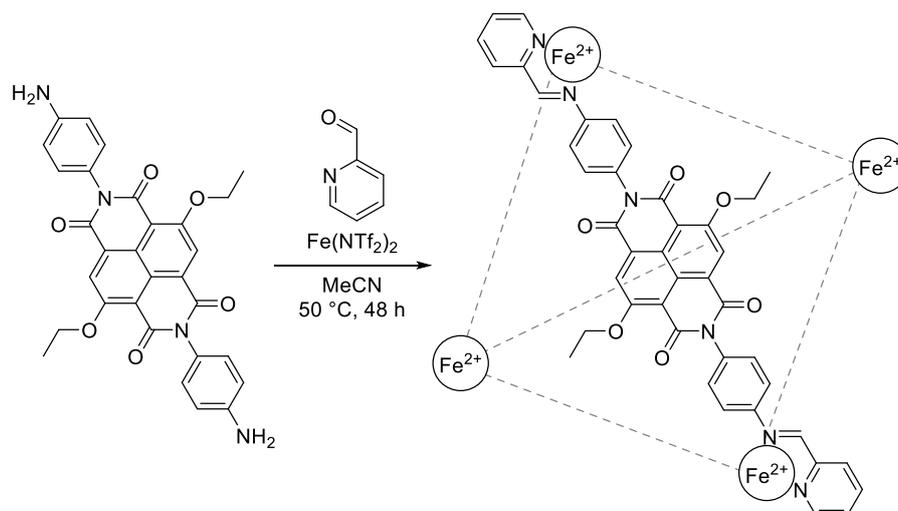
HRMS ($[\text{Fe}_4(\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{N}_8\text{O}_4)_6]^{8+}$):

berechnet = 481.3383

gefunden = 481.3409

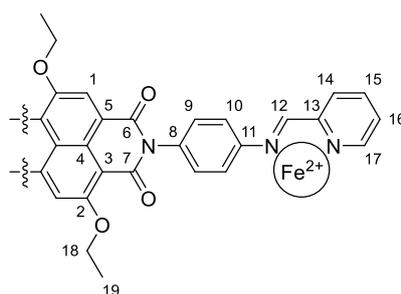
UV-Vis (Absorption, CH_3CN , 10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 358 (100 %), 379 (97 %).

(Eisen(II))₄({19}-Pyridinylimin)₆(NTf₂)₈ {[Fe₄(19^{Pv})₆}



N,N'-Bis(4-aminophenyl)-2,6-diethoxynaphthalin-1,8:4,5-bis(dicarboximid) (5.21 mg, 0.010 mmol, 6 Äq.) und Eisen(II)di[bis(trifluormethylsulfonyl)imid]-Hexahydrat (4.72 mg, 0.006 mmol, 4 Äq.) wurden in einem ausgeheizten Kolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt. 2-Formylpyridin (2.10 mg, 0.019 mmol, 12 Äq.) und deuteriertes Acetonitril (0.7 mL) wurden zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 50 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde eine violette Lösung erhalten. Diese wurde durch Watte filtriert. Die analytischen Daten wurden von der Komplexlösung erhalten.

Analytik:



Summenformel: $\text{Fe}_4(\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_6)(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_8$

Molare Masse: 6752.89 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN , 298 K, 1.5 mmol/L): δ [ppm] = 9.16-8.88 (m, 12H, H-12), 8.69-8.16 (m, 36H, H-1/H-16/H-17), 7.87-7.12 (m, 48H, H-9/H-14/H-15), 6.15-5.19 (m, 24H, H-10), 4.56-3.85 (m, 24H, H-18), 1.53-1.03 (m, 36H, H-19).

$^1\text{H-2D-DOSY-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN , 298 K, $\Delta(\text{d}20) = 100$ ms, 1.5 mmol/L):
 $D = 3.55 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $\varnothing = 3.2$ nm.

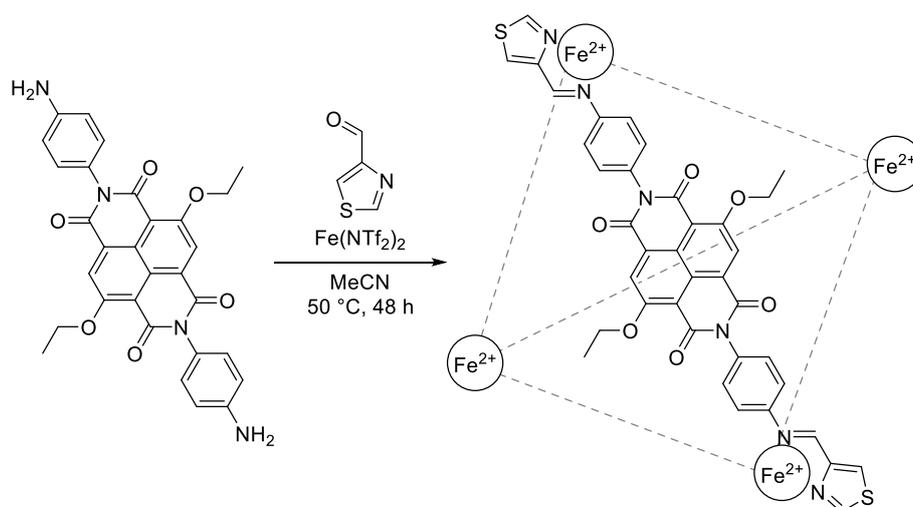
ESI(+)-MS (CH_3CN , $L = \text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_6$): $m/z = 563.8942$ $[\text{Fe}_4\text{L}_6]^{8+}$, 684.5804 $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2))^{7+}$, 845.1647 $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2)_2)^{6+}$, 1070.3815 $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2)_2)^{6+}$, 1408.2080 $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2)_2)^{6+}$.

HRMS $([\text{Fe}_4(\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_6)]^{8+})$:

berechnet = 563.8848

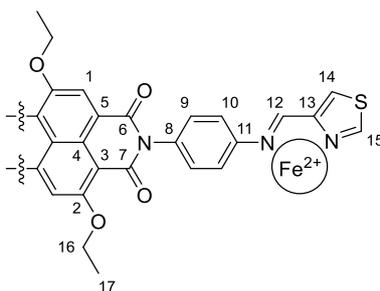
gefunden = 563.8857

$(\text{Eisen(II)})_4(\{19\text{-Thiazolyimin})_6(\text{NTf}_2)_8 \{[\text{Fe}_4(19^{\text{Thia}})]\}$



N,N'-Bis(4-aminophenyl)-2,6-diethoxynaphthalin-1,8:4,5-bis(dicarboximid) (4.63 mg, 0.09 mmol, 6 Äq.), Eisen(II)di[bis(trifluormethylsulfonyl)imid]-Hexahydrat (4.20 mg, 0.006 mmol, 4 Äq.) und 4-Thiazolcarbaldehyd (1.97 mg, 0.017 mmol, 12 Äq.) wurden in einem ausgeheizten Kolben unter Argongasatmosphäre vorgelegt. Deuteriertes Acetonitril (0.7 mL) wurde zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 50°C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde eine gelbbraune Lösung erhalten. Diese wurde durch Watte filtriert. Die analytischen Daten wurden von der Komplexlösung erhalten.

Analytik:



Summenformel: $\text{Fe}_4(\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2)_6(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_8$

Molare Masse: 6825.16 g/mol

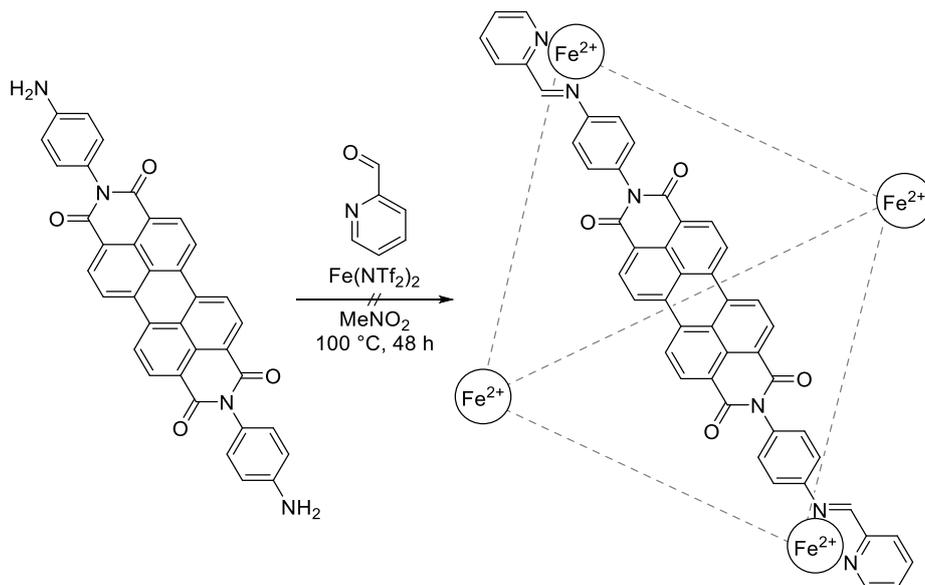
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN , 298 K): δ [ppm] = 19.02-11.74 (m), 8.67-7.77 (m), 7.29-7.08 (m), 3.57-3.70 (m), 1.54-0.81 (m).

ESI(+)-MS (CH_3CN , $\text{L} = \text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2$): $m/z = 572.8217$ $[\text{Fe}_4\text{L}_6]^{8+}$, 694.7847 $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2))^7+$, 727.1445 $[\text{L}+\text{H}]^+$, 857.0677 $([\text{Fe}_2\text{L}_3](\text{NTf}_2))^3+$, 978.4240 $([\text{Fe}_4\text{L}_7](\text{NTf}_2)_2)^6+$, 1061.9900 $([\text{Fe}_2\text{L}_2](\text{NTf}_2)_2)^2+$, 1099.4461 $([\text{Fe}_2\text{L}_4](\text{NTf}_2))^3+$, 1230.0918 $([\text{Fe}_4\text{L}_7](\text{NTf}_2)_3)^5+$, 1375.5200 $([\text{Fe}_4\text{L}_8](\text{NTf}_2)_3)^5+$, 1426.0595 $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2)_4)^4+$, 1607.5946 $([\text{Fe}_4\text{L}_7](\text{NTf}_2)_4)^4+$, 1789.1296 $([\text{Fe}_4\text{L}_8](\text{NTf}_2)_4)^4+$.

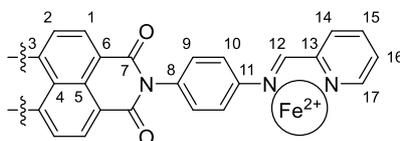
HRMS ($([\text{Fe}_4(\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2)_6](\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2))^7+$):

berechnet = 694.7822

gefunden = 694.7847

(Eisen(II))₄({21}-Pyridinylimin)₆(NTf₂)₈ {[Fe₄(21^{Py})₆}

N,N'-Bis(4-aminophenyl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (7.50 mg, 0.013 mmol, 6 Äq.) und Eisen(II)di[bis(trifluormethylsulfon)imid]-Hexahydrat (6.29 mg, 0.009 mmol, 4 Äq.) wurden in einem Kolben vorgelegt. 2-Formylpyridin (2.84 mg, 0.026 mmol, 12 Äq.) und deuteriertes Nitromethan (0.7 mL) wurden zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 100 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde eine rotbraune Lösung mit rotbraunem Niederschlag erhalten. Diese wurde durch Watte filtriert. Die analytischen Daten wurden von der Komplexlösung erhalten.

Analytik:

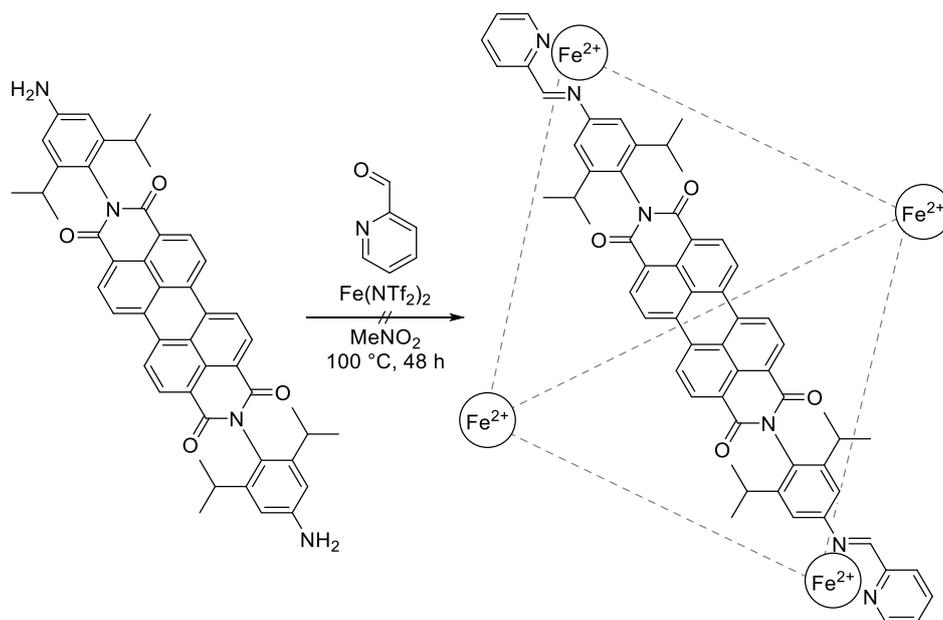
Summenformel: $\text{Fe}_4(\text{C}_{48}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_4)_6(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_8$

Molare Masse: 6969.11 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CD₃NO₂, 298 K): δ [ppm] = 8.84-8.42 (m), 8.24-7.60 (m), 6.24-5.40 (m).

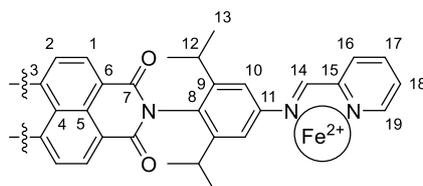
ESI(+)-MS (CH₃CN, L = C₄₈H₂₆N₆O₄, L' = C₄₂H₂₃N₅O₄, L'' = C₃₆H₂₀N₄O₄): m/z = 331.595 [L'+2H]²⁺, 573.156 [L''+H]⁺, 662.182 [L'+H]⁺, 751.209 [L+H]⁺.

(Eisen(II))₄({23}-Pyridinylimin)₆(NTf₂)₈ {[Fe₄(23^{Py})₆]}



N,N'-Bis(4-amino-2,6-diisopropylphenyl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (3.83 mg, 0.005 mmol, 6 Äq.) und Eisen(II)di[bis(trifluormethylsulfonyl)imid]-Hexahydrat (2.51 mg, 0.003 mmol, 4 Äq.) wurden in einem Kolben vorgelegt. 2-Formylpyridin (1.13 mg, 0.010 mmol, 12 Äq.) und deuteriertes Nitromethan (0.5 mL) wurden zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 100 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde eine rote Lösung erhalten. Diese wurde durch Watte filtriert. Die analytischen Daten wurden von der Komplexlösung erhalten.

Analytik:

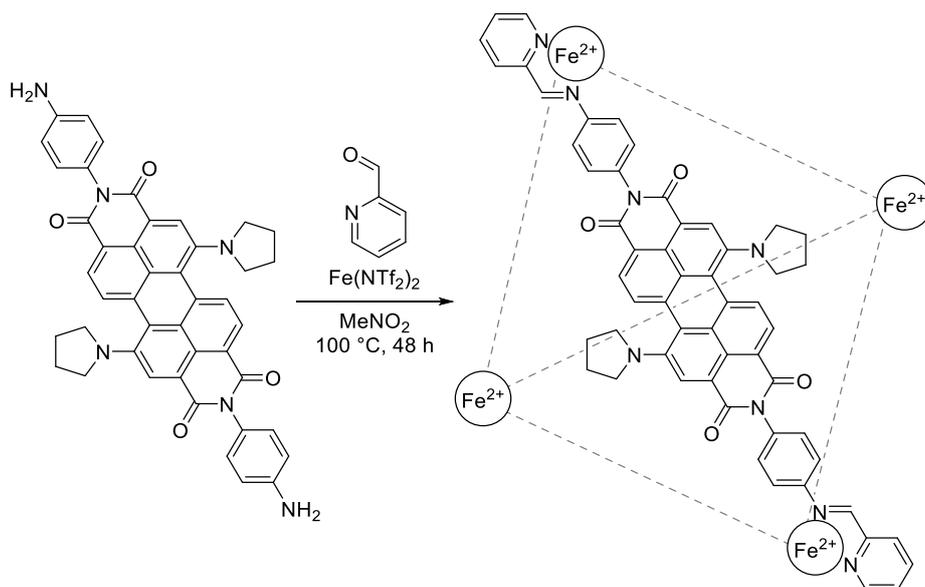


Summenformel: $\text{Fe}_4(\text{C}_{60}\text{H}_{50}\text{N}_6\text{O}_4)(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_8$

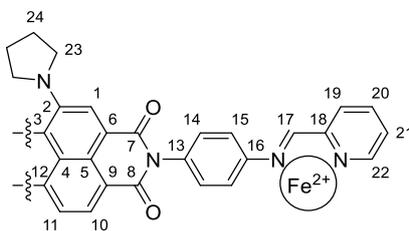
Molare Masse: 7979.05 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CD₃NO₂, 298 K): δ [ppm] = 9.28-6-67 (m), 1.52-0.72 (m).

ESI(+)-MS (CH₃CN, L = C₆₀H₅₀N₆O₄): m/z = 460.204 [L+2H]²⁺, 919.401 [L+H]⁺.

(Eisen(II))₄({30}-Pyridinylimin)₆(NTf₂)₈ {[Fe₄(30^{Py})₆}

N,N'-Bis(4-aminophenyl)-1,7-di(pyrrolidin-1-yl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (7.10 mg, 0.010 mmol, 6 Äq.) und Eisen(II)di[bis(trifluormethylsulfonyl)imid]-Hexahydrat (4.82 mg, 0.007 mmol, 4 Äq.) wurden in einem Kolben vorgelegt. 2-Formylpyridin (2.14 mg, 0.020 mmol, 12 Äq.) und deuteriertes Nitromethan (0.7 mL) wurden zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 100 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde eine dunkelgrüne Lösung erhalten. Diese wurde durch Watte filtriert. Die analytischen Daten wurden von der Komplexlösung erhalten.

Analytik:

Summenformel: $\text{Fe}_4(\text{C}_{56}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{O}_4)_6(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_8$

Molare Masse: 7798.39 g/mol

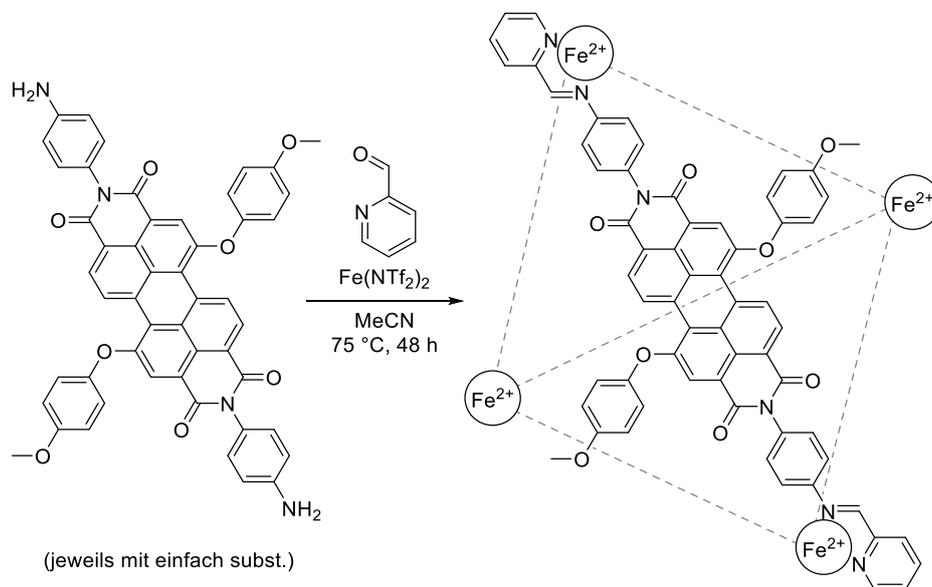
¹H-NMR (500 MHz, CD₃NO₂, 298 K): δ [ppm] = 9.53-5.67 (m), 2.35-0.87 (m).

ESI(+)-MS (CH₃CN, L = C₅₆H₄₀N₈O₄): $m/z = 694.5897$ [Fe₄L₆]⁸⁺.

HRMS ($[\text{Fe}_4(\text{C}_{56}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{O}_4)_6]^{8+}$): berechnet = 694.5812

gefunden = 694.5897

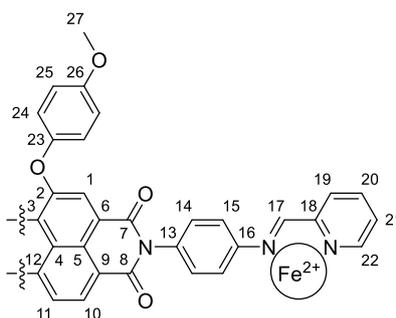
(Eisen(II))₄({33}-Pyridinylimin)₆(NTf₂)₈ {[Fe₄(33^{Py})₆}



N,N'-Bis(4-aminophenyl)-1,7-bis(4-methoxyphenoxy)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) als Gemisch mit 13% *N,N'*-Bis(4-aminophenyl)-1-(4-methoxyphenoxy)perylene-3,4,9,10 bis(dicarboximid) (10.02 mg, 0.013 mmol, 6 Äq.) und Eisen(II)di[bis(trifluormethylsulfonyl)imid]-Hexahydrat (5.99 mg, 0.008 mmol, 4 Äq.) wurden in einem Kolben vorgelegt. 2-Formylpyridin (2.70 mg, 0.025 mmol, 12 Äq.) und deuteriertes Acetonitril (0.7 mL) wurden zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 75 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde eine dunkelrote Lösung erhalten. Diese wurde durch Watte filtriert. Der Komplex wurde durch das Tropfen in *tert*-Butylmethylether als dunkelroter Feststoff ausgefällt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit *tert*-Butylmethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet.

Ausbeute: 13.80 mg, (0.002 mmol), (80 %)

Analytik:



Summenformel: $\text{Fe}_4(\text{C}_{62}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{O}_8)(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_8$

Molare Masse: 8434.58 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3NO_2 , 298 K, 1.4 mmol/L): δ [ppm] = 9.29-5.18 (m), 4.09-3.39 (m).

$^1\text{H-2D-DOSY-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN , 298 K, $\Delta(\text{d}20) = 100$ ms, 1.4 mmol/L):
 $D = 2.66 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $\varnothing = 4.2$ nm.

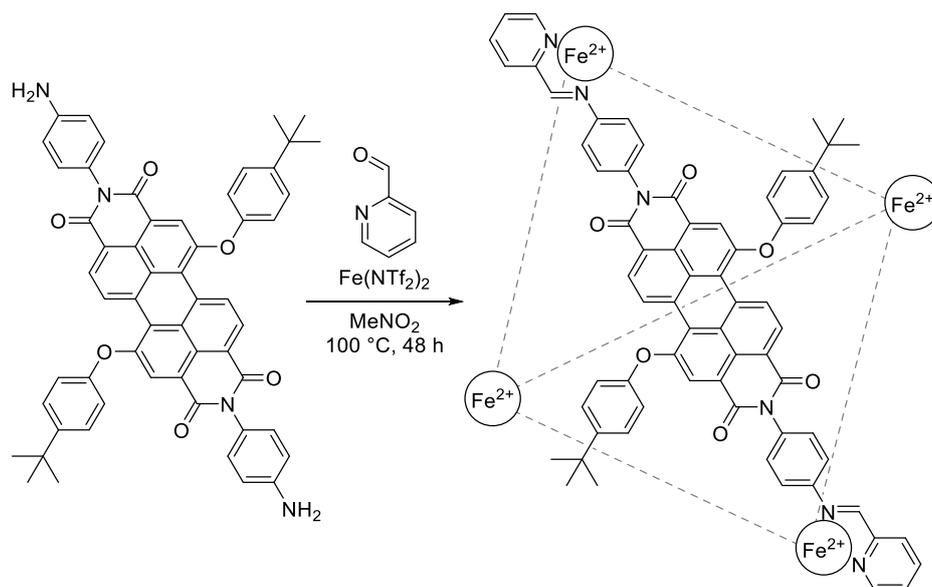
ESI(+)-MS (CH_3CN , $L = \text{C}_{62}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{O}_8$, $L' = \text{C}_{56}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{O}_8$, $L'' = \text{C}_{50}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_8$, $L = \text{C}_{55}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_6$,
 $L' = \text{C}_{49}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_6$, $L'' = \text{C}_{43}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_6$): $m/z = 409.1235$ [$L''+2\text{H}$] $^{2+}$, 453.6375 [$L'+2\text{H}$] $^{2+}$, 695.2020
 $[L''+H]^+$, 743.6764 [$\text{Fe}_4L_4L_2$] $^{8+}$, 774.1774 [Fe_4L_6] $^{8+}$, 817.2406 [$L''+H$] $^+$, 906.2677 [$L'+H$] $^+$, 974.2442
 $[\text{Fe}_4L_6L'L']^{8+}$, 1072.1488 [$\text{Fe}_4L_7L''_2$] $^{8+}$, 1148.5499 ($[\text{Fe}_4L_6](\text{NTf}_2)$) $^{7+}$, 1265.2968
 $([\text{Fe}_4L_7L''_2](\text{NTf}_2))^{7+}$, 1386.9632 ($[\text{Fe}_4L_6L'_2](\text{NTf}_2)_2$) $^{6+}$.

HRMS ($[\text{Fe}_4(\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_6)]^{8+}$):

berechnet = 774.1750

gefunden = 774.1774

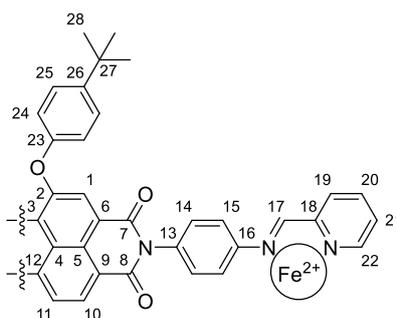
(Eisen(II))₄({36}-Pyridinylimin)₆(NTf₂)₈ {[Fe₄(36^{Py})₆}



N,N'-Bis(4-aminophenyl)-1,7-bis(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (10.33 mg, 0.012 mmol, 6 Äq.) und Eisen(II)di[bis(trifluormethylsulfonyl)imid]-Hexahydrat (5.74 mg, 0.008 mmol, 4 Äq.) wurden in einem Kolben vorgelegt. 2-Formylpyridin (2.56 mg, 0.024 mmol, 12 Äq.) und deuteriertes Nitromethan (0.7 mL) wurden zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 100 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde eine dunkelrote Lösung erhalten. Diese wurde durch Watte filtriert. Der Komplex wurde durch das Tropfen in *tert*-Butylmethylether als dunkelroter Feststoff ausgefällt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit *tert*-Butylmethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet.

Ausbeute: 13.69 mg, 0.002 mmol, 79 %

Analytik:



Summenformel: $\text{Fe}_4(\text{C}_{68}\text{H}_{50}\text{N}_6\text{O}_6)(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_8$

Molare Masse: 8747.57 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CD_3CN , 298 K, 2.3 mmol/L): δ [ppm] = 9.88-9.36 (m, 12H, H-11), 9.09-7.89 (m, 60H, H-1/H-10/H-17/H-21/H-22), 7.85-6.66 (m, 96H, H-14/H-19/H-20/H-24/H-25), 6.02-5.16 (m, 12H, H-15), 1.51-1.05 (m, 108H, H-28).

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CD_3CN , 298 K, 2.3 mmol/L): δ [ppm] = 163.9 (C-7/C-8), 159.0, 156.8, 140.7, 136.7, 132.3, 130.7, 128.5, 125.4, 123.5 (C-NTf₂), 121.7 (C-NTf₂), 119.9 (C-NTf₂), 35.2 (C-27), 31.6 (C-28).

Weitere Signale nicht sichtbar oder zuordenbar

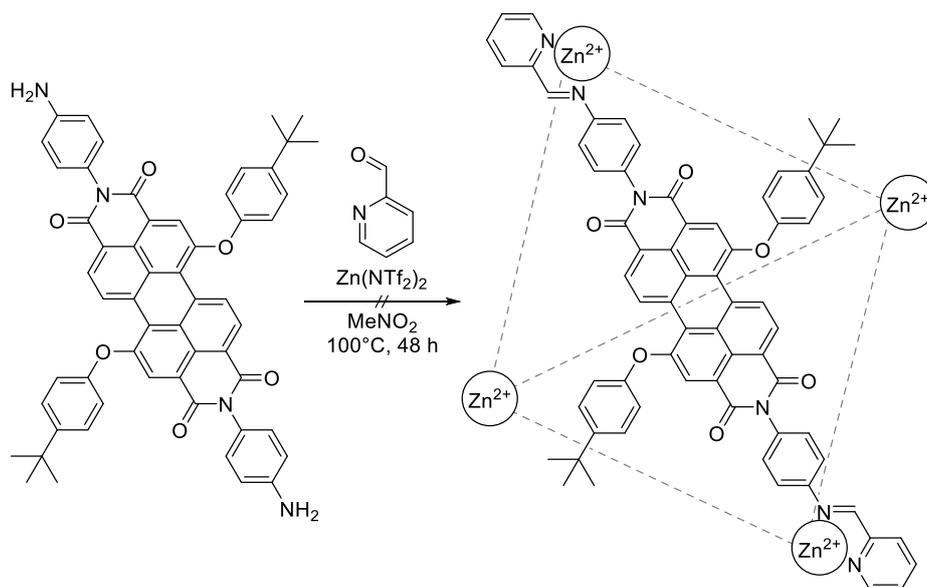
$^1\text{H-2D-DOSY-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN , 298 K, $\Delta(d20) = 100$ ms, 2.3 mmol/L):
 $D = 2.62 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $\varnothing = 4.3$ nm.

ESI(+)-MS (CH_3CN , $L = \text{C}_{68}\text{H}_{50}\text{N}_6\text{O}_6$, $L' = \text{C}_{62}\text{H}_{47}\text{N}_5\text{O}_6$): $m/z = 813.2573$ $[\text{Fe}_4\text{L}_6]^{8+}$, 933.0527 $[\text{Fe}_4\text{L}_6\text{L}]^{8+}$, 969.5679 $[\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2)^{7+}$, 1106.3336 $[\text{Fe}_4\text{L}_6\text{L}](\text{NTf}_2)^{7+}$, 1177.6486 $[\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2)_2^{6+}$, 1255.8169 $[\text{Fe}_4\text{L}_7\text{L}](\text{NTf}_2)^{7+}$, 1337.3755 $[\text{Fe}_4\text{L}_6\text{L}](\text{NTf}_2)_2^{6+}$, 1469.3619 $[\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2)_3^{5+}$, 1661.0343 $[\text{Fe}_4\text{L}_6\text{L}](\text{NTf}_2)_3^{5+}$, 1906.9324 $[\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2)_4^{4+}$.

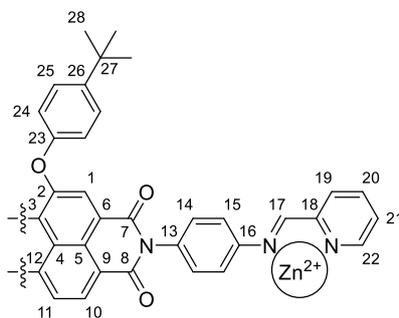
HRMS ($[\text{Fe}_4(\text{C}_{68}\text{H}_{50}\text{N}_6\text{O}_6)]^{8+}$): berechnet = 813.2526

gefunden = 813.2534

UV-Vis (Absorption, CH_3CN , 10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 267 (100 %), 400 (20 %), 510 (67 %), 538 (67 %).

(Zink(II))₄(36-Pyridinylimin)₆(NTf₂)₈ {[Zn₄(36^{Py})₆]}


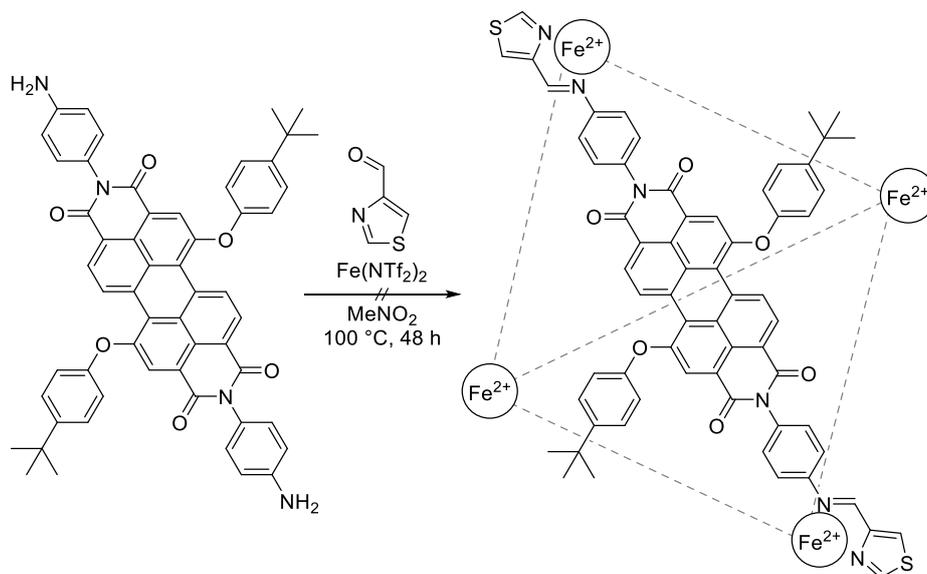
N,N'-Bis(4-aminophenyl)-1,7-bis(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (9.79 mg, 0.011 mmol, 6 Äq.) und Zink(II)di[bis(trifluormethylsulfonyl)imid] (4.71 mg, 0.008 mmol, 4 Äq.) wurden in einem Kolben vorgelegt. 2-Formylpyridin (2.43 mg, 0.023 mmol, 12 Äq.) und deuteriertes Nitromethan (0.7 mL) wurden zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 100 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde eine dunkelrote Lösung mit dunkelrotem Niederschlag erhalten. Diese wurde durch Watte filtriert. Die analytischen Daten wurden von der Komplexlösung erhalten.

Analytik:


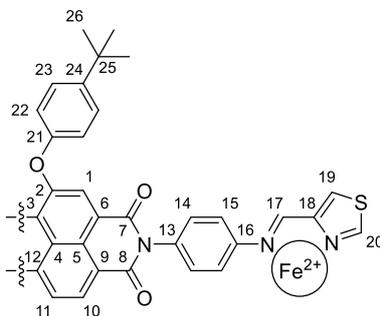
Summenformel: $\text{Zn}_4(\text{C}_{68}\text{H}_{50}\text{N}_6\text{O}_6)(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_8$

Molare Masse: 8785.71 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CD₃NO₂, 298 K): δ [ppm] = 9.20-6.26 (m), 1.65-0.95 (m).

(Eisen(II))₄{(36)-Thiazolyimin}₆(NTf₂)₈ · 4{[Fe₄(36^{Thia})₆]}

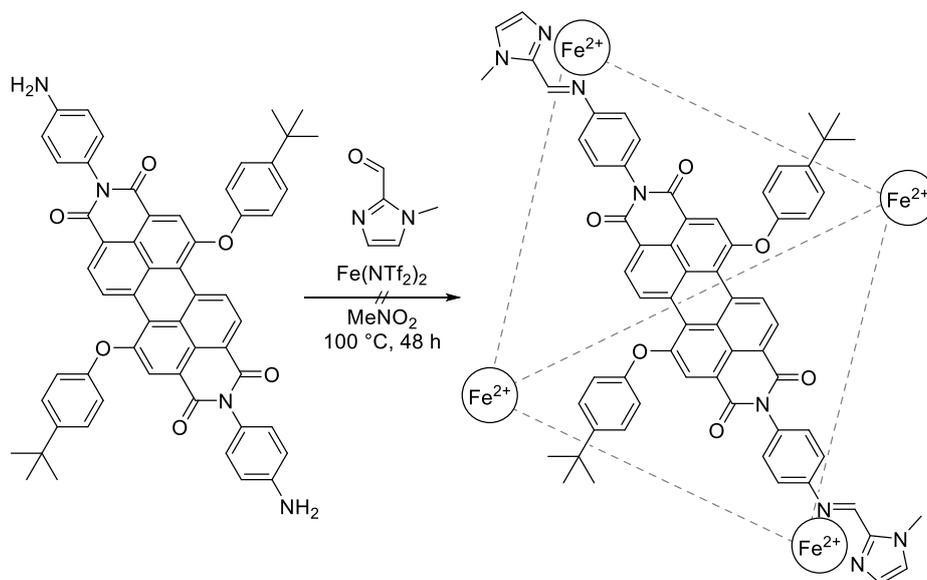
N,N'-Bis(4-aminophenyl)-1,7-bis(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (9.95 mg, 0.011 mmol, 6 Äq.), Eisen(II)di[bis(trifluormethylsulfonyl)imid]-Hexahydrat (5.51 mg, 0.008 mmol, 4 Äq.) und 4-Thiazolcarbaldehyd (2.61 mg, 0.023 mmol, 12 Äq.) wurden in einem Kolben vorgelegt. Deutertes Nitromethan (0.7 mL) wurde zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 100 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde eine dunkelrote Lösung erhalten. Diese wurde durch Watte filtriert. Die analytischen Daten wurden von der Komplexlösung erhalten.

Analytik:

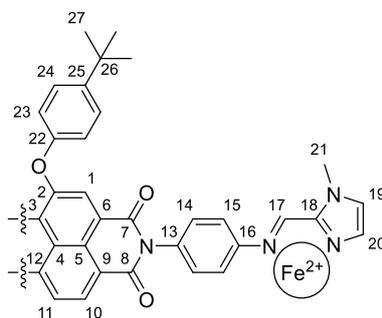
Summenformel: $\text{Fe}_4(\text{C}_{64}\text{H}_{46}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2)_6(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_8$

Molare Masse: 8819.83 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CD₃NO₂, 298 K): δ [ppm] = 9.79-6.38 (m), 1.61-0.87 (m).

(Eisen(II))₄({36}-*N*-Methylimidazolylimin)₆(NTf₂)₈ {[Fe₄(36^{NMe})₆]}


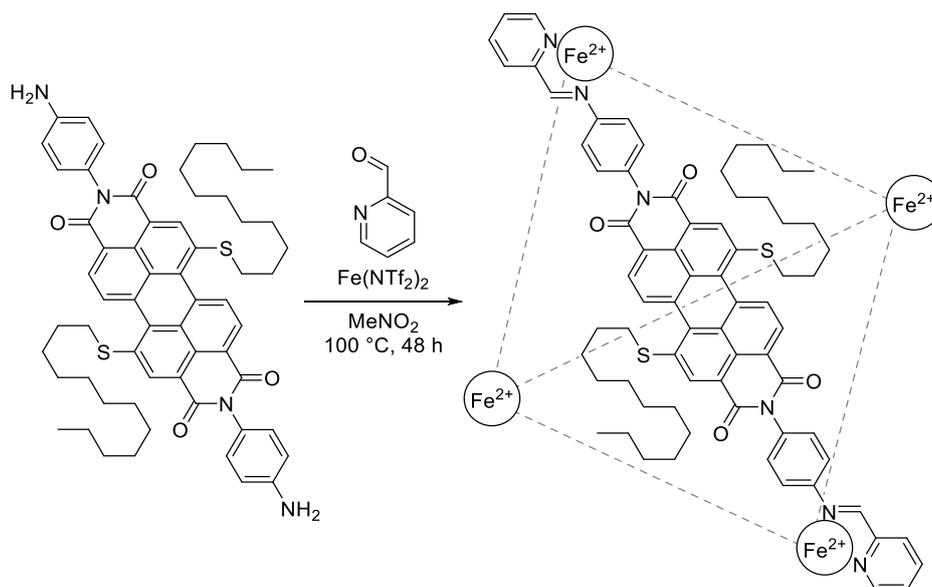
N,N'-Bis(4-aminophenyl)-1,7-bis(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (10.21 mg, 0.012 mmol, 6 Äq.), Eisen(II)di[bis(trifluormethylsulfonyl)imid]-Hexahydrat (5.66 mg, 0.008 mmol, 4 Äq.) und *N*-Methyl-2-imidazolcarbaldehyd (2.60 mg, 0.024 mmol, 12 Äq.) wurden in einem Kolben vorgelegt. Deutertes Nitromethan (0.7 mL) wurde zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 100 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde eine dunkelrote Lösung erhalten. Diese wurde durch Watte filtriert. Die analytischen Daten wurden von der Komplexlösung erhalten.

Analytik:


Summenformel: $\text{Fe}_4(\text{C}_{66}\text{H}_{52}\text{N}_8\text{O}_6)(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_8$

Molare Masse: 8783.62 g/mol

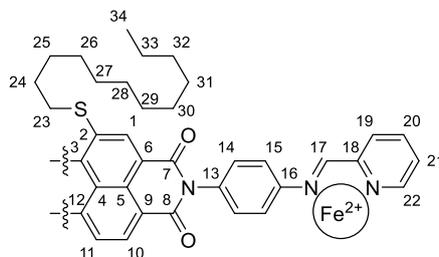
¹H-NMR (500 MHz, CD₃NO₂, 298 K): δ [ppm] = 9.55-6.43 (m), 1.69-0.87 (m).

(Eisen(II))₄({42}-Pyridinylimin)₆(NTf₂)₈ {[Fe₄(42^{Py})₆}

N,N'-Bis(4-aminophenyl)-1,7-bis(dodecylthio)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (9.27 mg, 0.010 mmol, 6 Äq.) und Eisen(II)di[bis(trifluormethylsulfonyl)imid]-Hexahydrat (4.61 mg, 0.006 mmol, 4 Äq.) wurden in einem Kolben vorgelegt. 2-Formylpyridin (2.06 mg, 0.019 mmol, 12 Äq.) und deuteriertes Nitromethan (0.7 mL) wurden zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 100 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde eine dunkelviolette Lösung erhalten. Diese wurde durch Watte filtriert. Der Komplex wurde durch das Tropfen in *tert*-Butylmethylether als violetter Feststoff ausgefällt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit *tert*-Butylmethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet.

Ausbeute: 11.01 mg, 0.001 mmol, 74 %

Analytik:



Summenformel: Fe₄(C₇₂H₇₄N₆O₄S₂)₆(C₂F₆NO₄S₂)₈

Molare Masse: 9373.72 g/mol

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN , 298 K, 2.0 mmol/L): δ [ppm] = 9.16-8.36 (m, 72H, H-1/H-10/H-11/H-17/H-19/H-20), 7.86-7.74 (m, 12H, H-20), 7.55-7.16 (m, 36H, H-14/H-19), 6.10-5.41 (m, 24H, H-15), 3.34-2.69 (m, 24H, H-23), 1.70-0.17 (m, 276H, H-24/H-25/H-26/H-27/H-28/H-29/H-30/H-31/H-32/H-33/H-34).

$^1\text{H-2D-DOSY-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN , 298 K, $\Delta(\text{d}20) = 100$ ms, 2.0 mmol/L):
 $D = 2.90 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $\varnothing = 3.9$ nm.

ESI(+)-MS (CH_3CN , $L = \text{C}_{72}\text{H}_{74}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2$, $L^{\prime\prime} = \text{C}_{60}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$): $m/z = 891.6177$ [Fe_4L_6] $^{8+}$, 1013.1789 [$\text{Fe}_4\text{L}_6\text{L}^{\prime\prime}$] $^{8+}$, 1058.8373 ([Fe_4L_6](NTf $_2$)) $^{7+}$, 1134.9888 [$\text{Fe}_4\text{L}_6\text{L}^{\prime\prime}$] $^{8+}$, 1198.0488 ([$\text{Fe}_4\text{L}_6\text{L}^{\prime\prime}$](NTf $_2$)) $^{7+}$, 1282.1299 ([Fe_4L_6](NTf $_2$) $_2$) $^{6+}$.

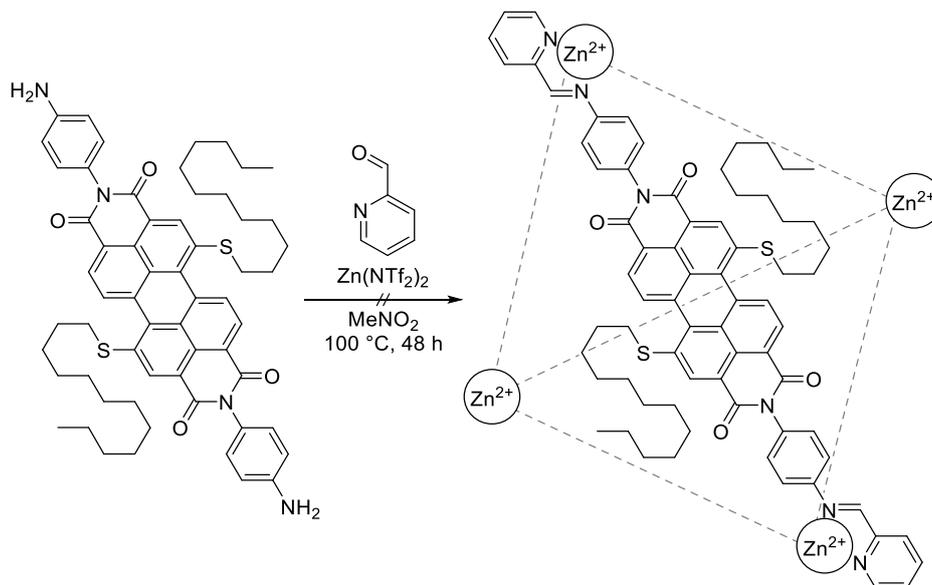
HRMS ([$\text{Fe}_4(\text{C}_{72}\text{H}_{74}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2)_6$] $^{8+}$):

berechnet = 891.4842

gefunden = 891.4844

UV-Vis (Absorption, CH_3CN , 10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 434 (56 %), 561 (100 %).

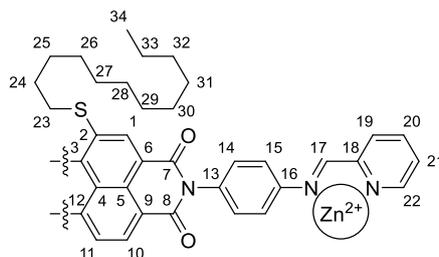
(Zink(II)) $_4$ ({42}-Pyridinylimin) $_6$ (NTf $_2$) $_8$ {[Zn $_4$ (42 $^{\text{Py}}$) $_6$]}



N,N'-Bis(4-aminophenyl)-1,7-bis(dodecylthio)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (7.39 mg, 0.008 mmol, 6 Äq.) und Zink(II)di[bis(trifluormethylsulfonyl)imid] (3.16 mg, 0.005 mmol, 4 Äq.) wurden in einem Kolben vorgelegt. 2-Formylpyridin (1.64 mg, 0.015 mmol, 12 Äq.) und deuteriertes Nitromethan (0.7 mL) wurden zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren viermal

entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 100 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde eine dunkelviolette Lösung mit violetter Niederschlag erhalten. Diese wurde durch Watte filtriert. Die analytischen Daten wurden von der Komplexlösung erhalten.

Analytik:

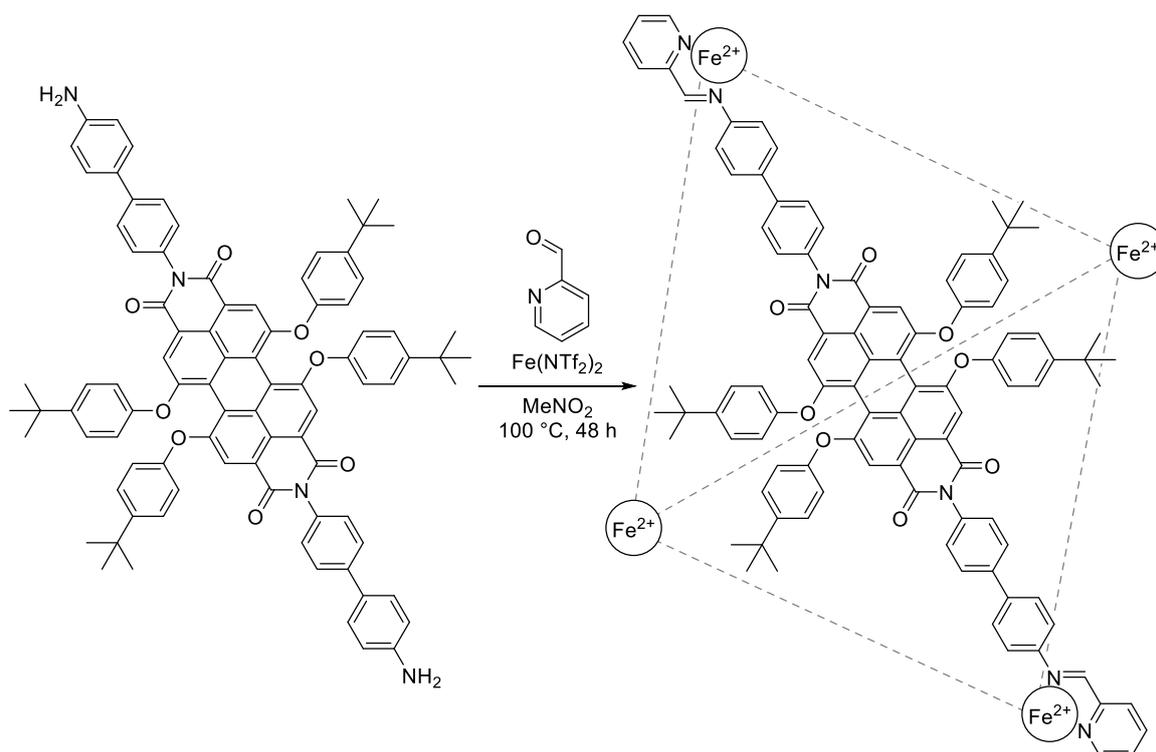


Summenformel: $\text{Zn}_4(\text{C}_{72}\text{H}_{74}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2)_6(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_8$

Molare Masse: 9411.86 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3NO_2 , 298 K): δ [ppm] = 9.18-6.69 (m), 3.59-2.60 (m), 2.33-0.17 (m).

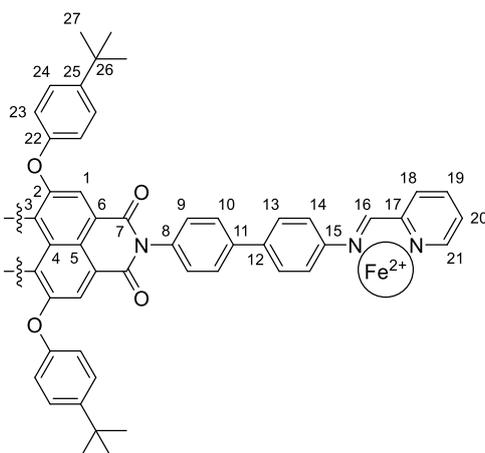
ESI(+)-MS (CH_3CN , $\text{L} = \text{C}_{72}\text{H}_{74}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2$, $\text{L} = \text{C}_{66}\text{H}_{71}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}_2$, $\text{L} = \text{C}_{60}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$): $m/z = 576.274$
 $[\text{L}+2\text{H}]^{2+}$, 973.485 $[\text{L}'+\text{H}]^+$, 1062.513 $[\text{L}'+\text{H}]^+$, 1151.540 $[\text{L}+\text{H}]^+$.

(Eisen(II))₄({54}-Pyridinylimin)₆(NTf₂)₈ {[Fe₄(54^{Py})₆}


N,N'-Bis(4-aminophenyl)-1,6,7,12-tetrakis(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (10.78 mg, 0.08 mmol, 6 Äq.) und Eisen(II)di[bis(trifluormethylsulfonyl)imid]-Hexahydrat (3.93 mg, 0.005 mmol, 4 Äq.) wurden in einem Kolben vorgelegt. 2-Formylpyridin (1.76 mg, 0.016 mmol, 12 Äq.) und deuteriertes Nitromethan (0.7 mL) wurden zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 100 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die erhaltene violette Lösung durch Watte filtriert. Der Komplex wurde durch das Tropfen in *tert*-Butylmethylether als violetter Feststoff ausgefällt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit *tert*-Butylmethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet.

Ausbeute: 12.32 mg, 0.001 mmol, 79 %

Analytik:



Summenformel: $\text{Fe}_4(\text{C}_{100}\text{H}_{82}\text{N}_6\text{O}_8)_6(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_8$

Molare Masse: 11439.20 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CD_3NO_2 , 298 K, 1.4 mmol/L): δ [ppm] = 9.11-8.97 (m, 12H, H-16), 8.79-8.60 (m, 12H, H-21), 8.52-8.39 (m, 12H, H-20), 8.23-8.11 (m, 24H, H-1), 7.98-7.78 (m, 24H, H-10, H-19), 7.70-7.56 (m, 36H, H-13/H-18), 7.46-7.29 (m, 72H, H-9/H-24), 7.04-6.90 (m, 48H, H-23), 5.88-5.60 (m, 24H, H-14), 1.34-1.14 (m, 216H, H-27).

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CD_3NO_2 , 298 K, 1.4 mmol/L): δ [ppm] = 175.5 (C-16)*, 164.7 (C-7), 156.9 (C-2/C-18), 154.5 (C-22), 148.7 (C-25), 140.9 (C-20), 134.2, 132.2 (C-21), 130.9 (C-19)*, 130.6 (C-9), 129.2 (C-13)*, 128.9 (C-10)*, 127.8 (C-24), 124.0 (C-6), 123.8 (C-NTf₂), 123.0 (C-14), 121.9 (C-NTf₂), 121.0 (C-1/C-3), 120.2 (C-23), 120.1 (C-NTf₂), 118.3 (C-NTf₂), 35.1 (C-26), 31.7 (C-27).

*Signal nicht sichtbar, durch Kopplung im HSQC bestimmt

Signale für C-4/C-5/C-8/C-11/C-12/C-15/C-17 nicht sichtbar oder zuordenbar

$^1\text{H-2D-DOSY-NMR}$ (500 MHz, CD_3NO_2 , 298 K, $\Delta(d20) = 100$ ms, 1.4 mmol/L):
 $D = 1.27 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $\varnothing = 5.3 \text{ nm}$.

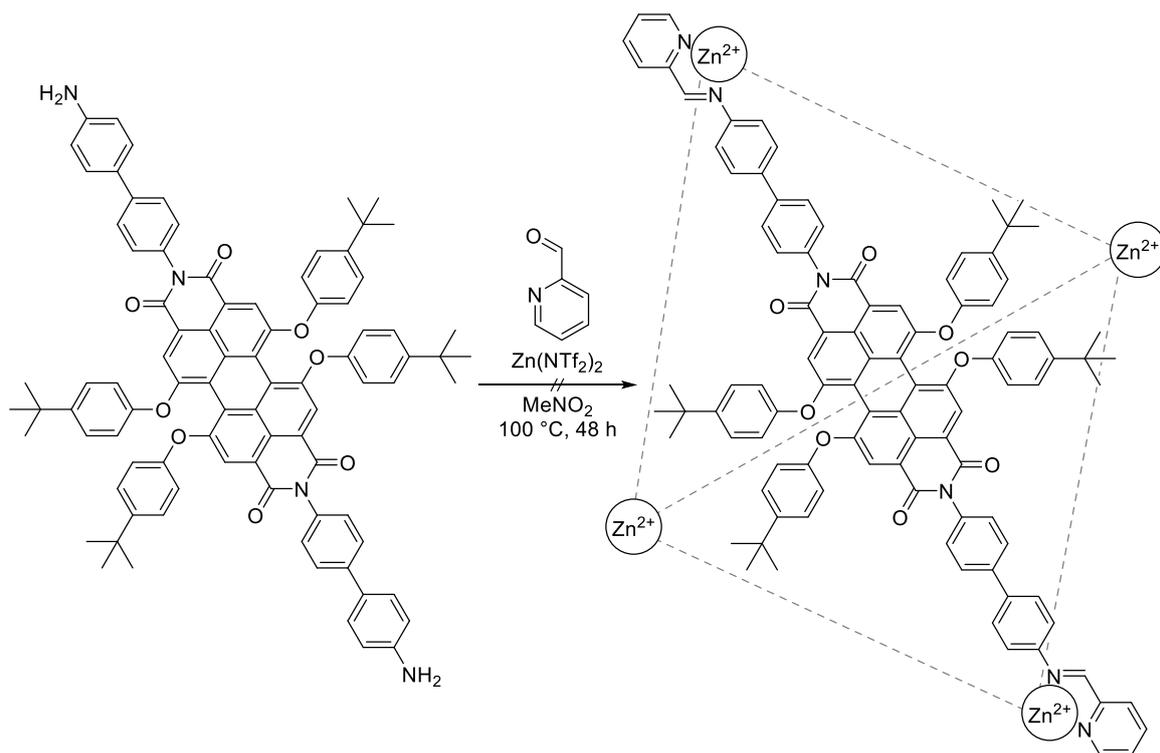
ESI(+)-MS (CH_3CN , $L = \text{C}_{100}\text{H}_{82}\text{N}_6\text{O}_8$, $L' = \text{C}_{94}\text{H}_{79}\text{N}_5\text{O}_8$, $L'' = \text{C}_{88}\text{H}_{76}\text{N}_4\text{O}_8$): $m/z = 748.8198$
 $[\text{L}+2\text{H}]^{2+}$, 1149.6873 $[\text{Fe}_4\text{L}_6]^{8+}$, 1325.5129 $[\text{Fe}_4\text{L}_6\text{L}']^{8+}$, 1354.0575 $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2))^{7+}$, 1501.4615
 $[\text{Fe}_4\text{L}_6\text{L}']^{8+}$, 1626.2201 $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2)_2)^{6+}$.

HRMS ($[\text{Fe}_4(\text{C}_{100}\text{H}_{82}\text{N}_6\text{O}_8)_6]^{8+}$):

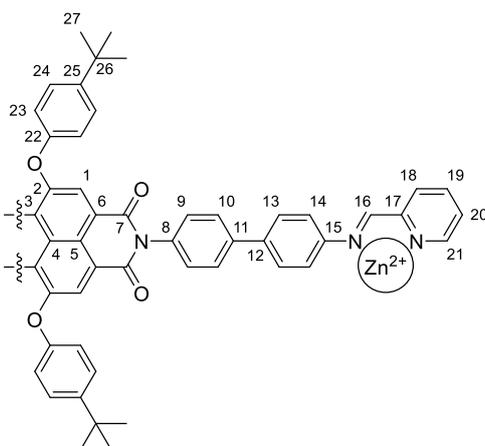
berechnet = 1149.6841

gefunden = 1149.6836

$(\text{Zink(II)})_4(\{54\}\text{-Pyridinylimin})_6(\text{NTf}_2)_8 \{[\text{Zn}_4(54^{\text{Py}})_6]\}$



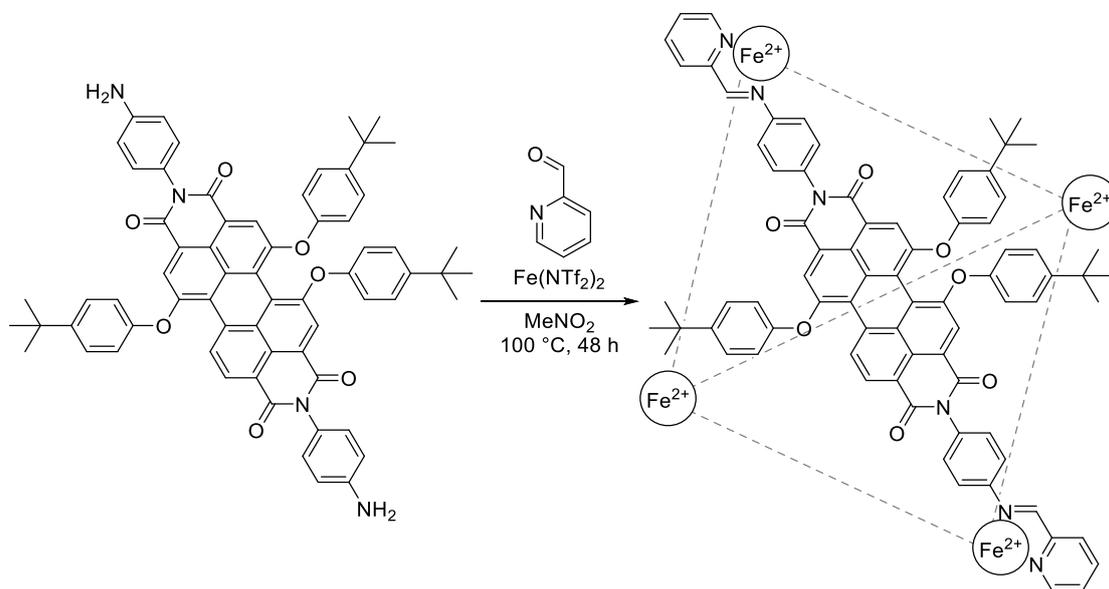
N,N'-Bis(4'-amino-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-1,6,7,12-tetrakis(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (11.22 mg, 0.09 mmol, 6 Äq.) und Zink(II)di[bis(trifluormethylsulfonyl)imid] (3.55 mg, 0.006 mmol, 4 Äq.) wurden in einem Kolben vorgelegt. 2-Formylpyridin (1.84 mg, 0.017 mmol, 12 Äq.) und deuteriertes Nitromethan (0.7 mL) wurden zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde eine dunkelviolette Lösung mit violettem Niederschlag erhalten. Diese wurde durch Watte filtriert. Die analytischen Daten wurden von der Komplexlösung erhalten.

Analytik:


Summenformel: $\text{Zn}_4(\text{C}_{100}\text{H}_{82}\text{N}_6\text{O}_8)_6(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_8$

Molare Masse: 11477.34 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3NO_2 , 298 K): δ [ppm] = 9.10-5.99 (m), 1.55-0.81 (m).

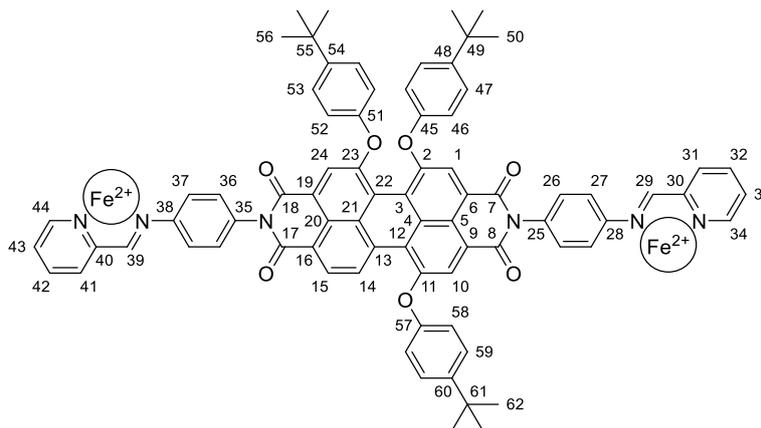
{Eisen(II)}₄{56-Pyridinylimin)}₆{NTf₂}}₈ {[Fe₄(56^{Py})₆]


N,N'-Bis(4-aminophenyl)-1,6,7-tris(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (8.01 mg, 0.08 mmol, 6 Äq.) und Eisen(II)di[bis(trifluormethylsulfonyl)imid]-Hexahydrat (3.80 mg, 0.005 mmol, 4 Äq.) wurden in einem Kolben vorgelegt. 2-Formylpyridin (1.70 mg, 0.016 mmol, 12 Äq.) und deuteriertes Nitromethan (0.7 mL) wurden zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 100 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde

die erhaltene violette Lösung durch Watte filtriert. Der Komplex wurde durch das Tropfen in *tert*-Butylmethylether als violetter Feststoff ausgefällt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit *tert*-Butylmethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet.

Ausbeute: 10.24 mg, 0.001 mmol, 81 %

Analytik:



Summenformel: $\text{Fe}_4(\text{C}_{78}\text{H}_{62}\text{N}_6\text{O}_7)_6(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_8$

Molare Masse: 9636.80 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CD_3CN , 298 K, 2.0 mmol/L): δ [ppm] = 9.63-5.00 (m), 1.53-0.88 (m).

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CD_3CN , 298 K): δ [ppm] = 164.2 (C-7/C-8/C-16/C-19), 159.4, 156.6, 142.7, 140.7, 133.6, 131.9, 130.7, 128.4, 127.7, 123.6 (C-NTf₂), 123.0, 121.8 (C-NTf₂), 119.9 (C-NTf₂), 35.0 (C-49/C-55/C-61), 31.6 (C-50/C-56/C-62).

Weitere Signale nicht sichtbar oder zuordenbar

$^1\text{H-2D-DOSY-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN , 298 K, $\Delta(d20) = 100$ ms, 2.0 mmol/L):
 $D = 2.71 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $\varnothing = 4.1 \text{ nm}$.

ESI(+)-MS (CH_3CN , $L = \text{C}_{78}\text{H}_{62}\text{N}_6\text{O}_7$, $L^{\text{c}} = \text{C}_{66}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{O}_8$): $m/z = 924.3230$ [Fe_4L_6]⁸⁺, 1050.6360 [$\text{Fe}_4\text{L}_6\text{L}^{\text{c}}$]⁸⁺, 1096.4979 ([Fe_4L_6](NTf₂))⁷⁺, 1240.7128 ([$\text{Fe}_4\text{L}_6\text{L}^{\text{c}}$](NTf₂))⁷⁺, 1326.0664 ([Fe_4L_6](NTf₂)₂)⁶⁺, 1494.3175 ([$\text{Fe}_4\text{L}_6\text{L}^{\text{c}}$](NTf₂)₂)⁶⁺, 1647.0636 ([Fe_4L_6](NTf₂)₃)⁵⁺.

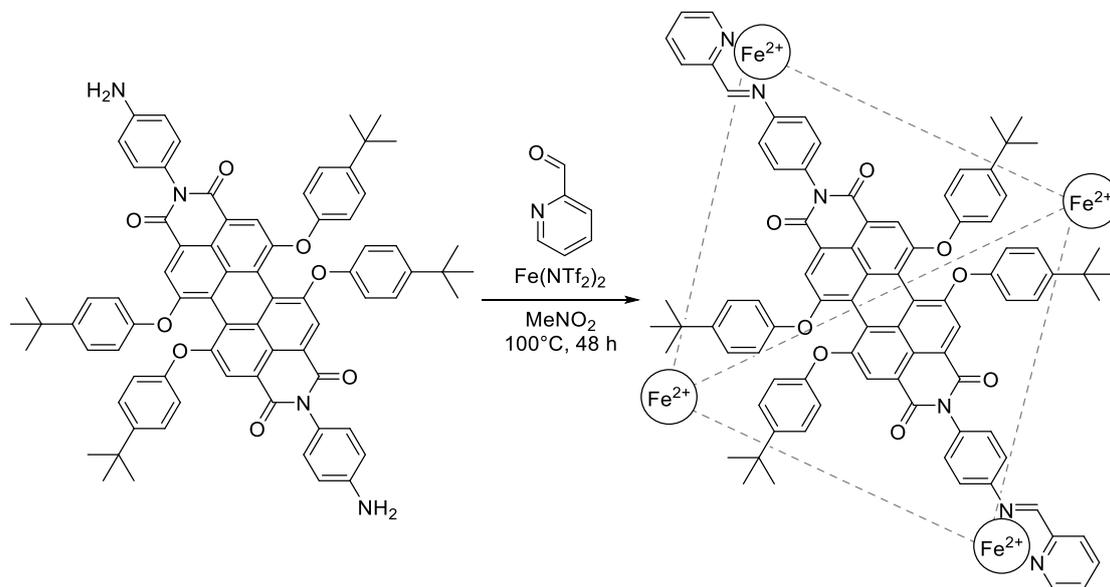
HRMS ([$\text{Fe}_4(\text{C}_{78}\text{H}_{62}\text{N}_6\text{O}_7)_6$]⁸⁺):

berechnet = 924.4453

gefunden = 924.4463

UV-Vis (Absorption, CH₃CN, 10 μmol/L, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 425 (32 %), 527 (88 %), 560 (100 %).

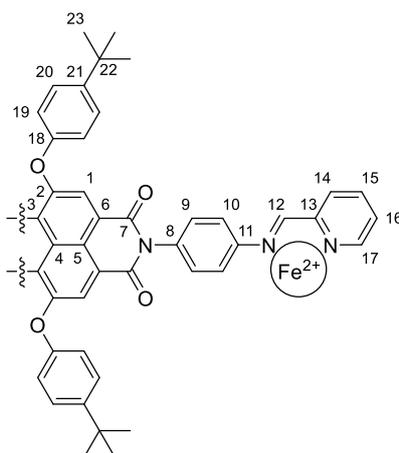
{Eisen(II)}₄{52}-Pyridinylimin)₆(NTf₂)₈ {[Fe₄(52^{Py})₆}



N,N'-Bis(4-aminophenyl)-1,6,7,12-tetrakis(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (10.81 mg, 0.09 mmol, 6 Äq.) und Eisen(II)di[bis(trifluormethylsulfon)imid]-Hexahydrat (4.49 mg, 0.006 mmol, 4 Äq.) wurden in einem Kolben vorgelegt. 2-Formylpyridin (2.00 mg, 0.019 mmol, 12 Äq.) und deuteriertes Nitromethan (0.7 mL) wurden zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 100 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die erhaltene violette Lösung durch Watte filtriert. Der Komplex wurde durch das Tropfen in *tert*-Butylmethylether als violetter Feststoff ausgefällt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit *tert*-Butylmethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet.

Ausbeute: 13.35 mg, 0.001 mmol, 82 %

Analytik:



Summenformel: $\text{Fe}_4(\text{C}_{88}\text{H}_{74}\text{N}_6\text{O}_8)_6(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_8$

Molare Masse: 10526,03 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CD_3CN , 298 K, 2.0 mmol/L): δ [ppm] = 9.00-8.79 (m, 12H, H-12), 8.53-8.29 (m, 24H, H-16/H-17), 8.04-6.32 (m, 168H, H-1/H-9/H-14/H-15/H-19/H-20), 6.16-4.92 (m, 24H, H-10), 1.34-1.14 (m, 216H, H-23).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CD_3CN , 298 K): δ [ppm] = 34.5 (C-22), 31.3-30.5 (C-23).

Weitere Signale nicht sichtbar

$^1\text{H-2D-DOSY-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN , 298 K, $\Delta(d20) = 100$ ms, 2.0 mmol/L):
 $D = 2.57 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $\varnothing = 4.4 \text{ nm}$.

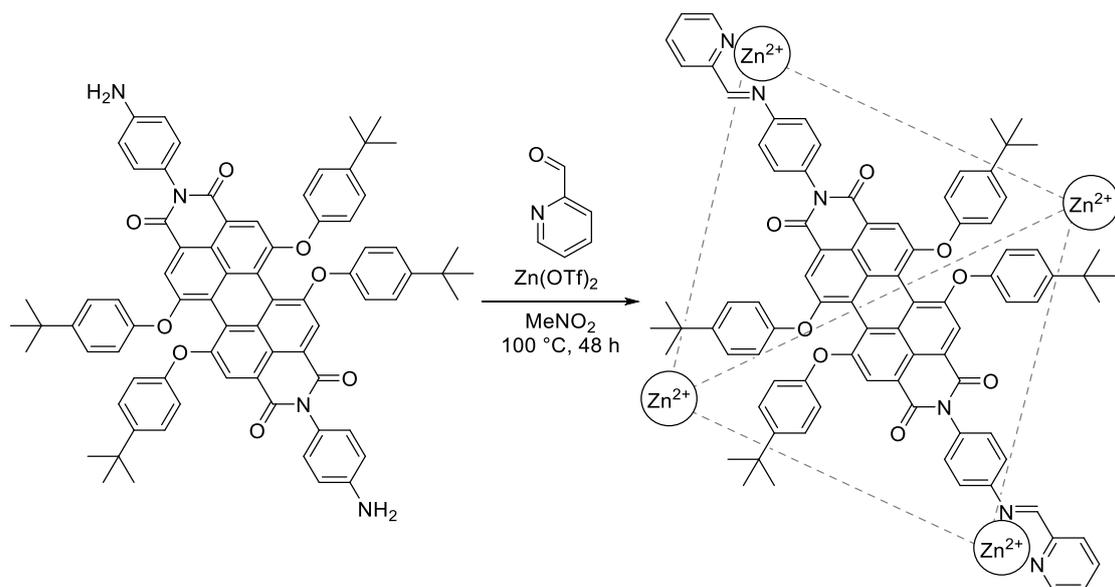
ESI(+)-MS (CH_3CN , $L = \text{C}_{88}\text{H}_{74}\text{N}_6\text{O}_8$, $L^c = \text{C}_{76}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_8$): $m/z = 672.7880$ [$L+2\text{H}$] $^{2+}$, 1035.5129 [Fe_4L_6] $^{8+}$, 1181.3262 [$\text{Fe}_4L_6L^c$] $^{8+}$, 1223.5726 [$(\text{Fe}_4L_6)(\text{NTf}_2)$] $^{7+}$, 1474.1534 [$(\text{Fe}_4L_6)(\text{NTf}_2)_2$] $^{6+}$.

HRMS [$(\text{Fe}_4(\text{C}_{88}\text{H}_{74}\text{N}_6\text{O}_8)_6)^{8+}$]:

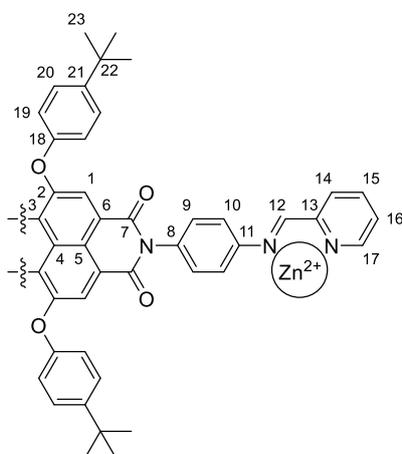
berechnet = 1035.5119

gefunden = 1035.5129

UV-Vis (Absorption, CH_3CN , 10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 448 (46 %), 572 (100 %).

(Zink(II))₄(52-Pyridinylimin)₆(NTf₂)₈ {[Zn₄(52^{Py})₆]}

N,N'-Bis(4-aminophenyl)-1,6,7,12-tetrakis(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (10.54 mg, 0.09 mmol, 6 Äq.) und Zink(II)bis(trifluormethylsulfonat) (2.21 mg, 0.006 mmol, 4 Äq.) wurden in einem Kolben vorgelegt. 2-Formylpyridin (1.95 mg, 0.018 mmol, 12 Äq.) und deuteriertes Nitromethan (0.7 mL) wurden zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 100 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde eine violette Lösung erhalten. Diese wurde durch Watte filtriert. Die analytischen Daten wurden von der Komplexlösung erhalten.

Analytik:

Summenformel: $\text{Zn}_4(\text{C}_{88}\text{H}_{74}\text{N}_6\text{O}_8)(\text{CF}_3\text{O}_3\text{S})_8$

Experimenteller Teil

Molare Masse: 9515.59 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3NO_2 , 298 K): δ [ppm] = 8.81-5.70 (m, 228H, H-1/H-9/H-10/H-12/H-14/H-15/H-16/H-17/H-19/H-20), 1.51-1.05 (m, 216H, H-23).

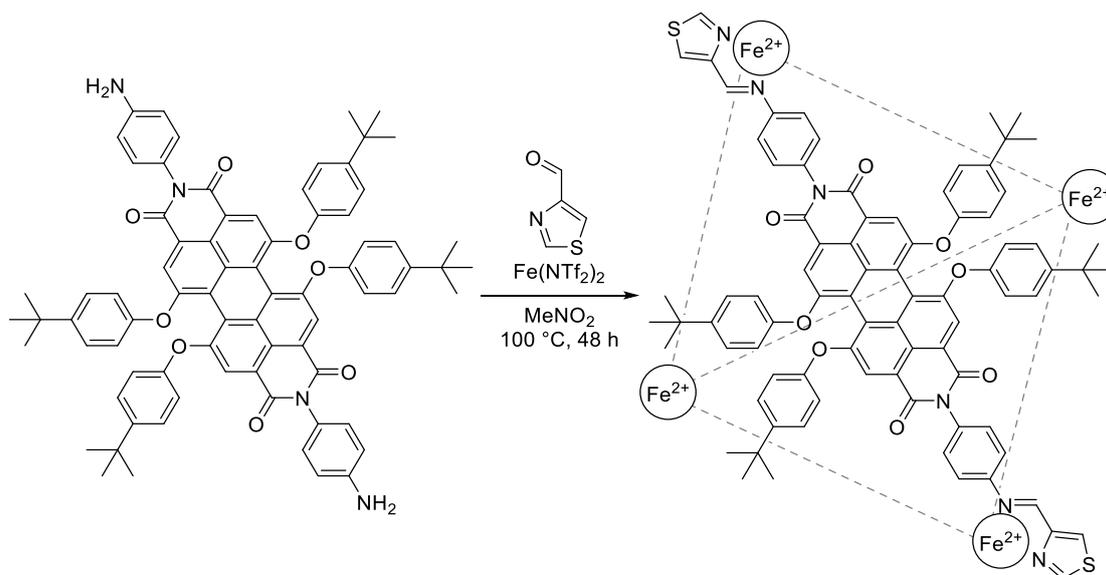
ESI(+)-MS (CH_3CN , $L = \text{C}_{88}\text{H}_{74}\text{N}_6\text{O}_8$): $m/z = 1040.3889$ $[\text{Fe}_4\text{L}_6]^{8+}$, 1210.1523 $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{OTf}))^{7+}$, 1436.8342 $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{OTf})_2)^{6+}$, 1753.9927 $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{OTf})_3)^{5+}$, 2229.7307 $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{OTf})_4)^{4+}$.

HRMS ($[\text{Zn}_4(\text{C}_{88}\text{H}_{74}\text{N}_6\text{O}_8)_6]^{8+}$):

berechnet = 1040.3836

gefunden = 1040.3837

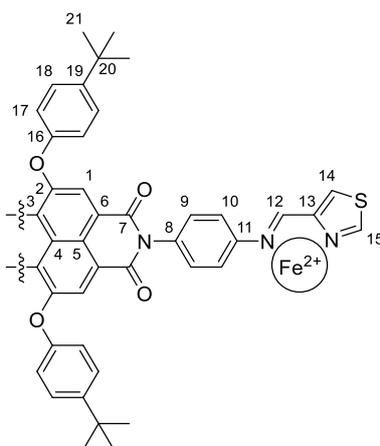
$(\text{Eisen(II)})_4(\{52\}\text{-Thiazolyimin})_6(\text{NTf}_2)_8 \cdot \{[\text{Fe}_4(52^{\text{Thia}})]_6\}$



N,N' -Bis(4-aminophenyl)-1,6,7,12-tetrakis(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (8.82 mg, 0.08 mmol, 6 Äq.), Eisen(II)di[bis(trifluormethylsulfonyl)imid]-Hexahydrat (3.65 mg, 0.005 mmol, 4 Äq.) und 4-Thiazolcarbaldehyd (1.72 mg, 0.015 mmol, 12 Äq.) wurden in einem Kolben vorgelegt. Deutertes Nitromethan (0.7 mL) wurde zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 100 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde eine violette Lösung mit violettem Niederschlag erhalten. Diese wurde durch Watte filtriert. Die analytischen Daten wurden von der Komplexlösung erhalten.

Ausbeute: 10.16 mg, 0.001 mmol, 76 %

Analytik:



Summenformel: $\text{Fe}_4(\text{C}_{84}\text{H}_{70}\text{N}_6\text{O}_8\text{S}_2)_6(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_8$

Molare Masse: 10598.29 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3NO_2 , 298 K, 1.5 mmol/L): δ [ppm] = 29.04-26.56 (m), 22.78-20.82 (m), 15.74-12.37 (m), 11.72-11.14 (m), 8.52-6.12 (m), 5.65-4.72 (m), 1.51-1.17 (m).

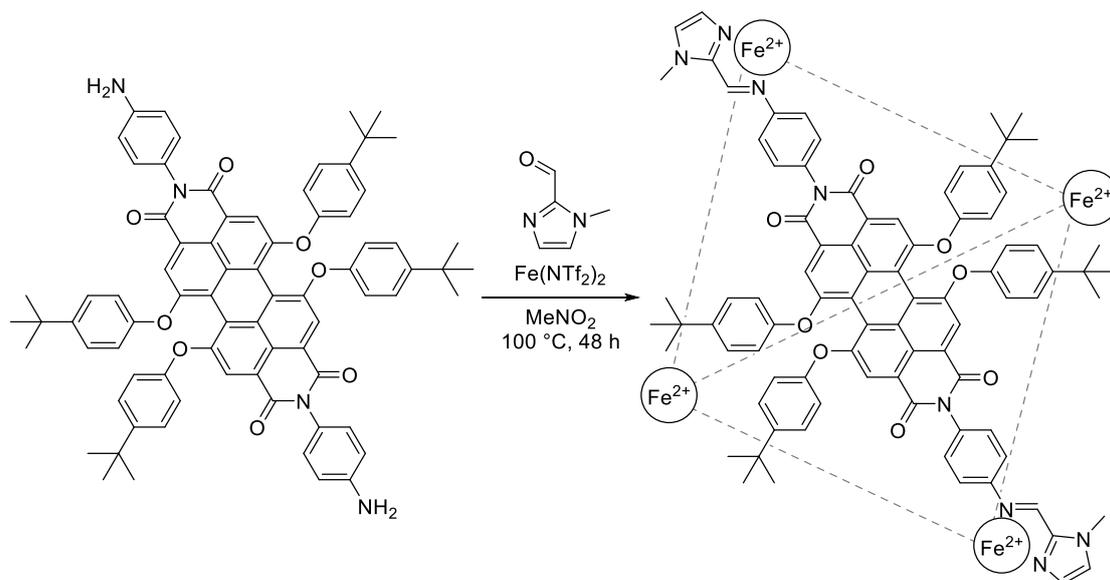
ESI(+)-MS (CH_3CN , $\text{L} = \text{C}_{84}\text{H}_{70}\text{N}_6\text{O}_8\text{S}_2$): $m/z = 1044.5720$ $[\text{Fe}_4\text{L}_6]^{8+}$, 1214.0065 $[\text{Fe}_4\text{L}_7]^{8+}$, 1233.7836 $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2))^{7+}$, 1427.4226 $([\text{Fe}_4\text{L}_7](\text{NTf}_2))^{7+}$, 1486.0662 $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2)_2)^{6+}$, 1712.1460 $([\text{Fe}_4\text{L}_7](\text{NTf}_2)_2)^{6+}$, 1839.4636 $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2)_3)^{5+}$, 2110.5578 $([\text{Fe}_4\text{L}_7](\text{NTf}_2)_3)^{5+}$, 2369.0605 $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2)_4)^{4+}$.

HRMS $([\text{Fe}_4(\text{C}_{84}\text{H}_{70}\text{N}_6\text{O}_8\text{S}_2)_6]^{8+})$:

berechnet = 1040.0282

gefunden = 1040.0284

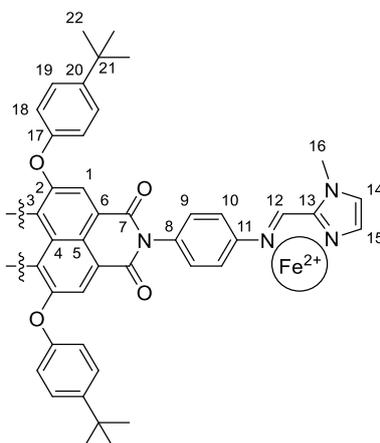
(Eisen(II))₄(52)-N-Methylimidazolylimin)₆(NTf₂)₈ {[Fe₄(52^{NMe})₆]



N,N'-Bis(4-aminophenyl)-1,6,7,12-tetrakis(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (8.90 mg, 0.08 mmol, 6 Äq.), Eisen(II)di[bis(trifluormethylsulfonyl)imid]-Hexahydrat (3.66 mg, 0.005 mmol, 4 Äq.) und *N*-Methyl-2-imidazolcarbaldehyd (1.69 mg, 0.015 mmol, 12 Äq.) wurden in einem Kolben vorgelegt. Deutertes Nitromethan (0.7 mL) wurde zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 100 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde eine violette Lösung mit violettem Niederschlag erhalten. Diese wurde durch Watte filtriert. Der Komplex wurde durch das Tropfen in *tert*-Butylmethylether als violetter Feststoff ausgefällt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit *tert*-Butylmethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet.

Ausbeute: 10.48 mg, 0.001 mmol, 78%

Analytik:



Summenformel: $\text{Fe}_4(\text{C}_{86}\text{H}_{76}\text{N}_8\text{O}_8)_6(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_8$

Molare Masse: 10562.08 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3NO_2 , 298 K, 1.5 mmol/L): δ [ppm] = 12.44-9.14 (m), 8.90-6.44 (m), 4.04-3.96 (m), 1.57-0.77 (m).

ESI(+)-MS (CH_3CN , $\text{L} = \text{C}_{86}\text{H}_{76}\text{N}_8\text{O}_8$, $\text{L}' = \text{C}_{81}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{O}_8$): $m/z = 675.2965$ $[\text{L}+2\text{H}]^{2+}$, 1040.0284 $[\text{Fe}_4\text{L}_6]^{8+}$, 1228.7345 $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2))^7+$, 1257.5476 $[\text{L}'+\text{H}]^{2+}$, 1350.5883 $[\text{L}_2+2\text{H}]^{2+}$, 1480.1756 $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2)_2)^{6+}$.

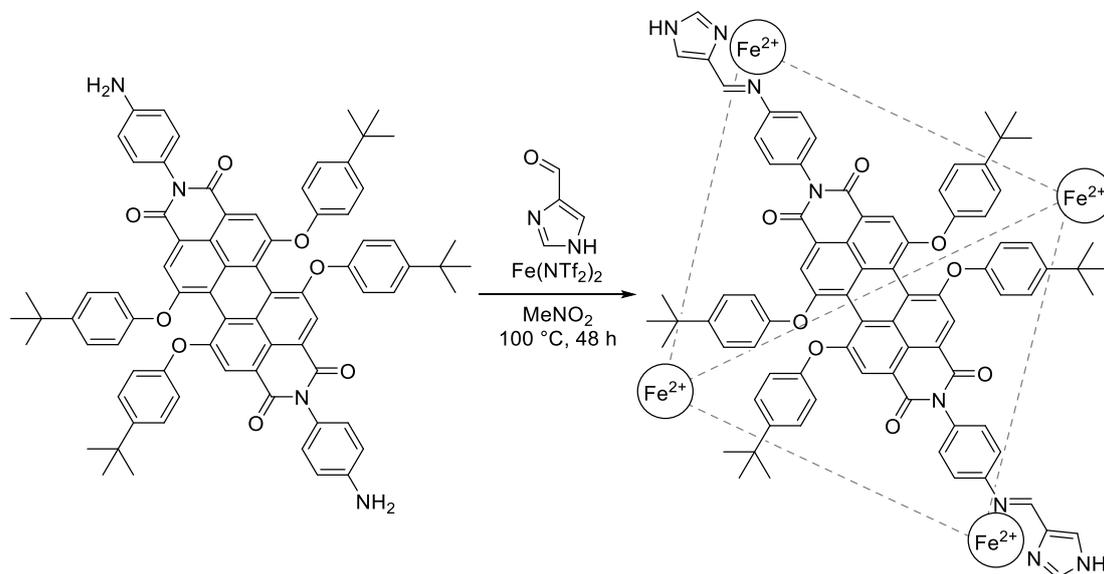
HRMS $([\text{Fe}_4(\text{C}_{88}\text{H}_{74}\text{N}_6\text{O}_8)]^{8+})$:

berechnet = 1040.0282

gefunden = 1040.0284

UV-Vis (Absorption, CH_3CN , 10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 446 (43 %), 573 (100 %).

(Eisen(II))₄{(52}-Imidazolylimin)₆(NTf₂)₈ {[Fe₄(52^{Imi})₆]}



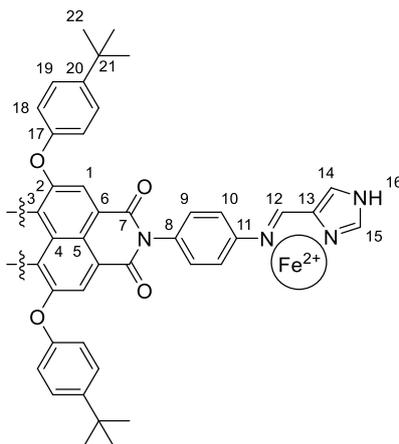
N,N'-Bis(4-aminophenyl)-1,6,7,12-tetrakis(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (8.84 mg, 0.08 mmol, 6 Äq.), Eisen(II)di[bis(trifluormethylsulfonyl)imid]-Hexahydrat (3.64 mg, 0.005 mmol, 4 Äq.) und 4-Imidazolcarbaldehyd (1.47 mg, 0.017 mmol, 12 Äq.) wurden in einem Kolben vorgelegt. Deuteriertes Nitromethan (0.7 mL) wurde zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren viermal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 100 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war,

Experimenteller Teil

wurde eine violette Lösung mit violettem Niederschlag erhalten. Diese wurde durch Watte filtriert. Der Komplex wurde durch das Tropfen in *tert*-Butylmethylether als violetter Feststoff ausgefällt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit *tert*-Butylmethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet.

Ausbeute: 9.20 mg, 0.001 mmol, 70 %

Analytik:



Summenformel: $\text{Fe}_4(\text{C}_{84}\text{H}_{72}\text{N}_8\text{O}_8)_6(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_8$

Molare Masse: 10393.75 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CD₃NO₂, 298 K, 1.4 mmol/L): δ [ppm] = 8.87-6.52 (m), 1.49-1.02 (m).

ESI(+)-MS (CH₃CN, L = C₈₄H₇₂N₈O₈): m/z = 1019.0042 [Fe₄L₆]⁸⁺, 1164.4319 [Fe₄L₆-H]⁷⁺, 1204.5641 ([Fe₄L₆](NTf₂)⁷⁺, 1405.3228 ([Fe₄L₆-H](NTf₂)⁶⁺, 1452.1444 ([Fe₄L₆](NTf₂)₂)⁶⁺, 1798.7581 ([Fe₄L₆](NTf₂)₃)⁵⁺.

HRMS ([Fe₄(C₈₄H₇₂N₈O₈)₆]⁸⁺):

berechnet = 1019.0047

gefunden = 1019.0042

6 Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
∅	Durchmesser
°	Grad
°C	Grad Celsius
%	Prozent
2D	zweidimensional
δ	chemische Verschiebung
η	Viskosität des Lösungsmittels
λ	Wellenlänge
μ	magnetisches Moment
μm	Mikrometer
μmol	Mikromol
Ac	Acetyl
APCI	atmospheric pressure chemical ionization
Äq.	Äquivalent
BINAP	[2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl]
Bn	Benzyl
Bu	Butyl
bzw.	beziehungsweise
C_2	Punktgruppe für eine 2-zählige Drehachse im Molekül
C_3	Punktgruppe für eine 3-zählige Drehachse im Molekül
cm	Zentimeter
COSY	correlation spectroscopy
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
d	Dublett
D	Diffusionskonstante
dd	Dublett vom Dublett
dba	Dibenzylidenaceton
DBU	Diazabicycloundecen
DCM	Dichlormethan
DCTB	<i>trans</i> -2-[3-(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malononitril
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid

DNS	Desoxyribonukleinsäure
DOSY	diffusion ordered spectroscopy
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethyl
g	Gramm
h	Stunden
HMBC	heteronuclear multiple bond correlation
HOMO	highest occupied molecular orbital
HRMS	high resolution mass spectrometry
HS	high-Spin
HSQC	heteronuclear single quantum coherence
<i>i</i> Pr	Isopropyl
J	Joule
<i>J</i>	Kopplungskonstante
K	Kelvin
k_B	<i>Boltzmann</i> -Konstante
kJ	Kilojoule
L	Ligand; Liter
LS	low-Spin
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
m	Meter; Multipllett
<i>m</i>	meta
M	Metallion; Molekül; molar
MALDI	Matrix-assistierte Laser Desorption/Ionisation
max	maximal
Me	Methyl
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minute
mL	Milliliter
mm	Millimeter
MMFF	Merck molecular force field

mmol	Millimol
mol	Mol
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse/Ladung
n	normal
nm	Nanometer
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
p	para
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
R_f	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
S_4	Punktgruppe für eine 4-zählige Drehspiegelachse im Molekül
t	Zeit; Triplett
<i>t</i> ; <i>tert</i>	tertiär
T	Temperatur; Tetraeder-Punktgruppe
TBA	Tetrabutylammonium
TEA	Triethylamin
Tf	Trifluormethansulfonyl
THF	Tetrahydrofuran
TOF	time of flight
Ts	Tosyl (<i>p</i> -Toluolsulfonyl)
UV	ultraviolett
V	Volumen
Vis	visuell sichtbar

7 Literaturverzeichnis

- [1] I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3834–3835; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 3898–3899.
- [2] S. L. Lewis, M. A. Maslin, *Nature* **2015**, *519*, 171–180.
- [3] N. S. Wigginton, *Science* **2016**, *351*, 134–136.
- [4] J. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89–112; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91–116.
- [5] M. Yoshizawa, J. K. Klosterman, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3418–3438; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3470–3490.
- [6] H. Schmidt, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 8766–8775; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 8846–8856.
- [7] J. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304–1319; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347–1362.
- [8] D. B. Varshey, J. R. G. Sander, T. Friščić, L. R. MacGillivray, in *Supramol. Chem.* (Eds.: P.A. Gale, J.W. Steed), Wiley, **2012**.
- [9] L. J. Prins, D. N. Reinhoudt, P. Timmerman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2382–2426; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2446–2492.
- [10] H. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3924–3977; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3982–4036.
- [11] D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1154–1196; *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242–1286.
- [12] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312–1319.
- [13] J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature* **1953**, *171*, 737–738.
- [14] O. S. Andersen, R. E. Koeppe, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **2007**, *36*, 107–130.
- [15] M. J. Hannon, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 280–295.
- [16] B. Olenyuk, A. Fechtenkötter, P. J. Stang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1707–1728.
- [17] D. L. Caulder, K. N. Raymond, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1185–1200.
- [18] T. R. Cook, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7001–7045.
- [19] M. M. J. Smulders, I. A. Riddell, C. Browne, J. R. Nitschke, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1728–1754.
- [20] M. Fujita, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *148*, 249–264.
- [21] J. Hamacek, M. Borkovec, C. Piguet, *Dalton Trans.* **2006**, 1473.
- [22] S. R. Seidel, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 972–983.
- [23] M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 417.
- [24] R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6810–6918.
- [25] K. Harris, D. Fujita, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6703.
- [26] K. Suzuki, M. Tominaga, M. Kawano, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2009**, 1638–1640.
- [27] J. Lee, K. Ghosh, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12028–12029.
- [28] T. R. Cook, Y.-R. Zheng, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 734–777.
- [29] J. Anhäuser, R. Puttreddy, Y. Lorenz, A. Schneider, M. Engeser, K. Rissanen, A. Lützen, *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 1226–1235.
- [30] R. Hovorka, G. Meyer-Eppler, T. Piehler, S. Hytteballe, M. Engeser, F. Topić, K. Rissanen, A. Lützen, *Chem. – Eur. J.* **2014**, *20*, 13253–13258.
- [31] M. Fujita, M. Tominaga, A. Hori, B. Therrien, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 369–378.
- [32] D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 975–982.
- [33] M. L. Saha, S. Neogi, M. Schmittel, *Dalton Trans* **2014**, *43*, 3815–3834.
- [34] M. Barboiu, A. Stadler, J. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4130–4154; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 4200–4225.
- [35] P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. – Eur. J.* **1999**, *5*, 102–112.

- [36] E. G. Percástegui, J. Mosquera, T. K. Ronson, A. J. Plajer, M. Kieffer, J. R. Nitschke, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 2006–2018.
- [37] A. Jarzebski, C. Tenten, C. Bannwarth, G. Schnakenburg, S. Grimme, A. Lützen, *Chem. – Eur. J.* **2017**, *23*, 12380–12386.
- [38] D. L. Caulder, C. Brückner, R. E. Powers, S. König, T. N. Parac, J. A. Leary, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8923–8938.
- [39] J. R. Nitschke, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 103–112.
- [40] S. P. Black, A. R. Stefankiewicz, M. M. J. Smulders, D. Sattler, C. A. Schalley, J. R. Nitschke, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5749–5752; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5861–5864.
- [41] T. K. Ronson, S. Zarra, S. P. Black, J. R. Nitschke, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2476.
- [42] M. E. Belowich, J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2003.
- [43] W. Meng, B. Breiner, K. Rissanen, J. D. Thoburn, J. K. Clegg, J. R. Nitschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3479–3483; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3541–3545.
- [44] P. Mal, D. Schultz, K. Beyeh, K. Rissanen, J. R. Nitschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8297–8301; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8421–8425.
- [45] T. K. Ronson, W. Meng, J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9698–9707.
- [46] D. Zhang, T. K. Ronson, J. R. Nitschke, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2423–2436.
- [47] I. A. Riddell, Y. R. Hristova, J. K. Clegg, C. S. Wood, B. Breiner, J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2723–2733.
- [48] N. Struch, F. Topić, K. Rissanen, A. Lützen, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 10809–10813.
- [49] N. Struch, C. Frömbgen, G. Schnakenburg, A. Lützen, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 4984–4989.
- [50] J. Anhäuser, R. Puttreddy, L. Glanz, A. Schneider, M. Engeser, K. Rissanen, A. Lützen, *Chem. – Eur. J.* **2019**, *25*, 12294–12297.
- [51] T. K. Ronson, B. S. Pilgrim, J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10417–10420.
- [52] T. K. Ronson, A. B. League, L. Gagliardi, C. J. Cramer, J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15615–15624.
- [53] D. A. Roberts, B. S. Pilgrim, J. D. Cooper, T. K. Ronson, S. Zarra, J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10068–10071.
- [54] R. A. Bilbeisi, T. K. Ronson, J. R. Nitschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9027–9030; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9157–9200.
- [55] J. K. Clegg, J. Cremers, A. J. Hogben, B. Breiner, M. M. J. Smulders, J. D. Thoburn, J. R. Nitschke, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 68–76.
- [56] W. Meng, J. K. Clegg, J. D. Thoburn, J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13652–13660.
- [57] A. M. Castilla, W. J. Ramsay, J. R. Nitschke, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2063–2073.
- [58] C. Giri, F. Topić, P. Mal, K. Rissanen, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 17889–17892.
- [59] M. Taniguchi, J. S. Lindsey, *Photochem. Photobiol.* **2021**, *97*, 136–165.
- [60] D. D. Gaffin, L. A. Bumm, M. S. Taylor, N. V. Popokina, S. Mann, *Anim. Behav.* **2012**, *83*, 429–436.
- [61] Z.-Y. Zeng, X. Zhao, J. Huang, J. Zhu, T. Jin, L. Hu, W.-T. Dou, L. Xu, *Synlett* **2024**, *35*, 130–134.
- [62] M. Käseborn, J. J. Holstein, G. H. Clever, A. Lützen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12171–12175; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 12349–12353.
- [63] P. P. Neelakandan, A. Jiménez, J. D. Thoburn, J. R. Nitschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14378–14382; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 14586–14590.
- [64] H. Langhals, *Heterocycl.* **1995**, *40*, 477.
- [65] G. Seybold, *Dyes Pigments* **1989**, *11*, 303–317.
- [66] M. Schulze, M. Philipp, W. Waigel, D. Schmidt, F. Würthner, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 8394–8405.

- [67] Y. Nagao, *Prog. Org. Coat.* **1997**, *31*, 43–49.
- [68] F. Rigodanza, E. Tenori, A. Bonasera, Z. Syrgiannis, M. Prato, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 5060–5063.
- [69] E. Rostami-Tapeh-Esmail, M. Golshan, M. Salami-Kalajahi, H. Roghani-Mamaqani, *Dyes Pigments* **2020**, *180*, 108488.
- [70] X. Zhang, Y. Wu, J. Li, F. Li, M. Li, *Dyes Pigments* **2008**, *76*, 810–816.
- [71] F. Würthner, *Chem. Commun.* **2004**, 1564–1579.
- [72] A. Nowak-Król, F. Würthner, *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 1272–1318.
- [73] C. Huang, S. Barlow, S. R. Marder, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2386–2407.
- [74] H. Zhang, Y. Shao, H. Chen, K. Miao, L. Fan, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2017**, *55*, 1880–1886.
- [75] D. Baumstark, H. Wagenknecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2612–2614; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2652–2654.
- [76] X. Zhan, A. Facchetti, S. Barlow, T. J. Marks, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, S. R. Marder, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 268–284.
- [77] P. D. Frischmann, K. Mahata, F. Würthner, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1847–1870.
- [78] E. Kozma, M. Catellani, *Dyes Pigments* **2013**, *98*, 160–179.
- [79] C. Li, H. Wonneberger, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 613–636.
- [80] S. Leroy-Lhez, L. Perrin, J. Baffreau, P. Hudhomme, *Comptes Rendus Chim.* **2005**, *9*, 240–246.
- [81] P. Singh, A. Hirsch, S. Kumar, *TrAC Trends Anal. Chem.* **2021**, *138*, 116237.
- [82] R. Dobrawa, F. Würthner, *Chem. Commun.* **2002**, 1878–1879.
- [83] B. A. Llewellyn, A. G. Slater, G. Goretzki, T. L. Easun, E. S. Davies, S. P. Argent, W. Lewis, A. Beeby, M. W. George, N. R. Champness, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 85–94.
- [84] M. Z. Bartusiak, R. J. McGarry, L. Varvarezos, M. P. Brandon, M. T. Pryce, *Coord. Chem. Rev.* **2023**, *495*, 215365.
- [85] F. Würthner, A. Sautter, *Chem. Commun.* **2000**, 445–446.
- [86] P. D. Frischmann, V. Kunz, V. Stepanenko, F. Würthner, *Chem. – Eur. J.* **2015**, *21*, 2766–2769.
- [87] P. Gütllich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 581–591.
- [88] P. Gütllich, J. Jung, *J. Mol. Struct.* **1995**, *347*, 21–38.
- [89] P. Gütllich, Y. Garcia, H. A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 419–427.
- [90] A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, M. Seredyuk, P. Gütllich, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2661–2676.
- [91] R. G. Miller, S. Brooker, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2501–2505.
- [92] D. Schweinfurth, S. Demeshko, S. Hohloch, M. Steinmetz, J. G. Brandenburg, S. Dechert, F. Meyer, S. Grimme, B. Sarkar, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 8203–8212.
- [93] I.-R. Jeon, J. G. Park, C. R. Haney, T. D. Harris, *Chem Sci* **2014**, *5*, 2461–2465.
- [94] K. S. Murray, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3101–3121.
- [95] A. Bousseksou, G. Molnár, J. A. Real, K. Tanaka, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1822–1833.
- [96] S. P. Black, D. M. Wood, F. B. Schwarz, T. K. Ronson, J. J. Holstein, A. R. Stefankiewicz, C. A. Schalley, Jeremy. K. M. Sanders, J. R. Nitschke, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2614–2620.
- [97] Z. Lu, R. Lavendomme, O. Burghaus, J. R. Nitschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9073–9077; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 9171–9175.
- [98] T. K. Ronson, D. A. Roberts, S. P. Black, J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14502–14512.
- [99] E. Pertermann, Masterarbeit, Universität Bonn, **2018**.
- [100] R. Evans, G. Dal Poggetto, M. Nilsson, G. A. Morris, *Anal. Chem.* **2018**, *90*, 3987–3994.
- [101] C. S. Johnson, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1999**, *34*, 203–256.

- [102] R. Evans, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2020**, *117*, 33–69.
- [103] J. Y. Kim, S. W. Woo, J. W. Namgoong, J. P. Kim, *Dyes Pigments* **2018**, *148*, 196–205.
- [104] R. K. Dubey, A. Efimov, H. Lemmetyinen, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 778–788.
- [105] S. Sengupta, R. K. Dubey, R. W. M. Hoek, S. P. P. Van Eeden, D. D. Gunbaş, F. C. Grozema, E. J. R. Sudhölter, W. F. Jager, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 6655–6662.
- [106] A. Meudt, B. Lehnemann, S. Scherer, A. Kalinin, V. Snieckus, U.S. Patent May 14, **2004**, US7196219B2.
- [107] N. Möller, A. Rühling, S. Lamping, T. Hellwig, C. Fallnich, B. J. Ravoo, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4356–4360; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 4421–4425.
- [108] J. Zhang, J. Zhang, G. Hao, W. Xin, F. Yang, M. Zhu, H. Zhou, *J. Med. Chem.* **2019**, *62*, 6765–6784.
- [109] C. Neuber, M. Bäte, R. Giesa, H.-W. Schmidt, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3466–3477.
- [110] L. Li, A. R. Craze, R. Akiyoshi, A. Tsukiashi, S. Hayami, O. Mustonen, M. M. Bhadbhade, S. Bhattacharyya, C. E. Marjo, Y. Wang, L. F. Lindoy, J. R. Aldrich-Wright, F. Li, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 2543–2548.
- [111] R. Kulmaczewski, O. Cespedes, M. A. Halcrow, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 3144–3148.
- [112] L. Li, N. Saigo, Y. Zhang, D. J. Fanna, N. D. Shepherd, J. K. Clegg, R. Zheng, S. Hayami, L. F. Lindoy, J. R. Aldrich-Wright, C.-G. Li, J. K. Reynolds, D. G. Harman, F. Li, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7878–7882.
- [113] D. Pelleteret, R. Clérac, C. Mathonière, E. Harté, W. Schmitt, P. E. Kruger, *Chem. Commun.* **2009**, 221–223.
- [114] R. A. Bilbeisi, S. Zarra, H. L. C. Feltham, G. N. L. Jameson, J. K. Clegg, S. Brooker, J. R. Nitschke, *Chem. – Eur. J.* **2013**, *19*, 8058–8062.
- [115] R. J. Archer, C. S. Hawes, G. N. L. Jameson, V. McKee, B. Moubaraki, N. F. Chilton, K. S. Murray, W. Schmitt, P. E. Kruger, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 12368.
- [116] A. Craze, N. Sciortino, M. Badbhade, C. Kepert, C. Marjo, F. Li, *Inorganics* **2017**, *5*, 62.
- [117] F. Tuna, M. R. Lees, G. J. Clarkson, M. J. Hannon, *Chem. – Eur. J.* **2004**, *10*, 5737–5750.
- [118] 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. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4930–4935; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 5012–5017.
- [119] N. Struch, N. Wagner, G. Schnakenburg, R. Weisbarth, S. Klos, J. Beck, A. Lützen, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 14023–14029.
- [120] W. Klæui, W. Eberspach, P. Guetlich, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3977–3982.
- [121] S. G. Telfer, B. Bocquet, A. F. Williams, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4818–4820.
- [122] D. F. Evans, *J. Chem. Soc. Resumed* **1959**, 2003.
- [123] D. H. Grant, *J. Chem. Educ.* **1995**, *72*, 39.
- [124] E. M. Schubert, *J. Chem. Educ.* **1992**, *69*, 62.
- [125] B. Wilson, H. Scott, R. Archer, C. Mathonière, R. Clérac, P. Kruger, *Magnetochemistry* **2019**, *5*, 22.
- [126] S. Guha, F. S. Goodson, L. J. Corson, S. Saha, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13679–13691.
- [127] R. Haldar, A. Mazel, R. Joseph, M. Adams, I. A. Howard, B. S. Richards, M. Tsotsalas, E. Redel, S. Diring, F. Odobel, C. Wöll, *Chem. – Eur. J.* **2017**, *23*, 14316–14322.
- [128] F. N. Miros, Y. Zhao, G. Sargsyan, M. Pupier, C. Besnard, J. Mareda, N. Sakai, S. Matile, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 2648–2657.
- [129] C. R. DeBlase, K. Hernández-Burgos, J. M. Rotter, D. J. Fortman, D. Dos S. Abreu, R. A. Timm, I. C. N. Diógenes, L. T. Kubota, H. D. Abruña, W. R. Dichtel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13225–13229; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 13423–13427.
- [130] H. Icil, S. Icli, *Spectrosc. Lett.* **1995**, *28*, 595–601.
- [131] Y. Cai, L. Li, Z. Wang, A. Qin, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8892–8895.

- [132] S. Stappert, C. Li, K. Müllen, T. Basché, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 906–914.
- [133] M. Basauri-Molina, D. G. A. Verhoeven, A. J. van Schaik, H. Kleijn, R. J. M. Klein Gebbink, *Chem. – Eur. J.* **2015**, *21*, 15676–15685.
- [134] G. Nickerl, A. Notzon, M. Heitbaum, I. Senkovska, F. Glorius, S. Kaskel, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 198–203.
- [135] M. S. Driver, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7217–7218.
- [136] J. P. Wolfe, S. Wagaw, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7215–7216.
- [137] J. P. Wolfe, J. Åhman, J. P. Sadighi, R. A. Singer, S. L. Buchwald, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6367–6370.
- [138] F. Würthner, V. Stepanenko, Z. Chen, C. R. Saha-Möller, N. Kocher, D. Stalke, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7933–7939.
- [139] M. E. Ozser, S. A. Sarkodie, O. Mohiuddin, G. Ozesme, *J. Lumin.* **2017**, *192*, 414–423.
- [140] Y. Shibano, T. Umeyama, Y. Matano, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, H. Imahori, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4425–4428.
- [141] Y. Li, N. Wang, H. Gan, H. Liu, H. Li, Y. Li, X. He, C. Huang, S. Cui, S. Wang, D. Zhu, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9686–9692.
- [142] L. Yao, A. Rahmanudin, X. A. Jeanbourquin, X. Yu, M. Johnson, N. Guijarro, A. Sekar, K. Sivula, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1706303.
- [143] D. Inan, R. K. Dubey, N. Westerveld, J. Bleeker, W. F. Jager, F. C. Grozema, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 4633–4644.
- [144] C. Zhao, Y. Zhang, R. Li, X. Li, J. Jiang, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2402–2410.
- [145] T. Kudernac, A. K. Mandal, J. Huskens, *Langmuir* **2015**, *31*, 157–163.
- [146] M.-S. Ho, B. E. Partridge, H.-J. Sun, D. Sahoo, P. Leowanawat, M. Peterca, R. Graf, H. W. Spiess, X. Zeng, G. Ungar, P. A. Heiney, C.-S. Hsu, V. Percec, *ACS Comb. Sci.* **2016**, *18*, 723–739.
- [147] R. K. Dubey, N. Westerveld, F. C. Grozema, E. J. R. Sudhölter, W. F. Jager, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1882–1885.
- [148] R. K. Dubey, N. Westerveld, E. J. R. Sudhölter, F. C. Grozema, W. F. Jager, *Org. Chem. Front.* **2016**, *3*, 1481–1492.
- [149] F. Würthner, A. Sautter, J. Schilling, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3037–3044.
- [150] L. Perrin, P. Hudhomme, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 5427–5440.
- [151] D. K. Panda, F. S. Goodson, S. Ray, R. Lowell, S. Saha, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8775.
- [152] U. Rohr, P. Schlichting, A. Böhm, M. Gross, K. Meerholz, C. Bräuchle, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1434–1437; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1463–1467.
- [153] Y. Avlasevich, C. Li, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3814.
- [154] G. Goretzki, E. S. Davies, S. P. Argent, J. E. Warren, A. J. Blake, N. R. Champness, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10264–10274.
- [155] M. Adachi, Y. Nagao, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 662–669.
- [156] F. Nolde, J. Qu, C. Kohl, N. G. Pschirer, E. Reuther, K. Müllen, *Chem. – Eur. J.* **2005**, *11*, 3959–3967.
- [157] T. Heek, F. Würthner, R. Haag, *Chem. – Eur. J.* **2013**, *19*, 10911–10921.
- [158] Y.-L. Wu, N. E. Horwitz, K.-S. Chen, D. A. Gomez-Gualdron, N. S. Luu, L. Ma, T. C. Wang, M. C. Hersam, J. T. Hupp, O. K. Farha, R. Q. Snurr, M. R. Wasielewski, *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 466–472.
- [159] C. Röger, F. Würthner, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8070–8075.
- [160] T. D. M. Bell, S. Yap, C. H. Jani, S. V. Bhosale, J. Hofkens, F. C. De Schryver, S. J. Langford, K. P. Ghiggino, *Chem. – Asian J.* **2009**, *4*, 1542–1550.
- [161] K. Mahata, P. D. Frischmann, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15656–15661.
- [162] M. Hardy, A. Lützen, *Chem. – Eur. J.* **2020**, *26*, 13332–13346.
- [163] M.-J. Lin, M. Schulze, K. Radacki, F. Würthner, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9107.

8 Anhang

8.1 NMR-Spektren

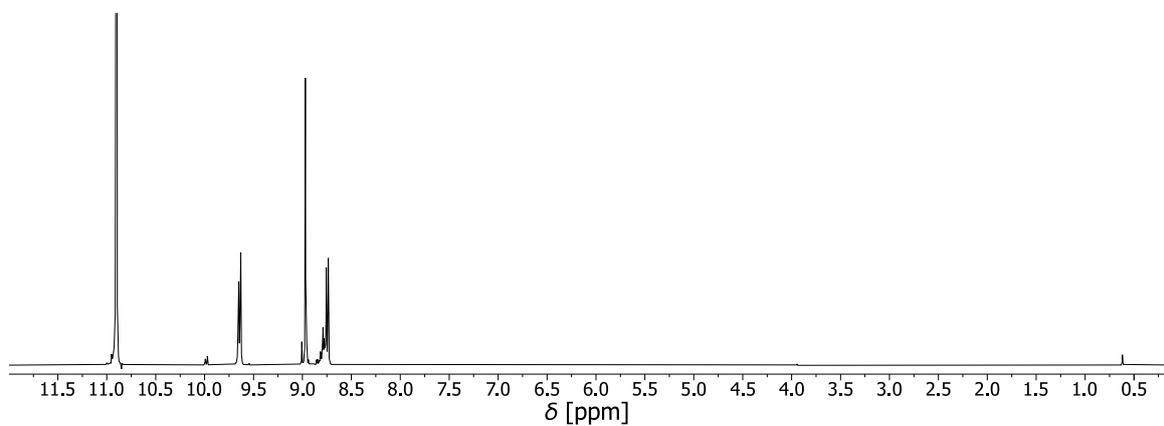


Abbildung 100: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** (400 MHz, D_2SO_4 , 298 K, 32.7 mmol/L).

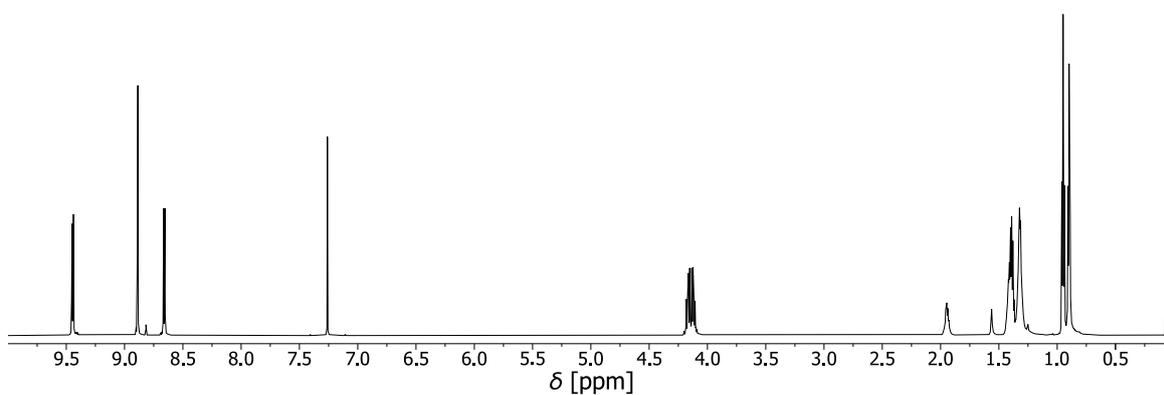


Abbildung 101: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** (700 MHz, CDCl_3 , 298 K, 20.7 mmol/L).

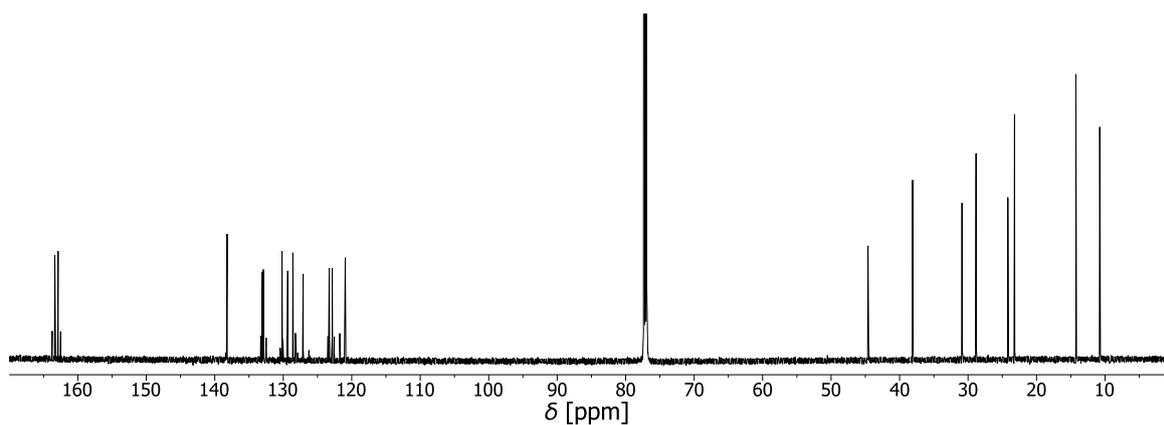


Abbildung 102: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **2** (176 MHz, CDCl_3 , 298 K, 20.7 mmol/L).

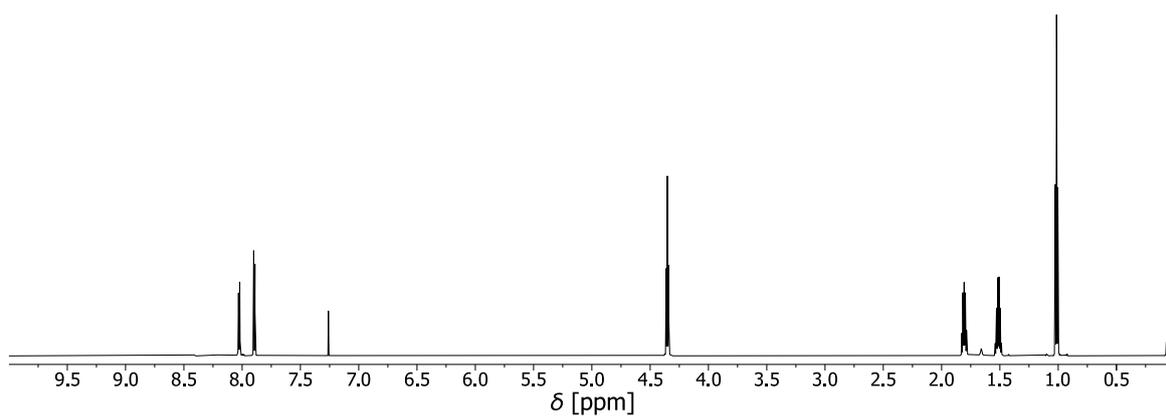


Abbildung 103: ^1H -NMR-Spektrum von **3** (700 MHz, CDCl_3 , 298 K, 30.6 mmol/L).

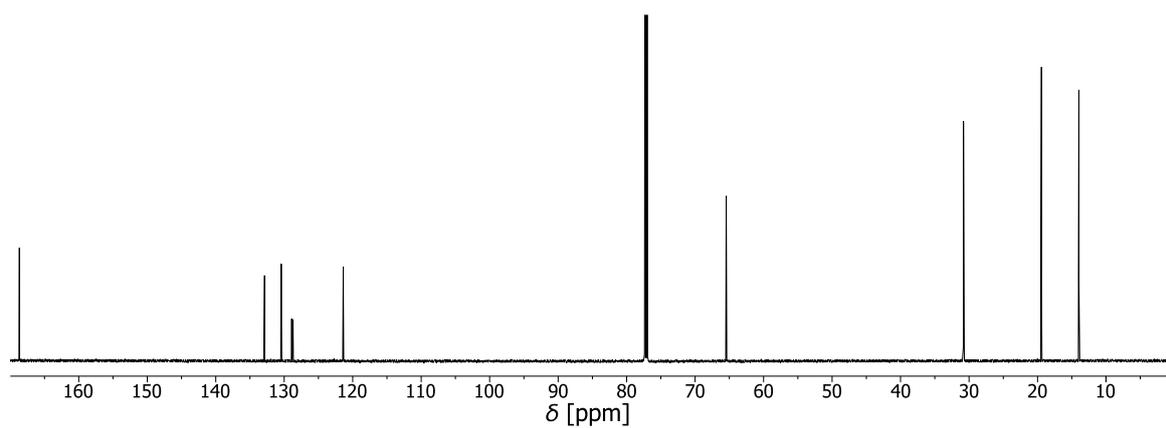


Abbildung 104: ^{13}C -NMR-Spektrum von **3** (176 MHz, CDCl_3 , 298 K, 30.6 mmol/L).

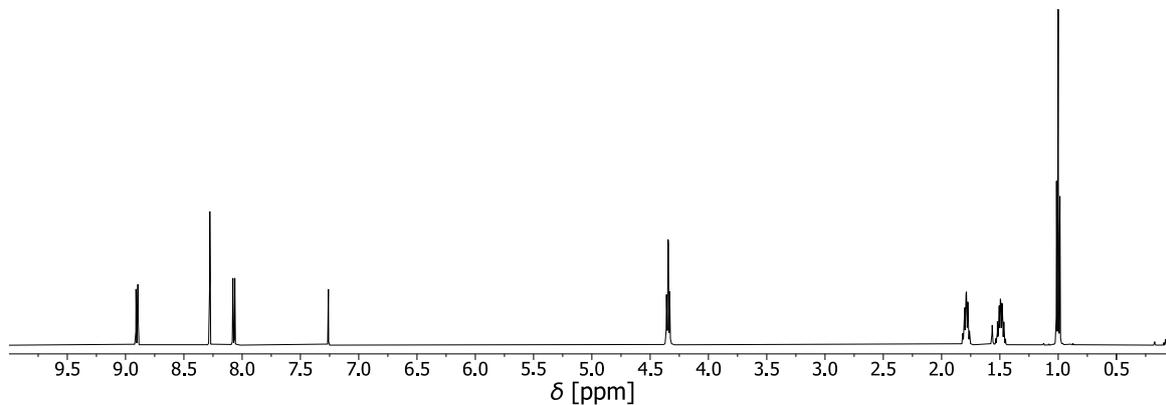


Abbildung 105: ^1H -NMR-Spektrum von **4** (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, 22.2 mmol/L).

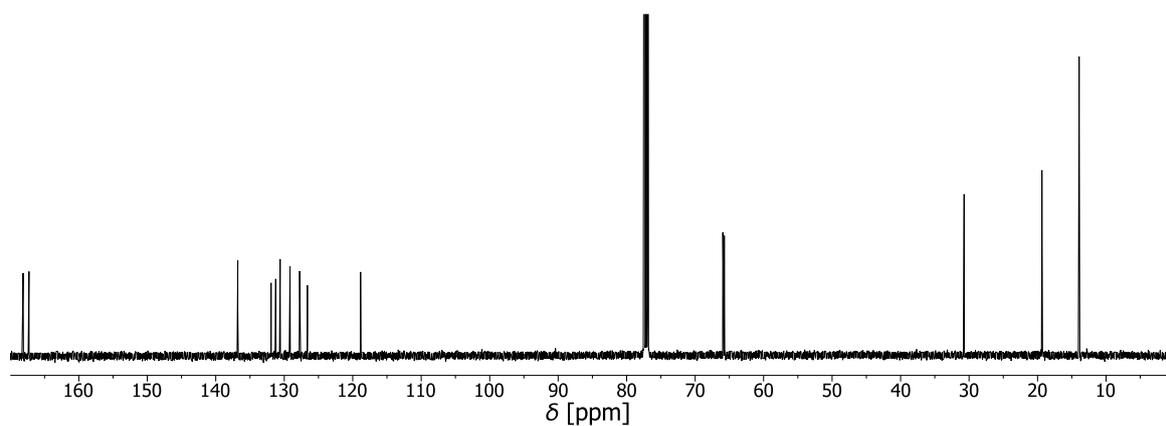


Abbildung 106: ^{13}C -NMR-Spektrum von **4** (126 MHz, CDCl_3 , 298 K, 22.2 mmol/L).

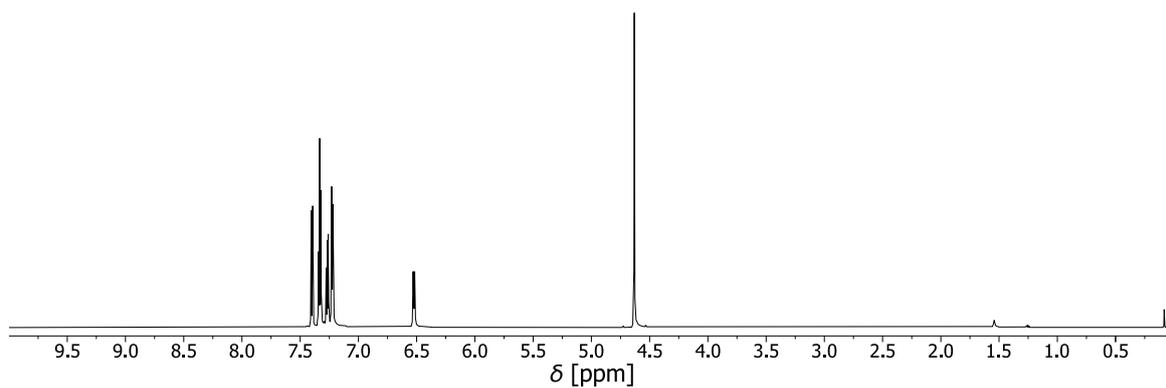


Abbildung 107: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5** (700 MHz, CDCl_3 , 298 K, 40.1 mmol/L).

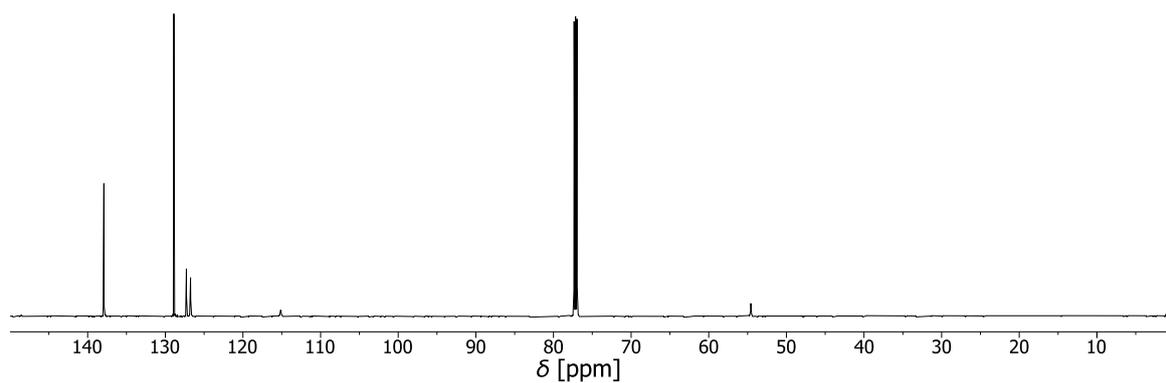


Abbildung 108: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **5** (176 MHz, CDCl_3 , 298 K, 40.1 mmol/L).

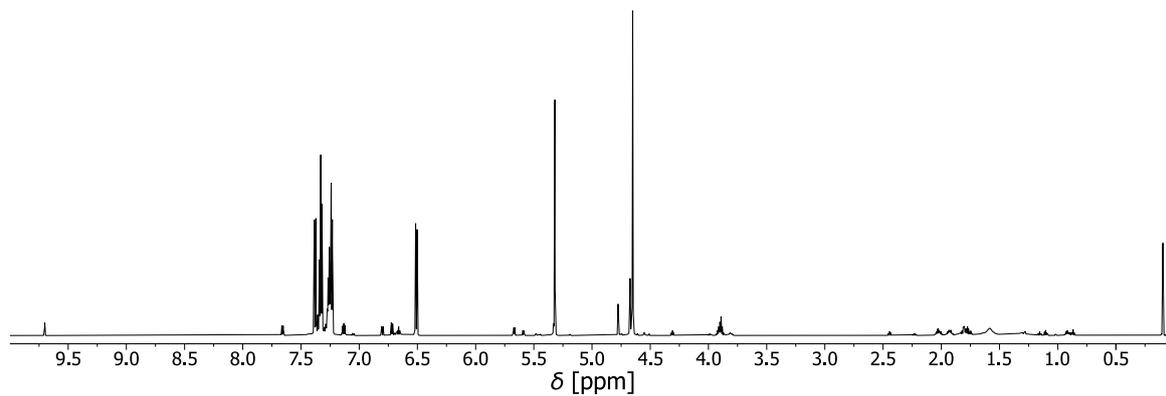


Abbildung 109: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6** (700 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 63.1 mmol/L).

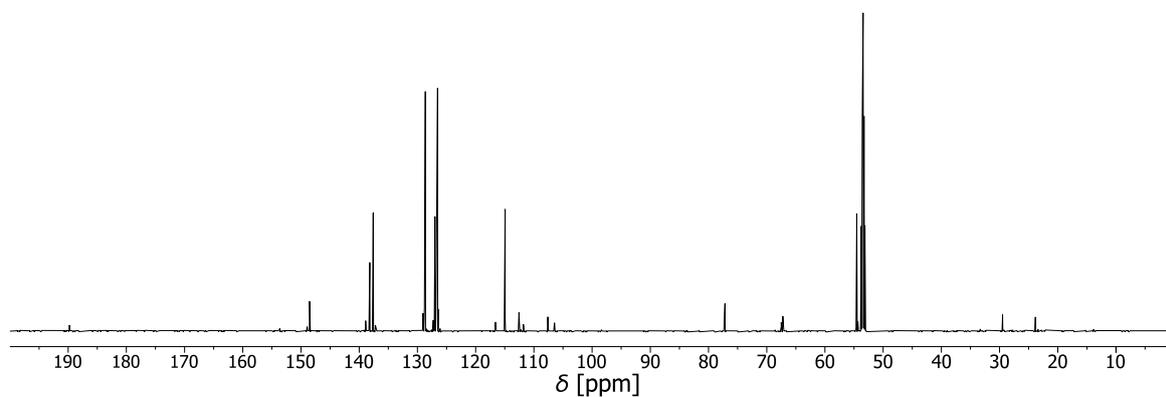


Abbildung 110: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **6** (176 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 63.1 mmol/L).

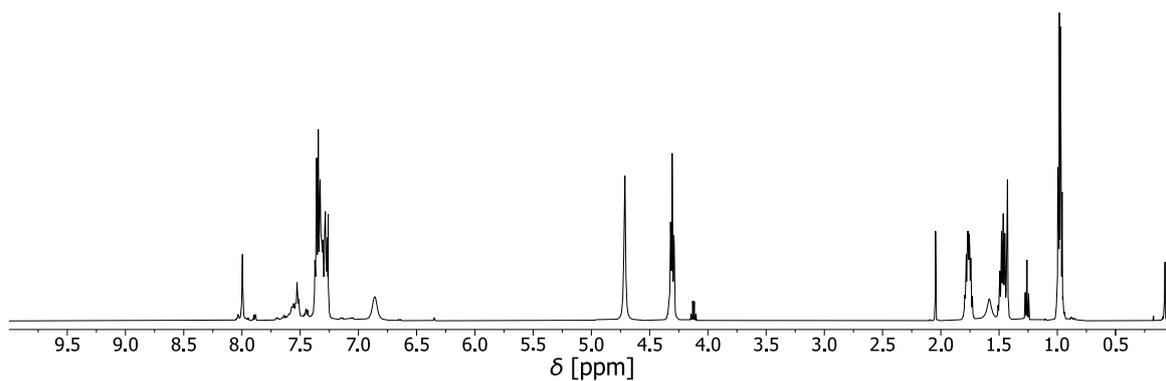


Abbildung 111: ^1H -NMR-Spektrum von **7** (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, 13.4 mmol/L).

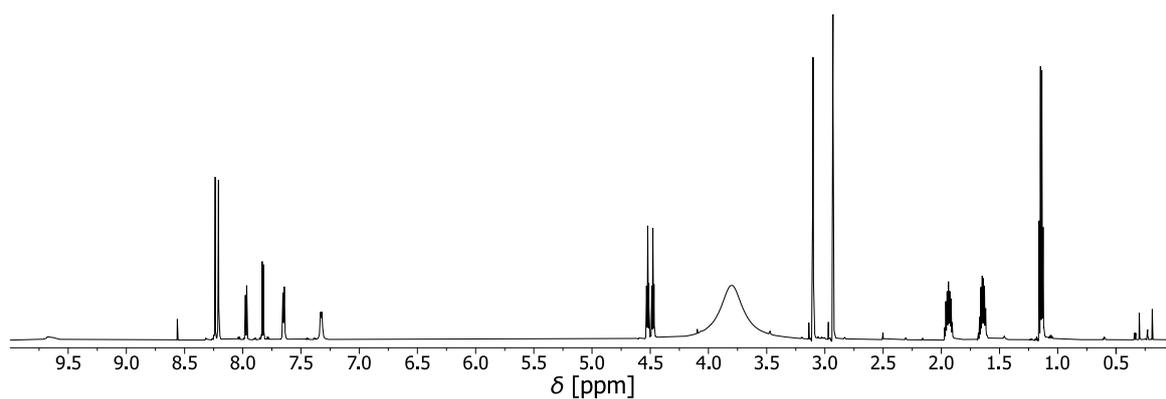


Abbildung 112: ^1H -NMR-Spektrum von **8** (700 MHz, $\text{DMF-}d_7$, 298 K, 14.4 mmol/L).

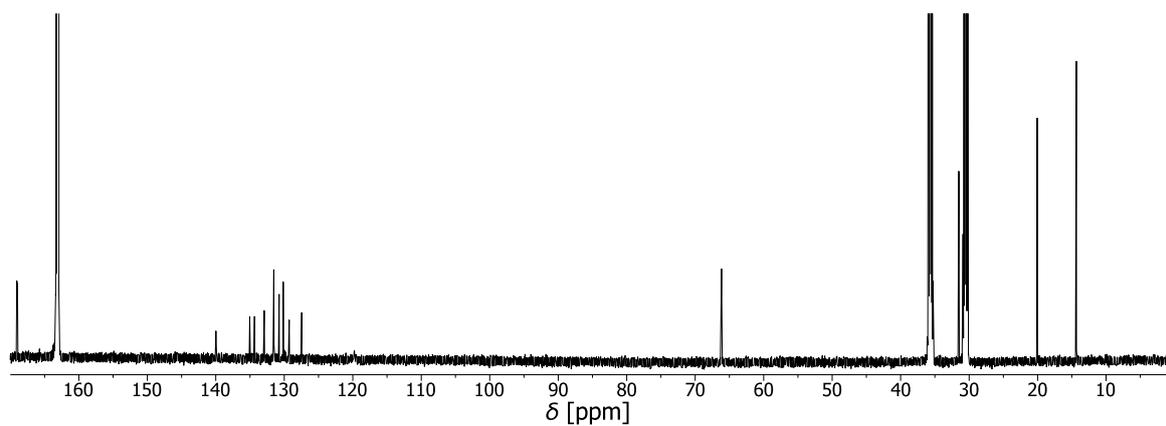


Abbildung 113: ^{13}C -NMR-Spektrum von **8** (176 MHz, $\text{DMF-}d_7$, 298 K, 14.4 mmol/L).

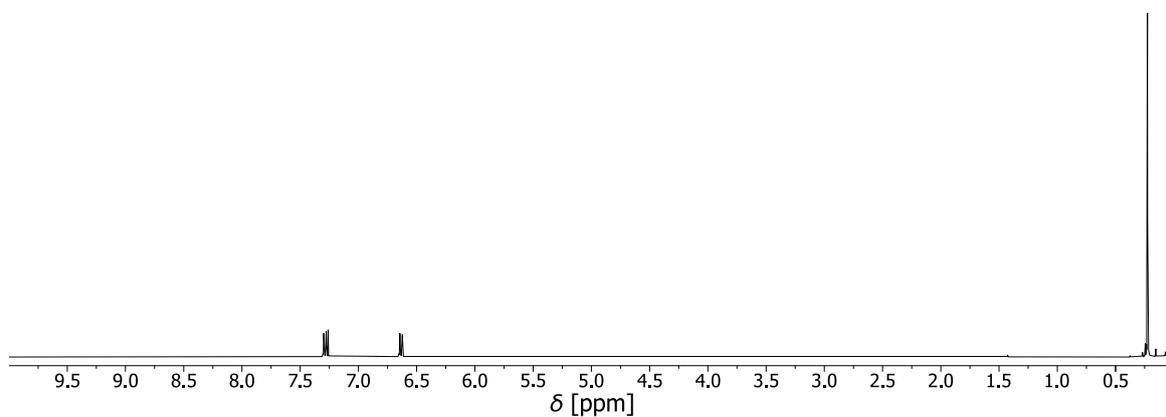


Abbildung 114: ^1H -NMR-Spektrum von **9** (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, 50.4 mmol/L).

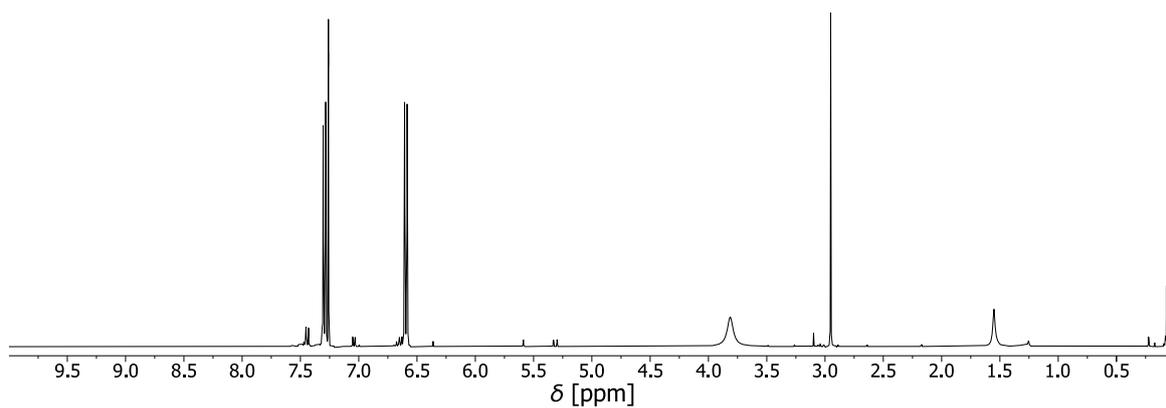


Abbildung 115: ¹H-NMR-Spektrum von **10** (500 MHz, CDCl₃, 298 K, 85.3 mmol/L).

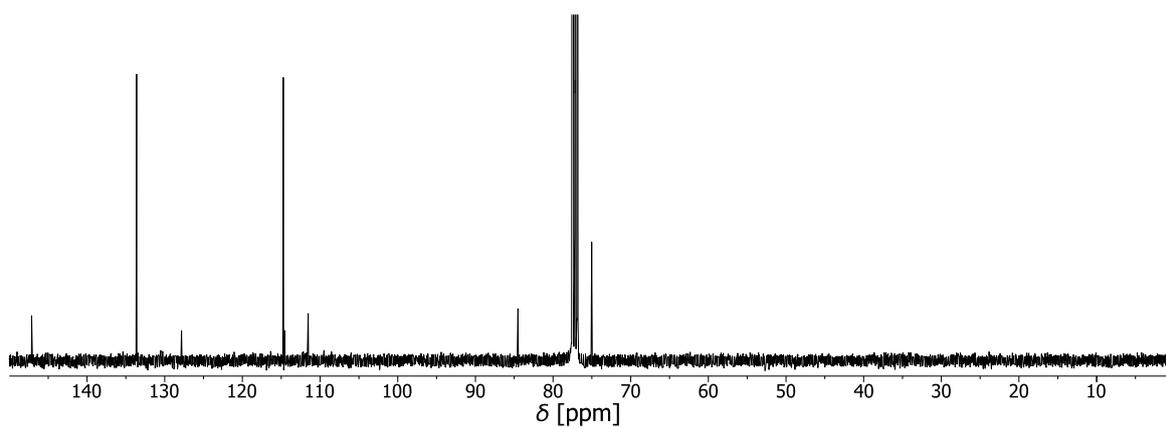


Abbildung 116: ¹³C-NMR-Spektrum von **10** (126 MHz, CDCl₃, 298 K, 85.3 mmol/L).

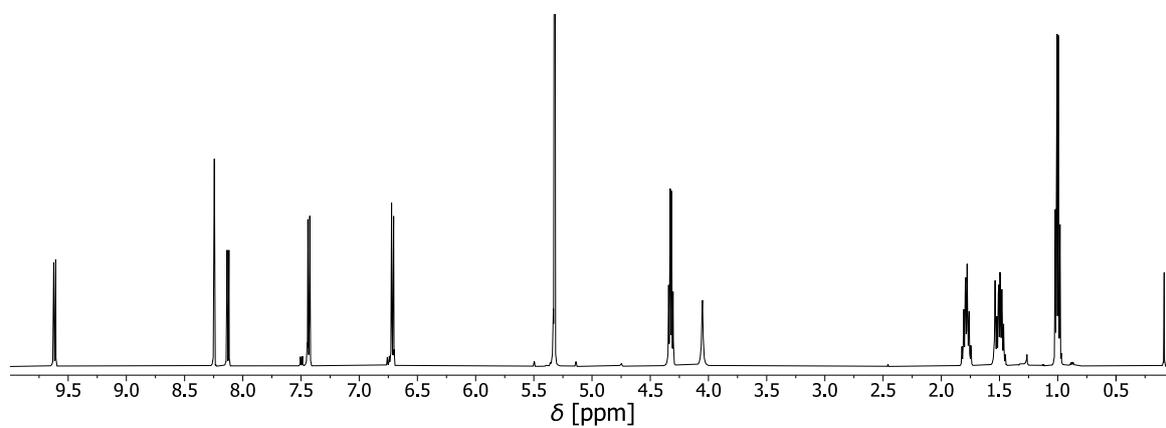


Abbildung 117: ¹H-NMR-Spektrum von **11** (500 MHz, CD₂Cl₂, 298 K, 15.9 mmol/L).

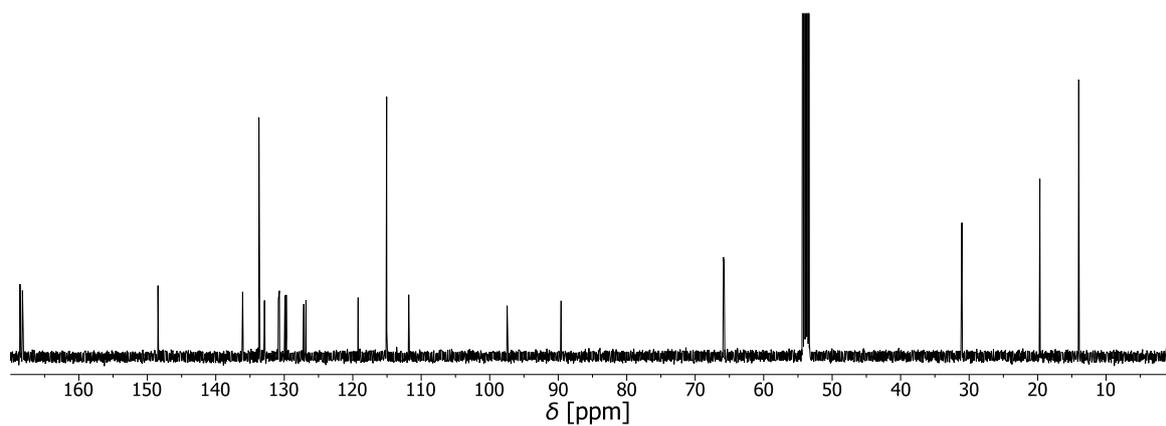


Abbildung 118: ¹³C-NMR-Spektrum von **11** (126 MHz, CD₂Cl₂, 298 K, 15.9 mmol/L).

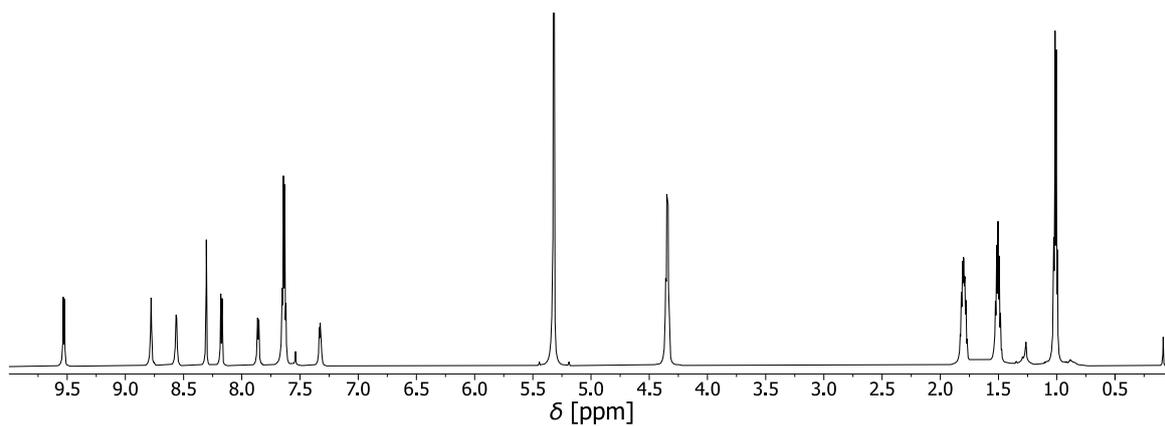


Abbildung 119: ^1H -NMR-Spektrum von **12** (700 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 17.1 mmol/L).

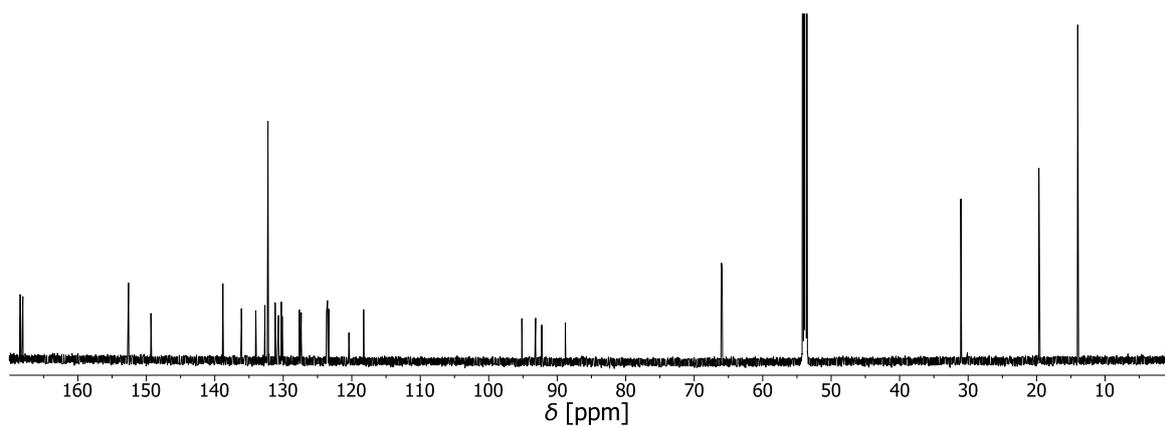


Abbildung 120: ^{13}C -NMR-Spektrum von **12** (176 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 17.1 mmol/L).

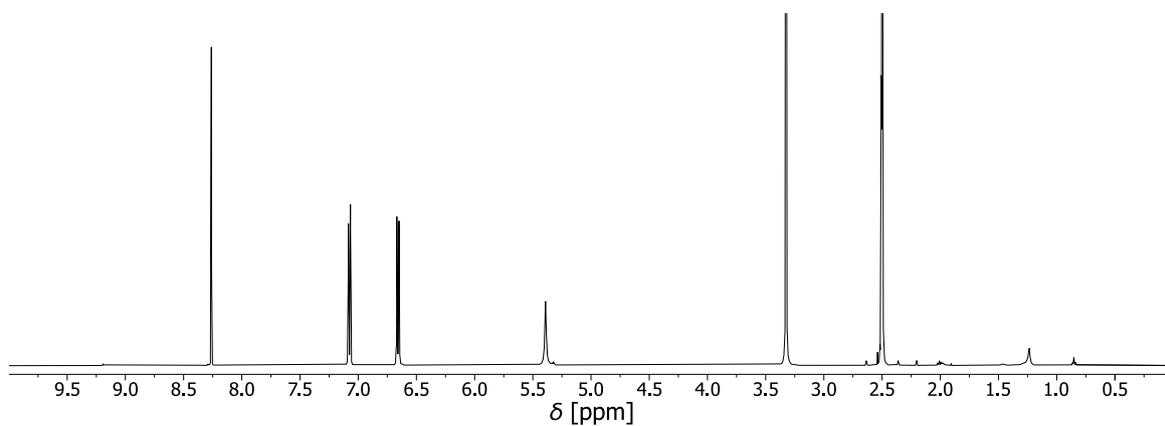


Abbildung 121: ^1H -NMR-Spektrum von **13** (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 298 K, 30.1 mmol/L).

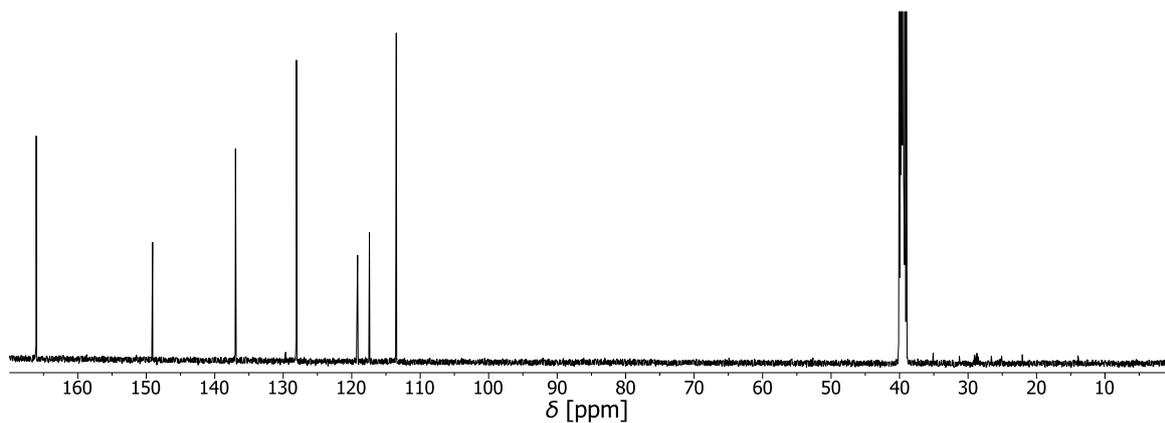


Abbildung 122: ^{13}C -NMR-Spektrum von **13** (126 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 298 K, 30.1 mmol/L).

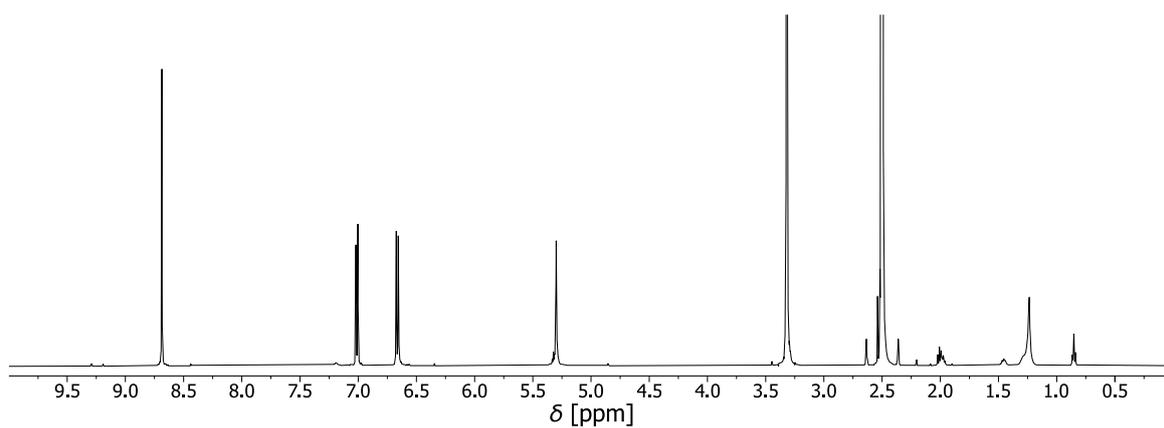


Abbildung 123: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **14** (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 298 K, 22.3 mmol/L).

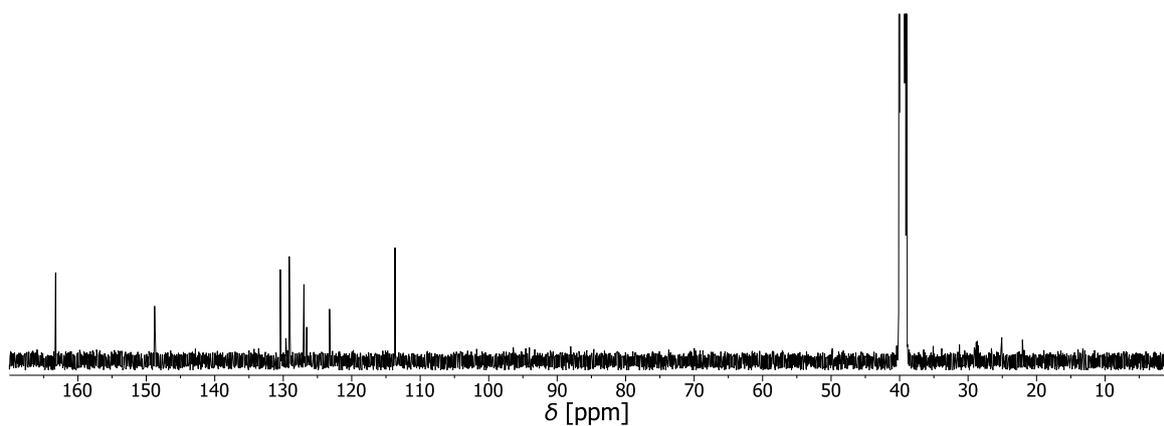


Abbildung 124: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **14** (126 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 298 K, 30.1 mmol/L).

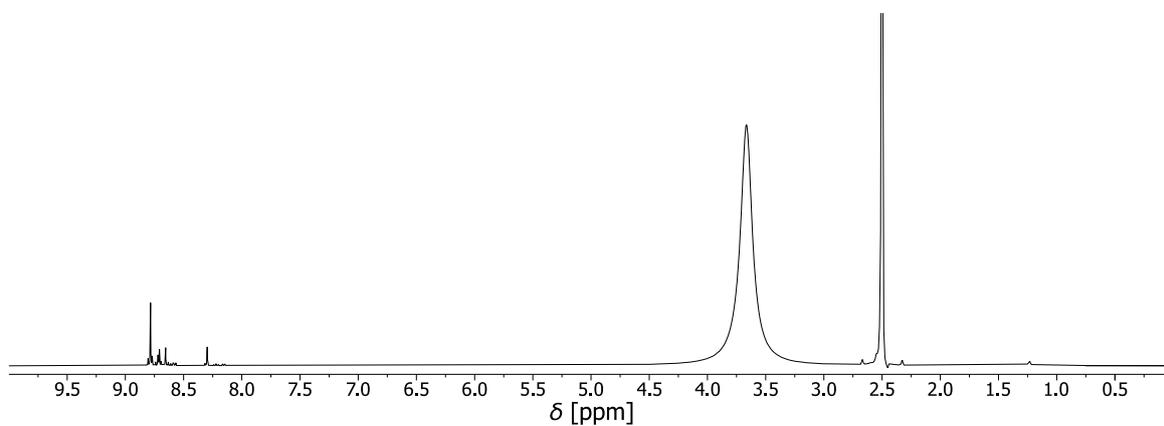


Abbildung 125: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **15** (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 298 K, 23.5 mmol/L).

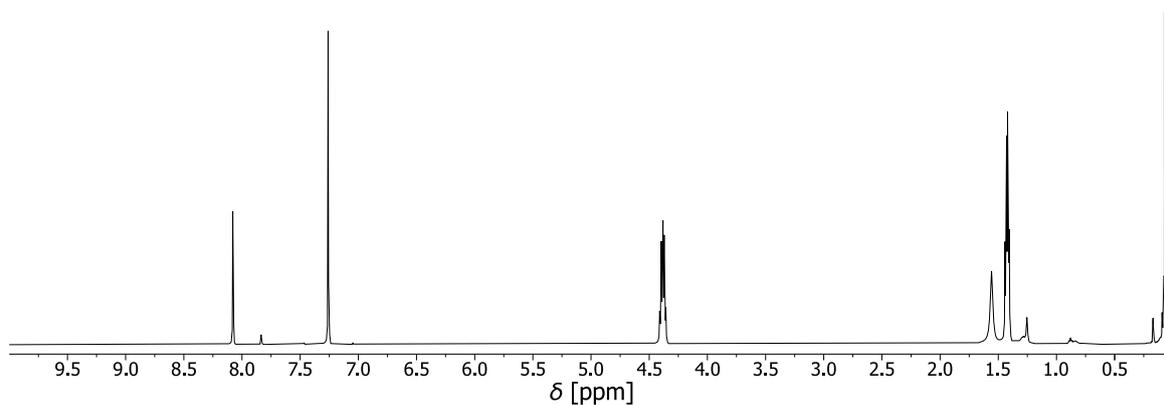


Abbildung 126: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **16** (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, 27.9 mmol/L).

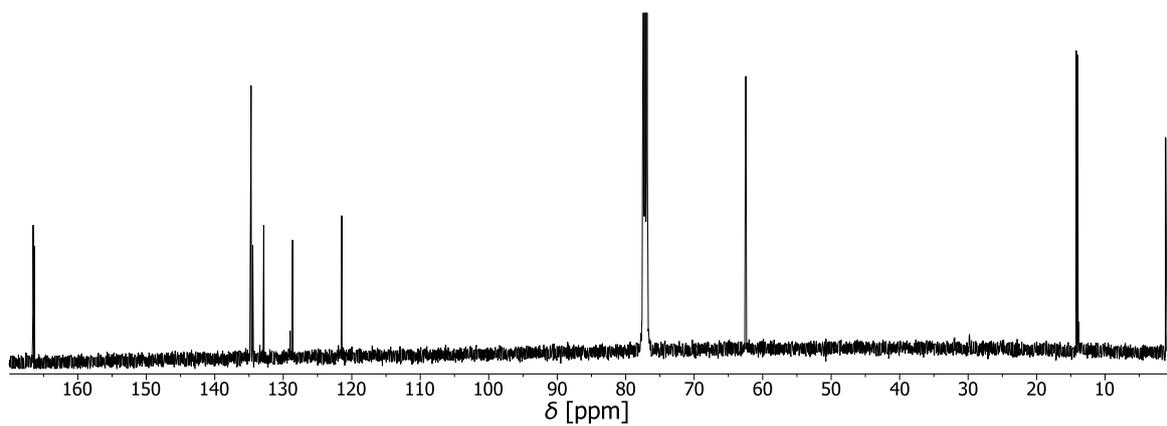


Abbildung 127: ^{13}C -NMR-Spektrum von **16** (126 MHz, CDCl_3 , 298 K, 27.9 mmol/L).

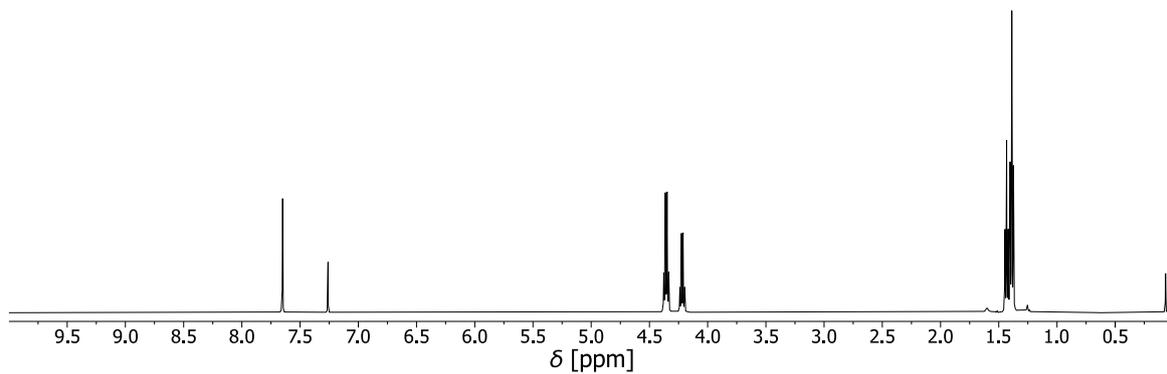


Abbildung 128: ^1H -NMR-Spektrum von **17** (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, 31.7 mmol/L).

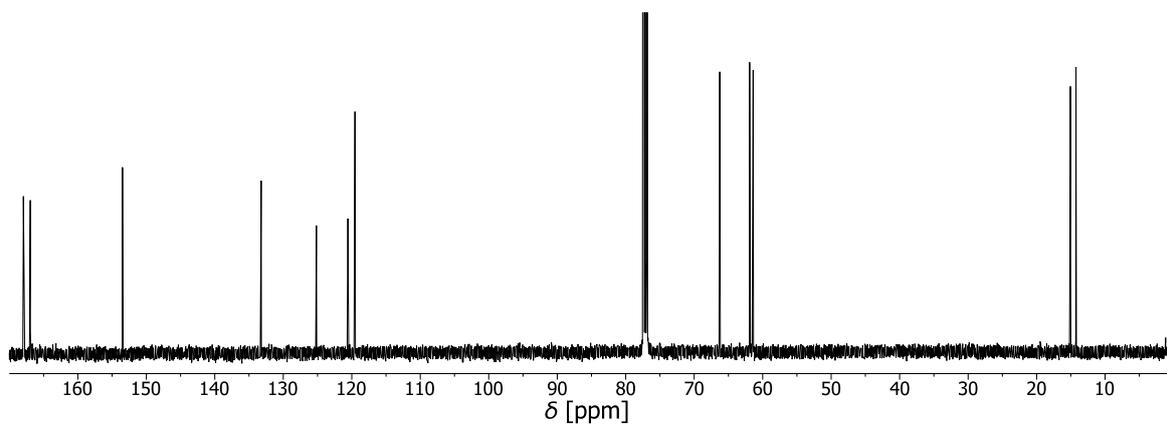


Abbildung 129: ^{13}C -NMR-Spektrum von **17** (126 MHz, CDCl_3 , 298 K, 31.7 mmol/L).

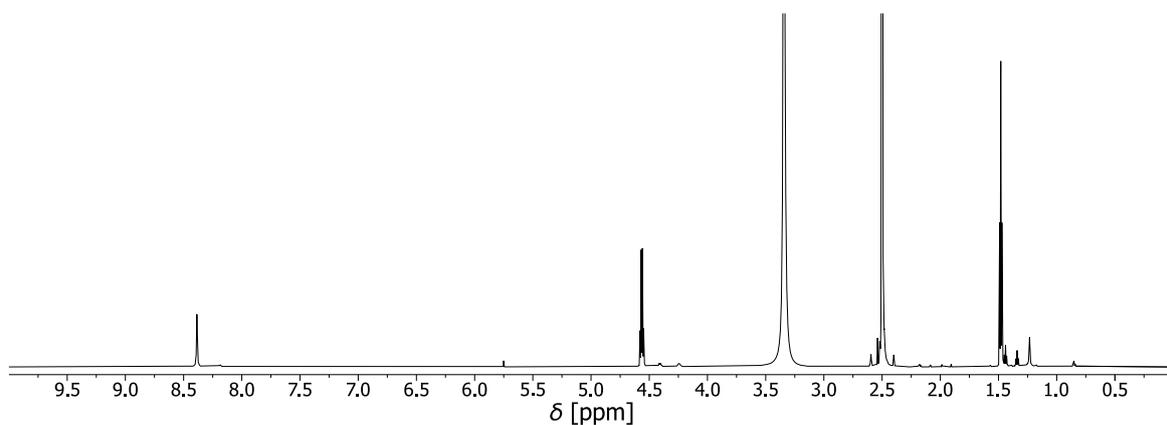


Abbildung 130: ^1H -NMR-Spektrum von **18** (700 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 298 K, 16.8 mmol/L).

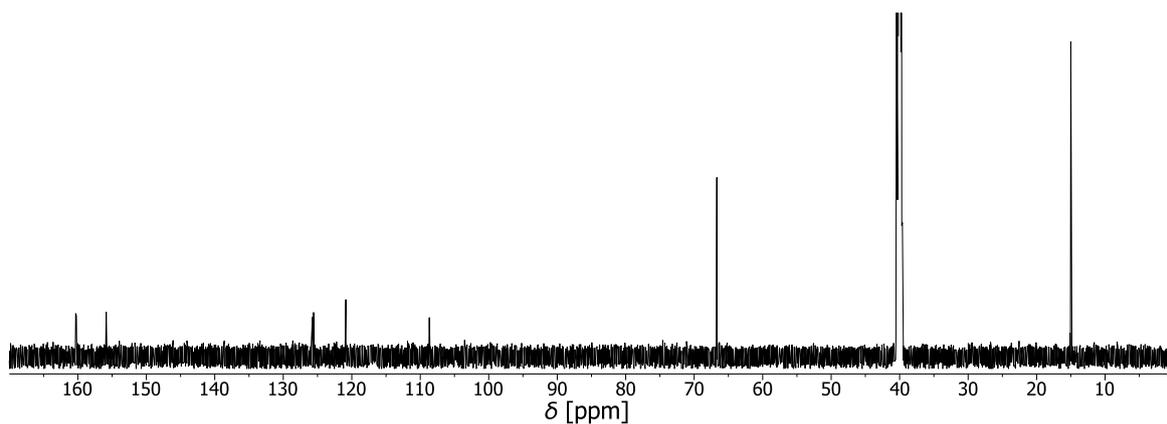


Abbildung 131: ^{13}C -NMR-Spektrum von **18** (176 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 298 K, 16.8 mmol/L).

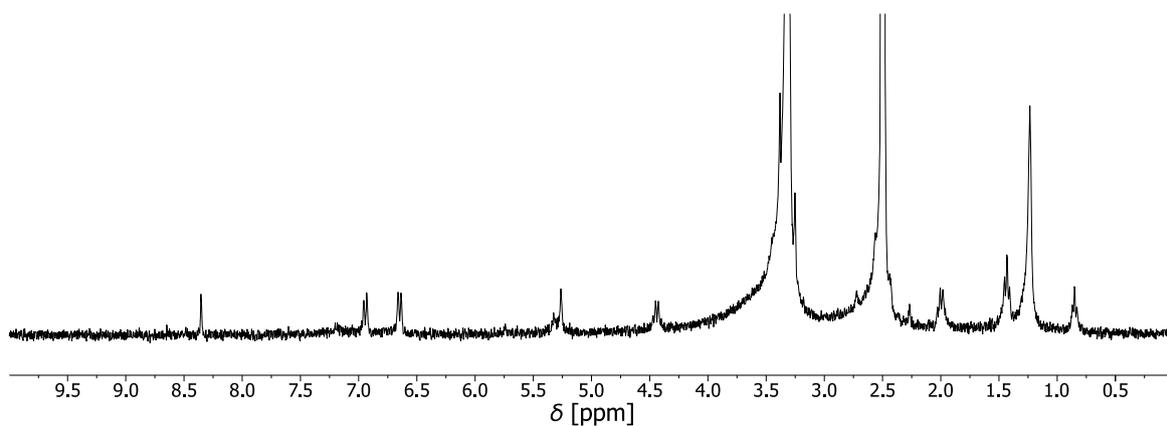


Abbildung 132: ^1H -NMR-Spektrum von **19** (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 298 K, 5.4 mmol/L).

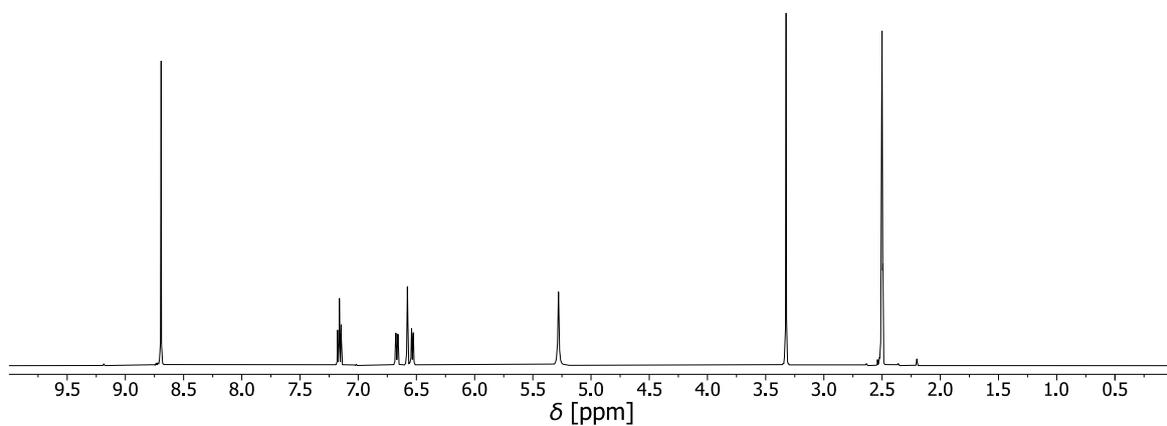


Abbildung 133: ^1H -NMR-Spektrum von **20** (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 298 K, 30.1 mmol/L).

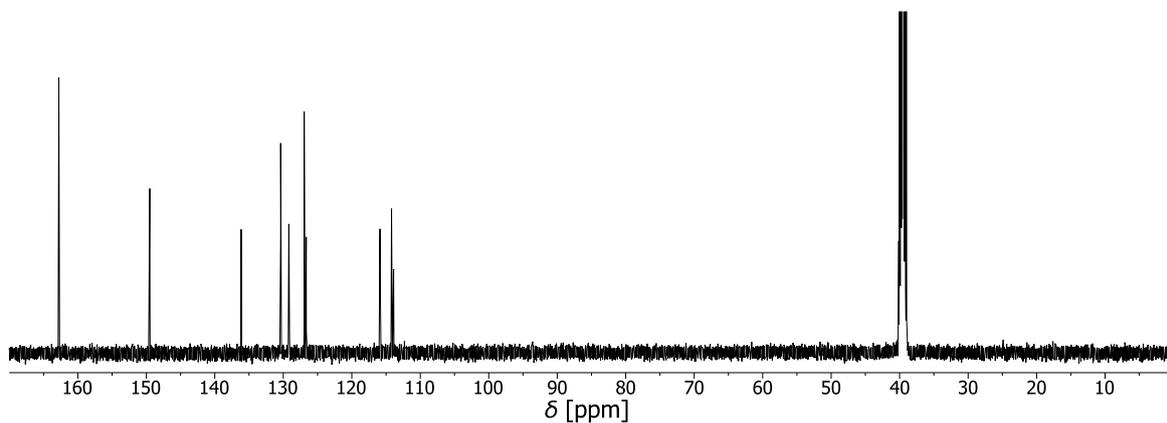


Abbildung 134: ^{13}C -NMR-Spektrum von **20** (126 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 298 K, 30.1 mmol/L).

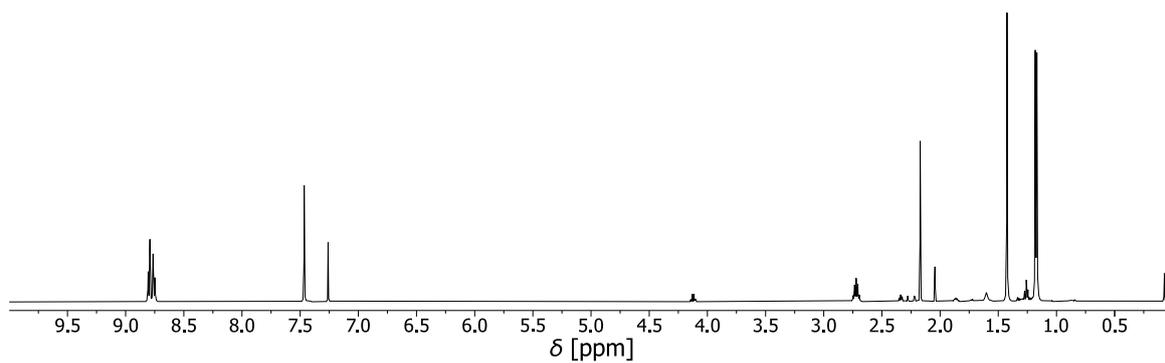


Abbildung 135: ^1H -NMR-Spektrum von **22** (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, 23.0 mmol/L).

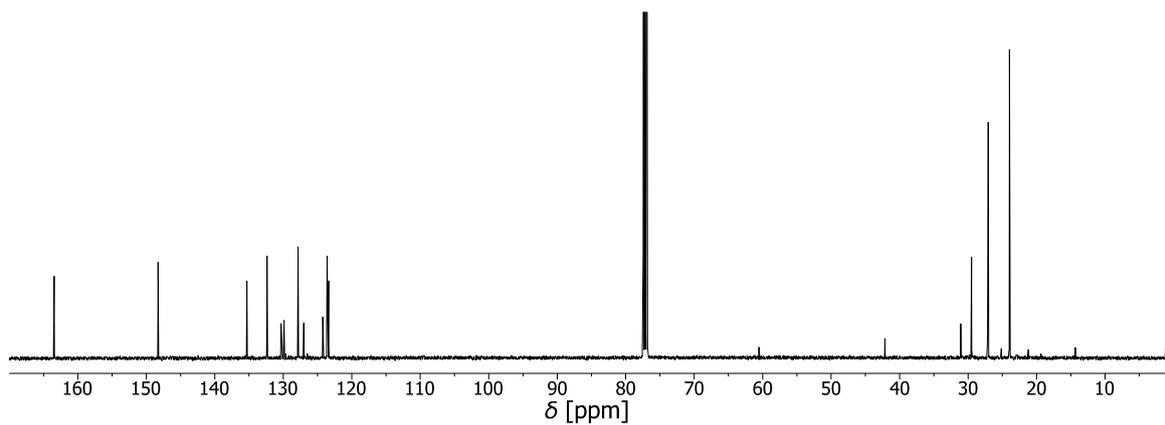


Abbildung 136: ^{13}C -NMR-Spektrum von **22** (126 MHz, CDCl_3 , 298 K, 23.0 mmol/L).

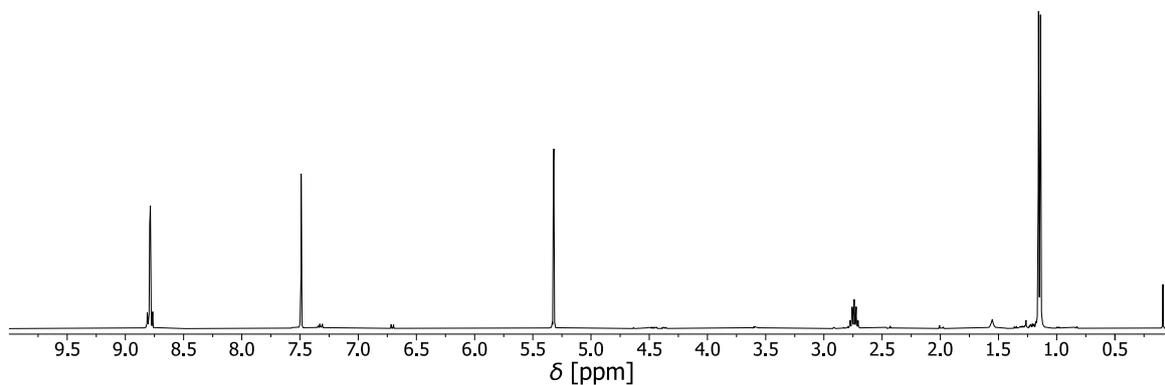


Abbildung 137: ^1H -NMR-Spektrum von **23** (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 8.1 mmol/L).

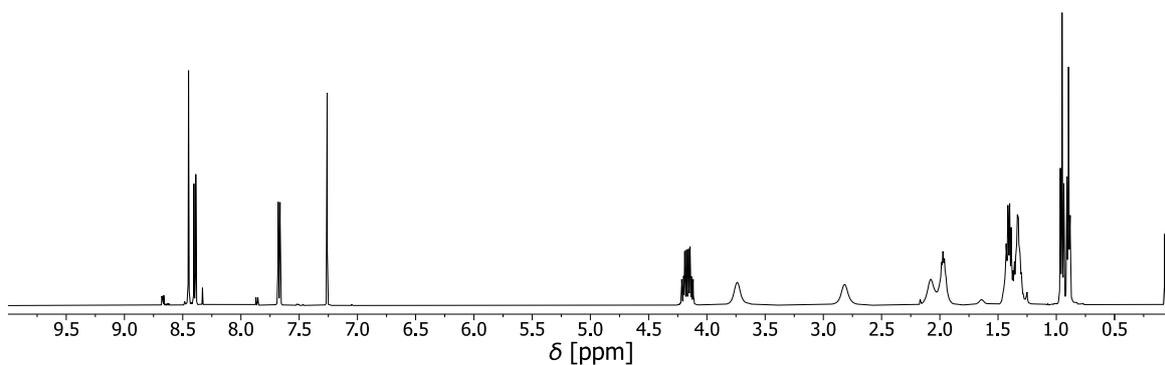


Abbildung 138: ^1H -NMR-Spektrum von **24** (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, 21.2 mmol/L).

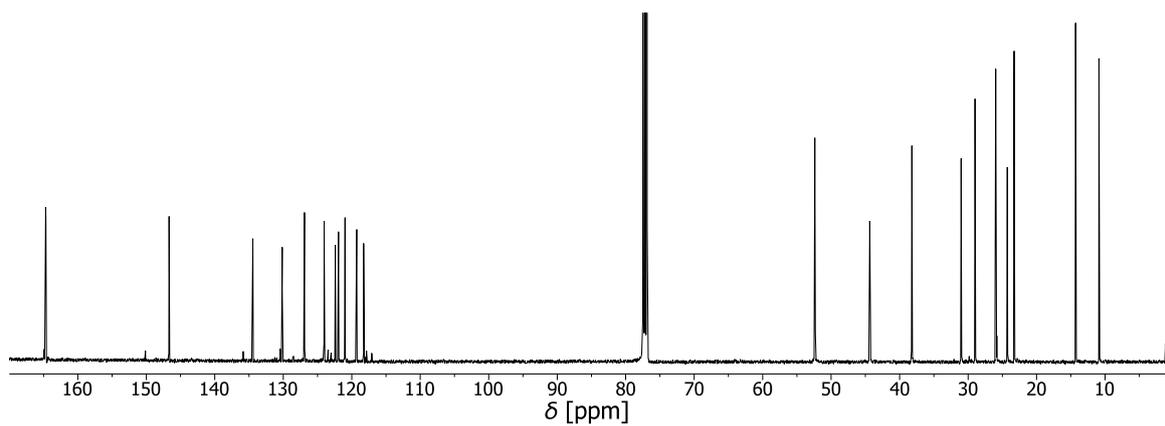


Abbildung 139: ^{13}C -NMR-Spektrum von **24** (126 MHz, CDCl_3 , 298 K, 21.2 mmol/L).

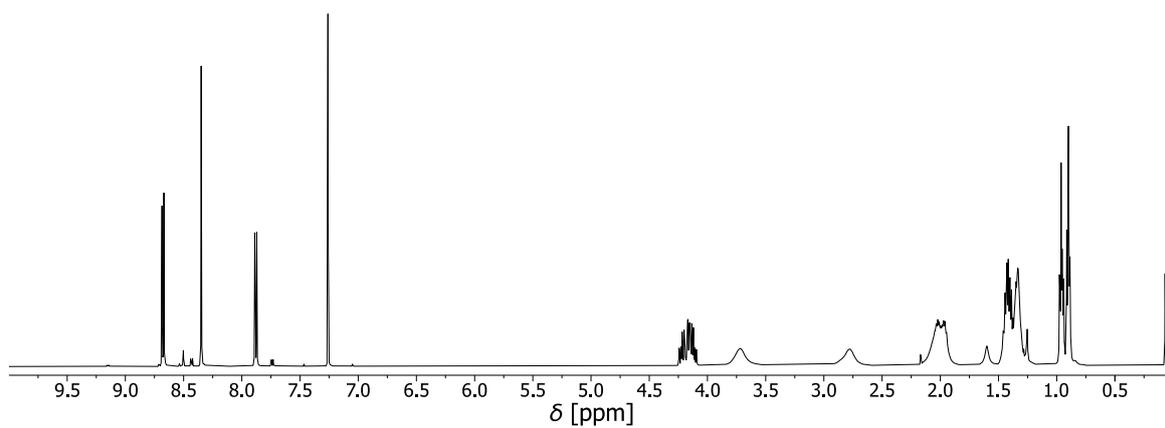


Abbildung 140: ^1H -NMR-Spektrum von **25** (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, 21.2 mmol/L).

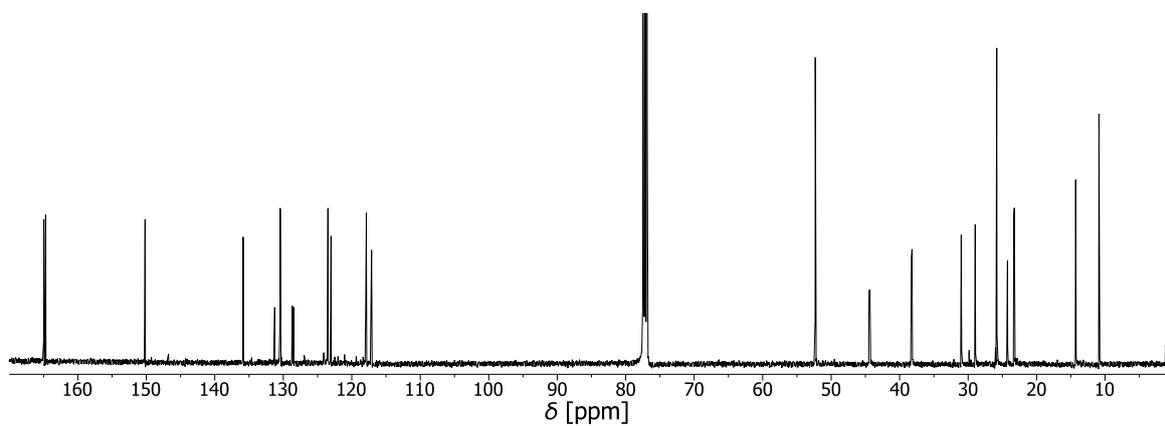


Abbildung 141: ^{13}C -NMR-Spektrum von **25** (126 MHz, CDCl_3 , 298 K, 21.2 mmol/L).

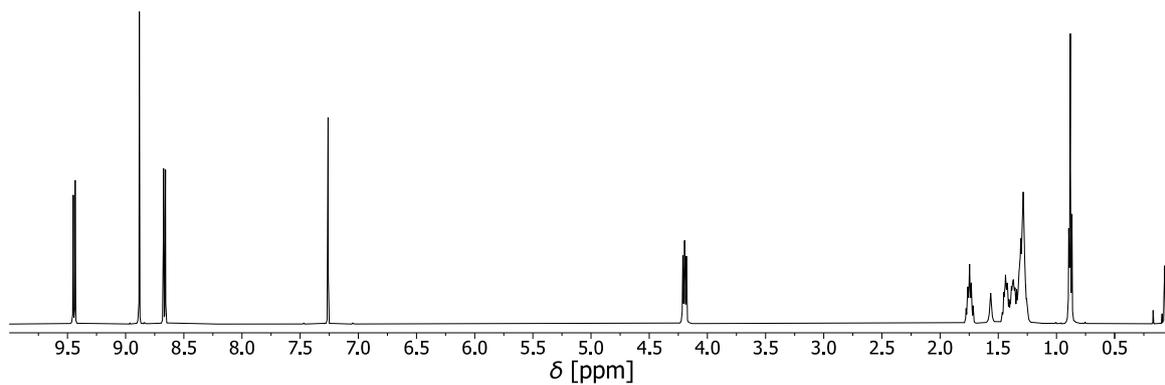


Abbildung 142: ^1H -NMR-Spektrum von **26** (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, 20.7 mmol/L).

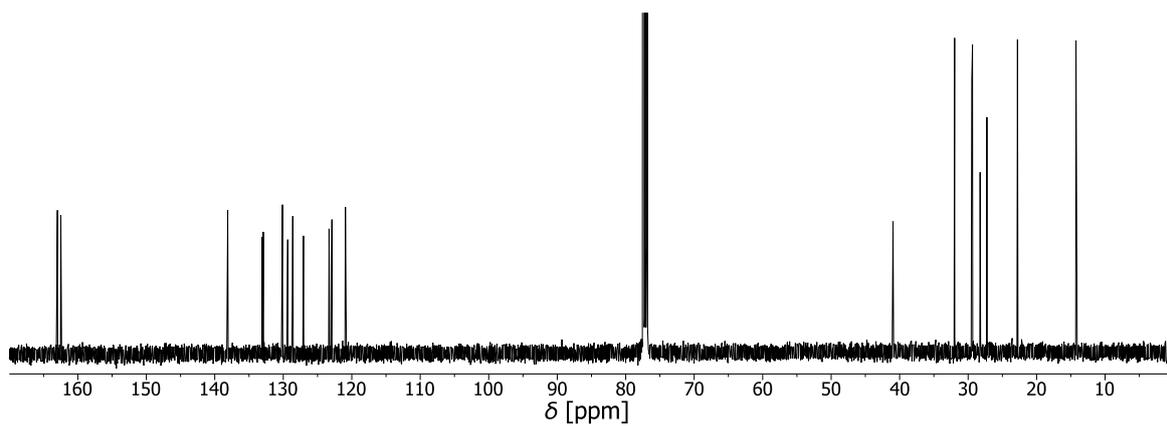


Abbildung 143: ^{13}C -NMR-Spektrum von **26** (126 MHz, CDCl_3 , 298 K, 20.7 mmol/L).

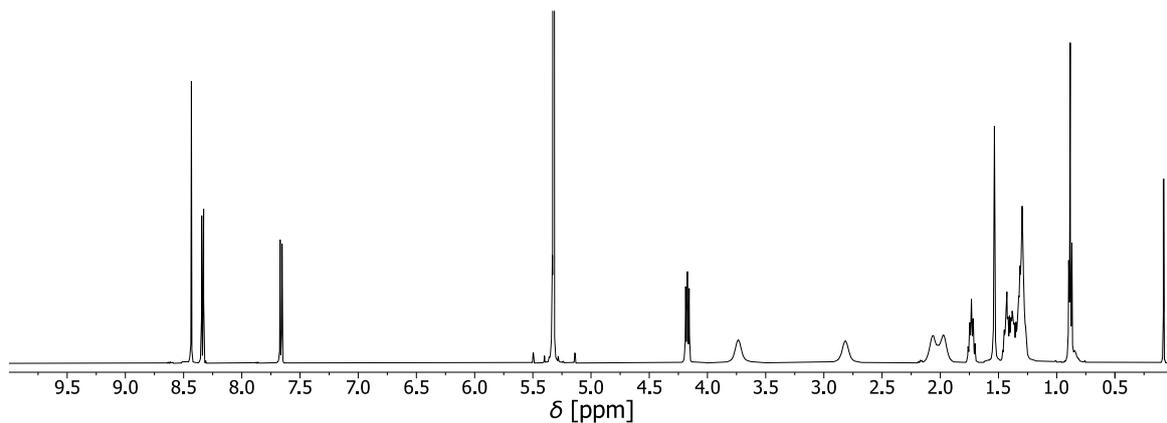


Abbildung 144: ^1H -NMR-Spektrum von **27** (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 21.2 mmol/L).

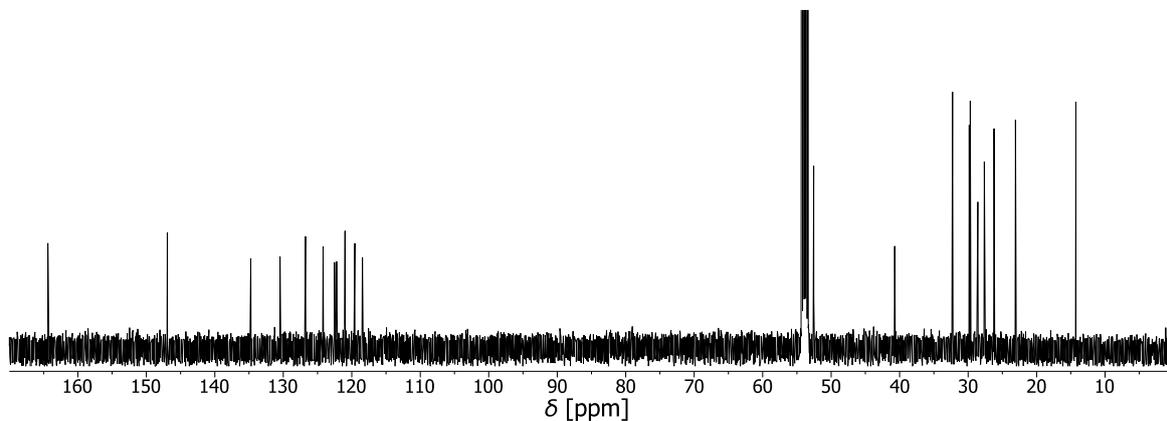


Abbildung 145: ^{13}C -NMR-Spektrum von **27** (126 MHz, CDCl_3 , 298 K, 21.2 mmol/L).

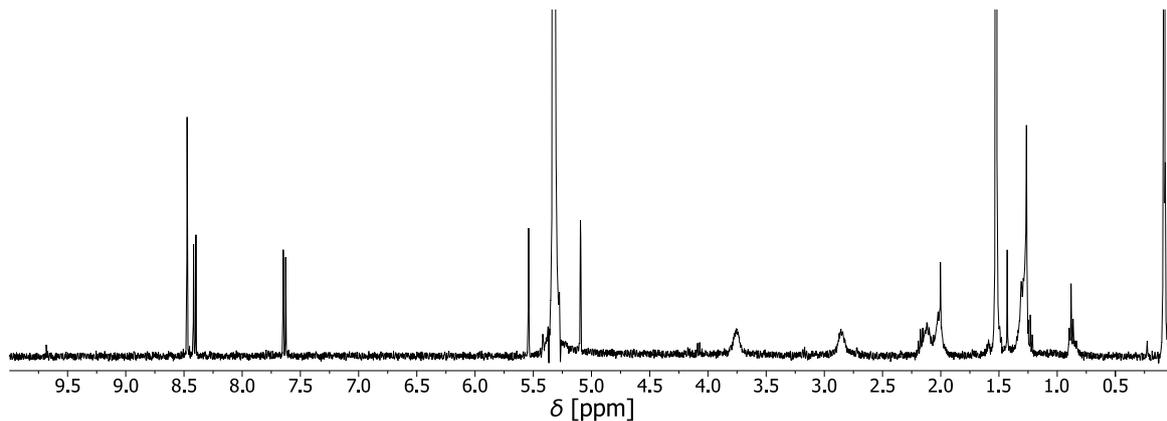


Abbildung 146: ^1H -NMR-Spektrum von **28** (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 5.5 mmol/L).

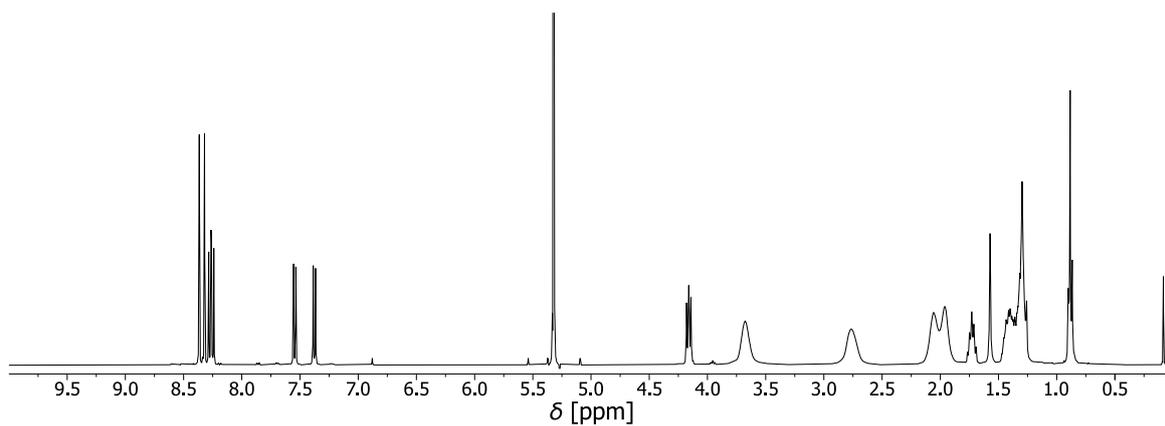


Abbildung 147: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **29** (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 7.5 mmol/L).

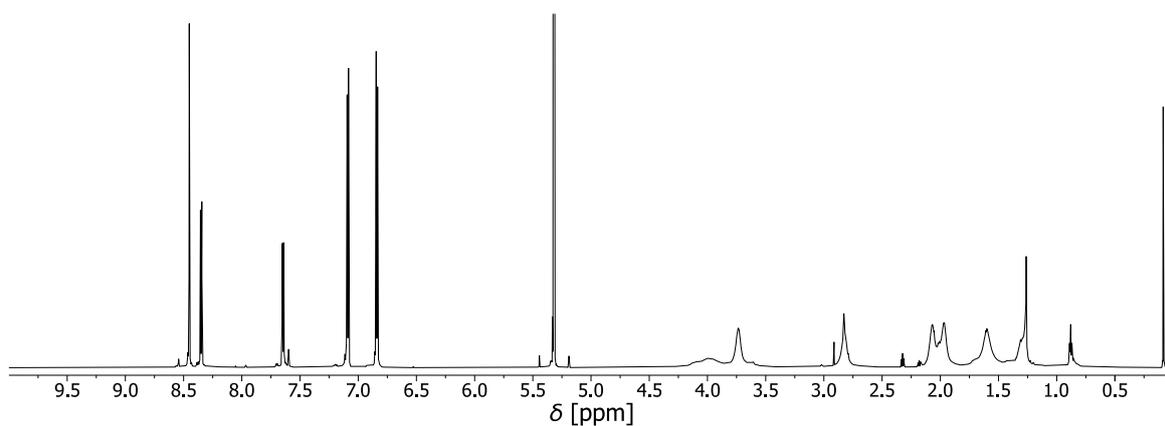


Abbildung 148: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **30** (700 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 14.1 mmol/L).

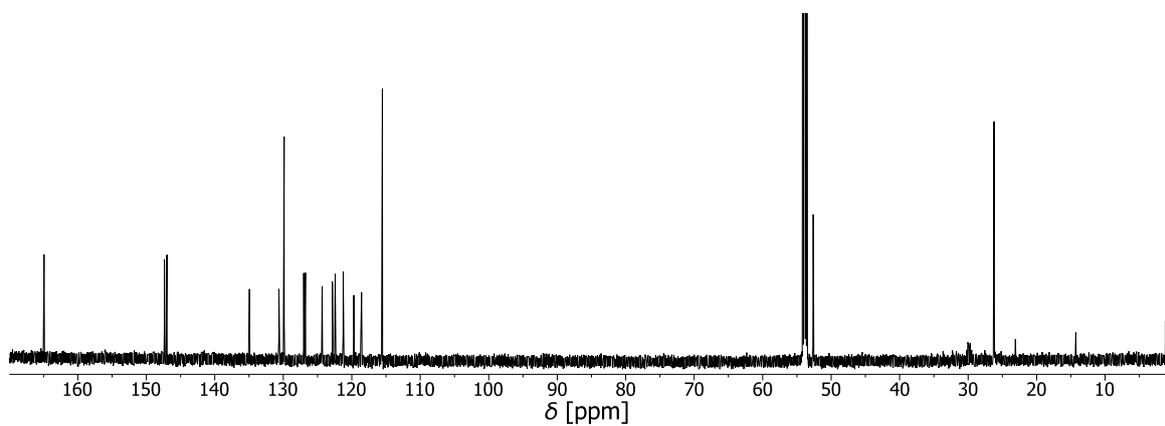


Abbildung 149: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **30** (176 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 14.1 mmol/L).

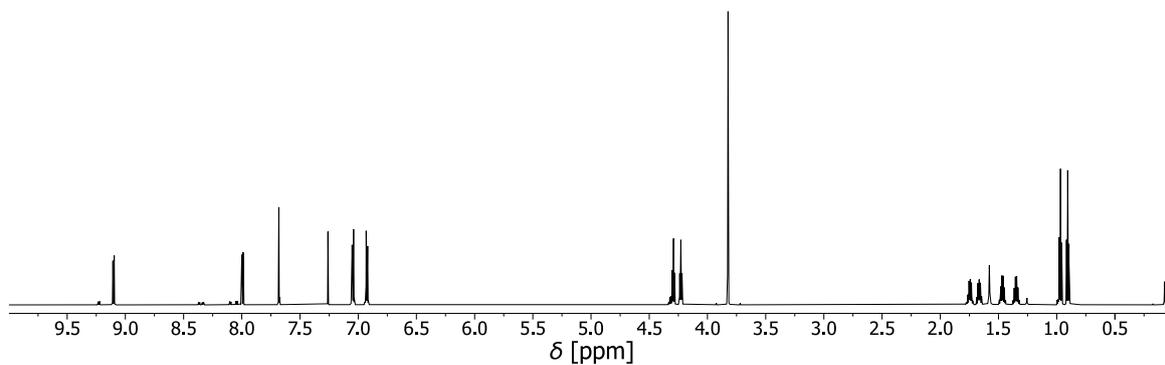


Abbildung 150: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **31** (700 MHz, CDCl_3 , 298 K, 20.1 mmol/L).

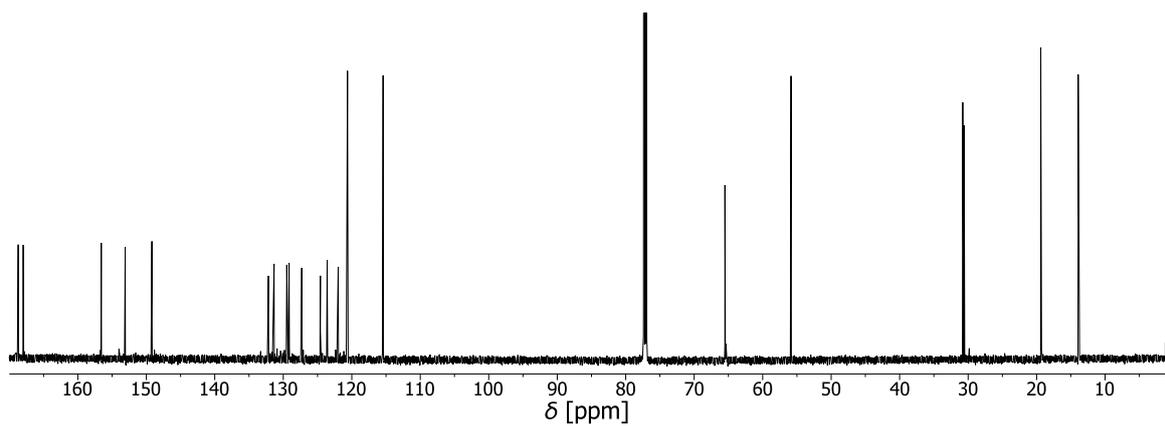


Abbildung 151: ^{13}C -NMR-Spektrum von **31** (176 MHz, CDCl_3 , 298 K, 20.1 mmol/L).

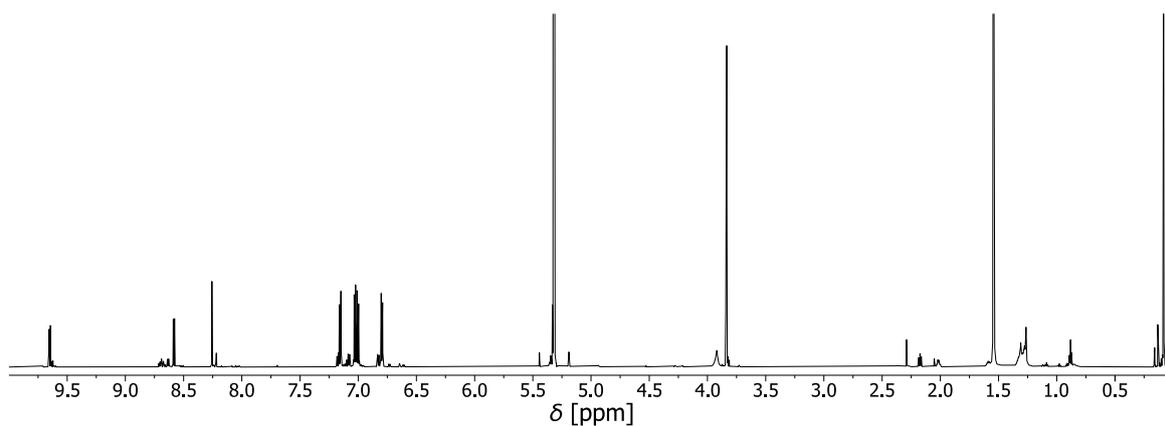


Abbildung 152: ^1H -NMR-Spektrum von **33** (700 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 9.8 mmol/L).

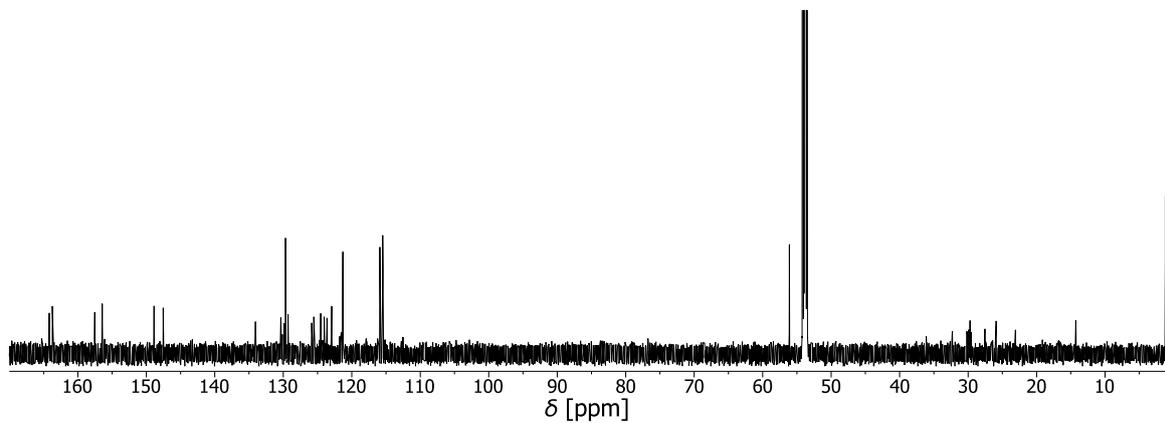


Abbildung 153: ^{13}C -NMR-Spektrum von **33** (176 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 9.8 mmol/L).

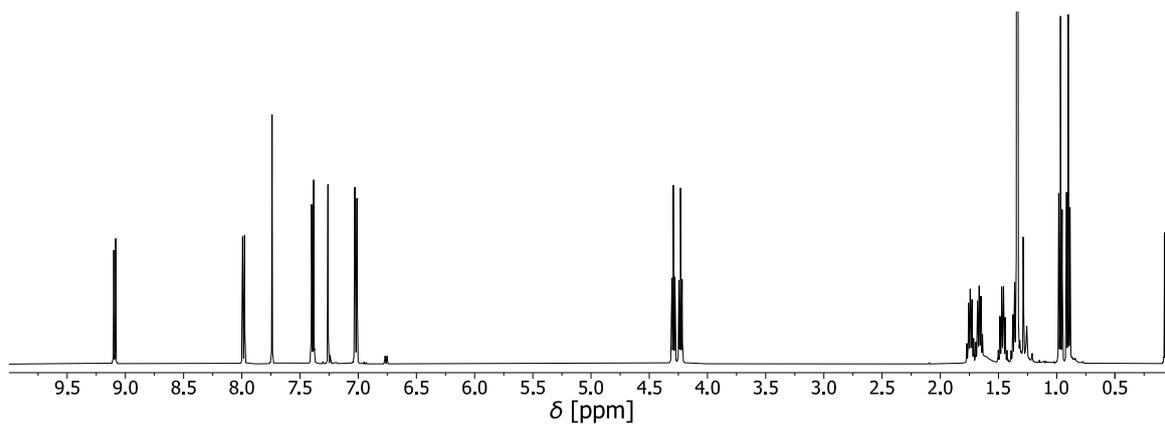


Abbildung 154: ^1H -NMR-Spektrum von **34** (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, 21.1 mmol/L).

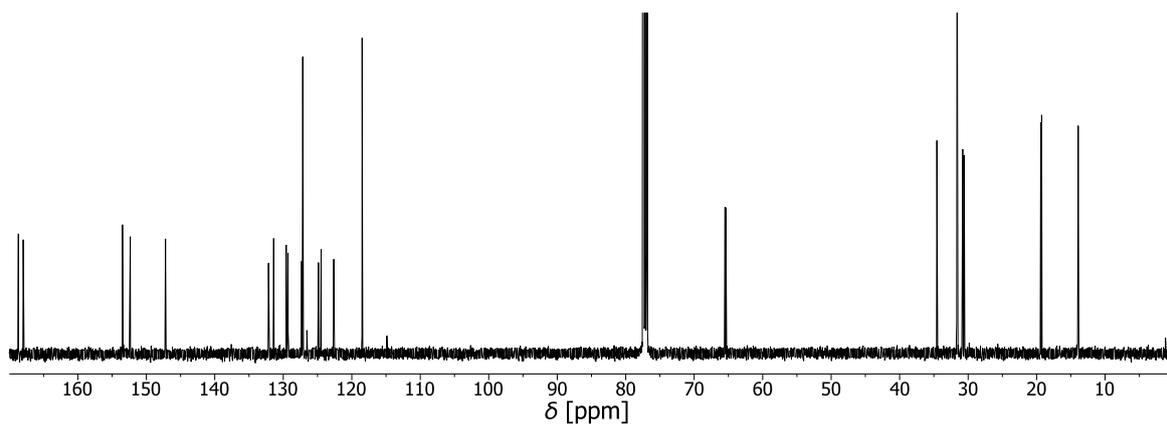


Abbildung 155: ^{13}C -NMR-Spektrum von **34** (126 MHz, CDCl_3 , 298 K, 21.1 mmol/L).

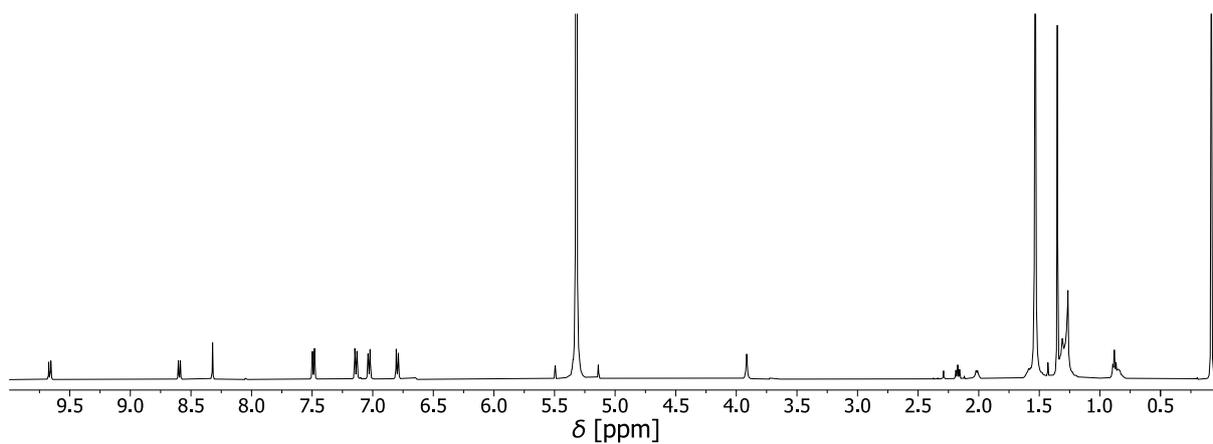


Abbildung 156: ^1H -NMR-Spektrum von **36** (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 8.9 mmol/L).

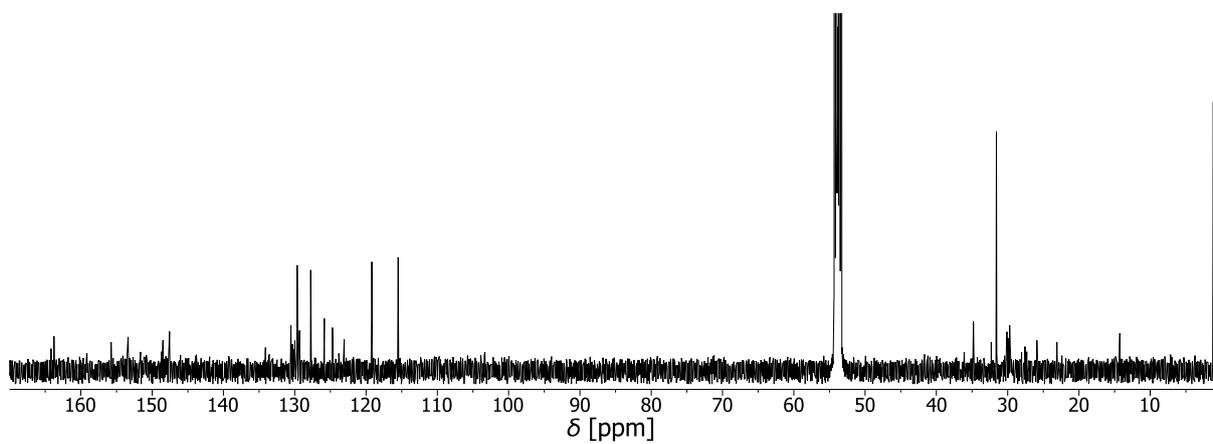


Abbildung 157: ^{13}C -NMR-Spektrum von **36** (126 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 8.9 mmol/L).

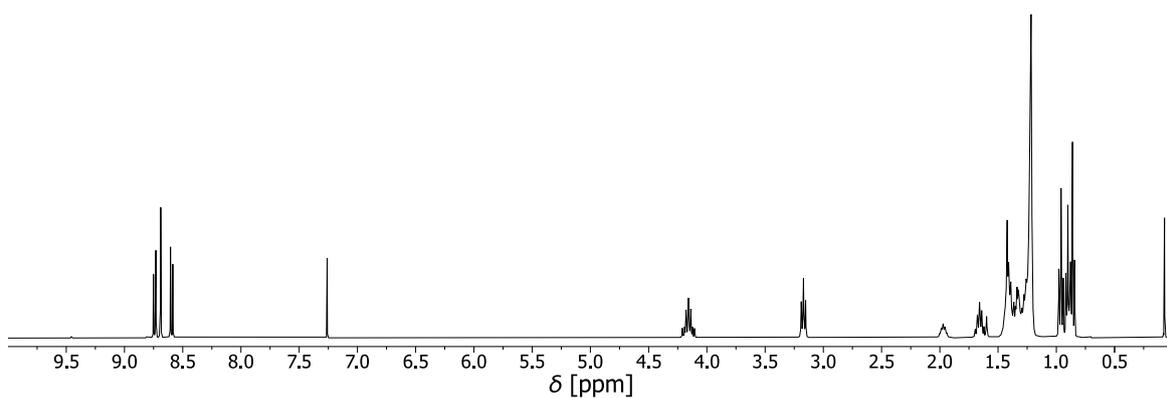


Abbildung 158: ^1H -NMR-Spektrum von **37** (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, 21.7 mmol/L).

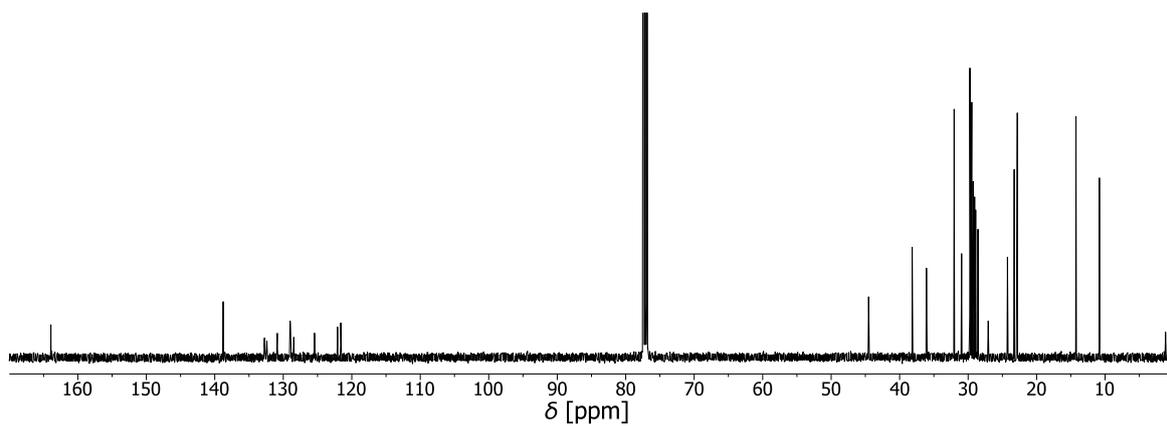


Abbildung 159: ^{13}C -NMR-Spektrum von **37** (126 MHz, CDCl_3 , 298 K, 21.7 mmol/L).

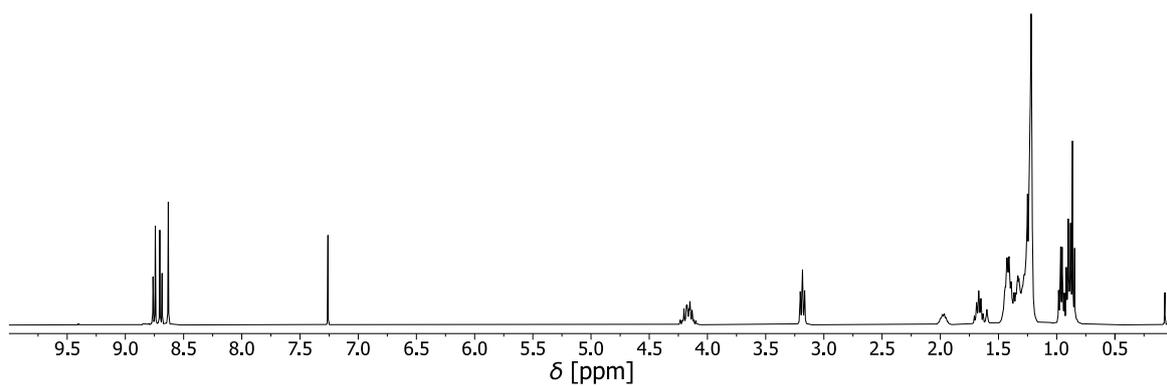


Abbildung 160: ^1H -NMR-Spektrum von **39** (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, 21.7 mmol/L).

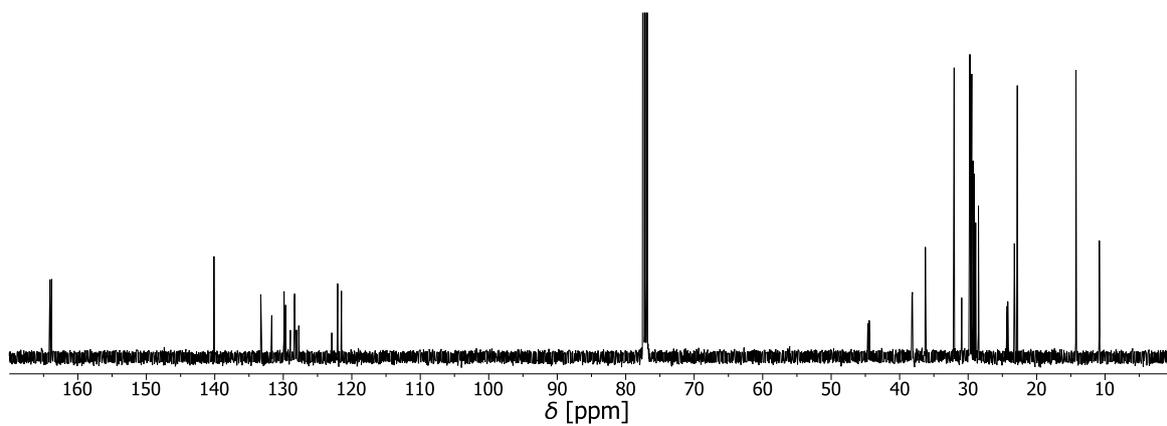


Abbildung 161: ^{13}C -NMR-Spektrum von **39** (126 MHz, CDCl_3 , 298 K, 21.7 mmol/L).

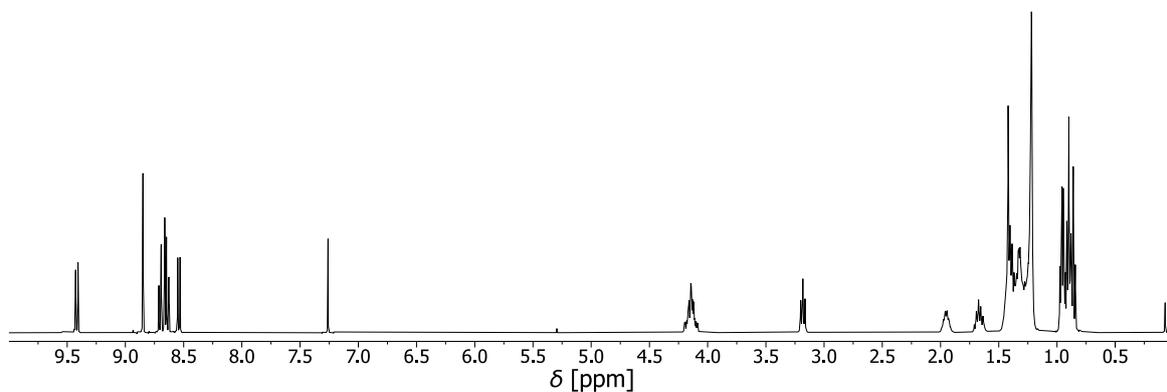


Abbildung 162: ^1H -NMR-Spektrum von **40** (400 MHz, CDCl_3 , 298 K, 17.9 mmol/L).

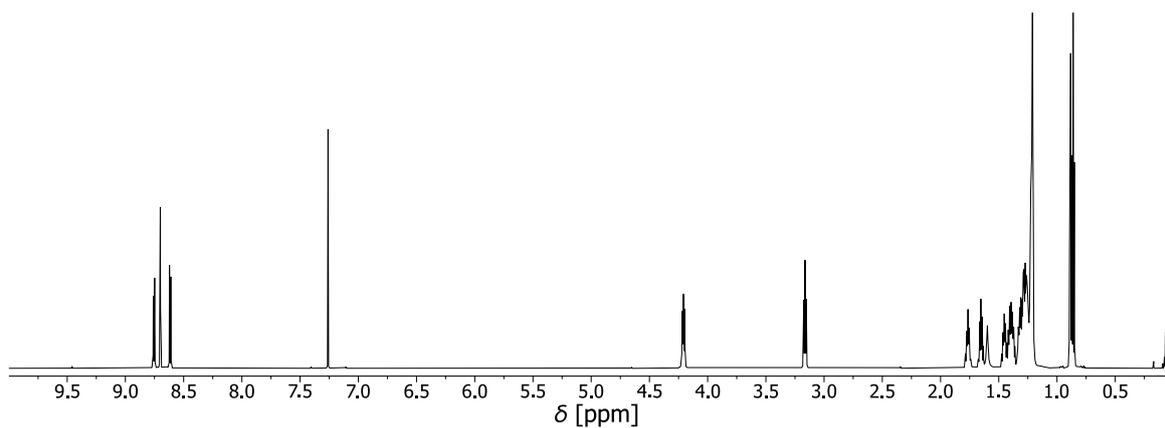


Abbildung 163: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **38** (700 MHz, CDCl_3 , 298 K, 17.7 mmol/L).

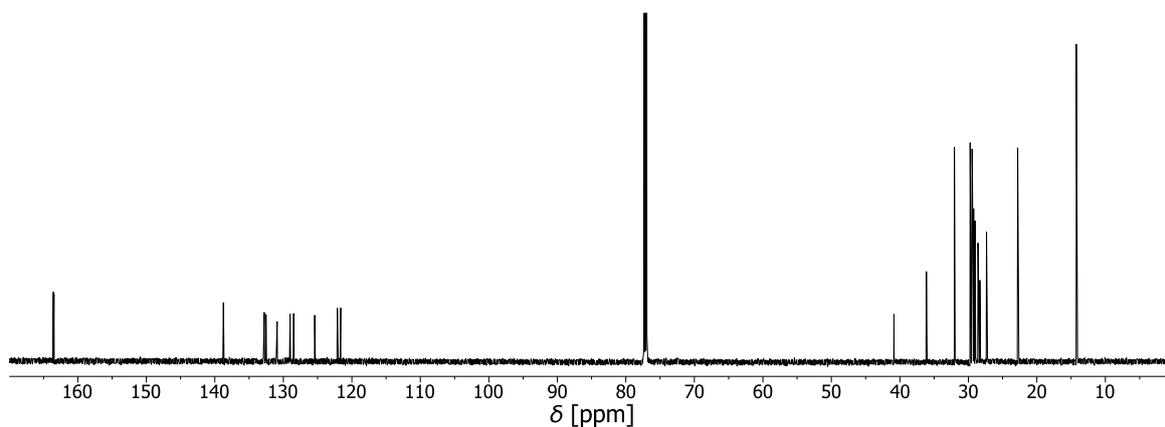


Abbildung 164: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **38** (176 MHz, CDCl_3 , 298 K, 17.7 mmol/L).

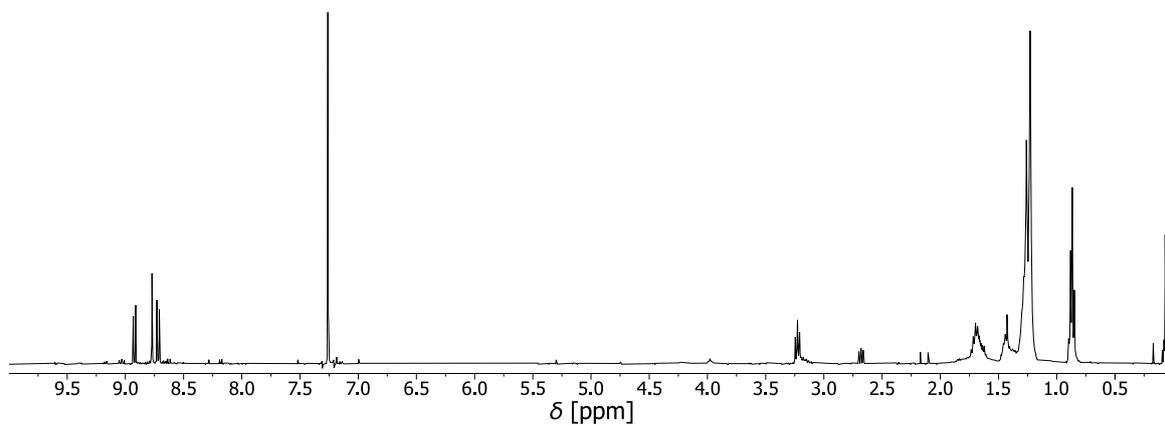


Abbildung 165: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **41** (400 MHz, CDCl_3 , 298 K, 12.6 mmol/L).

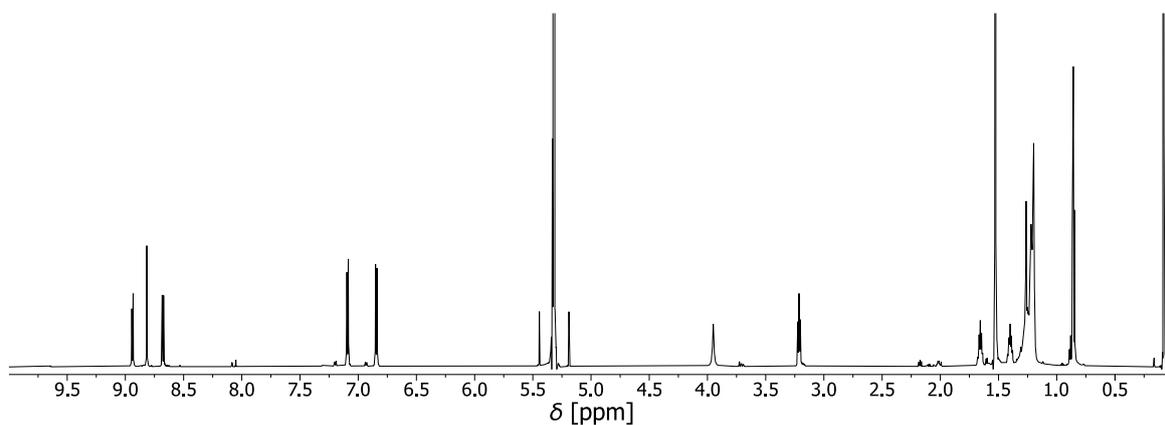


Abbildung 166: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **42** (700 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 8.2 mmol/L).

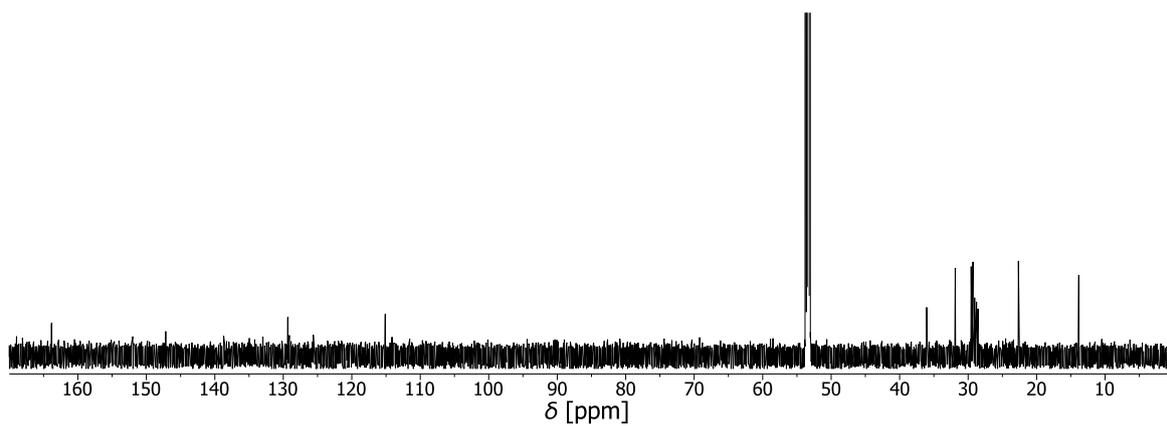


Abbildung 167: ^{13}C -NMR-Spektrum von **42** (176 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 8.2 mmol/L).

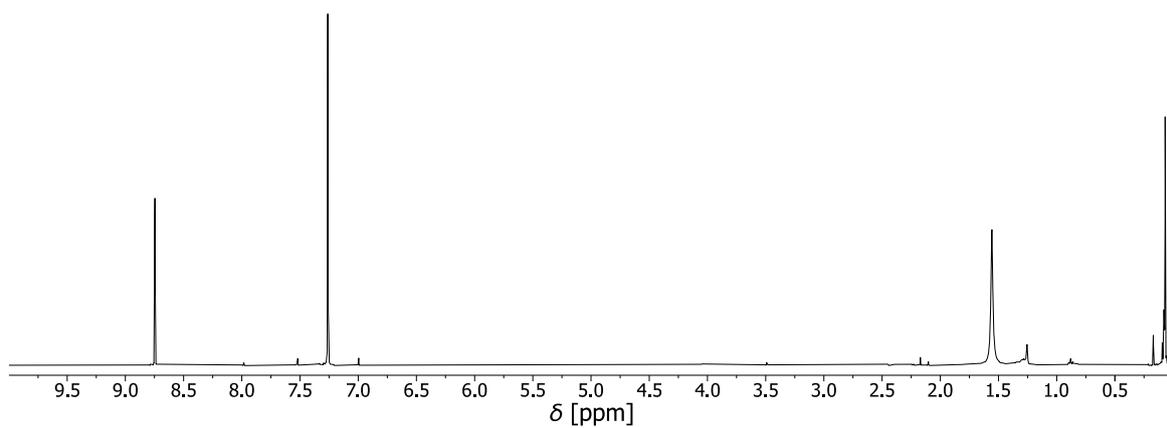


Abbildung 168: ^1H -NMR-Spektrum von **43** (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, 11.3 mmol/L).

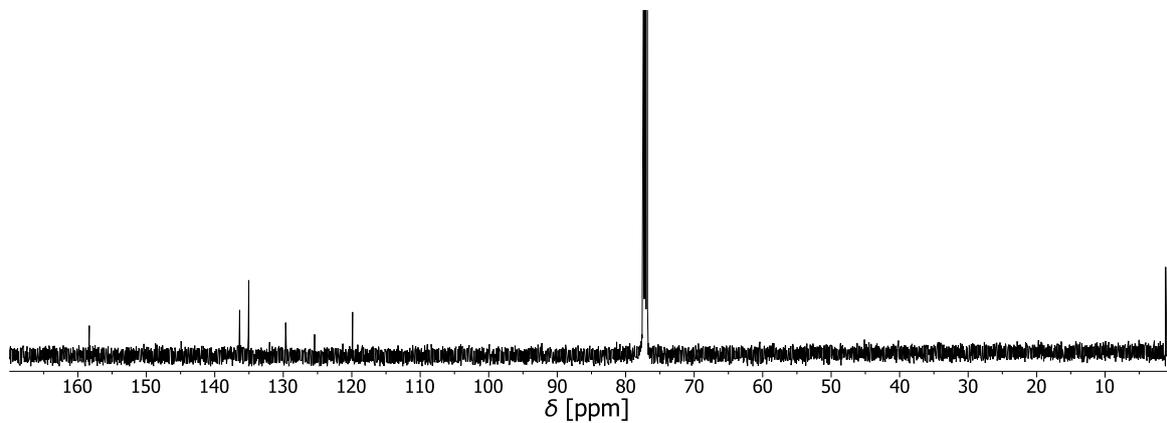


Abbildung 169: ^{13}C -NMR-Spektrum von **43** (126 MHz, CDCl_3 , 298 K, 11.3 mmol/L).

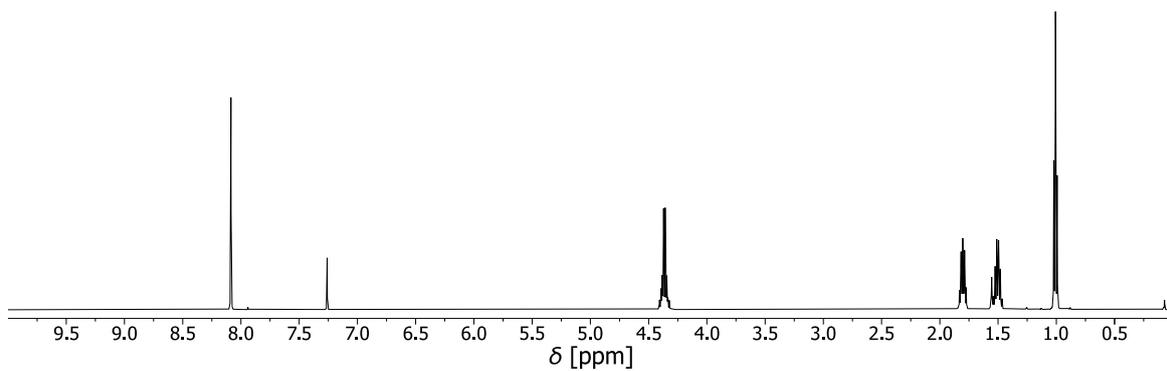


Abbildung 170: ^1H -NMR-Spektrum von **44** (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, 20.2 mmol/L).

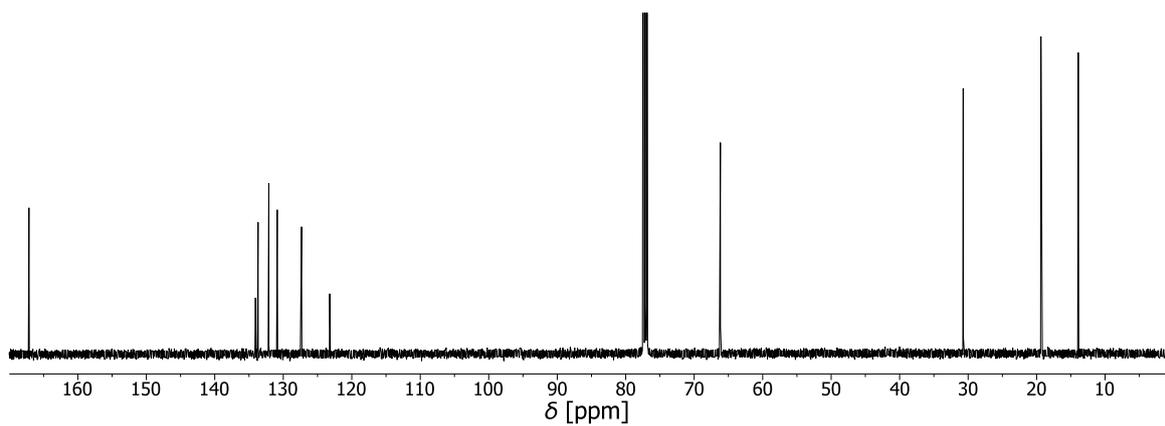


Abbildung 171: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **44** (126 MHz, CDCl_3 , 298 K, 20.2 mmol/L).

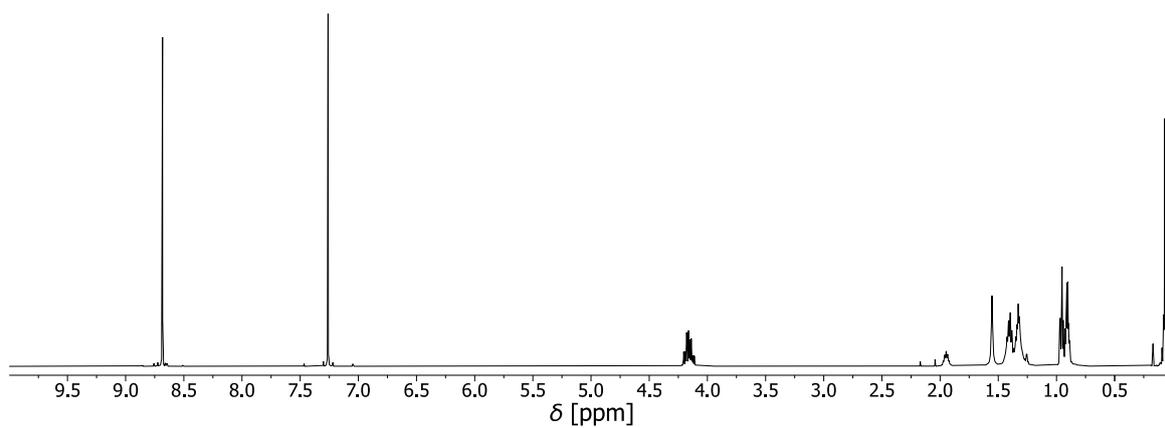


Abbildung 172: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **45** (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, 21.2 mmol/L).

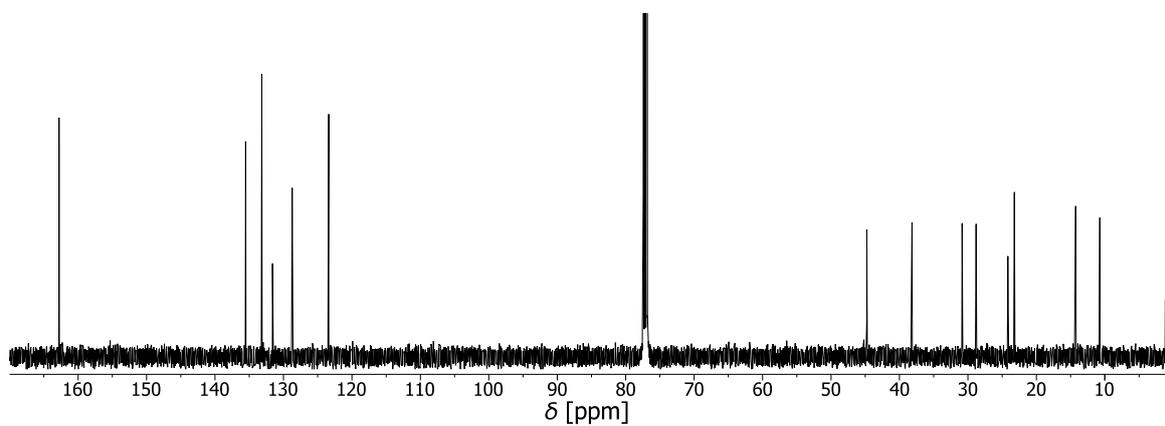


Abbildung 173: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **45** (126 MHz, CDCl_3 , 298 K, 21.2 mmol/L).

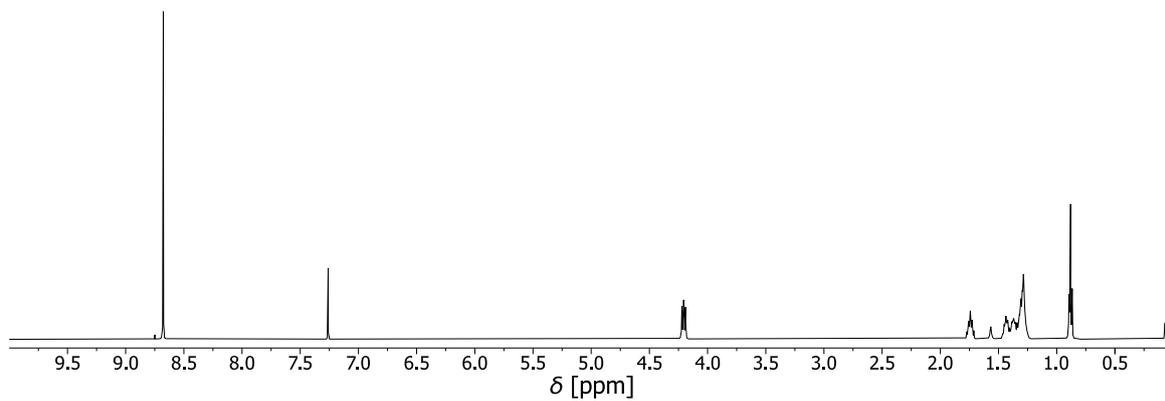


Abbildung 174: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **46** (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, 21.2 mmol/L).

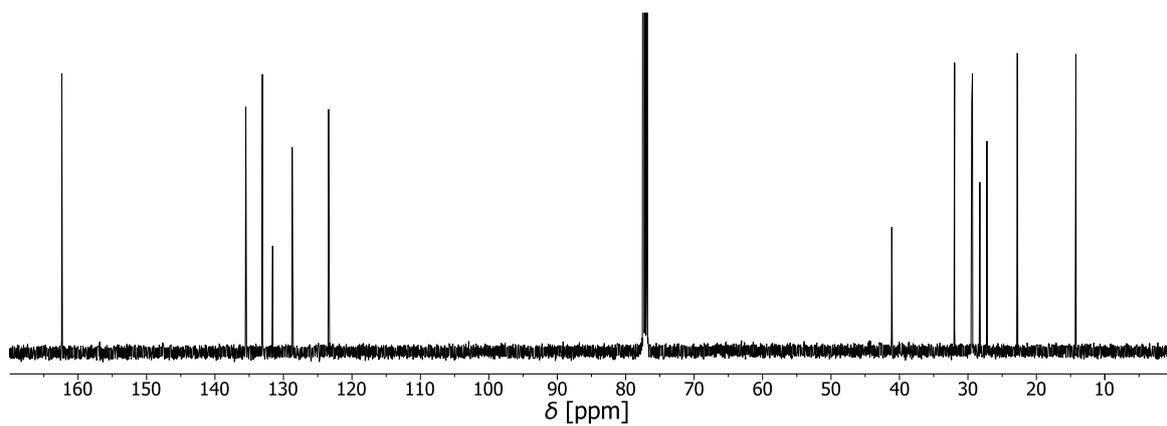


Abbildung 175: ^{13}C -NMR-Spektrum von **46** (126 MHz, CDCl_3 , 298 K, 21.2 mmol/L).

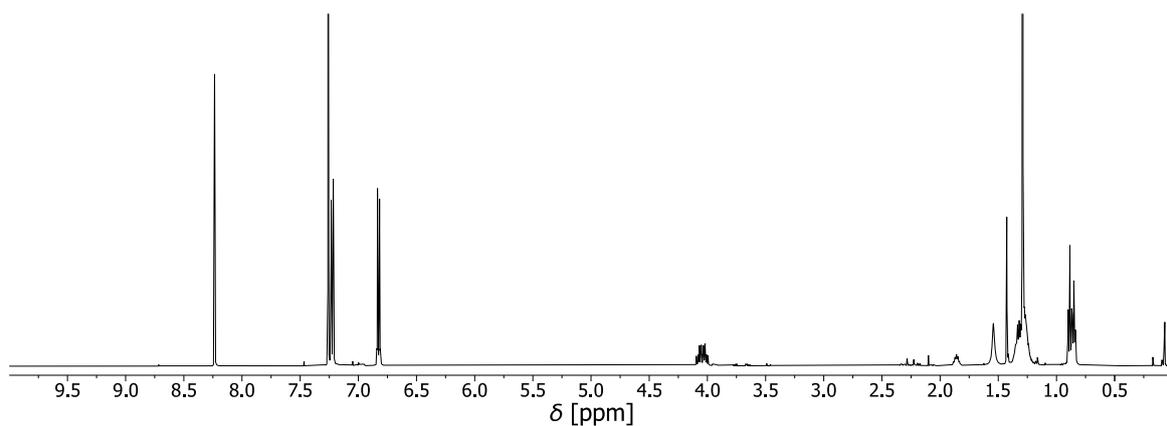


Abbildung 176: ^1H -NMR-Spektrum von **47** (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, 18.2 mmol/L).

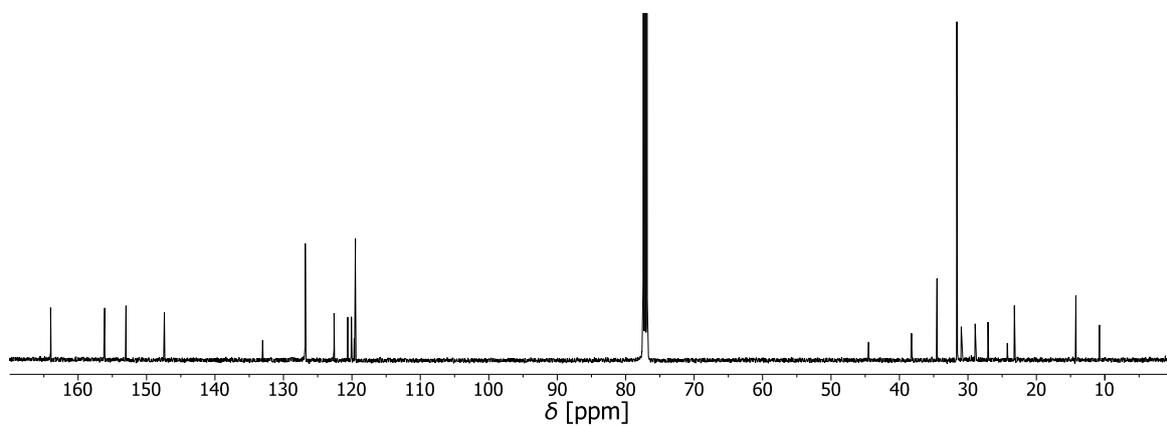


Abbildung 177: ^{13}C -NMR-Spektrum von **47** (126 MHz, CDCl_3 , 298 K, 18.2 mmol/L).

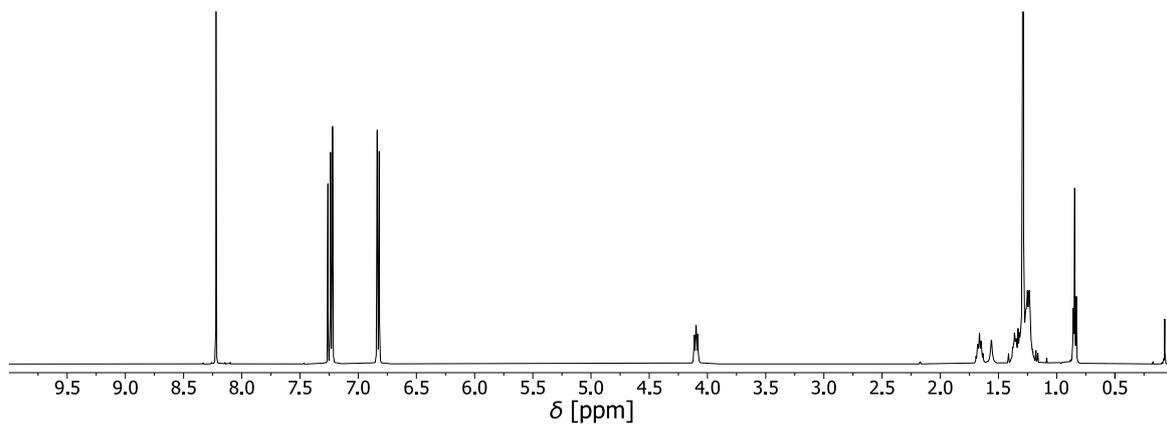


Abbildung 178: ^1H -NMR-Spektrum von **48** (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, 24.5 mmol/L).

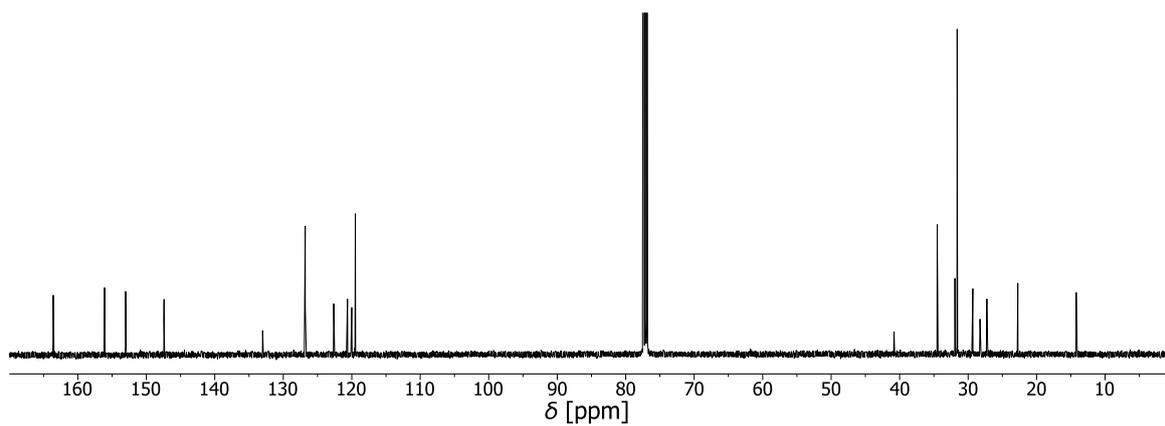


Abbildung 179: ^{13}C -NMR-Spektrum von **48** (126 MHz, CDCl_3 , 298 K, 24.5 mmol/L).

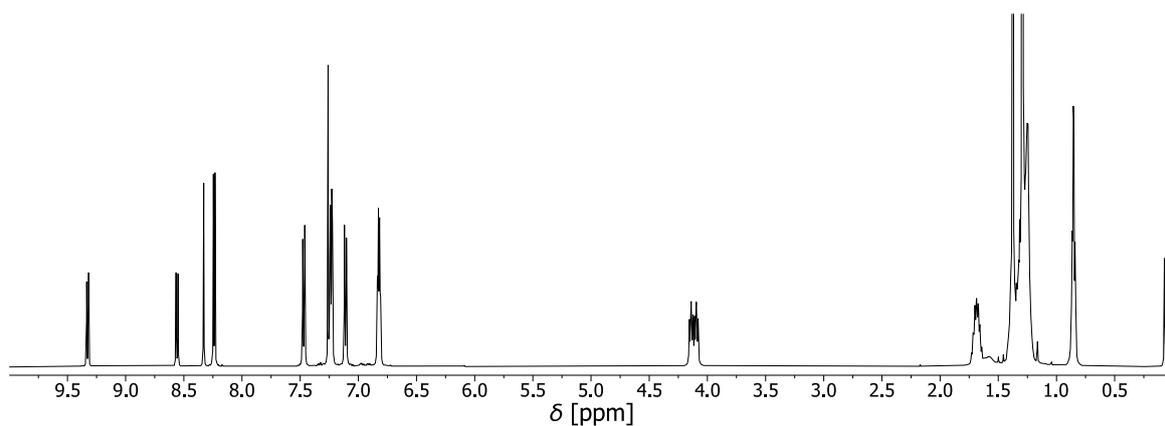


Abbildung 180: ^1H -NMR-Spektrum von **49** (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, 17.0 mmol/L).

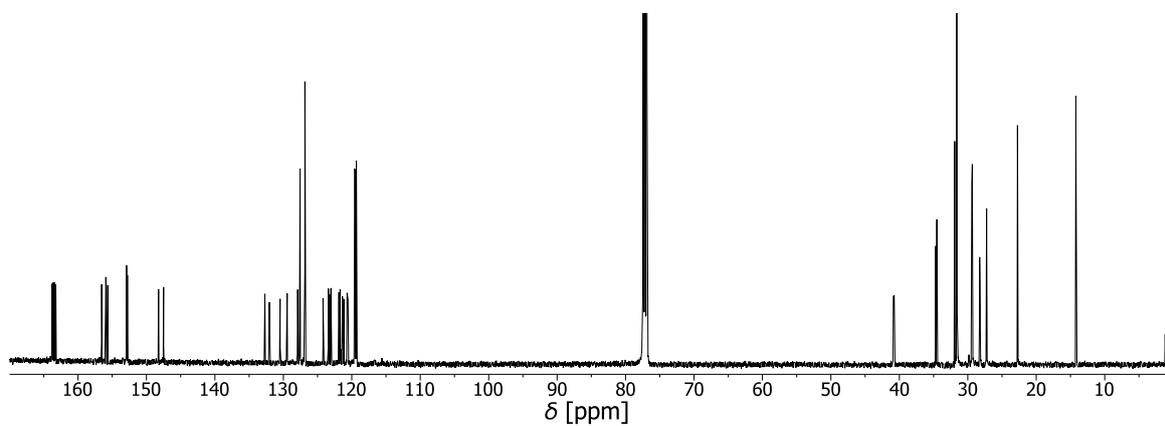


Abbildung 181: ^{13}C -NMR-Spektrum von **49** (126 MHz, CDCl_3 , 298 K, 17.0 mmol/L).

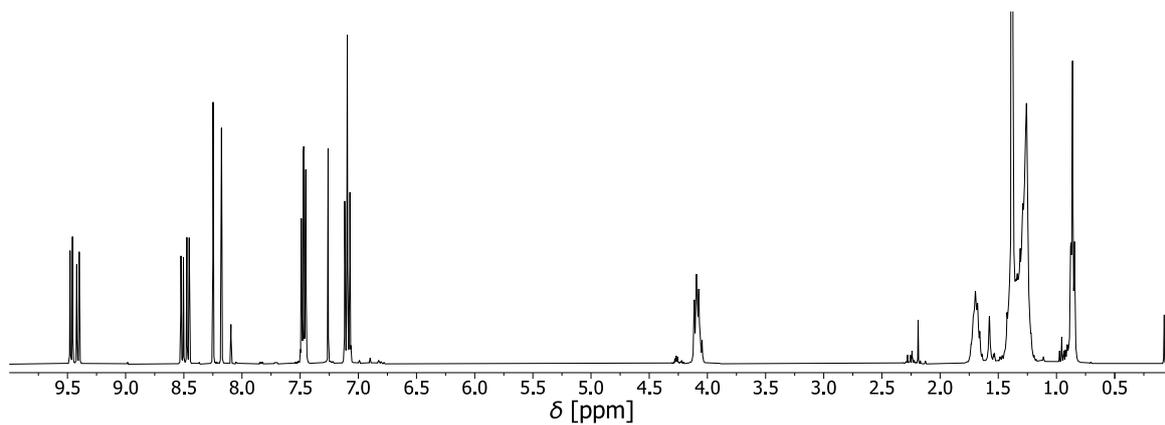


Abbildung 182: ^1H -NMR-Spektrum von **50** (400 MHz, CDCl_3 , 298 K, 26.8 mmol/L).

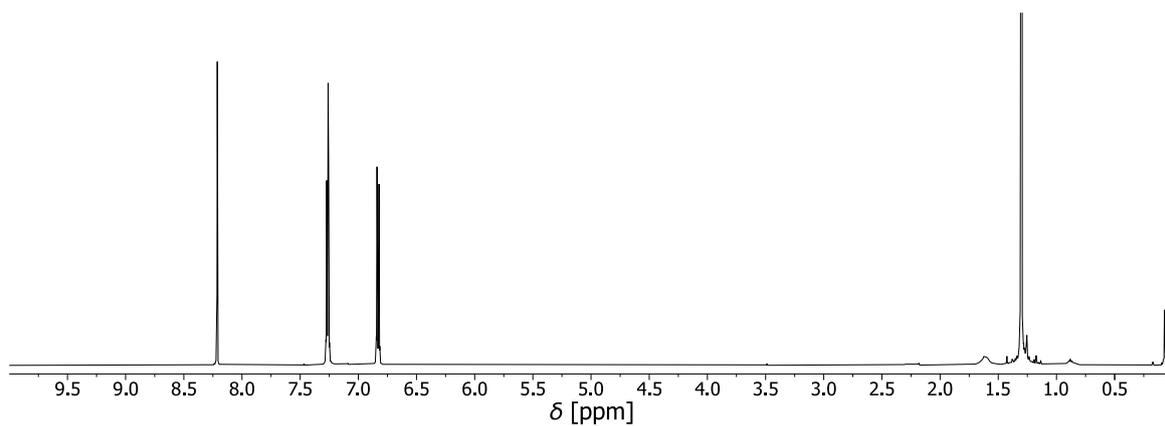


Abbildung 183: ^1H -NMR-Spektrum von **51** (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, 20.3 mmol/L).

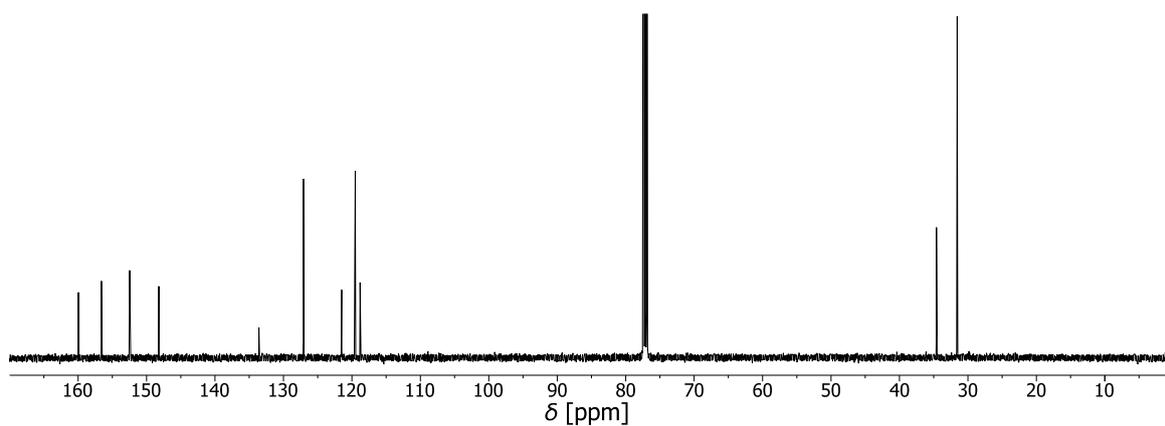


Abbildung 184: ^{13}C -NMR-Spektrum von **51** (126 MHz, CDCl_3 , 298 K, 20.3 mmol/L).

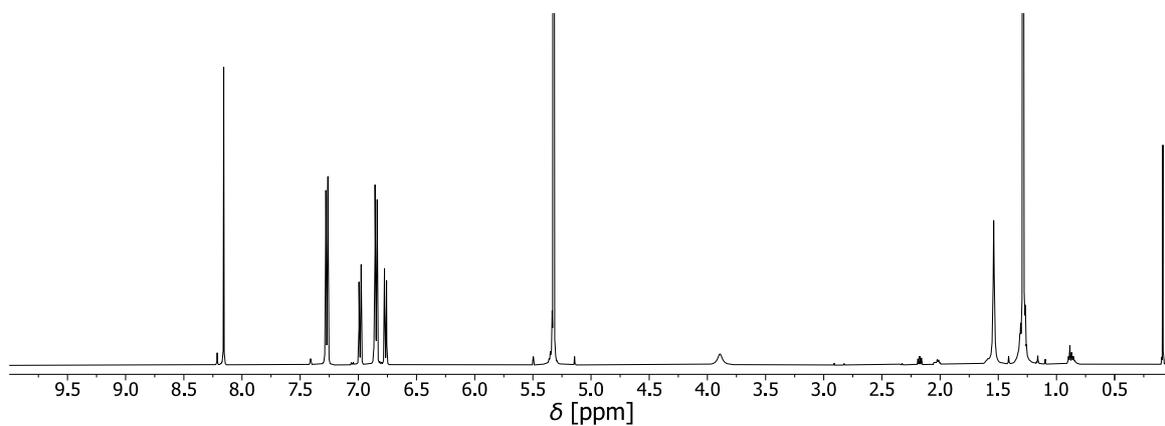


Abbildung 185: ^1H -NMR-Spektrum von **52** (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 10.3 mmol/L).

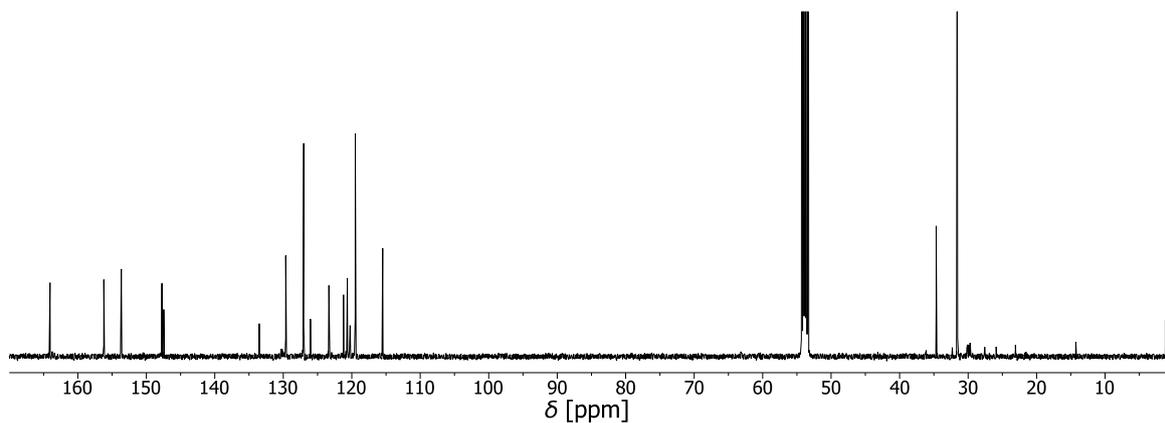


Abbildung 186: ^{13}C -NMR-Spektrum von **52** (126 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 10.3 mmol/L).

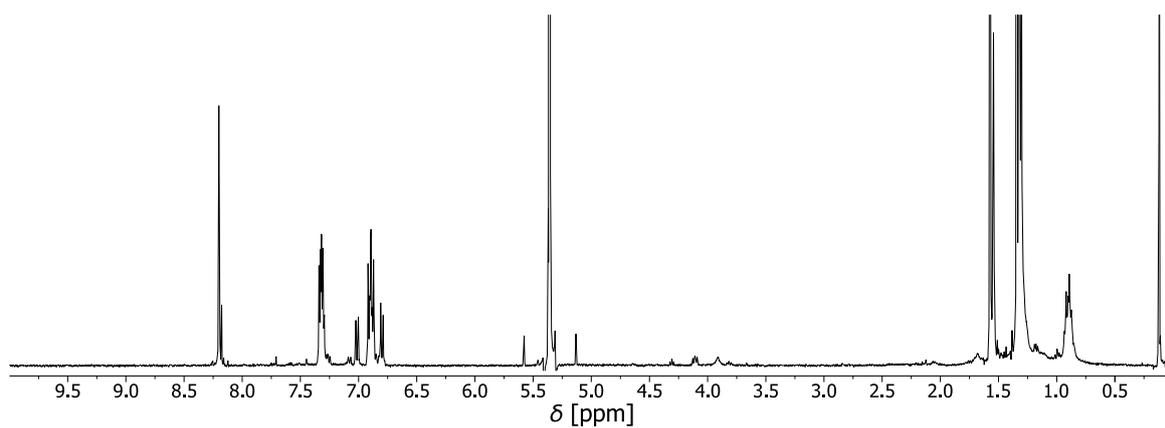


Abbildung 187: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **53** (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 7.4 mmol/L).

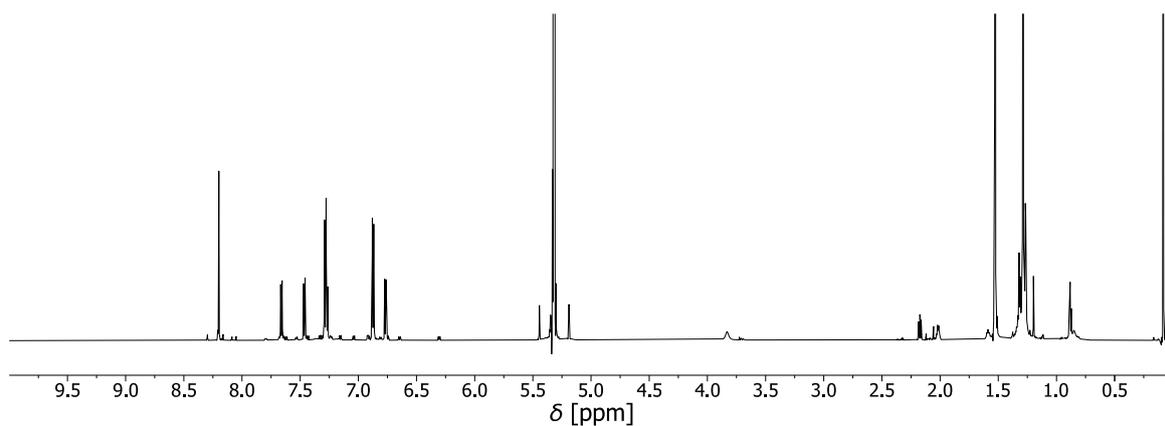


Abbildung 188: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **54** (700 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 7.6 mmol/L).

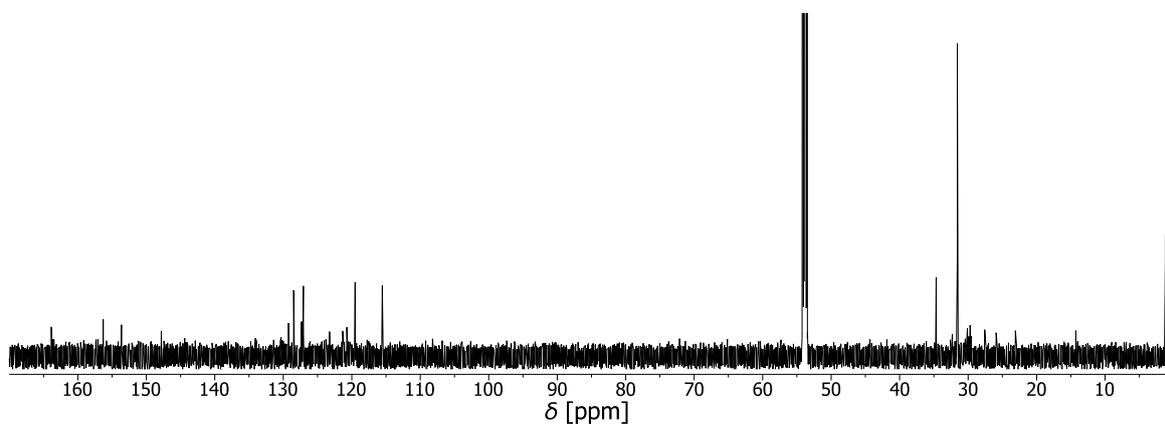


Abbildung 189: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **54** (176 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 7.6 mmol/L).

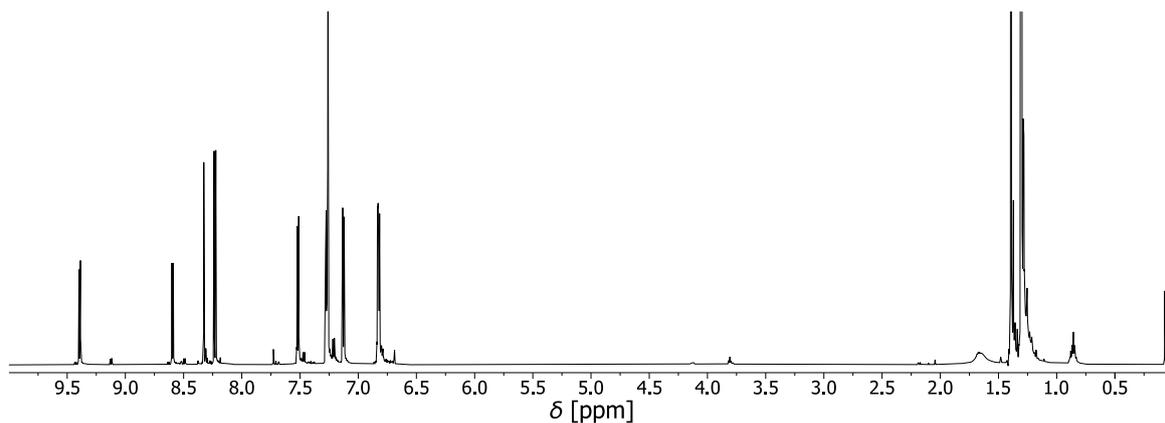


Abbildung 190: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **55** (700 MHz, CDCl_3 , 298 K, 21.5 mmol/L).

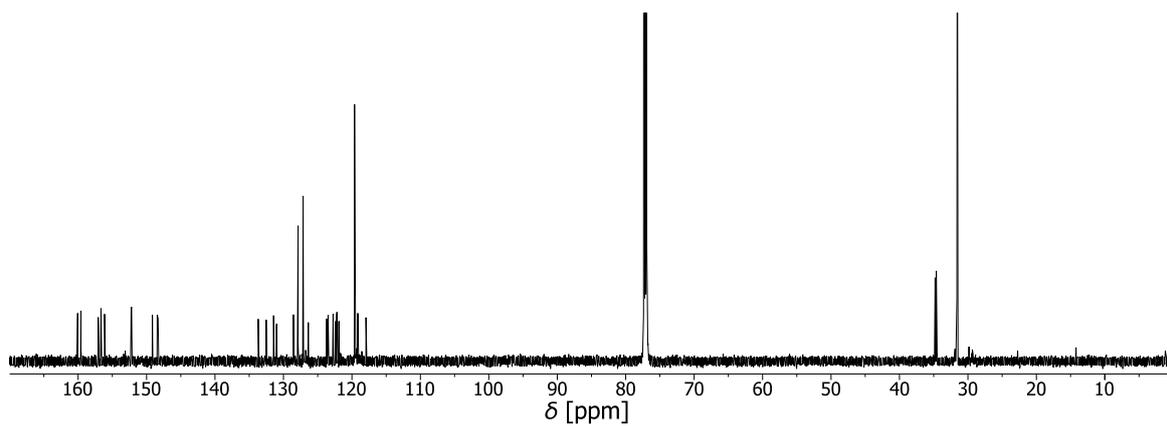


Abbildung 191: ^{13}C -NMR-Spektrum von **55** (176 MHz, CDCl_3 , 298 K, 21.5 mmol/L).

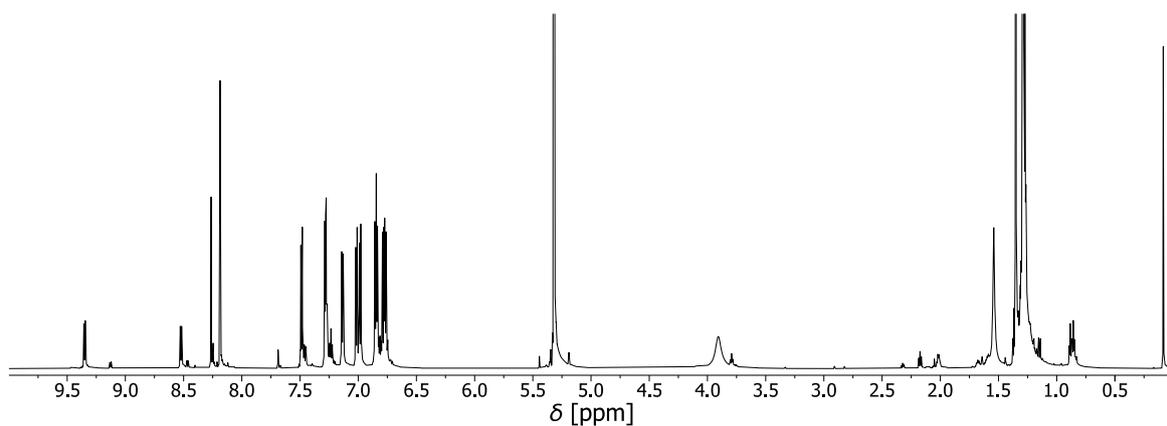


Abbildung 192: ^1H -NMR-Spektrum von **56** (700 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 9.8 mmol/L).

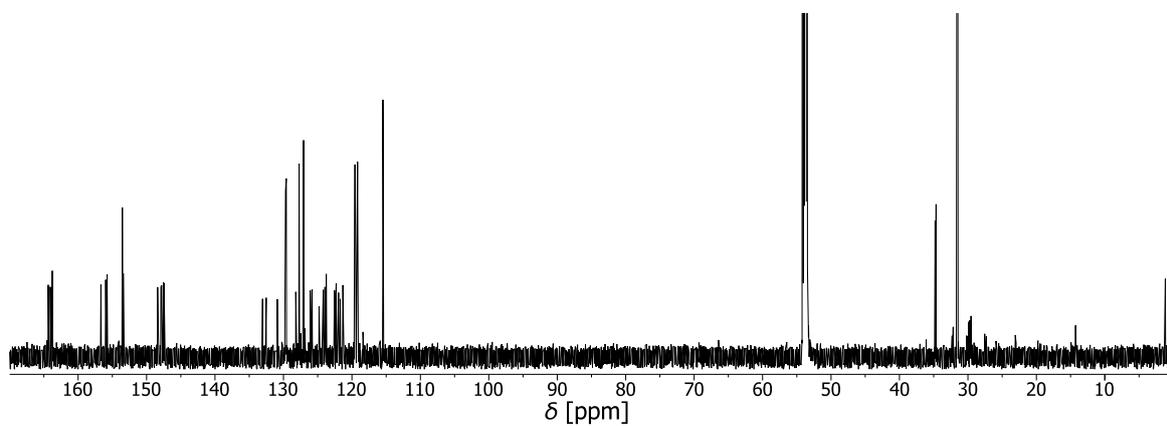


Abbildung 193: ^{13}C -NMR-Spektrum von **56** (176 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 9.8 mmol/L).

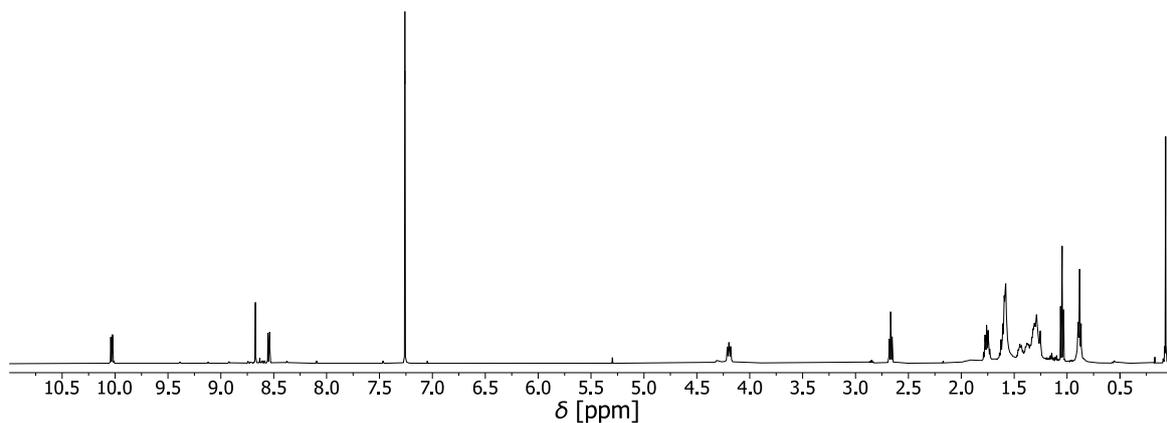


Abbildung 194: ^1H -NMR-Spektrum von **57** (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, 15.4 mmol/L).

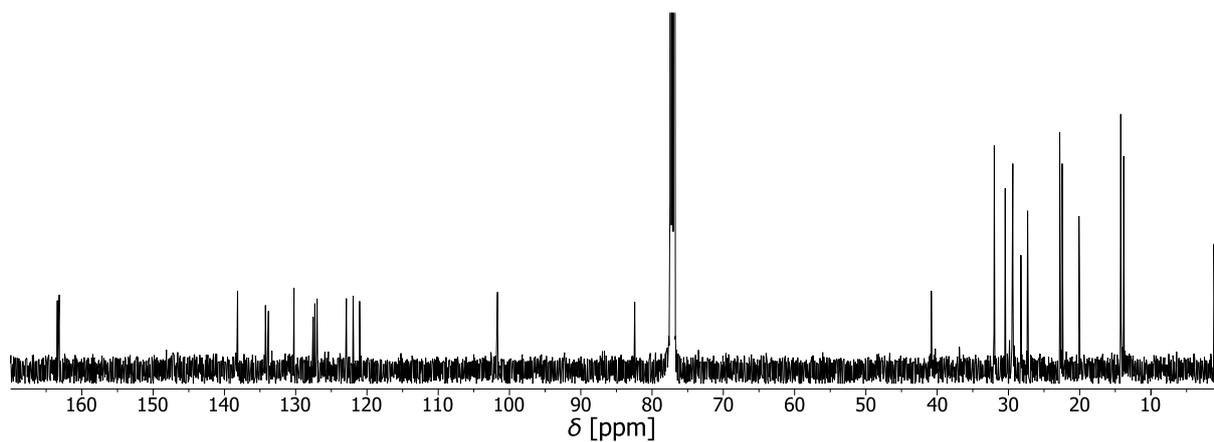


Abbildung 195: ^{13}C -NMR-Spektrum von **57** (126 MHz, CDCl_3 , 298 K, 15.4 mmol/L).

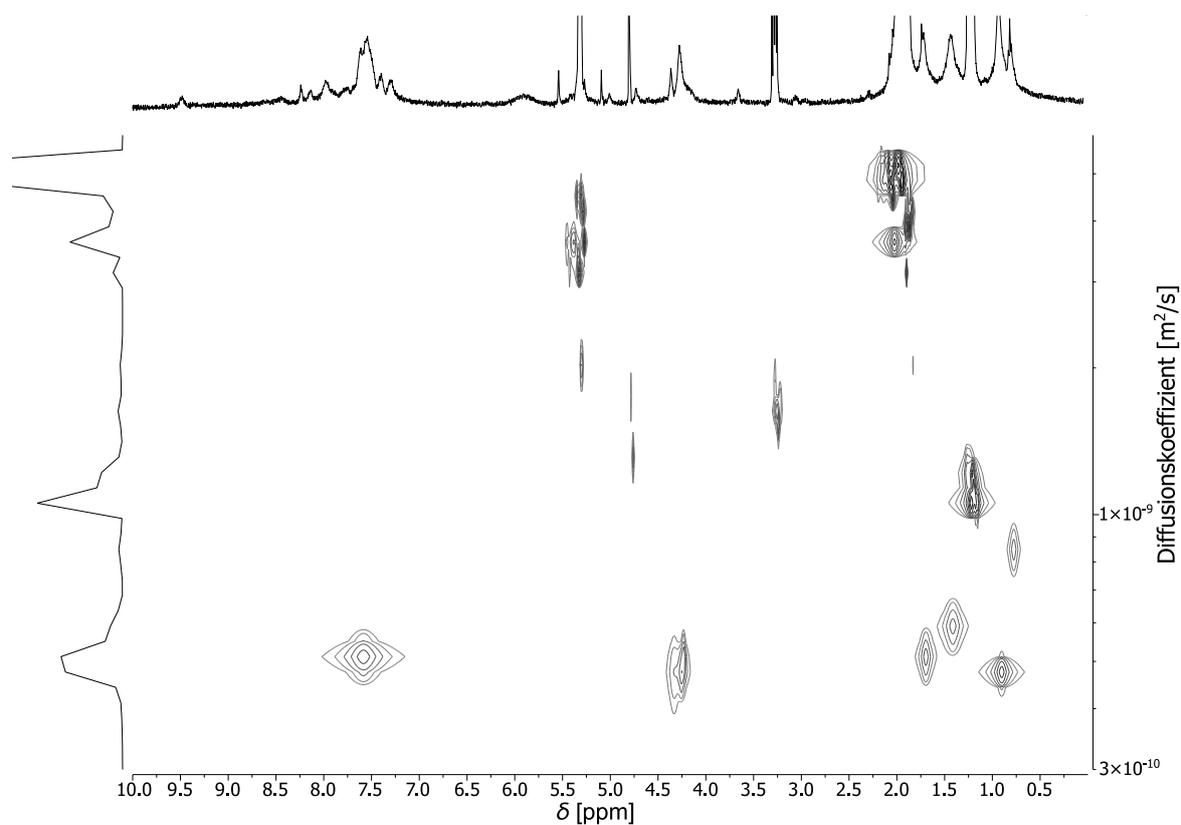


Abbildung 196: 2D-Transformation der ^1H -DOSY-NMR-Spektren von **[Pd₂(12)₄]** mit entsprechendem ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ 1:1 (V/V), 298 K, $\Delta(d20) = 100$ ms).

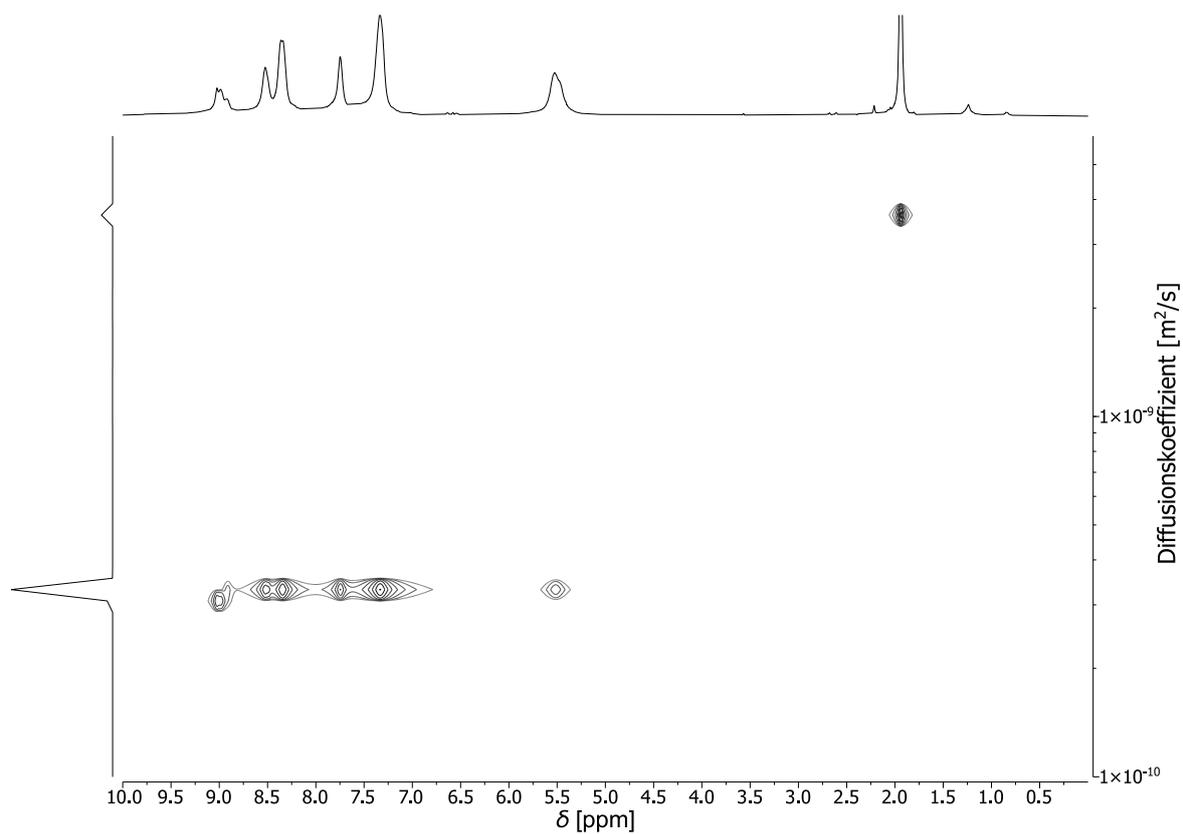


Abbildung 197: 2D-Transformation der ^1H -DOSY-NMR-Spektren von $[\text{Fe}_4(\text{13}^{\text{Py}})_6]$ mit entsprechendem ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, CD_3CN , 298 K, $\Delta(d20) = 100$ ms).

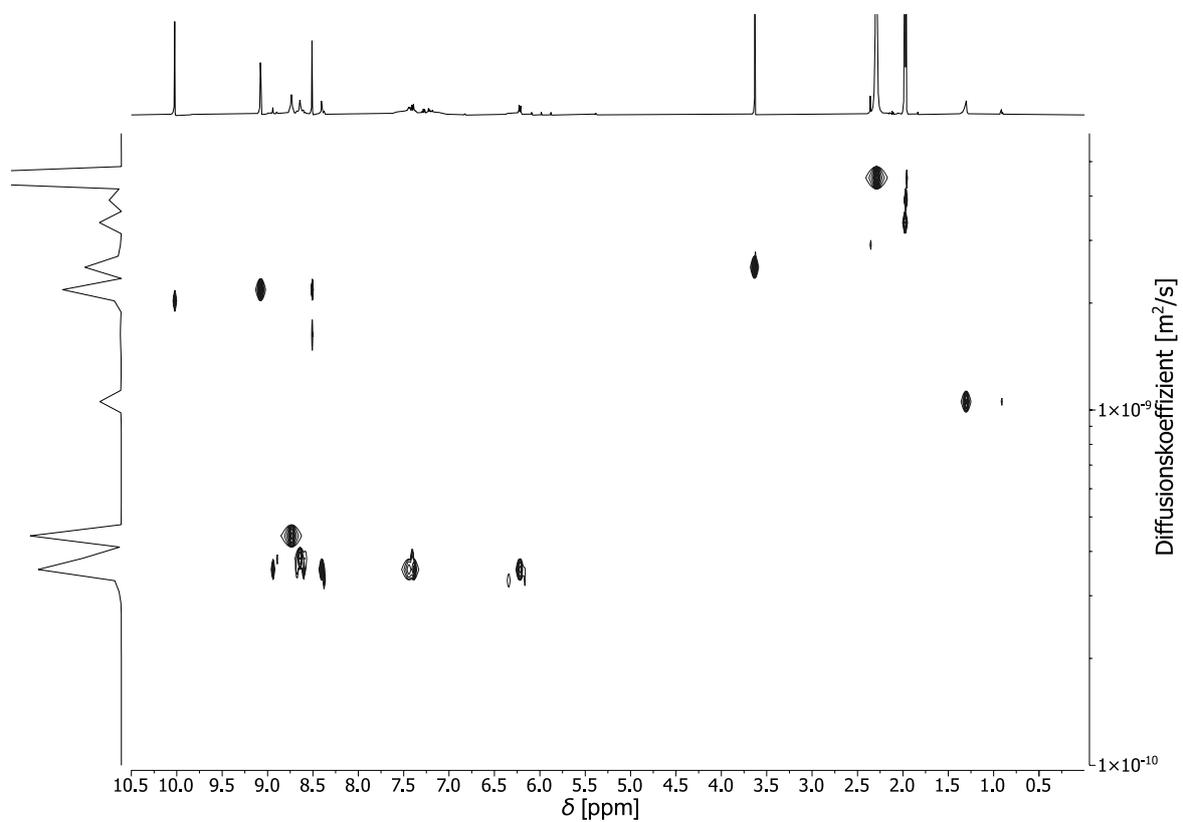


Abbildung 198: 2D-Transformation der ^1H -DOSY-NMR-Spektren von $[\text{Zn}_4(\text{13}^{\text{Thia}})_6]$ mit entsprechendem ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, CD_3CN , 298 K, $\Delta(d20) = 100$ ms).

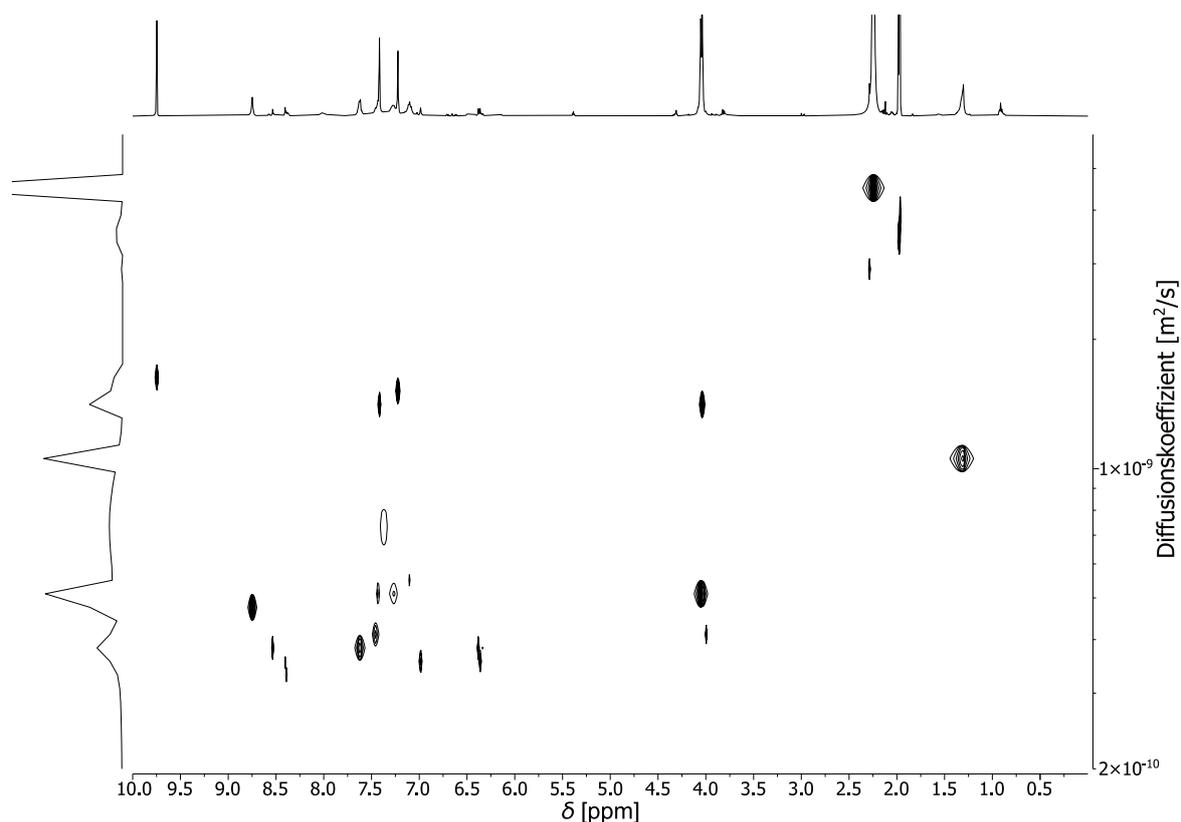


Abbildung 199: 2D-Transformation der ^1H -DOSY-NMR-Spektren von $[\text{Zn}_4(\text{13}^{\text{NMe}})_6]$ mit entsprechendem ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, CD_3CN , 298 K, $\Delta(d20) = 100$ ms).

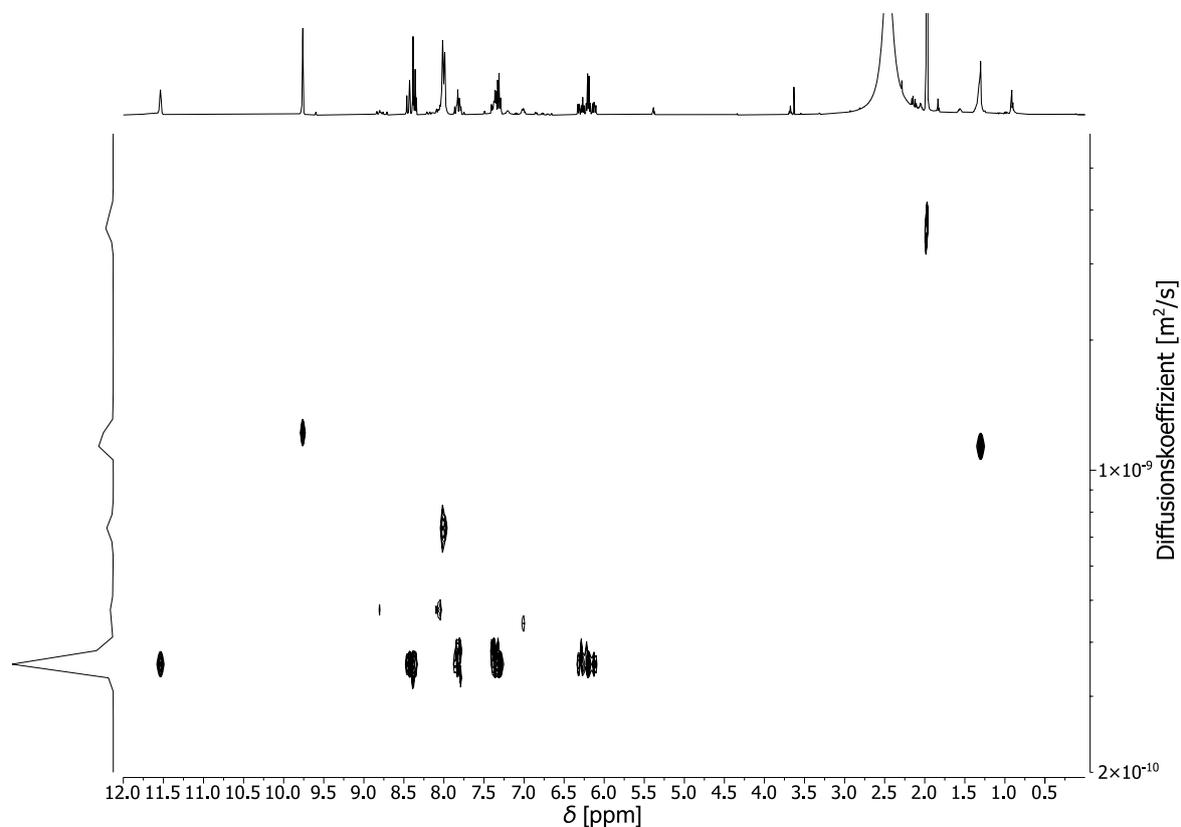


Abbildung 200: 2D-Transformation der ^1H -DOSY-NMR-Spektren von $[\text{Zn}_4(\text{13}^{\text{Imi}})_6]$ in CD_3CN mit entsprechendem ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, CD_3CN , 298 K, $\Delta(d20) = 100$ ms).

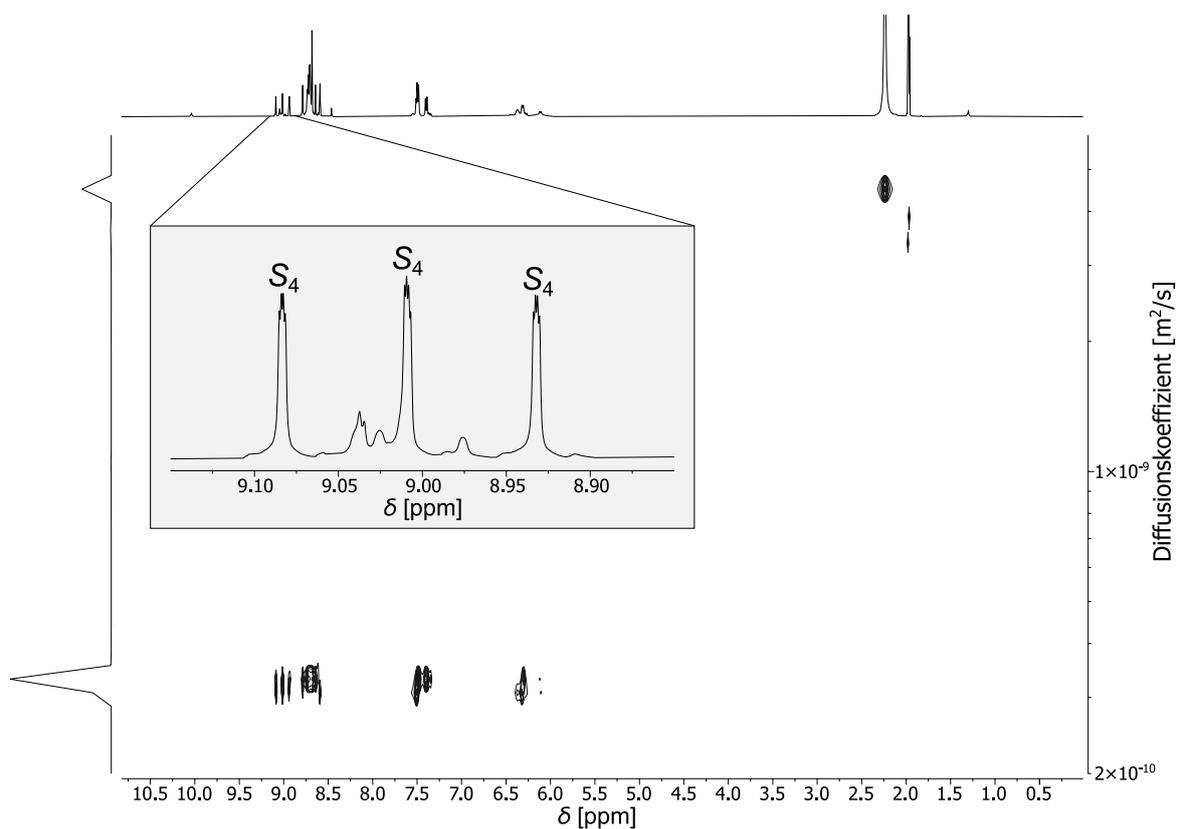


Abbildung 201: 2D-Transformation der ^1H -DOSY-NMR-Spektren von $[\text{Zn}_4(\mathbf{14}^{\text{Thia}})_6]$ mit entsprechendem ^1H -NMR-Spektrum und Vergrößerung des Signalsatzes der Iminprotonen (grauer Kasten) (500 MHz, CD_3CN , 298 K, $\Delta(\text{d}20) = 100$ ms).

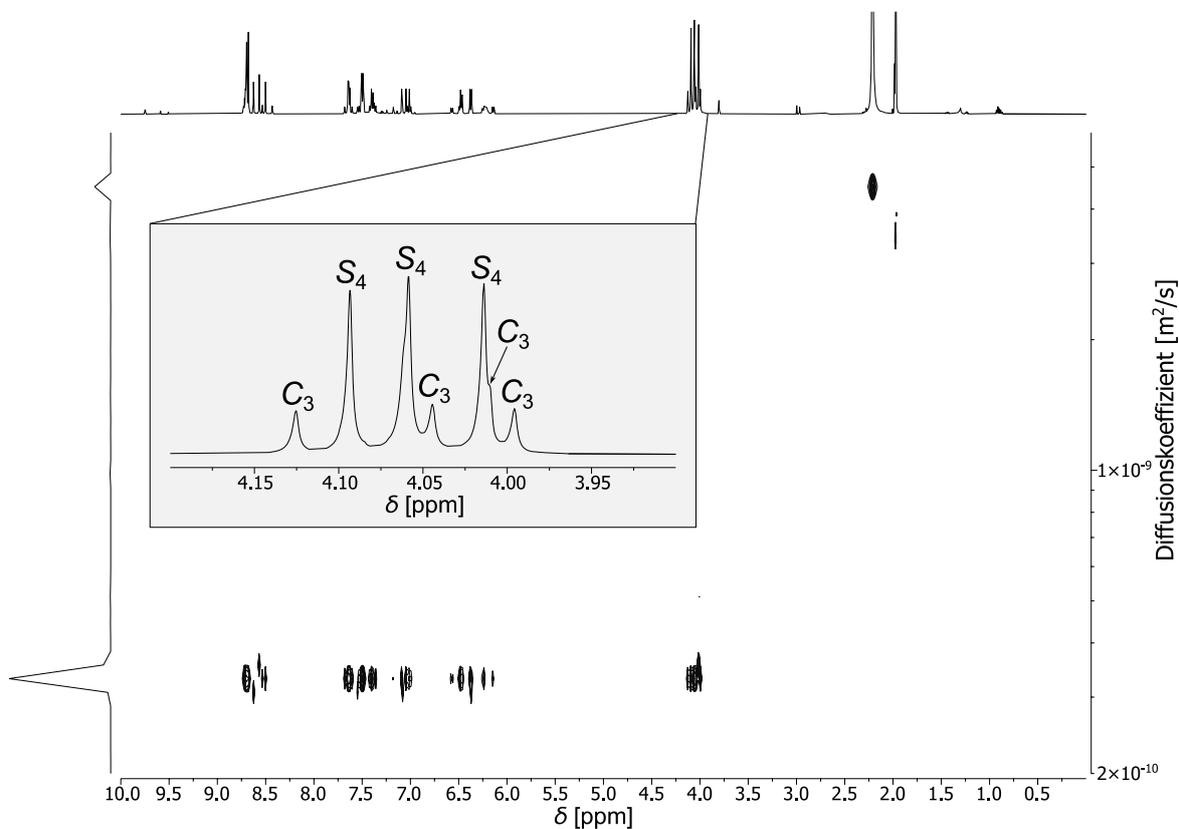


Abbildung 202: 2D-Transformation der ^1H -DOSY-NMR-Spektren von $[\text{Zn}_4(\mathbf{14}^{\text{NMe}})_6]$ mit entsprechendem ^1H -NMR-Spektrum und Vergrößerung des Signalsatzes der Methylprotonen (grauer Kasten) (500 MHz, CD_3CN , 298 K, $\Delta(\text{d}20) = 100$ ms).

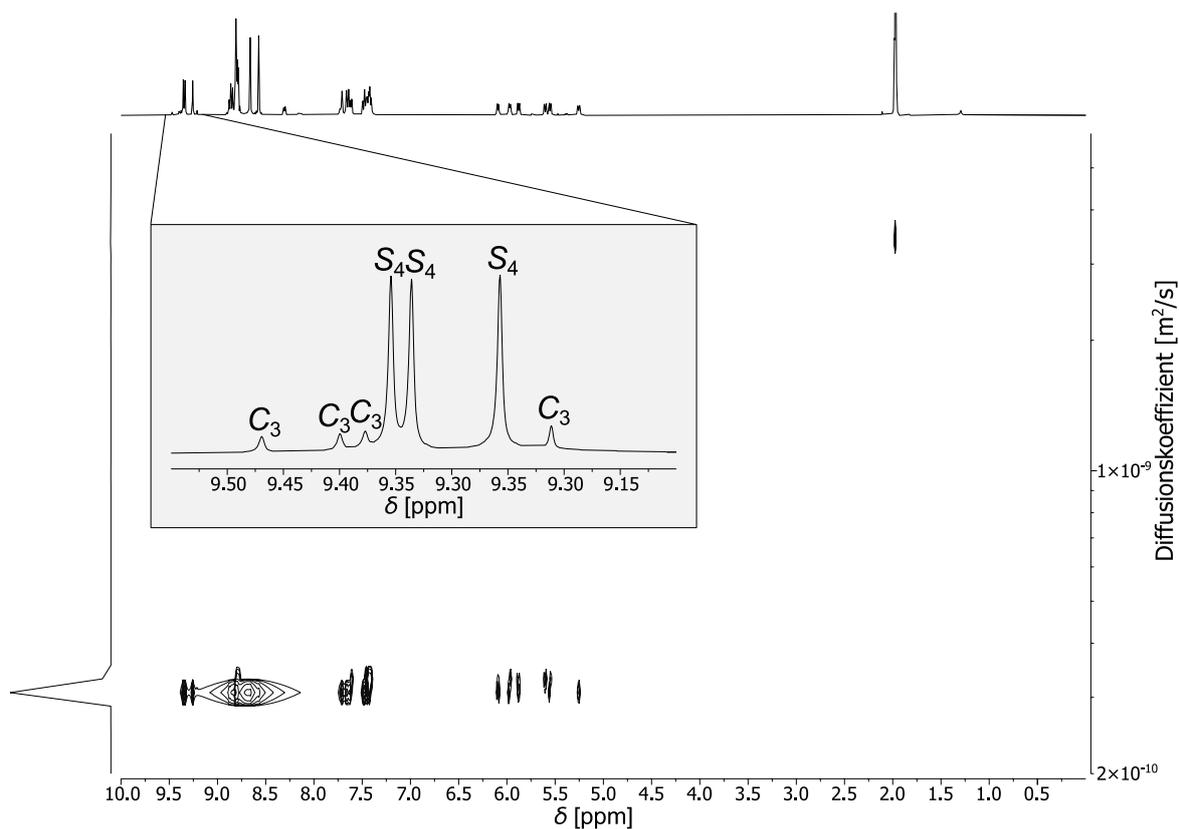


Abbildung 203: 2D-Transformation der ^1H -DOSY-NMR-Spektren von $[\text{Fe}_4(\text{14}^{\text{CF}_3}\text{Py})_6]$ mit entsprechendem ^1H -NMR-Spektrum und Vergrößerung des Signalsatzes der Iminprotonen (grauer Kasten) (500 MHz, CD_3CN , 298 K, $\Delta(\text{d}20) = 100$ ms).

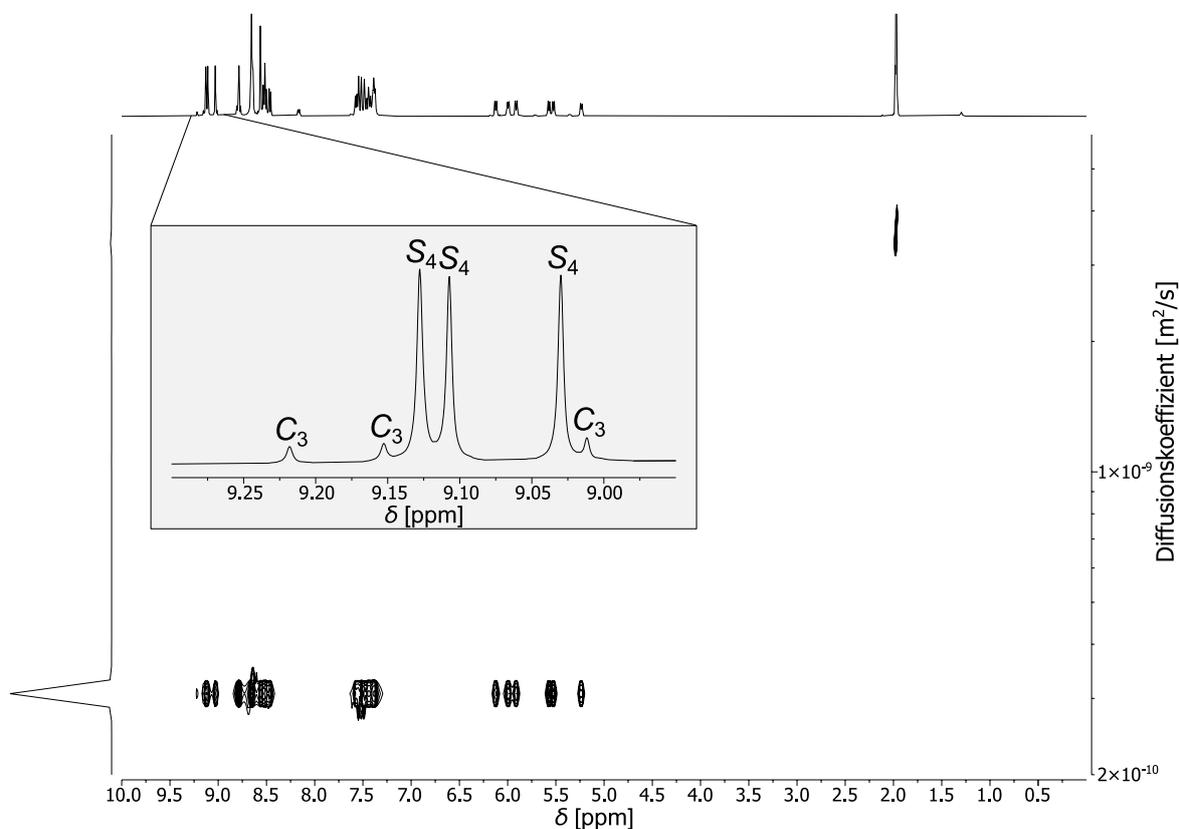


Abbildung 204: 2D-Transformation der ^1H -DOSY-NMR-Spektren von $[\text{Fe}_4(\text{14}^{\text{Br}}\text{Py})_6]$ mit entsprechendem ^1H -NMR-Spektrum und Vergrößerung des Signalsatzes der Iminprotonen (grauer Kasten) (500 MHz, CD_3CN , 298 K, $\Delta(\text{d}20) = 100$ ms).

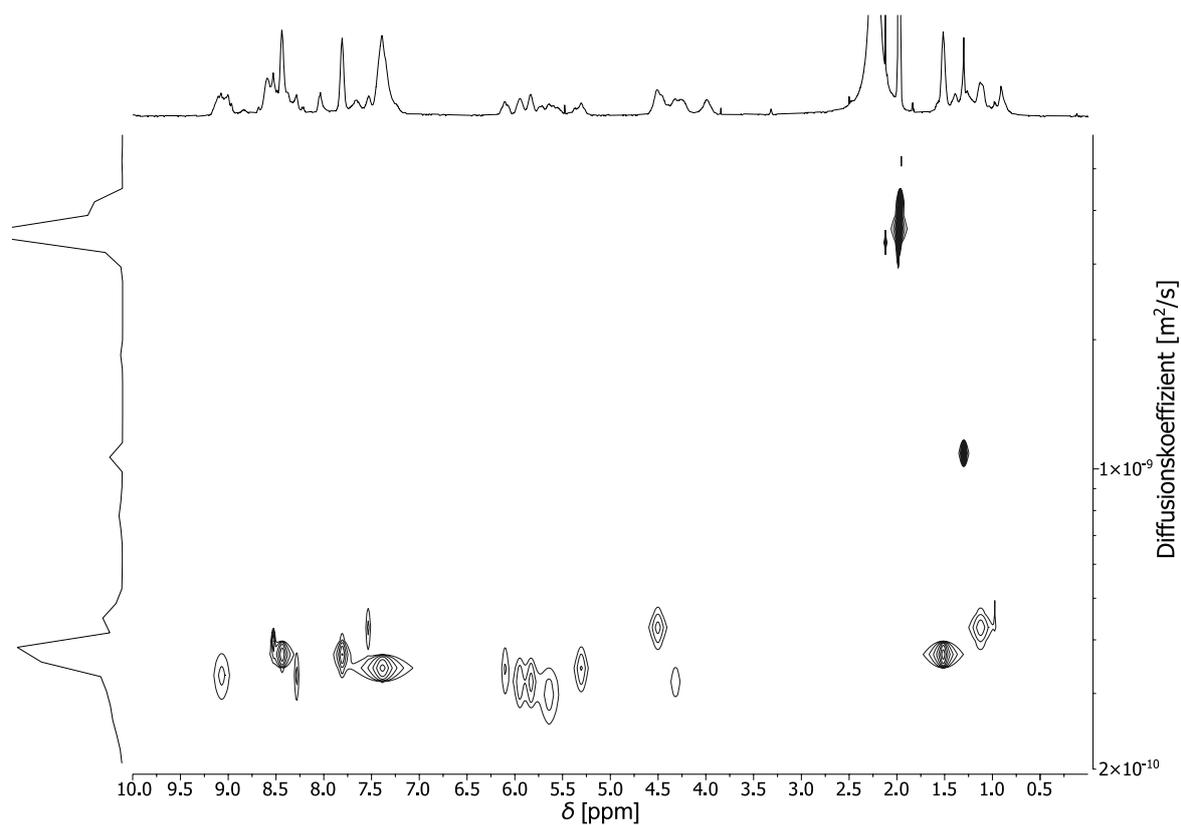


Abbildung 205: 2D-Transformation der ^1H -DOSY-NMR-Spektren von $[\text{Fe}_4(19^{\text{Py}})_6]$ mit entsprechendem ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, CD_3CN , 298 K, $\Delta(d20) = 100$ ms).

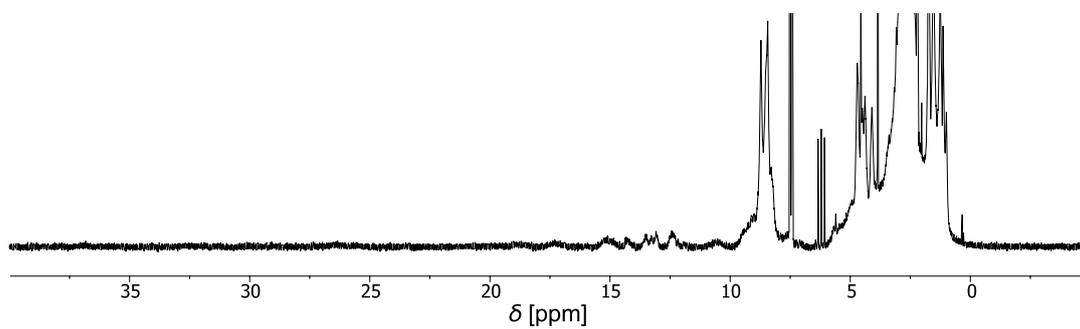


Abbildung 206: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Fe}_4(19^{\text{Thia}})_6]$ (300 MHz, CD_3CN , 298 K).

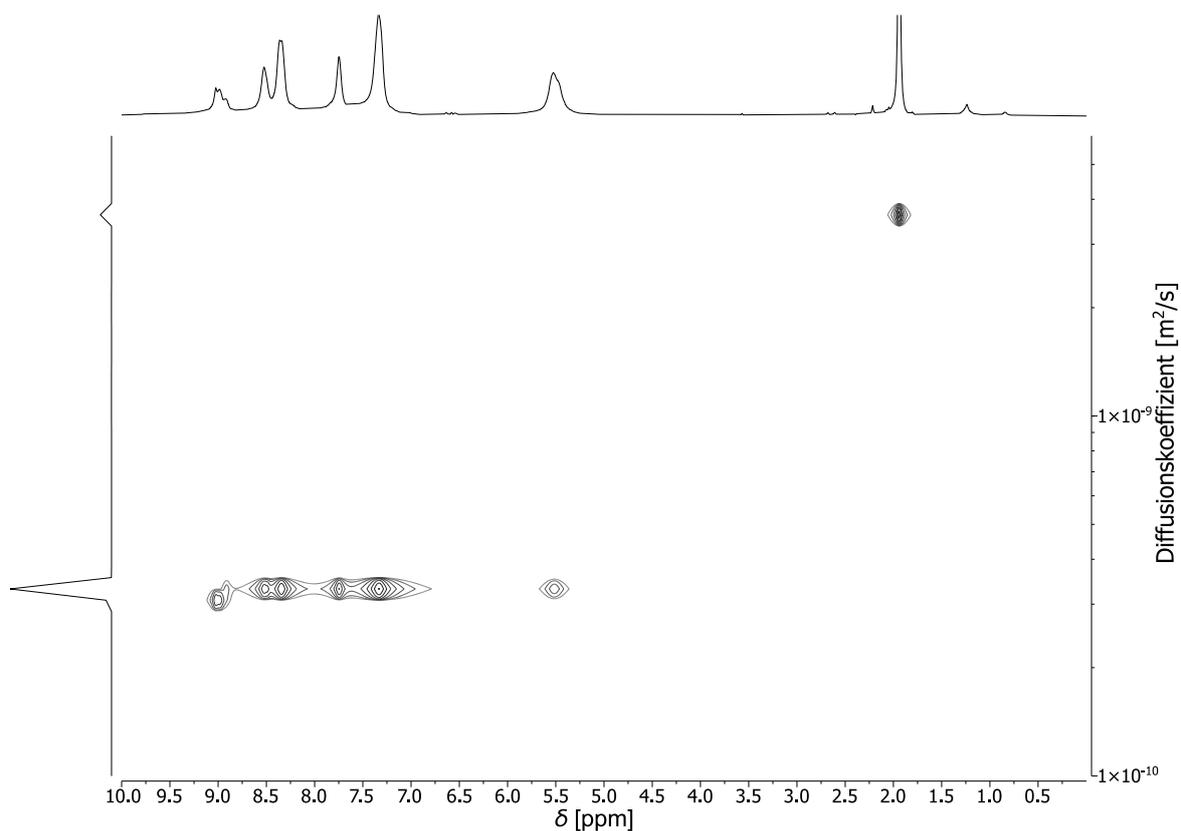


Abbildung 207: 2D-Transformation der ^1H -DOSY-NMR-Spektren von $[\text{Fe}_4(33\text{Py})_6]$ mit entsprechendem ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, CD_3CN , 298 K, $\Delta(d20) = 100$ ms).

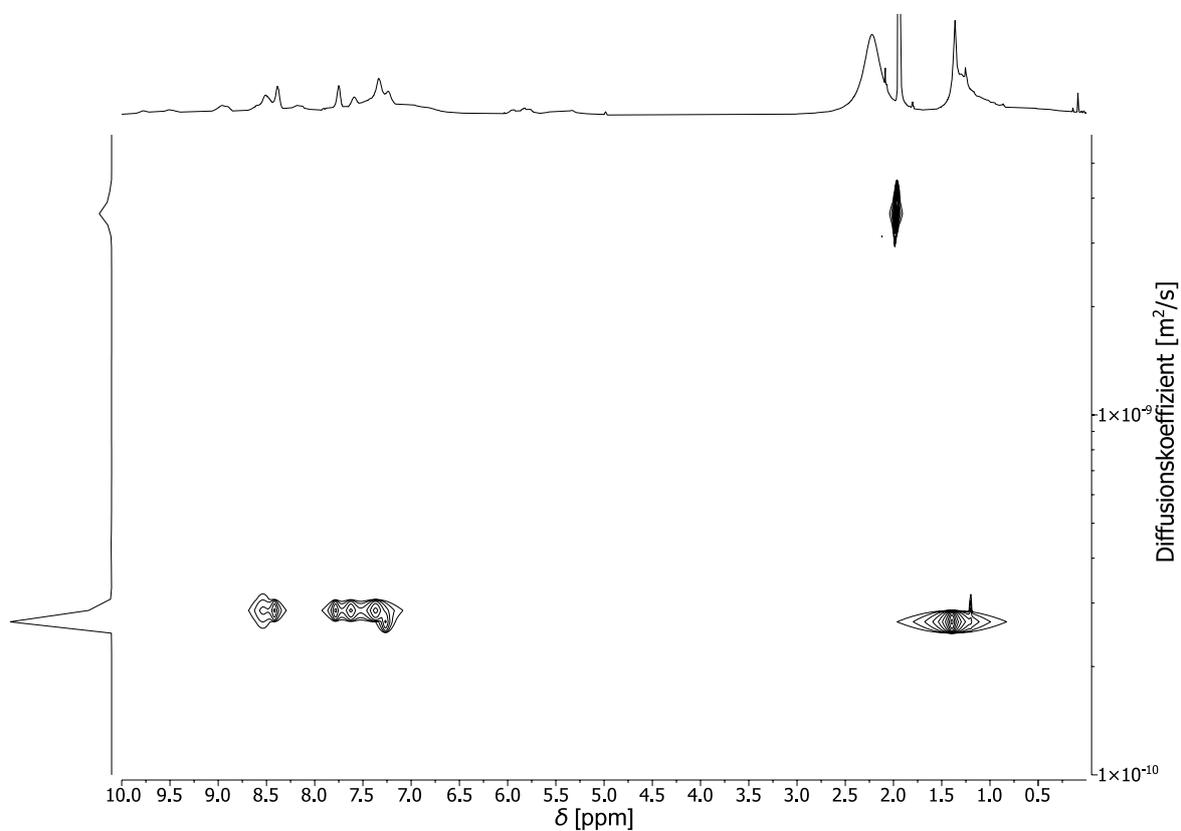


Abbildung 208: 2D-Transformation der ^1H -DOSY-NMR-Spektren von $[\text{Fe}_4(36\text{Py})_6]$ mit entsprechendem ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, CD_3CN , 298 K, $\Delta(d20) = 100$ ms).

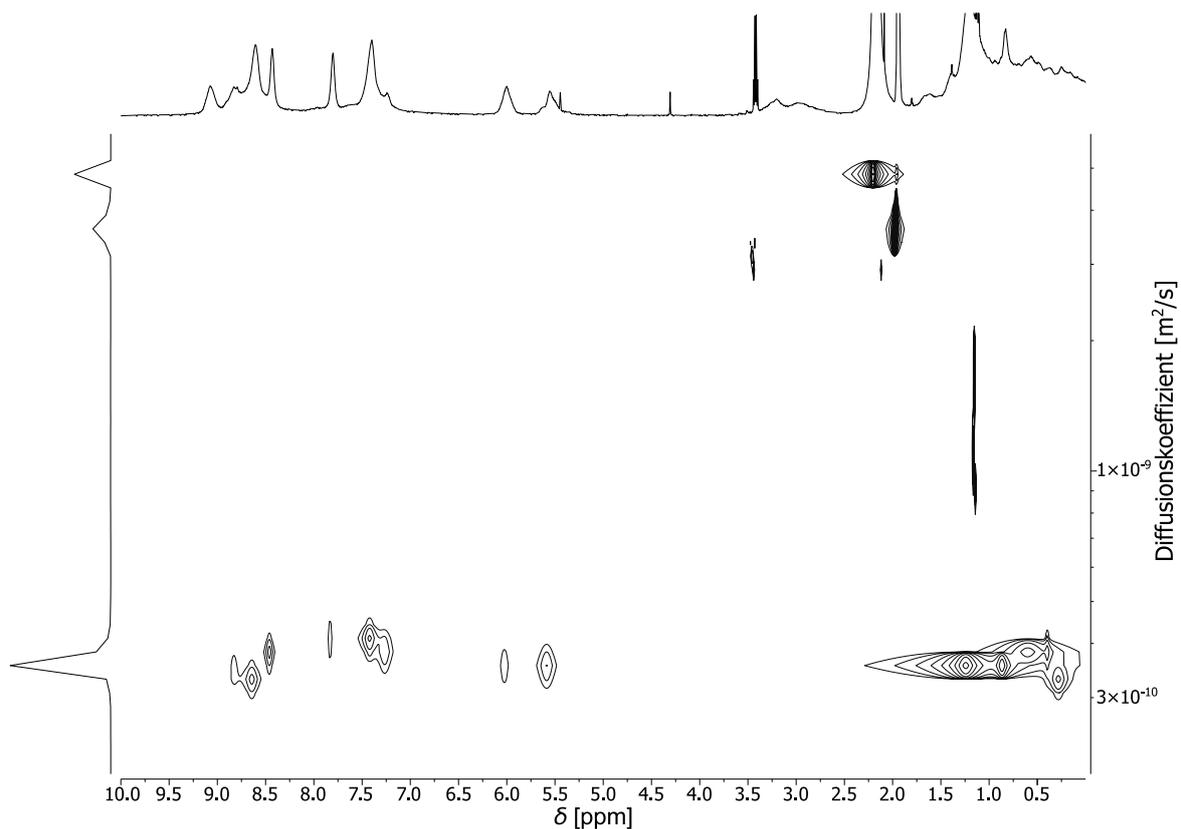


Abbildung 209: 2D-Transformation der ^1H -DOSY-NMR-Spektren von $[\text{Fe}_4(42\text{Py})_6]$ mit entsprechendem ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, CD_3CN , 298 K, $\Delta(d20) = 100$ ms).

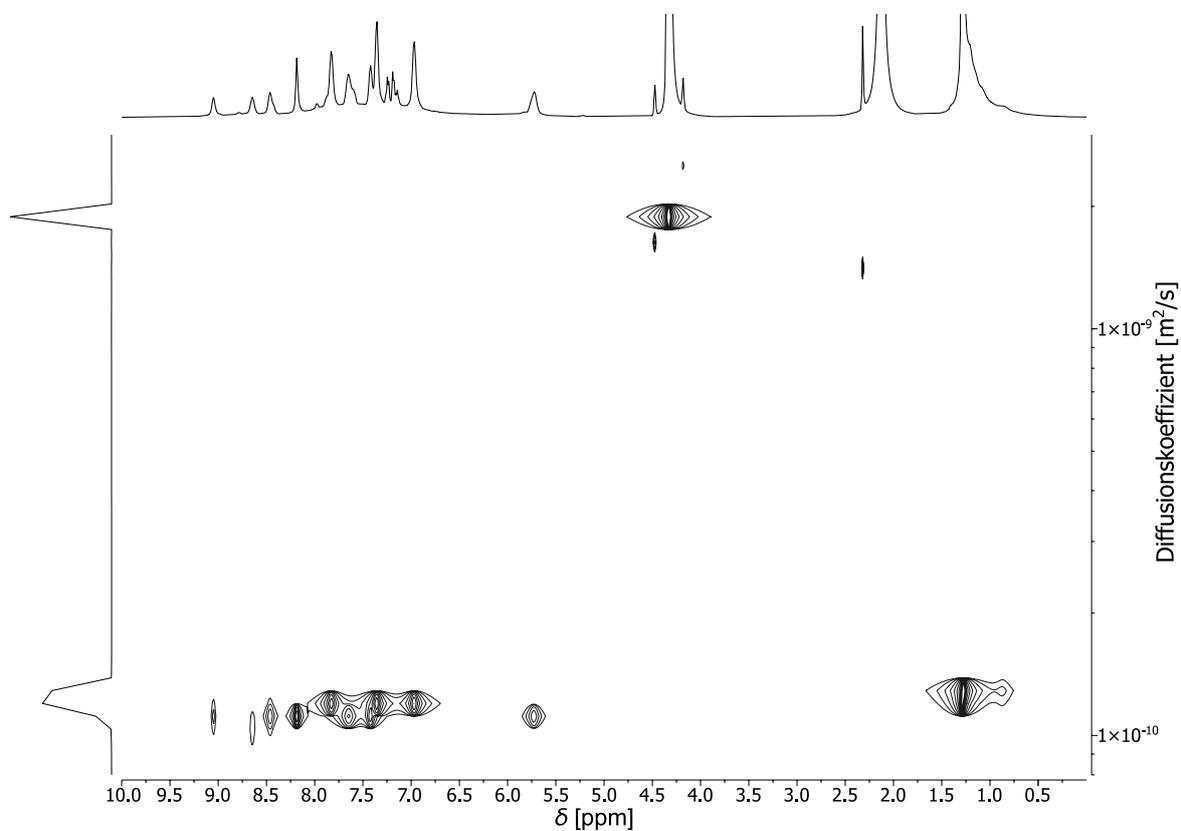


Abbildung 210: 2D-Transformation der ^1H -DOSY-NMR-Spektren von $[\text{Fe}_4(54\text{Py})_6]$ mit entsprechendem ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, CD_3NO_2 , 298 K, $\Delta(d20) = 100$ ms).

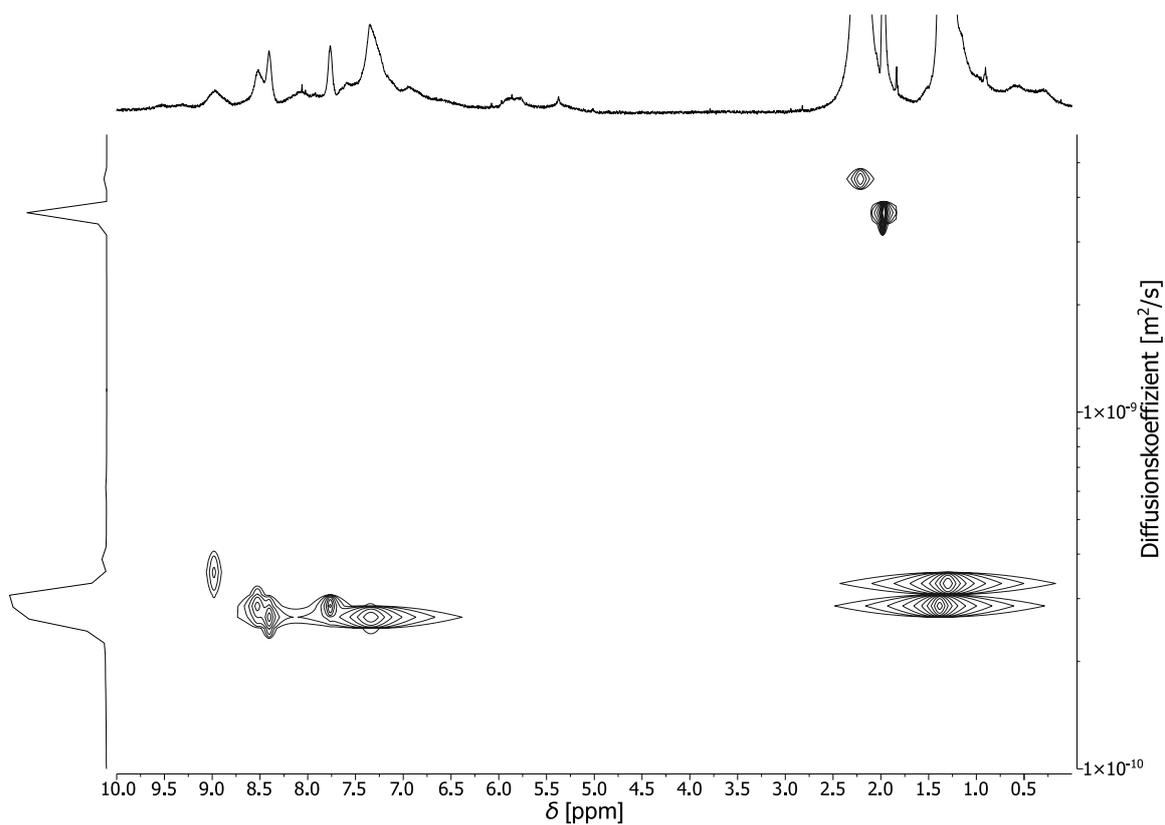


Abbildung 211: 2D-Transformation der ^1H -DOSY-NMR-Spektren von $[\text{Fe}_4(56\text{Pv})_6]$ mit entsprechendem ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, CD_3CN , 298 K, $\Delta(d20) = 100$ ms).

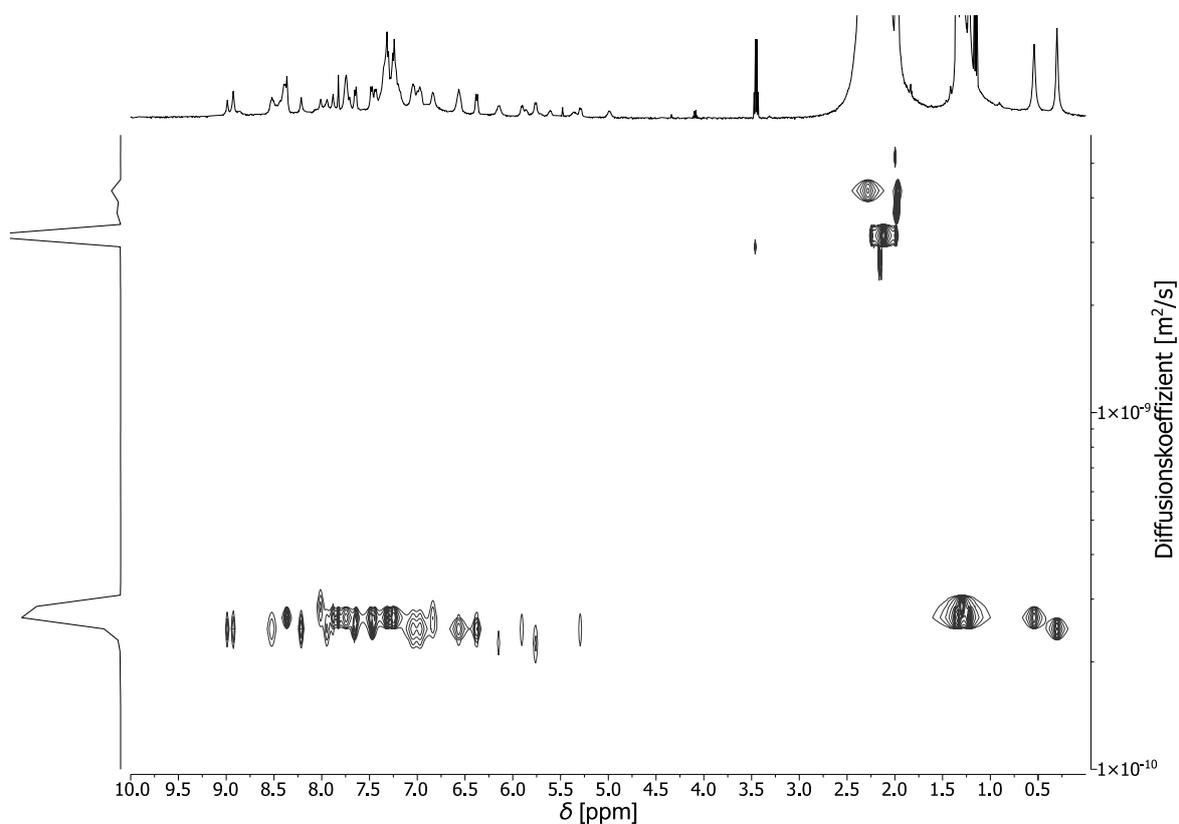


Abbildung 212: 2D-Transformation der ^1H -DOSY-NMR-Spektren von $[\text{Fe}_4(52\text{Pv})_6]$ mit entsprechendem ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, CD_3CN , 298 K, $\Delta(d20) = 100$ ms).

8.2 Massenspektren

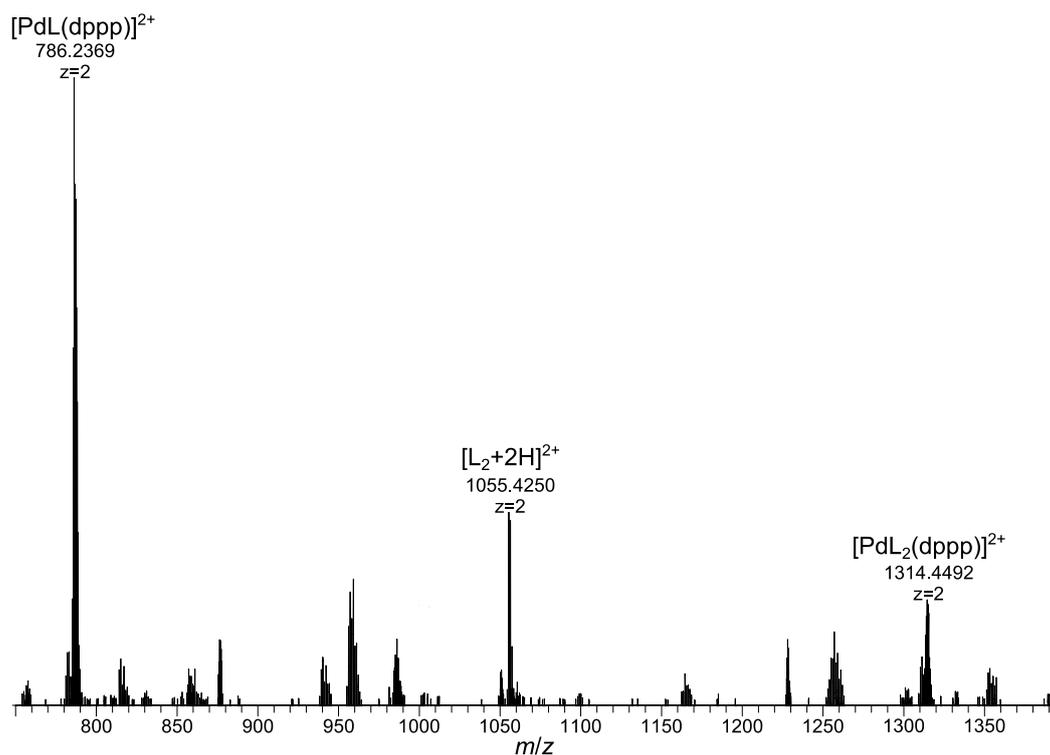


Abbildung 213: Ausschnitt aus dem ESI(+)-Massenspektrum des Komplexansatzes zu $[\text{Pd}_2(\mathbf{12})_2(\text{dppp})_2]$.
Mit $\text{L} = \mathbf{12}$.

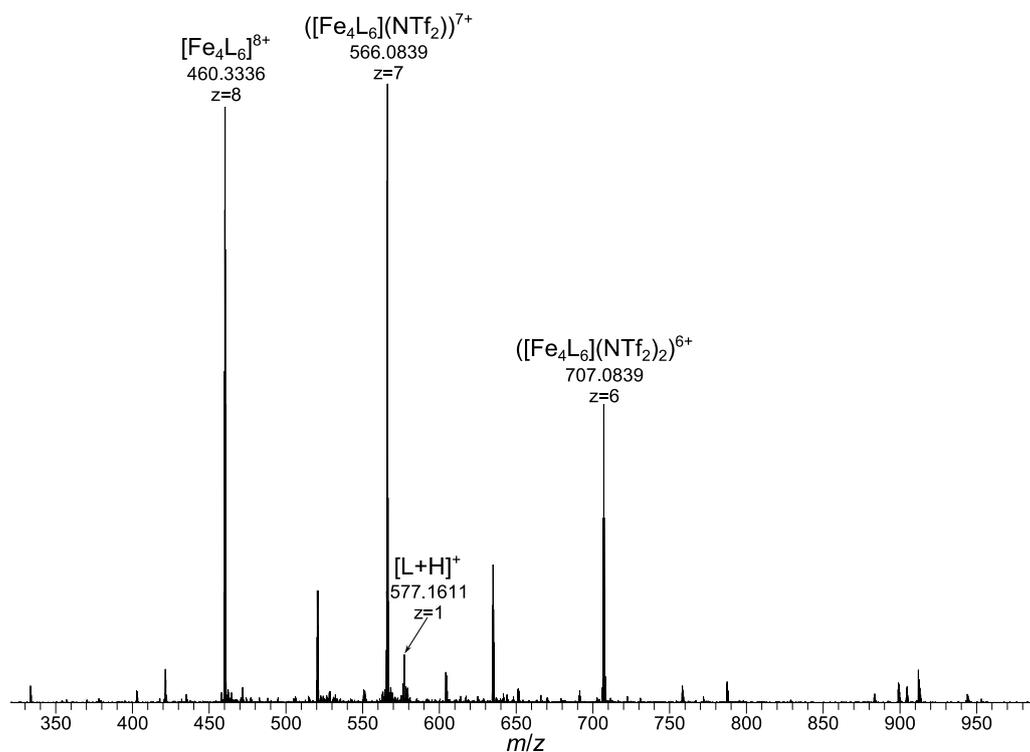


Abbildung 214: Ausschnitt aus dem ESI(+)-Massenspektrum des Komplexansatzes zu $[\text{Fe}_4(\mathbf{13}^{\text{Py}})_6]$ mit ausgewählten Signalen für verschiedene Komplex-Cluster und den gebildeten Liganden. Mit $\text{L} = \mathbf{14}^{\text{Py}}$.

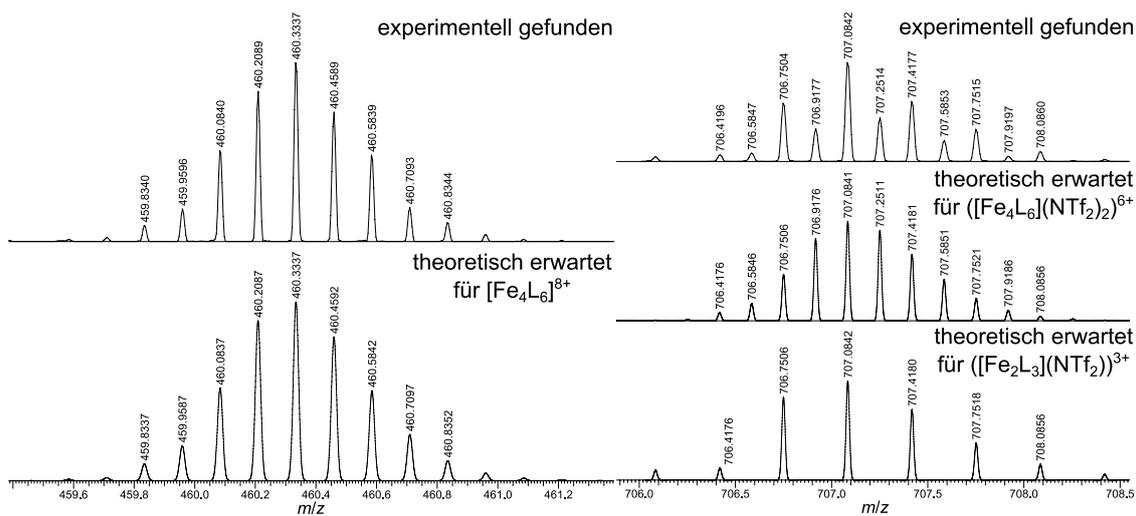


Abbildung 215: Vergleich der für $[Fe_4(13^{Py})_6]$ gefundenen Isotopenmuster (jeweils oben) mit den erwarteten Isotopenmustern (jeweils unten) für $[Fe_4L_6]^{3+}$ (links) und $([Fe_4L_6](NTf_2)_2)^{6+}$ mit $([Fe_2L_3](NTf_2)_2)^{3+}$ (rechts).
Mit $L = 13^{Py}$.

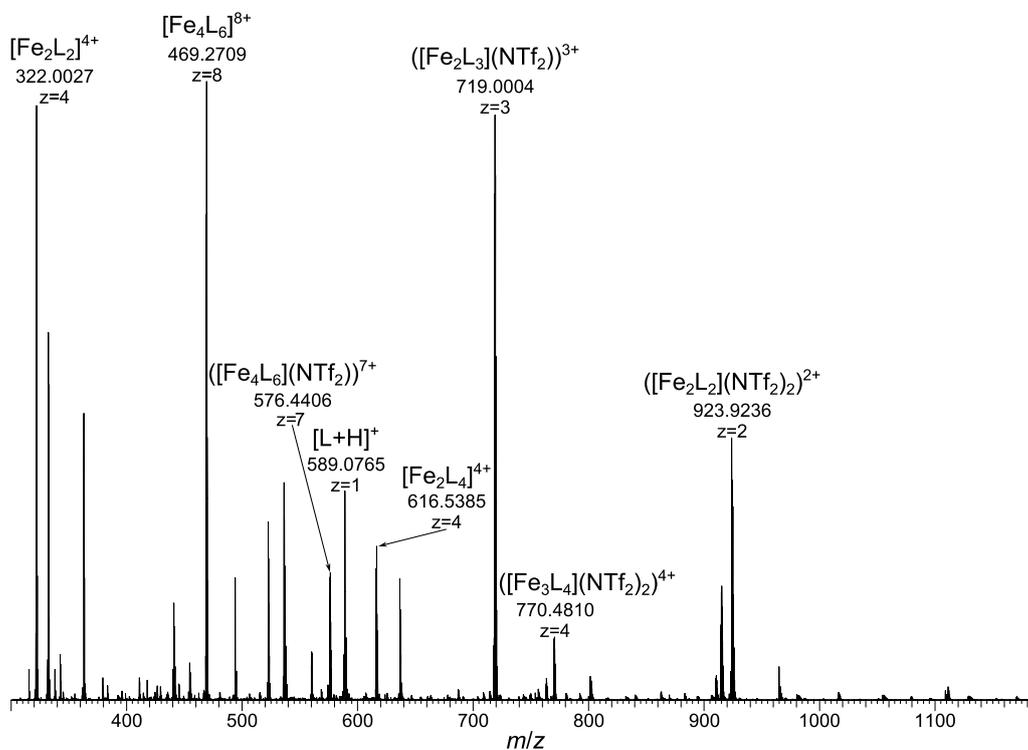


Abbildung 216: Ausschnitt aus dem ESI(+)-Massenspektrum des Komplexansatzes zu $[Fe_4(13^{Thia})_6]$ mit ausgewählten Signalen für verschiedene Komplex- und Fragment-Cluster sowie den gebildeten Liganden.
Mit $L = 13^{Thia}$.

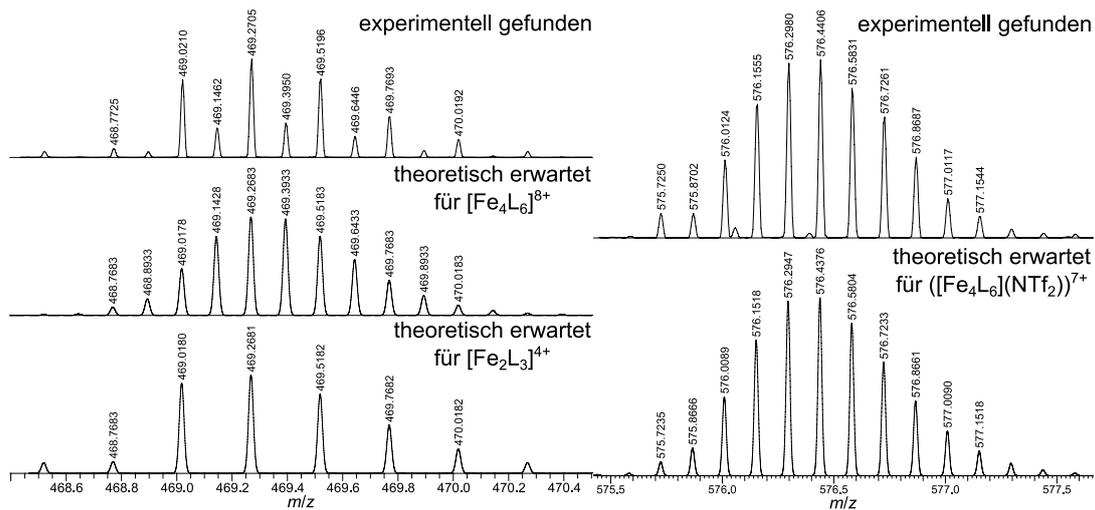


Abbildung 217: Vergleich der für $[\text{Fe}_4(\text{13}^{\text{Thia}})_6]$ gefundenen Isotopenmuster (jeweils oben) mit den erwarteten Isotopenmustern (jeweils unten) für $[\text{Fe}_4\text{L}_6]^{8+}$ mit $[\text{Fe}_2\text{L}_3]^{4+}$ (links) und $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2))^{7+}$ (rechts).
Mit $\text{L} = \text{13}^{\text{Thia}}$.

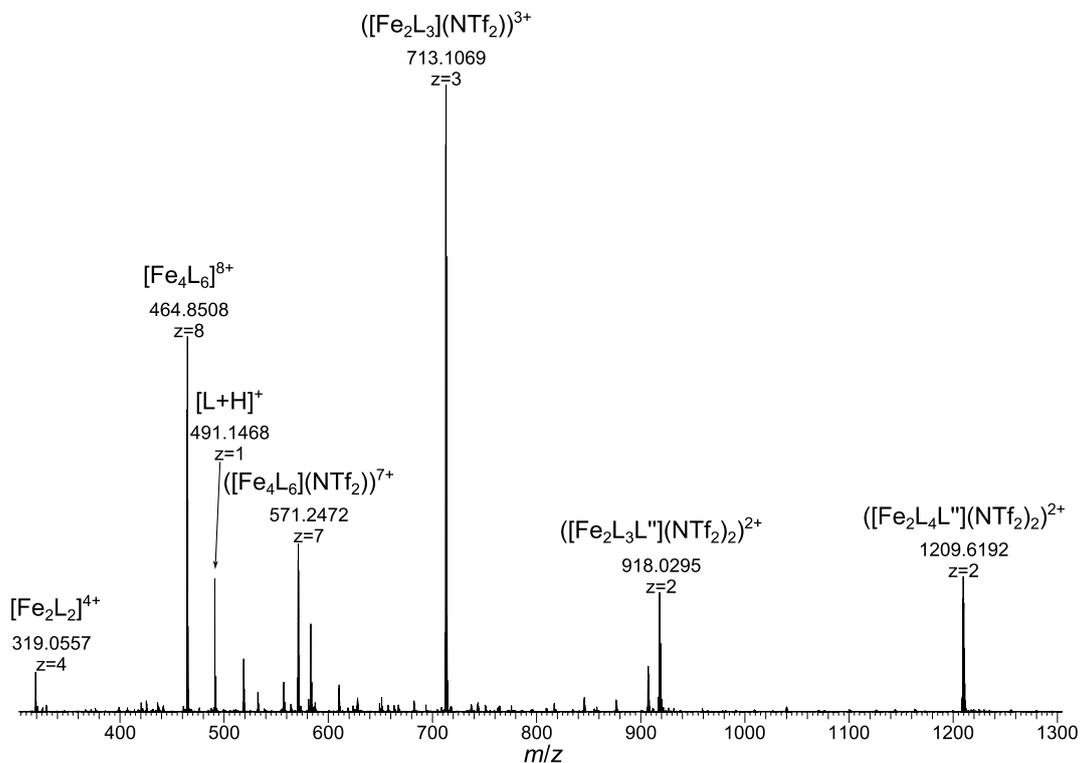


Abbildung 218: Ausschnitt aus dem ESI(+)-Massenspektrum des Komplexansatzes zu $[\text{Fe}_4(\text{13}^{\text{NMe}})_6]$ mit ausgewählten Signalen für verschiedene Komplex- und Fragment-Cluster sowie den gebildeten Liganden.
Mit $\text{L} = \text{13}^{\text{NMe}}$ und $\text{L}'' = \text{13}$

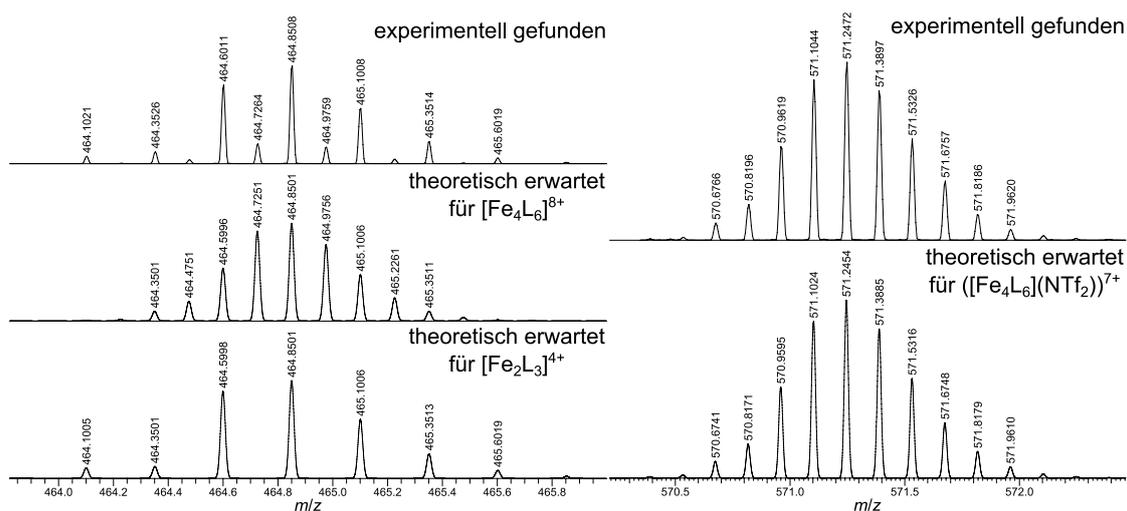


Abbildung 219: Vergleich der für $[\text{Fe}_4(\mathbf{13}^{\text{NMe}})_6]$ gefundenen Isotopenmuster (jeweils oben) mit den erwarteten Isotopenmustern (jeweils unten) für $[\text{Fe}_4\text{L}_6]^{8+}$ mit $[\text{Fe}_2\text{L}_3]^{4+}$ (links) und $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2))^{7+}$ (rechts). Mit $\text{L} = \mathbf{13}^{\text{NMe}}$.

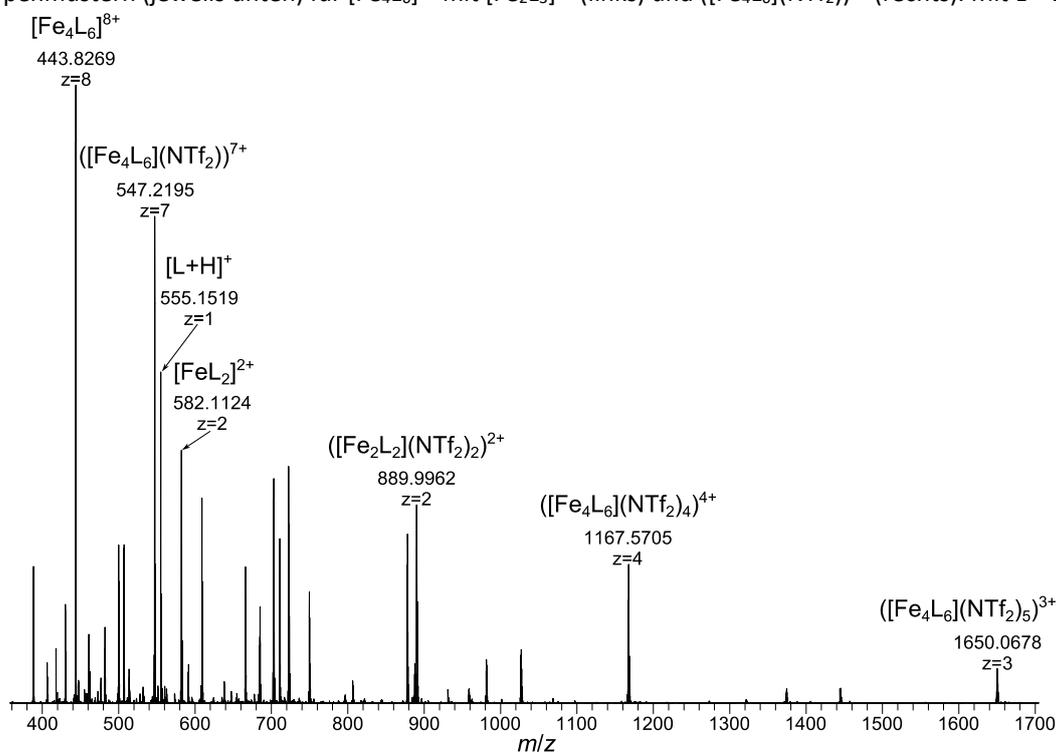


Abbildung 220: Ausschnitt aus dem ESI(+)-Massenspektrum des Komplexansatzes zu $[\text{Fe}_4(\mathbf{13}^{\text{mi}})_6]$ mit Signalen für verschiedene Komplex-Cluster und den gebildeten Liganden. Mit $\text{L} = \mathbf{13}^{\text{mi}}$.

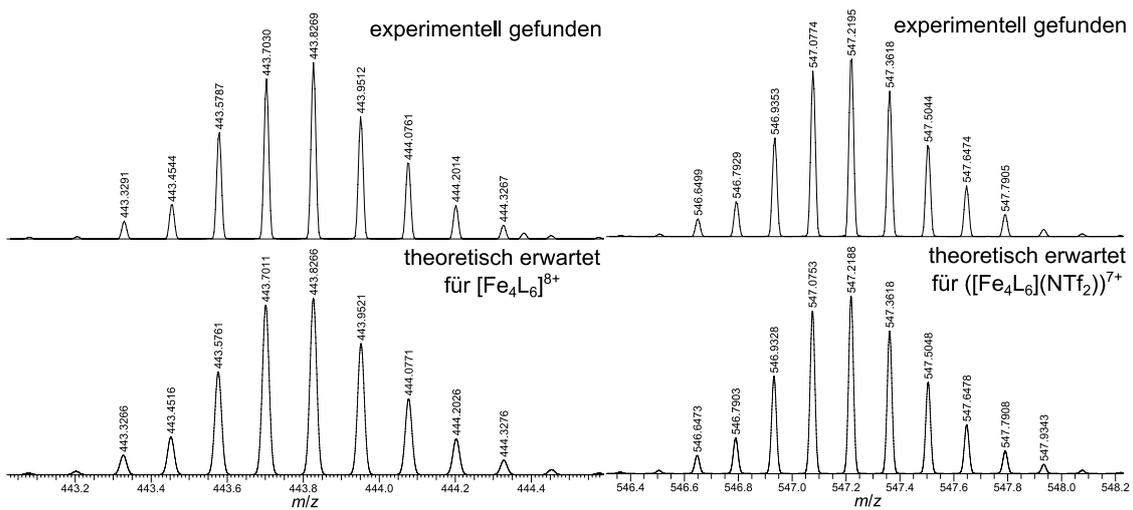


Abbildung 221: Vergleich der für $[\text{Fe}_4(\text{13}^{\text{Mn}})_6]$ gefundenen Isotopenmuster (jeweils oben) mit den erwarteten Isotopenmustern (jeweils unten) für $[\text{Fe}_4\text{L}_6]^{8+}$ (links) und $[(\text{Fe}_4\text{L}_6)(\text{NTf}_2)_7]^+$ (rechts). Mit $\text{L} = \text{13}^{\text{Mn}}$.

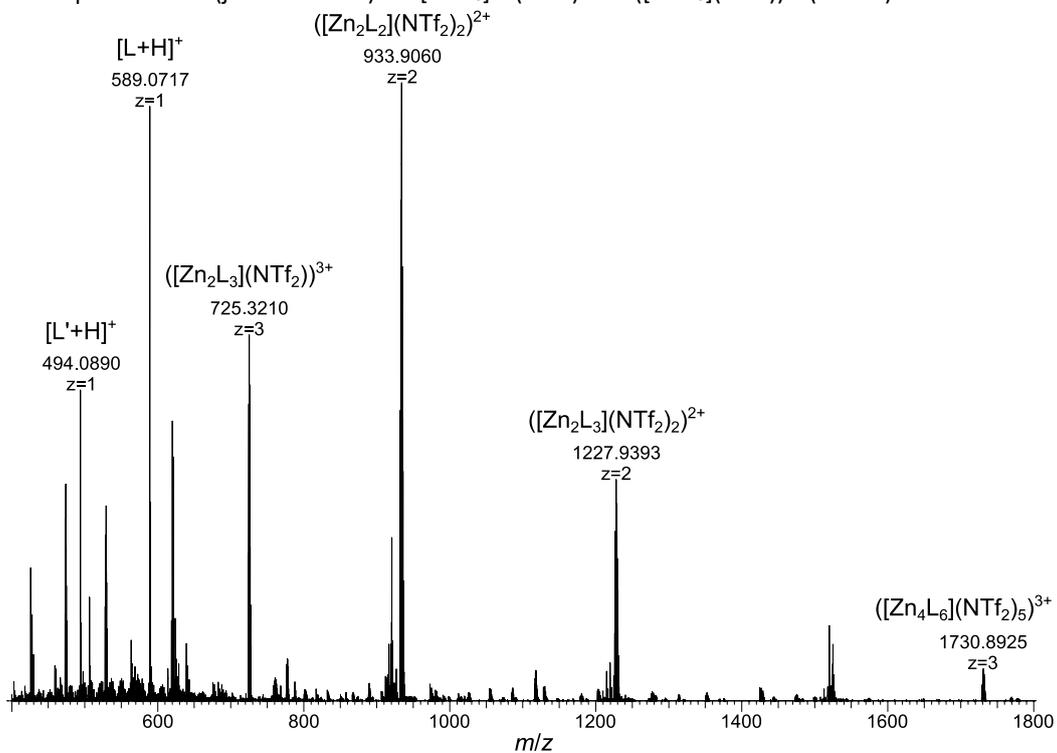


Abbildung 222: Ausschnitt aus dem ESI(+)-Massenspektrum des Komplexansatzes zu $[\text{Zn}_4(\text{13}^{\text{Thia}})_6]$ mit Signalen für verschiedene Komplex-Cluster und den gebildeten Liganden. Mit $\text{L} = \text{13}^{\text{Thia}}$ und $\text{L}' = \text{13}^{\text{1/2Thia}}$.

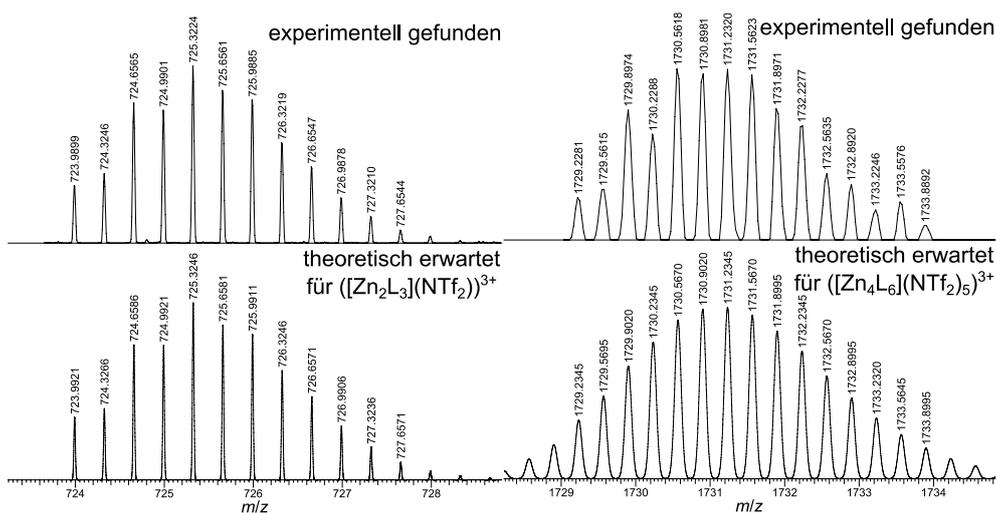


Abbildung 223: Vergleich der für $[\text{Zn}_4(\text{13Thia})_6]$ gefundenen Isotopenmuster (jeweils oben) mit den erwarteten Isotopenmustern (jeweils unten) für $[\text{Zn}_2\text{L}_3](\text{NTf}_2)_3^+$ (links) und $[\text{Zn}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2)_5^+$ (rechts). Mit $\text{L} = \text{13Thia}$.

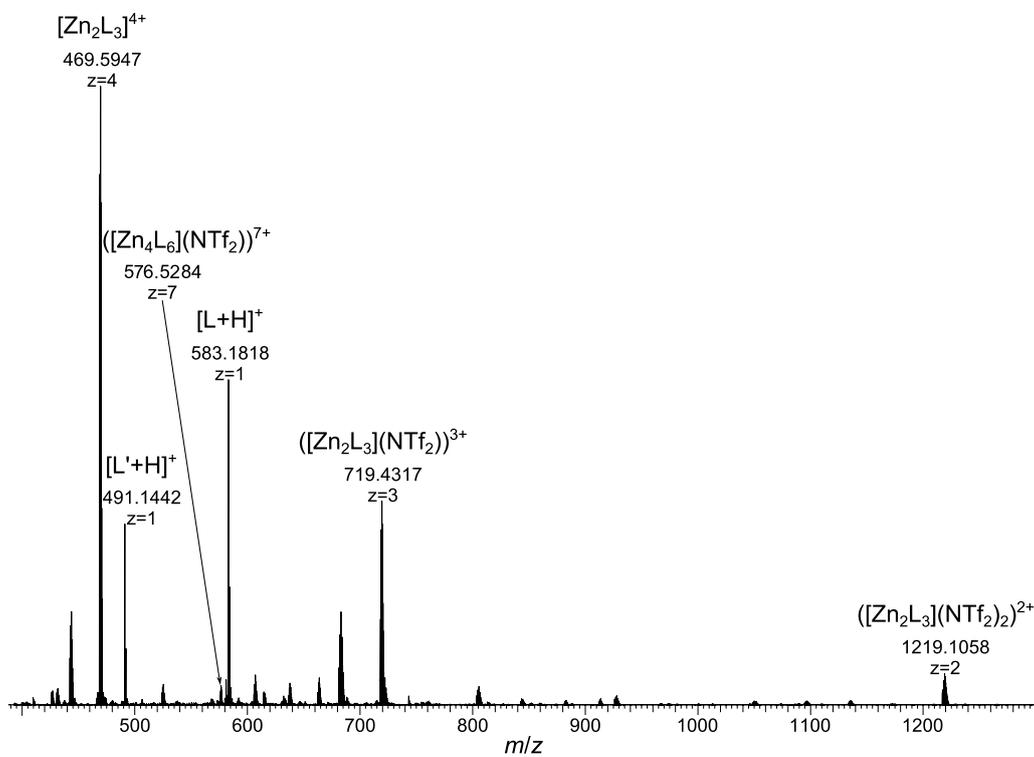


Abbildung 224: Ausschnitt aus dem ESI(+)-Massenspektrum des Komplexansatzes zu $[\text{Zn}_4(\text{13NMe})_6]$ mit Signalen für verschiedene Komplex-Cluster und den gebildeten Liganden. Mit $\text{L} = \text{13NMe}$ und $\text{L}' = \text{13}^{\frac{1}{2}}\text{NMe}$.

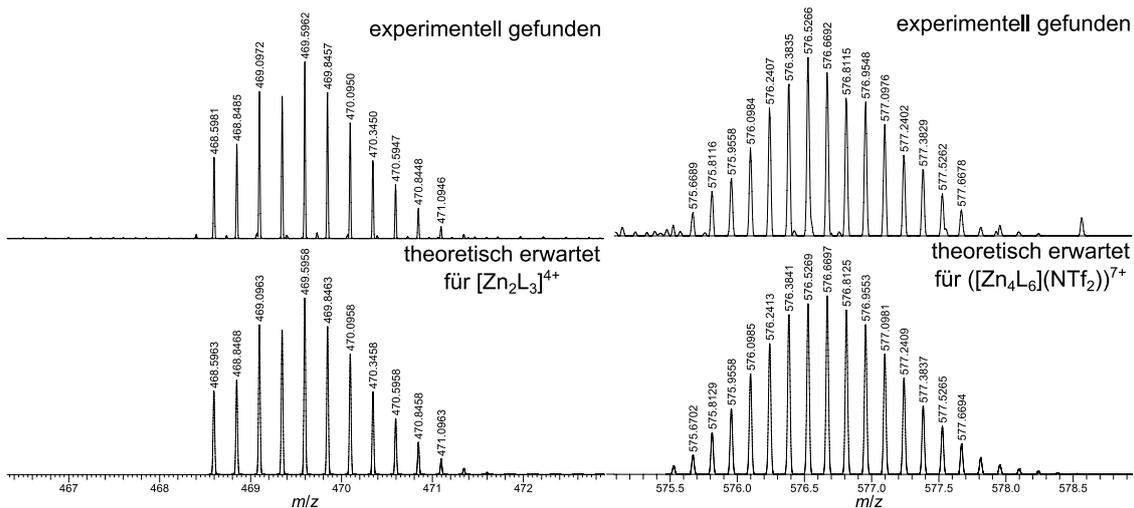


Abbildung 225: Vergleich der für $[Zn_4(13^{NMe})_6]$ gefundenen Isotopenmuster (jeweils oben) mit den erwarteten Isotopenmustern (jeweils unten) für $[Zn_2L_3]^{4+}$ (links) und $([Zn_4L_6](NTf_2)_7)^{7+}$ (rechts). Mit $L = 13^{NMe}$.

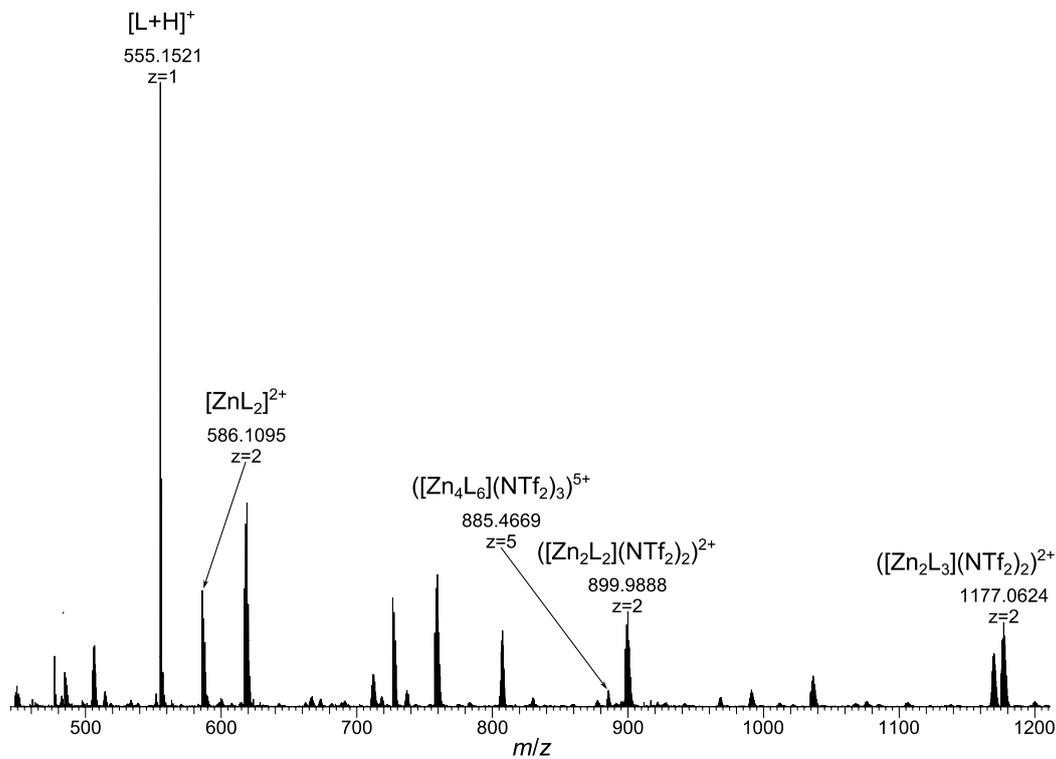


Abbildung 226: Ausschnitt aus dem ESI(+)-Massenspektrum des Komplexansatzes zu $[Zn_4(13^{Imi})_6]$ mit Signalen für verschiedene Komplex-Cluster und den gebildeten Liganden. Mit $L = 13^{Imi}$.

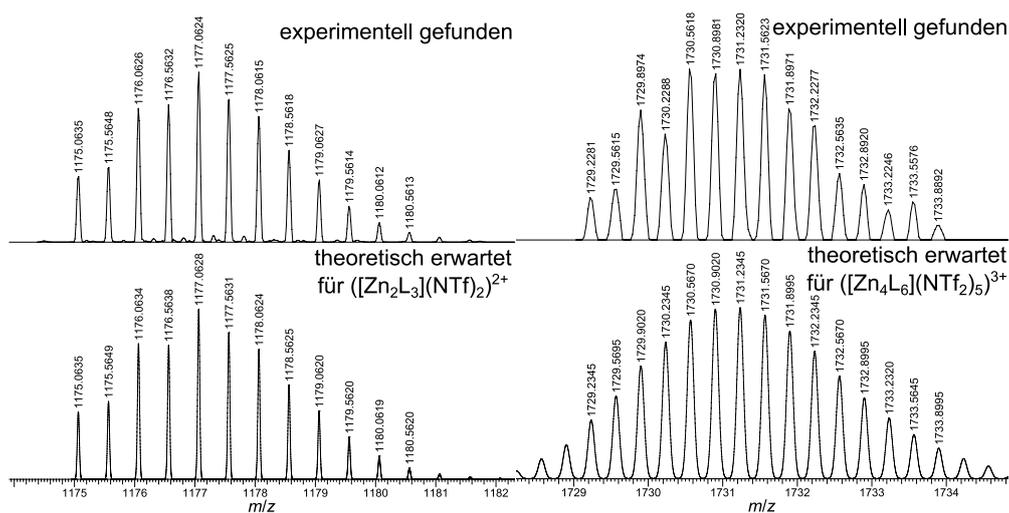


Abbildung 227: Vergleich der für $[\text{Zn}_4(13^{\text{mi}})_6]$ gefundenen Isotopenmuster (jeweils oben) mit den erwarteten Isotopenmustern (jeweils unten) für $[\text{Zn}_2\text{L}_3](\text{NTf}_2)_2^{3+}$ (links) und $[\text{Zn}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2)_3^{5+}$ (rechts). Mit $\text{L} = 13^{\text{mi}}$.

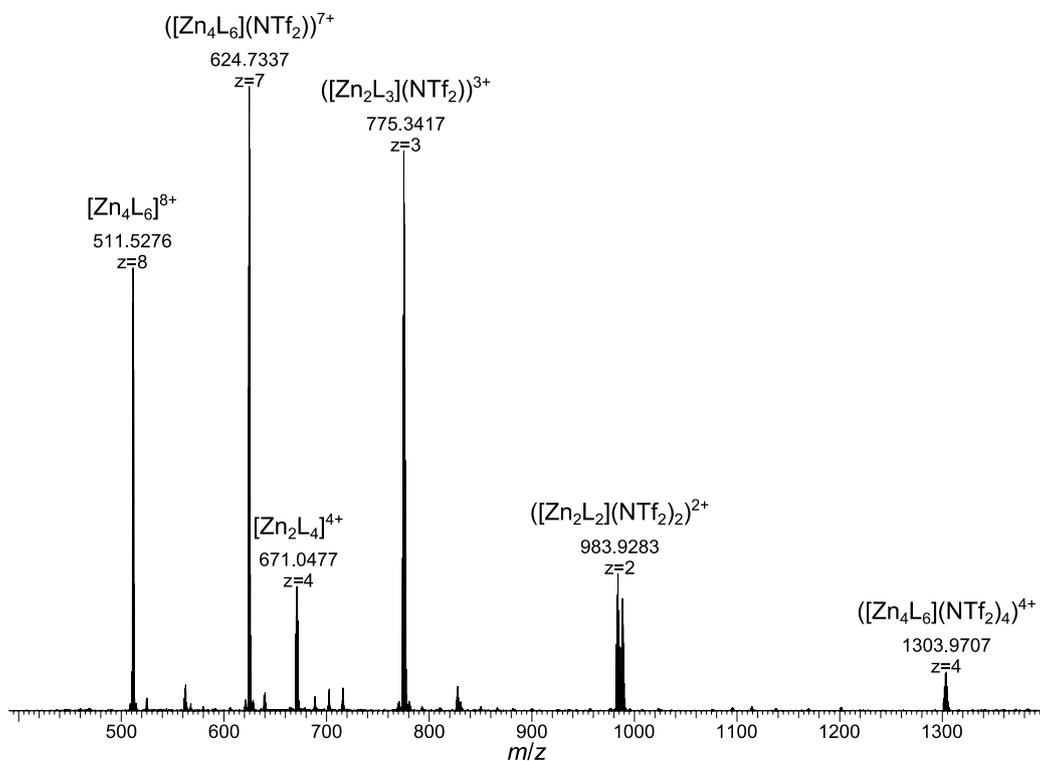


Abbildung 228: Ausschnitt aus dem ESI(+)-Massenspektrum des Komplexansatzes zu $[\text{Zn}_4(14^{\text{Thia}})_6]$ mit Signalen für verschiedene Komplex-Cluster und den gebildeten Liganden. Mit $\text{L} = 14^{\text{Thia}}$.

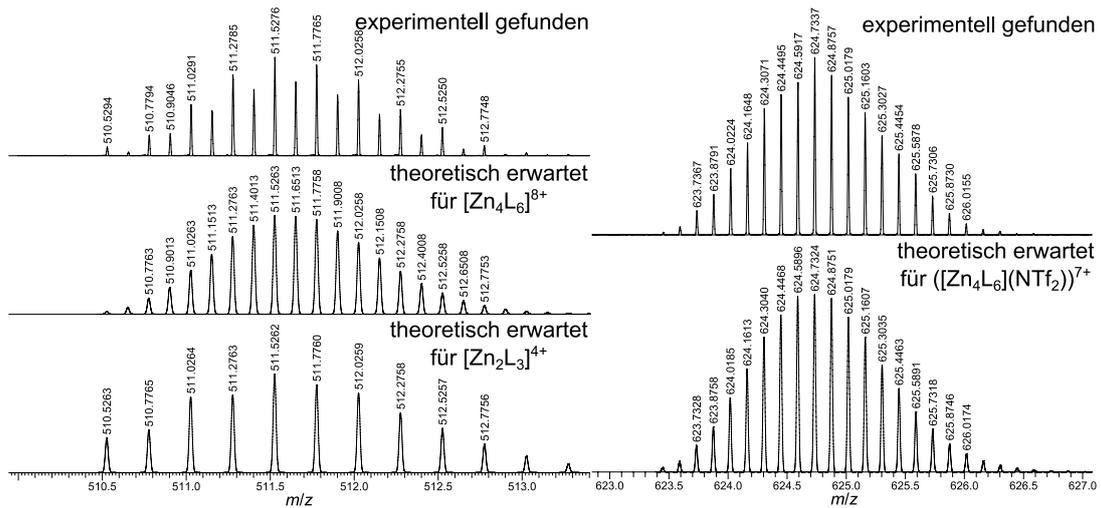


Abbildung 229: Vergleich der für $[Zn_4(14^{Thia})_6]$ gefundenen Isotopenmuster (jeweils oben) mit den erwarteten Isotopenmustern (jeweils unten) für $[Zn_4L_6]^{8+}$ mit $[Zn_2L_3]^{4+}$ (links) und $([Zn_4L_6](NTf_2))^{7+}$ (rechts). Mit $L = 14^{Thia}$.

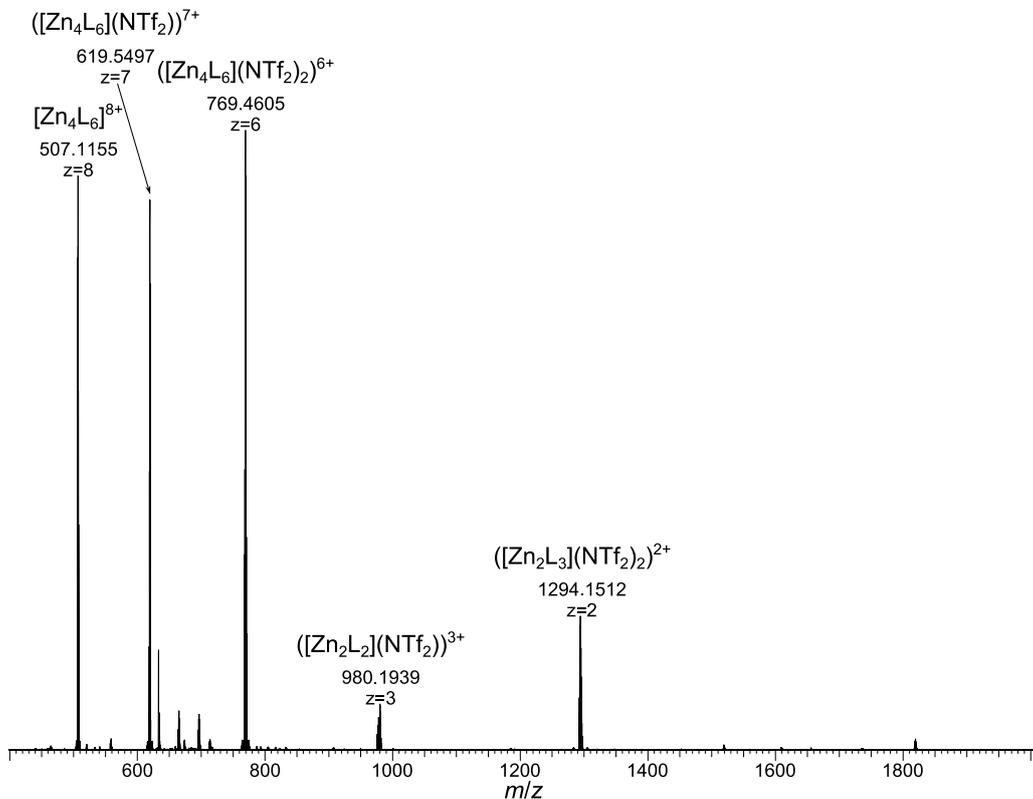


Abbildung 230: Ausschnitt aus dem ESI(+)-Massenspektrum des Komplexansatzes zu $[Zn_4(14^{NMe})_6]$ mit Signalen für verschiedene Komplex-Cluster und den gebildeten Liganden. Mit $L = 14^{NMe}$.

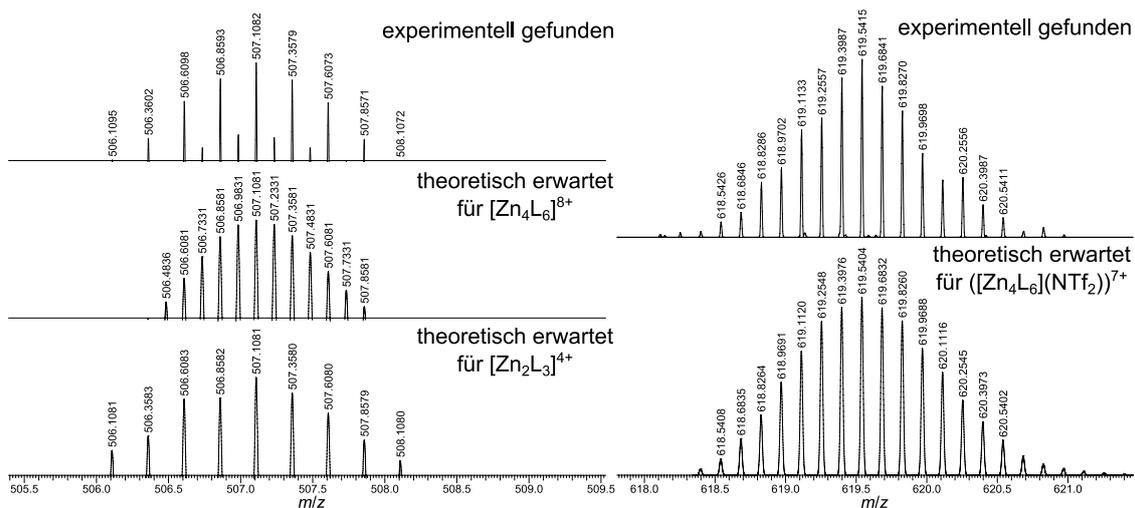


Abbildung 231: Vergleich der für $[Zn_4(14^{NMe})_6]$ gefundenen Isotopenmuster (jeweils oben) mit den erwarteten Isotopenmustern (jeweils unten) für $[Zn_4L_6]^{8+}$ mit $[Zn_2L_3]^{4+}$ (links) und $([Zn_4L_6](NTf_2))^{7+}$ (rechts). Mit $L = 14^{NMe}$.

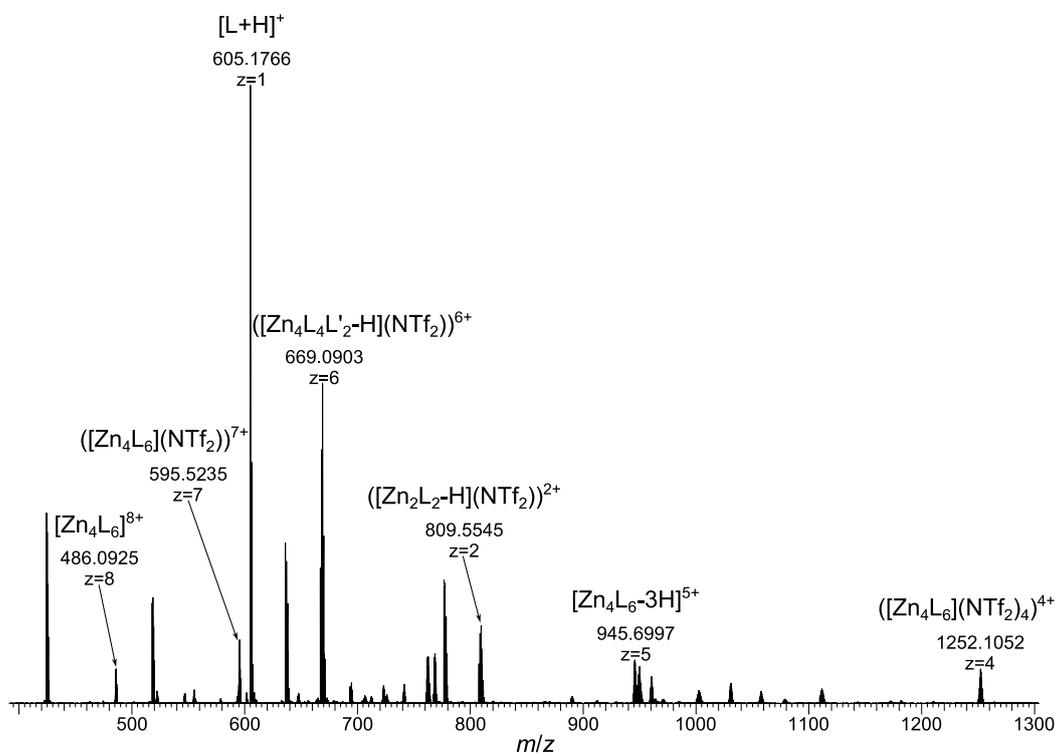


Abbildung 232: Ausschnitt aus dem ESI(+)-Massenspektrum des Komplexansatzes zu $[Zn_4(14^{Imi})_6]$ mit Signalen für verschiedene Komplex-Cluster und den gebildeten Liganden. Mit $L = 14^{Imi}$ und $L' = 14^{1/2Imi}$.

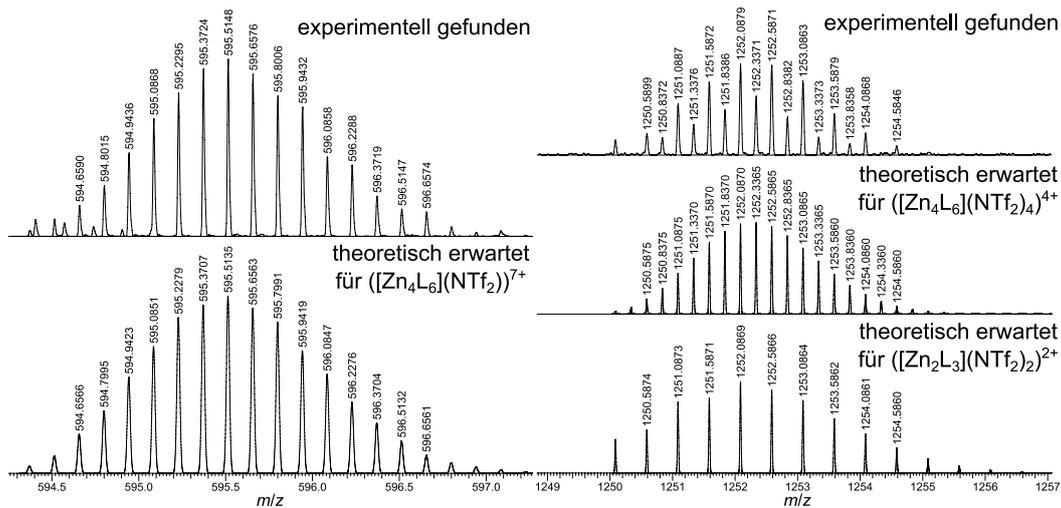


Abbildung 233: Vergleich der für $[Zn_4(14^{Imi})_6]$ gefundenen Isotopenmuster (jeweils oben) mit den erwarteten Isotopenmustern (jeweils unten) für $([Zn_4L_6](NTf_2))^{7+}$ (links) und $([Zn_4L_6](NTf_2)_4)^{4+}$ mit $([Zn_2L_3](NTf_2)_2)^{2+}$ (rechts). Mit $L = 14^{Imi}$.

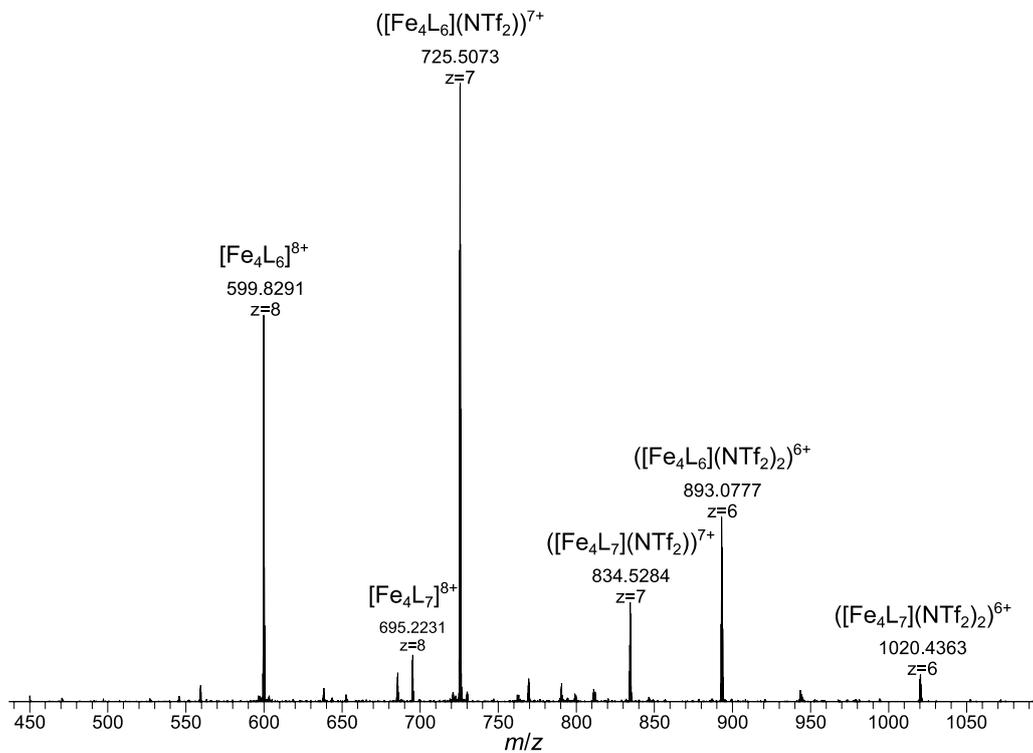


Abbildung 234: Ausschnitt aus dem ESI(+)-Massenspektrum des Komplexansatzes zu $[Fe_4(14^{CF_3Py})_6]$ mit Signalen für verschiedene Komplex-Cluster und den gebildeten Liganden. Mit $L = 14^{CF_3Py}$.

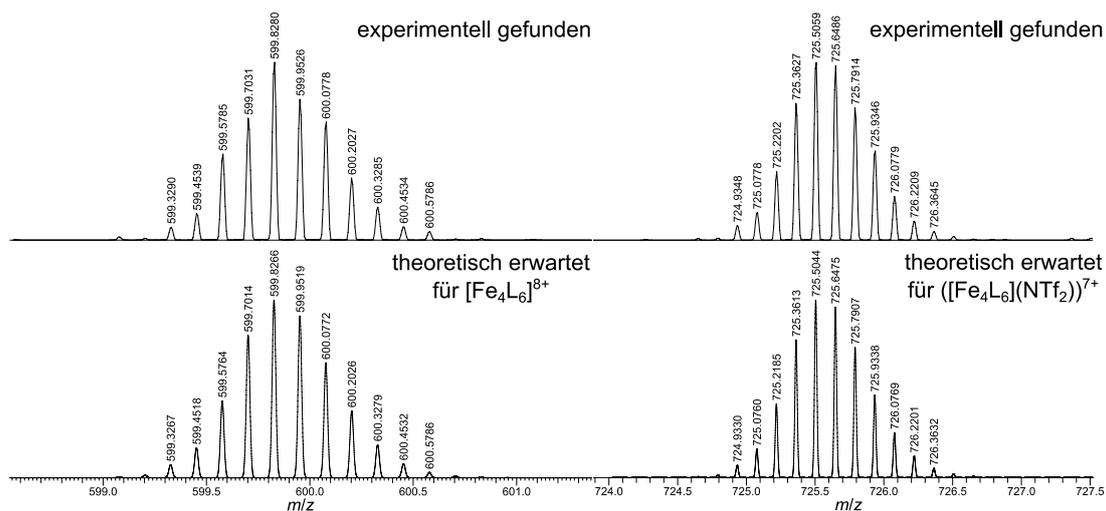


Abbildung 235: Vergleich der für $[\text{Fe}_4(\text{14}^{\text{CF}_3\text{Py}})_6]$ gefundenen Isotopenmuster (jeweils oben) mit den erwarteten Isotopenmustern (jeweils unten) für $[\text{Fe}_4\text{L}_6]^{8+}$ (links) und $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2)_2)^{6+}$ mit $([\text{Fe}_2\text{L}_3](\text{NTf}_2))^{3+}$ (rechts). Mit $\text{L} = \text{14}^{\text{CF}_3\text{Py}}$.

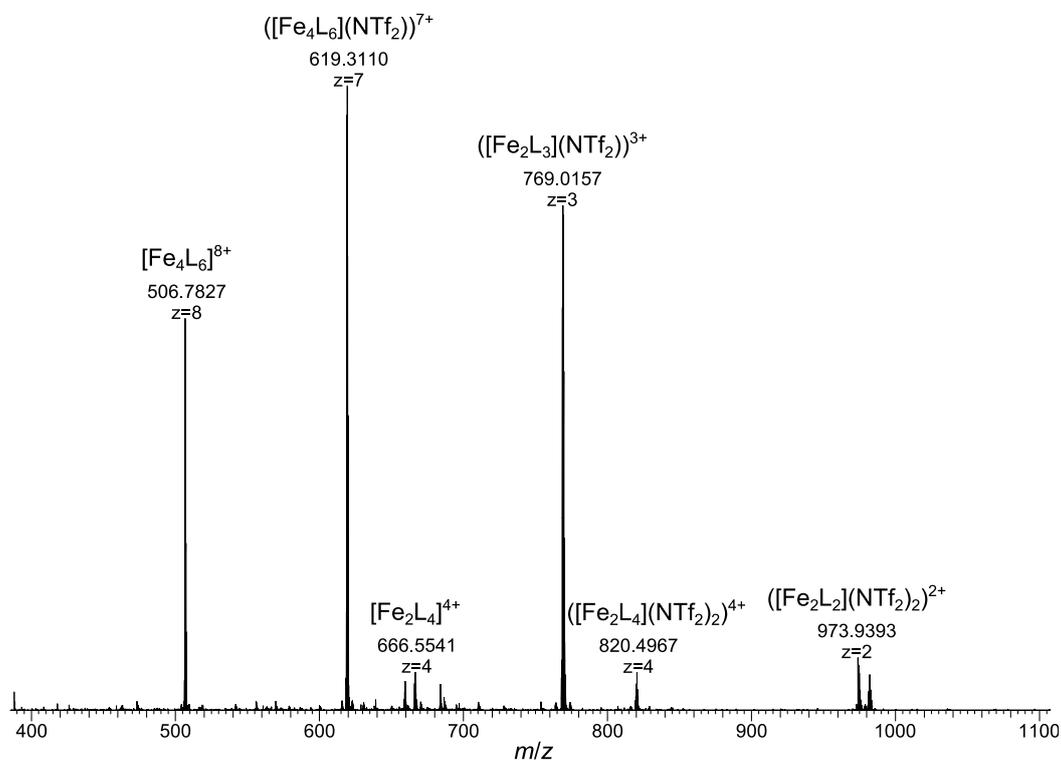


Abbildung 236: Ausschnitt aus dem ESI(+)-Massenspektrum des Komplexansatzes zu $[\text{Fe}_4(\text{14}^{\text{Thia}})_6]$ mit Signalen für verschiedene Komplex-Cluster und den gebildeten Liganden. Mit $\text{L} = \text{14}^{\text{Thia}}$.

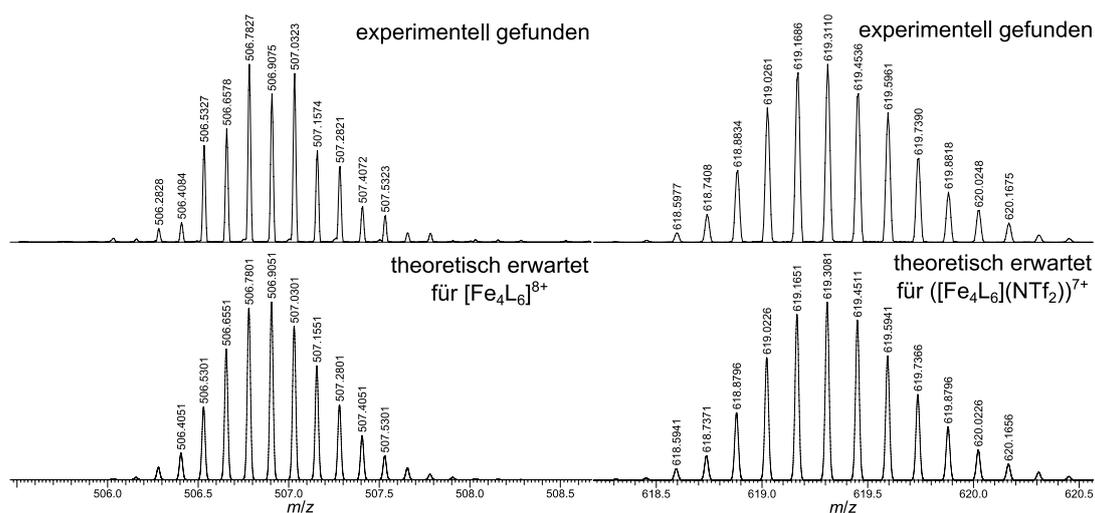


Abbildung 237: Vergleich der für $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{Thia}})_6]$ gefundenen Isotopenmuster (jeweils oben) mit den erwarteten Isotopenmustern (jeweils unten) für $[\text{Fe}_4\text{L}_6]^{8+}$ (links) und $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2)_2)^{7+}$ (rechts). Mit $\text{L} = \mathbf{14}^{\text{Thia}}$.

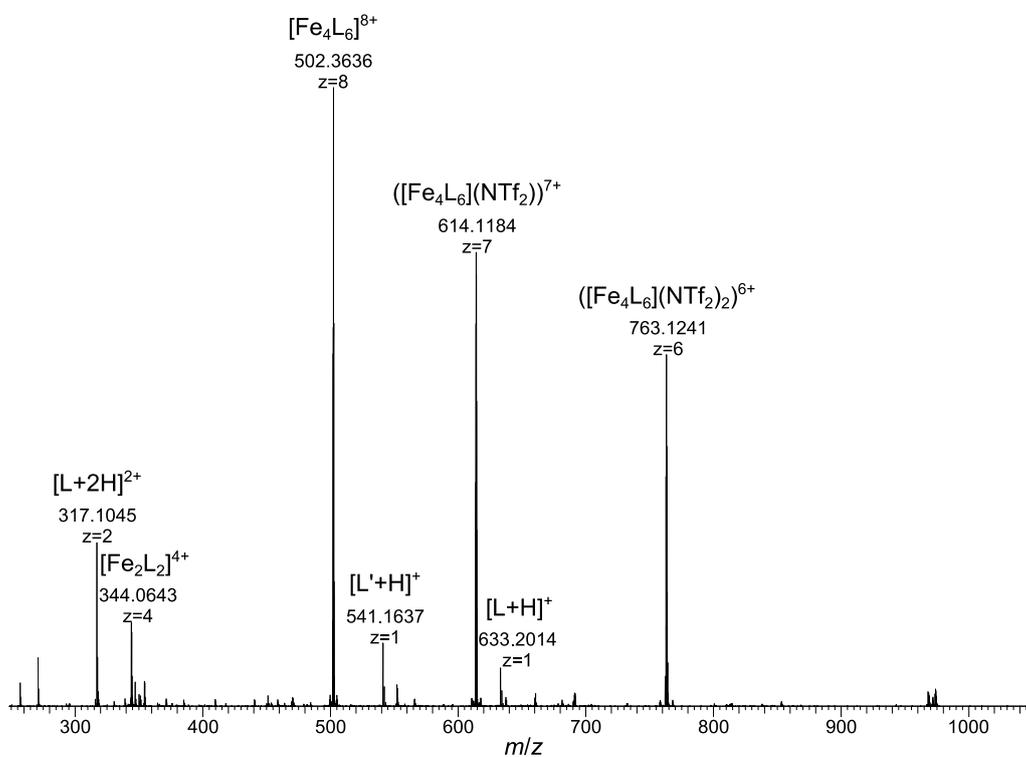


Abbildung 238: Ausschnitt aus dem ESI(+)-Massenspektrum des Komplexansatzes zu $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{NMe}})_6]$ mit Signalen für verschiedene Komplex-Cluster und den gebildeten Liganden. Mit $\text{L} = \mathbf{14}^{\text{NMe}}$.

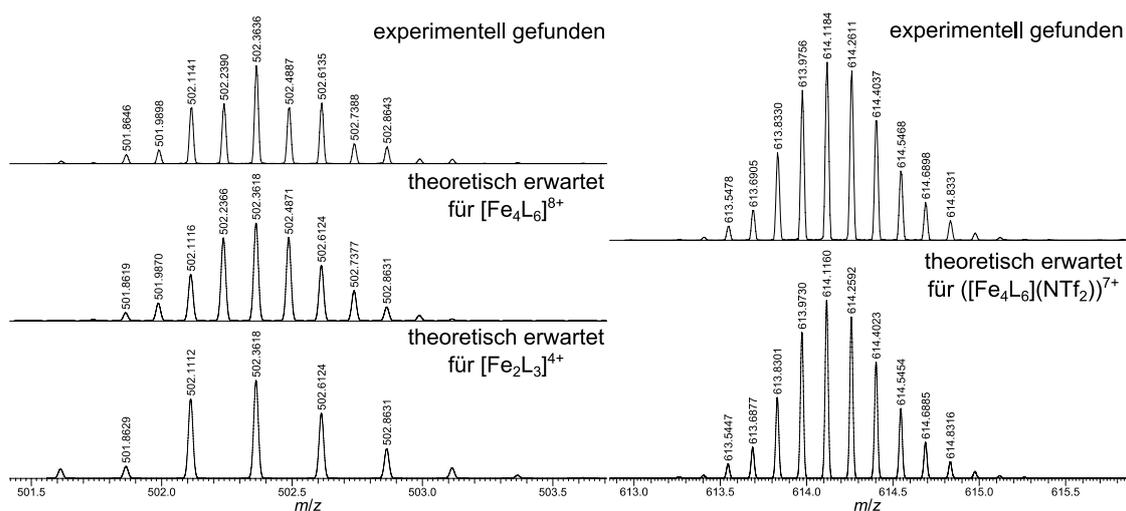


Abbildung 239: Vergleich der für $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{Thia}})_6]$ gefundenen Isotopenmuster (jeweils oben) mit den erwarteten Isotopenmustern (jeweils unten) für $[\text{Fe}_4\text{L}_6]^{8+}$ (links) und $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2)_2)^{7+}$ (rechts). Mit $\text{L} = \mathbf{14}^{\text{NMe}}$.

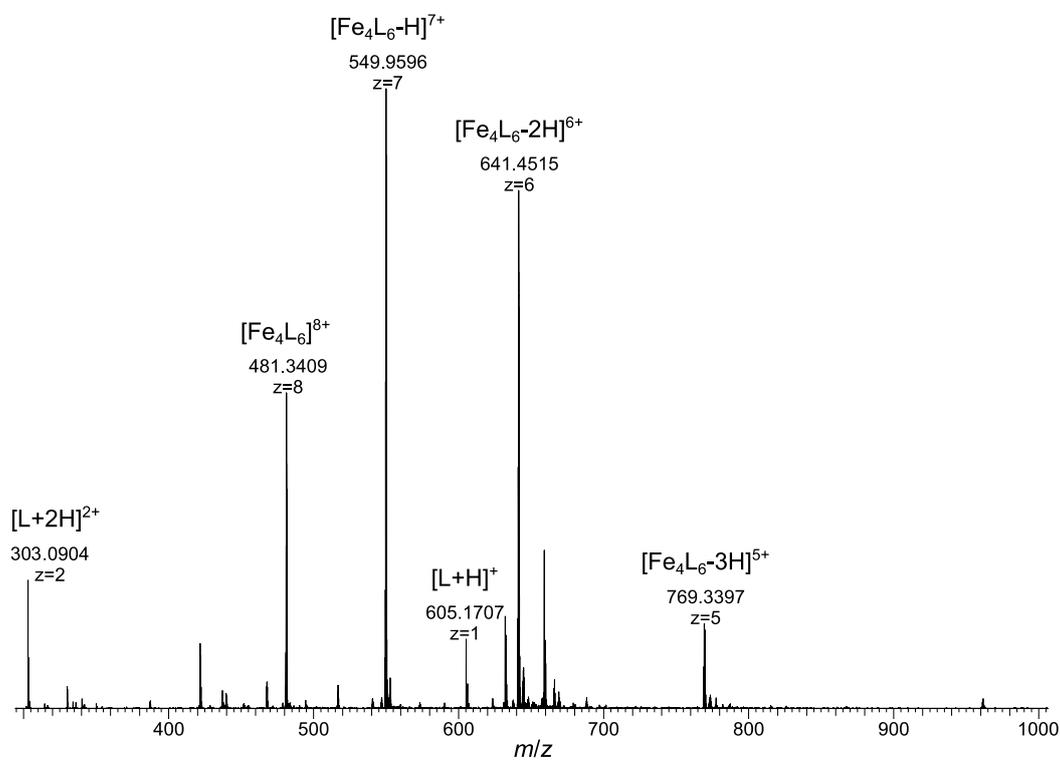


Abbildung 240: Ausschnitt aus dem ESI(+)-Massenspektrum des Komplexansatzes zu $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{Imi}})_6]$ mit Signalen für verschiedene Komplex-Cluster und den gebildeten Liganden. Mit $\text{L} = \mathbf{14}^{\text{Imi}}$.

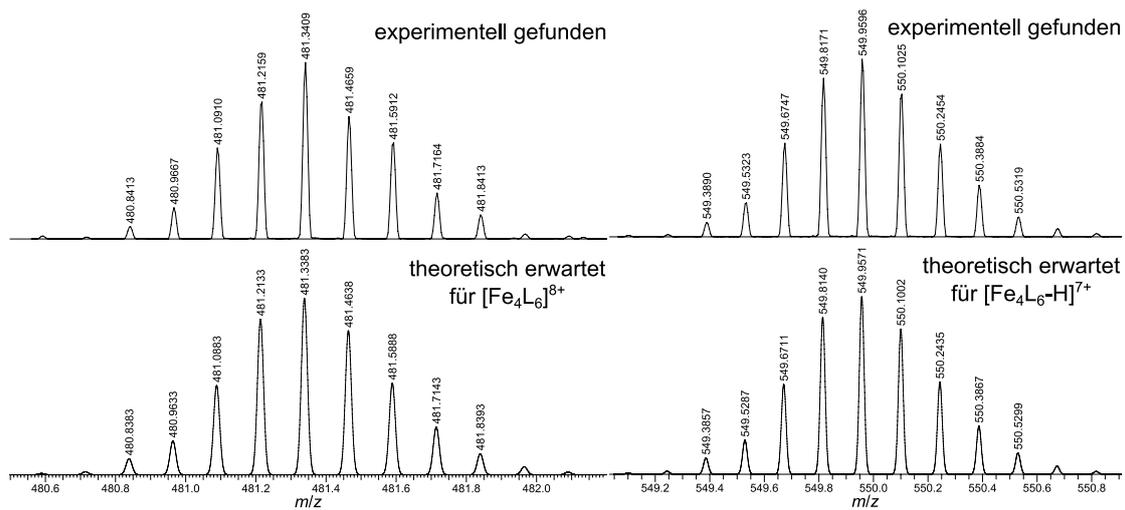


Abbildung 241: Vergleich der für $[\text{Fe}_4(\mathbf{14}^{\text{Imi}})_6]$ gefundenen Isotopenmuster (jeweils oben) mit den erwarteten Isotopenmustern (jeweils unten) für $[\text{Fe}_4\text{L}_6]^{3+}$ (links) und $[\text{Fe}_4\text{L}_6\text{-H}]^{7+}$ (rechts). Mit $\text{L} = \mathbf{14}^{\text{Imi}}$.

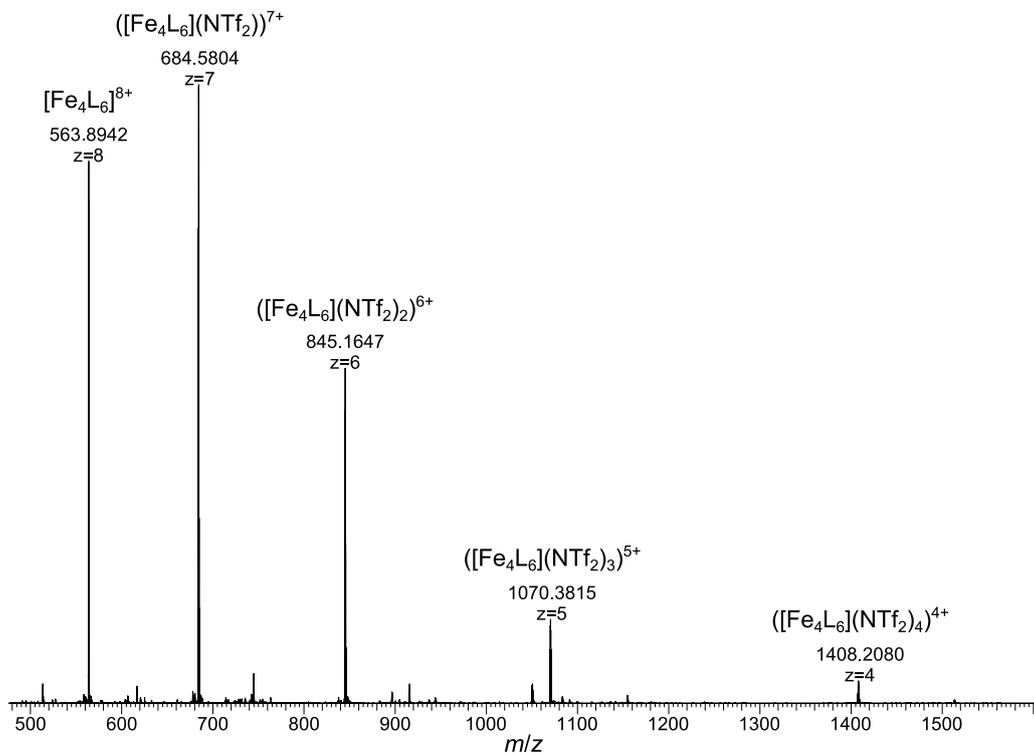


Abbildung 242: Ausschnitt aus dem ESI(+)-Massenspektrum des Komplexansatzes zu $[\text{Fe}_4(\mathbf{19}^{\text{Py}})_6]$ mit Signalen für verschiedene Komplex-Cluster und den gebildeten Liganden. Mit $\text{L} = \mathbf{19}^{\text{Py}}$.

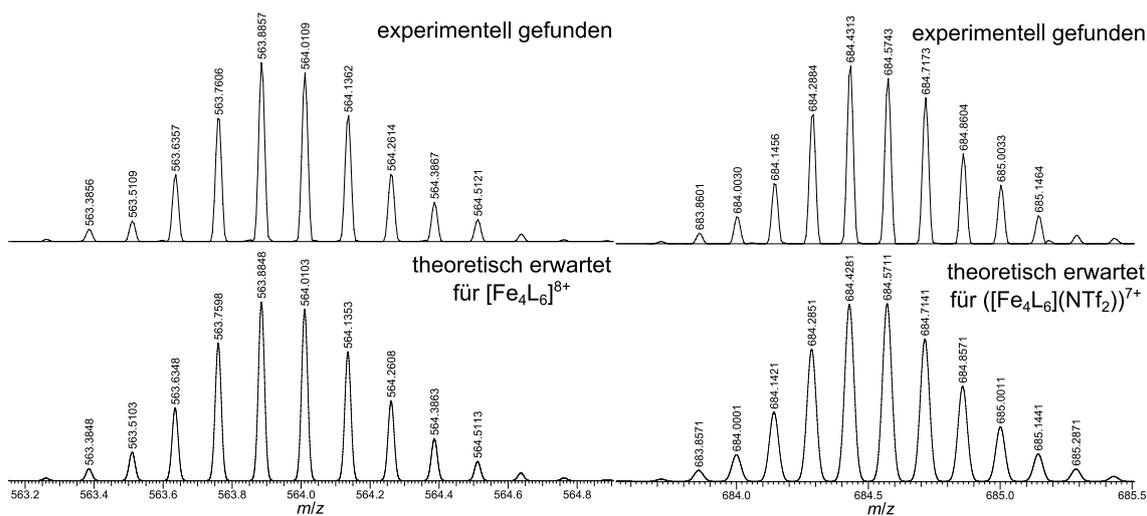


Abbildung 243: Vergleich der für $[\text{Fe}_4(\text{19Py})_6]$ gefundenen Isotopenmuster (jeweils oben) mit den erwarteten Isotopenmustern (jeweils unten) für $[\text{Fe}_4\text{L}_6]^{8+}$ (links) und $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2)_7)^{7+}$ (rechts). Mit $\text{L} = \text{19Py}$.

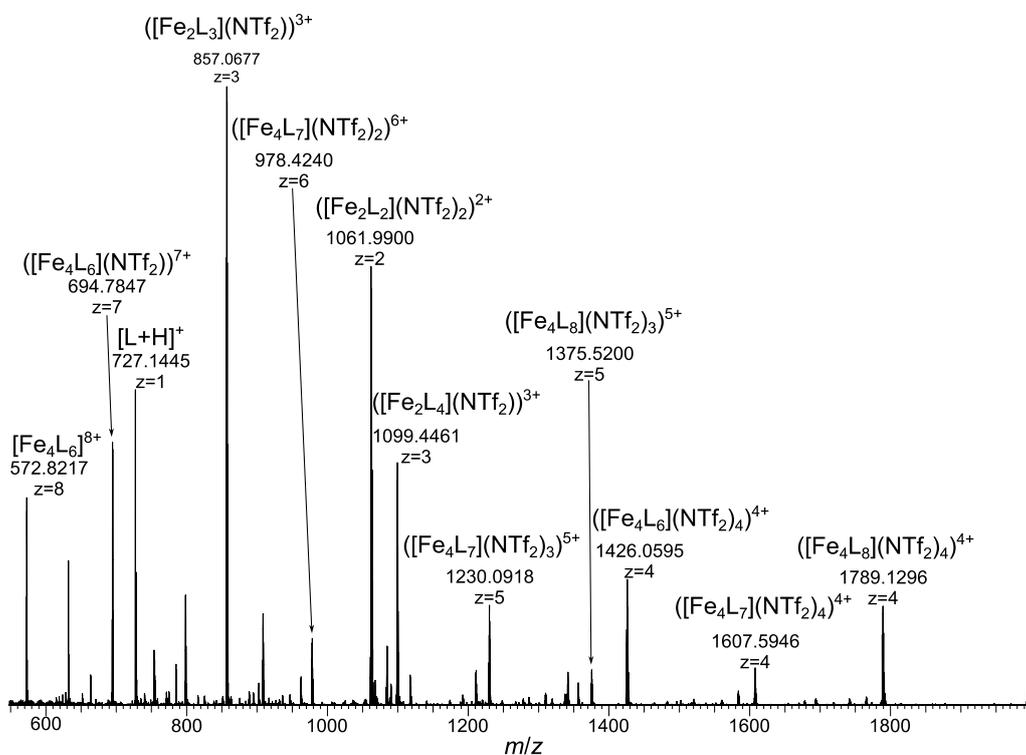


Abbildung 244: Ausschnitt aus dem ESI(+)-Massenspektrum des Komplexansatzes zu $[\text{Fe}_4(\text{19Thia})_6]$ mit Signalen für verschiedene Komplex-Cluster und den gebildeten Liganden. Mit $\text{L} = \text{19Thia}$.

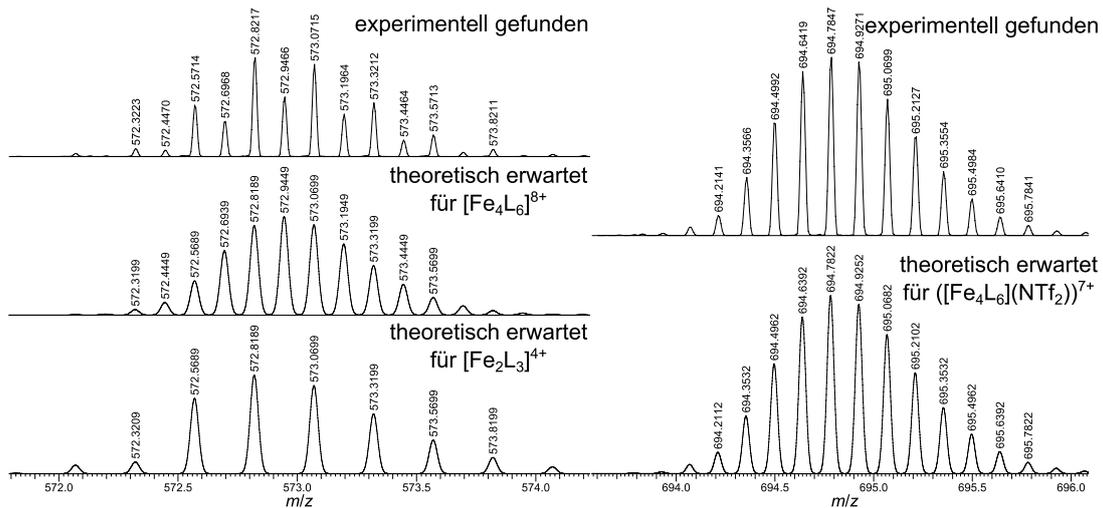


Abbildung 245: Vergleich der für $[\text{Fe}_4(\mathbf{19}^{\text{Thia}})_6]$ gefundenen Isotopenmuster (jeweils oben) mit den erwarteten Isotopenmustern (jeweils unten) für $[\text{Fe}_4\text{L}_6]^{8+}$ mit $[\text{Fe}_2\text{L}_3]^{4+}$ (links) und $[(\text{Fe}_4\text{L}_6)(\text{NTf}_2)_7]^{7+}$ (rechts). Mit $\text{L} = \mathbf{19}^{\text{Thia}}$.

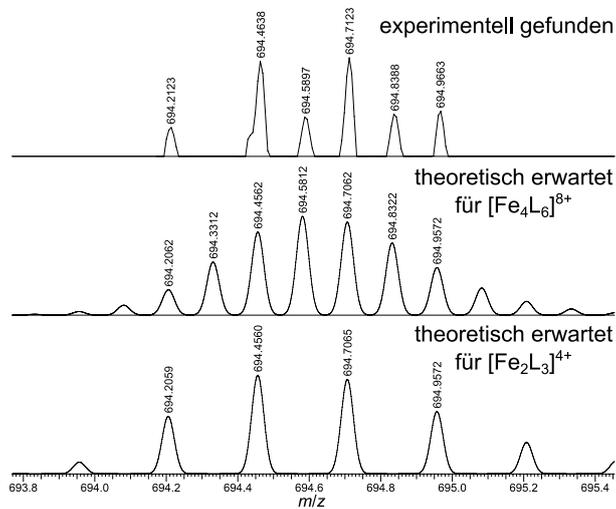


Abbildung 246: Vergleich des für $[\text{Fe}_4(\mathbf{30}^{\text{Py}})_6]$ gefundenen Isotopenmusters (oben) mit den erwarteten Isotopenmustern für $[\text{Fe}_4\text{L}_6]^{8+}$ mit $[\text{Fe}_2\text{L}_3]^{4+}$. Mit $\text{L} = \mathbf{30}^{\text{Py}}$.

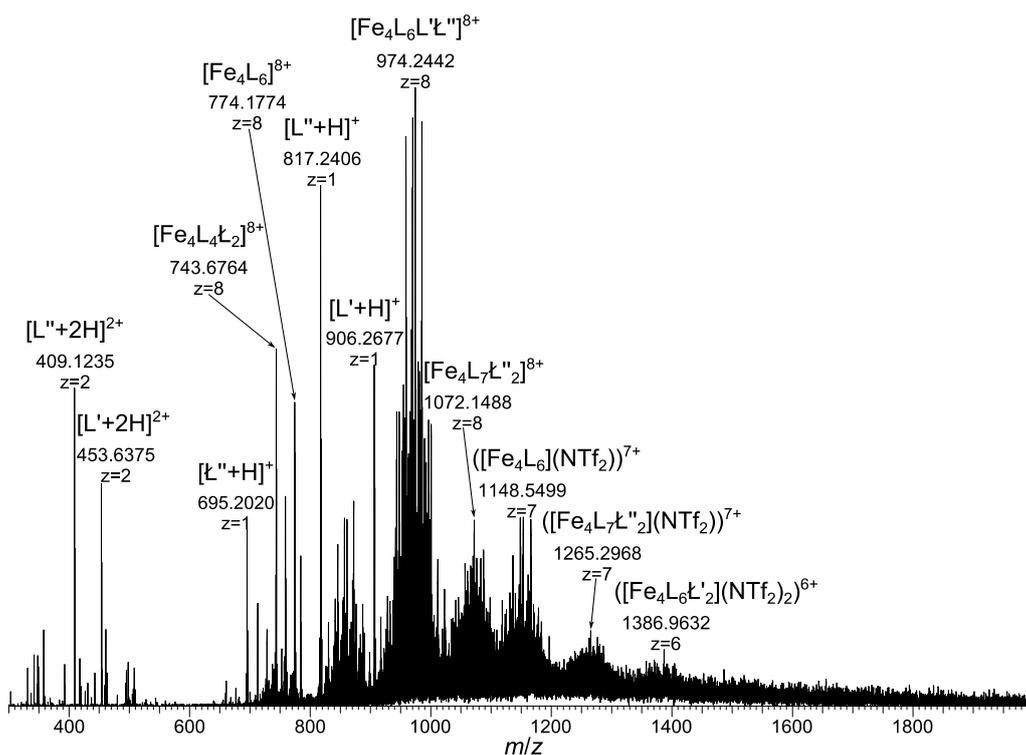


Abbildung 247: Ausschnitt aus dem ESI(+)-Massenspektrum des Komplexansatzes zu $[Fe_4(33^{Py})_6]$ mit Signalen für verschiedene Komplex-Cluster und den gebildeten Liganden. Mit $L = 33^{Py}$, und $L' = 33^{1/2Py}$, $L'' = 33$ und ℓ für Liganden mit einfach substituiertem 33 .

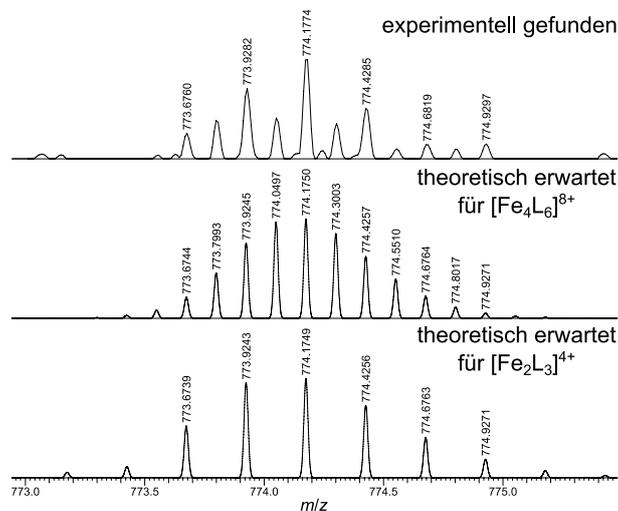


Abbildung 248: Vergleich des für $[Fe_4(33^{Py})_6]$ gefundenen Isotopenmusters (oben) mit den erwarteten Isotopenmustern (unten) für $[Fe_4L_6]^{8+}$ mit $[Fe_2L_3]^{4+}$. Mit $L = 33^{Py}$.

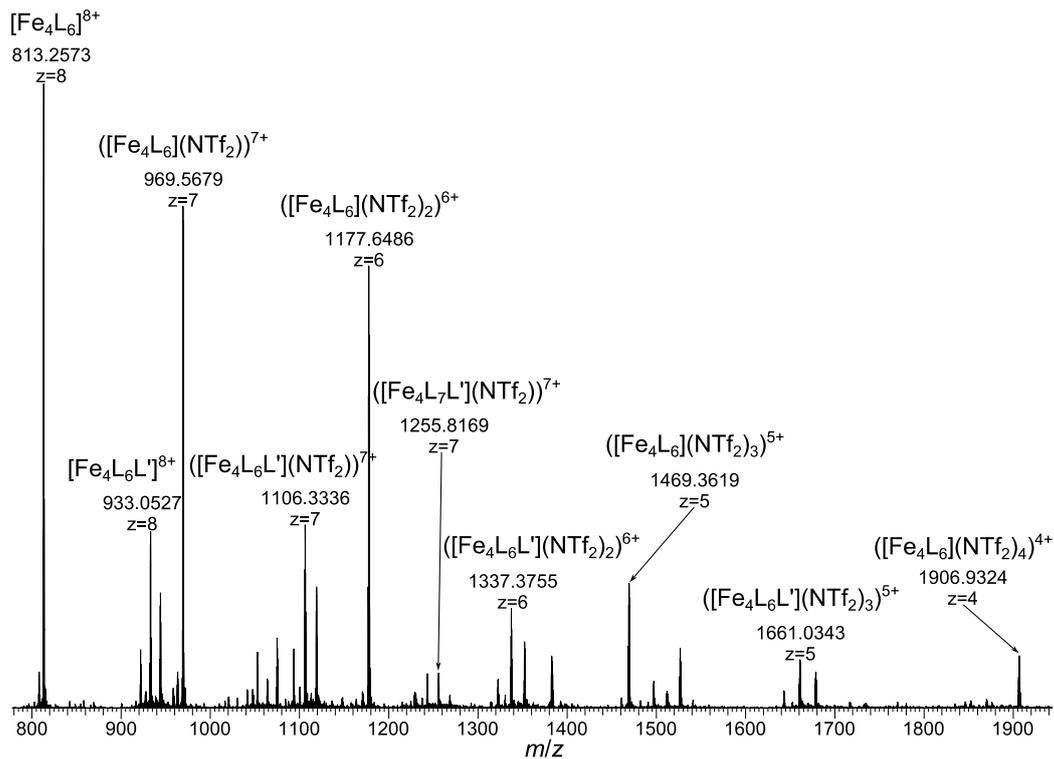


Abbildung 249: Ausschnitt aus dem ESI(+)-Massenspektrum des Komplexansatzes zu $[\text{Fe}_4(\mathbf{36}^{\text{Py}})_6]$ mit Signalen für verschiedene Komplex-Cluster. Mit $\text{L} = \mathbf{36}^{\text{Py}}$ und $\text{L}' = \mathbf{36}^{\frac{1}{2}\text{Py}}$.

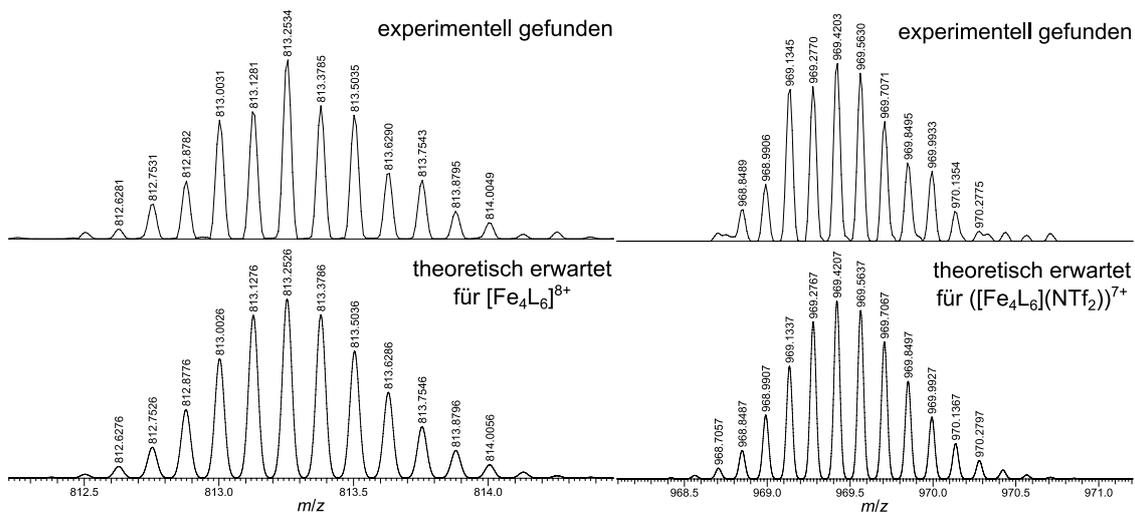


Abbildung 250: Vergleich der für $[\text{Fe}_4(\mathbf{36}^{\text{Py}})_6]$ gefundenen Isotopenmuster (jeweils oben) mit den erwarteten Isotopenmustern (jeweils unten) für $[\text{Fe}_4\text{L}_6]^{8+}$ (links) und $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2))^{7+}$. Mit $\text{L} = \mathbf{36}^{\text{Py}}$.

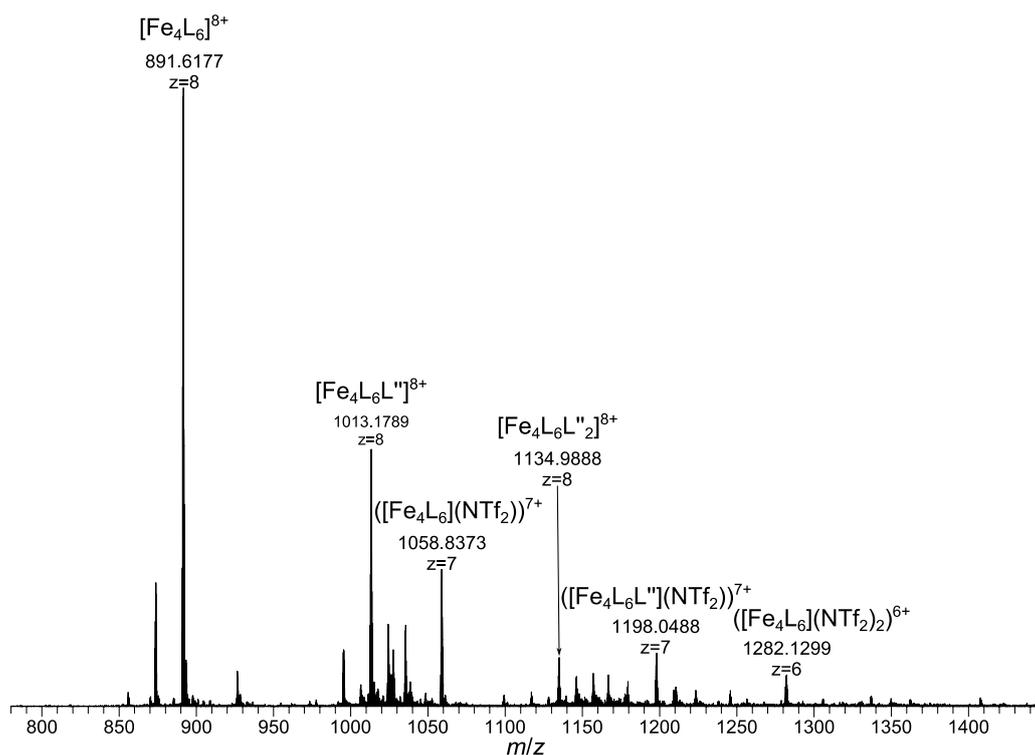


Abbildung 251: Ausschnitt aus dem ESI(+)-Massenspektrum des Komplexansatzes zu $[\text{Fe}_4(\mathbf{42}^{\text{Py}})_6]$ mit Signalen für verschiedene Komplex-Cluster und den gebildeten Liganden. Mit $\text{L} = \mathbf{42}^{\text{Py}}$ und $\text{L}'' = \mathbf{42}$.

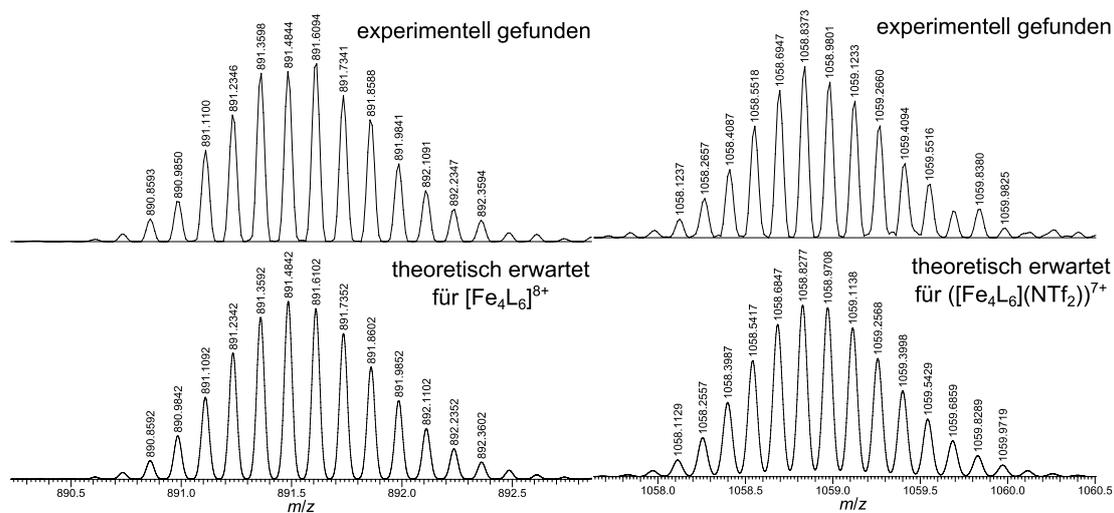


Abbildung 252: Vergleich der für $[\text{Fe}_4(\mathbf{42}^{\text{Py}})_6]$ gefundenen Isotopenmuster (jeweils oben) mit den erwarteten Isotopenmustern (jeweils unten) für $[\text{Fe}_4\text{L}_6]^{8+}$ (links) und $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2))^{7+}$ (rechts). Mit $\text{L} = \mathbf{42}^{\text{Py}}$.

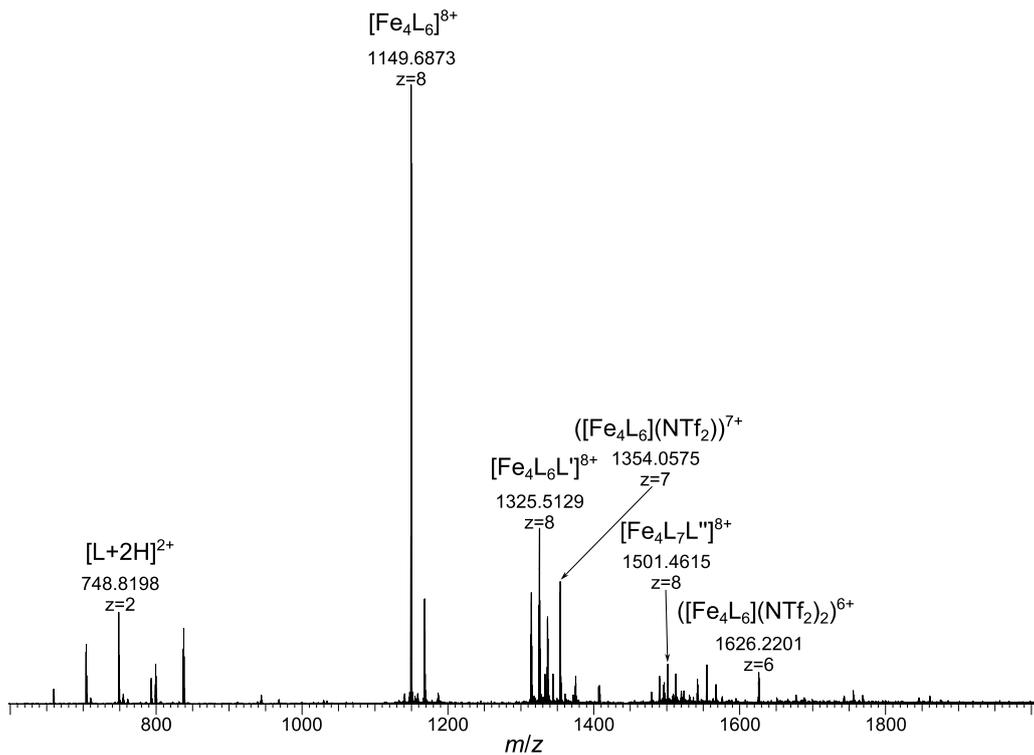


Abbildung 253: Ausschnitt aus dem ESI(+)-Massenspektrum des Komplexansatzes zu $[\text{Fe}_4(54\text{Py})_6]$ mit Signalen für verschiedene Komplex-Cluster und den gebildeten Liganden. Mit $L = 54\text{Py}$ und $L' = 54^{1/2}\text{Py}$.

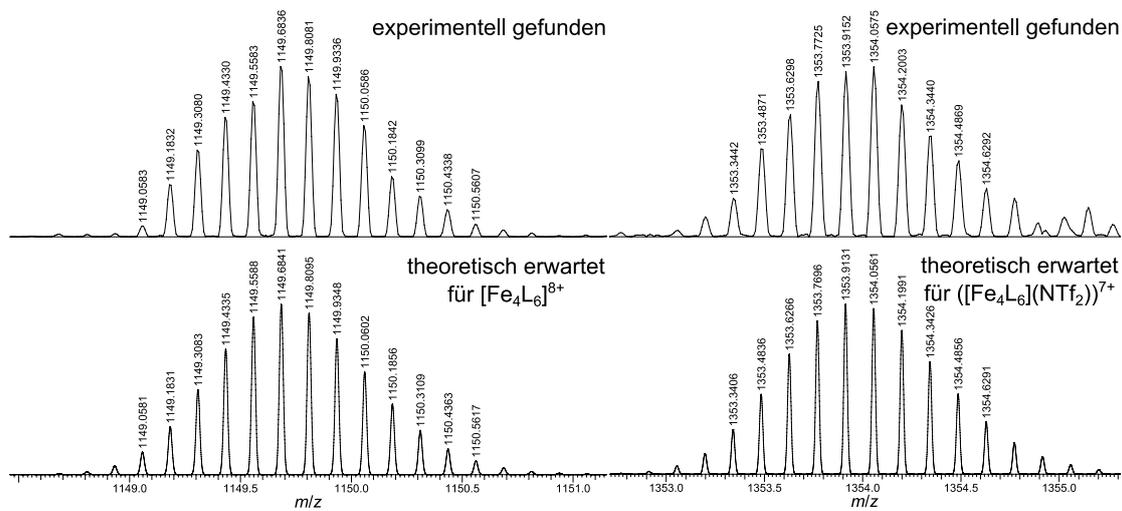


Abbildung 254: Vergleich der für $[\text{Fe}_4(54\text{Py})_6]$ gefundenen Isotopenmuster (jeweils oben) mit den erwarteten Isotopenmustern (jeweils unten) für $[\text{Fe}_4\text{L}_6]^{8+}$ (links) und $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2))^{7+}$ (rechts). Mit $L = 54\text{Py}$.

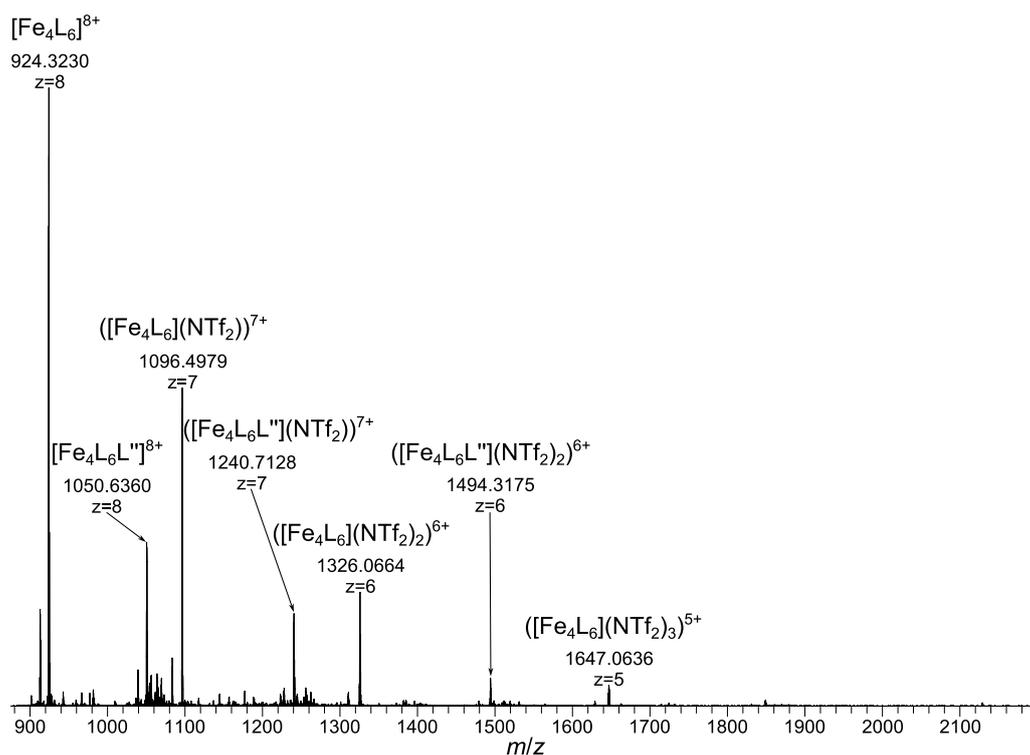


Abbildung 255: Ausschnitt aus dem ESI(+)-Massenspektrum des Komplexansatzes zu $[\text{Fe}_4(\mathbf{56}^{\text{Py}})_6]$ mit Signalen für verschiedene Komplex-Cluster und den gebildeten Liganden. Mit $\text{L} = \mathbf{56}^{\text{Py}}$ und $\text{L}' = \mathbf{56}$.

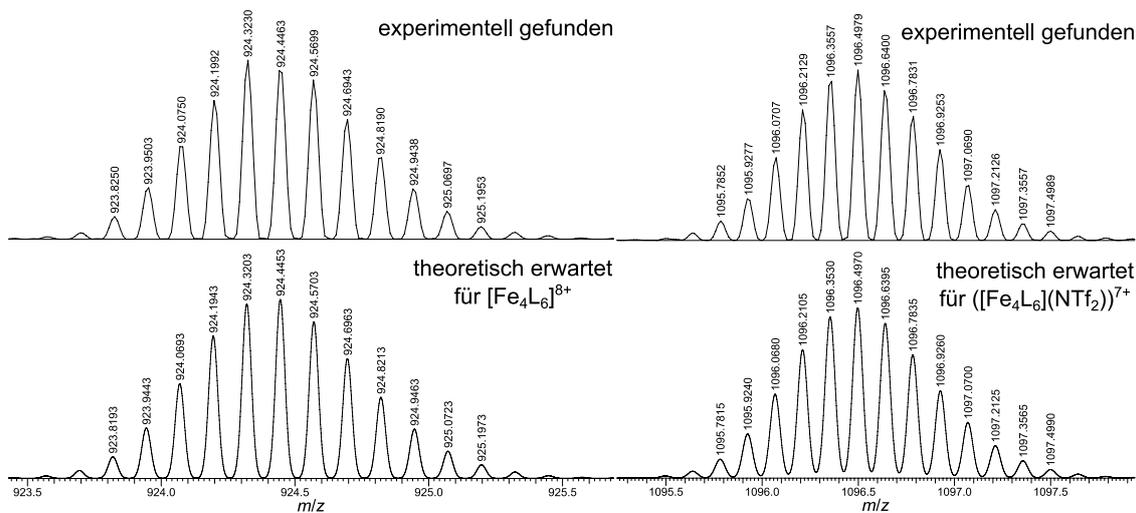


Abbildung 256: Vergleich der für $[\text{Fe}_4(\mathbf{56}^{\text{Py}})_6]$ gefundenen Isotopenmuster (jeweils oben) mit den erwarteten Isotopenmustern (jeweils unten) für $[\text{Fe}_4\text{L}_6]^{8+}$ (links) und $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2))^{7+}$ (rechts). Mit $\text{L} = \mathbf{56}^{\text{Py}}$.

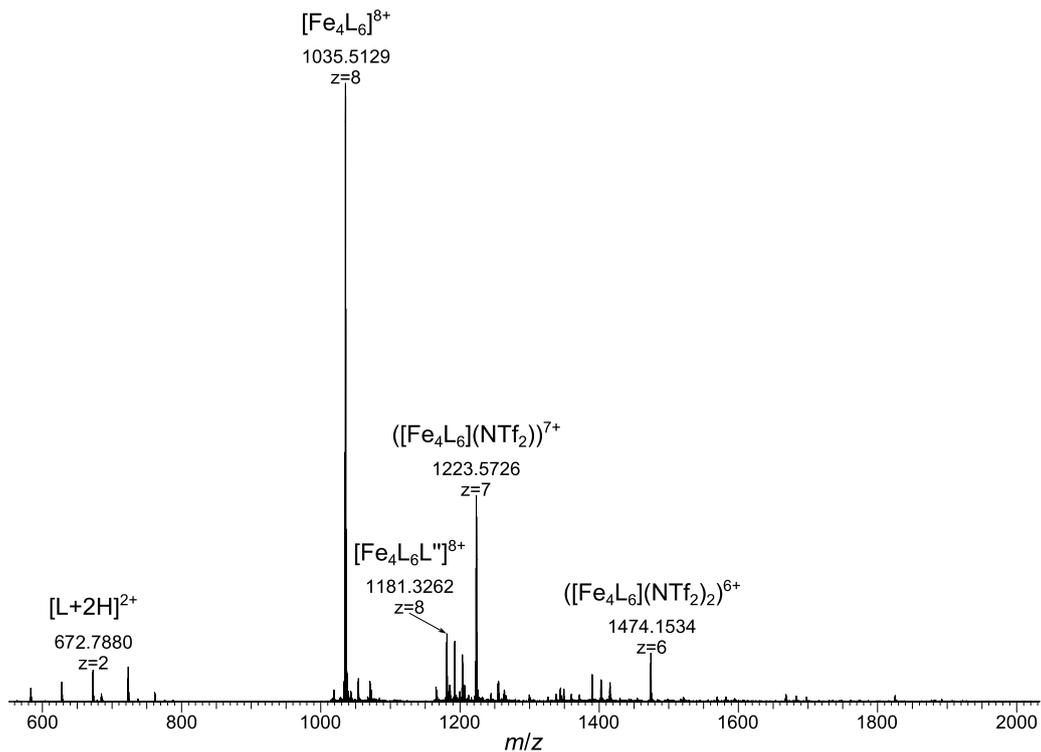


Abbildung 257: Ausschnitt aus dem ESI(+)-Massenspektrum des Komplexansatzes zu $[\text{Fe}_4(52^{\text{Py}})_6]$ mit Signalen für verschiedene Komplex-Cluster und den gebildeten Liganden. Mit $\text{L} = 52^{\text{Py}}$ und $\text{L}' = 52$.

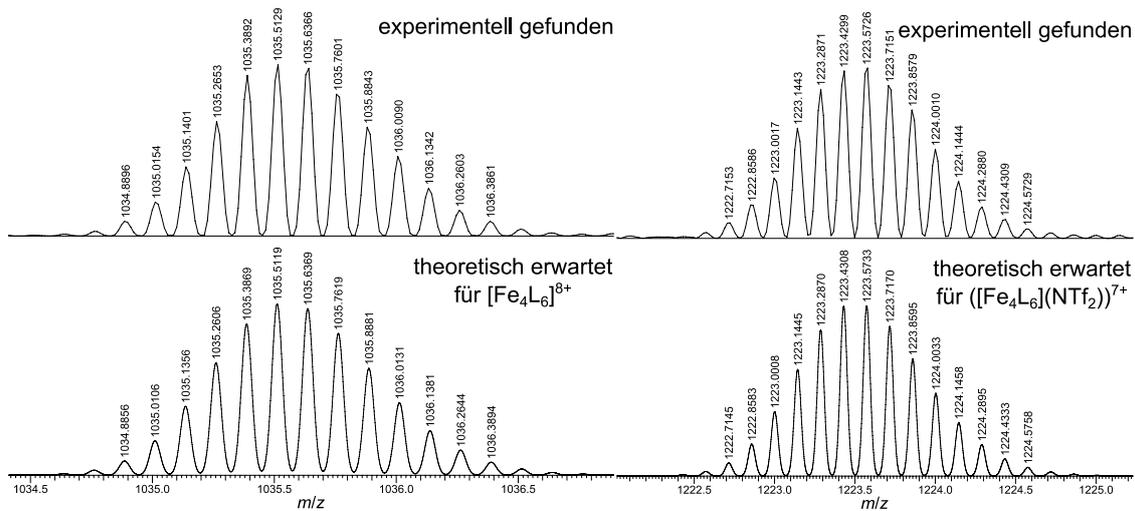


Abbildung 258: Vergleich der für $[\text{Fe}_4(52^{\text{Py}})_6]$ gefundenen Isotopenmuster (jeweils oben) mit den erwarteten Isotopenmustern (jeweils unten) für $[\text{Fe}_4\text{L}_6]^{8+}$ (links) und $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2))^{7+}$ (rechts). Mit $\text{L} = 52^{\text{Py}}$.

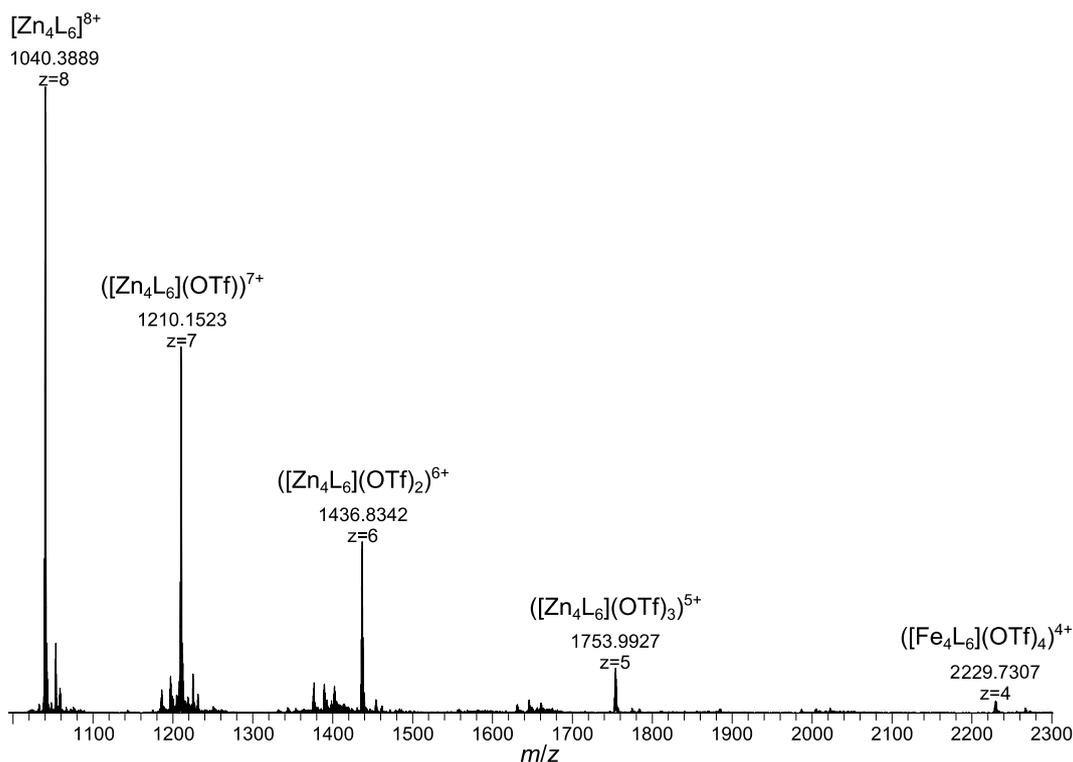


Abbildung 259: Ausschnitt aus dem ESI(+)-Massenspektrum des Komplexansatzes zu $[\text{Zn}_4(52\text{Py})_6]$ mit Signalen für verschiedene Komplex-Cluster und den gebildeten Liganden. Mit $\text{L} = 52\text{Py}$.

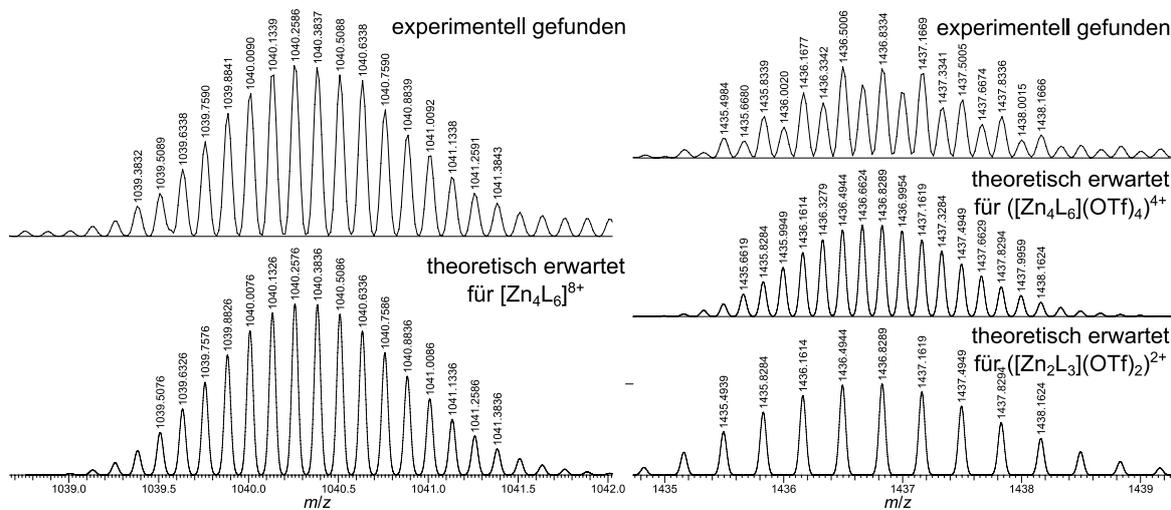


Abbildung 260: Vergleich der für $[\text{Zn}_4(52\text{Py})_6]$ gefundenen Isotopenmuster (jeweils oben) mit den erwarteten Isotopenmustern (jeweils unten) für $[\text{Zn}_4\text{L}_6]^{8+}$ (links) und $([\text{Zn}_4\text{L}_6](\text{OTf})_4)^{4+}$ mit $([\text{Zn}_2\text{L}_3](\text{OTf}))^{2+}$ (rechts). Mit $\text{L} = 52\text{Py}$.

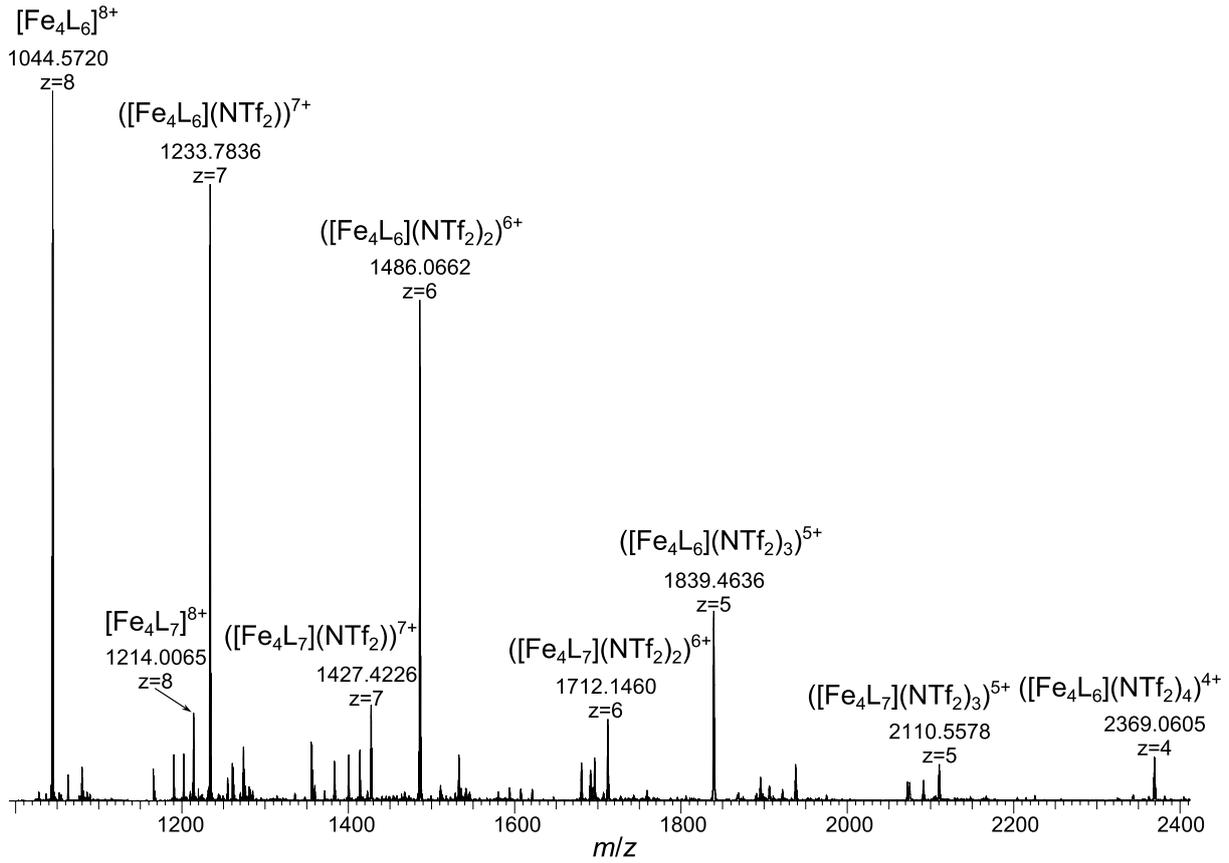


Abbildung 261: Ausschnitt aus dem ESI(+)-Massenspektrum des Komplexansatzes zu $[\text{Fe}_4(52^{\text{Thia}})_6]$ mit Signalen für verschiedene Komplex-Cluster und den gebildeten Liganden. Mit $\text{L} = 52^{\text{Thia}}$.

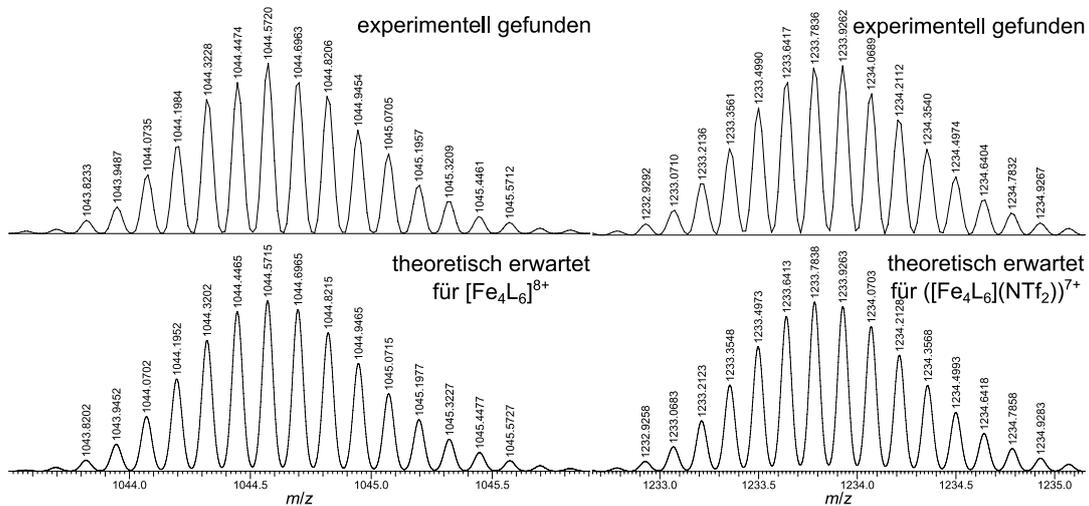


Abbildung 262: Vergleich der für $[\text{Fe}_4(52^{\text{Thia}})_6]$ gefundenen Isotopenmuster (jeweils oben) mit den erwarteten Isotopenmustern (jeweils unten) für $[\text{Fe}_4\text{L}_6]^{8+}$ (links) und $([\text{Fe}_4\text{L}_6](\text{NTf}_2)_2)^{7+}$ (rechts). Mit $\text{L} = 52^{\text{Thia}}$.

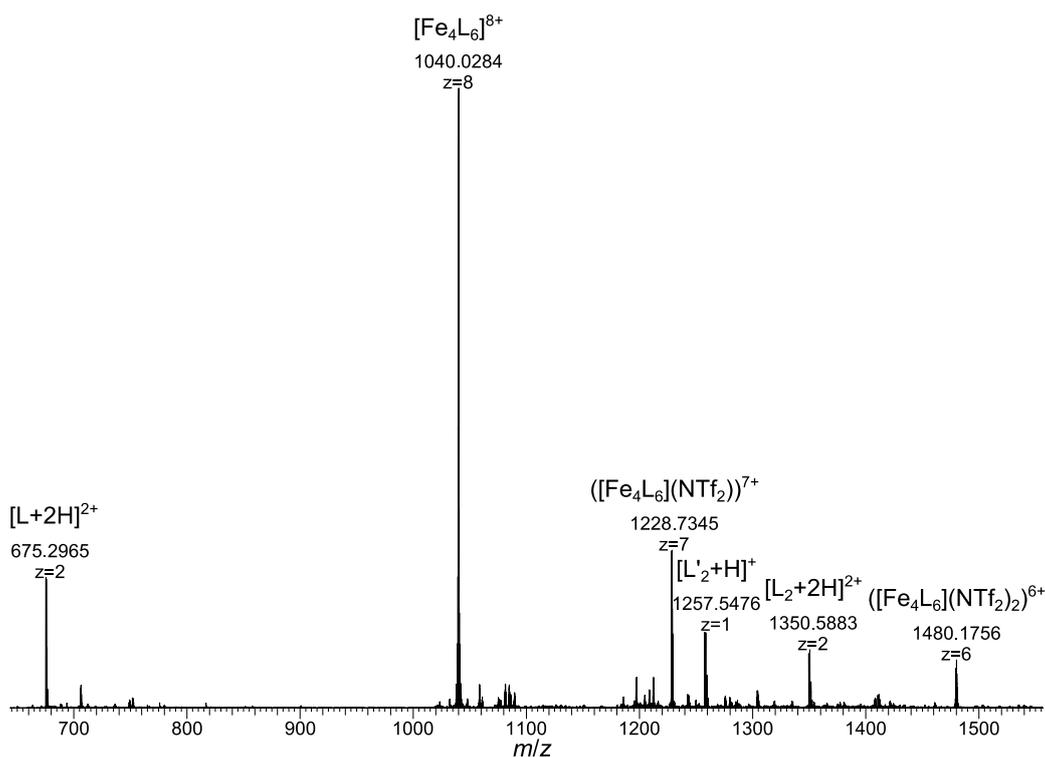


Abbildung 263: Ausschnitt aus dem ESI(+)-Massenspektrum des Komplexansatzes zu $[\text{Fe}_4(52^{\text{NMe}})_6]$ mit Signalen für verschiedene Komplex-Cluster und den gebildeten Liganden. Mit $\text{L} = 52^{\text{NMe}}$ und $\text{L} = 52^{1/2\text{NMe}}$.

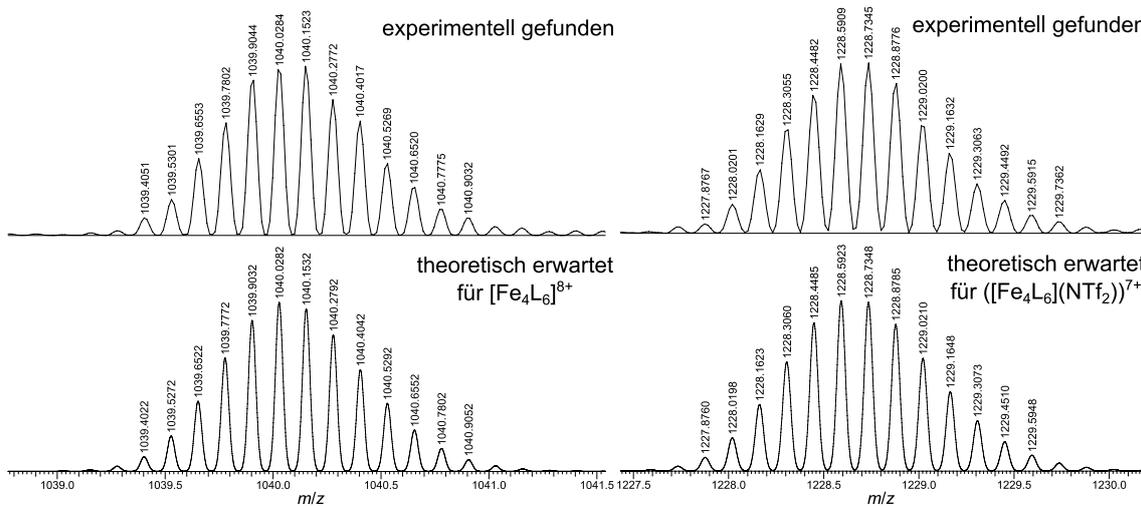


Abbildung 264: Vergleich der für $[\text{Fe}_4(52^{\text{NMe}})_6]$ gefundenen Isotopenmuster (jeweils oben) mit den erwarteten Isotopenmustern (jeweils unten) für $[\text{Fe}_4\text{L}_6]^{8+}$ (links) und $[(\text{Fe}_4\text{L}_6)(\text{NTf}_2)]^{7+}$ (rechts). Mit $\text{L} = 52^{\text{NMe}}$.

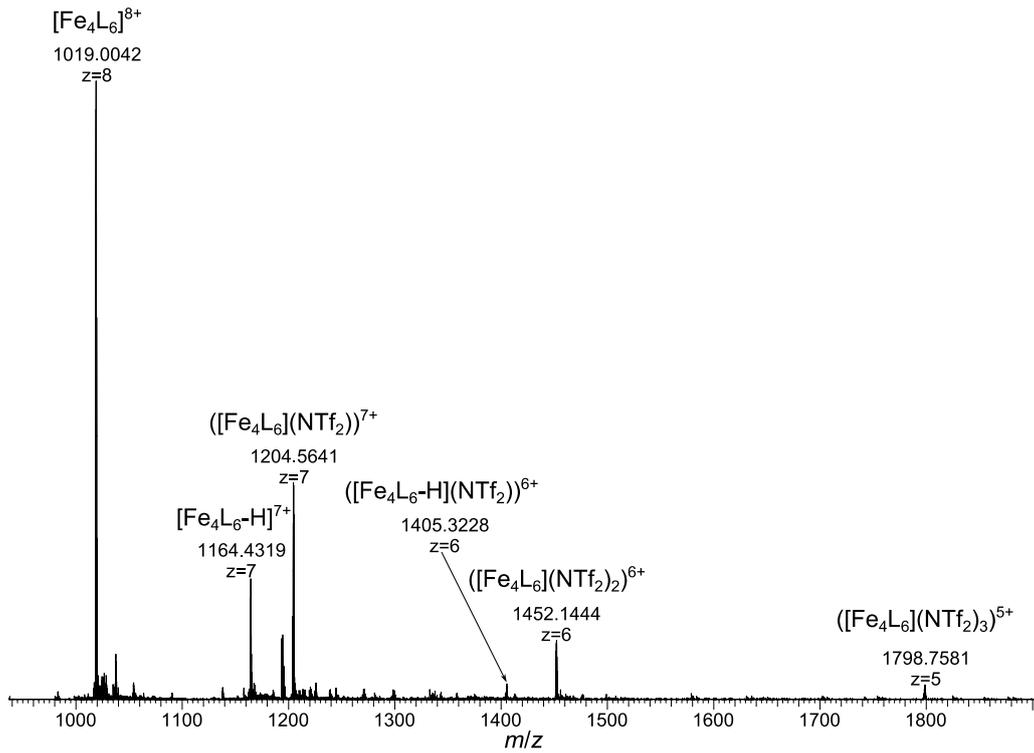


Abbildung 265: Ausschnitt aus dem ESI(+)-Massenspektrum des Komplexansatzes zu $[\text{Fe}_4(52^{\text{Imi}})_6]$ mit Signalen für verschiedene Komplex-Cluster und den gebildeten Liganden. Mit $\text{L} = 52^{\text{Imi}}$.

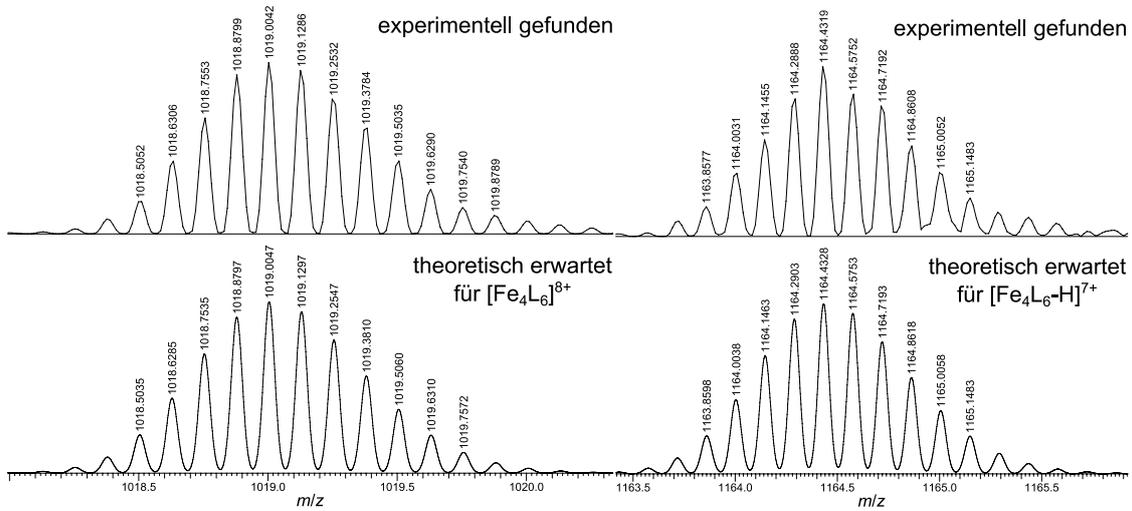


Abbildung 266: Vergleich der für $[\text{Fe}_4(52^{\text{Imi}})_6]$ gefundenen Isotopenmuster (jeweils oben) mit den erwarteten Isotopenmustern (jeweils unten) für $[\text{Fe}_4\text{L}_6]^{8+}$ (links) und $[\text{Fe}_4\text{L}_6\text{-H}]^{7+}$ (rechts). Mit $\text{L} = 52^{\text{Imi}}$.

8.3 UV-Vis-Spektren

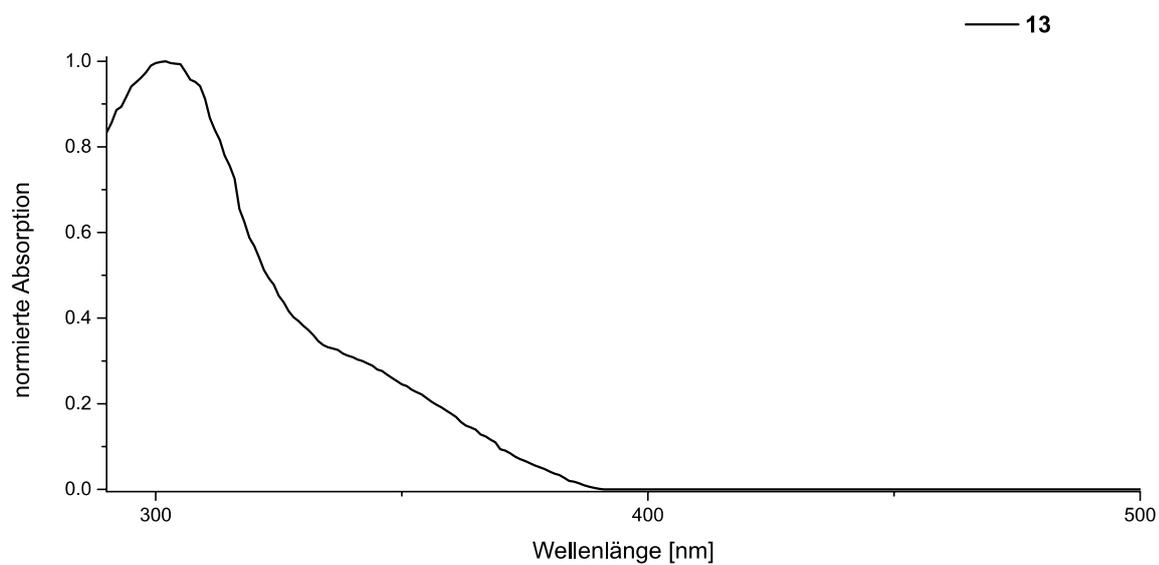


Abbildung 267: Absorptionsspektrum von **13** in DMSO (10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette).

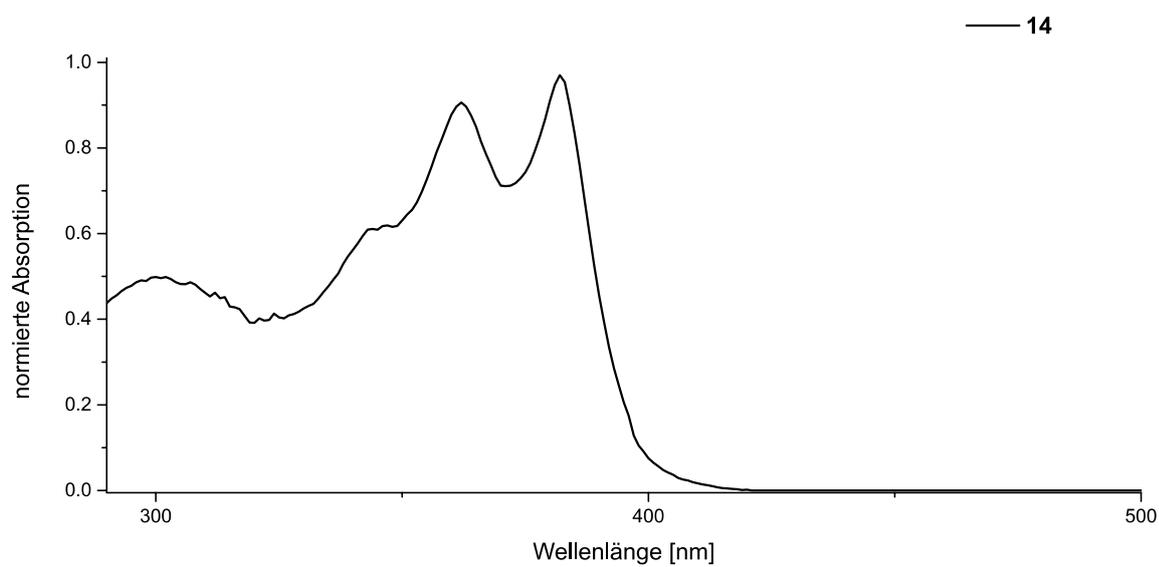


Abbildung 268: Absorptionsspektrum von **14** in DMSO (10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette).

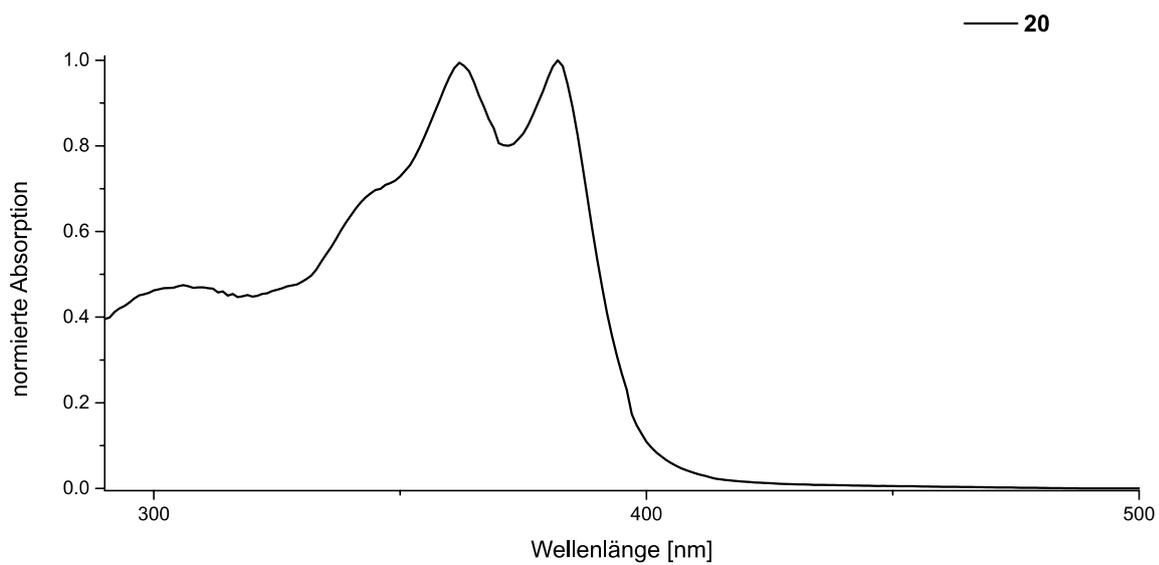


Abbildung 269: Absorptionsspektrum von **20** in DMSO (10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette).

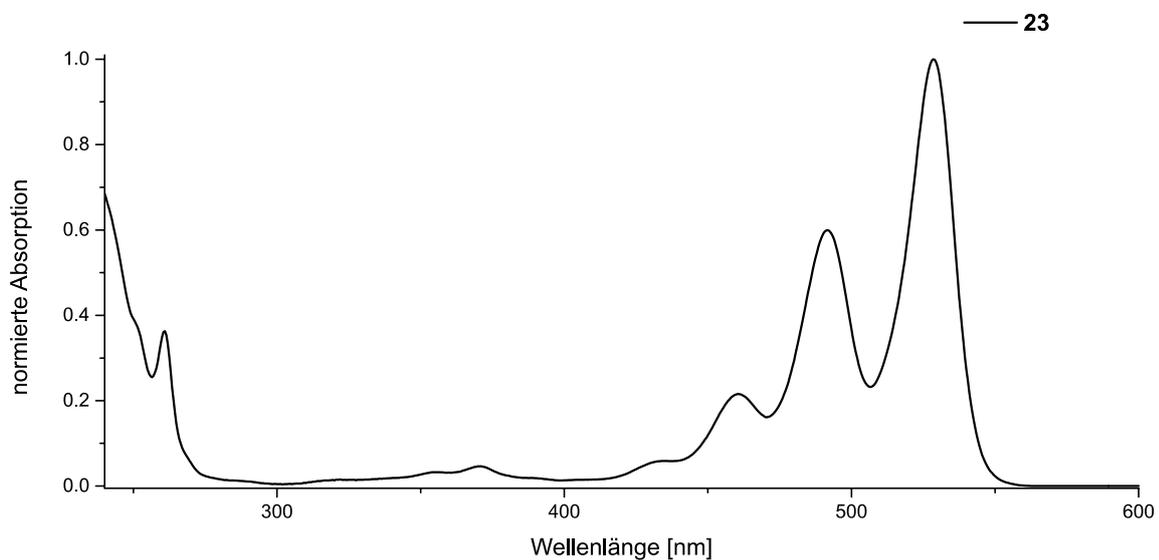


Abbildung 270: Absorptionsspektrum von **23** in Dichlormethan (10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette).

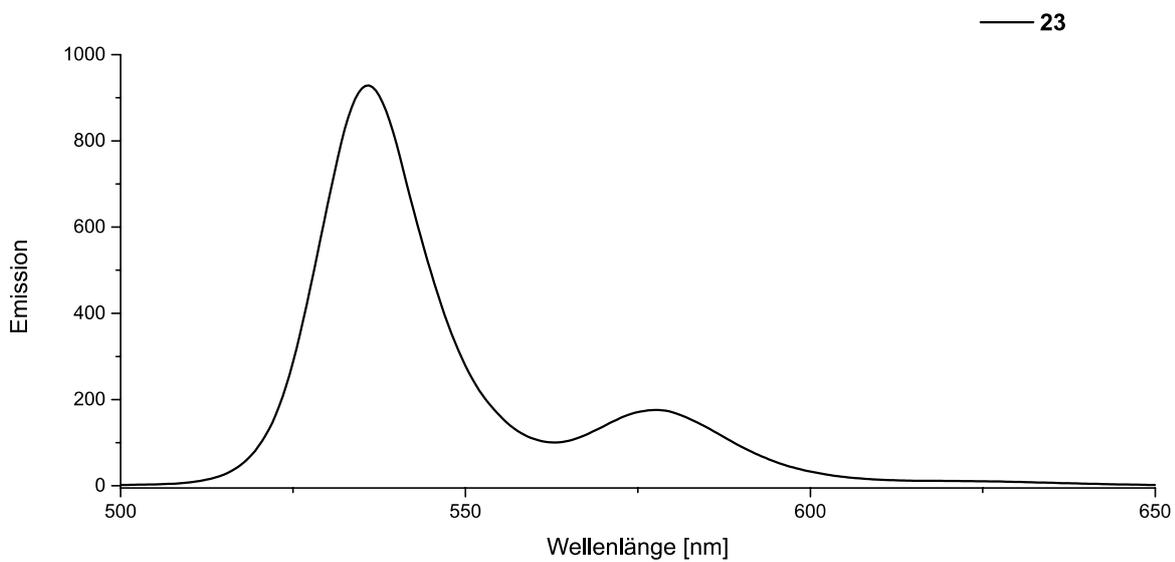


Abbildung 271: Emissionsspektrum von **23** in Dichlormethan (1 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette).

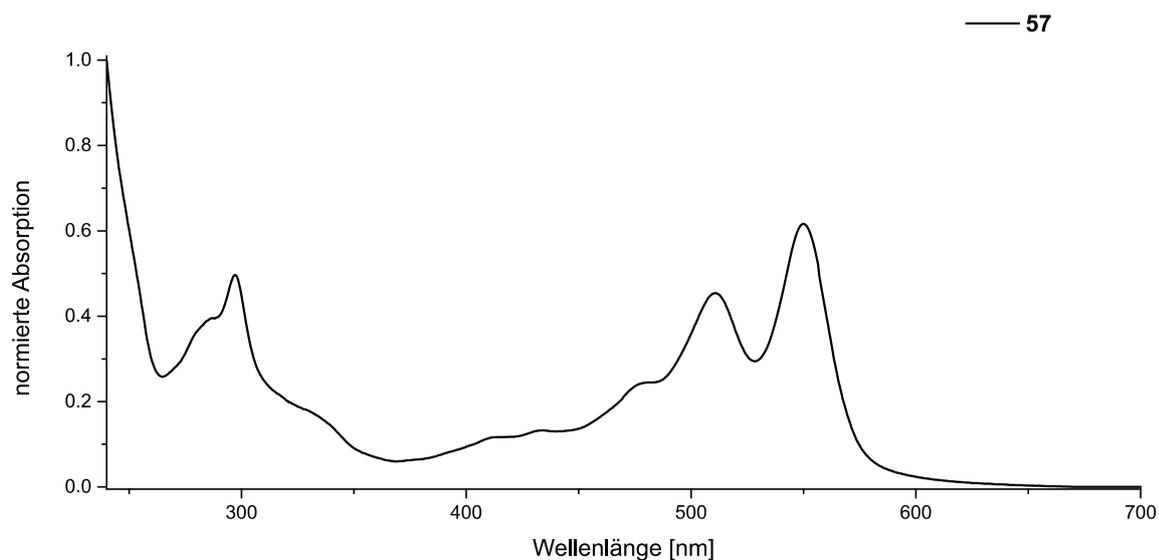


Abbildung 272: Absorptionsspektrum von **57** in Dichlormethan (10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette).

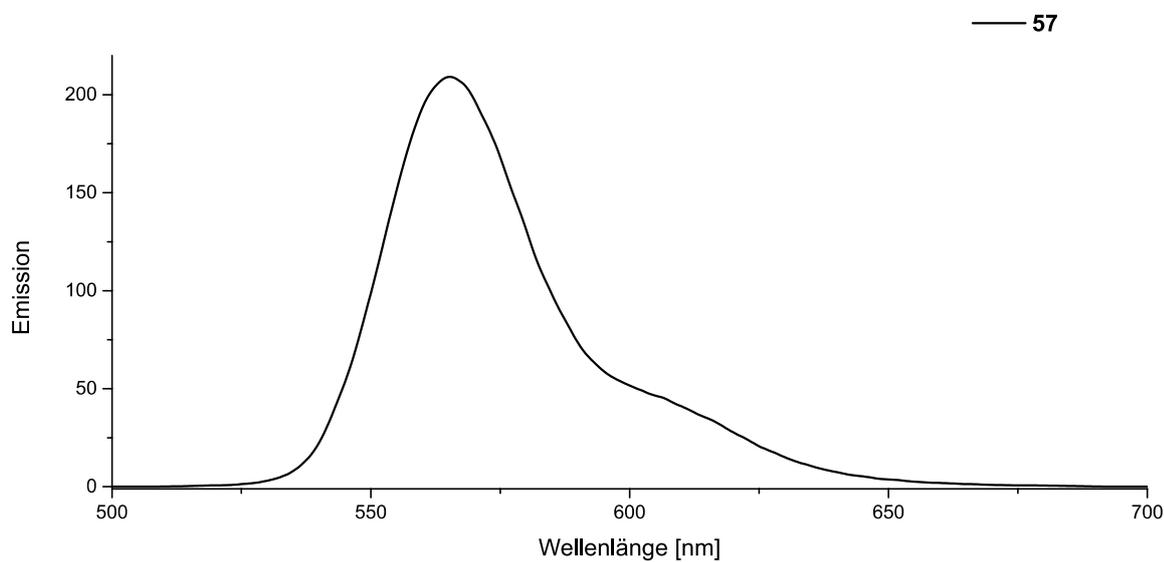


Abbildung 273: Emissionsspektrum von **57** in Dichlormethan (1 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette).

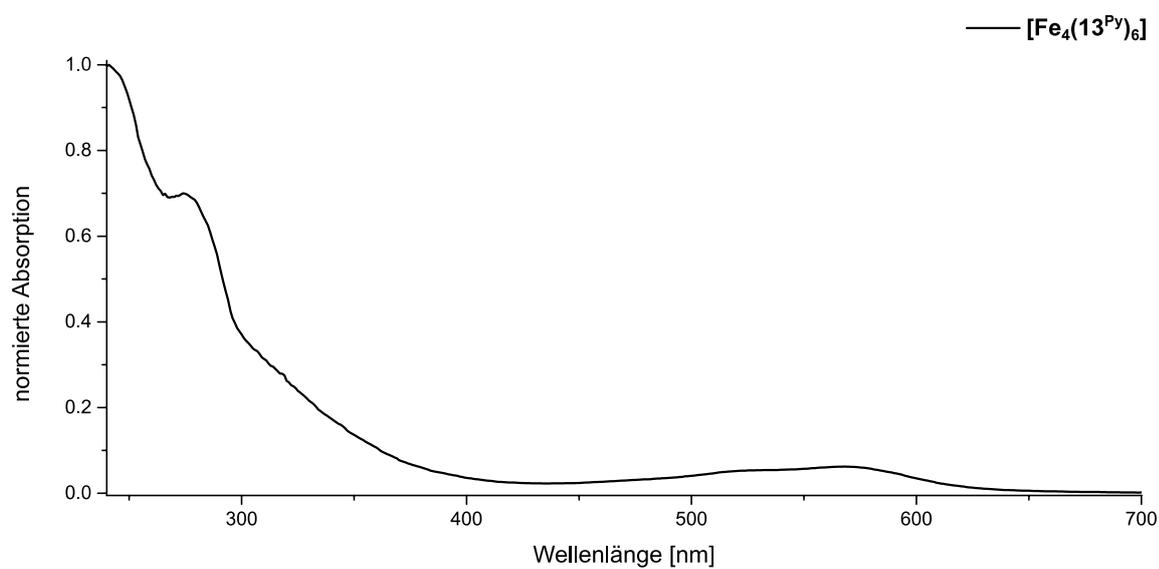


Abbildung 274: Absorptionsspektrum von $[\text{Fe}_4(13\text{Py})_6]$ in Acetonitril (10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette).

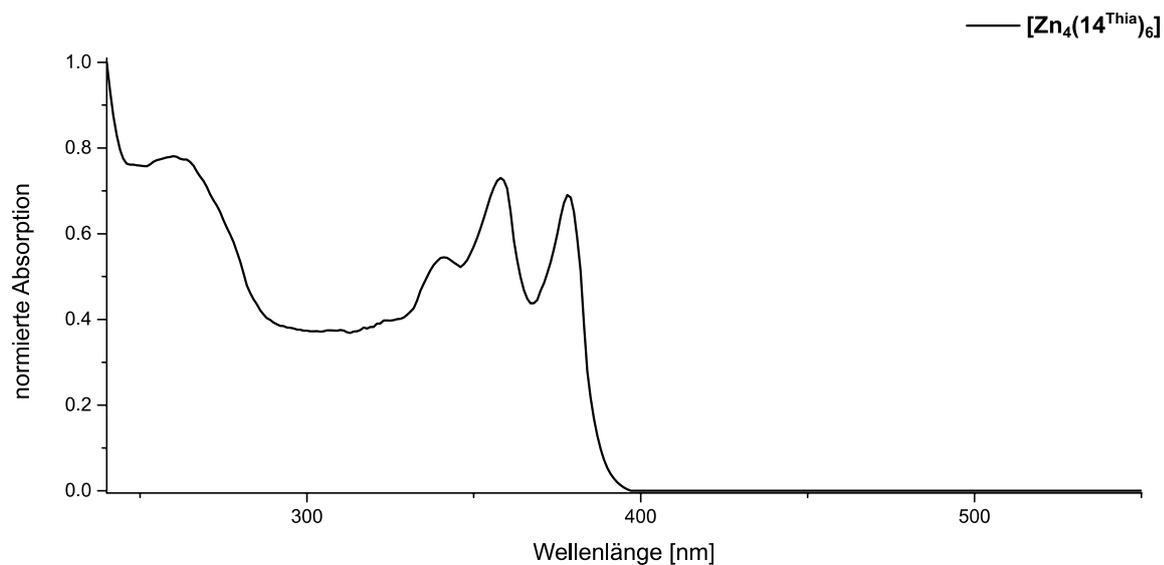


Abbildung 275: Absorptionsspektrum von $[\text{Zn}_4(14^{\text{Thia}})_6]$ in Acetonitril (10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette).

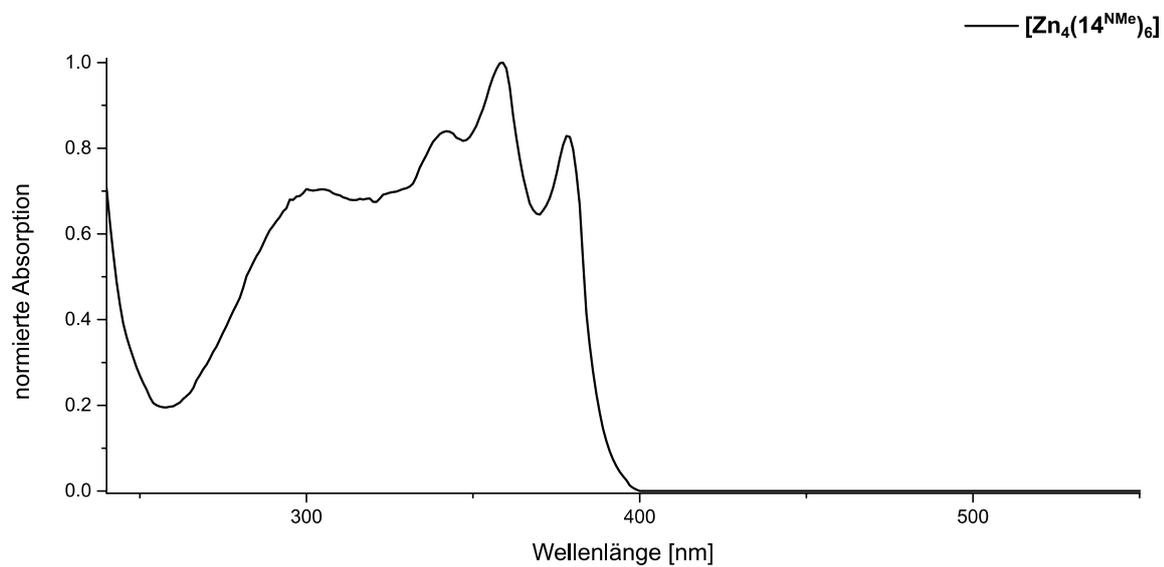


Abbildung 276: Absorptionsspektrum von $[\text{Zn}_4(14^{\text{NMe}})_6]$ in Acetonitril (10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette).

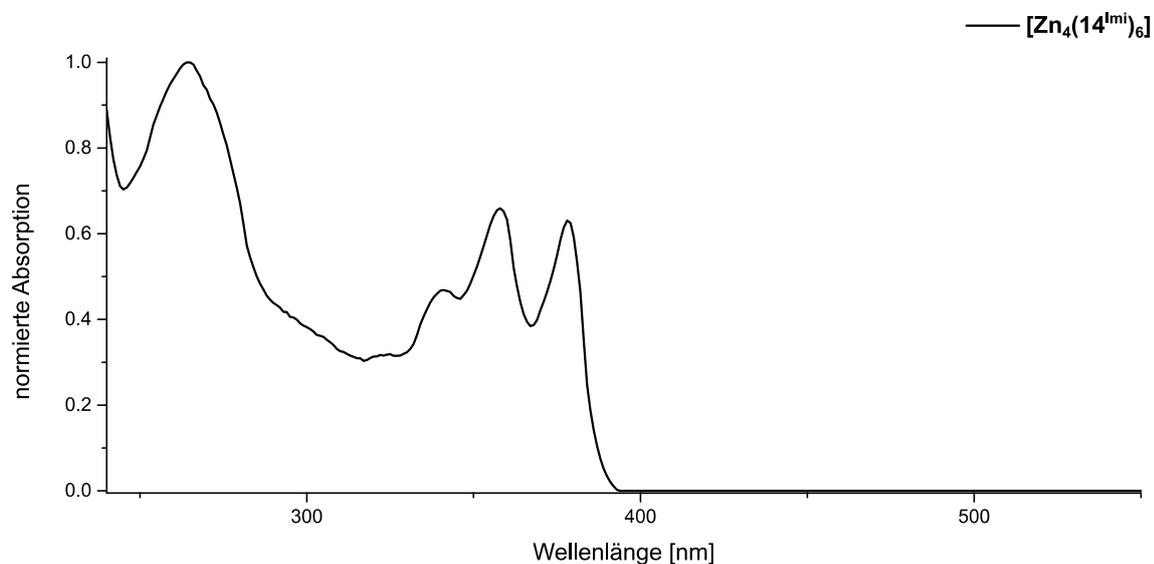


Abbildung 277: Absorptionsspektrum von $[\text{Zn}_4(14^{\text{Imi}})_6]$ in Acetonitril (10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette).

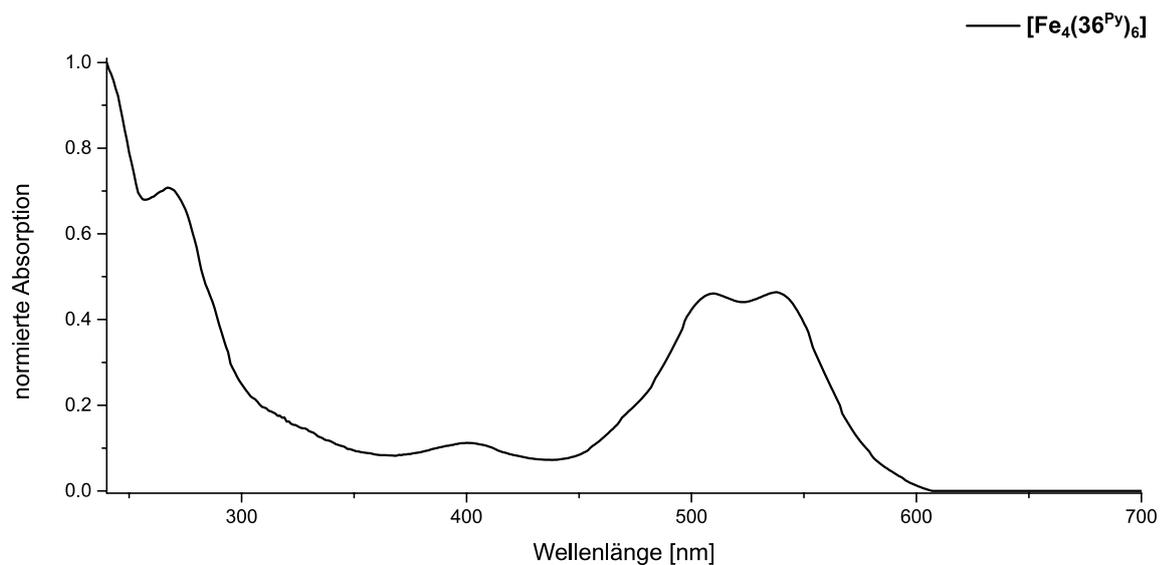


Abbildung 278: Absorptionsspektrum von $[\text{Fe}_4(36\text{Py})_6]$ in Acetonitril (10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette).

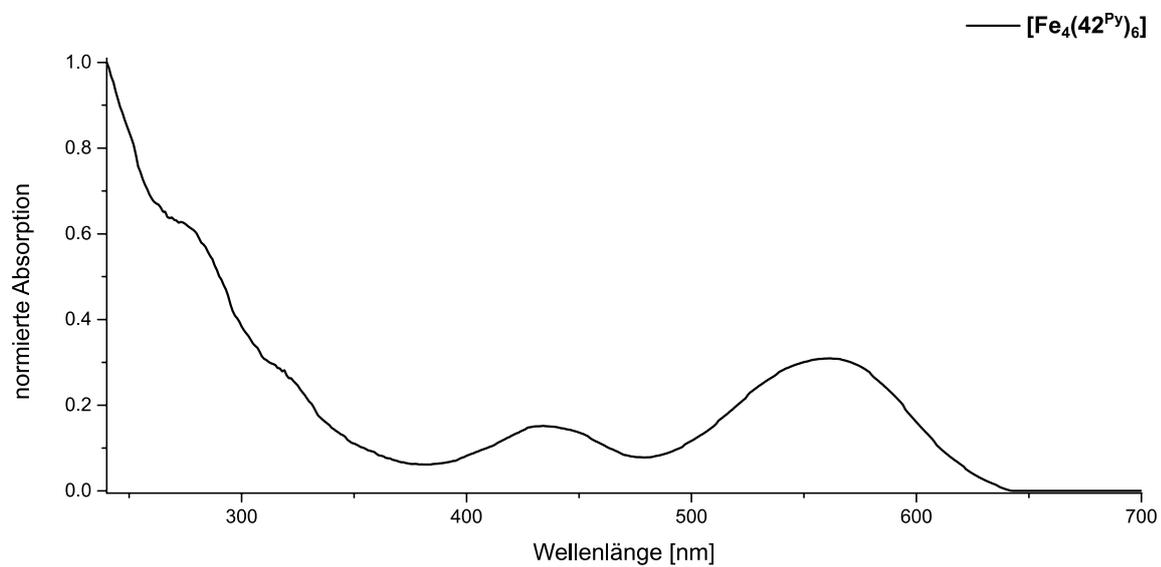


Abbildung 279: Absorptionsspektrum von $[\text{Fe}_4(42\text{Py})_6]$ in Acetonitril. (10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette).

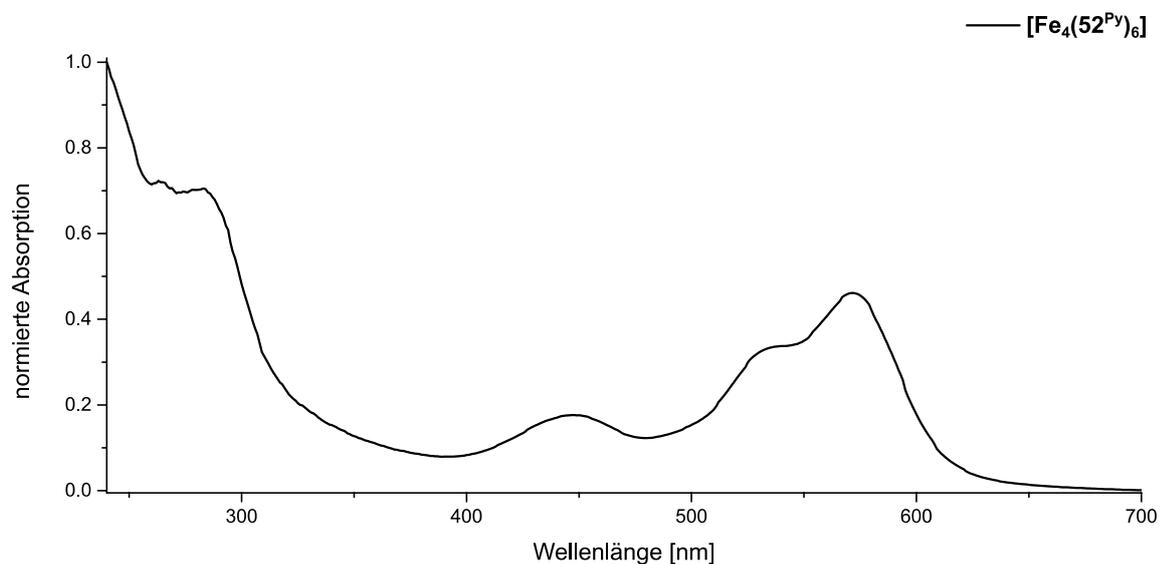


Abbildung 280: Absorptionsspektrum von $[\text{Fe}_4(52\text{Py})_6]$ in Acetonitril (10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette).

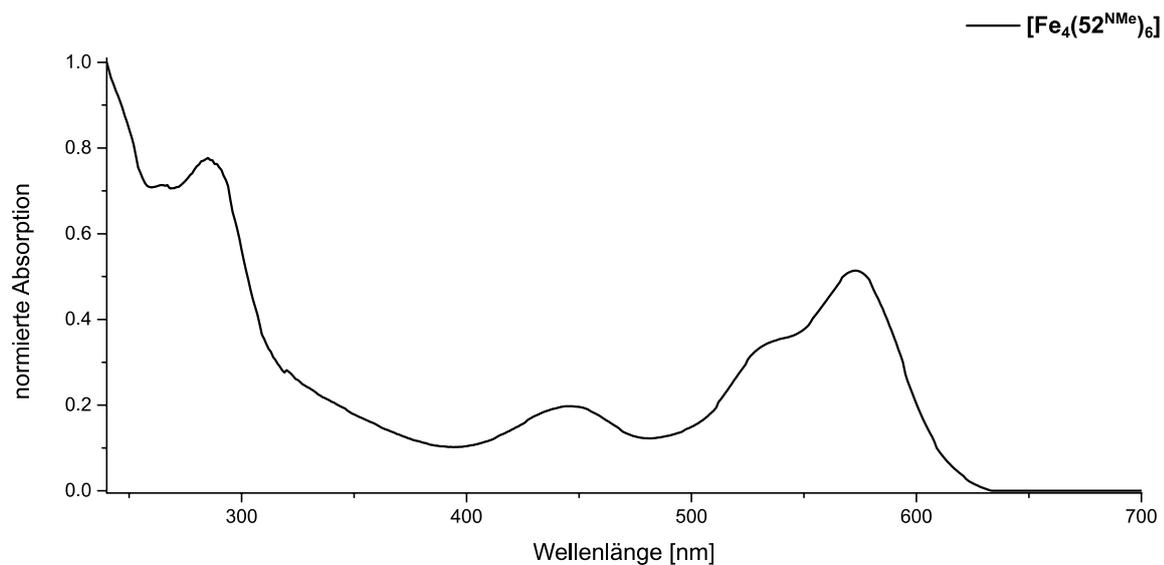


Abbildung 281: Absorptionsspektrum von $[\text{Fe}_4(52^{\text{NMe}})_6]$ in Acetonitril (10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette).

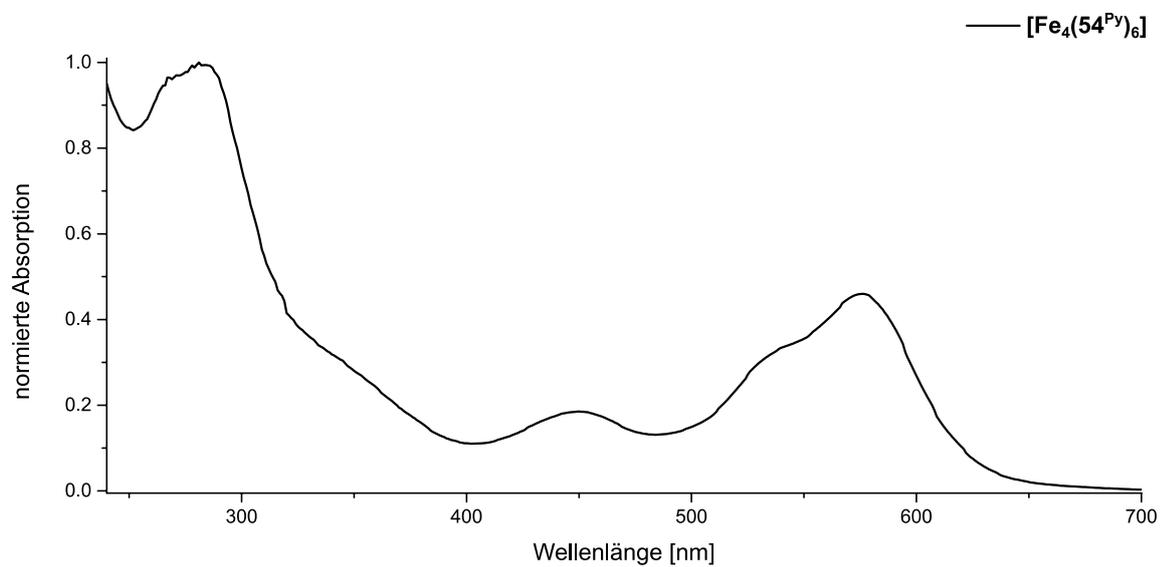


Abbildung 282: Absorptionsspektrum von $[\text{Fe}_4(54^{\text{Py}})_6]$ in Acetonitril (10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette).

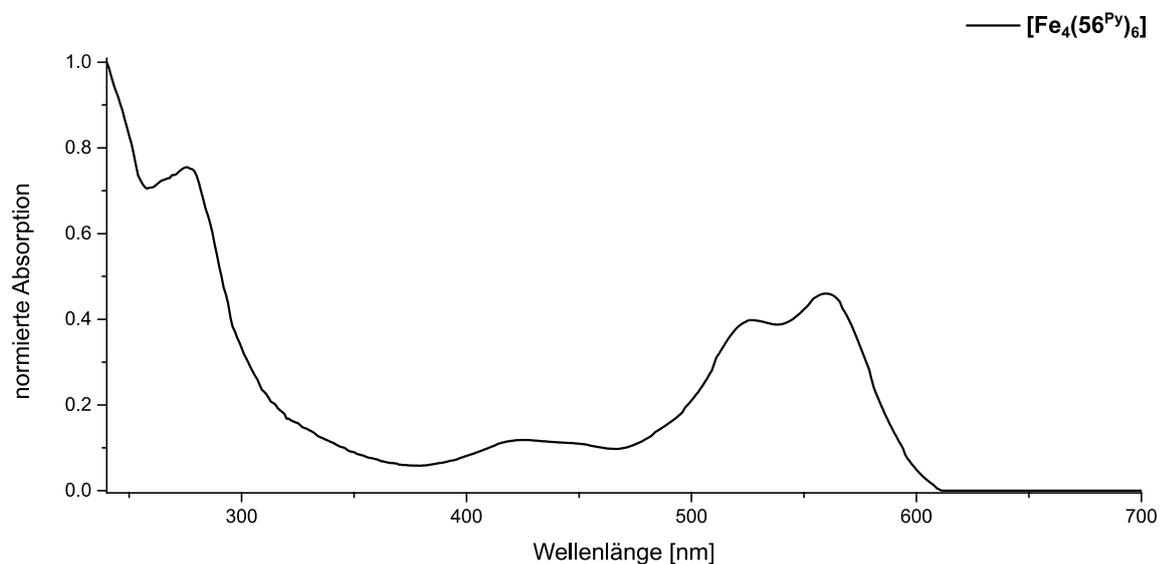


Abbildung 283: Absorptionsspektrum von $[\text{Fe}_4(56^{\text{Py}})_6]$ in Acetonitril (10 $\mu\text{mol/L}$, 1 cm Küvette).