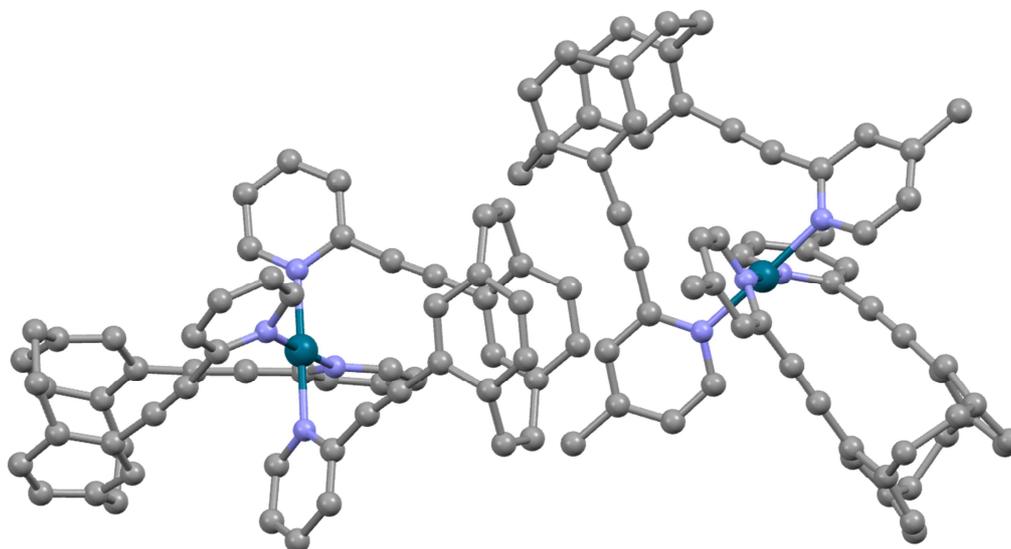


**Synthese und Charakterisierung von planar chiralen 4,12- und
4,15-disubstituierten [2.2]Paracyclophanen, ihre
Racematspaltung und Anwendbarkeit als Rückgratmoleküle für
metallo-supramolekulare Aggregate**



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
vorgelegt von

Diplom-Chemiker Georg Meyer-Eppler

Geboren in Siegburg

Bonn, 2014

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

1. Gutachter Prof. Dr. Arne Lützen
2. Gutachter Prof. Dr. Jeroen S. Dickschat

Tag der Promotion: 09.01.2015

Erscheinungsjahr: 2015

**Wer sich zum Forscher ausbilden will, [...] muss den Pfaden der Pfadfinder folgen;
auf jede Fußspur, auf jeden geknickten Zweig, auf jedes gefallene Blatt muss er achten.**

- August Kekulé -

Danksagung

Die Anfertigung einer wissenschaftlichen Arbeit ist meistens nicht ohne die Unterstützung Dritter zu bewerkstelligen. Von daher komme ich an dieser Stelle gerne der angenehmen Pflicht nach, mich bei diesen Personen zu bedanken.

Zunächst gilt mein besonderer Dank Herrn Prof. Dr. Arne Lützen. Für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die interessante Themenstellung, die große gestalterische Freiheit in den Arbeiten rund um die [2.2]Paracyclophane und die stete Diskussionsbereitschaft bei manchem verzwicktem Problem.

Den Herren Professoren Dr. Jeroen Dickschat, Dr. Stefan Grimme und Dr. Michael Gütschow danke ich für ihre Bereitschaft ebenfalls Teil der Prüfungskommission zu sein.

Für die quantenmechanische Berechnung von Komplexstrukturen sowie der Berechnung theoretischer CD-Spektren danke ich ganz besonders Frau M.Sc. Rebecca Sure aus dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Grimme.

Für die Durchführung von aufwendigen Einkristallröntgenstrukturanalysen sowie der herzlichen Aufnahme in seinen Arbeitskreis im Frühsommer 2013 danke ich Herrn Prof. Dr. Kari Rissanen von der Universität Jyväskylä, Finnland und seinem Mitarbeiter Herrn M.Sc. Filip Topić. Ebenfalls möchte ich mich bei Herrn Dr. Gregor Schnakenburg und Frau Charlotte Rödde von der Universität Bonn für die Durchführung von Einkristallröntgenstrukturanalysen bedanken.

Für die Einführung in die Thematik der HPLC danke ich Herrn Dr. Christian Benkhäuser. Für die unermüdliche Bereitschaft, (chirale) Trennungen an der HPLC durchzuführen, danke ich ganz besonders Herrn Andreas J. Schneider von der Universität Bonn.

Für das Messen von NMR Spektren und die Durchführung von Sondermessungen möchte ich mich bei Herrn Claus Schmidt, Frau Ulrike Weynand und Frau Hannelore Spitz bedanken.

Für die Durchführung massenspektrometrischer Untersuchungen möchte ich mich bei der massenspektrometrischen Abteilung unter der Leitung von Frau Dr. Marianne Engeser danken. Für die Durchführung von Sondermessungen bedanke ich mich bei Frau Dr. Marianne Engeser, Frau M.Sc. Ivonne Lorenz und Herrn Dipl.-Chem. Rainer Hovorka.

Ich danke allen Studentinnen, die unter meiner Betreuung ihre Abschlussarbeiten verfasst haben und somit Teil dieser Arbeit wurden: Frau M.Sc. Elisabeth Vogelsang, Frau Dipl.-Chem. Isabella Pyka und Frau B.Sc. Lea Festersen.

Meinen aktuellen und ehemaligen Kolleginnen und Kollegen im Arbeitskreis Lützen danke ich für die schönen Jahre an der Universität. Für den regen wissenschaftlichen Austausch, aber auch die geselligen Lambrusco oder Looping Louie Abende. Aber natürlich auch für das allwöchentliche Fußballspiel und den vermutlich besten Kegelclub der Welt. Ich hoffe ihr verzeiht mir, dass ich nicht jeden namentlich erwähnen kann. Hervorheben möchte ich jedoch meine Laborkollegen aus dem Exzellenzlabor im 5ten Stock (mit Domblick): Frau Dr. Lea Kückler, Frau Dipl.-Chem. Caroline Stobe und Herrn Dr. Andreas Osadnik. Danke für die spannenden Jahre und den stetigen gegenseitigen Austausch. Für das gemeinsame Schwitzen im Sommer und das Frieren im Winter. Der Roti spielt noch immer unser Lied.

Für die gemeinsamen Arbeiten im JungChemikerForum Bonn danke ganz herzlich meinem zweiten Sprecher Herrn M.Sc. Martin Schmidt. Ebenfalls danken möchte ich auch unserem Kassenwart Herrn Dr. Christoph Gütz. Gemeinsam konnten wir sicherlich einige Träume verwirklichen. Ebenfalls bedanken möchte ich mich in dieser Reihe bei unserem Ortsverbandsvorsitzenden Herrn Prof. Dr. Thomas Bredow, sowie bei Frau Katharina Schirop.

Für die schönen außeruniversitären Stunden und tollen Fahrten durch ganz Europa danke ich herzlich dem Pfadfinderstamm Rote Corsaren aus Sankt Augustin. Diese tolle Gemeinschaft hat mich sicher erst zu dem Menschen gemacht, der ich heute bin!

Meinen Freunden chuck, Jan, Kampi, mampf, mega und Michael danke ich für die vielen unterhaltsamen Stunden und Herren Abende mit reichlich gutem Rotwein. Meinen Freunden Ansgar und Stein danke ich für die schönen Männertage und -ausflüge. Stein und Pia danke ich für die schönen gemeinsamen Stunden und Skiurlaube.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie und im besonderen bei meinen Eltern Tomas und Irmgard sowie bei meinen Geschwistern Mark, Klaus und Beate und bei meiner Freundin Carmen für die stete Unterstützung und den Glauben an mich bedanken.

Publikationsliste

R. Hovorka, G. Meyer-Eppler, T. Piehler, S. Hytteballe, M. Engeser, F. Topić, K. Rissanen, A. Lützen; *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13253-13258; „Unexpected Self-Assembly of a Homochiral Metallosupramolecular M₄L₄-Catenane“; <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201403414>.

C. Guetz, R. Hovorka, N. Struch, J. Bunzen, G. Meyer-Eppler, Z.-W. Qu, S. Grimme, F. Topić, K. Rissanen, M. Cetina, M. Engeser, A. Lützen; *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 11830-11838; „Enantiomerically Pure Trinuclear Helicates via Diastereoselective Self-Assembly and Characterization of their Redox Chemistry“; <http://dx.doi.org/10.1021/ja506327c>.

G. Meyer-Eppler, R. Sure, A. Schneider, G. Schnakenburg, S. Grimme, A. Lützen; *J. Org. Chem.* **2014**, *14*, 6679-6687; „Synthesis, chiral resolution, and absolute configuration of dissymmetric 4,15-difunctionalized [2.2]paracyclophanes“; <http://dx.doi.org/10.1021/jo501212t>.

G. Meyer-Eppler, F. Topić, G. Schnakenburg, K. Rissanen, A. Lützen; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *15*, 2495-2501; „Chiral Self-Sorting of trans-Chelating Chiral Ligands upon Formation of Pd(II)-Complexes“; <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201402057>.

G. Meyer-Eppler, F. Topić, G. Schnakenburg, K. Rissanen, A. Lützen; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *15* (Cover Picture); <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201490071>.

G. Meyer-Eppler, L. Küchler, C. Tenten, C. Benkhäuser, S. Brück, A. Lützen; *Synthesis* **2014**, *46*, 1085-1090; „Cheap and Easy Synthesis of Highly Functionalized (Het)aryl Iodides via the Aromatic Finkelstein Reaction“; <http://dx.doi.org/10.1055/s-0033-1338598>.

R. Hovorka, S. Hytteballe, T. Piehler, G. Meyer-Eppler, F. Topić, K. Rissanen, M. Engeser, A. Lützen; *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 432-441; „Self-Assembly of Metallosupramolecular Rhombi from Chiral Concave 9,9'-Spirobifluorene-Derived Bis(pyridine) Ligands“; <http://dx.doi.org/10.3762/bjoc.10.40>.

G. Meyer-Eppler, E. Vogelsang, C. Benkhäuser, A. Schneider, G. Schnakenburg, A. Lützen; *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *10*, 4523-4532; "Synthesis, Chiral Resolution, and Absolute Configuration of Dissymmetric 4,12-Difunctionalized [2.2]Paracyclophanes"; <http://dx.doi.org/10.1002/ejoc.201300412>.

Posterpräsentationen:

G. Meyer-Eppler, A. Lützen; „4,12- and 4,15-difunktionalised [2.2]paracyclophanes“, Symposium in Supramolecular Chemistry, Essen, 24.-25. Februar 2011.

C. Benkhäuser-Schunk, G. Meyer-Eppler, C. Stobe, A. Schneider, A. Lützen; „Chiral resolution of supramolecular building blocks using High Potential Liquid Chromatography on chiral stationary phases“, SFB 624 Symposium, Bonn, 22.-23. September 2011.

G. Meyer-Eppler, A. Lützen; „Chiral 4,12- and 4,15-difunktionalised [2.2]paracyclophanes“, 4th EuCheMS Chemistry Congress, Prag (Tschechien), 26.-30. August 2012.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	- 1 -
2	Aufgabenstellung	- 10 -
3	Vorstellung der verwendeten Analysemethoden	- 12 -
3.1	NMR-Spektroskopie	- 12 -
3.2	Massenspektrometrie	- 14 -
3.3	Circulardichroismus (CD)-Spektroskopie	- 15 -
3.4	Kristallographie	- 17 -
3.4.1	Verdampfen des Lösungsmittels	- 19 -
3.4.2	Gasphasendiffusion	- 19 -
3.5	High Performance Liquid Chromatography (HPLC)	- 24 -
3.5.1	Normalphasen Chromatographie	- 25 -
3.5.2	Umkehrphasen Chromatographie (RP, engl. Reversed Phase Chromatography)	- 25 -
3.5.3	Chirale Chromatographie	- 25 -
4	Synthese planar chiraler [2.2]Paracyclophane	- 27 -
4.1	Das [2.2]Paracyclophan	- 27 -
4.2	Benennung disubstituierter [2.2]Paracyclophane	- 30 -
4.3	Synthese 4,12-difunktionalisierter [2.2]Paracyclophane und ihre Racematspaltung	- 33 -
4.4	Synthese 4,15-difunktionalisierter [2.2]Paracyclophane und ihre Racematspaltung	- 44 -
5	[2.2]Paracyclophane als Detektormoleküle auf Quarzmikrowaagen	- 54 -
5.1	Generelle Aspekte	- 54 -
5.2	Quarzmikrowaage	- 55 -
5.3	Affinitätsmaterialien	- 56 -

6	Metallo-supramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen	- 58 -
6.1	Grundlegende Aspekte	- 58 -
6.2	Synthese und Untersuchung zweier <i>trans</i> -chelatisierender Liganden in Pd(II)-Komplexen ...	- 59 -
6.2.1	Synthese eines <i>trans</i> -chelatisierten Pd(II)-Komplexes mit zwei freien Koordinationsstellen ...	- 73 -
6.3	Synthese und Untersuchung supramolekularer Rauten.....	- 77 -
6.3.1	Grundlegende Aspekte.....	- 77 -
6.3.2	Synthese der Liganden	- 78 -
6.3.3	Komplexierungsexperimente mit Pd(II)- und Pt(II)-Ecken und Charakterisierung der erhaltenen Aggregate	- 83 -
6.4	Darstellung größerer metallo-supramolekularer Aggregate	- 101 -
6.4.1	Verwendung des Liganden 65 zur Darstellung größerer Aggregate mit freien Pd(II)-Ionen .	- 101 -
6.4.2	Verwendung des Liganden 68 zur Darstellung größerer Aggregate mit freien Pd(II)-Ionen .	- 111 -
6.5	Darstellung eines metallo-supramolekularen M ₂ L ₄ -Käfigs	- 116 -
6.5.1	Generelle Aspekte.....	- 116 -
6.5.2	Synthese und Untersuchung des Liganden in Pd(II)-Komplexen	- 117 -
7	Metallo-supramolekulare Helicate mit Silber(I)-, Kupfer(I)-, Zink(II)- und Eisen(II)-Ionen	- 133 -
7.1	Grundlegende Aspekte.....	- 133 -
7.2	Synthese des Liganden und Untersuchung des Komplexierungsverhaltens.....	- 139 -
7.2.1	Silber(I) Komplexe.....	- 142 -
7.2.2	Kupfer(I) Komplexe.....	- 150 -
7.2.3	Zink(II) Komplexe.....	- 152 -
7.2.4	Eisen(II) Komplexe.....	- 160 -
8	Zusammenfassung und Ausblick	- 165 -
9	Experimenteller Teil.....	- 187 -
9.1	Allgemeine Angaben zur Analytik und Trennung von Produktgemischen	- 187 -
9.2	Durchführung der Synthesen	- 188 -
9.2.1	Allgemeine Angaben.....	- 188 -
9.2.2	Synthesen literaturbekannter Verbindungen	- 189 -
9.2.3	Synthesen und Racematspaltung 4,12-disubstituierter [2.2]Paracyclophane	- 189 -

9.2.4	Synthesen und Racematspaltung 4,15-disubstituierter [2.2]Paracyclophane	- 206 -
9.2.5	Synthesen sonstiger Moleküle	- 225 -
9.2.6	Synthese der Liganden	- 231 -
9.2.7	Generierung Pd(II)- und Pt(II)-haltiger Metallkomplexe.....	- 243 -
9.2.8	Generierung der Helicate	- 262 -
10	Literatur	- 267 -

1 Einleitung

Das Wort Symmetrie leitete sich aus dem altgriechischen *symmetria* ab und bedeutet in etwa Ebenmaß. Ein geometrisches Objekt gilt dann als symmetrisch, wenn es durch Bewegungen wieder auf sich selbst abbildbar ist. Landläufig wird der Begriff der Symmetrie jedoch auf die Eigenschaft reduziert, dass sich zwei Objekte nach Spiegelung wieder aufeinander abbilden lassen. Dieser Effekt kann an vielen verschiedenen Stellen in der Natur wiedergefunden werden und wird auch vom Menschen als der Ausdruck einer tiefer liegenden Ordnung wahrgenommen. Aus diesem Grund ist die Symmetrie besonders in der Architektur ein beliebtes Stilmittel, um einem Gebäude eine gewisse Ordnung zu verleihen.



Abbildung 1.1 Symmetrie in Natur und Architektur, links: Tagpfauenauge, („Inachis io beentree brok 2005“.CC BY-SA 3.0) rechts: Frontansicht der Kathedrale Notre-Dame de Paris („Paris - Notre Dame“ von Wowo2008 CC BY-SA 3.0).

Wird einem Objekt jedoch seine Symmetrie durch eine Variation genommen so wird es asymmetrisch. Wird ein solches asymmetrisches Objekt gespiegelt, so lassen sich das eigentliche Objekt und sein Spiegelbild nicht durch Drehen oder Wenden ineinander überführen. Darüber hinaus kann asymmetrischen Objekten, durch eine festzulegende Konvention, ein gewisser Drehsinn verliehen werden, um sie voneinander zu unterscheiden. Da diese Eigenschaft auch bei den Händen des Menschen zu finden ist, hat sich für diese Symmetriebeziehung der Begriff der *Chiralität* geprägt, was dem griechischen entlehnt ist und so viel wie *Händigkeit* bedeutet.

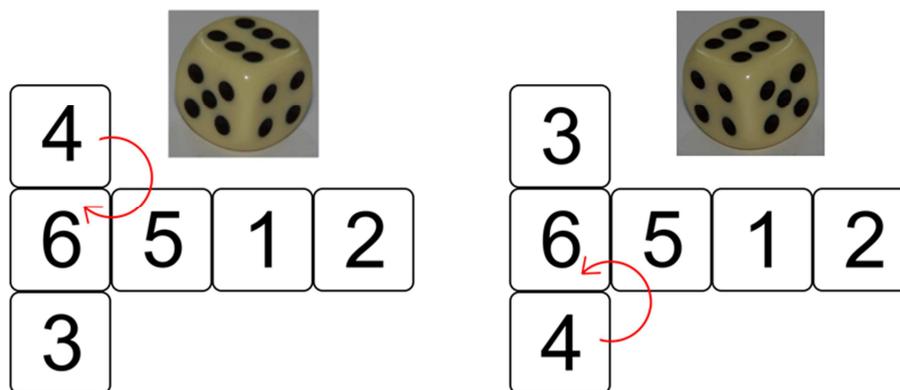


Abbildung 1.2 Symmetrie eines Spielwürfels. Im Handel zu finden ist überwiegend der linksdrehende Würfel (rechts Bild).

Die Chiralität ist ein wichtiger Bestandteil unseres Lebens und ist an vielen Stellen des alltäglichen Lebens präsent. Denn nicht nur unsere Hände sind chiral, sondern auch, wie in Abbildung 1.2 gezeigt, Alltagsgegenstände wie zum Beispiel Würfel, denen meist keine besondere Aufmerksamkeit zugeteilt wird. Interessanterweise wird hauptsächlich der *linksdrehende* Würfel produziert, weshalb für Abbildung 1.2 ein Foto des *rechtsdrehenden* Würfels durch Spiegelung am Computer generiert werden musste. Doch die Chiralität spielt nicht nur in unserer makroskopischen Welt eine Rolle. Auch in der mikroskopischen Welt der Chemie ist sie allgegenwärtig.^[1] Damit ein Molekül oder ein geometrisches Objekt als chiral gilt, muss es jedoch nicht völlig asymmetrisch sein. Die Abwesenheit einer Drehspiegelachse ist ein ausreichendes Kriterium. Hierbei ist noch anzumerken, dass zwei zueinander spiegelbildliche Moleküle als *Enantiomere* bezeichnet werden und eine 50:50 Mischung beider Enantiomere als *Racemat*. Solche Moleküle, die mehrere Stereozentren aufweisen und sich in mindestens einem nicht jedoch in allen unterscheiden, heißen *Diastereomere*. Während die Drehrichtung des Würfels keine Folgen für den Ausgang eines Brettspiels hat, so kann der Unterschied zweier Enantiomere in der Chemie und vor allem in der Pharmazie teils dramatische Folgen haben. Als Beispiel sei hier das vermutlich jedem geläufige Medikament *Ibuprofen* (**1**) genannt (Abbildung 1.3).

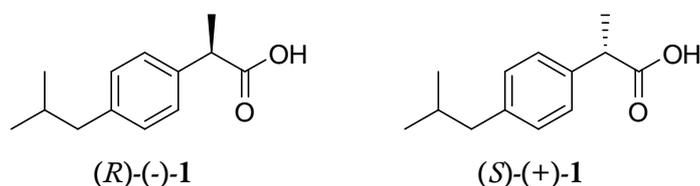


Abbildung 1.3 (*R*)-(-)-Enantiomer und (*S*)-(+)-Enantiomer des Ibuprofens.

Ibuprofen ist ein chirales Molekül, welches als Schmerzmittel oder zur Behandlung von Entzündungen und Fieber eingesetzt wird. Für gewöhnlich wird Ibuprofen als Racemat verkauft, wobei jedoch nur das (+)-Enantiomer eine pharmakologische Wirkung zeigt.^[2] Zwar wird das

nicht wirksame (-)-Enantiomer im Körper durch ein Isomerase-Enzym eigenständig in das wirksame (+)-Enantiomer überführt,^[3] aber diese Umwandlung geht so langsam vonstatten, dass ein Teil des Medikaments schon verstoffwechselt wurde, bevor es umgewandelt werden kann. In Studien konnte gezeigt werden, dass die Gabe der halben Dosis des (+)-Enantiomers zur selben Wirkung führt wie die Gabe der doppelten Dosis des Racemats.^[4]

Doch woher weiß die Isomerase, welches der beiden Enantiomere sie umwandeln muss? Und woher weiß das Medikament, wo es im Körper binden muss, um die entsprechende Wirkung auf den Organismus zu erzielen? Die Antwort auf diese Fragen liefert das *Schlüssel-Schloss-Prinzip* von Emil Fischer^[5] und das darauf aufbauende *Inducedfit-Prinzip*.^[6-7] Doch auch diese beiden Modelle beschäftigen sich eher mit dem Beschreiben der Veränderung, die geschieht, und nicht, warum genau es so geschieht. Auch wenn die ersten Sätze in diesem Abschnitt eine gewisse Intelligenz der Moleküle suggerieren, ist dies natürlich nicht der Fall. Die Natur nutzt hier Selbstorganisationsprozesse, bei denen sich identische oder unterschiedliche Moleküle zu sogenannten *Superstrukturen* zusammenfinden. Dies geschieht durch, im Vergleich zu kovalenten Bindungen, relativ schwache Wechselwirkungen. Zu diesen sogenannten *sekundären* Wechselwirkungen werden unter anderem van-der-Waals-Kräfte, π - π -Wechselwirkungen, Kation- π -Wechselwirkungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Ionen und Wasserstoffbrückenbindungen gezählt. Die so resultierenden neuen Strukturen haben meist völlig unterschiedliche Eigenschaften als die einzelnen Bausteine für sich genommen. Das ist es auch, was diese Chemie so interessant macht. Durch einfaches zusammengeben einzelner Bausteine bilden sich Überstrukturen, welche dann völlig neue Eigenschaften zeigen können und als Rezeptoren oder Enzyme katalytisch aktiv werden.^[8-10] Die systematische Untersuchung dieser Wechselwirkungen und ihre Auswirkungen auf die gebildeten Strukturen fasst sich unter dem Sammelbegriff der *Supramolekularen Chemie* zusammen und wurde von *Lehn* als die Chemie über das Molekül hinaus beschrieben.^[11] Für ihre herausragenden Leistungen und Pionierarbeiten auf diesem Feld wurden 1987 *Donald J. Cram*, *Jean-Marie Lehn* und *Charles Pedersen* mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt.

Doch bereits 32 Jahre vorher, als der Begriff der Supramolekularen Chemie noch nicht geprägt war, konnten *Fraenkel-Conrat* und *Williams* eindrucksvoll die Vorzüge der Selbstorganisation anhand des Tabakmosaikvirus zeigen.^[12] Dies ist rund 300 nm lang und hat einen Durchmesser von 18 nm. Es besteht aus einem RNA-Strang und circa 2130 identischen Proteinuntereinheiten. Durch einfaches Zusammengeben des RNA-Strangs und der isolierten Proteineinheiten konnten sie das infektiöse Virus erhalten. Würden die Proteinuntereinheiten durch kovalente Bindungen an den RNA-Strang gebunden, müsste dies durch Enzyme geschehen. Die Struktur dieser Enzyme wiederum müsste in der Erbgutinformation vorliegen. Durch die Verwendung von

Selbstorganisationsprozessen kann also die Fülle an Erbgutinformationen eingedämmt werden. Der selektive Aufbau einer solchen Superstruktur ist unter definierten äußeren Umständen extrem präzise, da diese Form der Selbstorganisation immer zum thermodynamisch stabilsten Produkt führt und die einzelnen Teilschritte dorthin reversibel und somit selbstkorrigierende Prozesse sind.

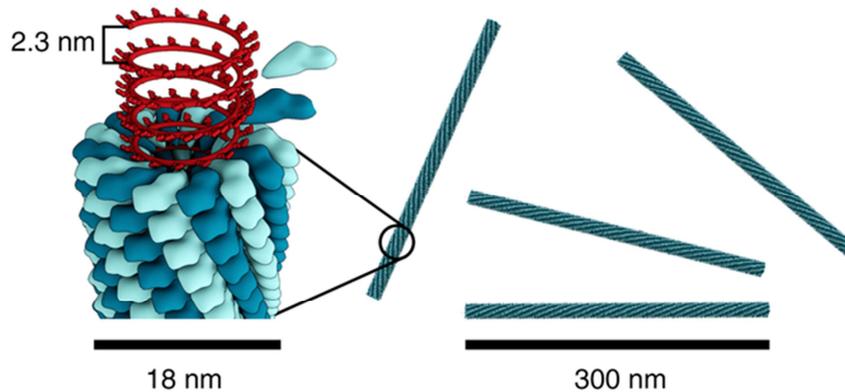


Abbildung 1.4 Aufbau des Tabakmosaikvirus aus einem RNA-Strang und über 2000 Proteinuntereinheiten welche durch Selbstorganisation das infektiöse Virus ergeben („TMV structure full“ von Thomas Spletstoeser (www.scistyle.com) – CC BY-SA 3.0).

Die Bindung der Proteinuntereinheiten an den RNA-Strang erfolgt über Wasserstoffbrückenbindungen. Diese sind stark gerichtet und dadurch sehr spezifisch was die Wahl des Bindungspartners angeht. Nur wenn die zwei Bindungspartner wirklich komplementär zueinander sind, kommt es zur Bildung eines stabilen Aggregats.^[13-15] Wie eine solche Selbstorganisation in einem artifiziellen System aussehen kann, ist in Abbildung 1.5 an einem Beispiel von *Whitesites* gezeigt.^[16]

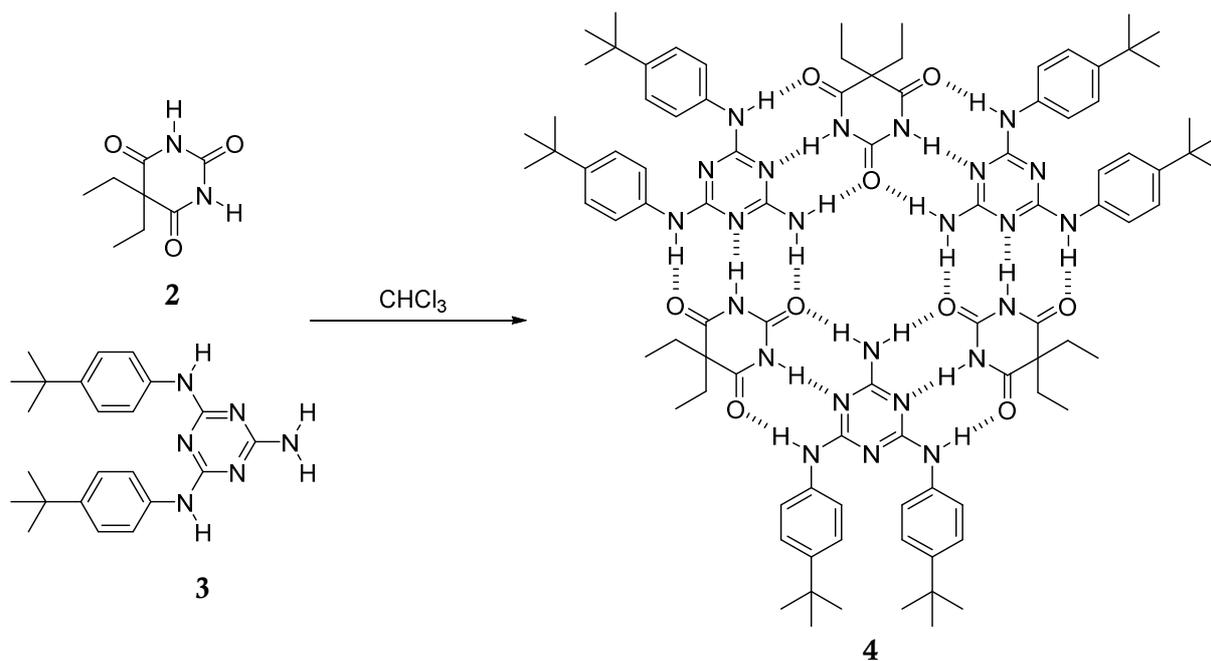


Abbildung 1.5 Bildung eines supramolekularen Aggregats mittels Wasserstoffbrückenbindungen. Durch die kongruente Lage von Donor- und Akzeptor-Atomen für Wasserstoffbrückebindungen kann sich eine zweidimensionale Struktur mittels Selbstorganisation in Chloroform bilden.

An dieser Stelle dürfen natürlich auch nicht die molekularen Kapseln unerwähnt bleiben. Diese bilden durch Wasserstoffbrückenbindungen definierte Hohlräume, die ihrerseits andere Moleküle oder Ionen aufnehmen können. Auf diesem Gebiet sind sowohl *Rebek*^[17-19] als auch *Atwood*^[20] federführend.

Neben den Wasserstoffbrückenbindungen kann auch die Koordination von Liganden an Metallzentren zum Aufbau supramolekularer Strukturen verwendet werden. Dieser Bereich kann auch als *metallo-supramolekulare Chemie* abgegrenzt werden und hat den Reiz, dass die Gestalt der gebildeten Strukturen nicht nur von den verwendeten Liganden, sondern auch vom Ligandenfeld, beziehungsweise der Koordinationsgeometrie, der verwendeten Metallionen abhängt. Während bei der Bildung von supramolekularen Aggregaten die Komplementarität der Wasserstoffbrückenbindungen zueinander von großer Wichtigkeit sind, ist bei der metallo-supramolekularen Chemie die elektronische Komplementarität der Metallionen und Liganden gemäß des HSAB-Konzepts^[21] entscheidend. Darüber hinaus kann eine Selbsterkennung der Liganden bezüglich ihrer Größe und Gestalt beobachtet werden. Diese Selbsterkennung konnte von *Stang* in einem Experiment eindrucksvoll gezeigt werden (Abbildung 1.6): Werden drei unterschiedliche Liganden mit einem koordinativ vorgesättigten Metallion zusammen gegeben, so kann nur genau die Bildung der diskreten Aggregate mit einer Art Ligand beobachtet werden.^[22-23]

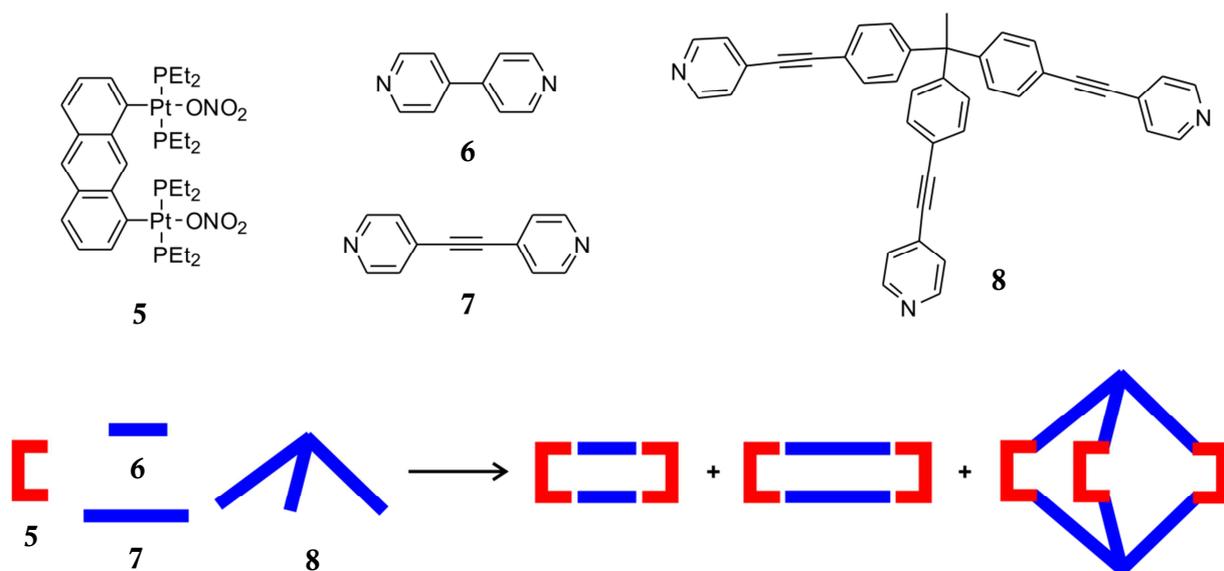


Abbildung 1.6 Selbstorganisation mehrerer Bausteine durch Selbsterkennung anhand von Größe und Form der verwendeten Liganden.

Aber nicht nur Größe und Form der verwendeten Liganden haben einen Einfluss auf die Bildung metallosupramolekularer Aggregate. Das Einbringen zusätzlicher Gruppen am Liganden kann zu einer sterischen Hinderung führen, die wiederum einen großen Einfluss auf die Bildung der Aggregate hat. Der in Abbildung 1.7 gezeigte Bispyridinligand **9** ist strukturell eng mit Ligand **7** verwandt, doch durch die Einführung der Methylsubstituenten wurde eine zusätzliche sterische Information eingefügt, welche die selektive Bildung des Isomers A zur Folge hat.^[24]

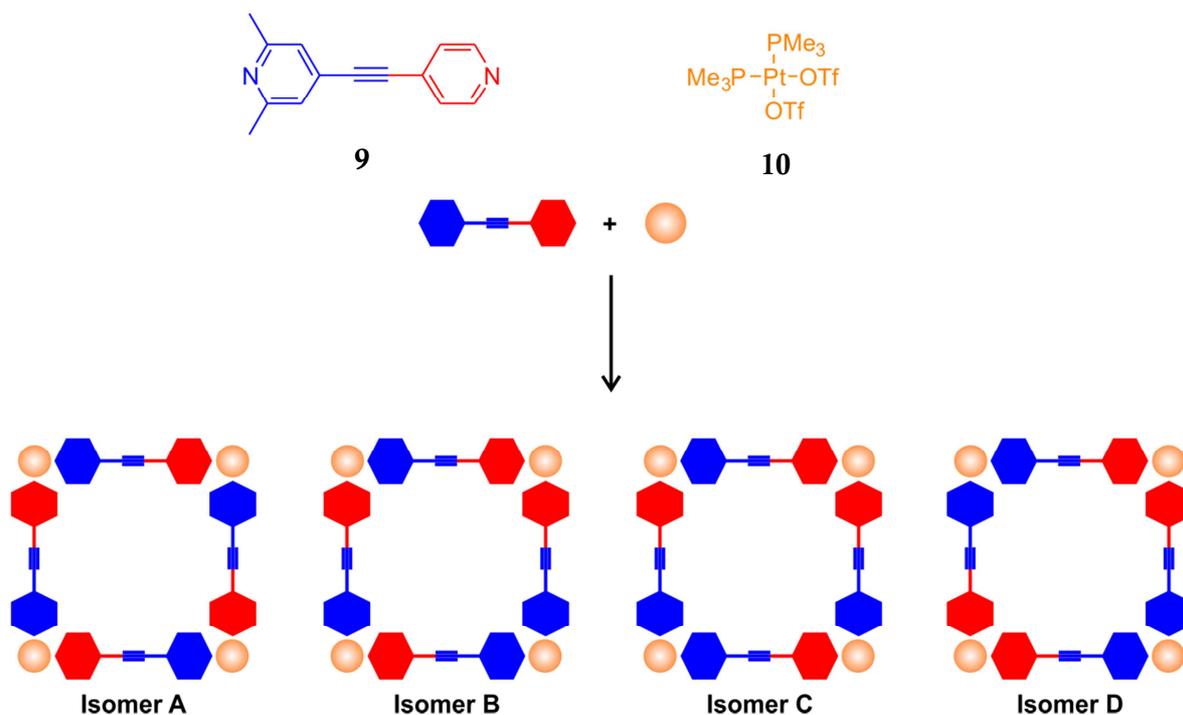


Abbildung 1.7 Selbstorganisation asymmetrischen Bispyridin-Liganden durch sterische Hinderung, welche selektiv zur Ausbildung des Isomers A führt.

Bei den bis jetzt gezeigten metallosupramolekularen Aggregaten wurden nur solche Metallionen verwendet bei denen einige Koordinationsstellen durch stark koordinierenden Liganden abgesättigt waren. Die Koordination der Liganden konnte nur an die Koordinationsstellen erfolgen welche durch schwach koordinierende Anionen belegt sind. Doch es können natürlich auch koordinativ ungesättigte Ionen verwendet werden. An dieser Stelle sollen besonders die von *Lehn* dargestellten Helicate hervorgehoben werden. Bei diesen winden sich ein oder mehrere Liganden um mindestens zwei Metallzentren und formen so eine Helix. Bei den verwendeten Molekülen handelt es sich um, auf Bipyridinen basierende, zweizählige Liganden. Die Struktur der so gebildeten Helicate ist in letzter Konsequenz vom verwendeten Metallzentrum abhängig. Handelt es sich um ein Metallion, welches eine tetraedrische Koordination bevorzugt, so bilden sich zweisträngige Helicate. Ist es ein Metallion mit einem oktaedrischen Ligandenfeld, so kommt es zur Ausbildung dreisträngiger Helicate. Dies konnte an den beiden in Abbildung 1.8 vorgestellten Liganden eindrucksvoll demonstriert werden.^[25-26]

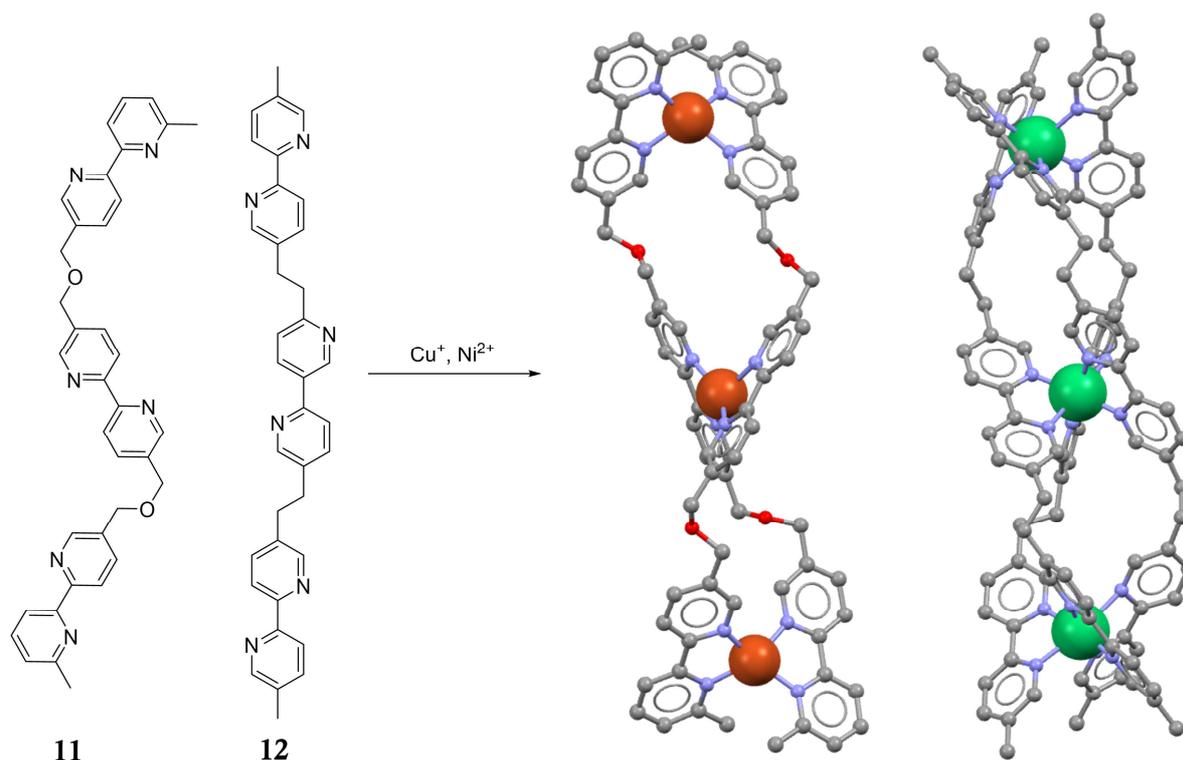


Abbildung 1.8 Selbstorganisation zweier metallosupramolekularer Helicate mit gleichzeitiger Selbsterkennung der Metallionen; gezeigt ist jeweils nur eins der gebildeten Enantiomere.

Allerdings konnte dieses Konzept noch weitergeführt werden. Werden beide Liganden mit Cu(I)- und Ni(II)-Ionen zusammen gegeben, so bilden sich in Lösung selektiv die beiden oben gezeigten Komplexe nebeneinander. Es kommt also zu einer *Selbstsortierung* der Metallionen und Liganden.^[27] Da sich aus diesem Vierkomponentensystem nur zwei diskrete

metallosupramolekulare Aggregate bilden, findet die Selbstsortierung unter dem Aspekt der sogenannten *Selbsterkennung* statt. Dies ist direkt auf die Form der Liganden und die verwendeten Metallionen zurückzuführen. Ligand **11** kann, bedingt durch die zusätzlichen Methylgruppen in 6,6'-Position und die damit einhergehende sterische Hinderung, nur zweisträngige Helicate bilden. Ligand **12** ist durch die um ein Atom verkürzte Brücke zwischen den metallkoordinierenden Bipyridineinheiten nur befähigt dreisträngige Helicate zu bilden. Da aber auch die Metallionen in ihrer Koordinationssphäre festgelegt sind, muss es zu der beschriebenen Selbsterkennung kommen.

Wie in der Einleitung bis jetzt gezeigt werden konnte, sind Größe und Form der verwendeten molekularen Komponenten in der (metallo-)supramolekularen Chemie von elementarer Bedeutung, um Selbsterkennungsprozesse zu durchlaufen. An dieser Stelle soll sich dann der Kreis dieser Einleitung schließen. Wenn das zu Beginn gezeigte Ibuprofen nur als sein (+)-Enantiomer eine pharmakologische Wirkung hat, so heißt das im Umkehrschluss, dass nur dieses Enantiomer befähigt ist an die entsprechenden Rezeptoren im Körper zu binden. Gleiches gilt für das (-)-Enantiomer, da nur dieses von der Isomerase in sein Spiegelbild überführt werden kann. Es muss also neben der Größe und Form der Moleküle auch noch eine chirale Komponente in der Selbsterkennung der Moleküle geben.

Diese Fragestellung ist eines der Hauptbeschäftigungsfelder der Arbeitsgruppe *Lützen* und gliedert sich in mehrere Unterabschnitte. So kommt es bei der Bildung von supramolekularen Helicaten unter der Verwendung enantiomerenreiner Liganden auf Basis des BINOLS oder des D-Isomannits zur diastereoselektiven Ausbildung eines Helicats mit definierter Drehrichtung.^[28-30] Diese Eigenschaft wird als diastereoselektive Selbstorganisation bezeichnet. Ein anderer Aspekt ist die chirale Selbstsortierung von Liganden. Diese wurde ausführlich am Komplexierungsverhalten von racemischen Liganden an vorgesättigten Pd(II)- und Pt(II)-Ionen untersucht. Hierbei kann es, bei ausreichender Selektivität, zu einer narzisstischen Selbsterkennung oder einer sozialen Selbstdiskriminierung kommen. Der erste Fall führt zu homochiralen-, der zweite Fall zu heterochiralen-Komplexen. *Gütz* und *Kiehne* konnten beobachten, dass Art und Ausmaß der chiralen Selbstsortierung offensichtlich wesentlich vom Winkel abhängt, welcher vom verwendeten Liganden aufgespannt wird. So war eine chirale Selbstsortierung nur bei Winkeln zwischen 90° und 115° zu beobachten. Bei Verwendung von Liganden mit einem größeren Winkel führte dies zum Verlust jeglicher Stereoselektivität.^[31-32]

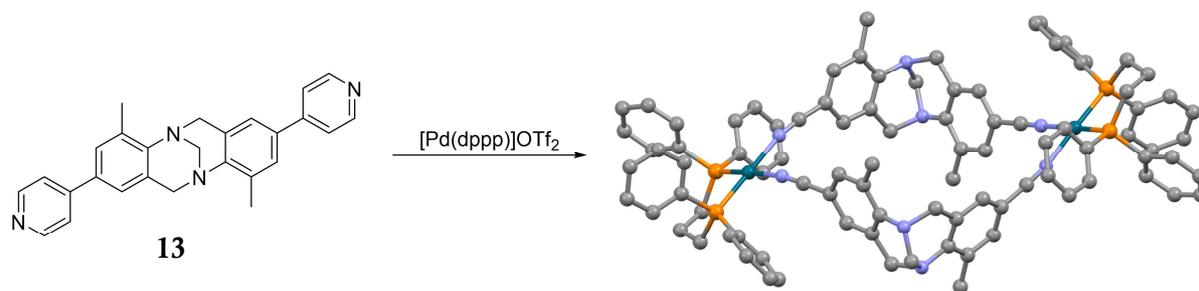


Abbildung 1.9 Diastereoselektive Selbsterkennung eines 4-Pyridin Derivats der 2,8-Trögerschen Base zum heterochiralen Metall-Komplex.

Die hier gezeigten Beispiele werden der eigentlichen Fülle der (metallo-)supramolekularen Chemie mit Sicherheit nicht gerecht. Allerdings deutet sich an, welche Möglichkeiten die (metallo-)supramolekulare Chemie bietet und dass es viele Zusammenhänge gibt, die bis jetzt nur in ihren Grundzügen verstanden werden können. Der Vater von *Theodor Fontanes* Romanfigur *Effi Briest* würde an dieser Stelle sicherlich sagen „Das ist ein weites Feld.“. Doch was bei ihm Ausdruck einer Gesellschafts- und Politik-Verdrossenheit ist, soll an dieser Stelle ein Ansporn sein, in die Tiefen der supramolekularen Chemie einzutauchen, da es noch viele Zusammenhänge und Gesetzmäßigkeiten zu entdecken gilt.

2 Aufgabenstellung

Ein Schwerpunkt der Arbeiten im Arbeitskreis *Lützen* ist die Bildung (metallo-)supramolekulare Aggregate und ihrer diastereoselektiven Selbstorganisation.^[33] Das besondere Augenmerk liegt hier nicht nur auf der selektiven Bildung definierter Strukturen, sondern auch dem Einbringen einer stereogenen Information in diese Aggregate. Da die metallkoordinierenden Einheiten der verwendeten Liganden und die Metalle selbst keine chirale Information tragen, muss diese über ein Rückgratmolekül, welches dem Liganden zu Grunde liegt, eingeführt werden. Wichtig ist dabei, dass das chirale Rückgratmolekül konformationsstabil ist und nicht schon bei geringen Temperaturen zu racemisieren droht. Ebenfalls hat sich gezeigt, dass es von Vorteil ist, wenn das Molekül eine relativ starre Struktur aufweist. So konnten in der Vergangenheit schon einige potente Rückgratmoleküle identifiziert werden, mit denen sich definierte Strukturen unter dem Aspekt der chiralen Selbstsortierung bilden. *Bunzen*, *Gütz*, *Hapke*, *Küchler* und *Klein* haben sich vornehmlich mit dem 1,1'-Binaphtylgerüst, besser bekannt unter der Kurzform BINOL, als Grundbaustein beschäftigt.^[30,32,34-41] Ein weiteres Molekül stellt die Trögersche Base dar, welche von *Benkhäuser*, *Kiehne* und *Weiland* als Grundbaustein eingesetzt wurde.^[28-29,31,42-46] Darüber hinaus wurde das 9,9'-Spirobifluoren von *Hytteballe*, *Piehler* und *Thiemann* erfolgreich eingesetzt.^[47-49] Alle drei genannten Moleküle haben eins gemeinsam, nämlich dass sie zwar chiral sind, diese Chiralität allerdings aus ungewöhnlichen Chiralitätselementen beziehen. Das BINOL weist axiale Chiralität auf, die Trögersche Base N-zentrale Chiralität und das Spirobifluoren besitzt als Chiralitätszentrum ein Spirozentrum.

Für einen guten Wissenschaftler gehört es sich jedoch auch, Neues zu versuchen und nicht nur Bewährtes zu verwenden. Daher ist unsere Gruppe immer auf der Suche nach neuen Molekülen, die unseren Ansprüchen als chirale Rückgratmoleküle entsprechen. Hier bildet das [2.2]Paracyclophan eine interessante Substanzklasse. Wird das Grundgerüst in geeigneter Weise substituiert, zeigt das [2.2]Paracyclophan planare Chiralität. Für unsere Gruppe sind hier die difunktionalisierten und gewinkelten *pseudo-ortho* 4,12- und *pseudo-meta* 4,15-disubstituierten [2.2]Paracyclophane von großem Interesse.

Bei Vorarbeiten im Rahmen einer Diplomarbeit wurden erste Vertreter verschiedener 4,12- und 4,15-disubstituierter [2.2]Paracyclophane synthetisiert.^[50] Ziel dieser Arbeit ist es nun, die genannten Synthesen zu optimieren und weitere disubstituierte [2.2]Paracyclophane zu synthetisieren, welche als Grundbausteine für Liganden zum Aufbau metallosupramolekularer Aggregate genutzt werden können. Da es sich um chirale Verbindungen handelt, ist es ebenfalls von elementarem Interesse, Zugang zu enantiomerenreinen Verbindungen zu erhalten. Im Falle der *pseudo-ortho* 4,12-disubstituierten [2.2]Paracyclophane sind vereinzelte Racematspaltungen

beschrieben.^[51-59] Bei den *pseudo-meta* 4,15- disubstituierten [2.2]Paracyclophanen ist hingegen keine Racematspaltung bekannt. Es ist also ein weiteres Ziel dieser Arbeit die Racematspaltung der *pseudo-ortho* 4,12-disubstituierten [2.2]Paracyclophane, vor allem hinsichtlich der Trennleistung und Anzahl der trennbaren Verbindungen, zu verbessern. Die Möglichkeit der Racematspaltung der *pseudo-meta* 4,15- disubstituierten [2.2]Paracyclophanen soll geprüft und, wenn möglich, durchgeführt werden.

Diese enantiomerenreine Moleküle sollen dann die Grundlage für verschiedene Anwendungsbereiche in der (metallo-)supramolekularen Chemie bilden. In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe um Professor S. R. Waldvogel von der Universität Mainz soll ihr Potential als Affinitätsmaterialien für Quarzmikrowagen zur Sprengstoff- oder Drogendetektion untersucht werden.^[60-62]

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit soll jedoch in ihrer Anwendbarkeit für die Herstellung von Liganden für metallosupramolekulare Aggregate gelten. Es sollen verschiedene Liganden synthetisiert werden und diese dann hinsichtlich ihres Komplexierungsverhaltens mit verschiedenen Metallionen getestet werden. Als metallkoordinierende Einheiten sollen unterschiedlich substituierte Pyridine zum Einsatz kommen. Diese sind hauptsächlich in Verbindung mit Pd(II)- und Pt(II)-Ionen hinsichtlich ihrer Selbstorganisation zu definierten, chiralen Aggregaten zu untersuchen. Da es sich generell um chirale Liganden handelt, soll auch die chirale Selbstsortierung bezüglich ihrer Selbsterkennung oder Selbstdiskriminierung untersucht werden. Als weitere metallkoordinierende Einheit sollen 2,2'-Bipyridine verwendet werden. In Verbindung mit Eisen-, Kupfer-, Silber-, und Zink-Ionen können diese Verbindungen Helicate bilden. Die Bildung solcher Helicate soll anhand des enantiomerenreinen Liganden auf ihre diastereoselektive Selbstorganisation hin untersucht werden. Die Bildung unter Verwendung des racemischen Liganden soll auch auf ihre chirale Selbstsortierung hin untersucht werden.

Entscheidend ist die Charakterisierung der gebildeten metallosupramolekularen Aggregate. Diese stellt häufig eine große Herausforderung dar, da meist eine analytische Methode allein nicht ausreicht, um die Bildung einer supramolekularen Struktur eindeutig zu belegen. Aus diesem Grund soll eine möglichst große Vielfalt analytischer Methoden zur Charakterisierung verwendet werden.

Die so gewonnenen Erkenntnisse sollen helfen, das Prinzip der (chiralen) Selbstorganisation und der chiralen Selbstsortierung besser zu verstehen. Erst durch die Kenntnis aller entscheidenden Faktoren und das Verständnis über ihr Zusammenspiel wird es möglich sein, komplexe Vorgänge in der Natur zu verstehen und neue künstliche Funktionseinheiten aufzubauen.

3 Vorstellung der verwendeten Analysemethoden

3.1 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektroskopie ist heutzutage die vermutlich am weitest verbreitete Methode um die Struktur organischer Moleküle aufzuklären. NMR steht für *Nuclear Magnetic Resonance* (engl. für Kern Magnetische Resonanz) und liefert Informationen über die elektronische Umgebung einzelner Atomkerne innerhalb eines Moleküls und ihrer Wechselwirkung mit benachbarten Atomkernen. Mittels NMR-Spektroskopie lassen sich generell alle Atomkerne mit einem von Null verschiedenen Kernspin untersuchen, für den organischen Chemiker sind jedoch die Isotope ^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F und ^{31}P von zentralem Interesse. Obwohl es durchaus die Möglichkeit der Festkörpern NMR-Spektroskopie gibt, ist im Folgenden immer die NMR-Spektroskopie in Lösung gemeint. Für das grundlegende Verständnis der NMR-Spektroskopie sei an dieser Stelle das Lehrbuch von *Hesse, Meier und Zeeh* empfohlen.^[63]

Um die Struktur eines organischen Moleküls aufzuklären wird für Gewöhnlich zunächst ein ^1H -NMR Spektrum aufgenommen. Wegen seiner natürlichen Häufigkeit von 99,9 % ist dieses Isotop besonders sensitiv. Die relative chemische Verschiebung der Signale lässt Rückschlüsse auf die elektronische Umgebung der Atome zu. Das Integral eines Signals beschreibt die Anzahl der magnetisch äquivalenten Protonen. Das Zusammenspiel von Multiplizität und Kopplungskonstanten der Signale liefert Hinweise, welche und wie viele Protonen sich in Nachbarschaft über eine Distanz von, in der Regel, zwei bis vier Bindungen zueinander befinden.

Neben den ^1H -NMR Spektren gehört auch die Aufnahme von ^{13}C -NMR Spektren zur Strukturaufklärung von organischen Molekülen dazu. Das Standard Experiment ist hier die Aufnahme von ^1H -Breitband-entkoppelten NMR-Spektren. Durch die Unterdrückung von störenden C-H-Kopplungen und die, wegen der sehr geringen natürlichen Häufigkeit des ^{13}C -Isotops, nicht vorhandenen homonuklearen Kopplungen, werden deutlich übersichtlichere Spektren erhalten. Jedes Kohlenstoffatom wird durch ein scharfes Signal repräsentiert, wobei quartäre Kohlenstoffatome, durch ihre geringere Signalintensität, leicht zu unterscheiden sind. Daneben erfolgt eine Zuordnung der einzelnen Signale jedoch nur über die relative chemische Verschiebung. Ein weiterer Nachteil ist, dass keine Auswertung der integralen Intensitäten möglich ist. Für die Auswertung komplexer aliphatischer Systeme können auch die sogenannten DEPT-Experimente (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) hilfreich sein, da sie eine Unterscheidung von primären, sekundären, tertiären und quartären Kohlenstoffatomen

erlauben. Da der Erkenntnisgewinn für die in dieser Arbeit vorgestellten aromatischen Systeme aber eher gering ist, soll an dieser Stelle wieder auf die Literatur verwiesen werden.^[63]

Zur Aufklärung der Struktur komplexer aromatischer Systeme sind die sogenannten mehrdimensionalen NMR Spektren sehr gut geeignet. Vor allem die zweidimensionalen (2D) Experimente sind mittlerweile zu Routinemethoden geworden. Dieser Begriff ist etwas irreführend weshalb darauf hingewiesen sei dass, sich 2D auf zwei Frequenzachsen im Spektrum bezieht. Somit werden die bis jetzt vorgestellten Experimente als 1D NMR-Experimente bezeichnet. Neben dem H,H-COSY (COrrrelated SpEktroscopY) Experiment, welches hauptsächlich ³J-Kopplungen zwischen Protonen deutlich macht, sind vor allem das HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence)- und HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation)-Experiment für die Signalzuordnung in komplexen aromatischen Molekülen hilfreich. Bei beiden Experimenten wird auf der x-Achse ein ¹H-NMR-Spektrum und auf der y-Achse ein ¹H-breitband-entkoppeltes ¹³C (oder auch ¹⁵N) Spektrum angezeigt. Ein Signal in diesem Spektrum zeigt an, dass es zu einer Kopplung zwischen einem Proton und einem Kohlenstoffatom kommt. Während im HSQC-Experiment nur direkte ¹J-Kopplungen sichtbar sind, sind im HMBC-Experiment hauptsächlich ³J-Kopplungen, aber auch ²J- und ⁴J-Kopplungen als schwächere Signale, sichtbar.

Für die Untersuchung von Komplexbildungsexperimenten sind zunächst normale ¹H-NMR Spektren von Interesse. Durch die, vom freien Liganden, unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Signale im Komplexspektrum können verschiedene Aussagen über die Komplexbildung, ihrer Selektivität und Stereoselektivität getroffen werden. Durch Integration der Signale kann zudem das Verhältnis unterschiedlicher Spezies zueinander bestimmt werden. Daneben gibt es jedoch auch noch andere Experimente die für die Strukturaufklärung der gebildeten Komplexe herangezogen werden können.

Um die Größe eines, in Lösung gebildeten, Aggregats zu bestimmen, kann der hydrodynamische Radius über ein ¹H-DOSY-Experiment ermittelt werden. Auch die Differenzierung zwischen unterschiedlichen Spezies, verschiedener hydrodynamischer Radien, kann so geschehen. Bei diesem Experiment wird der Diffusionskoeffizient (D) in einem Lösungsmittel bekannter Viskosität (η) ermittelt. Werden beide Werte in die *Stokes-Einstein-Gleichung* eingesetzt so lässt sich der hydrodynamische Radius einer Spezies im NMR-Spektrum ermitteln.

$$r = k_b T / 6\pi\eta D$$

mit k_b = Boltzmannkonstante, T = Temperatur, η = Viskosität der Probe (hier: Lösungsmittel),

D = Diffusionskoeffizient

Entscheidend ist, dass die Signale der einzelnen Spezies voneinander separiert sind, da jedes Signal für sich einem Diffusionskoeffizienten zugeordnet werden kann und dementsprechend bei überlagerten Signalen nur ein gemittelter Wert erhalten wird.

Zur Strukturaufklärung oder Orientierung der Liganden in einem Komplex liefert das sogenannte 1D-NOESY-Experiment wertvolle Hinweise. Während *normale*, skalare H-H-Wechselwirkungen für gewöhnlich nicht über mehr als vier Bindungen hinweggehen, zeigt das NOESY-Experiment räumlich benachbarte Protonen unabhängig davon, wie viele Bindungen zwischen ihnen liegen. Dieses Experiment beruht auf dem *Kern-Overhauser-Effekt* (engl. Nuclear Overhauser effect, NOE), welcher eine dipolare Kopplung zweier Kerne über den Raum beschreibt. Wird mit der Frequenz eines Protonensignals in die Probe eingestrahlt, so wird die Resonanz dieses Protons abgesättigt und es kommt zur dipolaren Kopplung mit benachbarten Protonen. Diese werden nun im NMR Spektrum sichtbar, obwohl die eingestrahlte Radiofrequenz sie eigentlich nicht sichtbar machen dürfte. Der NOE-Effekt ist räumlich auf ungefähr 4-5 Å beschränkt, was die Wahl der Protonen aber auch die Komplexität des Spektrums einschränkt.

3.2 Massenspektrometrie

Um die aus der NMR-Spektroskopie erhaltenen Ergebnisse zu verifizieren bedarf es weiterer Analysemethoden. Die Aufklärung der korrekten Stöchiometrie eines Komplexes gelangt über die Massenspektrometrie. Für die theoretischen Grundlagen und Funktionsweisen der Massenspektrometer sowie der Detektoren sei wieder auf die Literatur verwiesen.^[63]

Zur Strukturaufklärung von Molekülen eignet sich die Elektronenstoß Ionisation (EI). Durch Verdampfung und Beschuss der Probensubstanz mit Elektronen im Hochvakuum entstehen Radikalkationen welche im Massenspektrometer untersucht werden können. Diese Radikalkationen sind in der Regel instabil und zerfallen in Neutralteilchen und Kationen, wobei sich je nach funktionellergruppe oder Molekül spezifische Zerfallsprodukte bilden, welche einen Beitrag zur Strukturaufklärung liefern können. Gerade die Bildung solcher Zerfallsprodukte macht die EI Massenspektrometrie für die Untersuchung von metallosupramolekularen Komplexen unbrauchbar, weshalb diese für gewöhnlich mittels Elektronen Spray Ionisation (ESI) untersucht werden.

Bei der ESI Massenspektrometrie erfolgt die Ionisation bei neutralen Molekülen meist über die Zugabe von Säure und die damit verbundene Anlagerung eines Protons. Die in dieser Arbeit vorgestellten metallosupramolekularen Aggregate beruhen auf neutralen Liganden und Metallkationen weshalb auf die Zugabe von Säure verzichtet werden kann. Bei ausreichender

Stabilität der zu untersuchenden Komplexe können diese so in verschiedenen Ladungszuständen mit variierender Anzahl an Anionen detektiert werden. Entscheidend ist jedoch nicht nur die Ionenquelle sondern auch die Art der Detektion. Die meisten in dieser Arbeit vorgestellten Aggregate wurden mittels eines ToF (Time of Flight) Detektors untersucht. Gerade bei großen metallosupramolekularen Aggregaten ist bei diesem Versuchsaufbau jedoch häufig das Signal-zu-Rausch-Verhältnis sehr gering, was die Güte der Messung reduziert. Für diese Fragestellungen verfügt die Universität Bonn über ein mit einem FTICR (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance)-Detektor ausgestattetes ESI Massenspektrometer.

Der große Unterschied des FTICRs liegt darin, dass die Ionen nicht durch den Zusammenprall mit einem Detektor erkannt werden sondern nur durch den Vorbeiflug an Detektorplatten. Während bei der ToF Messung die Detektion der Ionen zeitlich aufgelöst ist, werden im FTICR die Ionen in einer Ionenfalle über das gesamte Messintervall gesammelt und zeitgleich in Form ihrer Zyklotron-Resonanz-Frequenz gemessen. Dies resultiert in einer höheren Messgenauigkeit und Signalauflösung. Ein weiterer großer Vorteil dieses Aufbaus liegt darin dass die Ionen so gesehen nicht verbraucht werden und ohne größeren apparativen Aufwand für weitere massenspektrometrische Experimente zur Verfügung stehen.

In sogenannten MS/MS oder MSⁿ-Experimenten, wobei n die Anzahl der Experimente hintereinander beschreibt, werden die isolierten Ionen angeregt um dann ihren Zerfall oder die Änderung der Oxidationszahl zu untersuchen. Zur Anregung stehen, unter anderem, die CID (Collision Induced Dissociation) genannte Kollision mit einem Inertgas oder die ECD (Electron Capture Dissociation) genannte Kollision mit langsamen Elektronen zur Verfügung. Gerade mit der ECD-MS³-Massenspektrometrie konnte kürzlich das Oxidationsverhalten von Kupferionen in einem dreikernigen Helicat nachvollzogen werden.^[64]

An dieser Stelle muss jedoch auch ein Problem der Massenspektrometrie angesprochen werden: durch den apparativen Aufbau erfolgt eine Untersuchung von desolvatisierten Teilchen im Hochvakuum. Das kann gegebenenfalls zur Folge haben, dass es zu unterschiedlichen Ergebnissen in der Massenspektrometrie und der NMR Spektroskopie kommt.

3.3 Circular dichroismus (CD)-Spektroskopie

Die NMR Spektroskopie und die Massenspektrometrie erlauben in Kombination zwar eine sehr genaue Aussage über die Struktur und Zusammensetzung von Molekülen und metallosupramolekularen Aggregaten, jedoch ist es nicht möglich Enantiomere voneinander zu unterscheiden. Hier ist in den letzten Jahren die CD-Spektroskopie zu einem wichtigen und

bedeutendem Instrument geworden, da sie durch den Vergleich gemessener und quantenmechanisch berechneter Spektren eine Aussage über die absolute Orientierung im Raum zulässt. Die stetig wachsende Rechenleistung von Computern und die Verfeinerung quantenmechanischer Berechnungsgrundlagen erlauben immer präzisere Vorhersagen der zu erwartenden Spektren. Für die genauen physikalischen Hintergründe der CD-Spektroskopie sie wieder auf die Literatur verwiesen.^[65]

Bei der Messung des Drehwerts einer enantiomerenreinen Substanz wird die Auslenkung von linearpolarisiertem Licht einer Wellenlänge aus der Polarisationssebene gemessen. Wird eine enantiomerenreine Probe gleichzeitig mit gegenläufig zirkularpolarisiertem Licht gleicher Wellenlänge bestrahlt, so wird abhängig vom vorliegenden Enantiomer einer der Lichtstrahlen stärker absorbiert als der andere. Der resultierende Lichtstrahl ist dann nicht mehr zirkular sondern elliptisch polarisiert. Der Circular dichroismus ist die Differenz der molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_L - \varepsilon_R.$$

Da $\Delta\varepsilon$ sehr empfindlich auf die Änderung der molekularen Umgebung des Chromophors reagiert, ist die CD-Spektroskopie eine zuverlässige Methode für die Aufklärung der absoluten Konfiguration. Um aber eine Aussagen über die absolute Konfiguration von Molekülen oder Komplexen treffen zu können, müssen zunächst CD-Spektren quantenmechanisch berechnet werden, um diese wiederum mit den gemessenen zu vergleichen. Da enantiomere Verbindungen zueinander gespiegelte CD-Spektren ergeben, ist dies recht gut möglich.^[66]

Die Berechnung von CD-Spektren beruht letztendlich auf der MO-Theorie, welche in Molekülen nicht von einzelnen Atomorbitalen ausgeht, sondern Atomorbitale in einem Molekül zu Molekülorbitalen zusammenfügt. Sowohl die Orientierung als auch der Besetzungsgrad dieser Molekülorbitale sind nach dieser Theorie bekannt. Wird nun ein Elektron durch ein Lichtquant aus seinem Grundzustand in einen angeregten Zustand gebracht, so entspricht dies der Bewegung von einem Orbital in ein anderes. Da, wie bereits erwähnt, die Orientierung dieser Orbitale zueinander bekannt ist, kann das mit der Migration verbundene elektronische Dipolübergangsmoment μ bestimmt und einer Absorptionsbande im UV/Vis-Spektrum zugeordnet werden.

Ist die betrachtete Substanz jedoch chiral, so sind auch die betrachteten Molekülorbitale zueinander chiral. Wird ein Elektron in einen angeregten Zustand versetzt, bekommt es durch die Chiralität der Molekülorbitale eine zusätzliche Rotationskomponente. Diese wiederum induziert als Kreisstrom ein Magnetfeld, welches ein magnetisches Übergangsmoment m erzeugt. Aus μ

und m lässt sich die Rotationstärke R berechnen. Aus der Stärke und Richtung von R kann so der Drehsinn des Moleküls bestimmt werden. Um nun ein CD-Spektrum zu berechnen, muss für jeden Grundzustand und angeregten Zustand eines jeden Chromophors im Molekül die Schrödinger-Gleichung aufgestellt werden. Aus diesen können dann die Rotationsstärken aller Übergänge berechnet werden und so der CD-Wert über alle Wellenlängen erhalten werden.^[67]

3.4 Kristallographie

Es ist landläufig bekannt, dass der Mensch meist nur das glaubt, was er sieht. Die bis jetzt vorgestellten Analysemethoden liefern jedoch kein Bild, sondern nur abstrakte Spektren, welche jedes für sich genommen immer nur den berühmten Teil der Wahrheit zeigen. Durch die Vermessung eines Einkristalls mittels Einkristallröntgendiffraktometrie kann ein Kristallograph ein relativ exaktes Bild der im Festkörper vorliegenden Struktur modellieren.

Die Kristallstrukturanalyse bedient sich des Effekts der Beugung von elektromagnetischen Wellen am Gitter. Da in einem Kristall die einzelnen Atome periodisch mit einer Nah- und Fernordnung angeordnet sind, bilden sie so ein Beugungsgitter. Entscheidend für die erfolgreiche Beugung von Röntgenstrahlen ist, dass die Gitterlinien einen Abstand voneinander haben, der in der Größenordnung der verwendeten Strahlung liegt. Wird die Probe mit einem monochromatischen Röntgenstrahl bestrahlt, kommt es in verschiedenen Winkeln zu positiven Interferenzen. Diese Interferenzen werden über einen CCD-Chip für jeden Winkel der Probe aufgezeichnet. Aus diesem kompletten Beugungsbild kann dann die Geometrie der Elementarzelle bestimmt werden. Aus der Position der Beugungsmaxima kann direkt auf die Lage der Atome in der Elementarzelle geschlossen werden. Da die Kristallographie eine Wissenschaft für sich ist, sollen die theoretischen Grundlagen der Röntgenbeugung an dieser Stelle nicht weiter erörtert und an die Literatur verwiesen werden.^[68]

Wichtiger ist für den synthetischen Chemiker sicherlich der Ansatz, wie Kristalle erfolgreich gezüchtet werden können. Dazu sei zunächst angemerkt, dass sich die Kristallbildung auf zwei Phasen ausdehnt. Damit sich eine neue thermodynamisch stabile Phase bilden kann, muss es in der aktuellen metastabilen Phase zu einer Keimbildung kommen. Weil sich dafür aber Moleküle zusammenfinden müssen und dann auch noch die Form einer Elementarzelle einnehmen müssen, ist diese zunächst kinetisch gehemmt. Diese aufzubringende Energie wird auch Oberflächenarbeit genannt und ihr Betrag ist zunächst größer als der Energiegewinn des Phasenübergangs. Diese Energiedifferenz wird auch als Keimbildungsbarriere bezeichnet. Diese Barriere ist auch der Grund dafür, dass Flüssigkeiten wie zum Beispiel Wasser unter ihren Gefrierpunkt abgekühlt werden können ohne zu kristallisieren. Kommt es aber durch einen

äußeren Einfluss oder durch thermische Fluktuation in der Probe zu einem Keim, welcher über der kritischen Keimgröße liegt, so wächst dieser schnell weiter zu einer makroskopischen Phase an. Dies ist dann die zweite Phase und wird als Kristallwachstum bezeichnet. Am gebildeten Keim lagern sich weitere Moleküle oder kleine Keime an und langsam wächst das periodische Gitter des Kristalls. Bei diesem Prozess wird auf Grund des Energieerhaltungssatzes Wärme frei. Die beim Erstarren frei werdende Energie muss denselben Betrag haben, wie die Energie, die zum Schmelzen aufgewendet werden muss, nur eben mit dem entgegengesetzten Vorzeichen. Dieser Effekt wird im Frühjahr genutzt, wenn jungen Obstblüten erneuter Nachtfrost droht. Damit die Blüten oder jungen Früchte nicht erfrieren, werden sie mit Wasser bestäubt, welches beim Gefrieren Wärme abgibt und so die Frucht nicht erfrieren lässt.

Die oben beschriebenen Effekte laufen auf mikroskopischer Ebene ab und können nicht direkt beeinflusst werden. Um erfolgreich Kristalle zu züchten, müssen die äußeren Bedingungen so beeinflusst werden, dass es zum Kristallwachstum kommt. Hier ist zu beachten, dass die Kristallzucht an sich eine Übersättigung voraussetzt. Um diese Übersättigung zu erreichen, gibt es mehrere Wege, von denen zwei hier vorgestellt werden sollen. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass jeder, der als Kind oder spätestens im anorganischen Praktikum an der Universität, gerne große wohlgeformte Kristalle gezüchtet hat, hier enttäuscht wird. Die Kristalle, welche für die Röntgendiffraktometrie geeignet sind, sind meistens so klein, dass sie mit dem bloßen Augen nur schwer auszumachen sind. Ein Durchmesser wie bei denen in Abbildung 3.1 gezeigten Kristallen von 200 μm ist absolut ausreichend. Wird ein Kristall zu groß, reicht die Energie des verwendeten Röntgenstrahls nicht aus, diesen zu durchdringen und ein Beugungsmuster zu erzeugen.

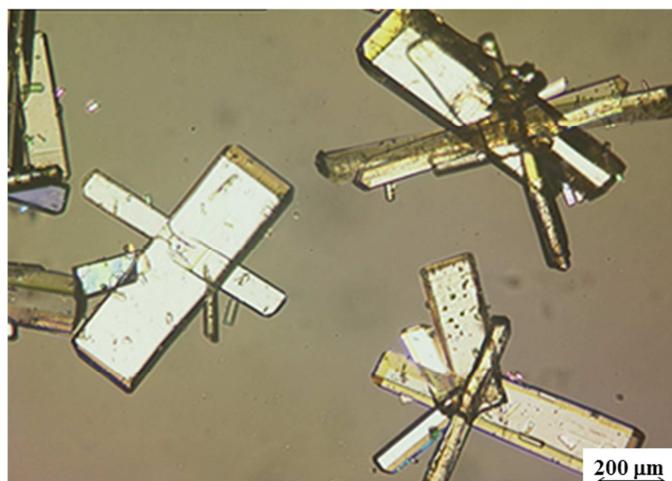


Abbildung 3.1 Kristalle in ausreichender Größe für die Kristallstrukturanalyse; Foto: Einkristallröntgendiffraktometrie Universität Bonn

3.4.1 Verdampfen des Lösungsmittels

Hierbei handelt es sich um die *klassische* Methode der Kristallzucht für die Kristallstrukturanalyse. Die Probensubstanz wird in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und dieses dann langsam verdampft. Durch das Verdampfen erhöht sich langsam die Konzentration des Solvats, bis eine kritische Konzentration erreicht ist und das Kristallwachstum einsetzt. Der Vorteil ist, dass der Aufwand für diese Methode denkbar gering ist. Es wird etwas Substanz (circa 5 mg) in wenig Lösungsmittel gelöst und dann langsam, zum Beispiel durch ein Loch im Deckel des Gefäßes, verdampft. Hier bietet es sich an, nicht unbedingt ein *gutes* Lösungsmittel zu verwenden, da die Löslichkeit sonst zu hoch ist und erst mit dem sprichwörtlich letzten Tropfen die Kristallisation einsetzt. Dies führt häufig zu stark verwachsenen Kristallen oder amorphen Feststoffen, welche nicht vermessen werden können. An dieser Stelle können auch Lösungsmittelgemische von Vorteil sein, um eine mäßige Löslichkeit zu erreichen. Hierbei sollte aber beachtet werden, dass entweder alle Bestandteile des Gemisches einen ähnlichen Dampfdruck aufweisen oder das „gute“ Lösungsmittel einen höheren. Eine mögliche Mischung wäre zum Beispiel Cyclohexan und Ethylacetat oder Chloroform beziehungsweise Dichlormethan. Bedingt durch den geringen Aufwand und die schnelle Durchführbarkeit wurde diese Methode vor allem für die in dieser Arbeit vorgestellten Kristallstrukturen von Molekülen verwendet.

Der Nachteil dieser Methode ist, dass die Kristalle zum Schluss der Kristallisation meistens austrocknen, wenn kein Lösungsmittel mehr vorhanden ist. Trockene Kristalle neigen jedoch dazu zu brechen, was sie wiederum unbrauchbar für die Röntgenstrukturanalyse macht. Dieser Effekt kann besonders bei Komplexkristallen beobachtet werden. Auch übermäßiger Kontakt mit Luftsauerstoff durch das Austrocknen könnte einen Grund darstellen, warum die sensiblen Komplexe mit dieser Methode oft nicht gut kristallisierbar sind.

3.4.2 Gasphasendiffusion

Die alternative Methode, welche ein Austrocknen der Kristalle verhindert, ist die Löslichkeit des Lösungsmittels kontinuierlich herabzusetzen. Dieses Prinzip wird auch bei der Aufreinigung durch Umkristallisation angewendet. Durch das Lösen eines Feststoffs in der Siedehitze wird die Löslichkeit durch Abkühlen wieder herabgesetzt, was wiederum zur Kristallisation führt. Da ein Lösen in der Siedehitze bei Komplexen wegen ihrer Labilität und wegen der verwendeten Stoffmenge nicht in Frage kommt, wird die Löslichkeit durch die langsame Zugabe eines *Antisolvens* herabgesetzt. Dieses Antisolvens ist ein Lösungsmittel, in welchem die zu kristallisierende Probe nicht oder nur sehr schlecht löslich ist. Das Antisolvens wird allerdings

nicht händisch zur Probe hinzugegeben, sondern wird langsam in diese eindiffundiert. Dazu wird die Probenlösung in einem Kristallisationsgefäß in ein weiteres Gefäß gestellt, in welchem das Antisolvens vorgelegt ist. Dieses zweite Gefäß wird dann verschlossen, sodass sich die Probenlösung und das Antisolvens eine Atmosphäre teilen. Durch den recht langsamen Prozess des Diffundierens wird die Löslichkeit nur sehr langsam herabgesetzt, was in einem langsamen Kristallwachstum resultiert. Ein langsames Wachstum geht meist auch mit einer höheren Kristallqualität einher. Der andere große Vorteil ist, dass die resultierenden Kristalle nicht austrocknen und somit länger stabil bleiben. Eine Liste mit möglichen Lösungsmitteln und Antisolventien sowie ein interessanter Überblick über die Kristallisationsmöglichkeiten wurde von *Springler, Schnidrig, Todorova und Wild* veröffentlicht.^[69]

Neben einigen Kristallstrukturen von Komplexen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, wurden im Rahmen eines zweimonatigen Forschungsaufenthalts bei Prof. *Kari Rissanen* in Jyväskylä, Finnland einige Kristalle erfolgreich gezüchtet, welche mittels Röntgenkristallstrukturanalyse vermessen werden konnten. Zwei dort erhaltene *hochklassige* Kristallstrukturen sollen im Folgenden vorgestellt werden.

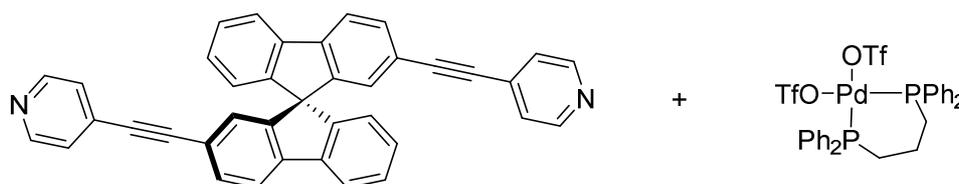


Abbildung 3.2 Enantiomerenreiner Ligand basierend auf 9,9'-Spirobifluoren und als *Stang-Ecke* zweifach abgesättigtes Pd(II).

Der in Abbildung 3.2 gezeigte enantiomerenreine Ligand wurde zusammen mit Pd(II) in Form einer sogenannten *Stang-Ecke* in einer 1:1 Stöchiometrie zusammengegeben. Im NMR-Spektrum war jedoch eindeutig eine weitere Spezies, neben der erwarteten Raute, zu erkennen.

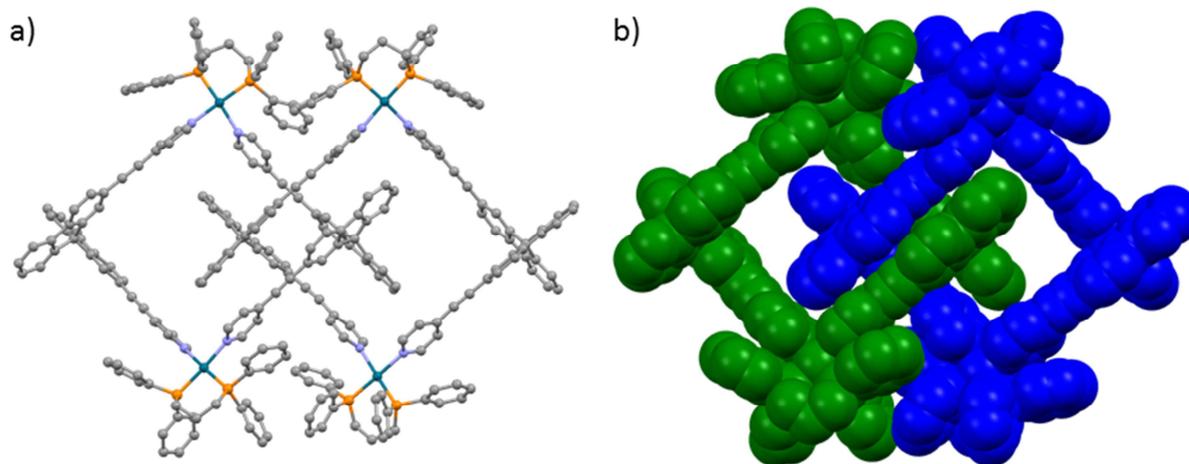


Abbildung 3.3 Kristallstruktur eines metallosupramolekularen Catenans. a) *Ball and Stick* Ansicht (Farbcode: grau: Kohlenstoff, violett: Stickstoff, grün: Palladium, orange: Phosphor, Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt); b) *Spacefill*-Ansicht des Catenans (Farbcode: grün: Raute 1, blau: Raute 2).^[70]

Bei der in Abbildung 3.3 gezeigten Struktur handelt es sich um ein sogenanntes Catenan. Dieses bildet sich aus zwei Rauten, welche sich durch Selbstorganisation aus *Stang-Ecken* und dem in Abbildung 3.2 vorgestellten Liganden bilden. Catenane bestehen aus zwei oder mehr Molekülen oder Komplexen, welche mechanisch miteinander verbunden sind und so eine Einheit bilden. Erste Hinweise auf die Bildung des Catenans hatte *Piehler* schon vor rund sieben Jahren. Da es sich bei dieser Spezies jedoch nicht um die Hauptspezies in Lösung handelt, war die Nachweisführung mehr als kompliziert. Umso erfreulicher war es festzustellen, dass es sich beim Catenan offensichtlich um die in der Festphase stabilere Form des Komplexes handelt. Die Kristalle wurden durch langsames Eindiffundieren von Ethylacetat in eine Lösung aus Acetonitril und Dichlormethan (2:1 v/v) erhalten. Die Bildung der Kristalle dauerte rund zwei Wochen.

Die zweite Struktur die hier vorgestellt werden soll bildet sich aus dem in Abbildung 3.4 vorgestellten Liganden. Dieser besteht aus zwei BINOL-Einheiten als chirale Rückgratmoleküle. Darüber hinaus enthält der Ligand drei 2,2'-Bipyridin-Einheiten welche als metallkoordinierende Einheiten fungieren. Da es sich bei jeder dieser Einheiten um chelatisierende Liganden handelt, ist dieser Ligand in der Lage mit tetraedrisch oder oktaedrisch koordinierenden Metallionen Helicate zu bilden.

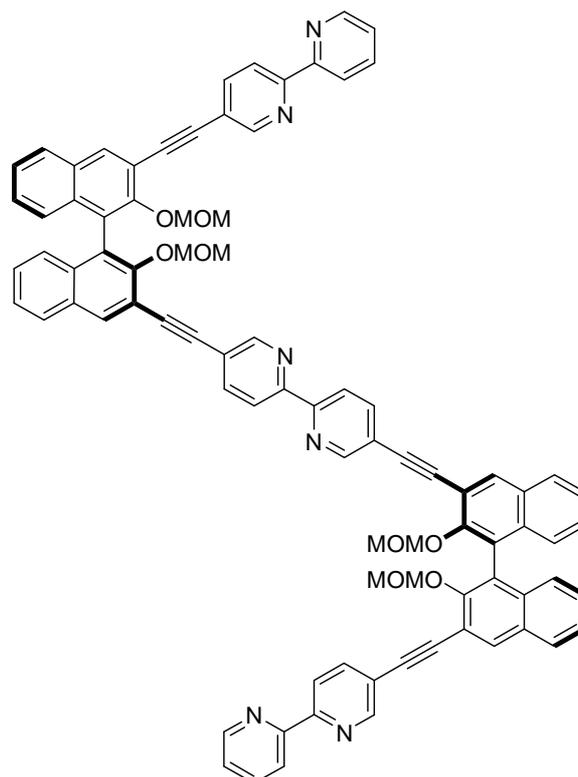


Abbildung 3.4 Von *Gütz* und *Bunzen* synthetisierter Ligand auf Basis des BINOLs mit drei 2,2'-Bipyridin-Einheiten für die Koordination an Metallionen.

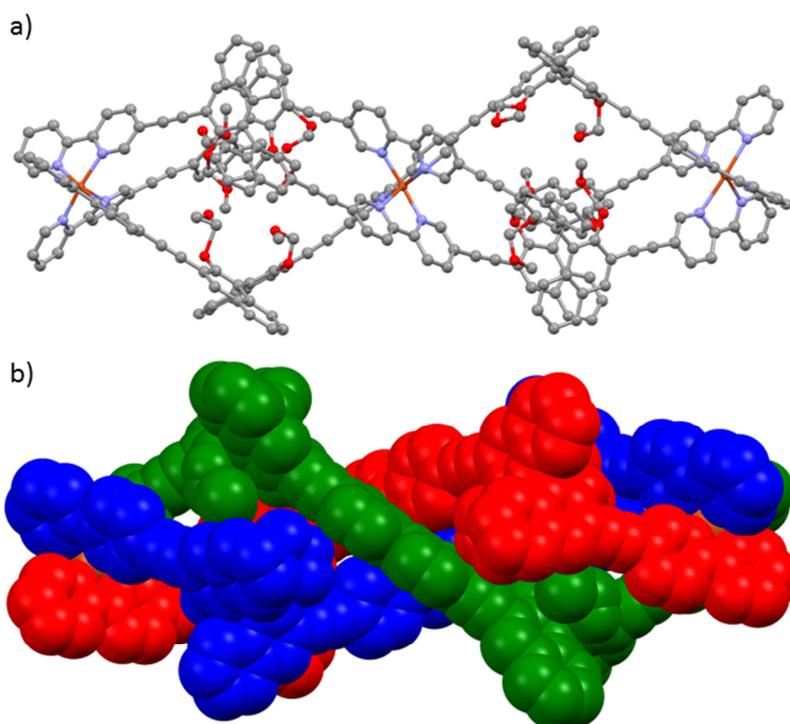


Abbildung 3.5 Kristallstruktur eines metallosupramolekularen dreisträngig, dreikernigen Helicats a) *Ball and Stick* Ansicht (Farbcode: grau: Kohlenstoff, violett: Stickstoff, dunkelrot: Eisen, rot: Sauerstoff, Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt); b) *Spacefill*-Ansicht des Helicats (Farbcode: grün: Ligand 1, blau: Ligand 2, rot: Ligand 3).^[64]

Die in Abbildung 3.5 abgebildete zeigt den Liganden wie er durch Koordination an Cu(II) ein dreisträngiges Helicat bildet. Helicate sind gewundene Moleküle oder Komplexe, welche eine Drehrichtung aufweisen. Das besondere ist hier, dass es sich um ein dreikerniges und dreisträngiges Helicat handelt. Der Ligand und erste Komplexierungsversuche wurden bereits von *Bunzen* 2009 vorgestellt. *Gütz* vertiefte die übrigen Fragen, allen voran die Bildung eines dreisträngigen Cu(II)-Helicats in der Lösung des zweisträngigen Cu(I)-Helicats mittels massenspektrometrischer Untersuchungen.^[64] Durch den Vergleich gemessener und quantenmechanisch berechneter CD-Spektren, konnte die Konfiguration des Helicats mit hoher Wahrscheinlichkeit gelöst werden. Dementsprechend erfreulich war es, als finalen Beweis der Struktur, aus einer Lösung des Cu(II)-Salzes zusammen mit dem Liganden bestehend aus einer Mischung von Acetonitril und Dichlormethan (1:1 v/v) durch langsames Eindiffundieren von Tetrahydropyran Kristalle zu züchten, welche mittels Röntgendiffraktometrie untersucht werden konnten. Die Bildung der Kristalle ging mit rund drei Tagen auch ungewöhnlich schnell von statten.

3.5 High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

Die letzte hier vorgestellte Methode ist an für sich keine reine Analysemethode. Zwar kann sie durchaus für die Bestimmung der Reinheit einer Probe genutzt werden, jedoch wurde sie in der vorliegenden Arbeit für die Reinigung und Trennung von Stoffgemischen genutzt. Aber da es sich ebenfalls um eine instrumentelle Methode mit besonderer Wichtigkeit für diese Arbeit handelt, soll auf sie an dieser Stelle kurz eingegangen werden. Zur Vertiefung dieses Kapitels und für die genauen physikalischen und technischen Hintergründe sei an dieser Stelle wieder an die Literatur verwiesen.^[71-73]

Chromatographie beschreibt das Auftrennen eines Substanzgemischs durch unterschiedliche Verteilung zwischen einer stationären und einer mobilen Phase unter konstantem Substanztausch zwischen beiden Phasen. Während die stationäre Phase immer ein Feststoff ist, kann die mobile Phase gasförmig (GC, gas chromatography) oder flüssig (LC, liquid chromatography) sein. Die stationäre Phase wird hierbei in sogenannte *Säulen* gepackt. Je nach verwendetem Säulenmaterial werden verschiedene Trennprinzipien ausgenutzt. Hierbei gibt es viele verschiedene Möglichkeiten. An dieser Stelle sei als Beispiel die Größenausschlusschromatographie erwähnt, welche ein Stoffgemisch nach dem hydrodynamischen Radius der enthaltenen Teilchen auftrennt. Im Folgenden soll jedoch nur von der Adsorptionschromatographie gesprochen werden, welche auf der unterschiedlich starken Adsorption, der zu trennenden Stoffe mit dem Säulenmaterial, beruht.

Zur Auftrennung relativ großer Substanzgemische haben sich die Niederdruck- und Hochleistungsflüssigkeits-Chromatographie (engl. High Performance Liquid Chromatography, HPLC) bewährt. Während das Säulenmaterial in der klassischen LC Partikelgrößen um 100-200 µm besitzt, sind diese in Säulen für die HPLC mit 3-10 µm deutlich kleiner. Durch die geringere Partikelgröße ist das Verhältnis der Oberfläche des Säulenmaterials zum Säulendurchmesser deutlich größer, woraus eine höhere Trennleistung resultiert.

Das Substanzgemisch wird auf das Säulenmaterial aufgetragen und dann mit der flüssigen Phase, dem Eluenten, in Flussrichtung über das Säulenmaterial transportiert. Während des Transports kommt es zu einer kontinuierlichen Adsorption an das Säulenmaterial und Lösung im Eluenten. So kommt es, bei gleicher Transportstrecke, zu unterschiedlichen Verweilzeiten, je nach Stärke der Wechselwirkung zwischen Substanz und Säulenmaterial. Dadurch ergeben sich unterschiedliche Retentionszeiten, was ein separates Auffangen der verschiedenen Fraktionen erlaubt. Die verschiedenen Substanzen können über einen geeigneten Detektor (z.B. Brechungsindex-, UV/VIS- oder Fluoreszenzdetektor) unterschieden werden.

Als Säulenmaterial kommen unterschiedliche Substanzen zum Einsatz, welche dann auch für die jeweilige Chromatographieart namensgebend sind.

3.5.1 Normalphasen Chromatographie

Für die klassische Chromatographie, wie sie auch im präparativen Labor am häufigsten verwendet wird, sind verschiedene Trägersubstanzen gebräuchlich. Üblicherweise wird gemahlenes SiO₂, sogenanntes Kieselgel, für die stationäre Phase verwendet. Kieselgel an sich ist ein relativ polares Material, das im Umkehrschluss polare Substanzen stärker bindet als unpolare. Somit werden unpolare Substanzen nach kürzeren Retentionszeiten von der Säule erhalten. Die als Eluenten verwendeten Lösungsmittel werden nach steigender Polarität in der elutropen Reihe geordnet. Mit steigender Polarität des Eluenten verkürzt sich die Verweilzeit auf dem Säulenmaterial.

3.5.2 Umkehrphasen Chromatographie (RP, engl. Reversed Phase Chromatography)

Bei der Normalphasen Chromatographie an Kieselgel kommt es bei der Auftrennung sehr polarer Substanzen häufig zu Problemen. Diese Substanzen adsorbieren sehr stark an der Oberfläche und lassen sich wiederum nur durch sehr polare Lösungsmittel eluieren. Darunter leidet die Trennleistung einer Chromatographiesäule enorm. Zur Lösung dieses Problems wird das Kieselgel mit einer unpolaren Schicht aus langen Alkylketten, durch Reaktion der Silanol-Gruppen mit Alkyl-Chlor-Silanen, überzogen. Da an solchen Säulen unpolare Stoffe länger adsorbiert werden als polare, wird von der Umkehrphasen- beziehungsweise Reversed Phase-Chromatographie gesprochen. Übliche Eluenten der RP-Chromatographie sind Mischungen aus Wasser oder Methanol und Acetonitril.

3.5.3 Chirale Chromatographie

Die Trennung eines Racemats über Chromatographie gelingt nur, wenn das chromatographische System an sich ebenfalls chiral und enantiomerenrein ist. Dies kann durch den Zusatz einer enantiomerenreinen Substanz zum Eluenten geschehen. Der große Vorteil ist, dass ein herkömmliches Säulenmaterial verwendet werden und aus einer Vielzahl chiraler Reagenzien gewählt werden kann. Die Nachteile können sein, dass sich nach der Trennung diastereomere Aggregate aus der zu trennenden Substanz und dem chiralen Zusatz gebildet haben, die sich

nicht wieder trennen lassen. Darüber hinaus wird der chirale Zusatz durch die Chromatographie verbraucht und kann nur schwer zurückgewonnen werden.^[72]

Eine weitere Möglichkeit ist es die Trennung über eine chirale stationäre Phase (CSP) durchzuführen. Bei beiden Methoden bilden sich mit der zu trennenden Substanz im chromatographischen System Diastereomere, die dann ihrerseits unterschiedliche Retentionszeiten aufweisen.

Die Trennung eines Racemats an einer CSP gelang erstmals 1938. Bei diesen Trennungsvorversuchen wurden Laktose und chiraler Quarz als Säulenmaterial verwendet.^[74-75] Ebenfalls wurden Trennungen an Wolle und Seide berichtet, die jedoch offensichtlich auf einer Art *Zauberwolle* beruhten, da diese Ergebnisse nie von anderen Wissenschaftlern verifiziert werden konnten.^[76] Heutzutage bildet meist Kieselgel die Grundlage einer chiralen Säule, welches durch die Einführung verschiedener funktioneller und chiraler Gruppen zu einer CSP wird. Eine Möglichkeit um aus achiralem Kieselgel eine CSP zu machen ist es den chiralen Selektor an das Kieselgel zu aggregieren (zum Beispiel CHIRALPAK AD[®]). Das hat jedoch den großen Nachteil, dass der Selektor durch einige Lösungsmittel von der Säule *gespült* werden kann und die Säule so unbrauchbar wird. Dieser Umstand verringert die Zahl der möglichen Lösungsmittel beachtlich. Auf CSPs der *nächsten* Generation ist der chirale Selektor kovalent auf das Säulenmaterial gebunden. Im Falle der CHIRALPAK[®] IA Säulen handelt es sich um Amylose, im Falle der CHIRALPAK[®] IB Säulen handelt es sich um Cellulose. Die Polysaccharide sind wiederum an ihren freien OH-Gruppen 3,5-Dimethylphenylcarbamate substituiert. Der immobilisierte Selektor kann einer Vielzahl an Eluenten ausgesetzt werden, ohne das Säulenmaterial zu schädigen. Dadurch ergeben sich völlig neue Trennmöglichkeiten im Gegensatz zu den ursprünglichen Säulen. Um eine optimale Trennleistung zu erreichen, muss das Säulenmaterial mit dem Analyten unter anderem CH- π -, π - π -Stapel-, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und/oder Wasserstoffbrückenbindungen eingehen können.

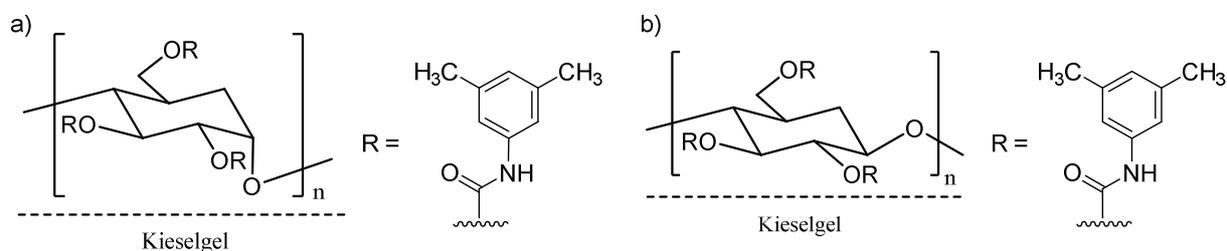


Abbildung 3.6 Schematischer Aufbau von Kieselgelphasen mit chiralem Selektor; a) Amylose (CHIRALPAK IA), b) Cellulose (CHIRALPAK IB).

4 Synthese planar chiraler [2.2]Paracyclophane

4.1 Das [2.2]Paracyclophan

Da es sich bei dem [2.2]Paracyclophan um das grundlegende Molekül dieser Arbeit handelt und es keine *alltägliche* Verbindung ist, die einige Besonderheiten aufweist, soll es an dieser Stelle kurz vorgestellt werden. Erstmals beschrieben wurde es von *Brown* und *Farthing* im Jahre 1949 als ein Nebenprodukt der Polymerisation von *p*-Xylol und ist somit die erste vorgestellte Struktur eines geschichteten organischen Moleküls. Sie schlugen allerdings noch di-*p*-xylylen als anzuwendenden Trivialnamen vor.^[77] Der metallorganische Verwandte, das Ferrocen, wurde zwei Jahre später erstmals beschrieben.^[78]

Der Name Cyclophan ist ein Kunstwort, welches sich aus *Cyclo*, *Phenyl* und *Alkan* zusammensetzt. Nach der Definition von *Vögtle* gehören alle mit Alkylketten überbrückten Derivate des Benzols dazu.^[79] Aus dieser Definition ergibt sich jedoch eine große Fülle an zum Teil sehr unterschiedlichen Verbindungen. So müssen neben Resorcinarenen und Calixarene auch Kryptanden und einige Kronenether^[80], sowie die auf Benzol basierenden, von *Lüttringhausen* synthetisierten, Ansa-Verbindungen^[81] dazu gezählt werden. Im speziellen Fall des [2.2]Paracyclophans bewegen wir uns im Bereich der [m.n]Cyclophane, wobei *m* und *n* die Anzahl der Kohlenstoffatome in den verbrückenden Ketten ist. Der Zusatz *para* kennzeichnet das Substitutionsmuster der Phenylringe. Die paraständige Verknüpfung zwingt die beiden Phenylringe, sich übereinander anzuordnen, weshalb in diesem Zusammenhang auch häufig von *Decks* gesprochen wird. Durch die stapelförmige Anordnung und der räumlichen Nähe der Phenylringe kommt es zwangsläufig zu einer Wechselwirkung der zwei π -Systeme. Ab einer Anzahl von vier Kohlenstoffatomen in der Alkylkette wird der Abstand jedoch zu groß und es ist keine Wechselwirkung mehr zu beobachten.^[79]

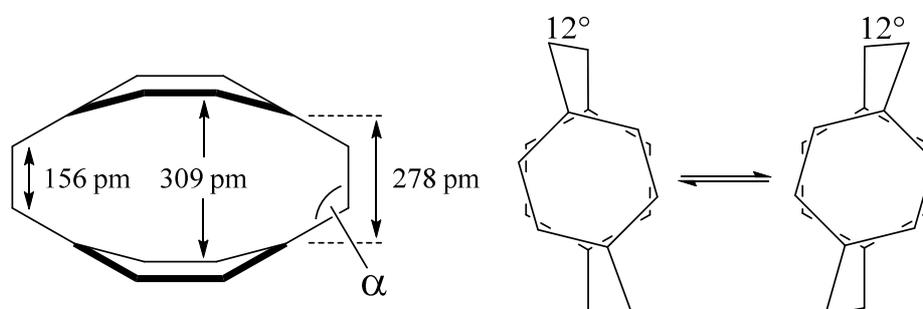


Abbildung 4.1 Schematischer Aufbau des [2.2]Paracyclophangrundgerüsts.

Die in Abbildung 4.1 gezeigte Struktur des [2.2]Paracyclophans weist einige Besonderheiten auf. Durch die relativ kurzen Ethylbrücken werden die beiden aromatischen Systeme auf einen Abstand von 278 pm gezwungen. Der Van-der-Waals-Abstand zweier parallel liegender Graphitschichten beträgt 335 pm.^[82-83] Spektroskopische Untersuchungen konnten auch zeigen, dass hier nicht zwei getrennte π -Systeme vorliegen, sondern von einem π -System gesprochen werden muss. Die Energie des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) dieses π -Systems liegt über der des *para*-Xylols. Die des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) liegt bei geringeren Energien.^[79] Durch die räumliche Nähe kommt es zu repulsiven Wechselwirkungen, die so stark sind, dass die C-C-Bindung in den Ethylbrücken auf 157 pm steigt (eine C-C-Bindung in Ethan beträgt 154 pm). Darüber hinaus biegt sich der Phenylring wannenförmig durch, wodurch sich zwar der Abstand in der Mitte der Verbindung auf 309 pm erhöhen kann, jedoch die, für aromatische Systeme eigentlich angestrebte Planarität, verlassen werden muss.^[84] Der Winkel α beträgt im [2.2]Paracyclophan 114° , was einer Erhöhung des eigentlich angestrebten Tetraederwinkels von $109,5^\circ$ entspricht.^[85] Um etwas Spannung aus dem System nehmen zu können sind die beiden Phenylringe um rund 12° gegeneinander verdreht. Die Struktur des [2.2]Paracyclophans war nicht immer unbedingt unumstritten. *Brown* und *Farthing* beschrieben schon 1953 ihre Probleme mit der Lösung der Kristallstruktur.^[86] Es war also nie wirklich bewiesen, dass es eine Verdrehung der beiden Decks gegeneinander gibt. Obwohl auch theoretische Berechnungen ein solches Verdrehen der *Decks* gegeneinander vorhergesagt haben, lieferten erst neueste Untersuchungen mittels Tieftemperatur Röntgenstrukturanalyse den ersehnten Beweis der verdrillten Struktur.^[87-88] Dennoch ist das ganze System einer enormen Ringspannung von 134 kJ/mol ausgesetzt.^[89]

Bei seiner Entdeckung war das [2.2]Paracyclophan nur ein Nebenprodukt der Polymerisation des *p*-Xylols und wurde somit nur in Spuren erhalten. Die erste gezielte Synthese wurde von *Cram* und *Steinberg* 1951 vorgestellt. In Abbildung 4.2 ist die Synthese über eine intramolekulare *Wurtz*-Reaktion der doppelt benzylich bromierten Vorstufe **14** zum gewünschten [2.2]Paracyclophan (**15**) gezeigt. Allerdings lag auch hier die Ausbeute nur bei 2,1 %.^[90]

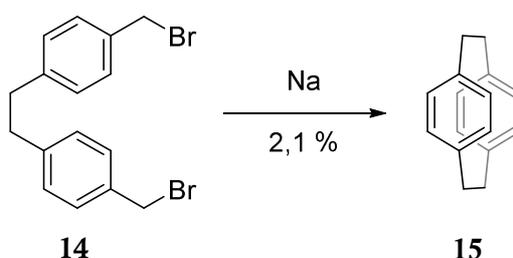


Abbildung 4.2 Wurtz-Synthese des [2.2]Paracyclophans.

Cram und *Bauer* präsentierten 1959 eine weitere Synthesemethode, welche ausgehend von *p*-Methylbenzyltrimethylammoniumbromid nach Behandlung mit KOH über eine *Hoffmann*-Eliminierung zum gewünschten Produkt in einer Ausbeute von immerhin 20 % führt (Abbildung 4.3). Als Zwischenschritt wird ein all-Kohlenstoffanalogon des Benzochinons postuliert, welches auch bei der Pyrolyse von *p*-Xylol entsteht, nur ist bei dieser Reaktionsführung die Ausbeute mit 20 % im Vergleich zu 1 % der Pyrolysereaktion deutlich höher.^[91]

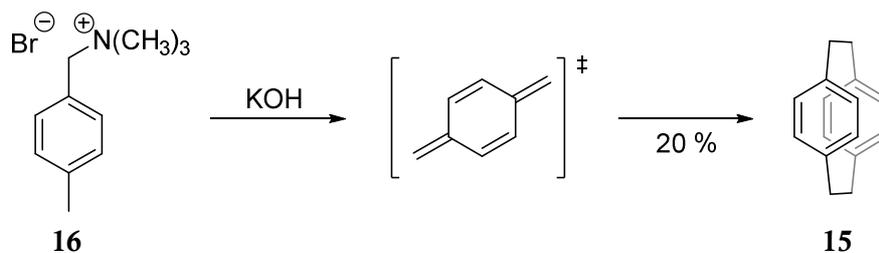


Abbildung 4.3 Synthese des [2.2]Paracyclophans via *Hoffmann*-Eliminierung.

Neben der *Hoffmann*-Eliminierung wurden eine Vielzahl anderer Synthesewege untersucht. Über eine vergleichbare Zwischenstufe verläuft auch die *Diels-Alder*-Reaktion von 1,2,4,5-Hexatetraen mit einem substituierten Acetylen.^[79] Eine weitere Möglichkeit ist die von *Vögtle* vorgestellte Synthese über eine Sulfonpyrolyse.^[92]

[2.2]Paracyclophan wird heute als Ausgangsstoff für Poly-*p*-xylylen genutzt, welches unter anderem als Schutzschicht für gedruckte Schaltungen oder trockenes Schmiermittel dient.^[93] Mit der industriellen Anwendung geht zumeist auch eine kommerzielle Verfügbarkeit einher, was auch beim [2.2]Paracyclophan der Fall ist. Aus diesem Grund musste es im Rahmen dieser Arbeit nicht synthetisiert werden.

4.2 Benennung disubstituierter [2.2]Paracyclophane

Bei theoretischer Betrachtung der Disubstitution des [2.2]Paracyclophans am aromatischen Grundgerüst wird deutlich, dass es insgesamt sieben verschiedene Möglichkeiten der Zweifachsubstitution gibt.

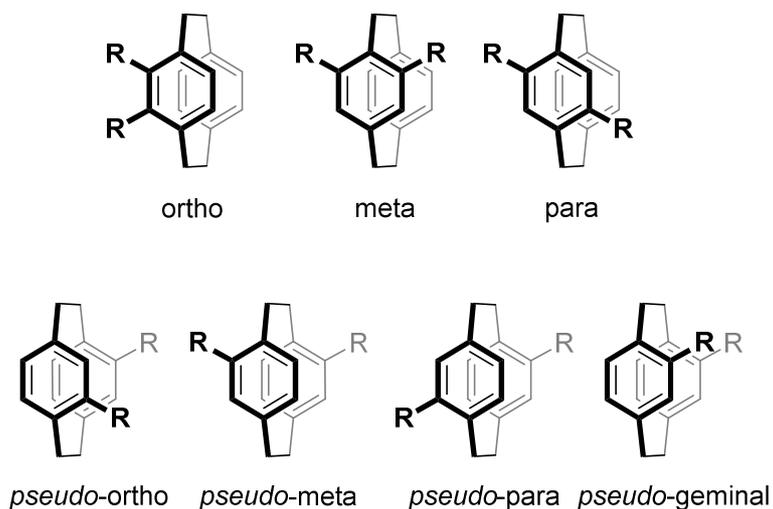


Abbildung 4.4 Systematische Benennung disubstituierter [2.2]Paracyclophane.

Hierbei können beide Substituenten entweder an einem Phenylring gebunden sein oder jeweils ein Substituent pro Phenylring. Um zu verdeutlichen, dass die Substituenten an unterschiedliche Decks gebunden sind, wird nach Anregung von *Cram*, *pseudo* als Präfix vorangestellt.^[94] Soll statt der Präfixe einer Nummerierung, wie es die IUPAC-Nomenklatur vorsieht, verwendet werden, ergeben sich bei disubstituierten [2.2]Paracyclophanen Probleme mit der Eindeutigkeit. Dort ist es vorgesehen, dass die Substituenten möglichst kleine Nummern tragen. Das führt allerdings im Gegenzug dazu, dass sowohl die *pseudo-ortho*, als auch die *pseudo-para* Substitution die gleiche Nummerierung hätten.^[95]

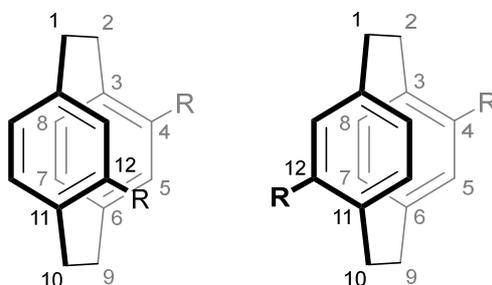


Abbildung 4.5 Problematik der systematischen Benennung nach IUPAC.

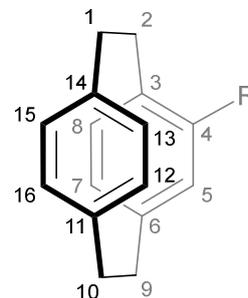
Um die Nummerierung eindeutig zu gestalten, wird heute eine Nomenklatur genutzt, bei welcher der erste Substituent die *Molekülfront* definiert. Entlang dieser *Molekülfront* wird auch das obere *Deck* durchnummeriert. Somit ergibt sich:

4,12- Disubstitution ist identisch mit *pseudo-ortho*

4,13- Disubstitution ist identisch mit *pseudo-geminal*

4,15- Disubstitution ist identisch mit *pseudo-meta*

4,16- Disubstitution ist identisch mit *pseudo-para*



Interessanterweise werden bei zweifacher Substitution des [2.2]Paracyclophans hauptsächlich solche Produkte erhalten, die jeweils einen Substituenten pro Deck tragen. Zweifache Substitution an einem Phenylring wird nur in sehr geringen Ausbeuten erhalten.^[94] Dieses Verhalten ist auf einen transannularen Effekt des [2.2]Paracyclophangrundgerüsts zurückzuführen, welcher früh erkannt und durch *Reich* und *Cram* eingehend untersucht wurde.^[96] Es ist ein weiterer Beweis dafür, dass im Falle des [2.2]Paracyclophans von einem aromatischen System gesprochen werden muss. Für diese Arbeit sind die speziellen physikalischen Eigenschaften des [2.2]Paracyclophans jedoch nebensächlich. Es ist die planare Chiralität, welche die *pseudo-ortho* 4,12- und *pseudo-meta* 4,15-disubstituierten [2.2]Paracyclophane zu den zentralen Bausteinen für diese Arbeit machen.

Die Benennung planarchiraler Moleküle erfolgt nach den Regeln von *Cahn, Ingold* und *Prelog*.^[97] Diese auch als *CIP-Regeln* bekannte Nomenklatur soll für disubstituierte [2.2]Paracyclophane anhand der *pseudo-ortho* 4,12-disubstituierten [2.2]Paracyclophane kurz erläutert werden.

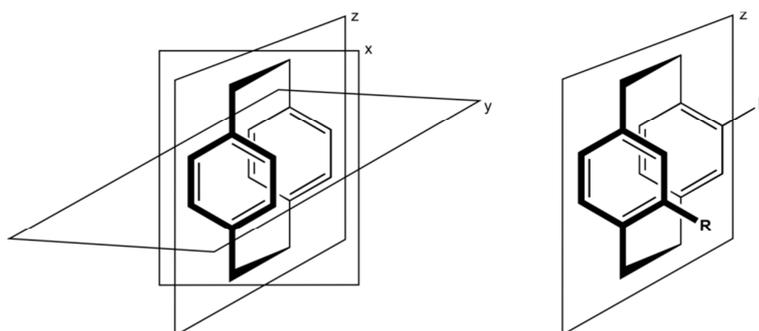


Abbildung 4.6 Generierung einer Chiralitätsebene in 4,12-disubstituierten [2.2]Paracyclophanen.

Durch zweifache Substitution reduzieren sich die im unsubstituierten [2.2]Paracyclophan enthaltenen Spiegelebenen (x, y, z) zu einer Chiralitätsebene z. Der Einfachheit halber wird nun angenommen, dass beide Decks im [2.2]Paracyclophan planar und vollständig parallel sind.

Durch die planaren Decks wird jeweils eine Chiralitätsebene a und b gelegt. Diese Ebene beinhaltet alle aromatischen Kohlenstoff- und die Brückenkopf-atome.

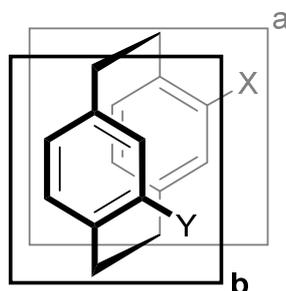


Abbildung 4.7 Vereinfachte Annahme zur Generierung zweier Chiralitätsebenen a und b .

Aus dieser Vereinfachung kann nun die absolute Konfiguration bestimmt werden, indem die Ebene, die den Substituenten mit höchster *CIP*-Priorität trägt, als Referenzebene bestimmt wird. Wenn $X \geq Y$ ist, wird somit a zur Referenzebene.

Ausgehend von der Referenzebene wird das Pilotatom P bestimmt. Dieses ist das Atom mit der höchsten *CIP*-Priorität, welches direkt an die Referenzebene gebunden ist. Das Atom in der Referenzebene bekommt nun im Gegensatz die höchste *CIP*-Priorität in der Referenzebene. Von diesem Atom ausgehend werden nun die Atome in der Referenzebene nach den üblichen *CIP*-Regeln priorisiert. Der Drehsinn des Moleküls wird über die drei ranghöchsten Atome bestimmt, die nicht auf einer Geraden liegen. Um zu Verdeutlichung, dass es sich um planare Chiralität handelt, wird die *R*- und *S*-Bezeichnung mit einem P im Index versehen.

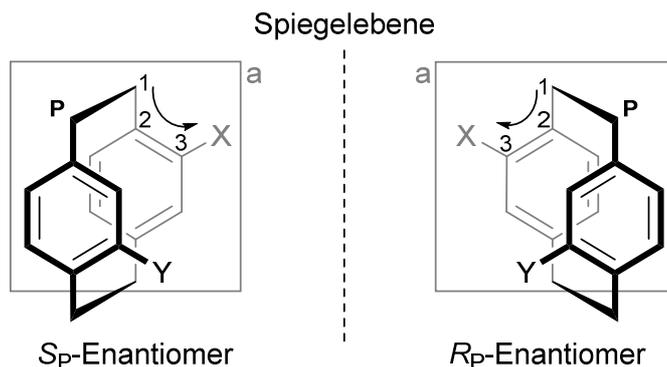


Abbildung 4.8 Bestimmung des Drehsinns planarchiraler 4,12-disubstituierter [2.2]Paracyclophane.

4.3 Synthese 4,12-difunktionalisierter [2.2]Paracyclophane und ihre Racematspaltung

Der Ausgangspunkt aller Synthesen ist unsubstituiertes [2.2]Paracyclophan. Die einfachste Möglichkeit dieses für weitere Synthesen zu funktionalisieren, ist die Bromierung, für die es auch einige Literaturvorschriften gibt.^[56,94] Am interessantesten ist der Ansatz nach *Hopf*, da dieser sowohl 4,16- als auch 4-15-Dibrom[2.2]paracyclophan (**17** und **18**) in guten Ausbeuten liefert.^[98]

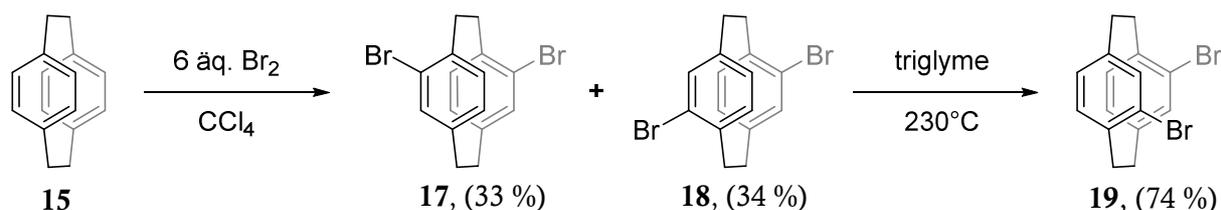


Abbildung 4.9 Synthese der 4,15-, 4,16- und 4,12-dibromierter [2.2]Paracyclophane **17**, **18** und **19**.

Aus dem achiralen **18** kann nach einer Vorschrift von *Rossen* und *Pye*^[99] durch Erhitzen unter Rückfluss in Triethylenglycoldimethyleter (Triglyme) *rac*-**19** erhalten werden. Nach drei Stunden bei 230 °C wurde die Reaktionslösung sehr langsam abgekühlt, da durch zu schnelles Abkühlen nicht erwünschte Nebenprodukte entstehen. Ist das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, verbleibt das Produkt gelöst im Triglyme und das Edukt bildet Kristalle am Kolbenrand. Die Lösung kann vorsichtig abpipetiert werden und das Edukt nochmals umgesetzt werden. Dieser Vorgang kann beliebig oft wiederholt werden, bis eine ausreichende Menge an Produkt gewonnen wurde. Bei jedem Durchgang wird ungefähr 1/3 des Edukts umgesetzt.

Da durch die sterische Hinderung des Phenylrings im Paracyclophan ein Durchdrehen des Ringes nicht möglich ist, muss es an dieser Stelle zu einem Bindungsbruch kommen. Am wahrscheinlichsten ist ein doppelt benzylisches Radikal, welches in Gleichgewichtsschritten sowohl zum Edukt als auch zum Produkt rekombinieren kann.

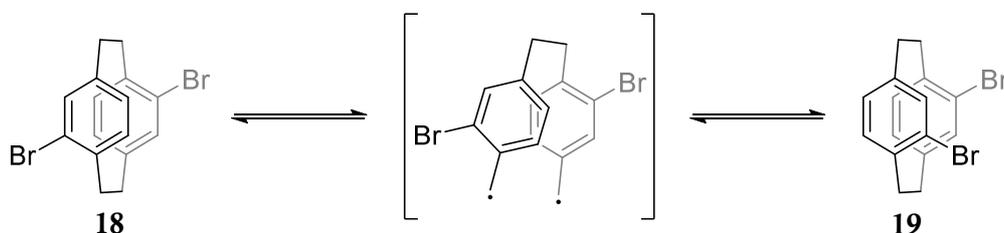


Abbildung 4.10 Vermuteter Mechanismus der Isomerisierung zu **19** über ein dibenzylisches Radikal.

Das so erhaltene **19** wurde dann als Ausgangsmaterial für alle weiteren Funktionalisierungen genutzt. Da es eine hohe Reaktivität im Brom-Lithium Austausch zeigt, konnte es bereits bei

Vorarbeiten^[50] auf diese Weise zum 4,12-Dihydroxy-(**23**), dem 4,12-Diformyl[2.2]paracyclophan (**22**) und der [2.2]Paracyclophan-4,12-dicarbonsäure (**21**) in Anlehnung an Literaturvorschriften von Hopf^[98] und Rozenberg^[100] umgesetzt werden. Hierbei hat es sich gezeigt, dass die Wahl des Lösungsmittels entscheidend ist. Wird die Lithiierung in THF statt Diethylether durchgeführt kommt es zu deutlich geringeren Ausbeuten und einer Vielzahl unerwünschter Nebenprodukte.

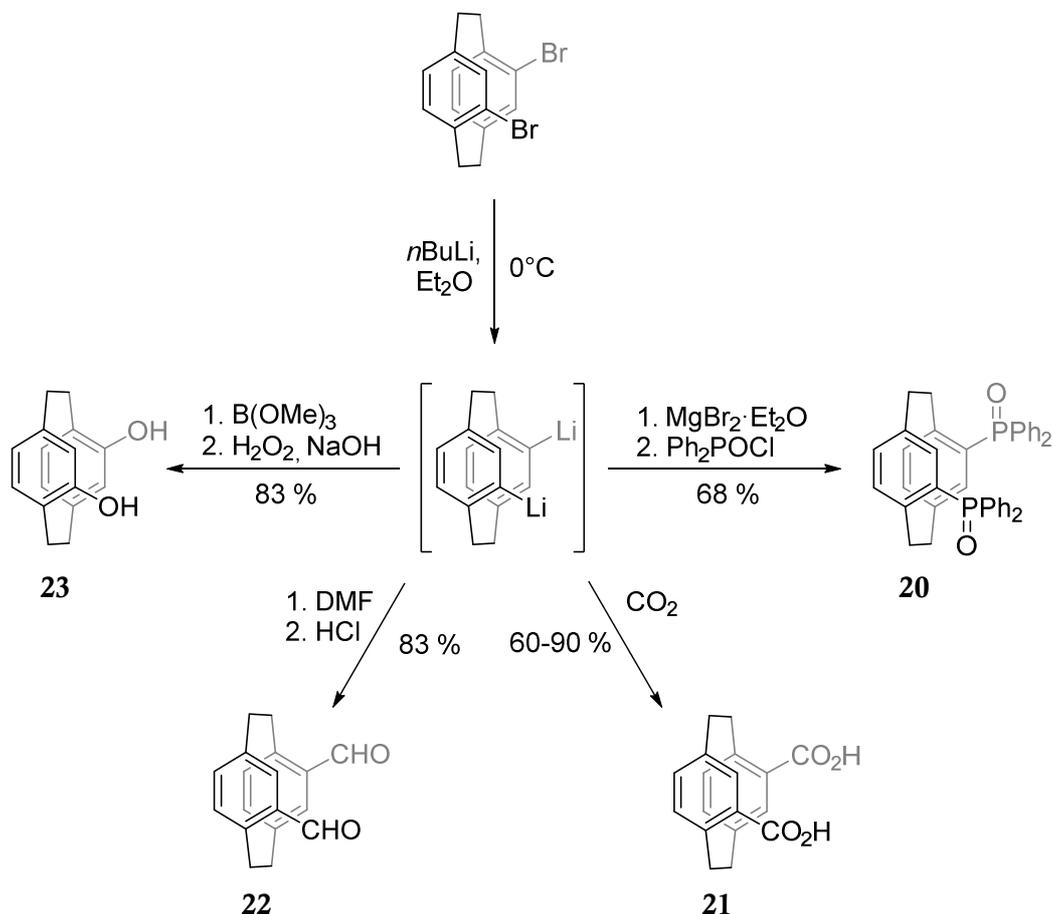


Abbildung 4.11 Synthese des 4,12-Dilithiierten[2.2]paracyclophans und seine *insitu* Umsetzung zu **20**, **21**, **22**, **23**.

Durch eine Transmetallierung des lithiierten **15** und anschließender Umsetzung mit Diphenylphosphinsäurechlorid konnte **20** in guten Ausbeuten von 68 % erhalten werden.^[55]

Dass planare, aromatische Verbindungen Chiralität zeigen können, wurde bereits von Lüttringhausen 1942 an den von ihm synthetisierten *Ansa*-Verbindungen gezeigt.^[101] Er versuchte, allerdings erfolglos, die von ihm synthetisierten planar chiralen *Ansa*-Verbindungen an verschiedenen chiralen Säulenmaterialien zu trennen.^[101] 55 Jahre später präsentierten Pye und Rossen mit (R_P)-4,12-Bis(diphenylphosphanyl)[2.2]paracyclophan, auch bekannt als PHANEPHOS, den ersten planar chiralen Liganden auf Grundlage des [2.2]Paracyclophans, welcher in verschiedenen Reaktionen als Katalysator eingesetzt werden kann.^[99] PHANEPHOS ist somit das planar chirale Analogon zum axial chiralen BINAP.^[102-103] Das dihydroxilierte Derivat (\pm)-**23**, auch bekannt als PHANOL, konnte sich als guter Organo-Katalysator

beweisen.^[104] Der Knackpunkt jeder Synthese chiraler Produkte ist es Zugang zu enantiomerenreinen Molekülen zu bekommen. Der wohl eleganteste Weg ist die enantioselektive Synthese, die nur zum gewünschten Enantiomer führt. Das gestaltet sich jedoch häufig schwierig, weshalb meistens nur die Racematspaltung im Anschluss einer nicht enantioselektiven Synthese bleibt. Da sich Enantiomere nicht in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften unterscheiden, bedarf es einiger präparativer *Tricks*, um einen Racemat zu trennen. Tatsächlich sind deshalb nur relativ wenige erfolgreiche getrennte 4-12-disubstituierten [2.2]Paracyclophane bekannt.^[52-53,105] Eine Auswahl der möglichen Wege der Racematspaltung lassen sich an einigen Beispielen des 4,12-disubstituierten [2.2]Paracyclophans veranschaulichen. Durch Zugabe des Dibenzoylderivats der D-Weinsäure gelang es *Pye* und *Rossen* enantiomerenreines PHANEPHOS zu erhalten. Das D-Weinsäurederivat dient als sogenanntes chirales Auxiliar (lat. auxiliari = helfen), welches mit (*R_p*)-PHANEPHOS einen schwerlöslichen Komplex bildet, der durch Waschen mit NaOH wieder gespalten werden kann.^[99] Durch das Einführen des D-Weinsäurederivats wurde aus dem Enantiomerenpaar ein Diastereomerenpaar. Diese Diastereomere haben unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften, weshalb sie voneinander trennbar sind.

Durch Zugabe des L-Weinsäurederivats konnten *Pye* und *Rossen* enantiomerenreines (*S_p*)-PHANEPHOS erhalten. Dieses zeigte als chiraler Ligand in einer *Buchwald-Hartwig Aminierung* mit *rac-19* eine Diskriminierung des (*R_p*)-Enantiomers. Auf diese Weise konnte (*S_p*)-**19** nach der Reaktion in enantiomerenreiner Form isoliert werden.^[55] Das Ausnutzen der geringeren Reaktionsgeschwindigkeit eines Enantiomers mit einem enantiomerenreinen Katalysator oder anderem Reagenz wird als kinetische Racematspaltung bezeichnet. Ein ähnlicher Ansatz ist die kinetische Racematspaltung über ein Enzym. *Braddock* konnte enantiomerenreines PHANOL erhalten, indem das acetylierte PHANOL von der Lipase *Candida rugosa* verdaut wurde.^[56] Allerdings ist hier die Reaktionszeit von 14 Tagen nicht gerade als sonderlich praktikabel zu bezeichnen.

Eine weitere Racematspaltung des PHANOLS und der [2.2]Paracyclophan-4,12-dicarbonsäure (**21**) wurde ebenfalls über ein chirales Auxiliar vorgestellt. Durch Veresterung mit enantiomerenreinem (*S*)-Camphanoylcarbonsäurechlorid, beziehungsweise dem korrespondierenden Alkohol, wurden Diastereomere gebildet, welche ebenfalls säulenchromatographisch voneinander getrennt werden können.^[57-58] *Morisaki* und *Chujo* haben eine vielseitig einsetzbare auxiliarbasierte Racematspaltung vorgestellt. Durch einen einfachen Brom-Lithium Austausch und der anschließenden Reaktion mit (*S*)-(-)-Menthyl-*p*-toluolsulfonat wurde ein säulenchromatographisch trennbares Diastereomerenpaar gebildet.^[59] Der große Vorteil an dieser Methode ist, dass auch das Sulfonat unter den Bedingungen des Brom-Lithium

Austauschs zum lithiierten Aromaten reagiert. Auf diese Weise konnten sie den Dialdehyd **22** enantiomerenrein erhalten.

Bis in die heutige Zeit blieb chirale HPLC zur (semi-)präparativen Trennung von 4,12-disubstituierten [2.2]Paracyclophanen unbeachtet und wurden nur als analytisches Instrument verwendet. Ein Grund dafür könnte sein, dass es sich bei den verwendeten Säulen um CHIRALPAK[®] AD und OD Säulen der ersten Generation handelt.^[54,56-59,76] Unsere Arbeitsgruppe verfügt über CHIRALPAK[®] IA und IB Säulen der zweiten Generation. Da alle vorgestellten Produkte bereits in ihrer enantiomerenreinen Form bekannt waren, wurde an diesen die Trennung über chirale HPLC zuerst versucht. Tatsächlich lassen sich das Diol **23**, der Dialdehyd **22** und das Bis(diphenylphosphanoxid) **20** sowohl im analytischen wie auch im semipreparativen Maßstab auf einer CHIRALPAK[®] IA Säule trennen. Als Eluenten wurden Mischungen aus *n*-Hexan und Ethanol beziehungsweise 2-Propanol gewählt. Durch die relativ große Differenz der Retentionszeiten der einzelnen Enantiomere war es möglich, die Säule pro Lauf mit bis zu 40 mg racemischer Substanz zu beladen. Somit erweist sich die chirale HPLC als sehr effektive Methode, um relativ große Mengen racemischer Substanz in ihrer Enantiomere zu trennen.

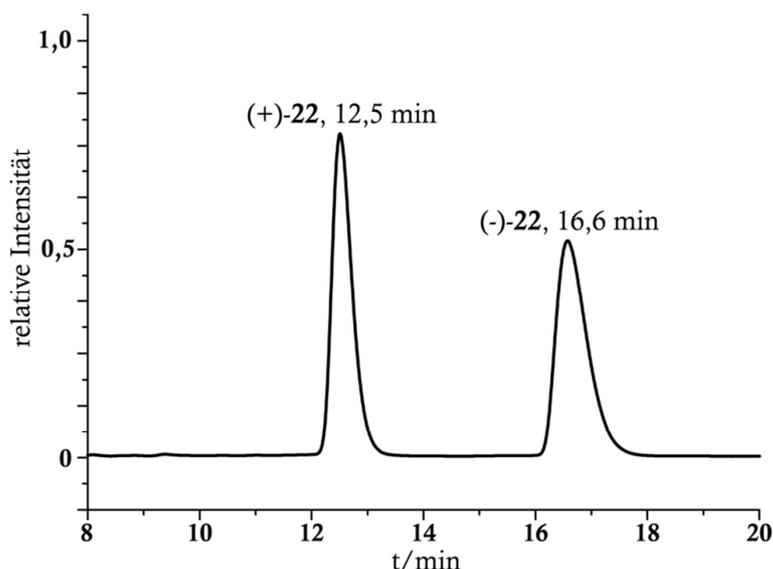


Abbildung 4.12 Chromatogramm der analytischen Trennung von **22** mittels chiraler HPLC.

Die hohe Polarität der Dicarbonsäure verhinderte leider eine Trennung an der zur Verfügung stehenden Säule. Daher wurde die Säure in ihr korrespondierendes Säurechlorid überführt und in einem nächsten Schritt mit 4-Bromphenol verestert. Es wurde ebenfalls die Veresterung mit 2-Bromethanol getestet, allerdings erwies sich der Phenolester als die überlegene Verbindung. Phenole haben durch ihren aromatischen Charakter eine höhere Nucleophilie, was die Veresterung generell begünstigt. Durch das Einführen zweier weiterer aromatischer Systeme wird die Wechselwirkung mit dem Säulenmaterial um weitere CH- π und π - π -Stapelwechselwirkungen

ergänzt. Dies wird beim Vergleich der Retentionszeiten deutlich: liegt der Unterschied der Retentionszeiten der Alkylester bei knapp zwei Minuten, so sind es im biphenylischen Ester rund sechs Minuten. Die Trennung wurde ebenfalls auf der CHIRALPAK® IA Säule mit *n*-Hexan/Ethanol (90:10, v/v) durchgeführt. Die Ester tragen jeweils noch Bromatome, da dadurch die Möglichkeit besteht den getrennten Enantiomeren durch Einkristall Röntgenstrukturanalyse und Untersuchung des Flack Parameters die absolute Konfiguration nach *CIP* zuzuordnen.

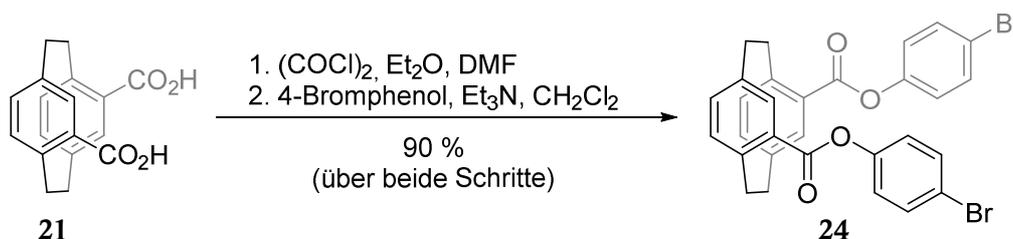


Abbildung 4.13 Synthese von **24** aus **21** via Überführung ins Säurechlorid und anschließender Veresterung.

Leider konnten an dieser Stelle keine geeigneten Kristalle für Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Der Ester konnte verseift und so die enantiomerenreine Säure erhalten werden. Da das [2.2]Paracyclophan Grundgerüst sehr konformationsstabil ist und Racemisierung erst bei Temperaturen über 200 °C auftreten,^[106] ist davon auszugehen, dass sich die Konfiguration bei dieser Reaktion nicht umkehrt oder eine Racemisierung von statten geht.

Durch Vergleich mit Literaturdaten konnten alle fünf enantiomerenreinen Substanzen ihrer absoluten Konfiguration (-)-(*S_P*)-**23**, (+)-(*R_P*)-**23**, (+)-(*S_P*)-**22**, (-)-(*R_P*)-**22**, (+)-(*S_P*)-**20**, (-)-(*R_P*)-**20**, (-)-(*S_P*)-**21**, (+)-(*R_P*)-**21** und (+)-(*S_P*)-**24**, (-)-(*R_P*)-**24** zugeordnete werden (interessanter Weise kehrt sich der Drehsinn von Ester zu Säure um).

Für die weiteren Arbeiten waren vor allem **23** und **22** von großem Interesse, da der Aufbau komplexer Ligandensysteme aus aromatischen Grundbausteinen meistens auf modernen Kreuzkupplungsreaktionen beruht. **23** kann in sehr guten Ausbeuten in das entsprechende Triflat (**25**) überführt werden. Triflate können wiederum in Kreuzkupplungsreaktionen die Stellung der Halogenide einnehmen.

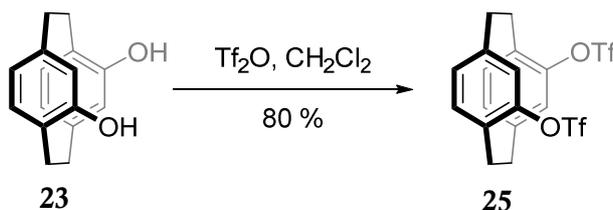


Abbildung 4.14 Synthesen des enantiomerenreinen Ditriflats **25**.

Durch Reaktion mit dem Bestmann-Ohira-Reagenz^[107-108] kann **22** in Anlehnung einer Vorschrift von Hopp^[98] in das korrespondierende 4,12-Diethinyl[2.2]paracyclophan (**32**) überführt werden (Abbildung 4.16 Synthese des enantiomerenreinen Dialkins **32**).

Da das *Bestmann-Ohira Reagenz* (**31**) zwar kommerziell erhältlich, aber sehr teuer ist, wurde es in einer kurzen Synthesesequenz selbst synthetisiert (Abbildung 4.15). In einem ersten Schritt wird Chloraceton (**27**) in Anwesenheit von Kaliumiodid mit Trimethylphosphin (**26**) umgesetzt. Das so erhaltene Phosphonat (**28**) kann dann mittels Destillation im Hochvakuum gereinigt werden. In einem nächsten Schritt wird es mit dem zuvor aus *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (**29**) und Natriumazid erhaltenen *p*-Toluolsulfonsäureazid (**30**) in Anwesenheit von Natriumhydrid zum gewünschten *Bestmann-Ohira Reagenz* (**31**) umgesetzt.

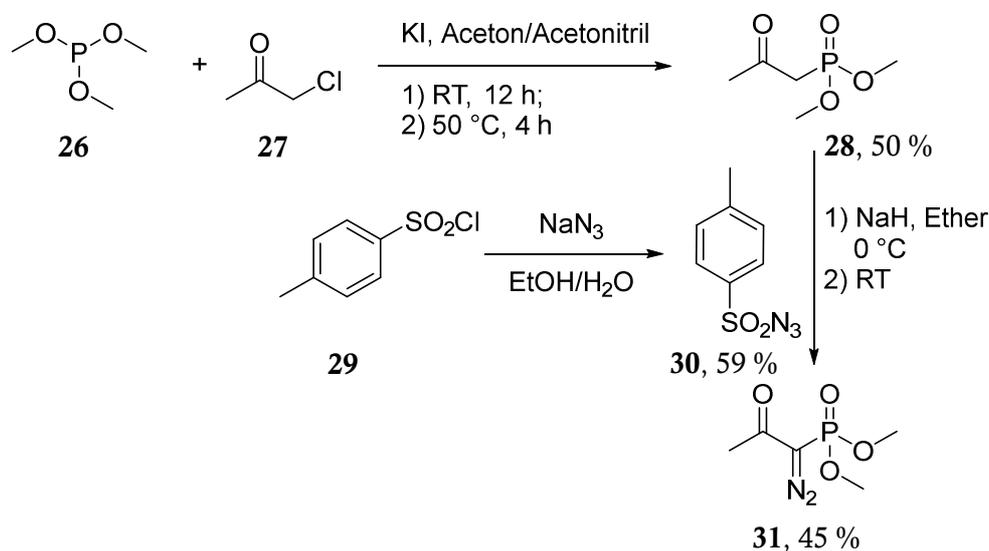
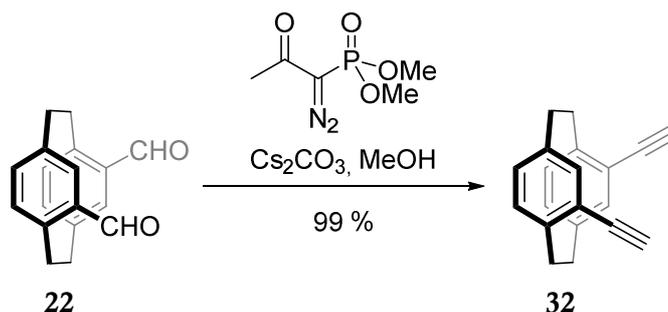


Abbildung 4.15 Synthese des Bestmann-Ohira Reagenz (**31**).

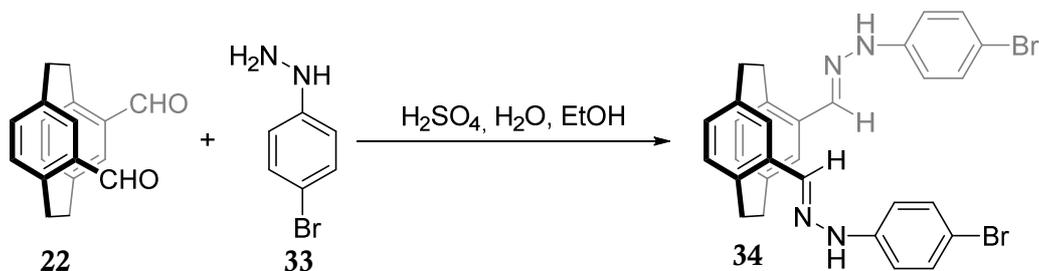
31 wird ohne aufwändige Aufarbeitung in akzeptabler Reinheit erhalten. Allerdings zeigte sich, dass **31** nach säulenchromatographischer Aufreinigung über eine kurze Säule eine deutlich höhere Reaktivität zeigt.

Das so erhaltene Reagenz wurde dann für die Synthese von **32** genutzt. Die Ausbeute dieser Reaktion lag immer zwischen 80 und 90 %. Die üblichen Nebenprodukte waren nicht umgesetzter Aldehyd und hauptsächlich einfach umgesetzter Aldehyd. Wurde der Reaktionsmischung nach 24 h weiteres Bestmann-Ohira-Reagenz zugegeben und für weitere sechs Stunden gerührt, konnte **32** in hoher Reinheit nur durch wässrige Aufarbeitung aus der Reaktionsmischung erhalten werden.

Abbildung 4.16 Synthese des enantiomerenreinen Dialkins **32**.

Das Ditriflat **25** und **32** sollten als Grundbausteine für komplexe enantiomerenreine Liganden dienen, weshalb die absolute Konfiguration nochmals per Röntgenkristallstrukturanalyse verifiziert wurde. Da im Triflat mit Schwefel ein Schweratom vorhanden ist und es in enantiomerenreiner Form bereitwillig kristallisiert, konnte durch Analyse des Flack Parameters die absolute Konfiguration bestimmt werden und so dem (+)-**25**-Enantiomer die (R_P)-Konfiguration zugeordnet werden.

Da weder Aldehyd noch Alkin Schweratome beinhalten, wurde **22** in das korrespondierende 4-Bromphenylhydrazon (**34**) überführt. Die Wahl fiel auf ein Hydrazonderivat, da früher Aldehyde und Ketone bevorzugt als ihre 2,4-Dinitrophenylhydrazone kristallisiert wurden, um dann über den Schmelzpunkt die zugrundeliegende Carbonylverbindung zu identifizieren.^[109] Die Hoffnung war, dass die bereitwillige Kristallisation auch für das **34** besteht.

Abbildung 4.17 Synthese des (S_P)-4-Bromphenylhydrazons (**34**) aus enantiomerenreinem **22**.

Wegen der schlechten Löslichkeit des Aldehyds in Ethanol, wurde dieser in Dichlormethan gelöst. Das hatte wiederum zur Folge, dass auch das Produkt in Lösung blieb. Wurde die Reaktionslösung nun aber über Nacht mit einem Septum verschlossen und dieses mit einer Kanüle durchstoßen, konnte das Dichlormethan langsam verdampfen und es bildeten sich über Nacht große grünliche Kristalle. Diese wurden abfiltriert und vorsichtig mit Wasser und Ethanol gewaschen. Durch Umkristallisation aus Ethanol konnten Kristalle von **34** in ausreichender Qualität für die Einkristallstrukturanalyse erhalten und somit die absolute Konfiguration von (+)-(S_P)-**22** verifiziert werden.

Erste Versuche das erhaltene Ditriflat **25** als Kupplungspartner in Suzuki Kreuzkupplungsreaktionen zu verwenden, führten jedoch hauptsächlich zu einfach umgesetzten Produkten.^[110] Dies ist für die Synthese unsymmetrischer Bausteine sicherlich interessant, in unserem Fall ist es jedoch von Nachteil, da vornehmlich symmetrische Moleküle hergestellt werden sollten. Ebenfalls als zu unreaktiv hatte sich das Dibromid **19**. Darin begründet sich die Idee das bis dahin unbekannte 4,12-Diiod[2.2]paracyclophan (**35**) zu synthetisieren. Wie in den vorherigen Synthesen wurde ein Brom-Lithium Austausch an **19** durchgeführt und der intermediär gebildete lithiierte Aromat mit elementarem Iod gequenchet.

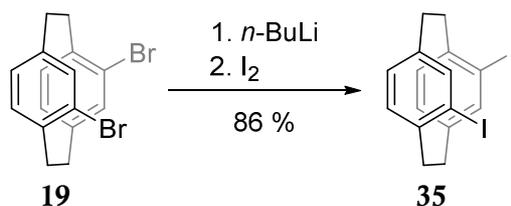


Abbildung 4.18 Synthese von *rac*-4,12-Diiod[2.2]paracyclophan (**35**).

Glücklicherweise zeigte das Diiod die gewünschte Reaktivität in Kreuzkupplungsreaktionen, die zu symmetrischen zweifachsubstituierten Produkten führt (Abbildung 4.19). In einer Suzuki-Reaktion mit 4-Methoxyphenyl-boronsäure wird das gewünschte **36** in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Dieses wiederum konnte mit BBr_3 quantitativ zum gewünschten **37** entschützt werden.

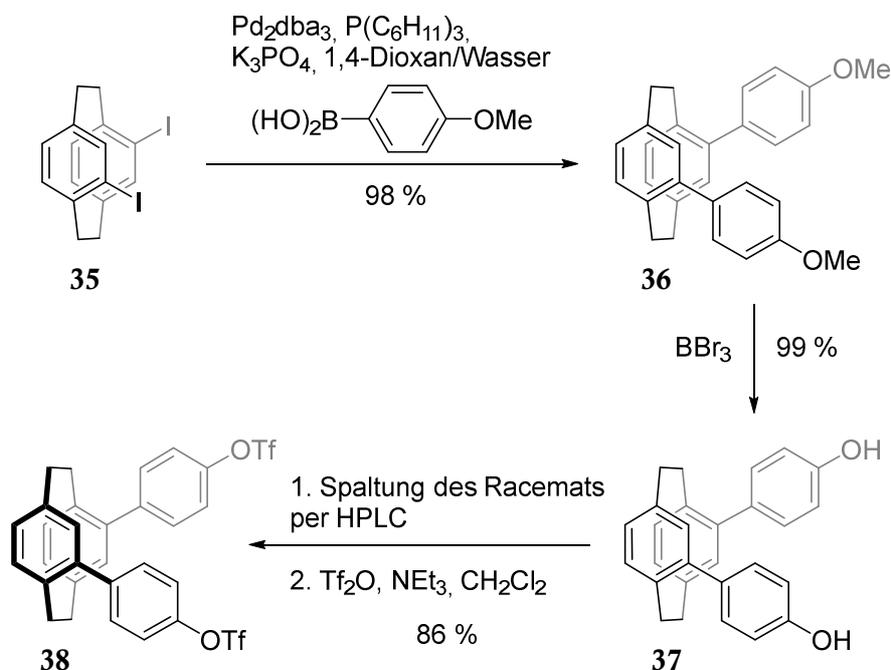


Abbildung 4.19 Synthese von *rac*-**36**, *rac*-**37**, und enantiomerenreinem **38** (nach vorheriger Racematspaltung von **37**).

Das racemische **37** konnte anschließend mittels chiraler HPLC in seine Enantiomere gespalten werden. Auch hier kam wieder die chirale stationäre Phase CHIRALPAK® IA mit *n*-Hexan und 2-Propanol (90:10 v/v) als Eluent zum Einsatz. Die enantiomerenreine Substanz konnte in einem Folgeschritt mit Triflatanhydrid zum korrespondierenden Ditriflat (**38**) umgesetzt werden. Wie schon das Ditriflat **25** und das Dialkin **32** bildet auch diese Substanz einen potentiellen Grundbaustein für den Aufbau V-förmiger molekularer Strukturen. Durch das Vorhandensein eines Schweratoms und der bereitwilligen Kristallisation konnte auch von **38** die absolute Konfiguration bestimmt und den Enantiomeren zugeordnet werden.

Bis zu dieser Stelle konnten fünf unterschiedliche 4,12-disubstituierte [2.2]Paracyclophane über HPLC an einer chiralen stationären Phase getrennt werden. Zum Aufbau übergeordneter Strukturen mittels Kreuzkupplungsreaktionen ist vor allem das Dialkin **32** eine gute Ausgangsverbindung. Doch gerade die eher unbefriedigende Reaktivität des Ditriflats **25** macht die direkte Arylierung des [2.2]Paracyclophans schwierig. Von daher ist der Gedanke der Spaltung des Racemats des Dibromids und des Diiodids sehr verlockend. Wie schon eingangs erwähnt haben *Pye* und *Rossen* die Möglichkeit der kinetischen Racematspaltung des 4,12-Dibrom[2.2]paracyclophans vorgestellt.^[55] Durch die Verwendung von optisch reinem PHANEPHOS konnte in einer Buchwald-Hartwig Aminierung das jeweils andere Enantiomer (bezüglich der absoluten Konfiguration) erhalten werden, da dieses deutlich langsamer reagiert. Der Nachteil dieser Variante besteht darin, dass zunächst optisch reines PHANEPHOS synthetisiert werden muss, welches nicht zurück gewonnen werden kann und nur ein Enantiomer in optische reiner Form erhalten wird, da das andere irreversibel aminiert wird. Dieser Umstand bringt also wieder die hier vorgestellte Methode der Racematspaltung mittels chiraler HPLC ins Spiel. Da Dibromid **19** und Diiodid **35** allerdings keine polaren Gruppen aufweisen, fällt die Wechselwirkung mit dem chiralen Säulenmaterial über Dipol-Dipol- und Wasserstoffbrückenbindungen jedoch weg. Das führt dazu, dass die Retentionszeiten der Enantiomere zu nah beieinander liegen, um eine Trennung zu erreichen.

Ein zu geringer Unterschied in den Retentionszeiten bedeutet, dass die Wechselwirkung der zu trennenden Substanzen mit dem Säulenmaterial zu gering ist um einen ausreichend großen Unterschied der Verweilzeiten auf dem Säulenmaterial zu gewährleisten. Um dies zu erreichen müssten mehrere Chromatographiesäulen hintereinander geschaltet werden. Dies ist angesichts der hohen Kosten für chirale Phasen nicht praktikabel. Die Lösung des Problems liegt in der sogenannten *recycling-HPLC*. Hierbei ist im HPLC-System ein zusätzliches Ventil und eine weitere Pumpe angeschlossen, die das auf der Säule befindliche Flüssigkeitsvolumen beliebig oft über das Säulenmaterial leiten kann. Das führt dazu, dass die zu trennende Substanz, sobald sie das Säulenmaterial verlässt, wieder oben auf die Säule aufgetragen wird. Auf diese Art und Weise

kann eine deutlich längere Säule simuliert werden. Das generelle Prinzip der recycling-HPLC ist seit den frühen 1960er Jahren bekannt^[111-112] und hat sich in der Größenausschluss-Chromatographie (engl. gel permeation chromatography, GPC) als Standardmethode durchgesetzt.^[113] Interessanterweise ist es in der präparativen chiralen HPLC deutlich weniger gebräuchlich und es gibt nur relativ wenige Beispiele für erfolgreiche Trennungen.^[114-121]

Erfreulicher Weise ist die recycling-HPLC in Verbindung mit der CHIRALPAK® IA stationären Phase in der Lage, die Racemate von **19** und **35** in ihre Enantiomere zu spalten. Eine zufriedenstellende Trennung ist nach drei Zyklen in analytischer und nach vier beziehungsweise fünf in semipräparativer Größenordnung erreicht. Als mobile Phase dient eine Mischung aus *n*-Hexan und Dichlormethan (90:10 v/v).

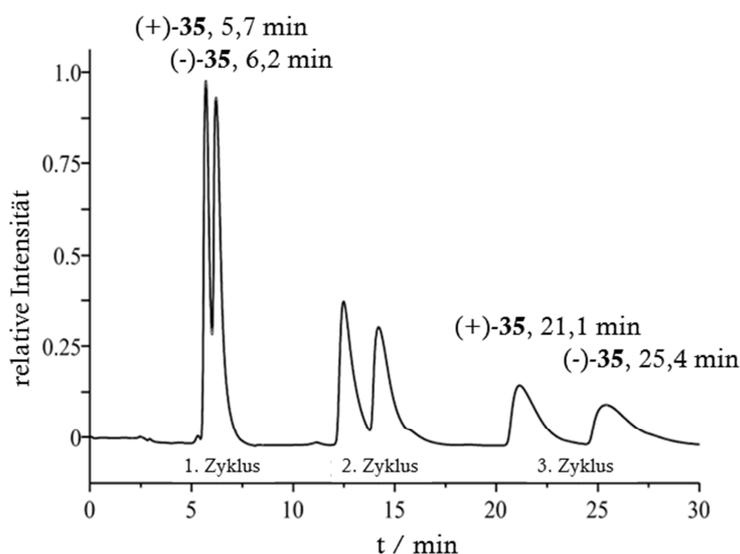


Abbildung 4.20 Chromatogramm der Trennung von *rac*-**35** mittels analytischer HPLC an einer analytischen chiralen CHIRALPAK IA Säule (*n*-Hexan/Dichlormethan, 90:10 v/v; Flussrate 1,5 mL/min).

Sowohl **19** als auch **35** bilden in ihrer enantiomerenreinen Form Kristalle, welche den Ansprüchen der Röntgenstrukturanalyse genügen. Somit konnten den getrennten Enantiomeren ihre absolute Konfiguration zugeordnet werden.

4. Synthese planar chiraler [2.2]Paracyclophane

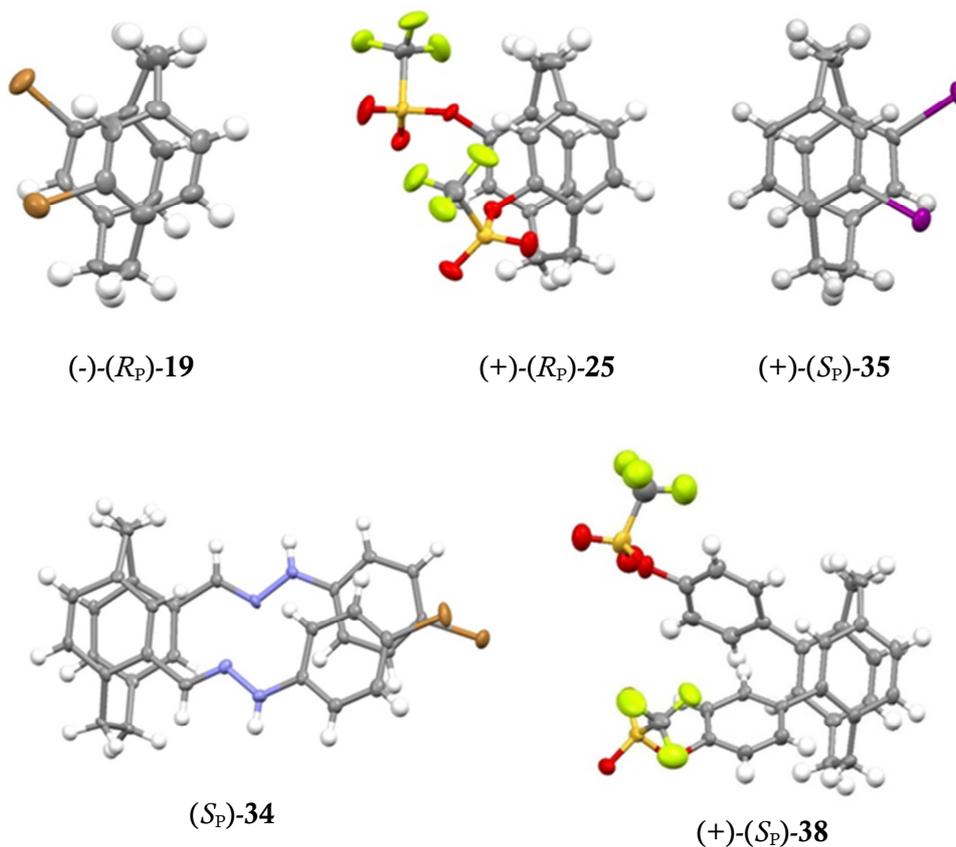


Abbildung 4.21 Kristallstrukturen von (-)-(R_P)-19, (+)-(R_P)-25, (+)-(S_P)-35, (S_P)-34 und (+)-(S_P)-38; Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Schwefel (gelb), Fluor (grün), Brom (braun), Iod (violett).

4.4 Synthese 4,15-difunktionalisierter [2.2]Paracyclophane und ihre Racematspaltung

Während mono- und 4,12-disubstituierte [2.2]Paracyclophane bereits vielfach Anwendung in der Materialwissenschaft^[93,122-127], in chiralen Katalysatoren^[105,128-132] und als synthetische Rezeptoren^[133] gefunden haben, sind die *pseudo-meta* 4,15-disubstituierten [2.2]Paracyclophane vergleichsweise wenig erforscht. Die ist ziemlich überraschend, da die in Abbildung 4.9 beschriebene Synthese 4,15-Dibrom[2.2]paracyclophan (**17**) in guten Ausbeuten liefert. *Cram* beschrieb 1975 einige Synthesen zu 4,15-disubstituierten [2.2]Paracyclophanen. Doch, wie in den *frühen Tagen* der Chemie um die [2.2]Paracyclophane üblich, beschäftigte sich diese Arbeit mehr mit den spektroskopischen Eigenschaften als mit der Anwendbarkeit oder der Racematspaltung.^[106] In den frühen 2000er Jahren wurde diese Substanzklasse nochmals von *Hopf* aufgegriffen^[95,98], was ihr jedoch auch nicht zum Durchbruch verhalf. Ein Grund hierfür könnte sein, dass sich die weitergehende Funktionalisierung von **17** als schwierig gestaltet. Während sich am 4,12-Dibrom[2.2]paracyclophan (**19**) ein Brom-Lithium Austausch unter Standardbedingungen in guten Ausbeuten durchführen lässt, ist dies bei **17** nicht der Fall. Diese Schwierigkeiten wurden auch von *Hopf* beschrieben^[95,98] und konnten in Vorarbeiten zu dieser Arbeit bestätigt werden.^[50] Es wird schnell klar, dass vor allem der zweite Brom-Lithium Austausch gehindert ist. Je nach verwendetem Elektrophil zum Quenchen des lithiierten Aromatens kommt es entweder nur zu geringen Mengen an zweifach umgesetztem Produkt oder nur zu einfach umgesetztem Produkt. Um die Reaktivität und damit die Ausbeute zu steigern, muss man es als Chemiker manchmal aber auch wie *Goethes Erlkönig* halten: „Und bist du nicht willig, so brauch' ich Gewalt.“ Wird eine Lösung aus *t*-BuLi in trockenem THF bei -78°C vorgelegt und zu dieser grellgelben Lösung eine Lösung aus 4,15-Dibrom[2.2]paracyclophan in trockenem THF zugegeben, verändert diese ihre Farbe langsam zu einem blassen Gelb und nach einer Stunde ist der Brom-Lithium Austausch komplett. Die Veränderung der Farbe ist für Brom-Lithium Austauschreaktionen üblich, jedoch findet eine Veränderung der Farbe meistens umgehend statt. Die langsame Farbänderung ist auch hier wieder ein Hinweis auf die langsame Reaktionsgeschwindigkeit.

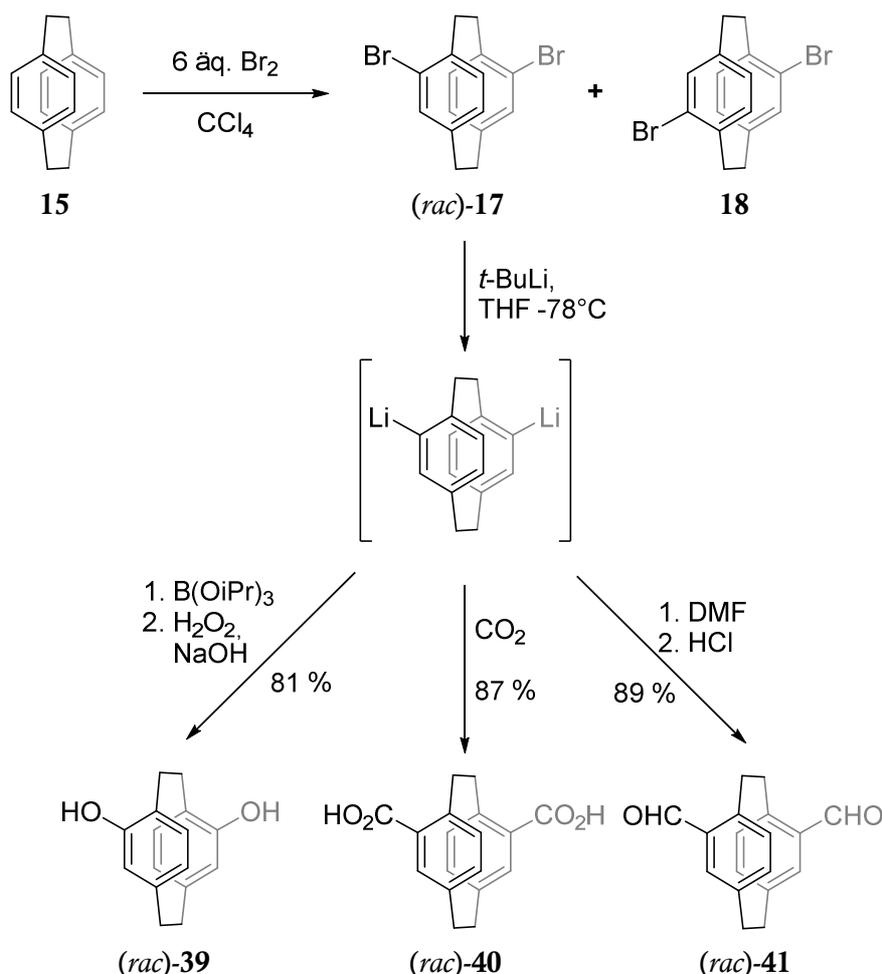


Abbildung 4.22 Synthese von 4,15-difunktionalisierten [2.2]Paracyclophanen mittels Brom-Lithium-Austausch von *(rac)*-17 und Addition verschiedener Elektrophile.

Die von *Hopf* vorgestellte Synthese zu **39** läuft über 2,4 äquivalente *n*-BuLi in trockenem Ether bei Raumtemperatur gefolgt von einer Oxidation mittels Nitrobenzol bei -78°C . Die Ausbeute dieser Synthese beträgt gerade einmal 30 %.^[95] Das ist jedoch immer noch mehr als die bei der *klassische* Addition von B(OMe)_3 zur lithiierten Spezies und der anschließenden Oxidation und Verseifung erhalten wird, welche nur Zugang zum 4-Brom-15-hydroxy[2.2]paracyclophan liefert. Dieses jedoch wurde als Methylether geschützt und nochmal mit 1,2 äquivalenten *n*-BuLi und B(OMe)_3 umgesetzt. Nach anschließender Oxidation und Verseifung wurde das 4-Hydroxy-15-methoxy[2.2]paracyclophan in einer Ausbeute von 65 % über alle Schritte erhalten. Wird die hier vorgestellte Lithiierungsmethode verwendet und $\text{B(O}i\text{-Pr)}_3$ anstelle von B(OMe)_3 , welches eine stabilere Boronatspezies bildet, so erhöht sich die Ausbeute dramatisch auf sehr gute 81 %.

Auf die gleiche Art und Weise konnte auch die Ausbeute der [2.2]Paracyclophan-4,15-dicarbonsäure **40** von 75 %^[95] auf 87 % erhöhen.

Bereits 2004 wurde von *Hopf* die Synthese zum 4,15-Diformyl[2.2]paracyclophan (**41**) beschrieben.^[98] Die Lithiierung erfolgte dort mit *s*-BuLi in THF. Durch Addition von *N*-Formylpiperidin zur lithiierten Spezies und anschließendem Quenchen mit wässriger HCl konnte das gewünscht Produkt in einer Ausbeute von 62 % erhalten werden. Durch die Lithiierung mit *t*-BuLi in THF bei -78°C und der Verwendung von *N,N*-Dimethylformamid (DMF) mit anschließendem Quenchen mit HCl konnte **41** in einer Ausbeute von sehr guten 89 % erhalten werden.

Auch hier stand neben der Verbesserung der Synthese auch die Racematspaltung im Vordergrund. Analog zu den bereits getrennten Derivaten des 4,12-disubstituierten [2.2]paracyclophans wurde auch hier die Racematspaltung mittels HPLC an einer chiralen stationären Phase versucht. Erfreulicherweise war sowohl bei **39** als auch bei **41** die Trennung mittels chiraler HPLC möglich.

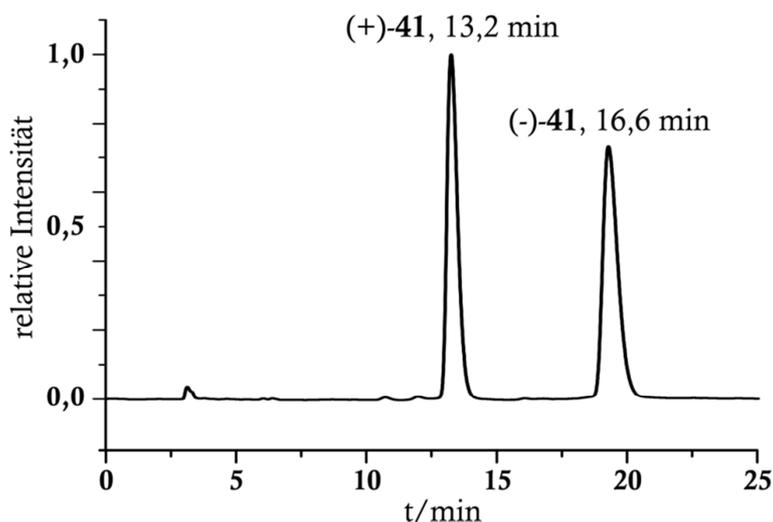
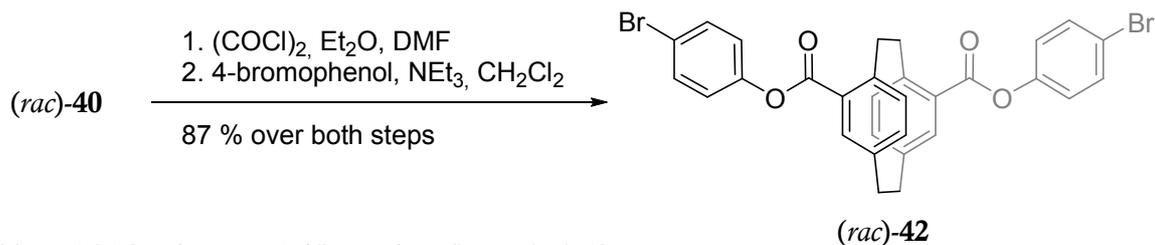


Abbildung 4.23 Chromatogramm der Trennung von (*rac*)-**41** mittels analytischer HPLC an einer analytischen chiralen CHIRALPAK IA Säule (*n*-Hexan/Ethanol, 90:10 v/v; Flussrate 1,0 mL/min).

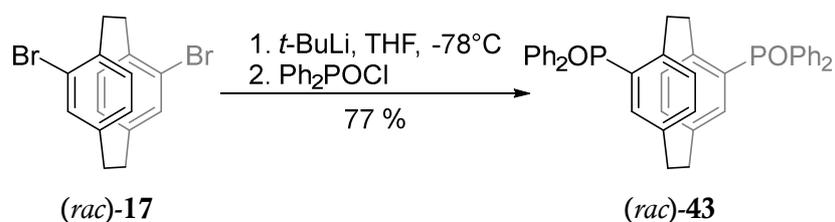
Als stationäre Phase wurde auch an dieser Stelle eine CHIRALPAK[®] IA Säule mit verschiedenen Mischungen aus *n*-Hexan und Ethanol als Eluenten verwendet. Diese Methode und die großen Unterschiede in den Retentionszeiten erlaubten auch hier wieder die Gewinnung enantiomerenreiner Substanzen in semipräparativem Umfang mit bis zu 40 mg Substanz pro Durchlauf.

Im Falle der Dicarbonsäure **40** bestand auch an dieser Stelle wieder das Problem, dass eine Trennung aufgrund der hohen Polarität an der verwendeten chiralen Phase nicht möglich war. Nach den guten Erfahrungen mit dem korrespondierenden 4-Bromphenolester **24** wurde dieser Schritt auch hier durchgeführt.

Abbildung 4.24 Synthese von Di(bromphenyl)ester $(rac)\text{-42}$.

40 wurde mit Oxalylchlorid in trockenem Diethylether mit einer katalytischen Menge DMF zum entsprechenden Säurechlorid umgesetzt, welches nicht isoliert wurde. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde die weiße Substanz in trockenem Dichlormethan aufgenommen und mit trockenem Triethylamin versetzt. Zu der nun roten Lösung wurde 4-Bromphenol zugegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung konnte **42** in einer sehr guten Ausbeute von 87% erhalten werden. Wie erhofft ließ sich auch **42** an einer CHIRALPAK® IA stationären Phase mit *n*-Hexan/Ethanol (80:20, v/v) als Eluent sehr effektiv trennen. Durch anschließende Verseifung konnte die enantiomerenreine Säure erhalten werden.

Im nächsten Schritt sollte versucht werden, ob über diesen Weg auch der Zugang zu enantiomerenreinem Phosphan möglich ist. Dieses könnte analog zum PHANEPHOS auch als chiraler Ligand in der asymmetrischen Katalyse eingesetzt werden. Durch Lithiierung und anschließender Reaktion mit Diphenylphosphinsäurechlorid konnte das entsprechende Phosphanoxid **43** in guter Ausbeute von 77 % erhalten werden.

Abbildung 4.25 Synthese des Diphosphanoxids $(rac)\text{-43}$.

Erfreulicherweise konnte bei ersten Trennversuchen an einer CHIRALPAK® IA Säule mit *n*-Hexan/2-Propanol (90:10, v/v) als Laufmittel eine gute Trennung erreicht werden. Beim upscaling von der analytischen auf die semipräparative Säule kam es jedoch zu einer extremen Peak Verbreiterung, welche eine Trennung unmöglich machte.

Da auch die 4,15-disubstituierten [2.2]Paracyclophane als Grundbausteine für den Aufbau größerer Ligandensysteme verwendet werden sollen, ist auch hier die Synthese von Bausteine interessant, welche als gute Ausgangsmaterialien für Kreuzkupplungsreaktionen dienen können. Daher wurde **39** in das zugehörige Ditriflat **44** überführt, welches in verschiedensten

Kreuzkupplungsreaktionen als Kupplungspartner fungieren kann. Wie schon bei **22** vorgestellt kann auch **41** in das Dialkin **45** durch Reaktion mit dem Bestmann-Ohira Reagenz^[107-108] **31** nach einer Vorschrift von Hopf^[98] überführt werden. Analog zu **32** konnte auch hier die Ausbeute auf ein quantitatives Ausmaß gesteigert werden, wenn nach 24 h weiteres Bestmann-Ohira Reagenz und Cs₂CO₃ zugegeben wird.

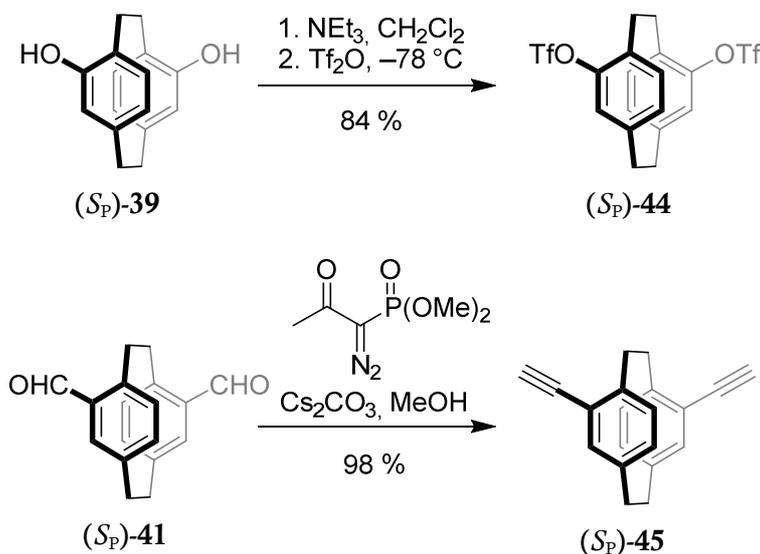


Abbildung 4.26 Synthese von enantiomerenreinem Ditriflat **44** und enantiomerenreinem Diethinyl-[2.2]paracyclophan **45**.

Da die Reaktivität des Triflats manchmal nicht den Erwartungen entspricht und weit hinter der gewünschten Reaktivität zurück bleibt, lag auch hier wieder die Idee nahe das entsprechende Diiodid **46** zu synthetisieren und mittels chiraler HPLC zu trennen.

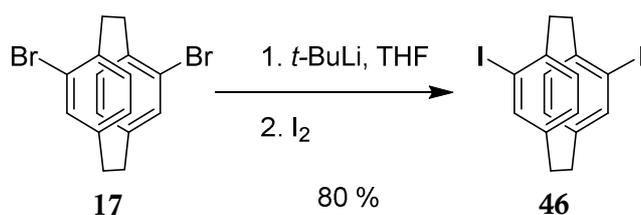


Abbildung 4.27 Synthese des racemischen 4,15-Diiod[2.2]paracyclophans.

Durch Zugabe von elementarem Iod zur lithiierten Spezies, konnte das Diiodid in einer sehr guten Ausbeute von 80 % erhalten werden. Doch im Gegensatz zum **35** ließ sich **46** nicht mittels chiraler HPLC in seine Enantiomere trennen. Die Retentionszeiten der Enantiomere sind so gering, dass eine vollständige Trennung nicht einmal über die recycling-HPLC möglich ist. Das Problem ist, dass es durch längere Verweilzeiten auf dem Säulenmaterial zwangsläufig auch zu einer Peak Verbreiterung kommt. Ist die anfängliche Trennung zu gering, gelingt es zwar die Peak Maxima durch Recycling HPLC zu separieren, jedoch kommt es durch die Verbreiterung

der Peaks zu einer Überlappung der Signale, was wiederum eine Trennung der Enantiomere unmöglich macht.

Allerdings lassen sich aromatische Halogenide ausgehend von Aminen über eine Sandmeyer-Reaktion synthetisieren. Bisher konnten alle Derivate des [2.2]Paracyclophans, die über polare Gruppen beziehungsweise die Möglichkeit Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, mittels chiraler HPLC getrennt werden. Deshalb bestand die Hoffnung, dass dies auch beim entsprechenden Diamin der Fall ist.

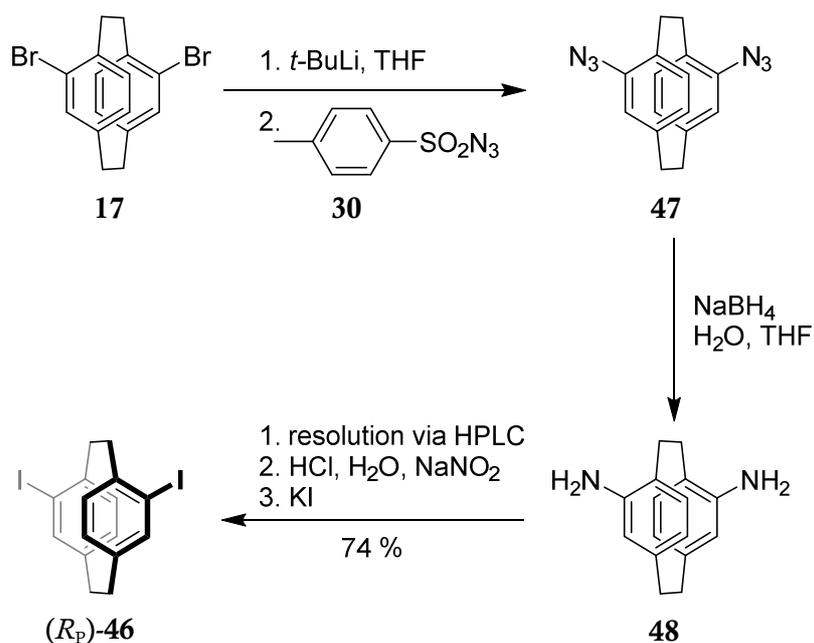


Abbildung 4.28 Synthese des enantiomerenreinen 4,15-Diid[2.2]paracyclophan **46** via racemischen Diazid **47** und racemischen Diamin **48** inklusive Racematspaltung mittels chiraler HPLC.

Durch Lithiierung mit anschließender Zugabe von *p*-Toluolsulfonsäureazid (**30**) konnte das Diazid **47** erhalten werden. Dieses ist relativ stabil und lässt sich mittels Säulenchromatographie an Silicagel aufreinigen. Allerdings lässt sich so nur die *p*-Toluolsulfonsäure vollständig abtrennen. Defunktionalisiertes [2.2]Paracyclophan und einfach substituiertes Nebenprodukt bilden mit **47** ein untrennbares Gemisch. Wird dieses Produktgemisch mit Natriumborhydrid in Wasser und THF unter Zugabe eines Phasentransferkatalysators reduziert, so weisen die entstehenden Amine und nicht umgesetztes [2.2]Paracyclophan genügend große Unterschiede in ihrer Polarität auf, um eine chromatographische Trennung an Kieselgel zu ermöglichen. Bezogen auf die Ausgangssubstanz **17** wird **48** in einer guten Ausbeute von 68 % erhalten. Wie erhofft, ließ sich **48** ebenfalls mittels chiraler HPLC trennen. Als stationäre Phase diente hier jedoch eine CHIRALPAK® IB Säule, welche sich durch Cellulose statt Amylose als chiralen Selektor von der CHIRALPAK® IA Säule unterscheidet. Als mobile Phase diente eine Mischung *n*-Hexan und Ethanol (70:30, v/v). Wird nun enantiomerenreines **48** in einer Sandmeyer-artigen Reaktion

umgesetzt, so wird, wie erhofft, enantiomerenreines **46** in einer guten Ausbeute von 74 % erhalten.

Somit wurden zwei enantiomerenreine Ausgangsstoffe für Kreuzkupplungs Reaktionen (Ditriflat **44** und Dialkin **46**) synthetisiert. Mit dem Dialkin **45** wurde ein Ausgangspunkt für ein Transmetallierungsreagenz geschaffen (die aktive Cu-Spezies wird in situ während einer Sonogashira Kreuzkupplung gebildet). Von daher lag es nahe das Spektrum der möglich durchführbaren Kreuzkupplungsreaktionen durch die Synthese eines Boronsäurederivats zu erweitern. Diese werden als Ausgangsstoffe für Suzuki-Kreuzkupplungsreaktionen gebraucht, welche sich durch ihre milden Bedingungen und hohe Toleranz gegenüber weiteren Substituenten ausweisen. Da schon Zugang zu enantiomerenreinem Ausgangsstoffen bestand, liegt die Synthese eines Pinakolatoboronsäureester über eine Palladium-katalysierte Miyaura-Kreuzkupplung mit Bis(pinakolato)diboron^[134] nahe. Diese Reaktion führt jedoch nicht zum gewünschten Produkt. Die hier entwickelte Lithiierung mit anschließender Umsetzung mit $B(OMe)_3$ oder $B(Oi-Pr)_3$ und Esterhydrolyse mit wässriger Ammoniumhydrochlorid-Lösung führte ebenfalls nicht zum Produkt, dafür aber zu der Erkenntnis, dass die Boronsäure an sich instabil ist. Es wurde lediglich eine undefinierbare Mischung erhalten. Auch die Zugabe von Pinakol zur Reaktionsmischung führte nicht zum erhofften Boronsäureester. Während der Literaturrecherche zu diesem Thema kam ein weiteres Borylierungsreagenz zum Vorschein. Der unsymmetrische Isopropyl-pinakoylboronsäureester (**49**) welcher mit Grignardreagenzien oder lithiierten Aromaten unter Abspaltung der Isopropoxygruppe direkt zum Pinakolatoboronsäureester reagiert.^[135-136]

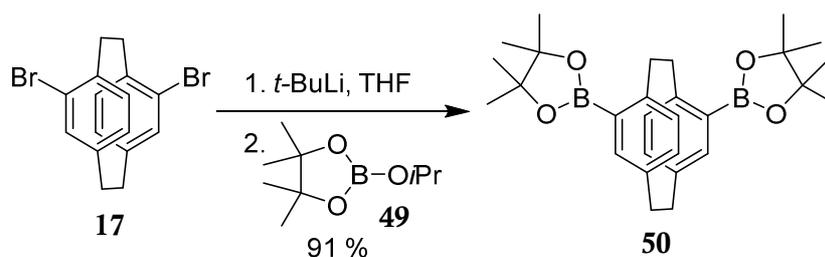


Abbildung 4.29 Synthese des racemischen Bispinakolatodiboronsäure Esters.

Tatsächlich konnte auf diese Weise der Bis-Pinakolatoboronsäureester **50** in einer hervorragenden Ausbeute von 91 % erhalten werden. Zwar ist durch die Veresterung die Polarität im Gegensatz zur freien Boronsäure deutlich verringert, dennoch war es auch bei dieser Verbindung möglich, das Racemat mittels chiraler HPLC zu trennen. Unter Verwendung einer CHIRALPAK® IB Säule und einer Mischung aus *n*-Hexan und Chloroform (98:2 v/v) als Eluent konnten beiden Enantiomere sowohl analytisch wie auch präparativ getrennt und in hoher optischer Reinheit erhalten werden.

Nachdem nun die Racemate von **39**, **41**, **48**, **42** und **50** erfolgreich in ihrer Enantiomere gespalten werden konnten, galt es noch jeweils die absolute Stereoinformation zu ermitteln. Wie auch schon bei den 4,12-disubstituierten [2.2]paracyclophanen ist dazu die Einkristall Röntgenstrukturanalyse und Analyse des Flack Parameters die Methode der Wahl. Allerdings bedarf es dafür die Anwesenheit eines Schweratoms in der zu lösenden Struktur. Vor diesem Hintergrund wurde zur Trennung der Carbonsäure **40** die Veresterung mit 4-Bromphenol zum Diester **42** durchgeführt. Daneben lässt sich **39** leicht in sein Ditriflat **44** überführen und der Dialdehyd **41** konnte, analog zum pseudo-ortho Derivat, in das entsprechende 4-Bromphenylhydrazon **51** umgesetzt werden (Abbildung 4.30).

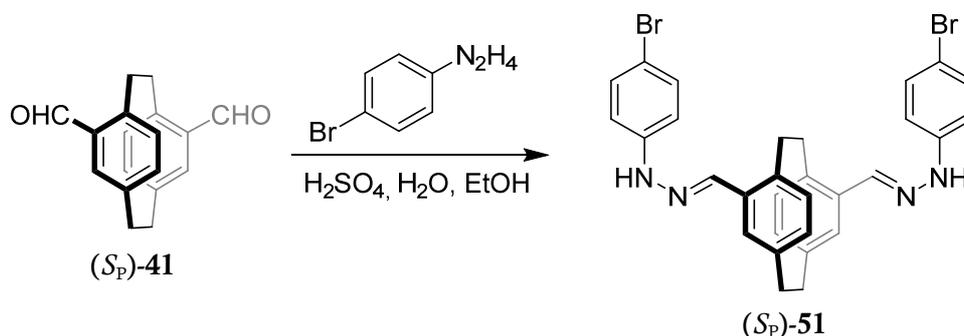


Abbildung 4.30 Synthese von (+)-(S_P)-**51** aus enantiomerenreinem (+)-(S_P)-**41**.

Sowohl der Diester **42** als auch **51** und das Diiodid **46** bilden Kristallen welche den Anforderungen der Einkristallstrukturanalyse genügen. Somit konnte von allen drei Substanzen die Konfiguration (-)-(R_P)-**42**, (+)-(S_P)-**51** und (-)-(R_P)-**46** aufgeklärt werden. So lässt sich wiederum auch auf die absolute Konfiguration der Ausgangsverbindungen (-)-(R_P)-**40**, (+)-(S_P)-**41** und (-)-(R_P)-**48** zurückschließen.

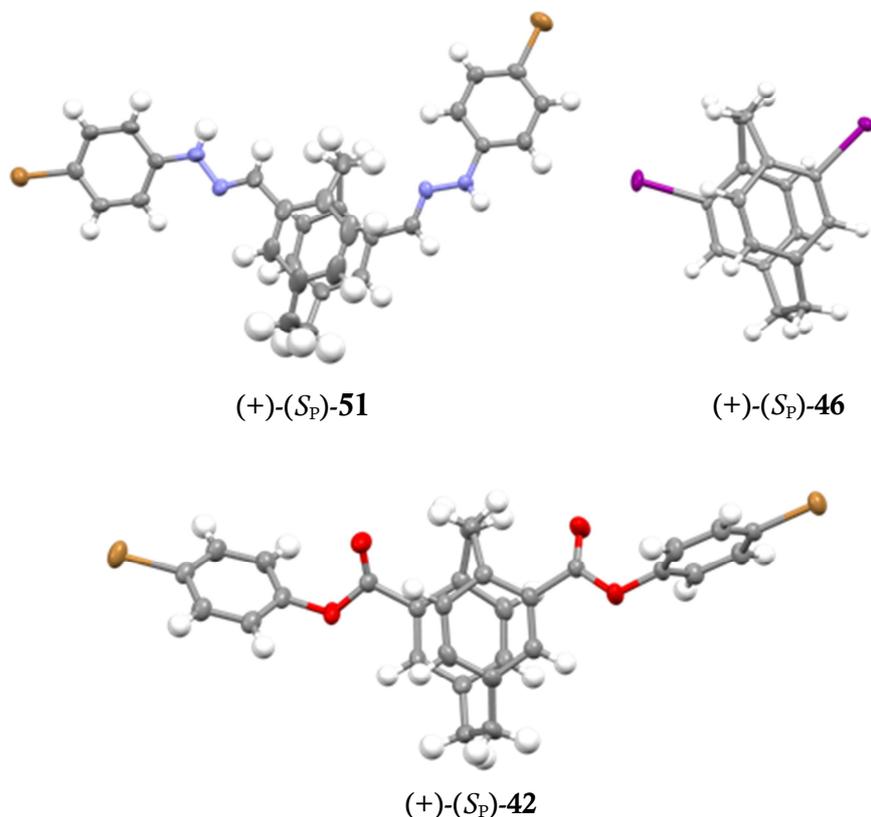


Abbildung 4.31 Kristallstrukturen von (+)-(S_P)-51, (-)-(R_P)-46, (-)-(R_P)-42; Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Brom (braun), Iod (violett).

Offen bleibt allerdings an dieser Stelle die absolute Konfiguration des Ditriflat **44** respektive des Diols **39**. Obwohl **44** mit Schwefel ein, für die Konfigurationsbestimmung mittels Röntgenstrukturanalyse unabdingbares, Schweratom trägt, war es nicht möglich Kristalle zu züchten, da es in enantiomeren reiner Form ein hochviskoses Öl ist. Interessanterweise bildet es als racemisches Gemisch gelbliche Kristalle. Ob diese Schmelzpunktanomalie auch für andere 4,15-disubstituierte [2.2]Paracyclophane gilt, wurde nicht weiter untersucht. Ebenfalls offen bleibt die absolute Konfiguration von **50**, da dieses ebenfalls kein Schweratom in seiner Struktur aufweist. Daher wurde auf eine weitere analytische Methode für die Bestimmung der absoluten Konfiguration enantiomerenreiner Substanzen, der Circular Dichroism (CD) Spektroskopie zurückgegriffen. Die moderne theoretische Chemie erlaubt es, solche CD-Spektren mit einer hohen Genauigkeit vorherzusagen. Durch Vergleich der berechneten Spektren mit den gemessenen Spektren der optisch aktiven Substanzen kann auf die absolute Konfiguration des Moleküls zurückgeschlossen werden. Die Theoretischen Berechnungen wurden von Frau M.Sc. *Rebecca Sure* aus dem Arbeitskreis von Prof. *Grimme* auf Basis der *simplified time dependent density functional theory* (sTD-DFT)^[137-139] durchgeführt.

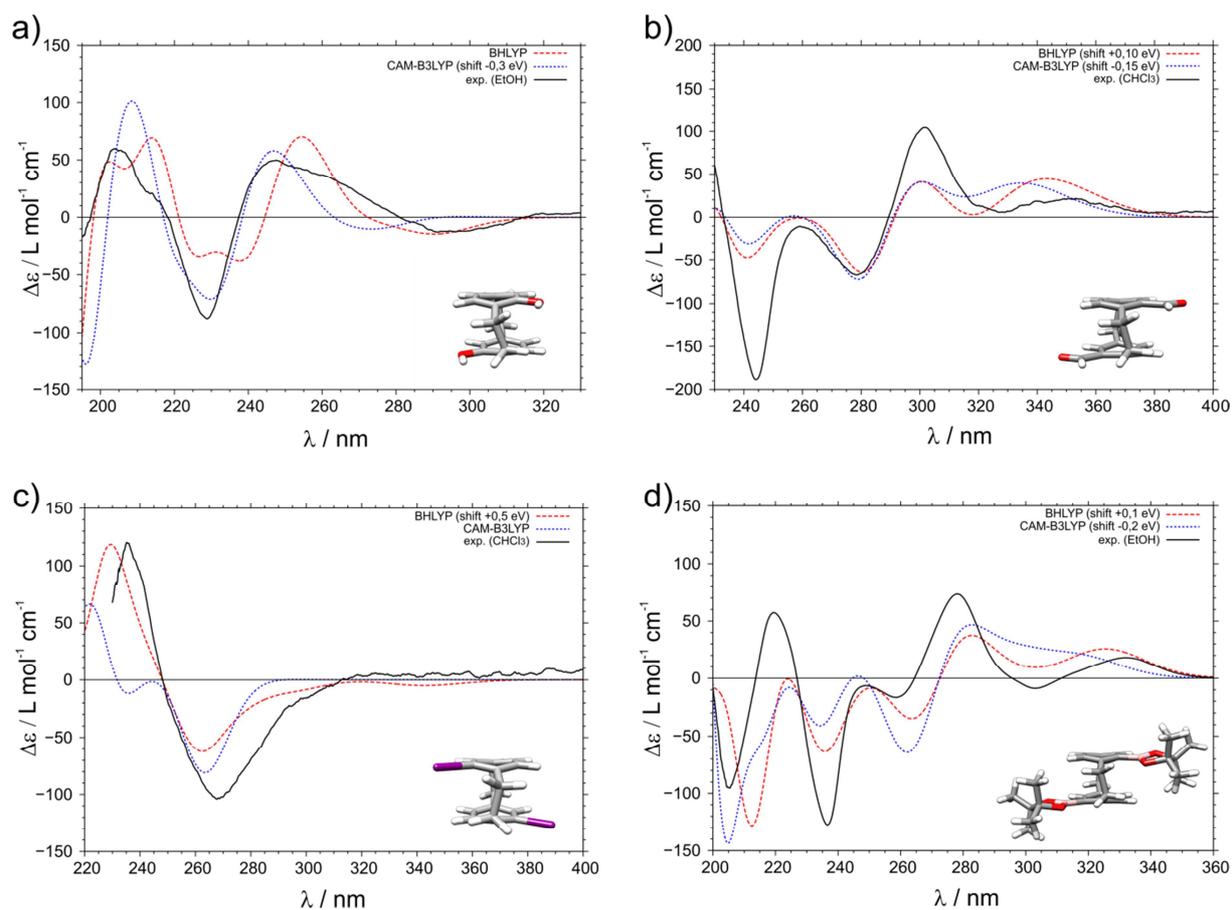


Abbildung 4.32 CD-Spektren von a) (-)-(S_P)-**39**, b) (+)-(S_P)-**41**, c) (-)-(R_P)-**46**, d) (+)-(S_P)-**50**; Schwarz: experimentelles Spektrum, Blau: CAM-B3LYP berechnet, Rot: BHLYP berechnet.

Durch Vergleich des theoretischen mit dem gemessenen Spektrum von **39** konnte darauf geschlossen werden, dass das (-)-Enantiomer (S_P)-Konfiguration aufweist. Dies ist insofern erstaunlich, als dass bei alle anderen Substanzen das (-)-Enantiomer eine (R_P)-Konfiguration aufweist. Um auszuschließen, dass ein Fehler in der Berechnung vorliegt und um die Methode zu validieren, wurde beschlossen, auch CD-Spektren von **41** und **46**, deren absolute Konfiguration durch Röntgenkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte, zu berechnen und zu messen. Da die Ergebnisse der Berechnung mit den gemessenen Spektren sehr gut übereinstimmen, kann die Methode als zuverlässig angesehen werden. Mit dieser Methode war es auch möglich, die absolute Konfiguration von **50** zu bestimmen. Hier ist es auch wieder so, dass das (+)-Enantiomer (S_P)-konfiguriert ist.

5 [2.2]Paracyclophane als Detektormoleküle auf Quarzmikrowaagen

5.1 Generelle Aspekte

Bis jetzt konnte die erfolgreiche Synthese der einzelnen Grundbausteine zum Aufbau metallosupramolekularer Liganden gezeigt werden. Bevor nun in die Tiefen der Synthese einzelner Liganden und der Untersuchung ihrer Komplexierungseigenschaften eingegangen wird, soll noch ein weiteres Teilprojekt vorgestellt werden, welches auch während der Anfertigung dieser Arbeit eine gewisse Präsenz hatte.

Die Arbeitsgruppe um *S. R. Waldvogel* beschäftigt sich seit einiger Zeit mit der Synthese von Affinitätsmaterialien und deren Einsatz in Sensorsystemen. Ein bedeutender Ansatz ist die Entwicklung von Sensoren auf Basis der Schwingquarztechnologie. Diese sollen helfen Sprengstoffe und Rauschgifte frühzeitig zu entdecken.^[140-141] Von besonderem Interesse sind der Sprengstoff Triacetonperoxid (TATP, **52**) und das Rauschgift γ -Butyrolacton (GBL, **53**).

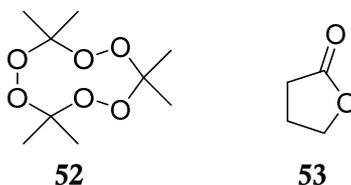


Abbildung 5.1 Triacetonperoxid (TATP) und γ -Butyrolacton (GBL).

TATP lässt sich sehr einfach aus handelsüblichen Chemikalien herstellen und besitzt ein starkes Explosionspotential, welches mit dem des TNT vergleichbar ist. Das wiederum macht es zu einem gefährlichen Sprengstoff, der häufig von Terroristen verwendet wird.^[142-143] GBL ist eine Vorstufe zur γ -Hydroxybuttersäure (GHB), die unter dem Namen *Liquid Ecstasy* als Partydroge bekannt ist. Da GBL jedoch schnell im Körper zu GHB umgewandelt wird und darüber hinaus eine höhere Bioverfügbarkeit besitzt, was zu einem schnelleren Einsetzen der Wirkung führt, wird hauptsächlich GBL konsumiert.^[144]

Die Gemeinsamkeit zwischen beiden Substanzen ist ihr, bereits bei Raumtemperatur, hoher Sublimationsdruck. Die in der Umgebungsluft enthaltenen Moleküle der betreffenden Substanzen können mit einem sensiblen Detektor erkannt werden, und somit die Quelle gefunden werden. Es konnte gezeigt werden, dass Quarzmikrowaagen, durch Beschichtung mit

geeigneten Affinitätsmaterialien, genau diese Eigenschaft haben und Moleküle im ppm- bis hin zum ppb-Bereich detektieren konnten.^[140]

5.2 Quarzmikrowaage

Das zentrale Element der Quarzmikrowaage ist ein piezoelektrischer Quarzkristall. Bereits 1880 entdeckten die Gebrüder *Curie*, dass auf der Oberfläche mancher Festkörper, zum Beispiel Quarz, eine elektrische Ladung erzeugt wird, wenn dieser einer mechanischen Einwirkung ausgesetzt wird. Dieser piezoelektrische Effekt beruht darauf, dass durch eine mechanische Einwirkung auf einen Festkörper sich die Ladungsschwerpunkte in der Elementarzelle verschieben und das so induzierte Dipolmoment eine Spannung zwischen Ober- und Unterseite des Festkörpers hervorruft.

Die Quarzmikrowaagen nutzen jedoch nicht Druck oder Zug auf den Quarzkristall sondern bedient sich des reversiblen piezoelektrischen Effekts. Wird an einen Quarzkristalle eine Spannung angelegt so verformt sich dieser. Durch die Anlegung einer Wechselspannung einer bestimmten Frequenz kann der Kristall in eine resonante Schwingung versetzt werden.

Kommt es nun zu einer Massenzunahme des Quarzkristall durch die Absorption fremder Moleküle so geht dies mit einer Veränderung der Resonanzfrequenz einher. Diese Änderung kann sehr gut detektiert werden und ist direkt proportional zur Massenänderung. Somit ist nicht nur eine qualitative sondern auch eine quantitative Aussage zur gemessenen Substanz möglich. Da sich die Schwingfrequenz einer Quarzmikrowaage bereits bei kleinsten Masseveränderungen des Quarzkristalls signifikant ändert, können mit ihr bereits Änderungen von wenigen Nanogramm erfasst werden.^[60] Wegen ihrer einfachen Handhabbarkeit werden sie für Qualitätskontrollen von Lebensmitteln und biologischen Abfallverwertungen eingesetzt. Bei gegebener Selektivität können sie auch zur Untersuchung von Reaktionskinetiken eingesetzt werden.^[62] Um diese Selektivität zu erhalten muss auf der Oberfläche der Waage ein Rezeptor sitzen, der selektiv Wirt-Gast-Komplexe mit bestimmten Analyten eingeht.^[61]

Damit nun aber nicht wahllos Moleküle detektiert werden bedarf es einer Oberflächenbeschichtung der Quarzwaagen, die selektiv verschiedene Moleküle binden. Die auf die Oberfläche aufgebracht Affinitätsmaterialien sind somit ein Schlüsselement zur Herstellung eines Detektors. Es bedarf hier bestimmter Moleküle, die in der Lage sind bestimmte Analyten zu binden und nicht durch die Bindung chemisch ähnlicher Analyten zu einem falschen Signal kommen.^[140] Ein weiterer Ansatz ist es, in einem Detektor nicht nur eine Quarzmikrowaage zu haben, sondern mehrere, die Moleküle verschieden gut binden können. Es

ergibt sich so ein differenziertes Profil, wodurch das ganze System stabiler gegenüber äußeren Einflüssen wird und eine eindeutige Identifikation der gesuchten Substanz ermöglicht.

5.3 Affinitätsmaterialien

Um die Affinitätsmaterialien auf die Oberfläche der Quarzmikrowaagen zu bringen haben sich zwei Methoden etabliert. Die erste ist die Tauchbeschichtung (*dip-coating*), bei der der Quarzkristall in eine Lösung des Affinitätsmaterials getaucht wird und sich aus der Lösung Moleküle auf der Oberfläche anlagern. Der große Nachteil dieser Methode liegt einmal im recht hohen Verbrauch von Affinitätsmaterialien und zum anderen in der nur schlecht reproduzierbaren Beladung der Quarzmikrowaage mit dem Affinitätsmaterial. Eine weitaus präzisere Methode ist hier die Gasphasenabscheidung. Die Beschichtung erfolgt über ein Elektrospray durch das der supramolekulare Wirt auf die Quarzmikrowaage aufgebracht wird. Hierbei kann die ganze Zeit über die Frequenzänderung des Quarzkristalls gemessen werden und so die Menge an aufgetragenen Affinitätsmaterialien bestimmt werden.^[140]

Die Auftragung mittels Elektrospray setzt natürlich voraus, dass das verwendete Affinitätsmaterial unter diesen Bedingungen stabil ist. Ebenfalls sollte es gegenüber oxidativen Prozessen beständig sein, da die Quarzmikrowaagen an der Luft eingesetzt werden sollen und somit immer Sauerstoff zugegen ist. Welche Moleküle sich angesichts der Rahmenbedingungen als Sensormaterialien durchsetzen können, kann derzeit nur sehr vage vorausgesagt werden, da die eigentliche Oberflächenbeschaffenheit der Quarzmikrokristalle nach der Beschichtung nicht endgültig bekannt sind. Auch die Bindungsprozesse der Analyten mit den Affinitätsmaterialien sind nur unzureichend bekannt, weshalb meistens nach dem *trial-and-error*-Verfahren vorgegangen wird.

Alle bisherigen Ergebnisse legen jedoch nahe, dass neben Wasserstoffbrückenbindungen auch Charge-Transfer-Wechselwirkungen und π - π -Stapelwechselwirkungen eine wichtige Rolle bei der Bindung des Analyten spielen. Darüber hinaus haben sich starre Strukturen bewährt, die eine möglichst konkave Bindungstasche mit großer Kontaktfläche für unpolare Molekülgruppen haben.^[143,145]

Diese Eigenschaft trifft auf einige der synthetisierten [2.2]Paracyclophane zu, weshalb diese zusammen mit anderen Molekülen aus der Arbeitsgruppe *Lützen* der Gruppe von *Waldvogel* zur Verfügung gestellt wurden. Hierbei zeigte sich, dass gerade **37** offensichtlich diese Anforderungen sehr gut erfüllt und als eine der besten und selektivsten Substanzen für die Erkennung von GBL mittels Quarzmikrowaagen gilt.

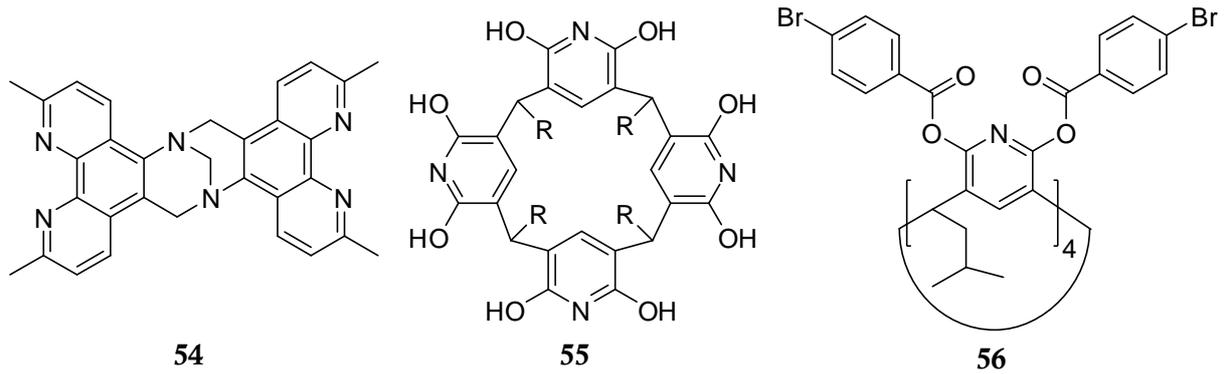


Abbildung 5.2 Einige von der Arbeitsgruppe *Lützen* dem Arbeitskreis *Waldvogel* zur Verfügung gestellte Moleküle.

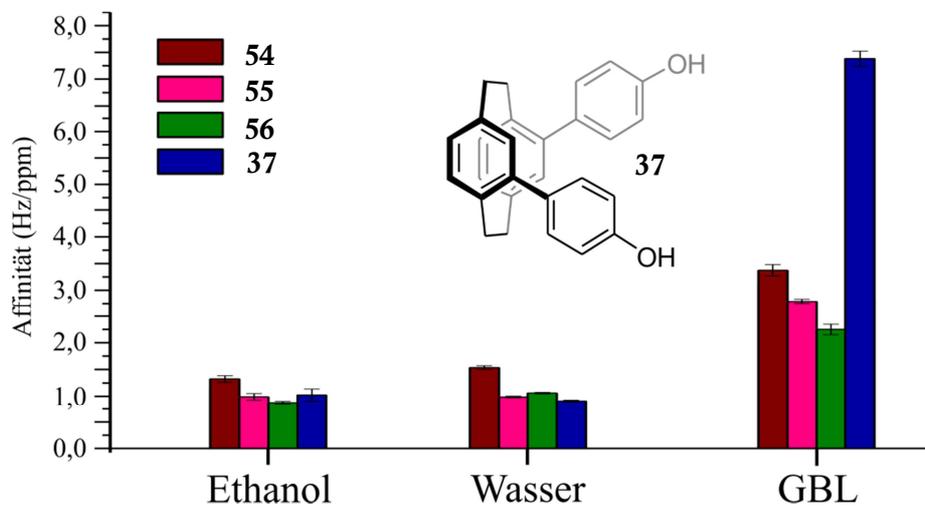


Abbildung 5.3 Graphische Darstellung der überragenden Affinität von GBL zu **37**.

Da GBL ein achirales Molekül ist, mag es etwas überraschend wirken, ein chirales [2.2]Paracyclophan als Affinitätsmaterial einzusetzen. Allerdings spricht die hohe Sensibilität gegenüber dem Analyten sehr für **37**. Es wäre natürlich auch denkbar das gesamte Konzept auch auf chirale Substanzen zu übertragen und so gegebenenfalls die Detektion von chiralen Substanzen oder Zusammensetzung chiraler Gemische zu untersuchen.

6 Metallosupramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

6.1 Grundlegende Aspekte

Die Synthese chiraler Liganden, und deren Anwendung in der diastereoselektiven Selbstorganisation von metallosupramolekularen Aggregaten, stellt eines Schwerpunktthemen der Arbeitsgruppe *Lützen* dar. Es konnte an mehreren Beispielen die erfolgreiche Bildung solcher Strukturen untersucht werden. Die bislang verwendeten Liganden basierten vornehmlich auf 2,2'-Dihydroxybinaphthyl (BINOL), Trögerschen Basen und 9,9'-Spirobifluorenen und haben somit eine konkave Struktur. Als metallkoordinierende Einheiten fanden in Verbindung mit Pd(II) und Pt(II)-Ionen hauptsächlich Bis(nitril)- und Bis(pyridyl)-Liganden Anwendung, da sich diese Kombination als sehr erfolgreich und verlässlich erwiesen hat. Unter Annahme der *Maximum-Occupancy-Regel* können so gezielt metallosupramolekulare Strukturen aufgebaut werden. Unter der Voraussetzung einer korrekten Stöchiometrie sagt diese Regel aus, dass sich immer die kleinstmögliche Struktur bildet, in der alle Koordinationsstellen des Metallions und der Liganden abgesättigt sind. Die kleinstmögliche Struktur ist entropisch bevorzugt und ein maximaler Gewinn in der Enthalpie spricht für die vollständige Absättigung aller Koordinationsstellen. Die tetravalenten Pd(II)- und Pt(II)-Ionen sind d^8 konfiguriert und weisen eine quadratisch planare Koordination auf. Diese bilden mit den oben erwähnten konkaven Liganden immer Strukturen mit der Zusammensetzung $[M_nL_{2n}]$. Entscheidend für die Größe des Aggregats ist alleine der Winkel, den das Rückgratmolekül aufspannt.

Eine andere Möglichkeit zum gezielten Aufbau supramolekulare Metallkomplexe ist das teilweise Absättigen von Koordinationsstellen der Metallionen. Dieser Ansatz ist auch unter der Bezeichnung *directional-bonding* oder auch als *molecular library* beschrieben.^[22] Die bekanntesten Beispiele sind die auf Pd(II) und Pt(II) basierenden sogenannten *Fujita-* und *Stang-Ecken*.^[146-148] Durch die Verwendung eines *cis*-chelatisierenden Liganden werden zwei Koordinationsstellen der tetravalenten Metallionen abgesättigt und es bleiben nur zwei ebenfalls *cis*-ständige Koordinationsstellen frei, die einen Winkel von 90° aufspannen. Während *Fujita* vornehmlich Ethylendiamin (*en*) oder 2,2'-Bipyridin als Chelatliganden verwendet, so ist es bei *Stang* 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan (*dppp*). Unter Verwendung nicht-chelatisierender Liganden mit zwei Koordinationsstellen bilden sich so Komplexe der Stöchiometrie $[(dppp)_nM_nL_n]$ beziehungsweise $[(en)_nM_nL_n]$ ^[23,149] wobei $n \geq 2$ ist.

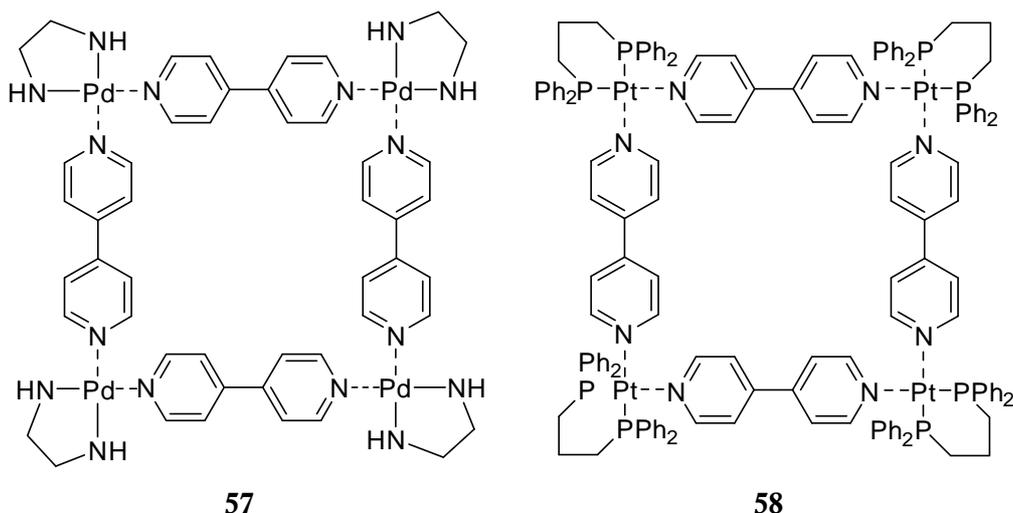


Abbildung 6.1 Metallosupramolekulare Aggregate durch Koordination von 4,4'-bipyridin an Pd-Ecken des Fujita-Typs **57**^[147] und Stang-Typs **58**^[146].

Nahezu unbeachtet ist die Möglichkeit statt der *cis*-Komplexierung eine *trans*-Komplexierung am Metallion vorzunehmen. Obwohl das generelle Bindungsmotiv bereits 2001 von *Bosch* vorgestellt wurde^[150], hat es bis zum heutigen Tag nur wenige Anwendungsbeispiele in Pd(II)- und Pt(II)-Komplexen gegeben^[151-159].

6.2 Synthese und Untersuchung zweier *trans*-chelatisierender Liganden in Pd(II)-Komplexen

Dieser Umstand legt es nahe einen chiralen Bis(pyridin)-Liganden zu synthetisieren, der an ein Metall *trans*-ständig koordinieren kann. Um die chirale Selbstorganisation des Liganden am besten studieren zu können wurde ein recht kleines ML₂ Modellsystem gewählt, welches streng genommen nicht mehr zur metallosupramolekularen Chemie gezählt werden kann, da es nur ein Metallion enthält.

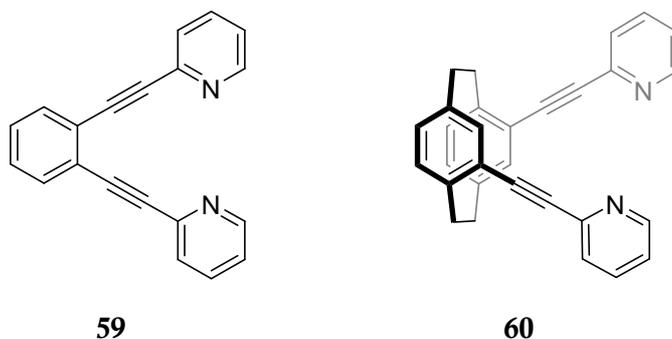


Abbildung 6.2 Strukturelle Ähnlichkeit des auf Benzol basierenden Liganden von *Bosch* und dem hier synthetisierten Liganden auf Basis des [2.2]Paracyclophans.

6. Metallocsupramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

Die Synthese des Liganden (**60**) läuft über eine Sonogashira-Kreuzkupplung mit dem zuvor vorgestellten 4,12-Diethinyl[2.2]paracyclophan und dem, über eine sogenannte *aromatische Finkelstein*-Reaktion zugänglichen, 2-Iodpyridin ab.^[160-161] **60** wurde sowohl enantiomerenrein als auch racemisch in sehr guten Ausbeuten von 94 % synthetisiert.

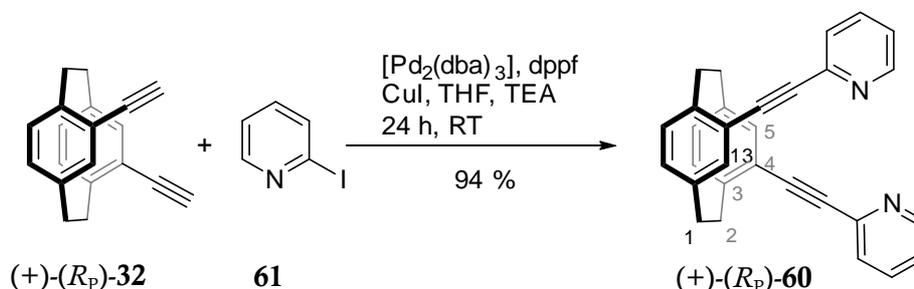


Abbildung 6.3 Synthese des transkoordinierenden Liganden mittels Sonogashira Reaktion aus **32** und Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden..

Erfreulicher Weise konnten vom S_p-Enantiomer Einkristalle gezüchtet werden, welche den Anforderungen der Röntgenkristallstrukturanalyse entsprechen. Hierzu wurde der Ligand in Dichlormethan gelöst und mit Ethylacetat und Cyclohexan versetzt. Das Lösungsmittel wurde langsam verdampft, um die Kristalle zu erhalten. In der Struktur ist gut zu sehen, dass das Paracyclophangrundgerüst wannenförmig verbogene Phenylringe hat, welche gegeneinander verdreht sind. Auch gut zu erkennen ist, dass sich die Pyridin-Stickstoffatome voneinander weg drehen.

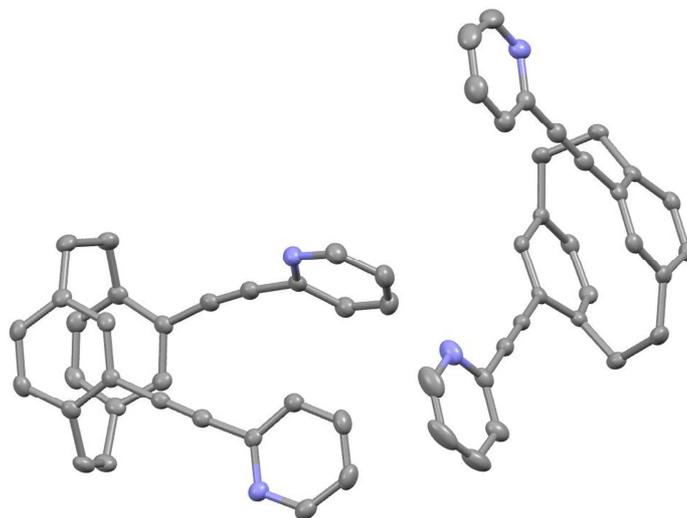


Abbildung 6.4 Kristallstruktur des Liganden (-)-(S_p)-**60**; Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau).

Die Komplexierungsexperimente wurden in deuteriertem Acetonitril durchgeführt. Zunächst wurde [Pd(CH₃CN)₄][(BF₄)] in Acetonitril gelöst. Der Ligand an sich ist schlecht löslich in Acetonitril, weshalb zu einer Suspension von 2 Äquivalenten des Liganden die Palladiumsalz-

6. Metallsupramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

Lösung hinzugegeben wurde. Nach der Zugabe des Palladiumsalzes bildete sich nach kurzer Zeit eine klare Lösung, was ein deutliches Zeichen für eine erfolgreiche Komplexbildung ist. Die Aufnahme von ^1H -NMR-Spektren bestätigte die Komplexbildung, da ein deutlicher Shift der Protonensignale, bezogen auf den freien Liganden, ins Tieffeld zu beobachten ist. Die Komplexbildung in einem Pyridin-Palladium-Komplex ist dominiert von einer σ -Bindung vom Pyridin zum Palladium. Dadurch sinkt die Elektronendichte im Pyridin erheblich und die Atomkerne sind weniger durch Elektronen abgeschirmt, was zu einer Verschiebung zu höheren ppm Werten führt. Vor allem das Proton in *ortho* Position zum Pyridin-Stickstoff ist davon stark betroffen und zeigt einen signifikanten Shift von 0,6 ppm (Siehe Abbildung 6.5 roter Pfeil). Erstaunlich hingegen ist der Shift der Protonen H-5 und H-13 des [2.2]Paracyclophangrundgerüsts (Nummerierung siehe Abbildung 6.3; blauer Stern in Abbildung 6.5). Dieser lässt sich damit erklären, dass diese Protonen ins Innere des Komplexes zeigen und somit auch eine Verschiebung von 0,6 ppm erfahren.

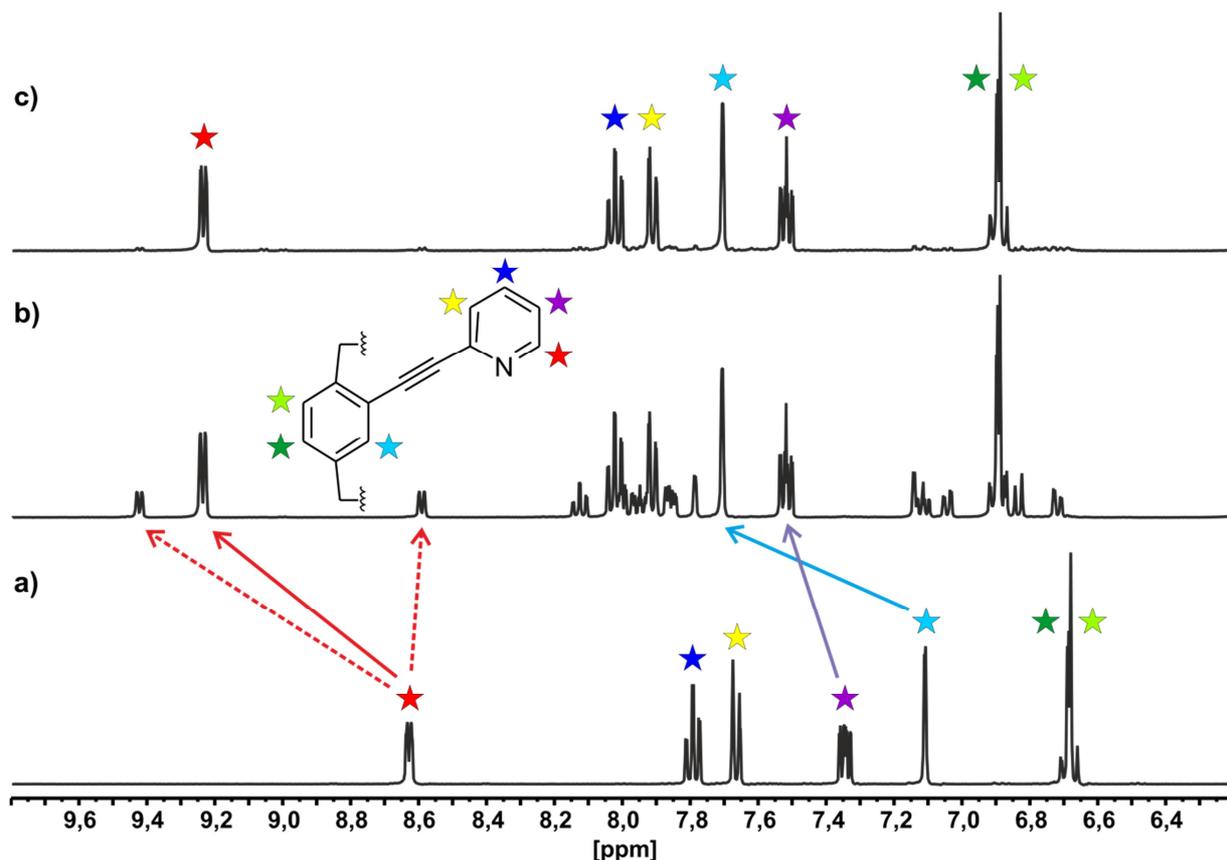


Abbildung 6.5 NMR-Spektren (400 MHz, 293 K) von (R_p) -**60** in CD_3CN ; a) (R_p) -**60**, b) 2:1 Mischung von (R_p) -**60** + $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)$ 4 h @ 55 °C, c) 2:1 Mischung von (R_p) -**60** + $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ 16 h @ 55 °C.

Es fällt ebenfalls deutlich auf, dass es neben der Hauptspezies auch eine Nebenspezies gibt, bei der sich alle Protonensignale zu zwei Signalen aufspalten. Dies lässt sich besonders gut wieder

6. Metallosupramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

am Proton in *ortho*-Position zum Pyridin-Stickstoff erkennen, da dieses nicht mit anderen Signalen überlagert ist (Abbildung 6.5, gestrichelter Pfeil).

Erstaunlicherweise ist die gebildete Mischung zweier Spezies bei Raumtemperatur kinetisch stabil. Auch nach 24 Stunden kann keine Veränderung in den Integralen der Protonensignale zueinander beobachtet werden. Wird die Probe jedoch im verschlossenen NMR-Röhrchen für längere Zeit auf 55 °C erhitzt, so wird die gebildete Nebenspezies immer kleiner bis sie nach 16 Stunden nahezu vollständig verschwunden ist. Nichtsdestotrotz ist es von Interesse herauszufinden worum, es sich bei der Nebenspezies handelt.

Eine Verdoppelung des Signalsatzes spricht für die Bildung einer weniger symmetrischen Spezies, wodurch die eigentlich magnetisch äquivalenten Protonen unterschiedlich werden. Eine mögliche Erklärung wäre, dass es nicht zum *trans*-Komplex kommt sondern auch eine *cis*-Spezies gebildet wird. Ebenfalls möglich wäre es, dass die Komplexbildung unvollständig ist und die Liganden nur jeweils über einen Pyridinring an das Metallzentrum binden. Abbildung 6.6 zeigt alle drei denkbaren Komplexe, wobei a) den eigentlichen *trans*-Komplex zeigt und b) und c) die möglichen Minderspezies.

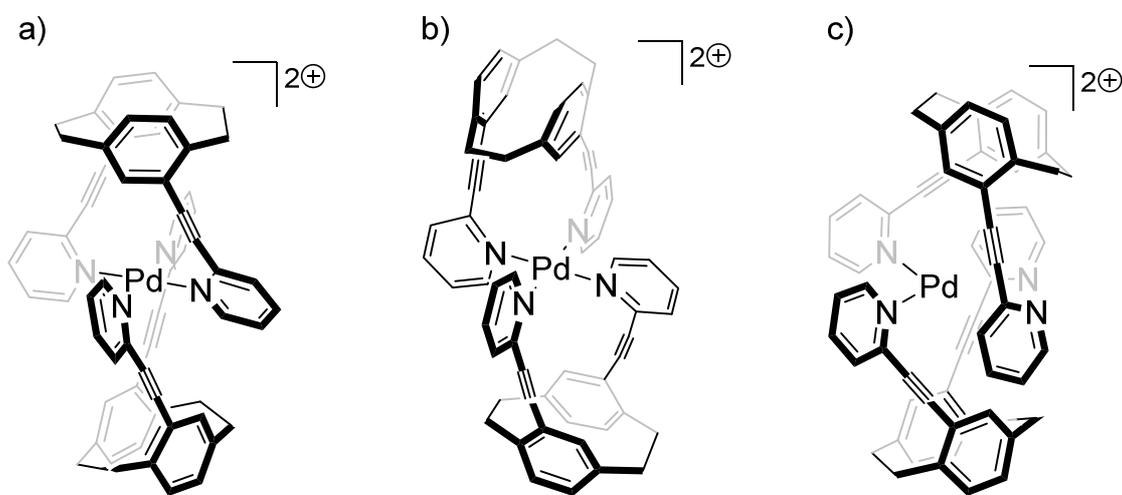


Abbildung 6.6 Mögliche Komplexe, die sich bilden können und auch die im NMR-Spektrum sichtbare Minderspezies (b) und c)) repräsentieren könnten.

Alle drei abgebildeten Komplexe haben einen sehr ähnlichen hydrodynamischen Radius. Um auszuschließen, dass es sich um ein größeres Aggregat handelt, wurde der hydrodynamische Radius mittels eines ^1H -DOSY Experiments ermittelt.

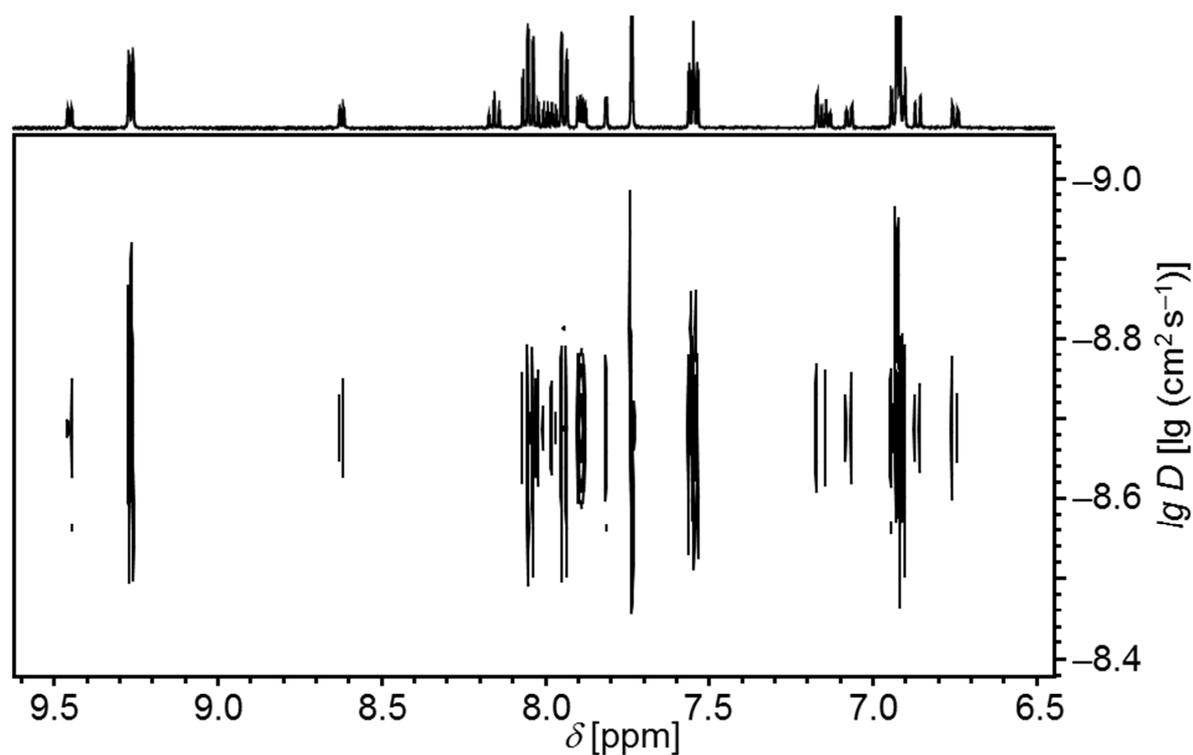


Abbildung 6.7 ¹H-DOSY-NMR des Spektrums aus Abbildung 6.5 b).

Das erhaltene DOSY-Spektrum zeigt eindeutig, dass die gebildeten Spezies einen sehr ähnlichen hydrodynamischen Radius haben und somit die Bildung einer größeren Spezies ausgeschlossen werden kann. Es muss sich also um mononukleare Komplexe der Zusammensetzung ML_2 handeln. Einen weiteren Beweis dafür liefern ESI-MS Spektren, die nur genau Signale der erwarteten $[\text{Pd}(\mathbf{60})_2]$ Spezies mit einer unterschiedlichen Anzahl an Anionen zeigen.

6. Metallocupramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

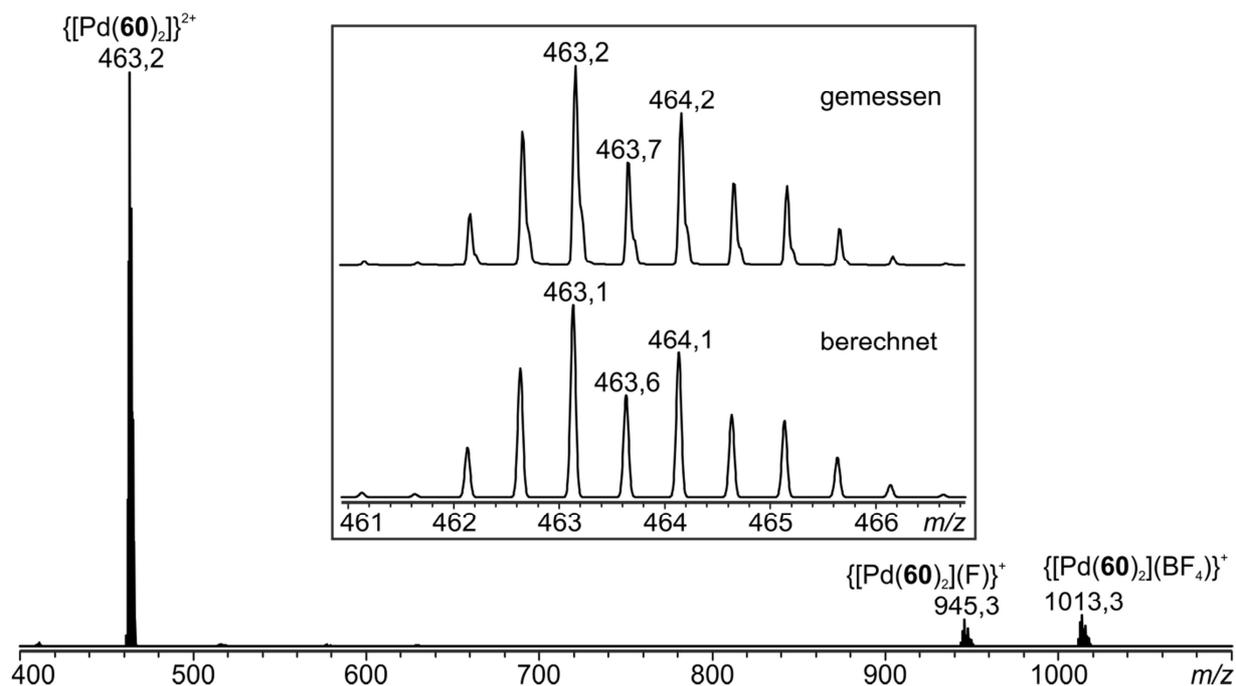


Abbildung 6.8 ESI-Massenspektrum (positiv) einer 2:1 Mischung aus (R_p)-**60** und $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$ in CH_3CN .

Auffällig ist hierbei die anscheinend sehr hohe Stabilität der gebildeten Spezies, da kaum freier Ligand bei 411 m/z zu sehen ist. Ebenfalls sind keine Fragmente mit nur einem Liganden am Metallzentrum zu sehen.

Wird das Komplexierungsexperiment in deuteriertem DMSO durchgeführt wird ein ähnliches Komplexierungsverhalten beobachtet. Jedoch verschwindet hier die Nebenspezies innerhalb kürzester Zeit (weniger als 1 h), wenn die Probe auf 60 °C erhitzt wird. Der Unterschied von DMSO zu Acetonitril ist, dass Acetonitril durchaus als Ligand an das Metallzentrum binden kann. DMSO hingegen koordiniert nur relativ schlecht an Metallionen. Der synthetisierte Ligand steht also immer mit dem Lösungsmittel in Konkurrenz am Metallion. Diese Überlegung und der Umstand, dass das gesplittete Signal des *ortho* ständige Proton am Pyridinring sowohl stark tieffeld- als auch nahezu nicht oder sogar schwach hochfeld-verschoben ist sprechen stark für die Bildung der offenen Spezies (siehe Abbildung 6.6 ,rechts). Das Problem der Komplexierung in DMSO ist die hohe Viskosität des Lösungsmittels, die massenspektrometrische Untersuchungen unmöglich macht. Die Probe muss immer mit anderen Lösungsmitteln wie Acetonitril oder Aceton verdünnt werden, um Ergebnisse zu erhalten. Da für gewöhnlich eine NMR-Lösung für ESI-MS Untersuchungen mindestens 10-fach verdünnt werden muss, ist die Frage nach dem Einfluss des Lösungsmittels auf die gebildete Spezies schwer zu beantworten. Ebenfalls ist es problematisch aus DMSO-Lösungen Kristalle zu züchten, da es erstens nur sehr langsam

6. Metallo-supramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

verdampft und so die Kristallisation durch Verdampfen des Lösungsmittels unmöglich macht. Zweitens ist DMSO ein sehr gutes Lösungsmittel, was die Kristallisation durch Diffusion deutlich erschwert. Daher wurde im Folgenden immer auf Acetonitril als Lösungsmittel zurückgegriffen.

Als letzten Beweis dass es zur Bildung des erwünschten *trans*-Komplexes kommt, konnten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse aus der Komplexlösung gewonnen werden. Dazu wurde die NMR-Lösung mit Chloroform ungefähr 1:1 verdünnt und in diese Lösung wurde langsam Ethylacetat als Antisolvens eindiffundiert. Die erhaltenen Kristalle konnten mittels Röntgenstrukturanalyse vermessen werden und lieferten den erhofften Beweis für die Bildung des *trans*-Komplexes. Gut zu erkennen ist, dass sich die Stickstoffatome der Pyridinsubstituenten durch die Komplexbildung an das Metallzentrum nun nicht mehr voneinander weggedreht sind, wie es im freien Liganden der Fall ist (Abbildung 6.4).

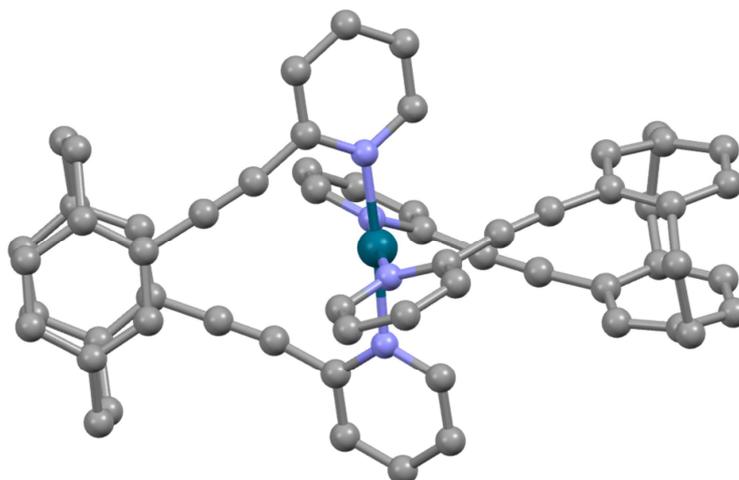


Abbildung 6.9 Kristallstruktur des *trans* Komplexes $[\text{Pd}(\text{R}_p\text{-60})_2](\text{BF}_4)_2$; Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau), Palladium (grün).

Der Komplex kristallisiert im trigonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $P3_121$ und zeigt eindeutig den *trans* Komplex von $[\text{Pd}(\text{R}_p\text{-60})_2][(\text{BF}_4)_2]$. Neben dem Komplex ist auch Chloroform in der Kristallstruktur enthalten. Dieses und die Anionen wurden zu besserer Übersichtlichkeit aus der oben gezeigten Abbildung entfernt, auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus dem gleichen Grund verzichtet.

Da nun klar war, dass der gewünscht *trans* Komplex gebildet wird, galt es im nächsten Schritt die chirale Selbstsortierung des Liganden zu überprüfen. Dazu wird die Komplexbildung wie oben beschrieben durchgeführt nur eben unter Verwendung des racemischen Liganden. Die chirale Selbstsortierung kann auf drei unterschiedlichen Wegen ablaufen. Es kann zu einer *narzisstischen Selbsterkennung* kommen und es bilden sich ausschließlich die homochiralen Komplexe.

6. Metallocsupramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

Alternativ kommt es zu einer *sozialen Selbstdiskriminierung* und es bilden sich ausschließlich die heterochiralen Komplexe. Die dritte Möglichkeit wäre eine völlig unselektive Selbstorganisation ohne jegliche Präferenz und es würde zu einer statistischen Mischung aus homo- und heterochiralen Komplexen kommen.

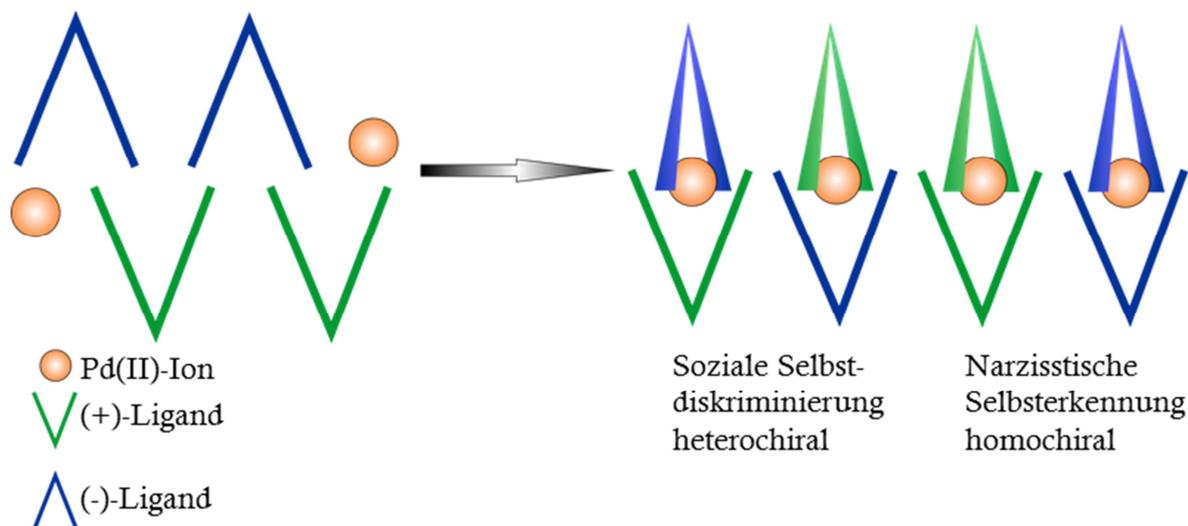


Abbildung 6.10 Graphische Darstellung der Ausbildung des Pd(60)₂-Komplexes unter Verwendung des racemischen Liganden.

Eine Unterscheidung der gebildeten Spezies ist per NMR-Spektroskopie prinzipiell möglich. Durch eine leicht veränderte chemische Umgebung im heterochiralen Komplex im Vergleich zum homochiralen sollte ein unterschiedlicher Shift im NMR-Spektrum zu erkennen sein. Durch den Einsatz des enantiomerenreinen Liganden ist das NMR-Spektrum des homochiralen Komplexes bekannt. Dieses Spektrum kann dann mit dem Spektrum des Komplexes unter Verwendung des racemischen Liganden verglichen werden.

Unter Verwendung des racemischen Liganden kann das gleiche Komplexbildungsverhalten wie beim enantiomerenreinen Komplex beobachtet werden. Es bilden sich zwei Spezies, wobei die Hauptspezies der gewünschte trans-Komplex ist. Durch Erwärmen auf 55 °C für 16 h verschwindet auch hier die Nebenspezies nahezu vollständig.

6. Metallosupramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

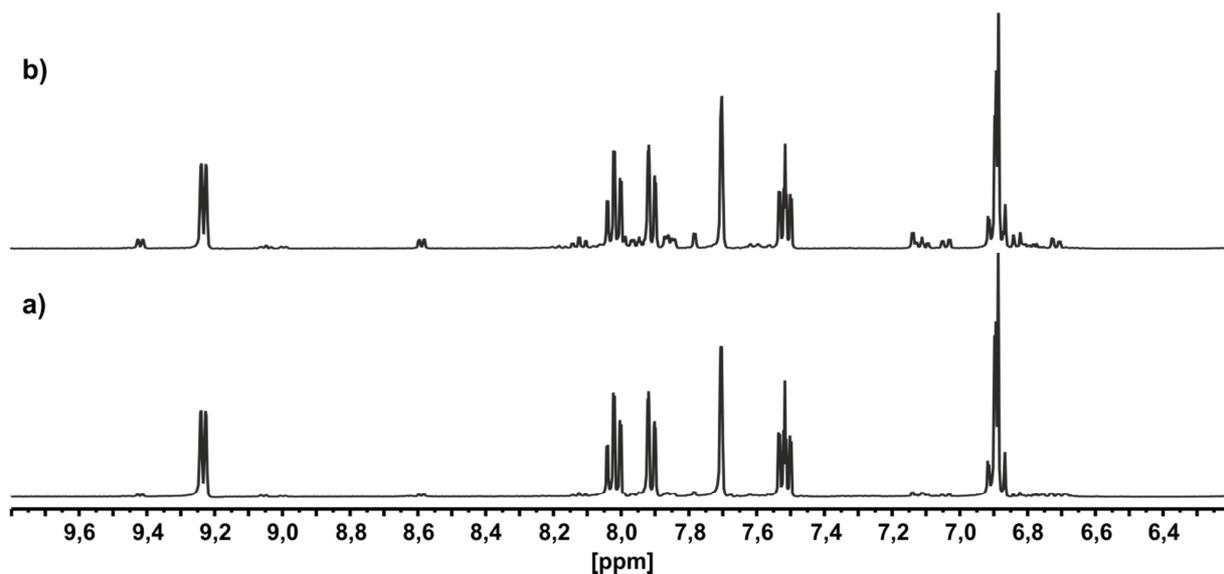


Abbildung 6.11 NMR-Spektren (400 MHz, 293 K) in CD_3CN von: a) 2:1 Mischung von $(S_p)\text{-60}$ + $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ 16 h @ 55 °C b) 2:1 Mischung von $(rac)\text{-60}$ + $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ 16 h @ 55 °C.

Im NMR-Spektrum ist kein Shift der Signale zu erkennen. Das ist ein sehr starker Hinweis darauf, dass es zur Ausbildung der homochiralen Komplexe unter dem Gesichtspunkt einer *narzisstischen Selbsterkennung* gekommen ist. Allerdings konnte in unserer Gruppe kürzlich gezeigt werden, dass diese allgemein akzeptierte Methode der Validierung ihre Grenzen hat und diastereomere Komplexe durchaus nahezu identische NMR-Spektren haben können.^[32] Das Problem liegt in der Abhängigkeit von der NMR-Spektroskopie, da die Massenspektrometrie, aufgrund der identischen Massen der Stereoisomere, als Untersuchungsmethode ausscheidet. Die Lösung des Problems ist ein synthetischer Trick. Da der Ligand enantiomerenrein vorhanden ist, wird ein *pseudo* Enantiomer synthetisiert, welches durch die Einführung einer Methylgruppe ein höheres Molekulargewicht aufweist. Somit kann dann die Probe des Komplexes unter Verwendung des pseudo racemischen Liganden nicht nur mittels NMR sondern auch massenspektrometrisch an verschiedenen m/z -Werten unterschieden werden. Da die Einführung einer weiteren Gruppe am [2.2]Paracyclophangrundgerüst selber sehr schwierig ist, wurde der Pyridinring durch eine Methylgruppe erweitert. Hier ist es extrem wichtig, dass diese Methylgruppe die Bildung des Komplexes nicht durch sterische Hinderung beeinflusst. Bei einer Methylgruppe, die *para* ständig zum Pyrdinstickstoff ist, sollte dies nicht der Fall sein. Die Synthese läuft wieder über enantiomerenreines **32**, welches in einer Sonogashira Kreuzkupplung mit 2-Iod-4-methylpyridin (**62**) in einer hervorragenden Ausbeute von 94 % zum gewünschten Liganden gekuppelt wird.

6. Metallosupramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

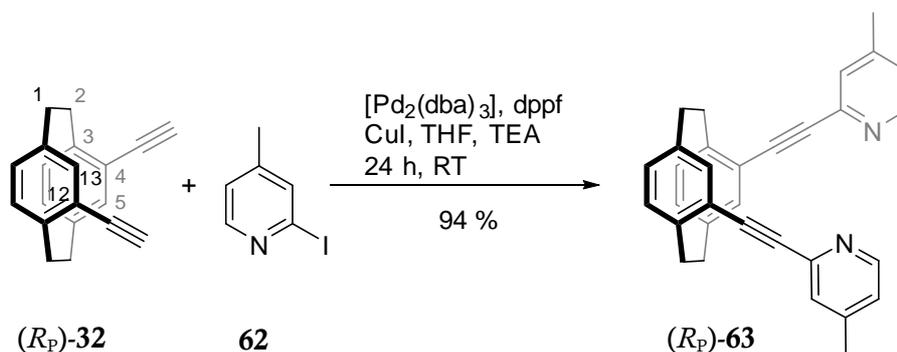


Abbildung 6.12 Synthese des pseudo-enantiomeren Liganden (S_p)-63 mittels Sonogashira-Reaktion.

Um sicherzustellen, dass die Methylgruppe die Komplexierung nicht zu stark beeinflusst oder die Bildung des gewünschten Komplexes unterdrückt, wurden mit diesem Liganden ebenfalls Komplexierungsexperimente mit $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][(\text{BF}_4)_2]$ durchgeführt. Wie bei den ersten Komplexierungen mit Ligand **60** kommt es auch hier zur Bildung einer Nebenspezies, welche nach Erwärmen auf 55 °C für 16 h nahezu vollständig verschwindet. Ebenfalls identisch ist der enorme Shift von 0,6 ppm sowohl vom Proton in *ortho* Position zum Pyridinstickstoff (Siehe Abbildung 6.13, roter Pfeil) wie auch der Protonen H-5 und H-13 (hellblauer Pfeil).

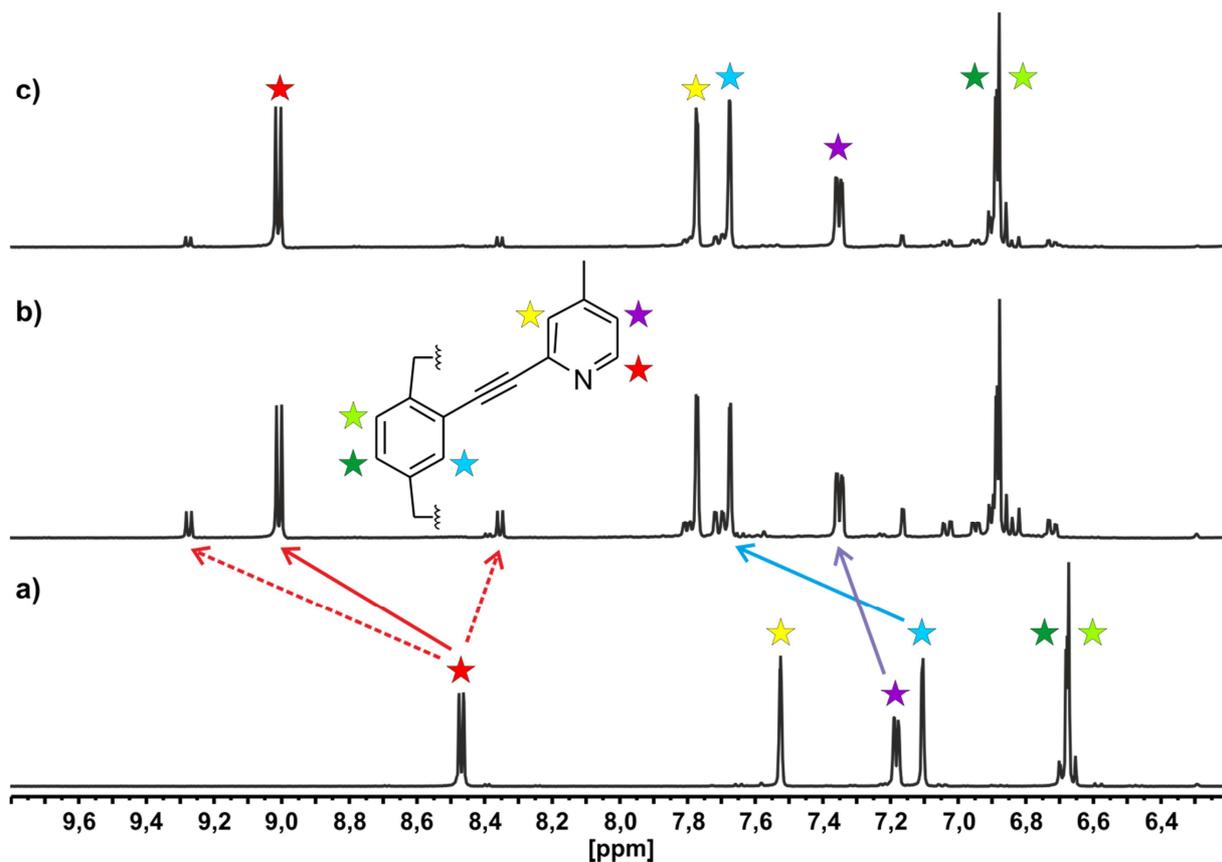


Abbildung 6.13 NMR-Spektren (400 MHz, 293 K) in CD_3CN von: a) (S_p)-63, b) 2:1 Mischung von (S_p)-63 + $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)$ 4 h @ 55 °C, c) 2:1 Mischung von (S_p)-63 + $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ 16 h @ 55 °C.

6. Metallosupramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

Auch die Untersuchung mittels ESI-MS zeigte, dass es zur Bildung des erwarteten $[\text{Pd}(\mathbf{63})_2][(\text{BF}_4)_2]$ Komplexes kam.

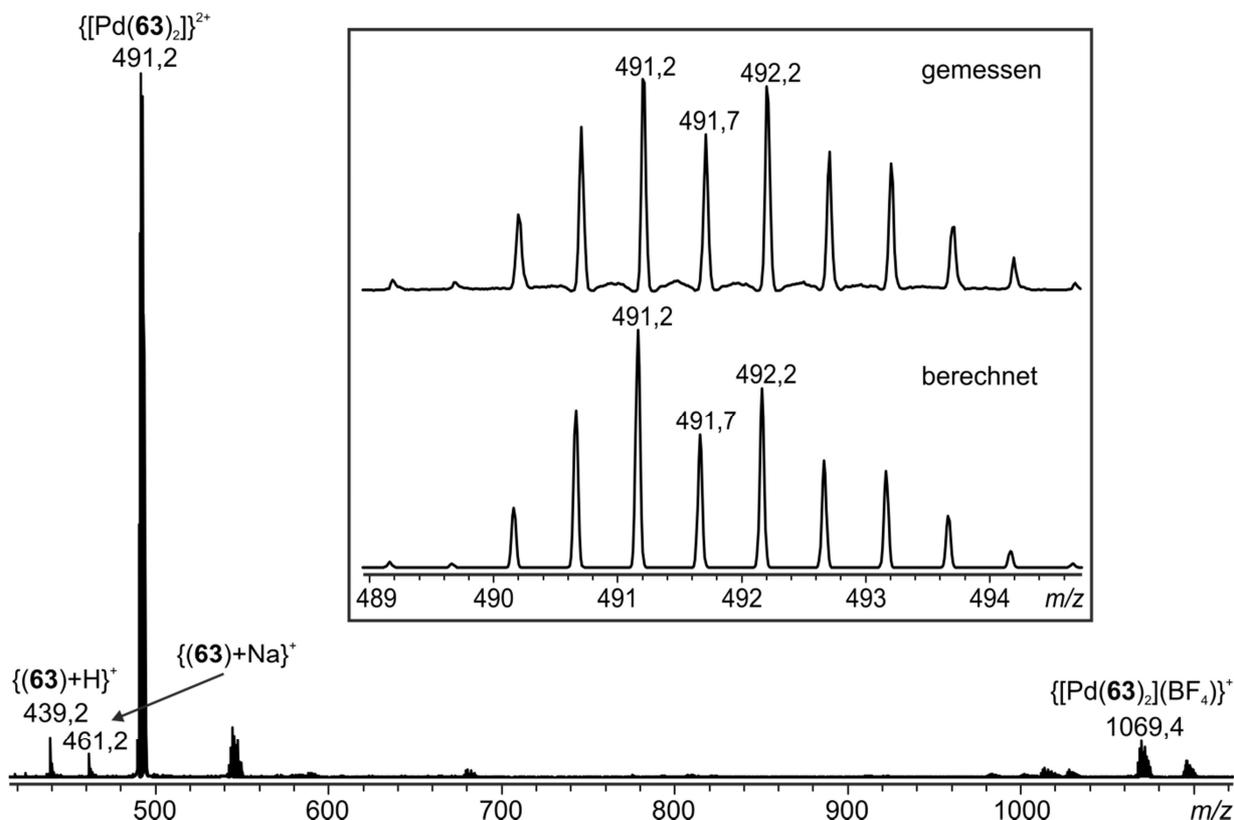


Abbildung 6.14 ESI-Massenspektrum (positiv) einer 2:1 Mischung aus $(R_P)\text{-63}$ und $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in CH_3CN .

Da nun gesichert war, dass auch der methylierte Ligand das gewünschte Komplexierungsverhalten zeigt, wurde nun eine äquimolare Mischung von **60** und **63** mit einem Äquivalent $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][(\text{BF}_4)_2]$ in Acetonitril gemischt. Um eventuelle Verfälschungen des Ergebnisses aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeiten der Liganden vorzubeugen wurden diese in Acetonitril so lange leicht erwärmt, bis sich aller Feststoff gelöst hat. Zu dieser klaren Lösung wurde dann eine Lösung des Palladiumsalzes zugegeben und die Lösung färbte sich blass gelb. Die erhaltene Lösung wurde für 16 h auf 55 °C erhitzt und im Anschluss ein NMR-Spektrum aufgenommen. Dieses wurde mit den Spektren der Komplexe $\text{Pd}(\mathbf{63})_2$ und $\text{Pd}(\mathbf{60})_2$ verglichen und es wird deutlich dass beide homochiralen Komplexe nebeneinander in Lösung vorliegen.

6. Metallosupramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

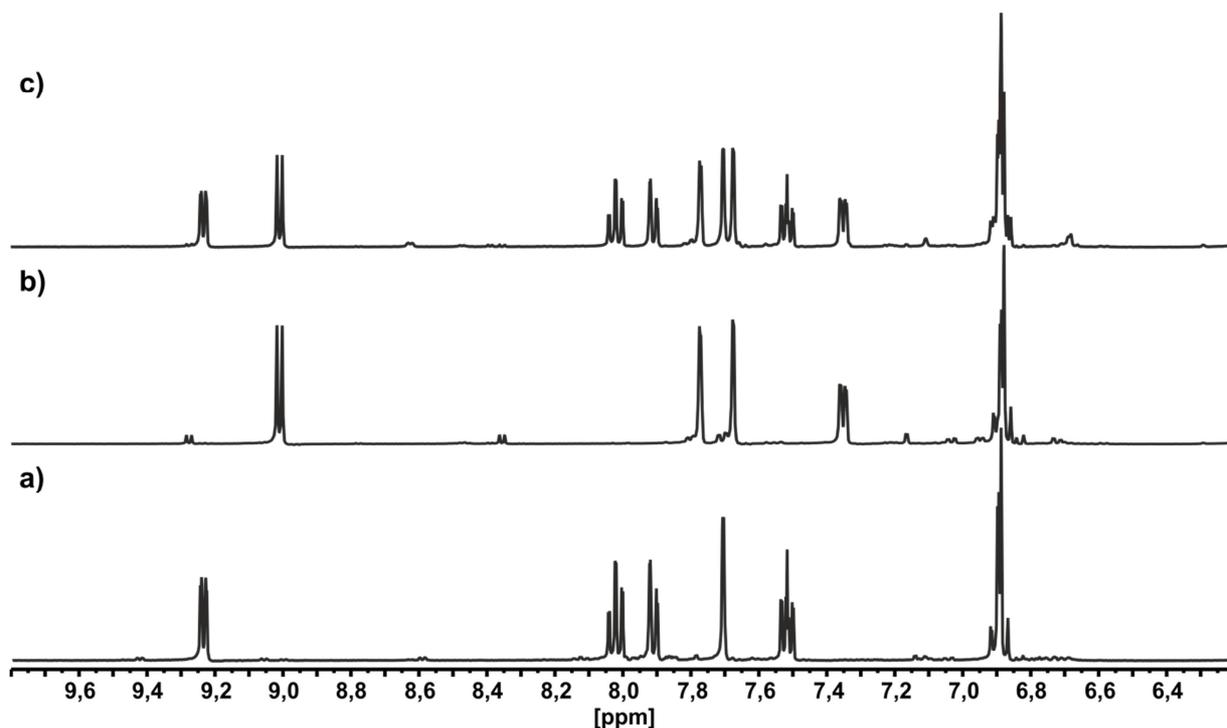


Abbildung 6.15 NMR-Spektren (400 MHz, 293 K) in CD_3CN von: a) 2:1 Mischung von (R_P) -**60** $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ 16 h @ 55 °C., b) 2:1 Mischung von (S_P) -**63** + $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ 16 h @ 55 °C, c) 1:1:1 Mischung von (R_P) -**60** + (S_P) -**63** + $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ 16 h @ 55 °C.

Dieses Ergebnis konnte auch mittels ESI-MS bestätigt werden. Im Spektrum sind nur Ionen zu erkennen, die ihren Ursprung in den homochiralen Komplexen $[\text{Pd}(R_P\text{-60})_2](\text{BF}_4)_2$ und $[\text{Pd}(S_P\text{-63})_2](\text{BF}_4)_2$ haben. Es ist also offensichtlich, dass es bei den verwendeten Liganden zu einer vollständigen Selbstorganisation im Sinne einer narzisstischen Selbsterkennung kommt. Wie schon beim in Abbildung 6.8 gezeigten Massespektrum ist auch hier gut zu sehen, wie stabil der Komplex an sich ist. Es werden nur geringe Mengen des freien Liganden gefunden und Fragmente des gebildeten Komplexes sind nicht zu sehen.

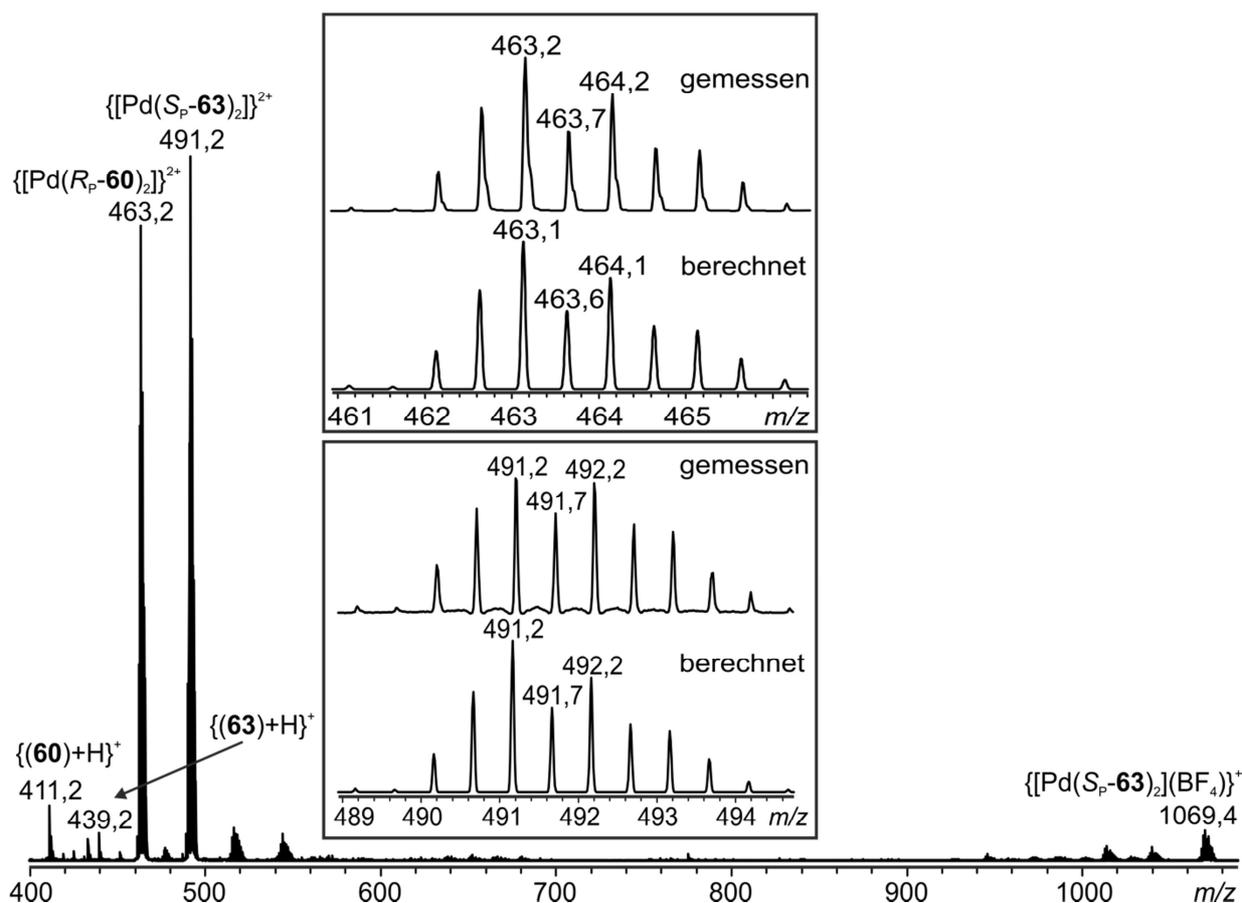


Abbildung 6.16 ESI-Massenspektrum (positiv) einer 1:1:1 Mischung aus (R_P) -**60** + (S_P) -**63** + $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in Acetonitril.

Einen weiteren Beweis für die Bildung der homochiralen Komplexe aus der racemischen beziehungsweise der pseudo-racemischen Mischung der Liganden mit Pd^{II} , liefern die mittels Einkristall-Röntgendiffraktometrie erhaltenen Kristallstrukturen.

Wird die NMR-Lösung des Komplexes $[\text{Pd}(\text{rac-60})][(\text{BF}_4)_2]$ mit Dichlormethan in einem Verhältnis von ungefähr 1:1 verdünnt und in diese Lösung langsam Ethylacetat eindiffundiert so bilden sich Kristalle, welche mittels Röntgenstrukturanalyse vermessen werden konnten. Die homochiralen Komplexe kristallisieren im orthorombischen Kristallsystem Pbcm . In der Kristallstruktur sind beide enantiomeren Komplexe enthalten, wobei zur besseren Übersicht nur eines der Enantiomere gezeigt wird. Ebenfalls weggelassen wurden die Protonen sowie cokrystallisiertes Dichlormethan und 2 BF_4^- -Anionen pro Komplex in der Elementarzelle.

6. Metallocupramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

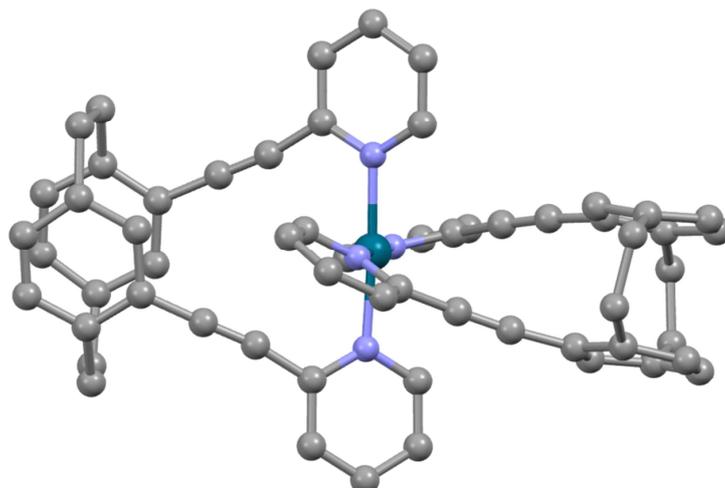


Abbildung 6.17 Kristallstruktur der gemeinsam kristallisierten *trans*-Komplexe $[\text{Pd}(\text{R}_P\text{-}\mathbf{60})_2](\text{BF}_4)_2$ und $[\text{Pd}(\text{S}_P\text{-}\mathbf{60})_2](\text{BF}_4)_2$ (gezeigt ist nur eines der beiden Enantiomere, das Andere ergibt sich durch Symmetrieoperationen im Kristall); Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau), Palladium (grün).

Wird die NMR-Lösung der pseudoracemischen Mischung ungefähr 1:1 mit Chloroform verdünnt und in diese Lösung langsam Ethylacetat eindiffundiert, so werden monokline Kristalle der Raumgruppe $P2_1$ erhalten, die beide homochiralen Komplexe in der Elementarzelle enthalten. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome weggelassen. Ebenfalls entfernt wurde kokristallisiertes Lösungsmittel und 2 BF_4^- -Anionen pro Komplex in der Elementarzelle.

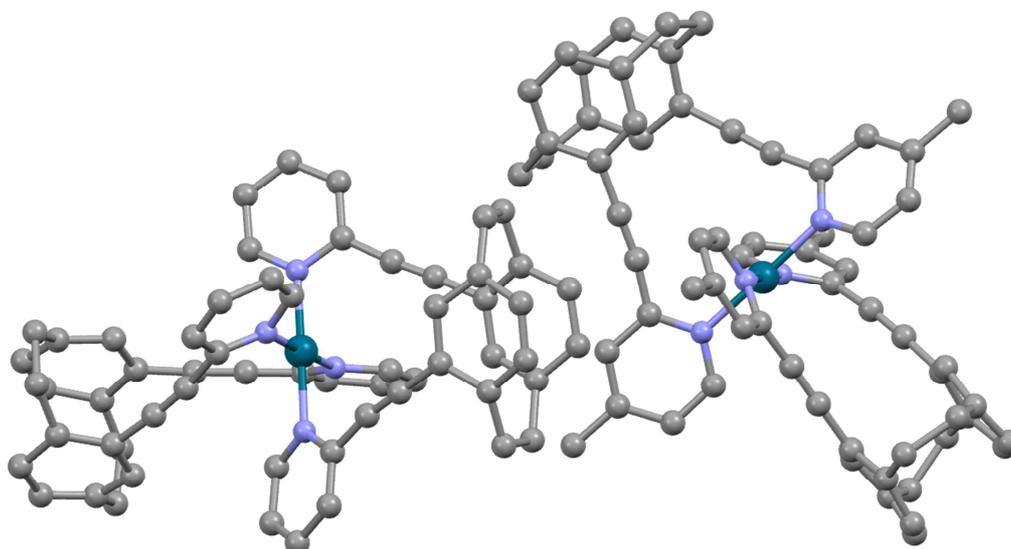


Abbildung 6.18 Kristallstruktur der gemeinsam kristallisierten pseudo-enantiomeren *trans*-Komplexe $[\text{Pd}(\text{R}_P\text{-}\mathbf{60})_2](\text{BF}_4)_2$ und $[\text{Pd}(\text{S}_P\text{-}\mathbf{60})_2](\text{BF}_4)_2$ erhalten aus der in Abbildung 6.15 c) gezeigten NMR-Lösung; Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau), Palladium (grün).

Somit konnte zweifelsfrei gezeigt werden, dass der Ligand diastereoselektiv den erhofften *trans*-Komplex unter chiraler Selbstsortierung im Sinne einer narzisstischen Selbsterkennung. Im

nächsten Schritt ging es nun darum, diesen Komplex als Baustein für größere supramolekulare Aggregate nutzbar zu machen. Durch die *trans*-Stellung des Liganden könnte dieser als ein lineares Analogon zu den oben vorgestellten Stang- beziehungsweise Fujita-Ecken fungieren. Darüber hinaus würde die induzierte Chiralität am Metallzentrum eine Erweiterung des generellen Konzepts darstellen.

6.2.1 Synthese eines *trans*-chelatisierten Pd(II)-Komplexes mit zwei freien Koordinationsstellen

Da das verwendete Palladiumsalz $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ nur sehr schwach koordinierende Liganden trägt und die *Maximum-Occupancy* Regel gilt, ist es aussichtslos durch eine 1:1 Stöchiometrie von Ligand und Metallsalz den $[\text{Pd}(\mathbf{60})(\text{CH}_3\text{CN})_2][(\text{BF}_4)_2]$ Komplex selektiv zu erhalten. Die Lösung des Problems liegt darin zur Komplexbildung $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ zu verwenden. Im Gegensatz zum schwach koordinierenden BF_4 -Anion ist Chlorid ein stark koordinierender Ligand, welcher sich auch nicht durch Chelatliganden vom Metallzentrum lösen lässt. Angenehmerweise ist dieses Metallsalz leicht durch Erhitzen in Acetonitril zugänglich.



Abbildung 6.19 Synthese des *trans*-koordinierten $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$.

Palladiumdichlorid wird unter Argonatmosphäre so lange in Acetonitril zum Sieden erhitzt, bis sich alles Metallsalz gelöst hat. Um unlösliche Verunreinigungen zu entfernen, wird die heiße Lösung filtriert. Das Filtrat wird aufgefangen und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Anhand von NMR-Spektren und einer Elementaranalyse konnte die Bildung nachgewiesen werden.

Im nächsten Schritt geht es um die Bildung des *trans* Komplexes mit (*R_p*)-**60**. Hierzu wird der Ligand in Dichlormethan gelöst und dazu eine Lösung des Palladiumsalzes in Acetonitril zugegeben. Die Lösung färbt sich gelblich, was ein Hinweis auf die Komplexbildung ist, und ein weißer Feststoff fällt aus. Das NMR-Spektrum zeigt jedoch starke Verunreinigungen. Ebenfalls ist es auch hier offensichtlich wieder zur Bildung einer nicht vollständig geschlossenen Spezies gekommen. Darüber hinaus sind nicht zu identifizierende Nebenprodukte in der Lösung enthalten. Wird die Komplexlösung inklusive des Niederschlags eingedampft und in

6. Metallo-supramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

Dichlormethan aufgenommen lässt sich das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel reinigen und der *trans* [Pd(*R_p*-**60**)]Cl₂ Komplex wird in hoher Reinheit erhalten.

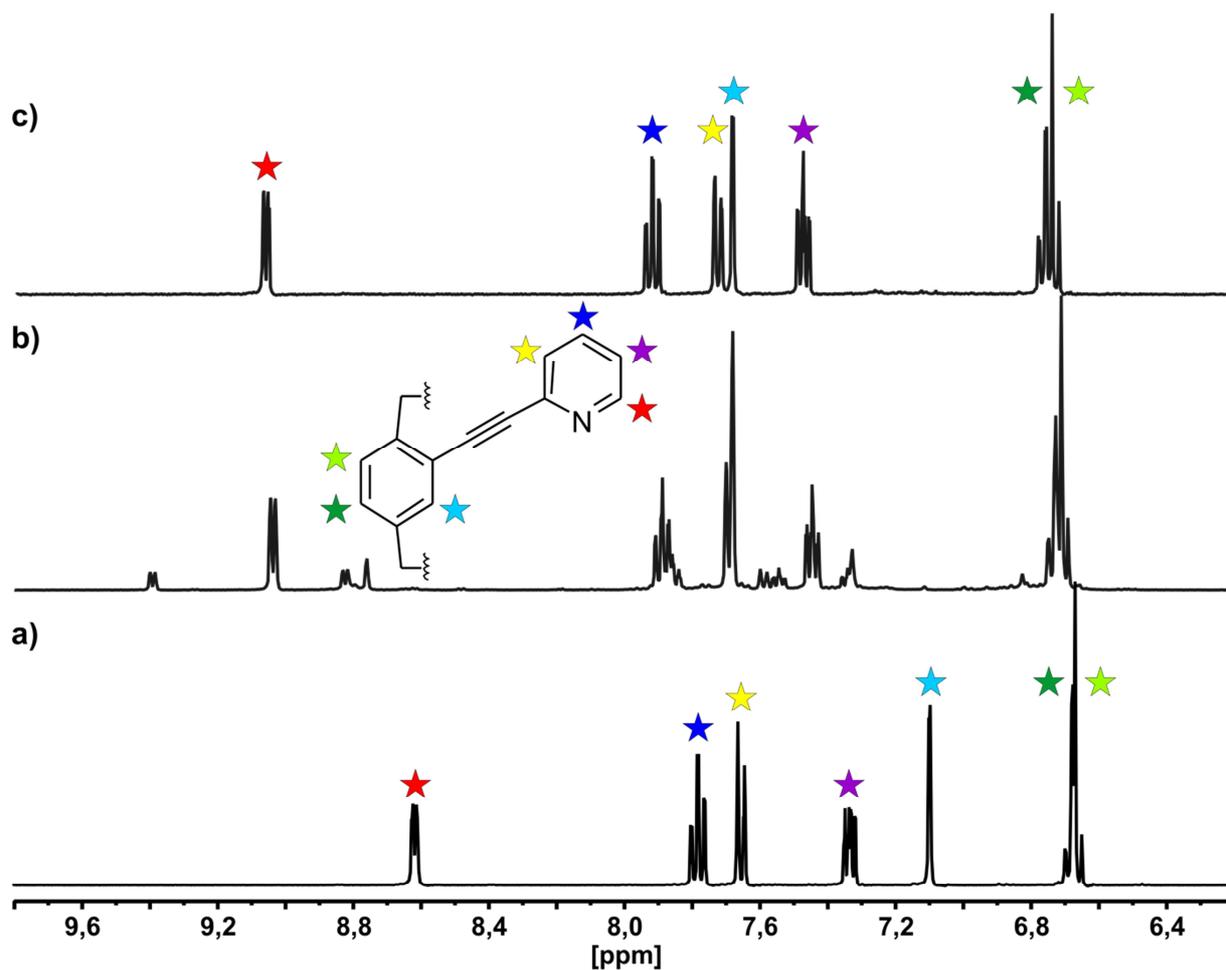


Abbildung 6.20 NMR-Spektren (400 MHz, 293 K) in CD₃CN von: a) (*R_p*)-**60**, b) 1:1 Mischung von (*R_p*)-**60** + [Pd(CH₃CN)₂Cl₂], c) 1:1 Mischung von (*R_p*)-**60** + [Pd(CH₃CN)₂Cl₂] nach säulenchromatographischer Aufreinigung an SiO₂.

Die Bildung des Komplexes konnte auch mittels ESI-MS nachgewiesen werden.

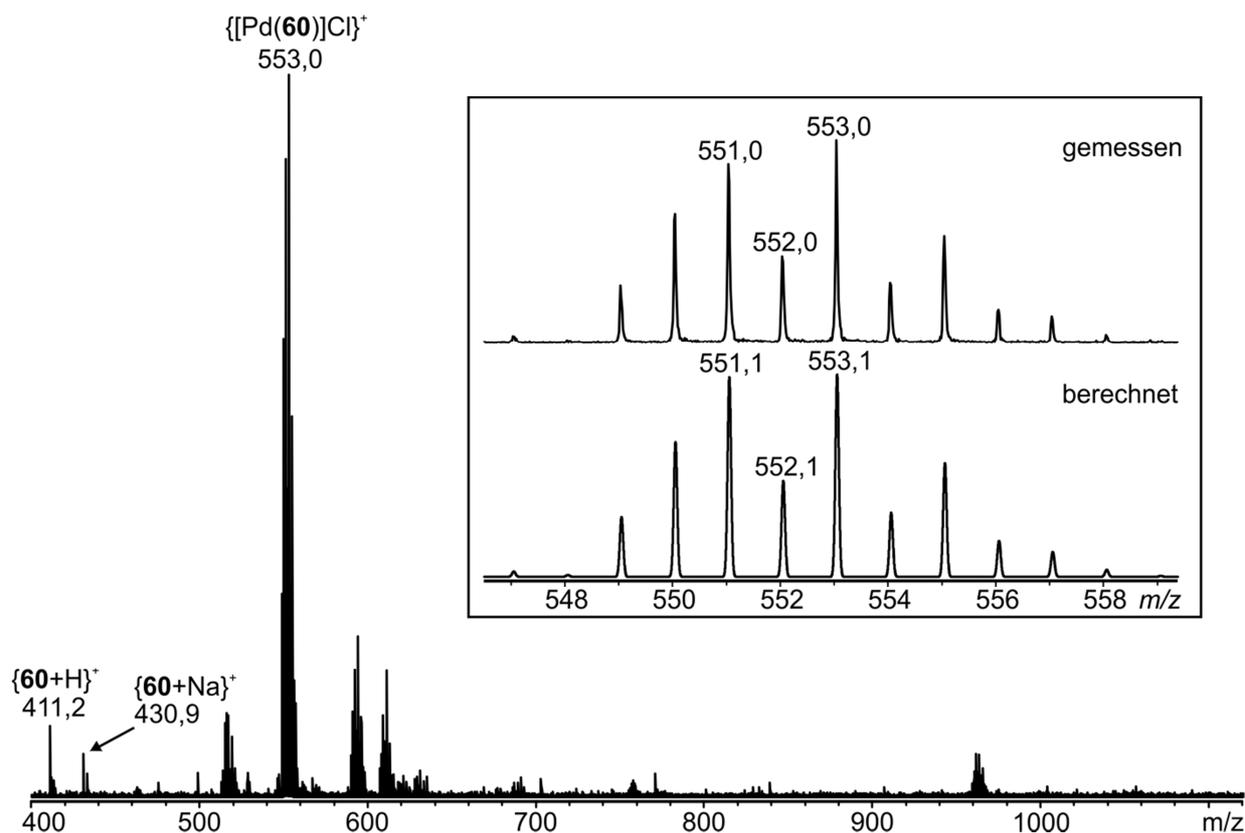


Abbildung 6.21 ESI-Massenspektrum (positiv) einer 1:1 Mischung aus (*R_p*)-**60** und [Pd(CH₃CN)₂Cl₂] in CH₃CN.

Ebenfalls konnten durch langsames Eindiffundieren von *n*-Hexan in die NMR-Lösung Kristalle erhalten werden, die mittels Röntgendiffraktometrie vermessen werden konnten. Die erhaltene Struktur bestätigt die Bildung des *trans*-Komplexes.

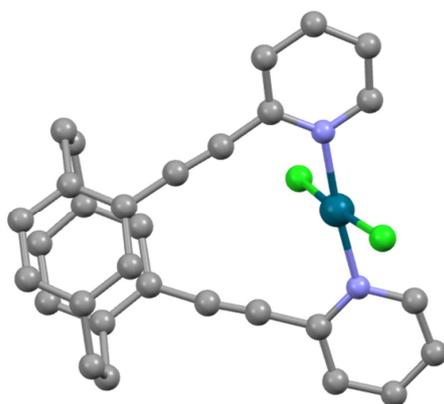


Abbildung 6.22 Kristallstruktur des *trans* Komplexes [Pd(*R_p*-**60**)Cl₂]; Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau), Palladium (grün) und Chlor (hell grün).

In der Kristallstruktur ist eindeutig zu sehen, wie sowohl **60** als auch beide Chlorid-Liganden *trans* ständig um das Pd(II) angeordnet sind. Um diesen Baustein für weitere Komplexierung

empfänglich zu machen, müssen die Chloridliganden durch schwach koordinierende Anionen ersetzt werden. Dies kann zum Beispiel durch die Zugaben von Silbertriflat zu einer Lösung des Komplexes geschehen. Durch die hohe Affinität des Silbers zu Chlorid würde Silberchlorid gebildet, welches im weiteren Verlauf der Reaktion ausfallen sollte.

So wäre ein weiterer Baustein für die *molecular library* zugänglich, welcher aber im Gegensatz zu den *Stang*- und *Fujita*-Ecken eine lineare Struktur aufweist. Darüber hinaus ist dieser Baustein chiral und ist durch die Verwendung des enantiomerenreinen Liganden auch enantiomerenrein zugänglich.

Zusammenfassend konnte in diesem Kapitel die Synthese zweier *trans*-chelatisierender Liganden, auf Basis des 4,12-disubstituierten [2.2]Paracyclophans, vorgestellt werden. Bei diesen handelt es sich um das erste Beispiel chiraler Bis(pyridin)liganden, welche quadratisch planar koordinierende Metallionen *trans*-ständig komplexieren. Zunächst wurde die Selbstorganisation dieser Liganden untersucht um dann in einem weiteren Schritt ihre chirale Selbstsortierung zu untersuchen. Hierbei zeigten diese Liganden eine stark ausgeprägte, narzisstische Selbsterkennung. Dies konnte besonders durch die massenspektrometrischen Untersuchungen der *pseudo*-enantiomeren Komplexlösungen, bei denen einer der enantiomerenreinen Liganden ein Masselabel trägt, gezeigt werden. Das so erhaltene Ergebnis konnte zudem noch durch eine Kristallstruktur bestätigt werden, in der beide *pseudo*-enantiomeren homochiralen Komplexe in der Elementarzelle vorliegen. Durch die Koordination des enantiomerenreinen Liganden an $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$, in dem die Chloridliganden ebenfalls *trans*-ständig zueinander sind, konnte ein Vorläufer für ein chirales, lineares Analogon der viel genutzten, *cis*-geschützten *Stang*- und *Fujita*-Ecken generiert werden.

6.3 Synthese und Untersuchung supramolekularer Rauten

6.3.1 Grundlegende Aspekte

Im vorangegangenen Kapitel konnte das Konzept der chiralen Selbstsortierung an einem Pd(II)-Komplex mit *trans*-chelatisierenden Liganden getestet werden. Dieser bildet einen weiteren Zugang zu metallosupramolekularen Aggregaten. Im folgenden Kapitel soll nun die chirale Selbstsortierung in solchen Aggregaten anhand der bereits vorgestellten *Stang*-Ecken untersucht werden. Durch die Verwendung linearer Liganden mit zwei Koordinationsstellen werden quadratische metallosupramolekulare Aggregate mit der Zusammensetzung M_4L_4 erhalten, wobei M für [Pd(II)dppp] beziehungsweise [Pt(II)dppp] steht. Durch Variation der Ligandengeometrie und der Anzahl ihrer Koordinationsstellen können so verschiedenste Strukturen erhalten werden, darunter auch Käfigstrukturen, die andere Moleküle einschließen oder sogar als molekulare Reaktionskammern dienen können.^[162-163] Aber auch hier ist es natürlich interessant, den Einfluss einer chiralen Information auf die Bildung eines supramolekularen Komplexes zu untersuchen.

Dazu wurde die Komplexität des zu untersuchenden Systems auf ein Minimum heruntergebrochen, um den Einfluss der chiralen Information bestmöglich zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden in der Arbeitsgruppe *Lützen* schon einige Modellsysteme untersucht. Hierbei wurden immer konkave Liganden verwendet, die mit den Palladiumecken rautenförmige M_2L_2 Komplexe bilden. Die Palladiumecke selbst spannt einen Winkel von 90° auf. Besonders günstig sollte es also sein Liganden zu verwenden, die ebenfalls einen Winkel von ungefähr 90° aufweisen, um so der Selbstsortierung entgegenwirkende Kräfte wie geometrisch bedingte Spannungen im System zu minimieren. Tatsächlich konnte von *Hytteballe*, *Piehler* und *Hovorka* im Falle von 4-Pyridylliganden des 9,9'-Spirobifluorens, welches einen Winkel von circa 90° aufzieht, gezeigt werden, dass es zu einer narzisstischen Selbsterkennung kommt, welches den homochiralen Komplex bevorzugt.^[49] *Gütz* synthetisierte Liganden basierend auf BINOL als dissymmetrisches Molekül und konnte zeigen, dass sich dieser Winkel auch auf 95° vergrößern lässt um ein ähnliches Verhalten zu erhalten. *Kiehne*^[31] (2,8-difunktionalisierte Trögersche Basen) und *Gütz*^[32] konnten in ihren Arbeiten zeigen, dass sich der Winkel durchaus noch weiter vergrößern lässt. Dabei wurde immer noch eine chirale Selbstsortierung beobachtet, jedoch fällt auf, dass sich die Selektivität bei größer werdenden Winkeln umdreht. Bei Winkeln über 95° kommt es zu einer sozialen Selbstdiskriminierung und der Ausbildung heterochiraler Komplexe. Durch die verschiedenen Substitutionsmuster sowohl der Trögersche Base als auch des BINOLs konnte der aufgespannte Winkel noch weiter vergrößert werden und es zeigt sich, dass in einem

Bereich zwischen 110° und 120° die Diastereoselektivität der Komplexbildung schließlich vollständig verloren geht.

Auch das [2.2]Paracyclphangrundgerüst hat zwei unterschiedliche chirale Substitutionsmuster. 4,15-disubstituierte [2.2]Paracyclophane spannen einen Winkel von rund 120° auf. Es könnte so ein drittes System mit deutlich größerem Winkel als 90° untersucht werden, um die vorangegangenen Ergebnisse und Schlüsse weiter zu untermauern. 4,12-disubstituierte [2.2]Paracyclophane spannen einen Winkel von 60° auf. Das wäre somit das radikale Gegenteil in Sachen Winkelgröße, da hier der ideale Winkel von 90° um 30° unterschritten statt überschritten wird. Neben der chiralen Selbstsortierung ist hier natürlich auch spannend zu sehen, ob es überhaupt zu einer Komplexbildung kommt und ob diese Komplexe eine 2:2 Stöchiometrie aufweisen. Um diese Fragestellung anzugehen, wurde eine Reihe 4-Pyridin-substituierter Liganden synthetisiert.

6.3.2 Synthese der Liganden

Sowohl *Kiehne* als auch *Gütz* verwendeten in ihren Arbeiten Liganden mit unterschiedlichen Spacerlängen. Um die Ergebnisse kongruent zu halten, wurden auch hier Liganden sowohl mit als auch ohne Ethinylspacer synthetisiert. An dieser Stelle kommt die in Kapitel 6.2 beschriebene Bibliothek an unterschiedlichen disubstituierten [2.2]Paracyclophanen zum Tragen. Die durch chirale HPLC zugänglichen enantiomerenreinen Verbindungen **25**, **32**, **35**, **44**, **45** und **46** können als Ausgangssubstanzen für den Aufbau von Liganden für metallosupramolekulare Aggregate genutzt werden.

Zunächst wurden zwei Liganden auf Basis des 4,12-Disubstituierten [2.2]Paracyclophans synthetisiert. Die Reaktion zum 4-Pyridinanon des Liganden **60** lief unter identischen Bedingungen ab und lieferte den Liganden sowohl in racemischer als auch in enantiomerenreiner Form in sehr guten Ausbeuten von 88 %.

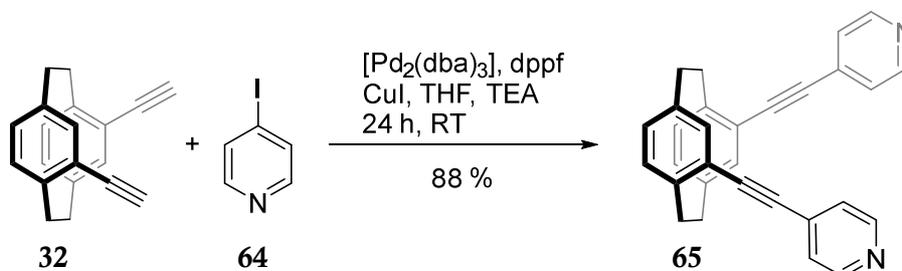


Abbildung 6.23 Synthese des Liganden **65**

6. Metallocsupramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

Von diesem Liganden konnten in seiner racemischen Form ebenfalls Kristalle gezüchtet werden, die mittels Röntgendiffraktometrie vermessen werden konnten.

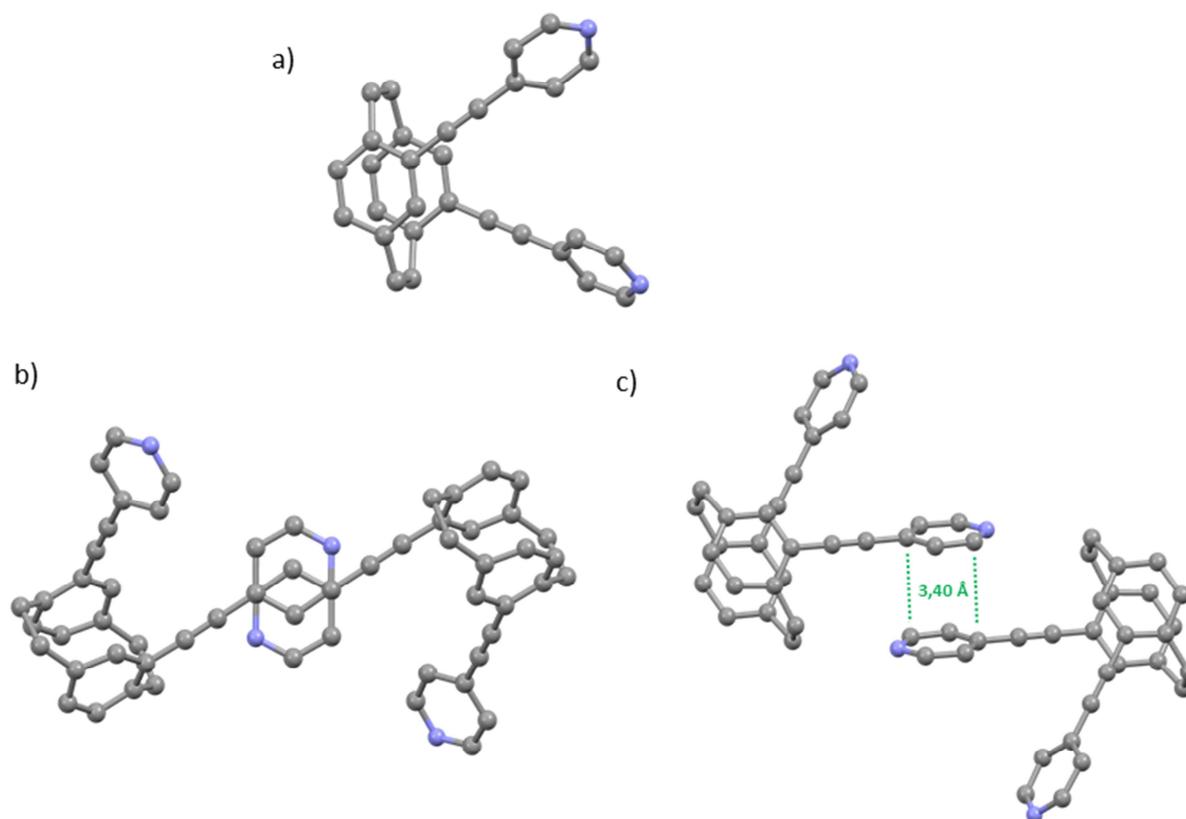


Abbildung 6.24 Kristallstruktur von a) Ligand **65** b) Draufsicht der Überlappung der Pyridinringe c) seitliche Ansicht und Veranschaulichung des VdW-Abstands der Pyridinringe; Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau).

In der Kristallstruktur sind beide Enantiomere vorhanden. Zudem fällt auf, dass die Pyridinringe im Vergleich zum [2.2]Paracyclophangrundgerüst leicht schaufelradförmig gekippt sind (Abbildung 6.24, a)). Erwartet würde eigentlich eine möglichst planare Anordnung im Vergleich zum Grundgerüst umso über den Ethinylspacer ein möglichst großes konjugiertes π -Elektronensystem zu erhalten. Offensichtlich sind hier jedoch sogenannte Packungseffekte günstiger. In der Tat liegen die Enantiomere der Liganden alternierend versetzt gegenüber vor und es kommt zu einer Wechselwirkung zwischen den Pyridinsubstituenten (Abbildung 6.24, b)). Der Abstand zwischen den aromatischen Systemen entspricht mit 3,4 Å der idealen Distanz für eine effektive π -Stapelung, wie sie auch in Graphit gefunden wird.

6. Metallocupramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

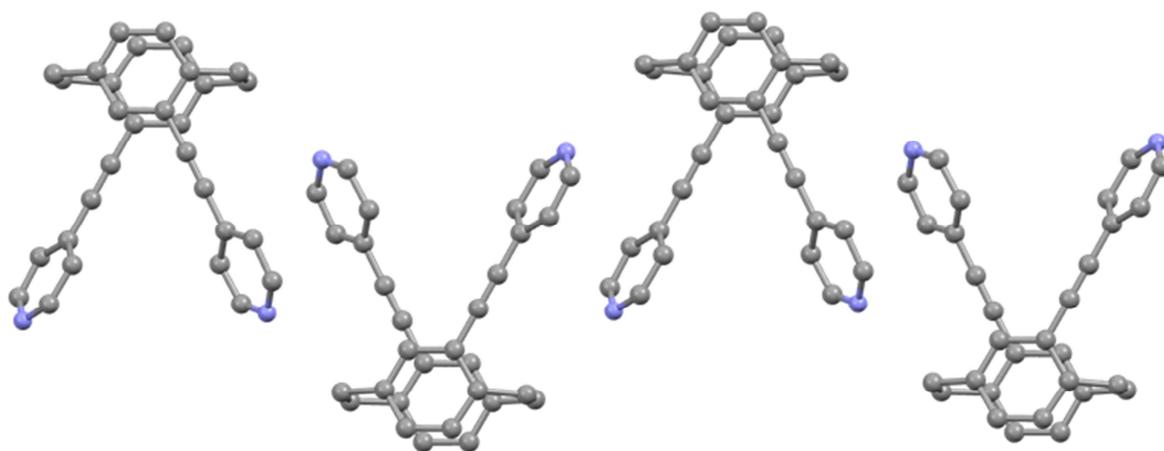


Abbildung 6.25 Kristallstruktur des Liganden **65**, Ansicht entlang Z; deutlich zu erkennen die alternierende Anordnung der zueinander enantiomeren Liganden; Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau).

Ein Blick in die Packung der Moleküle zeigt sehr schön die alternierende Anordnung der Enantiomere (Abbildung 6.25).

Der Ligand ohne Etinylspacer sollte mittels einer Suzuki-Reaktion synthetisiert werden. Als Ausgangsprodukt wurde kommerziell erhältliche 4-Pyridinboronsäure **66** und 4,12-Ditrifluormethansulfonsäure[2.2]paracyclophan **25** verwendet.

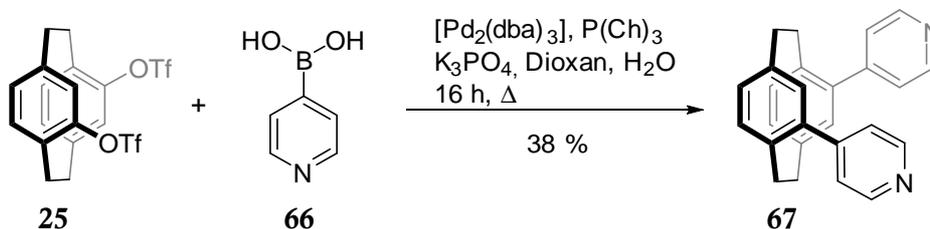


Abbildung 6.26 Synthese des Liganden **67** über eine Suzuki-Kreuzkupplung aus **25** und **66**.

Die Reaktion lief jedoch in deutlich schlechterer Ausbeute als erwartet ab. Nach einiger Optimierungsarbeit wurde das Produkt in einer Ausbeute von mäßigen 38 % erhalten. Neben dem Produkt wurde auch nur einfach umgesetztes sowie einfach umgesetztes und defunktionalisiertes Produkt erhalten. Ebenfalls erstaunlich ist die in großem Umfang verlaufende Nebenreaktion, die durch Homokupplung der Boronsäure zu 4,4'-Bipyridin führt. Die Nebenreaktion konnte auch durch das penible Achten auf Sauerstoffausschluss nicht verhindert werden. Zu den Optimierungsarbeiten gehörte daher auch, dass die Boronsäure in großem Überschuss eingesetzt werden musste.

Die alternative Route führte daher über das 4,12-Diod[2.2]paracyclophan, da die Hoffnung bestand, dass Iod im Katalysezyklus der bessere Reaktionspartner ist.

6. Metallocsupramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

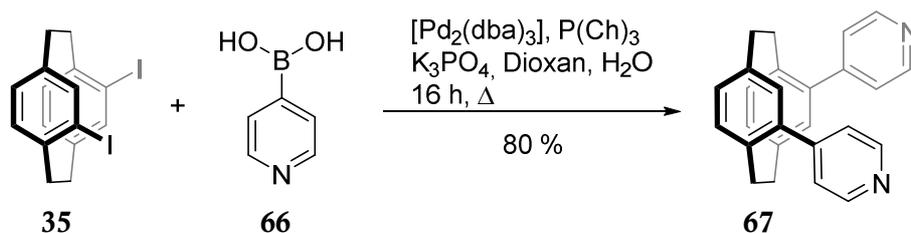


Abbildung 6.27 Alternative Synthese des Liganden **67** über eine Suzuki-Kreuzkupplung aus **35** und **66**.

Erfreulicherweise bestätigte sich die Hoffnung und der gewünschte Ligand wurde in einer sehr guten Ausbeute von 80 % erhalten. Allerdings war es auch hier nicht möglich, die Nebenreaktion zum 4,4'-Bipyridin vollständig zu verhindern. Die Bildung dieses Nebenprodukts ist an sich kein großes Problem, da die 4-Pyridinboronsäure einfach im Überschuss eingesetzt werden kann. Problematisch wird es in der Aufreinigung des Produkts, da sich das 4,4'-Bipyridin nicht säulenchromatographisch vom Liganden trennen lässt. Da Bipyridine allerdings ebenfalls sehr gute Liganden für supramolekulare Komplexe sind, ist ein Verbleib im Produkt indiskutabel und die Entfernung des Nebenprodukts elementar wichtig. Pyridine und Bipyridine haben die Eigenschaft unter vermindertem Druck zu sublimieren, was häufig als Aufreinigungsschritt der säulenchromatographischen Reinigung vorgezogen wird. 4,4'-Bipyridin jedoch sublimiert nicht. Dafür liegen sowohl Schmelzpunkt als auch Siedepunkt bei relativ geringen Temperaturen. Die Lösung für die Aufreinigung ist die mit 4,4'-Bipyridin verunreinigte Substanz in eine Sublimationsapparatur zu überführen und dann bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-1}$ bar auf $100^\circ\text{C} - 110^\circ\text{C}$ zu erhitzen. Diese Temperatur reicht nicht aus um das [2.2]Paracyclophangrundgerüst zum racemisieren zu bringen, das unerwünschte Nebenprodukt jedoch verdampft aus der Mischung heraus und wird als weißer Niederschlag am Kühlfinger der Sublimationsapparatur erhalten.

Auch von diesem Liganden konnten Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Auch hier liegen wieder beide Enantiomere nebeneinander in der Kristallstruktur vor. Erneut sind die Pyridinsubstituenten schaufelradförmig gegeneinander gekippt, wie es wegen der sterischen Wechselwirkung der Arylgruppen zu erwarten war (Abbildung 6.28 a)). Dabei kommt es ebenfalls zu einer Wechselwirkung mit den aromatischen Protonen des jeweils anderen *Decks*. Diese verhindert die eigentlich bevorzugte orthogonale Stellung der aromatischen Ringe zueinander, wie sie zum Beispiel in Biphenylen zu finden ist. Dem Fehlen der Ethinylspacer ist es vermutlich geschuldet, dass es zu keiner Ausbildung von so stark geordneten Ebenen, wie bei **65** kommt (Abbildung 6.28, b)).

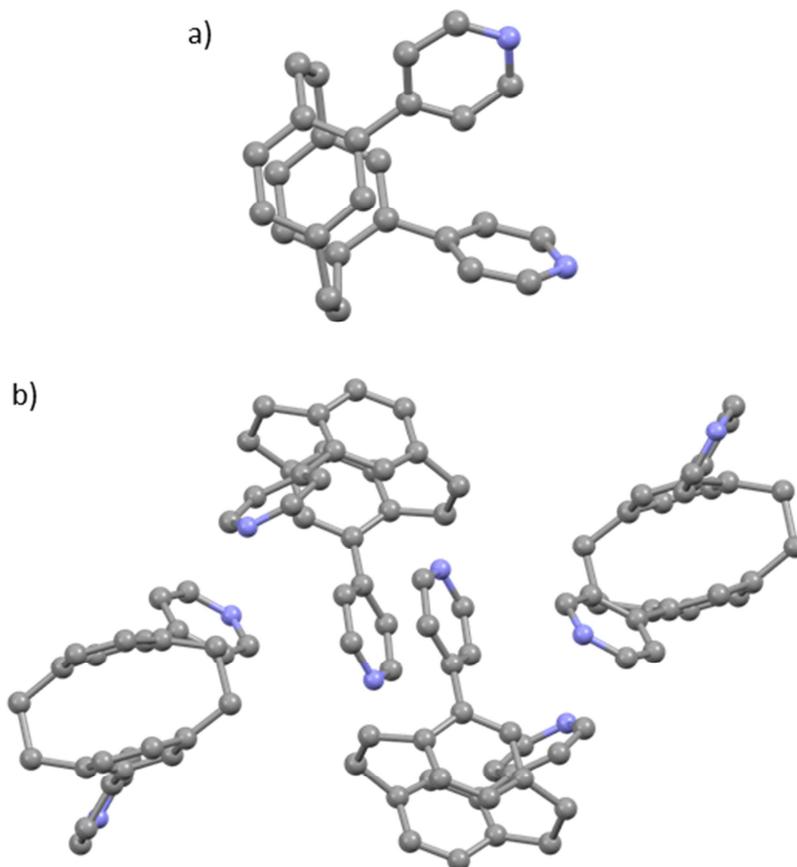


Abbildung 6.28 Kristallstruktur von Ligand **67** a) Verdrehung der Pyridinsubstituenten bezogen auf das [2.2]Paracyclophangrundgerüst b) beide Enantiomere von **67** sind in der Elementarzelle zu finden; Kohlenstoff(grau), Stickstoff (blau).

Im nächsten Schritt wurden dann die entsprechenden Liganden des 4,15-disubstituierten [2.2]Paracyclophans synthetisiert.

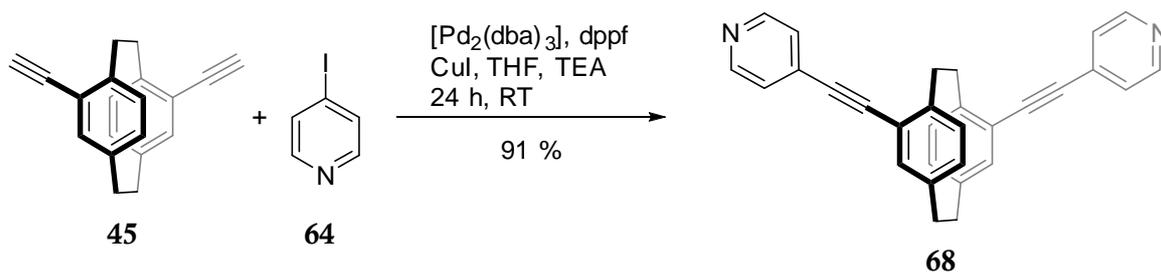


Abbildung 6.29 Synthese des Liganden mittels Sonogashira-Kreuzkupplung ausgehend von **45** und **64**.

Die Synthese zum Liganden **68** lief wie in den bereits vorgestellten Synthesen in sehr guter Ausbeute von 91 % ab. Der Ligand wurde sowohl enantiomerenrein als auch racemisch synthetisiert.

Der Liganden **69** schließlich wieder über das einfach zugängliche **45** in einer Suzuki-Kupplung mit der kommerziell erhältlichen 4-Pyridinboronsäure **66** synthetisiert.

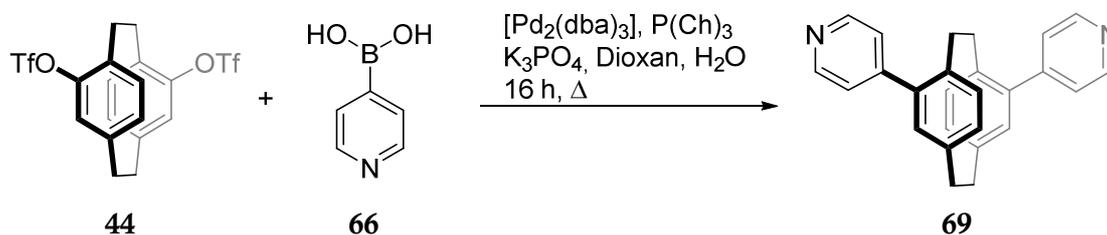


Abbildung 6.30 Synthesen des Liganden **69** mittels Suzuki Kreuzkupplung aus **44** und **66**.

Die Reaktion verläuft in diesem Fall erfreulicherweise ohne die Bildung des Homokupplungsproduktes ab. Jedoch zeigt sich im Produkt eine andere Verunreinigung, die nicht säulenchromatographisch abgetrennt werden konnte. Dieses Nebenprodukt wurde auch bei der Synthese unter Verwendung des Diiodids **46** statt **44** erhalten. Da diese Verunreinigung weder entfernt noch charakterisiert werden konnte, es jedoch klar ist, dass sie auch pyridinsubstituiert ist, konnte dieser Ligand im weiteren Verlauf der Untersuchungen nicht verwendet werden.

6.3.3 Komplexierungsexperimente mit Pd(II)- und Pt(II)-Ecken und Charakterisierung der erhaltenen Aggregate

Nach der Synthese der Liganden **65** war der nächste Schritt die Umsetzung mit Palladium- $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ beziehungsweise Platin-Ecken $[\text{Pt}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$. Unter der Annahme, dass auch in diesem Fall die *Maximum-Occupancy* Regel erfüllt wird, sollten sich durch die Verwendung gewinkelter Liganden cyclische Aggregate mit einem Verhältnis von Ligand zu Ecke von n:n ausbilden. Auch hier sollten sich aus Gründen des maximalen Entropiegewinns die kleinsten Aggregate ausbilden, wenn es nicht durch den Winkel des Liganden zu sterischen Spannungen kommt. Da die Winkel der verwendeten Liganden allerdings mit 60° beziehungsweise 120° sehr stark von den optimalen 90° abweichen, war es durchaus fraglich, ob sich tatsächlich Komplexe mit einem Verhältnis von *Ecke* zu Ligand von 2:2 bilden. Der Winkel von 120° der Liganden **68** und **69** könnte eventuell die Bildung von metallosupramolekularen Aggregaten der Zusammensetzung 3:3 favorisieren. Im Gegensatz dazu war es bei den Liganden **65** und **67** mit einem Winkel von 60° fraglich, ob sich überhaupt ein definiertes Aggregat bildet, da durch den kleinen Winkel ein größeres Aggregat nicht möglich erscheint.

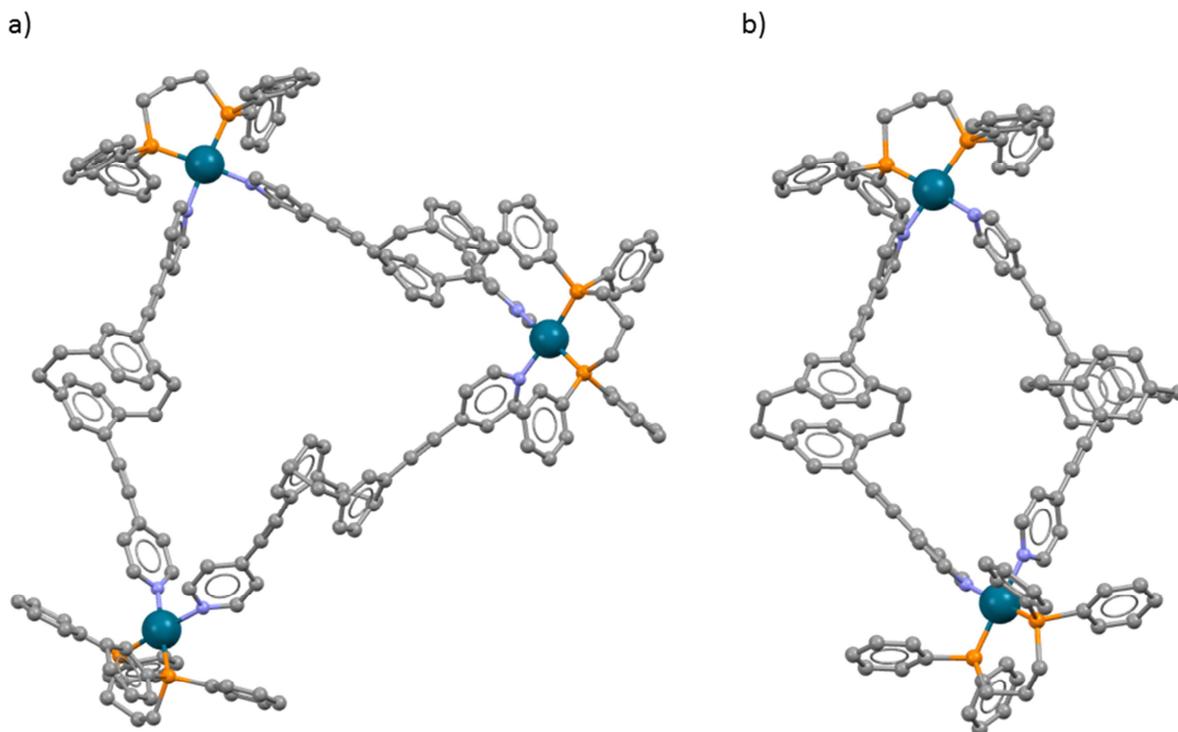


Abbildung 6.31 PM3 minimierte Struktur der möglichen Komplexe des Liganden **68**: a) dreikerniger Komplex $[\text{Pd}_3(\text{dppp})_3(\text{S}_p\text{-68})_3]$ b) zweikernige Raute $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2(\text{S}_p\text{-68})_2]$ Wasserstoffatome und Anionen wurden zur besseren Übersicht entfernt; Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau), Palladium (grün), Phosphor (orange).

An dieser Stelle soll auch darauf aufmerksam gemacht werden, dass neben der korrekten Stöchiometrie auch die Konzentration der verwendeten Bestandteile entscheidend sein kann. Im Folgenden wurden Konzentrationen von ungefähr 10 $\mu\text{mol/mL}$ gewählt. Da in diesem Konzentrationsbereich, nach den bisherigen Ergebnissen der Arbeitsgruppe *Lützen*, keine Probleme mit der Generierung metallosupramolekularer Rauten aufgetreten sind, soll für die weitere Erörterung dieses Problems auf die Literatur verwiesen werden.^[164]

6.3.3.1 Rauten des Liganden **65**

Im ersten Versuch wurde die Bildung einer Raute unter Verwendung des Liganden **65** untersucht. Durch den verwendeten Ethinylspacer sind die metallkoordinierenden Pyridinsubstituenten so weit voneinander entfernt, dass sie sich gegeneinander frei drehen können und sich nicht gegenseitig beeinflussen können. Darüber hinaus sind sie so relativ weit vom [2.2]Paracyclophangrundgerüst entfernt, weshalb dieses ebenfalls die freie Drehbarkeit der Substituenten nicht beeinflussen kann. Um die Bildung des gewünschten Aggregats grundlegend zu untersuchen wurde zunächst der racemische Ligand eingesetzt. Dieser wurde dann in einem

6. Metallocupramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

1:1 Verhältnis mit der Palladium-Ecke [Pd(dppp)](OTf)₂ in einer Mischung aus Acetonitril-d₃ und Dichlormethan-d₂ (1:3, v/v) gelöst. Von der blass gelben Lösung wurde dann ein ¹H-NMR Spektrum aufgenommen. Im Gegensatz zum Komplex [Pd(**60**)₂](BF₄)₂ geht hier die Komplexbildung deutlich schneller und vollständig vonstatten, weshalb auf eine Erwärmung der NMR-Lösung verzichtet werden kann. Um die selektive Bildung des 2:2 Komplexes zu verifizieren wurden der NMR-Lösung 10 µL entnommen und im Verhältnis 10:1 mit einer Mischung aus Acetonitril/Dichlormethan (1:1, v/v) verdünnt und mittels ESI-MS untersucht. Das Massenspektrum zeigt deutlich Signale des gewünschten 2:2 Komplexes mit einer unterschiedlichen Anzahl an Anionen. Daneben sind auch Fragmente des gebildeten Komplexes zu sehen, die durch den Zerfall des Komplexes unter den verwendeten Bedingungen entstehen.

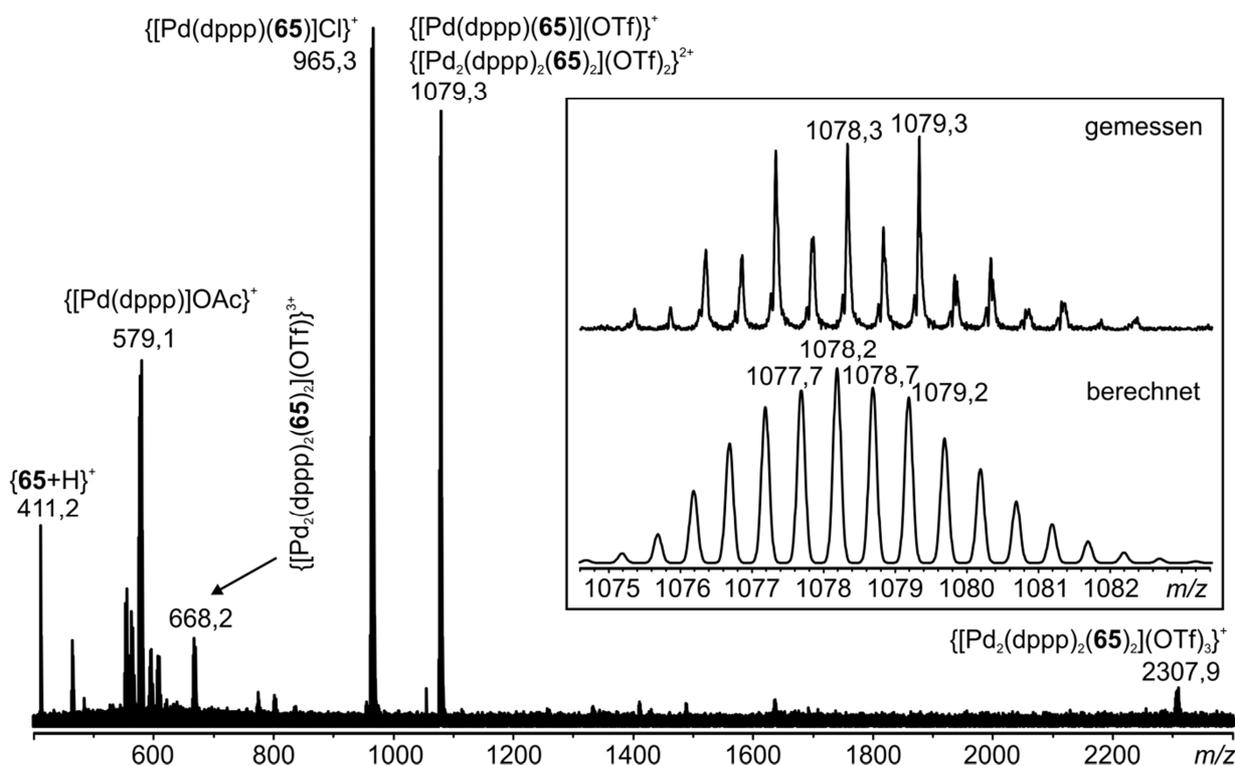


Abbildung 6.32 ESI-Massenspektrum (positiv) einer 1:1 Mischung aus (*rac*)-**65** und [Pd(dppp)₂](OTf)₂ in CH₃CN/CH₂Cl₂ (1:3, v/v), das Signal bei 1079,3 ist eine Überlagerung der Komplexe $\{[Pd_2(dppp)_2(\mathbf{65})_2](OTf)_2\}^{2+}$ und $\{[Pd(dppp)(\mathbf{65})](OTf)\}^+$.

Das Signal bei 1079,3 m/z zeigt eindeutig die Bildung des gewünschten 2:2 Komplexes mit zwei Triflatanionen. Allerdings liegt unter diesem Signal auch das (massenspektrometrische) Zerfallsprodukt. Dieser 1:1 Komplex mit einem Triflatanion weist zwar nur die Hälfte der Atome auf ist aber auch nur einfach positiv geladen, weshalb er dasselbe Masse-zu-Ladung Verhältnis hat. Beide Komplexe können jedoch an ihrem Isotopenmuster unterschieden werden, da das einfach geladene Zerfallsprodukt nur ganzzahlige m/z -Schritte aufweist. Der zweifach geladene Komplex jedoch halbzahlige m/z -Schritte. Da die Bildung eines 2:2 Aggregats mittels ESI-MS

nachgewiesen werden konnte, wurde daraufhin das ^1H -NMR-Spektrum der Komplexlösung mit dem Spektrum des freien Liganden verglichen. Wie schon im *trans*-Komplex ist auch hier wieder das Signal des Protons in *ortho*-Position zum Pyridinstickstoff eine gute Sonde für die Komplexierung. Durch Koordination an das Palladiumzentrum kommt es zu einer Verringerung der Elektronendichte im Pyridin und infolgedessen zu einem Tieffeld-Shift des Protonensignals. Dieser fällt mit 0,34 ppm zwar deutlich geringer aus, als im Falle des *trans*-chelatisierenden Liganden **60**, dies ist jedoch auf den dppp-Liganden zurückzuführen, der mit zwei Phosphoratomen bereits sehr starke σ -Donoren aufweist, die die Elektronendichte am Palladiumion deutlich erhöhen. Die Signale des zweiten Protonenpaars im Pyridinsubstituenten sowie H-5 beziehungsweise H-13 des [2.2]Paracyclophangrundgerüst weisen eine Verschiebung ins Hochfeld aufweisen. Das entspricht nicht den Erfahrungen, die beim Komplex $[\text{Pd}(\mathbf{60})_2](\text{BF}_4)_2$ gemacht wurden, wobei anzumerken ist, dass diese Verschiebung der besonderen Struktur des Komplexes geschuldet war. Die hier zu beobachtende Verschiebung der Signale ist kongruent mit den Beobachtungen in den Arbeiten von Gütz, Hovorka und Kiehne.

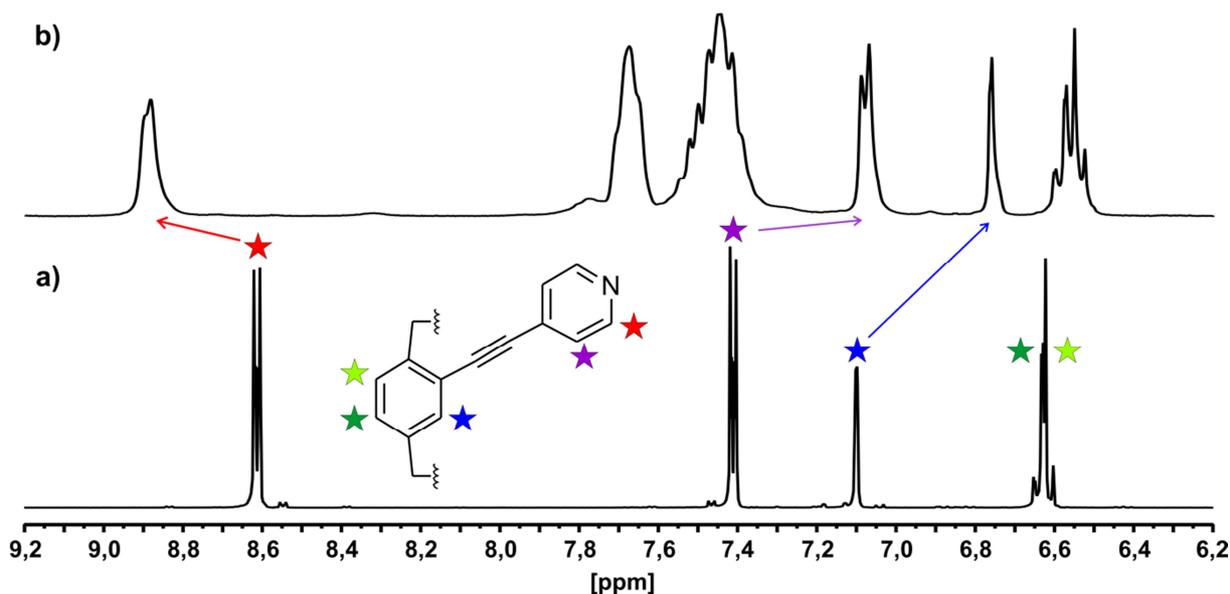


Abbildung 6.33 NMR-Spektren (400 MHz, 293 K) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:3 v/v) von: a) (*rac*)-**65**, b) 1:1 Mischung von (*rac*)-**65** + $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$.

Die beobachtete Verbreiterung der Signale ist bei dieser Art von metallocsupramolekularen Aggregaten ebenfalls üblich und ist darauf zurückzuführen, dass es sich bei den gebildeten Rauten um dynamische Systeme handelt. Trotz der verbreiterten Signale, kann hier eindeutig geschlossen werden, dass es zur Bildung eines definierten supramolekularen Aggregats kommt. Ob es sich hierbei um den homochiralen oder den heterochiralen Komplex handelt, kann jedoch nicht ohne weiteres geschlussfolgert werden. Neben dem ^1H -NMR konnten wegen der Verwendung einer phosphorhaltigen *Ecke* auch ^{31}P -NMR Spektren aufgenommen werden. Das

6. Metallosupramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

Phosphor-NMR eignet sich nicht nur dazu, Anhand der Verschiebung die Bildung des supramolekularen Aggregats zu untermauern, sondern auch um auf diese Weise zu untersuchen, ob es zu einer diastereoselektiven Selbstorganisation im Sinne einer Selbstsortierung kommt. Da das ^{31}P -NMR Spektrum nur genau ein scharfes Signal zeigt wird die Schlussfolgerung aus den ^1H -NMR Spektren untermauert, dass es in diesem Fall zu einer diastereoselektiven Selbstsortierung kommt. Jedoch ist noch unklar, ob dies im Sinne einer Selbsterkennung oder einer Selbstdiskriminierung erfolgt, da die Aggregate aufgrund ihrer Symmetrie nicht im NMR unterschieden werden können.

Um herauszufinden, um welche Sorte der chiralen Selbstsortierung es sich hier handelt, wurden noch ^1H - und ^{31}P -NMR Spektren der Raute des enantiomerenreinen (R_P)-**65** Liganden aufgenommen. Diese wurden dann mit den bereits gemessenen Spektren des racemischen Liganden verglichen.

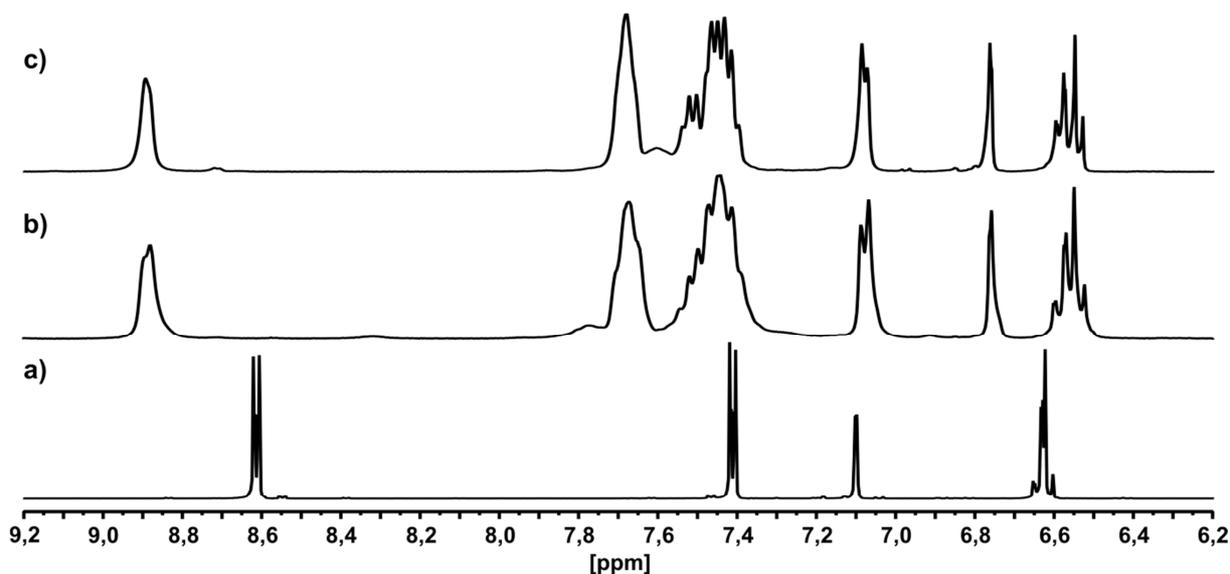


Abbildung 6.34 NMR-Spektren (400 MHz, 293 K) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:3 v/v) von: a) (*rac*)-**65** , b) 1:1 Mischung von (*rac*)-**65** + $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ c) 1:1 Mischung von (R_P)-**65** + $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$.

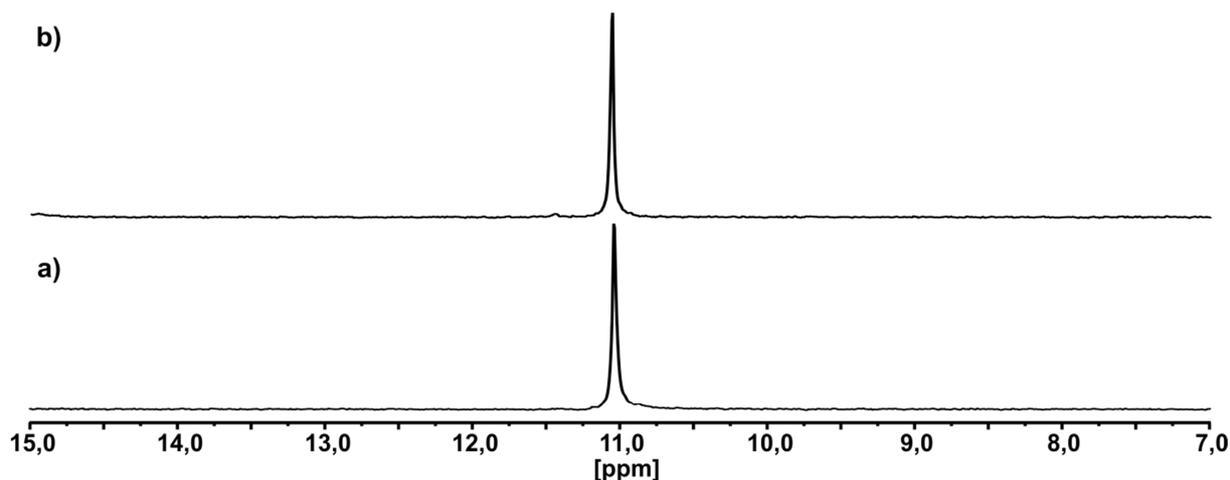


Abbildung 6.35 ³¹P-NMR-Spektren (161 MHz, 293 K) in CD₃CN/CD₂Cl₂ (1:3, v/v) a) 1:1 Mischung von (*rac*)-**65** + [Pd(dppp)](OTf)₂; b) 1:1 Mischung von (*R_P*)-**65** + [Pd(dppp)](OTf)₂

Durch die Verwendung des enantiomerenreinen Liganden kann sich nur der homochirale Komplex ausbilden. Sollte sich unter Verwendung des racemischen Liganden der heterochirale Komplex bevorzugt bilden, so sollte dieser eine unterschiedliche chemische Verschiebung in den gemessenen NMR Spektren aufweisen. Da sich die Spektren sowohl im ¹H-NMR wie auch im ³¹P-NMR praktisch nicht unterscheiden, kann mit großer Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass sich der homochirale Komplex bevorzugt bildet und somit eine narzisstische Selbsterkennung vorliegt. Da die Unterschiede zwischen homo- und heterochiralem Komplex allerdings extrem gering ausfallen können, kann an dieser Stelle nicht abschließend geklärt werden, ob es wirklich zu einer narzisstischen Selbsterkennung kommt. Da der dppp-Ligand der Palladiumecke einen sehr großen sterischen Anspruch hat, ist ein vergleichbares Experiment wie in Kapitel 6.2 mit einem Masseslabel am Pyridinring nicht möglich. Der unterschiedliche sterische Anspruch der Liganden hätte gravierende Auswirkungen auf die Komplexbildung. Daher wurde mit Nachdruck versucht Kristalle der racemischen Komplexlösung zu züchten, was schließlich auch durch langsames Eindiffundieren von THP in die NMR-Lösung gelang. Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse bestätigte die Annahme der narzisstischen Selbsterkennung. Allerdings überraschte die abgebildete Komplexstruktur, da sie nicht ganz der Erwartung entsprach.

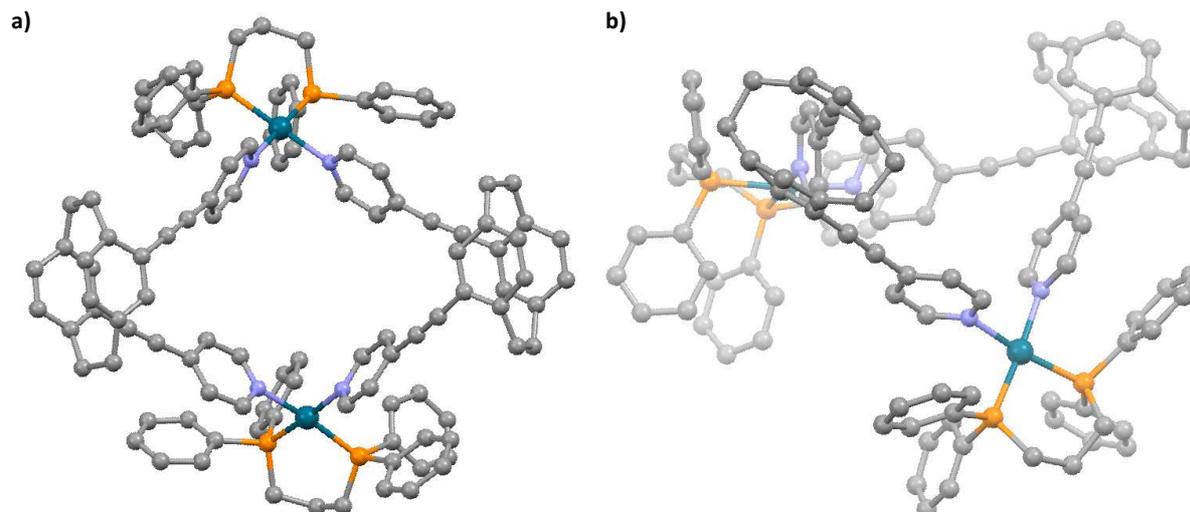


Abbildung 6.36 Kristallstruktur der metallosupramolekularen Rauten $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2(\text{R}_p\text{-65})_2](\text{OTf})_2$; Wasserstoffatome, Anionen sowie Lösungsmittelmoleküle wurden für die besser Übersichtlichkeit aus der Struktur entfernt; Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau), Palladium (grün) und Phosphor (orange).

Es ist deutlich zu erkennen, dass der Komplex neben den zwei Palladium-Ecken aus zwei Liganden mit jeweils demselben Drehsinn besteht (Abbildung 6.36 a)). Das ist insofern erstaunlich, als das bei Winkeln von deutlich über den optimalen 90° die chirale Selbstsortierung, nach den bisherigen Beobachtungen, verloren geht. Bei diesem deutlich spitzeren Winkeln als den optimalen 90° bleibt es jedoch erhalten (Abbildung 6.36 b)). Um geometrische Spannungen zu eliminieren, weicht das gebildete System von der quasi-planaren Struktur der supramolekularen Rauten ab. Die Liganden bewegen sich aus der Ebene hinaus aufeinander zu. Dadurch kann an den Palladiumzentren ein Winkel von ziemlich genau 90° erhalten werden. Das führt allerdings auch dazu, dass die Palladium-Ecken aus ihrer gedachten Ebene herauskippen. Die von den einzelnen Palladiumatomen aufgespannten, erdachten Ebenen treffen in einem Winkel von ungefähr 60° aufeinander. Dieser Winkel entspricht dem, der vom Liganden aufgespannt wird. Durch dieses Verkippen der einzelnen *Bauteile* zueinander entsteht ein spannungsfreies System, was offensichtlich wichtig für ein narzisstische Selbsterkennung ist. Ebenfalls interessant zu sehen ist, dass es auch durch diese Verdrehung der Struktur nicht zu einer optimalen Anordnung der Pyridinsubstituenten im Liganden kommen kann. Während einer der Substituenten nahezu perfekt in der Ebene mit dem [2.2]Paracyclophangrundgerüst ist, muss sich der andere um ungefähr 45° verdrehen. So wird jedoch gewährleistet, dass die Pyridinringe am Palladiumzentrum orthogonal zu einer gedachten PdN_4 -Ebene mit dem Palladiumion im Zentrum stehen. Dabei handelt es sich um die energetisch günstigste Anordnung, welche vom System immer angestrebt wird.

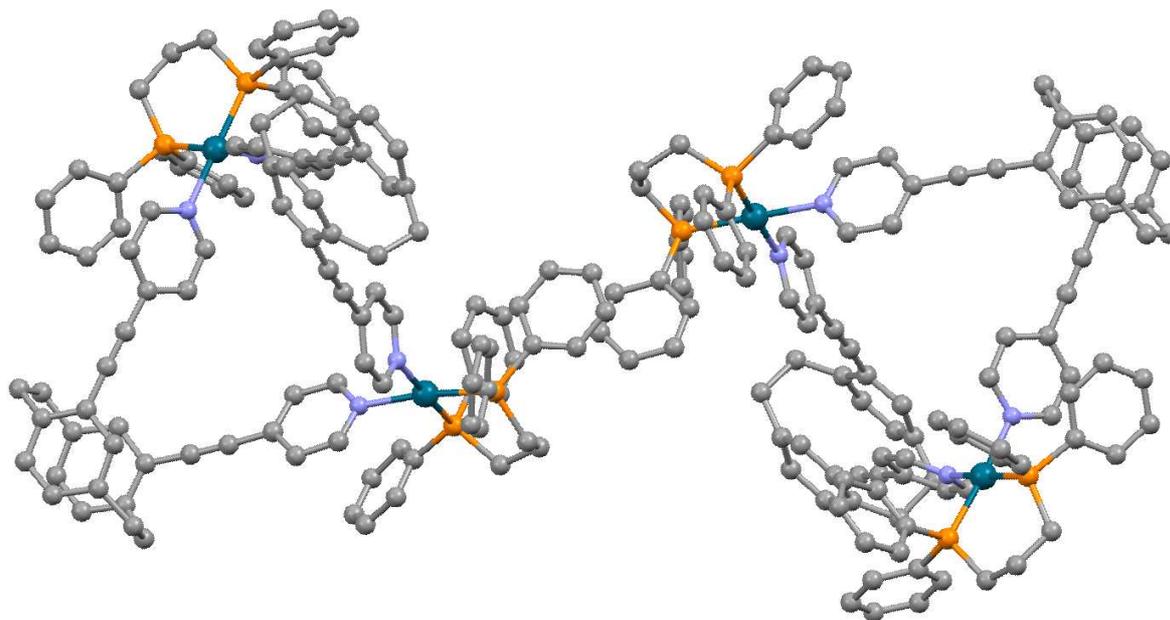


Abbildung 6.37 Kristallstruktur der racemischen Komplexmischung $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2(R_P\text{-65})_2](\text{OTf})_2$ (links) $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2(S_P\text{-65})_2](\text{OTf})_2$ (rechts); deutlich zu sehen sind die beiden enantiomeren Komplexe in der Kristallstruktur; Wasserstoffatome, Anionen sowie Lösungsmittelmoleküle wurden für die besser Übersichtlichkeit aus der Struktur entfernt; Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau), Palladium (grün) und Phosphor (orange).

In Abbildung 6.37 ist deutlich zu erkennen, dass in der Kristallstruktur die beiden, zueinander enantiomeren, homochiralen Komplexe nebeneinander vorliegen. Darüber hinaus ist auch hier ein Phänomen zu erkennen, das in vorangegangenen Versuchen mit (dppp) haltigen Fujita-beziehungsweise *Stang*-Ecken beobachtet wurde. Zwischen den Phenylringen der *Stang*-Ecken und den Pyridinsubstituenten, die an das Palladium binden, kommt es zu einem ausgeprägten π -Stacking. Ebenfalls kommt es auch zwischen den *Stang*-Ecken zweier Komplexe zu einem π -Stacking.

Als nächstes sollte untersucht werden, ob die Bildung des Komplexes vom Metall abhängig ist. Daher wurde in einem nächsten Schritt die Komplexbildung mit der entsprechenden Platin(II)-Ecke durchgeführt. Platin steht im Periodensystem in der gleichen Gruppe, wie Palladium, nur eine Periode weiter unten. Daher handelt es sich bei Pt(II) ebenfalls um ein d^8 konfiguriertes Ion, welches ebenfalls quadratisch planare Konfiguration bevorzugt. Neben der unterschiedlichen Größe der Metallionen ist ein weiterer Unterschied, dass die Platin-Stickstoff-Bindung thermodynamisch und kinetisch stabiler ist. Das führt auf der einen Seite zu stabileren Komplexen, auf der anderen Seite ist die Bildung der Aggregate verlangsamt.

Der Versuch wurde wieder unter Verwendung von enantiomerenreinem und racemischen Liganden durchgeführt um eine Aussage über das Ausmaß der chiralen Selbstsortierung treffen zu können. Zunächst wurde von den Komplexlösungen wieder jeweils ein $^1\text{H-NMR}$ Spektrum

6. Metallocsupramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

aufgenommen. Der Vergleich von freien Liganden und racemischer Komplexlösung zeigt wieder einen deutlichen Tieffeld-Shift des zum Pyridin-Stickstoffs *ortho*-ständigen Protons. Erstaunlicherweise ist dieses Signal im Komplexspektrum recht stark verbreitert. Die Verbreiterung des Signals wurde jedoch auch schon im Pd(II)-Komplex beobachtet. Dies könnte eventuelle ein Hinweis darauf sein, dass es zu einem Gemisch aus homochiralen und heterochiralen Komplex gekommen ist. Diese Vermutung kann allerdings durch den Vergleich mit dem Spektrum des Komplexes unter Verwendung des enantiomerenreinen Liganden verworfen werden. Auch in diesem Spektrum kommt es zu einer deutlichen Verbreiterung des Signals und durch die Verwendung des enantiomerenreinen Liganden ist nur die Ausbildung des homochiralen Komplexes möglich.

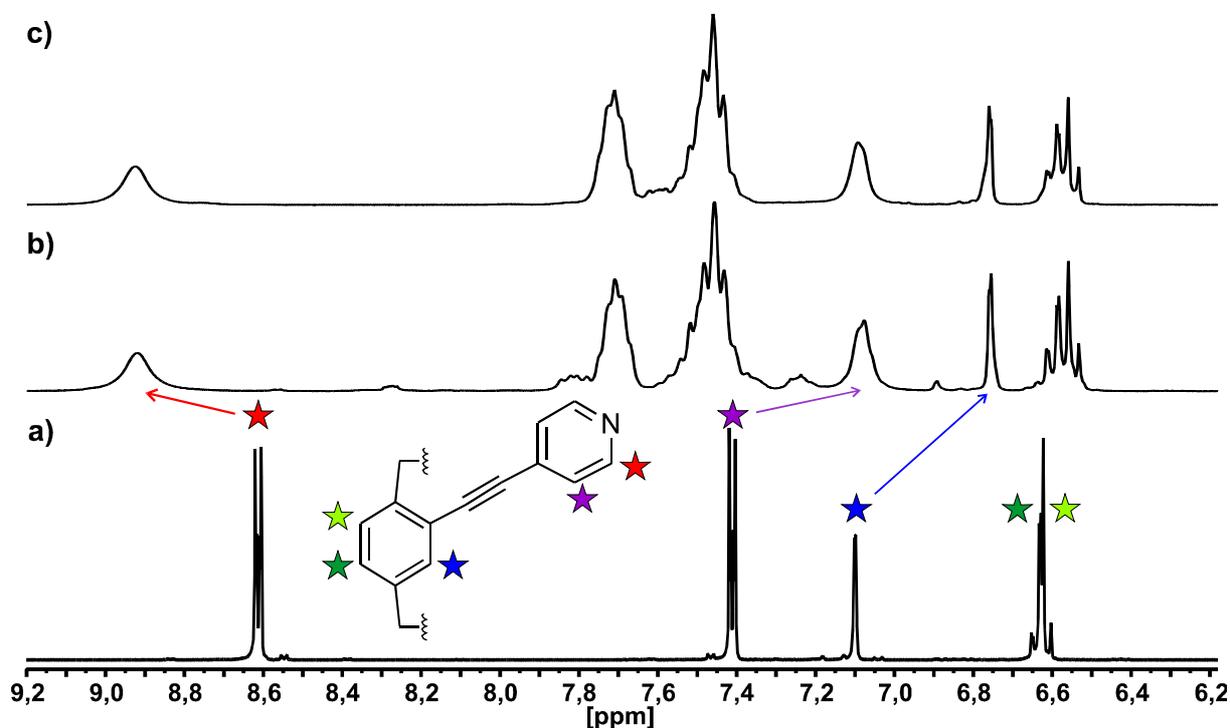


Abbildung 6.38 NMR-Spektren (400 MHz, 293 K) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:3 v/v) von: a) (*rac*)-**65**, b) 1:1 Mischung von (*rac*)-**65** + $[\text{Pt}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ c) 1:1 Mischung von (*R_p*)-**65** + $[\text{Pt}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$.

Auch der identische Shift der Signale im ^1H -NMR Spektrum lässt darauf schließen, dass es in der racemischen Komplexlösung erneut zu einer narzisstischen Selbsterkennung kommt und somit bevorzugt die homochiralen Komplexe gebildet werden. Ein Vergleich der ^{31}P -NMR Spektren untermauert diese Vermutung, da auch hier nur ein Signal zu sehen ist und dieses in beiden Komplexlösungen die gleiche Verschiebung aufweist.

6. Metallo-supramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

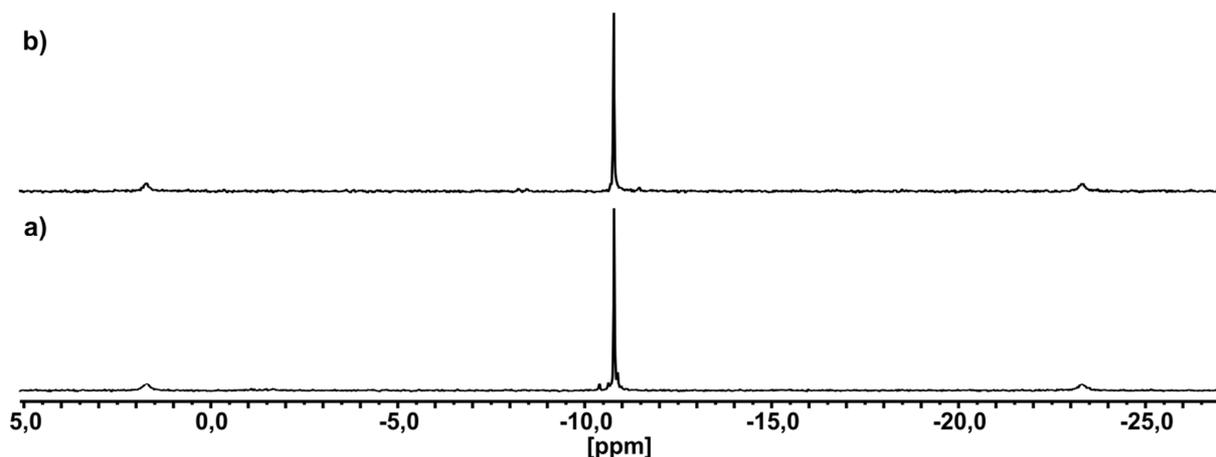


Abbildung 6.39 ^{31}P -NMR-Spektren (161 MHz, 293 K) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:3, v/v) a) 1:1 Mischung von (*rac*)-**65** + $[\text{Pt}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$; b) 1:1 Mischung von (*R_p*)-**65** + $[\text{Pt}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$

Um auszuschließen, dass die überraschend breiten Signale im ^1H -NMR Spektrum nicht auf die Bildung eines Komplexes mit einer anderen Zusammensetzung als 2:2 zurückzuführen sind, wurde im nächsten Schritt die Komplexlösung mittels ESI-MS untersucht. Hierzu wurden der NMR-Lösung 10 μL entnommen und mit einer Mischung aus Acetonitril/Dichlormethan (1:1 v/v) im Verhältnis 10:1 verdünnt. Das Massenspektrum in Abbildung 6.40 zeigt eindeutig die Bildung des 2:2 Aggregats mit variierender Anzahl an Anionen. Daneben sind auch Fragmente des gebildeten Komplexes zu sehen, die durch den Zerfall des Komplexes unter den verwendeten Bedingungen entstehen. Signale größerer Aggregate sind jedoch im Spektrum nicht zu erkennen.

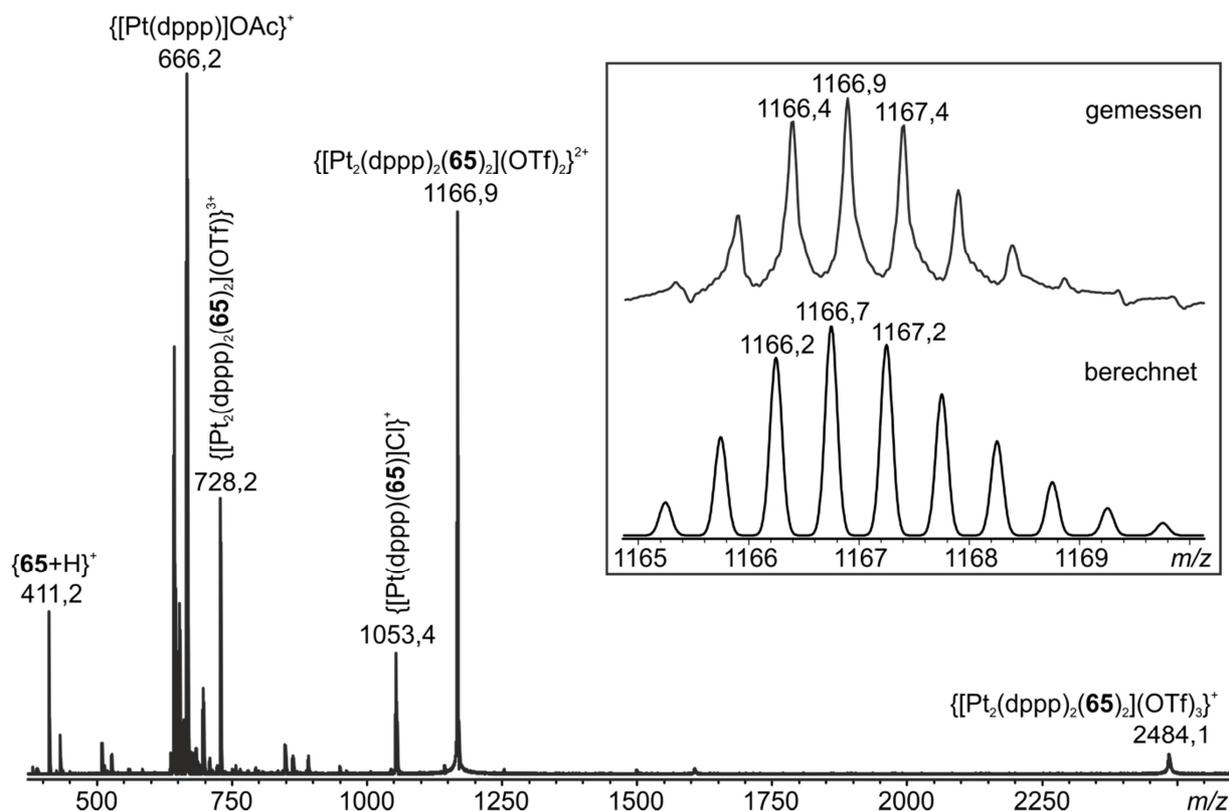


Abbildung 6.40 ESI-Massenspektrum (positiv) einer 1:1 Mischung aus (R_P) -**65** und $[Pt(dppp)_2](OTf)_2$ in CH_3CN/CH_2Cl_2 (1:3, v/v).

Um abschließend sagen zu können, dass es zu einer narzisstischen Selbstsortierung, wie schon im Palladium-Komplex kommt, wäre eine Kristallstruktur hilfreich. Allerdings gelang es nicht vom Platin-Komplex Kristalle zu züchten, die mittels Röntgenstrukturanalyse hätten untersucht werden können.

6.3.3.2 Raute des Liganden **67**

Als Nächstes wurde die Komplexbildung des Liganden **67** untersucht. Dieser weist dasselbe Substitutionsmuster wie Ligand **65** auf, hat jedoch keinen Ethinylspacer zwischen dem [2.2]Paracyclophan und der metallkoordinierenden Pyridineinheit. Wie schon aus der Ligandensynthese und Besprechung der Kristallstruktur ersichtlich, muss es aus sterischen Gründen zu einer Verdrehung der Pyridinsubstituenten bezogen auf das [2.2]Paracyclophangrundgerüst kommen. Da der Ligand ansonsten keine weiteren Gruppen aufweist, die bei einer Komplexbildung zu sterischen Spannungen führen würden, ist es an dieser Stelle interessant zu sehen, ob die etwas andere Anordnung der Pyridine eine Auswirkung auf

6. Metallocsupramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

die Komplexierung und das Ausmaß der diastereoselektiven Selbstsortierung hat. Wie schon bei den Komplexen des Liganden **65** wurde auch hier zunächst der racemische Ligand eingesetzt. Ligand und Palladiumecke wurden in einer 1:1 Stöchiometrie eingewogen und in einem Lösungsmittelgemisch aus Acetonitril- d_3 und Dichlormethan- d_2 (1:3 v/v) gelöst. Um die Bildung des 2:2 Komplexes zu verifizieren wurde von der NMR Lösung ein Teil abgetrennt und wie schon beschrieben mittels ESI-MS untersucht.

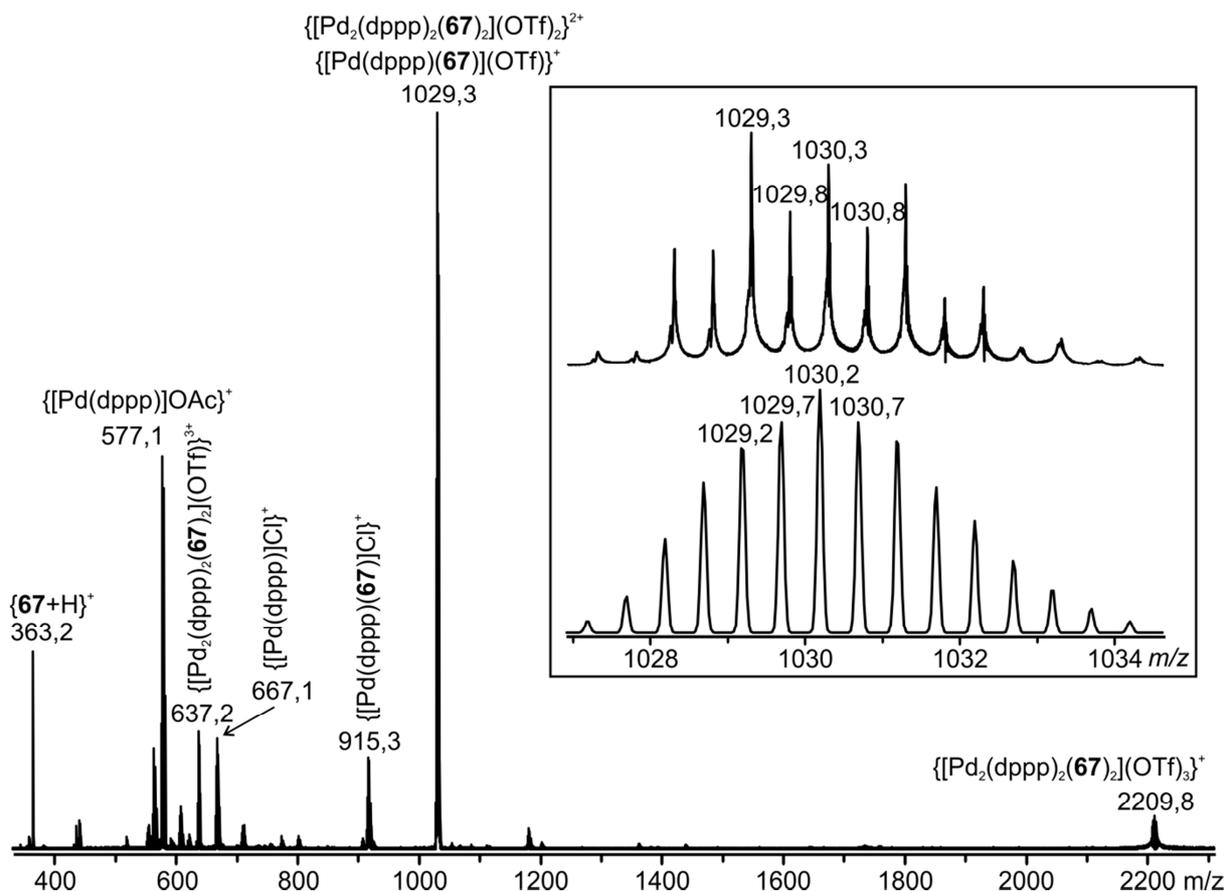


Abbildung 6.41 ESI-Massenspektrum (positiv) einer 1:1 Mischung aus (R_p)-**67** und $[Pd(dppp)_2](OTf)_2$ in CH_3CN/CH_2Cl_2 (1:3, v/v).

Durch das in Abbildung 6.41 gezeigte Massenspektrum konnte die Bildung des gewünschten 2:2 Komplexes nachgewiesen werden. Analog zum Komplex des Liganden **65** ist auch hier deutlich zu erkennen, dass neben dem gewünschten 2:2 Komplex auch das, für Pd-Komplexe typische, einfach geladene M_1L_1 -Zerfallsprodukt vorliegt (vgl. Abbildung 6.41). Nachdem die Bildung bestätigt war, wurden zunächst 1H -NMR Spektren der Komplexlösung aufgenommen. Auch hier kann wieder das Proton in *ortho*-Position zum Pyridinstickstoff als Sonde für die Komplexbildung genutzt werden. Ein merklicher Tieffeldshift von 0,1 ppm belegt die Koordination an die Palladium-Ecke. Im Vergleich zu den zuvor aufgenommenen NMR-Spektren sind hier jedoch die Signale extrem verbreitert und darüber hinaus nur noch schlecht aufgelöst. Lag die Signalbreite

6. Metallocupramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

beim Komplex des Liganden **65** bei rund 0,16 ppm ist sie hier bei deutlich über 1 ppm. Diese sehr deutliche Verbreiterung ist ein starker Hinweis auf die Bildung mehrere Spezies. Da die Bildung anderer Komplexstöchiometrien als 2:2 durch massenspektrometrische Messungen ausgeschlossen werden konnten, kommt es hier wohl zur Ausbildung eines homo- wie auch eines heterochiralen Aggregats. Um diese Fragestellung genauer zu untersuchen wurde auch der Komplex des enantiomerenreinen Liganden untersucht.

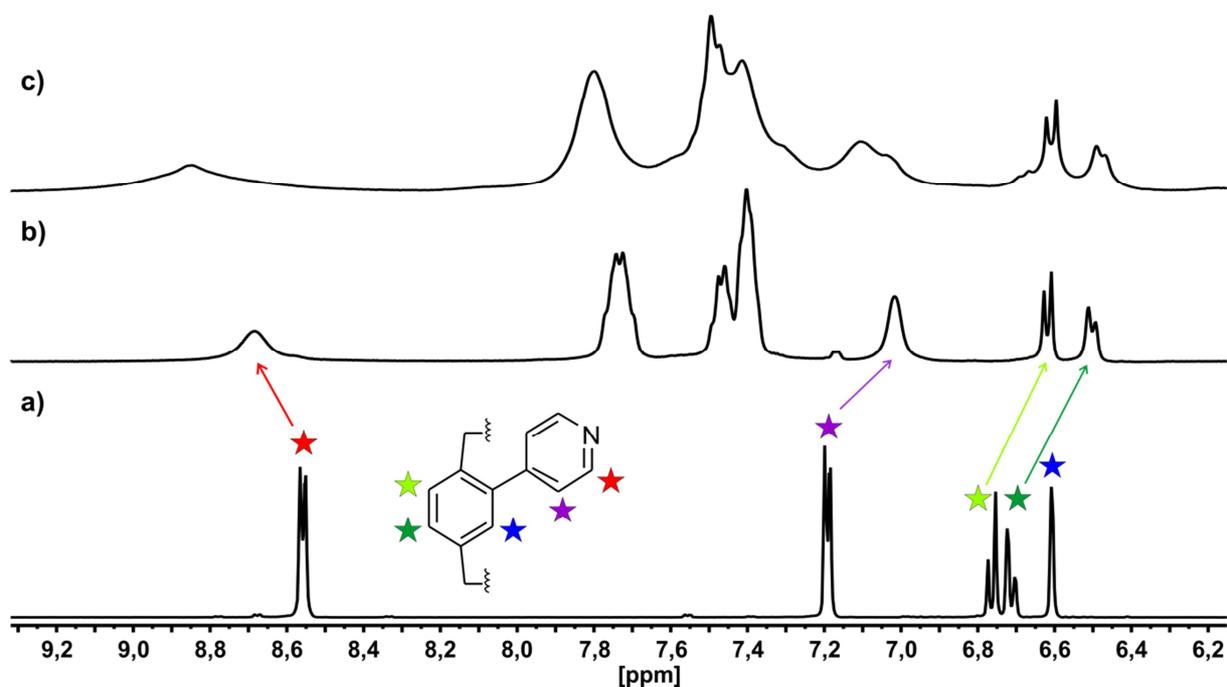


Abbildung 6.42 NMR-Spektren (400 MHz, 293 K) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:3 v/v) von: a) *(rac)*-**67**, b) 1:1 Mischung von *(R_P)*-**67** + $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ c) 1:1 Mischung von *(rac)*-**67** + $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$.

Die deutlich unterschiedliche Verschiebung der Pyridin-Protonen in der racemischen Komplexlösung ist ein deutliches Indiz für die Ausbildung eines, zum Komplex der enantiomerenreinen Komplexlösung, diastereomeren Komplexes. Die deutlich bessere Auflösung und geringere Signalbreite des enantiomerenreinen Komplexes legt die Vermutung nahe, dass in der racemischen Komplexlösung zwei zueinander diastereomere Spezies nebeneinander vorliegen. Durch die schlechte Auflösung und die Signalbreite ist es jedoch aus dem ^1H -NMR Spektrum unmöglich zu sagen in welchem Verhältnis die homo- und heterochiralen Komplexe zueinander vorliegen. Da die ^{31}P -NMR Spektren im Regelfall auch in dieser Art Komplex scharfe Signale liefert und so gegebenenfalls eine Aussage über den Grad der chiralen Selbstsortierung getroffen werden kann, wurden auch die Phosphor-Spektren der beiden Komplexlösungen miteinander verglichen.

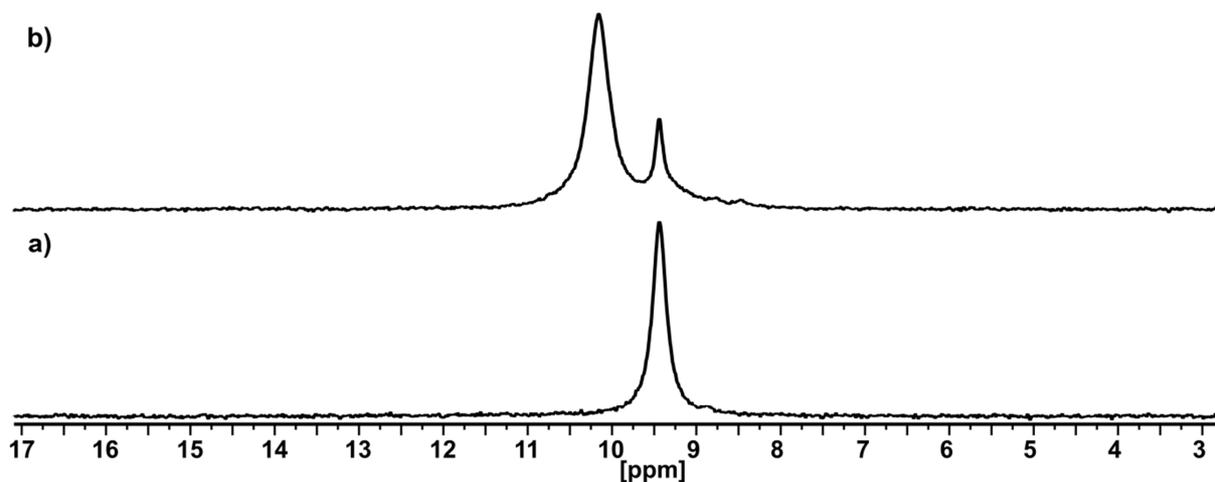


Abbildung 6.43 ^{31}P -NMR-Spektren (161 MHz, 293 K) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:3, v/v) a) 1:1 Mischung von (*R_p*)-**67** + $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ b) 1:1 Mischung von (*rac*)-**67** + $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$.

Im ^{31}P -NMR Spektrum der racemischen Komplexlösung sind deutlich zwei getrennte Signale zu sehen. Der Unterschied in der chemischen Verschiebung beträgt zwar nur etwa 0,7 ppm, jedoch reicht dieser Unterschied um die zwei gebildeten Spezies voneinander zu unterscheiden. Der Vergleich mit dem Phosphor-NMR des enantiomerenreinen Komplexes legt die Vermutung nahe, dass es sich bei der Hauptspezies um den heterochiralen Komplex handelt. Interessant ist, dass es tatsächlich nicht zu einem vollständigen Verlust diastereoselektiven Selbstsortierung kommt, sondern der Prozess nicht vollständig selektiv bevorzugt das heterochirale Aggregat liefert. Der heterochirale Komplex scheint eine 3:1 Selektivität gegenüber dem homochiralen Komplex zu haben. Das Problem bei diesen NMR Spektren ist jedoch, dass es, im Gegensatz zum ^1H -NMR, im ^{31}P -NMR keinen internen Standard gibt. Da auch das verwendete Lösungsmittel nicht Phosphorhaltig ist, kann das erhaltene Spektrum nicht zuverlässig kalibriert werden. Allerdings sind die aus den ^{31}P -NMR-Spektren erhaltenen Ergebnisse mit denen der ^1H -NMR Spektren kongruent. Somit kann also mit großer Sicherheit gesagt werden, dass es zu einer ausgeprägten sozialen Selbstdiskriminierung unter Verwendung des racemischen Liganden kommt.

Leider gelang es bei diesem Komplex nicht Kristalle zu züchten, um die Fragestellung mittels einer Kristallstruktur abschließend klären zu können.

6.3.3.3 Raute des Liganden **68**

Nachdem das Koordinationsverhalten der 4,12-disubstituierten [2.2]Paracyclophan Komplexe ausgiebig untersucht wurde, sollte als Nächstes das Koordinationsverhalten des Liganden **68** untersucht werden. Dieser zeichnet sich durch seinen extrem großen Winkel von 120° aus. Bei den Untersuchungen von *Gütz* und *Kiehne* hatte die Abweichung von $+30^\circ$ vom Idealwinkel einen Verlust der chiralen Selbstorganisation zur Folge. Ob dieses Phänomen auch hier beobachtet werden kann sollen die folgenden Untersuchungen zeigen. Dazu wurde wie in den vorangegangenen Versuchen zunächst die Palladiumecke mit dem racemischen Liganden in einer 1:1 Stöchiometrie eingewogen und in einer Mischung von Acetonitril- d_3 und Dichlormethan- d_2 (1:1 v/v) gelöst. Von der Komplexlösung wurde als Erstes ein $^1\text{H-NMR}$ Spektrum aufgenommen um die Komplexierung verfolgen zu können. Beim Vergleich der Spektren des freien Liganden und der Komplexlösung fällt auf, dass es zwar zur erwarteten Verschiebung, allerdings fällt diese mit 0,02 ppm am Proton in *ortho*-Position zum Pyridinstickstoff relativ gering aus. Ebenfalls überraschend ist, dass sich die Signaltbreite kaum erhöht hat. Alle diese Beobachtungen stehen in Kontrast zu denen, die in den Experimenten mit den Liganden **65** und **67** gemacht wurden. Allerdings kommt es bei den restlichen aromatischen Signalen des Liganden zu einer relativ starken chemischen Verschiebung, was wiederum ein Hinweis für die Komplexierung ist. Die relativ scharfe Auflösung des Komplexspektrums bestätigt hingegen, dass es nur zur Ausbildung einer definierten Spezies gekommen ist.

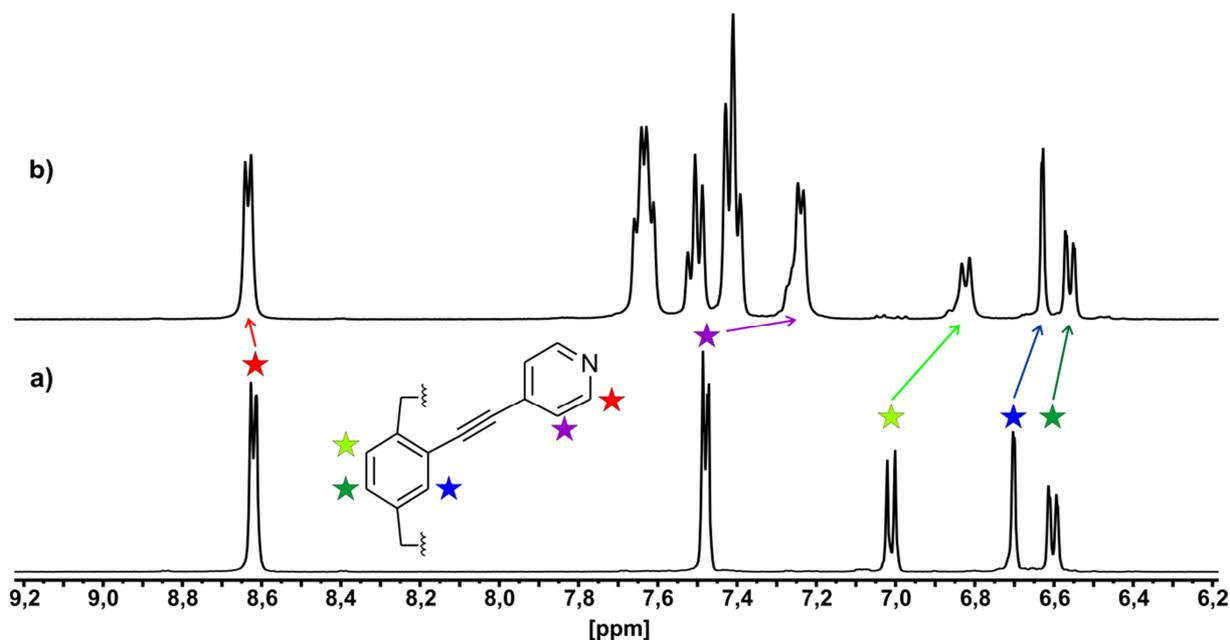


Abbildung 6.44 NMR-Spektren (400 MHz, 293 K) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:1 v/v) von: a) (*rac*)-**68** , b) 1:1 Mischung von (*rac*)-**68** + $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$.

6. Metallosupramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

Um sicher zu gehen, dass es tatsächlich zur Komplexbildung gekommen ist und nicht der freie Ligand neben der Palladiumecke in Lösung vorliegt, wurde ein Teil der NMR-Lösung entnommen und mittels ESI-Massenspektrometrie nach dem bereits beschriebenen Verfahren untersucht. Das Massespektrum bestätigt erfreulicher Weise die Bildung des 2:2 Komplexes. Somit konnte ebenfalls ausgeschlossen werden, dass es zur Bildung größerer Aggregate, wie einem 3:3 Komplex, gekommen ist. Auch das ^{31}P -NMR Spektrum bestätigte die Bildung eines Komplexes (vgl. Abbildung 6.46).

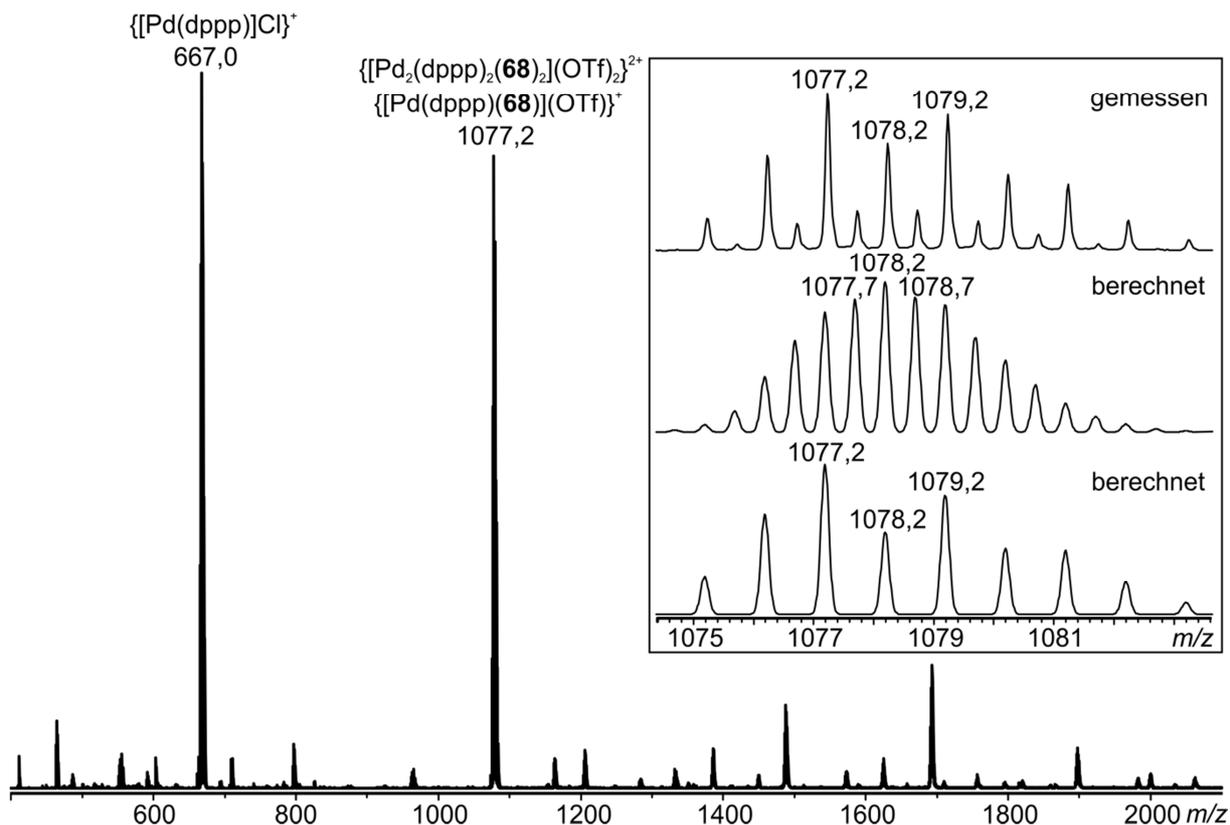


Abbildung 6.45 ESI-Massenspektrum (positiv) einer 1:1 Mischung aus (R_p)-**68** und $[\text{Pd}(\text{dppp})_2](\text{OTf})_2$ in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:3, v/v).

Da nun die Bildung des 2:2 Komplexes bestätigt wurde, sollte im Anschluss die Komplexbildung hinsichtlich ihrer chiralen Selbstsortierung untersucht werden. Die scharfe Signalform im ^1H -NMR lässt darauf schließen, dass es zu einer chiralen Selbstsortierung gekommen ist. Ob es sich jedoch um eine narzisstische Selbsterkennung unter Ausbildung des homochiralen Komplexes oder um eine soziale Selbstdiskriminierung unter Ausbildung des heterochiralen Komplexes kommt, kann nicht geschlussfolgert werden. Dazu wurde, wie auch schon vorne beschrieben, die Komplexbildung unter Verwendung des enantiomerenreinen Liganden durchgeführt. Der Vergleich der ^1H - und ^{31}P -NMR Spektren untereinander sollte Hinweise auf die Art der diastereoselektiven Selbstorganisation und die Selbstsortierung liefern.

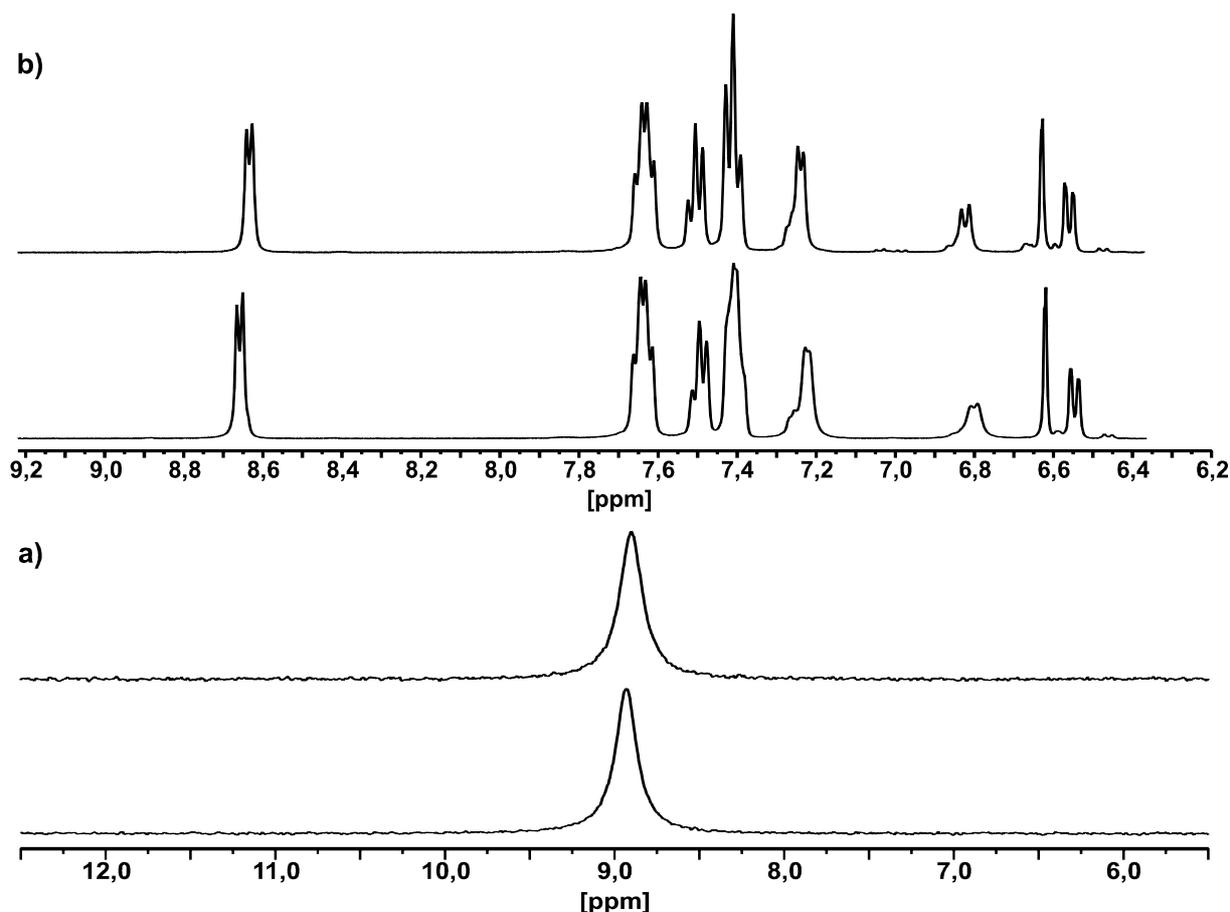


Abbildung 6.46 a) ^{31}P -NMR-Spektren (161 MHz, 293 K) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:1, v/v) (oben) 1:1 Mischung von *rac*-**68** + $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$; (unten) 1:1 Mischung von (S_P) -**68** + $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ b) NMR-Spektren (400 MHz, 293 K) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:1 v/v) von: (oben) 1:1 Mischung von *rac*-**68** + $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$; (unten) 1:1 Mischung von (S_P) -**68** + $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$.

Der Vergleich der Spektren der enantiomerenreinen und der racemischen Komplexlösung zeigt einen leichten Shift von 0,03 ppm der enantiomerenreinen Spezies ins Tieffeld. Auch im ^{31}P -NMR Spektrum ist ein leichter Shift zu erkennen. Dieser Shift ist jedoch so gering, dass nicht gesagt werden kann, dass er zwangsläufig auf der Bildung eines anderen Aggregats beruht. So geringe Verschiebungen können eventuell auch auf Unterschiede in der Konzentration der Probe zurückzuführen sein.

Es kann jedoch mit hoher Sicherheit gesagt werden, dass sich auch unter Verwendung von *rac*-**68** nur eine definierte Struktur bildet. Ob es sich hierbei um den homo- oder den heterochiralen Komplex handelt, kann nicht mit abschließender Sicherheit gesagt werden.

Leider war es ebenfalls nicht möglich Kristalle zu züchten, welche gegebenenfalls Aufschluss über die gebildete Struktur liefern würden.

Insgesamt konnte in diesem Kapitel die erfolgreiche Bildung metallosupramolekularer Aggregate bei drei planar chiralen Liganden durch Koordination an *Stang*-Ecken gezeigt werden. Sehr

interessant ist das Ergebnis von Liganden **60**, da dieser eine vollständige narzisstische Selbstsortierung zeigt, obwohl der von ihm aufgespannte Winkel von 60° um rund 30° vom perfekten Winkel für solche Aggregate abweicht. Die erhaltene Kristallstruktur untermauert die chirale Selbstorganisation und zeigt zudem wie das System durch Verkippung der Liganden zueinander spannungsfrei wird und so eine narzisstische Selbstsortierung zulässt.

Interessant ist hier auch das Ergebnis von Ligand **67**, welcher zwar das identische Substitutionsmuster wie Liganden **60** hat aber über keinen Ethinylspacer verfügt welcher eine freie Drehbarkeit des Pyridinsubstituenten ermöglicht. Sehr spannend ist, dass mit dem Verlust der Rotationsmöglichkeit sich auch die chirale Selbstsortierung in eine überwiegend soziale Selbstdiskriminierung umkehrt.

Spannend sind auch die Erkenntnisse die aus der Komplexierung von Ligand **68** erhalten wurden. Dieser weicht mit 120° ebenfalls um rund 30° vom perfekten Winkel für metallo-supramolekulare Rauten ab. Im Gegensatz zu den Erfahrungen die bisweilen in der Arbeitsgruppe *Lützen* gemacht werden konnten^[31-32], zeigt auch dieser Ligand eine ausgeprägte Selbstsortierung. Nur ist es leider nicht gelungen, abschließend zu verifizieren, um welche Art der diastereoselektiven Selbstorganisation es sich handelt.

6.4 Darstellung größerer metallosupramolekularer Aggregate

6.4.1 Verwendung des Liganden **65** zur Darstellung größerer Aggregate mit freien Pd(II)-Ionen

Nach den erfolgreichen Untersuchungen an M_2L_2 ($M = Pd^{II}(dppp)$ oder $Pt^{II}(dppp)$) Komplexen der Bispyridyl Liganden **65**, **67** und **68** sollte nun die Bildung größerer supramolekularer Aggregate untersucht werden. Dazu wird nicht mehr auf die *cis*-geschützten *Stang*-Ecken zurückgegriffen sondern auf freie Pd(II)-Ionen, welche auch schon in Verbindung mit dem *trans* koordinierenden Liganden **60** verwendet wurden. Wird dieses tetravalente Palladiumion mit linearen Liganden wie in Abbildung 6.1 anstelle der *Stang*-Ecken verwendet, käme es zur Bildung eines zweidimensionalen Netzwerks. Werden allerdings gewinkelte Liganden verwendet, kommt es zwangsläufig zur Ausbildung einer geschlossenen Struktur. Die Arbeitsgruppe um *Fujita* ist auf diesem Gebiet führend und konnte schon zahlreiche solcher metallomakrocyclischen oder sphärischen Aggregate unter Verwendung unterschiedlicher Liganden erhalten.^[165] Die Größe dieser Strukturen ist dabei stark abhängig vom Winkel des verwendeten Liganden.^[166] Neben dem Winkel der verwendeten Liganden kann auch das eingesetzte Lösungsmittel einen Einfluss auf die Komplexbildung haben (Abbildung 6.47).^[167]

Wird Ligand **70** zusammen mit einem Pd(II)-Salz in Acetonitril gelöst, kommt es zu einer Selbstorganisation unter Ausbildung eines kronenförmigen M_3L_6 Komplexes. Wird die gleiche Mischung jedoch in DMSO gelöst wird selektiv die, um ein Metallzentrum und zwei Liganden erweiterte, Krone M_4L_8 erhalten. Diese Dynamik funktioniert auch, wenn zur DMSO-Lösung Acetonitril zugegeben wird und die Mischung für 3 Stunden bei 60 °C gerührt wird. Nach Entfernen des Acetonitrils aus der Lösung wird wieder der M_4L_8 Komplex gebildet.

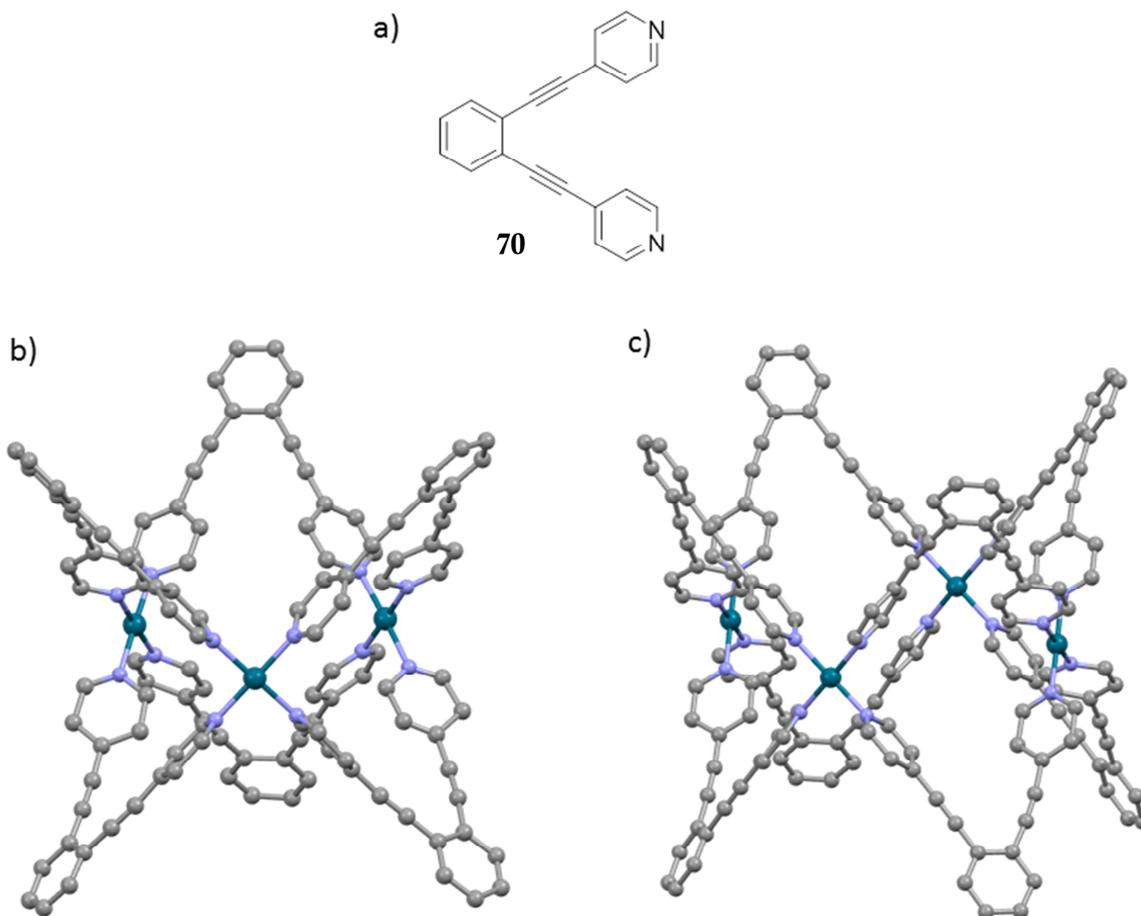


Abbildung 6.47 Kristallstrukturen der unterschiedlichen supramolekularen Komplexe die durch Variation des Lösungsmittel erhalten werden a) Ligand **70** b) $[\text{Pd}_3(\mathbf{70})_6](\text{NO}_3)_6$ c) $[\text{Pd}_4(\mathbf{70})_8](\text{NO}_3)_8$; zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome sowie Anionen und Lösungsmittelmoleküle aus der Struktur entfernt; Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau), Palladium (grün).^[167]

Der von der Arbeitsgruppe *Fujita* verwendete Ligand ist strukturell nahe verwandt mit dem hier bereits genutzten Liganden **65**. Der große Unterschied ist, dass **65** chiral ist. Von daher lag es nahe, diesen ebenfalls mit tetravalentem Palladium zu kombinieren, um die Bildung eines chiralen M_2L_{2n} -Aggregats zu untersuchen. Im Gegensatz zur Herangehensweise bei den supramolekularen Rauten sollte hier zunächst das Komplexierungsverhalten des enantiomerenreinen Liganden **65** untersucht werden. Durch die Größe der Struktur und der relativ großen Anzahl an Liganden, kann es bei einer nicht vollständigen chiralen Selbstsortierung zur Ausbildung einer Vielzahl an zueinander diastereomerer Komplexen kommen, was eine starke Signalverbreiterung und schlechteren Auflösung zur Folge hätte. Daher wurde der enantiomerenreine Ligand **65** mit dem bereits verwendeten $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in einer 2:1 Stöchiometrie eingewogen und dann in DMSO-d_6 gelöst. Eine deutliche Entfärbung der rötlichen Palladiumsalzlösung hin zum blass gelblichen nach Zugabe der Ligandenlösung war ein deutliches Zeichen für die Komplexbildung. Um sicher zustellen, dass das System in das gewünschte thermodynamische Minimum kommt, wurde diese Lösung für 3 h auf $60\text{ }^\circ\text{C}$

6. Metallocsupramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

erwärmt und im Anschluss daran ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Das Spektrum zeigt sehr deutlich den für einen Palladiumkomplex üblichen Shift und sehr scharfe Signale, was bei der Ausbildung größerer Aggregate nicht unbedingt erwartet wurde, jedoch sehr erfreulich ist. Sehr überraschend hingegen ist der Umstand, dass es zu einer Verdopplung des Signalsatzes kommt. Diese Verdopplung ist bei den Pyridinsignalen sehr deutlich und beträgt rund 0,3 beziehungsweise 0,6 ppm. Diese Signalverdopplung ist umso erstaunlicher, als dass sie im oben beschriebenen Beispiel von der Arbeitsgruppe *Fujita* nicht beobachtet werden konnte.

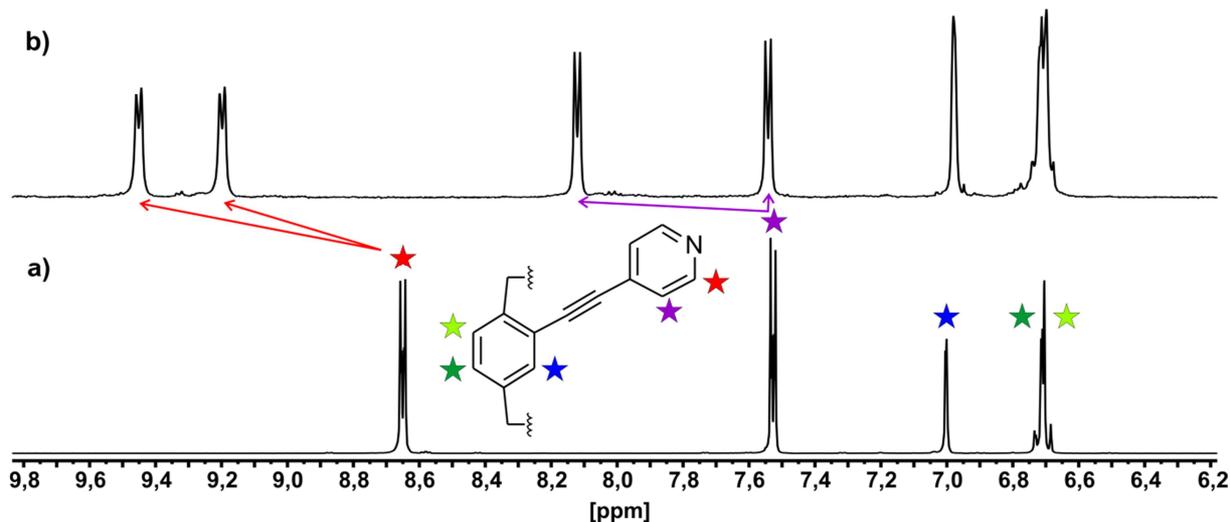


Abbildung 6.48 NMR-Spektren (400 MHz, 293 K) in Acetonitril- d_3 von: a) (S_P)-**65** b) 2:1 Mischung von (S_P)-**65** + $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$

Diese Aufspaltung der Signale lässt vermuten, dass es zur Ausbildung zweier unterschiedlicher Spezies gekommen ist. Das Phänomen der Signalaufspaltung konnte auch schon beim *trans*-chelatisierenden Liganden **60** beobachtet werden. Jedoch mit dem Unterschied, dass es eine Haupt- und eine Nebenspezies gibt und dass die im geringeren Umfang gebildete Spezies durch längeres Erwärmen der Komplexlösung vollständig in die Hauptspezies transformiert werden konnte. Durch längeres Erwärmen konnte jedoch keine Veränderung im NMR-Spektrum beobachtet werden. Ebenfalls war bei ^1H -NMR Messungen bei 50 °C keine Veränderung zu erkennen. Würden zwei unterschiedliche Komplexe nebeneinander vorliegen, müsste sich die Zusammensetzung der Aggregate, gemäß der Gibbs-Helmholtz-Gleichung ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$), mit der Temperatur ändern. Unter Annahme einer reversiblen Ligand-Metall-Bindung sollte bei hohen Temperaturen das kleinere Aggregat gebildet werden, da hier $T\Delta S$ überwiegt. Bei niedrigen Temperaturen sollte dementsprechend das größere Aggregat bevorzugt gebildet werden, da hier ΔH überwiegt. Dass es sich nicht um nebeneinander vorliegende M_3L_6 und M_4L_8 oder größere Spezies der Zusammensetzung M_nL_{2n} handelt, wurde auch durch ein DOSY-

6. Metallo-supramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

Experiment bestätigt. Die aus diesem Experiment errechnete Größe liegt mit 20 Å in der erwarteten Größenordnung für einen M_3L_6 -Komplex.

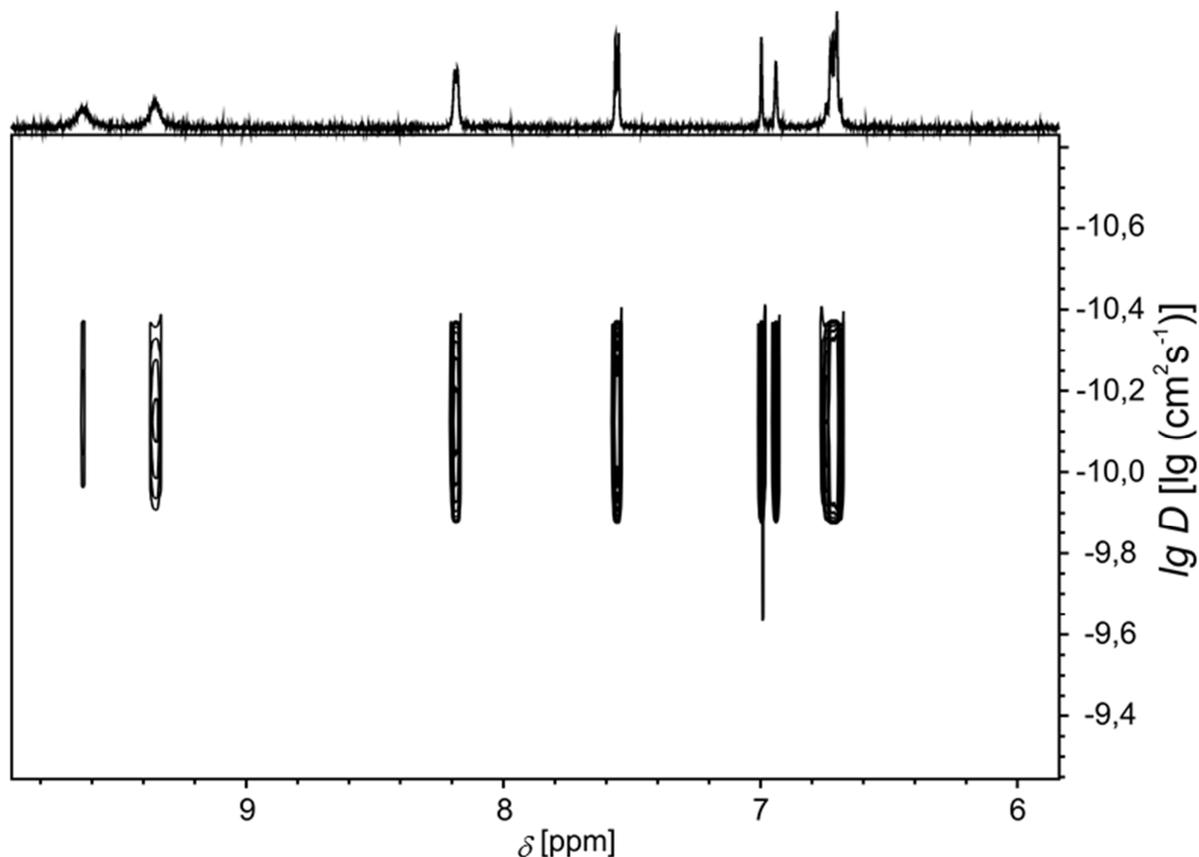


Abbildung 6.49 ^1H -DOSY-NMR des Spektrums aus Abbildung 6.5 b).

Die selektive Bildung des M_3L_6 -Aggregats konnte auch mittels ESI-MS Massenspektrometrie bestätigt werden. Im Spektrum ist ausschließlich eine Spezies mit der Zusammensetzung M_3L_6 mit einer variierenden Anzahl an Anionen zu sehen. Diese Spezies scheint sehr stabil zu sein, da unter den verwendeten Bedingungen nicht einmal Fragmente sichtbar sind. Das Fehlen von Fragmenten ist ebenfalls ein Beleg dafür, dass es auch nicht zur Ausbildung einer größeren Spezies gekommen ist, welche im Massenspektrometer zerfällt.

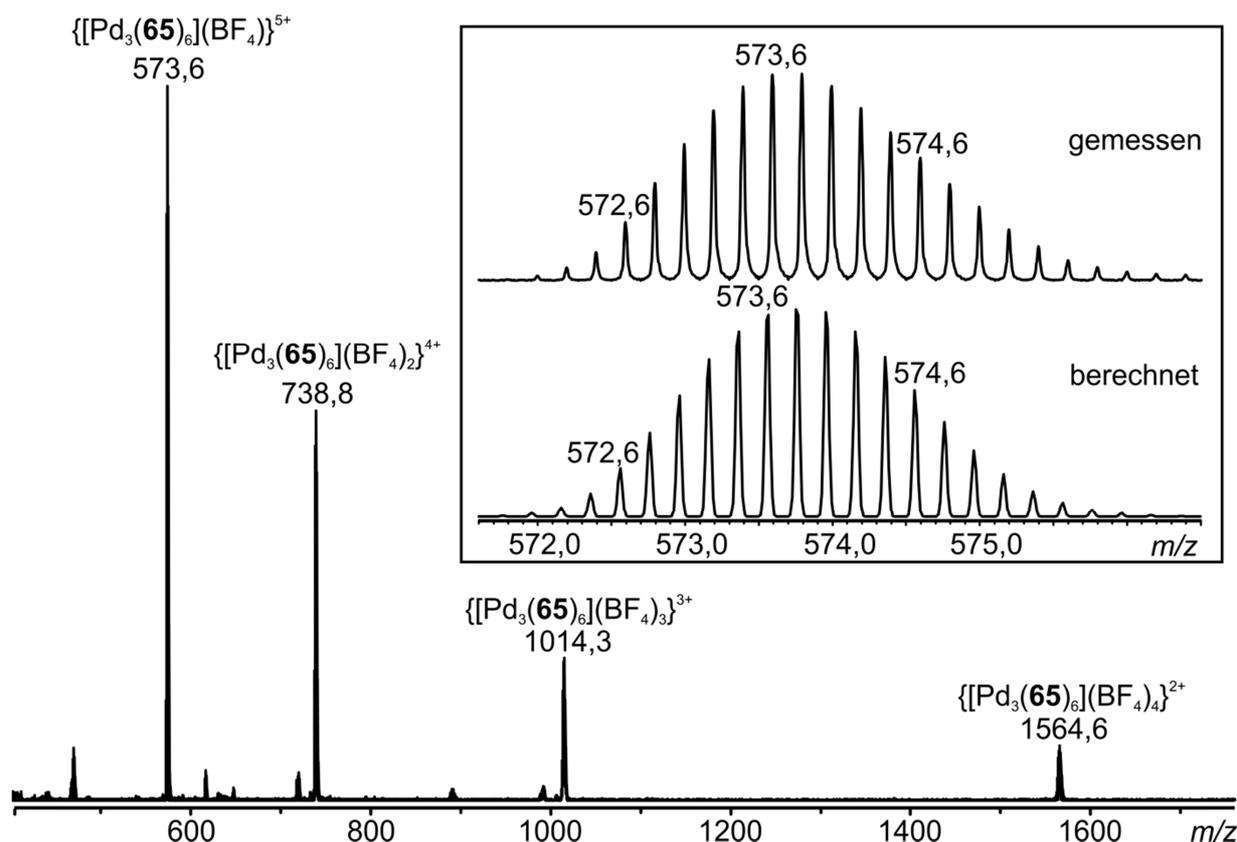


Abbildung 6.50 ESI-Massenspektrum (positiv) einer 2:1 Mischung aus (*R_P*)-**65** und $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in CH_3CN .

Um auszuschließen, dass es sich um einen Lösungsmittelleffekt handelt, wurde das Komplexierungsverhalten auch in Acetonitril untersucht. Der Wechsel des Lösungsmittels von DMSO zu Acetonitril bringt jedoch keinen Unterschied mit sich. Sowohl im NMR als auch im ESI-MS wird ein identisches Komplexierungsverhalten beobachtet.

Es bleibt also die Frage zu klären, warum es zur Verdopplung des Signalsatzes kommt. Durch die beschriebenen DOSY und ESI-MS Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass es sich um den Signalsatz einer definierten Spezies handelt. Offensichtlich kommt es im gebildeten Komplex zu einer Erniedrigung der Symmetrie, welche die ehemals magnetisch äquivalenten Protonen zu unterschiedlichen werden lässt und es so zu einer Signalverdopplung kommt. Bei den von *Fujita* erhaltenen Strukturen, welche in Abbildung 6.47 b) gezeigt sind, wird im ^1H -NMR nur ein einzelner Signalsatz beobachtet. Eine Bestimmung der Symmetrie des Komplexes nach *Schönflies*^[168] ist an dieser Stelle hilfreich. Die beiden in Abbildung 6.47 b) und Abbildung 6.51 gezeigten Komplexe haben in ihrer Mitte eine dreizählige Drehachse und orthogonal dazu drei zweizählige Drehachsen. Somit sind beide Komplexe D-symmetrisch. Der große Unterschied ist jedoch, dass der Komplex von *Fujita* noch eine Spiegelebene in der Pd_3 -Fläche hat und somit der Punktgruppe D_{3h} zuzuordnen ist. Diese fehlt jedoch in dem hier gebildeten Komplex und die Symmetrie reduziert sich auf die Punktgruppe D_3 . Somit gibt es zwei zueinander diastereomere

6. Metallosupramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

Seiten des Komplexes, welche ein jeweils etwas unterschiedliches verschobenes NMR-Spektrum aufweisen.

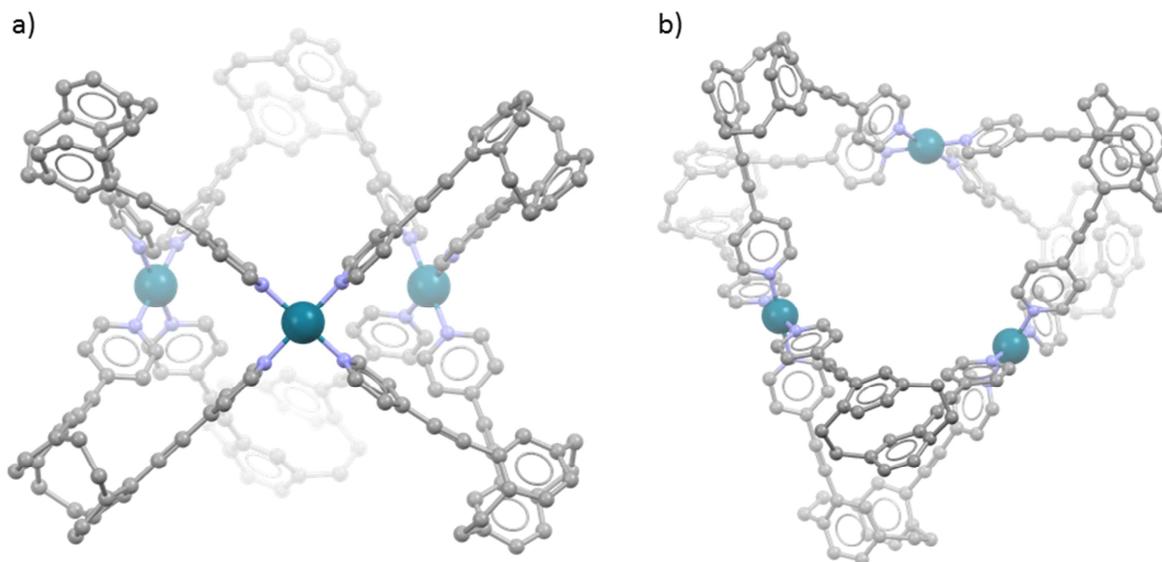


Abbildung 6.51 PM3 minimierte Struktur des supramolekularen Komplexes $[Pd_3(R_p-65)_6]$ a) seitliche Ansicht b) Draufsicht; Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau), Palladium (grün).

Dass in der gebildeten Struktur nur genau drei Pd(II)-Ionen vorliegen, konnte mittels Massenspektrometrie eindeutig belegt werden. Die Ergebnisse konnte mehrfach verifiziert werden und sind auch nicht Lösungsmittelabhängig. Und da drei Atome zusammen nur eine Linie oder ein Dreieck bilden können und ersteres aufgrund des Ligandenfelds des Pd^{II} und der Ligandengeometrie, sowie dem generellen Bestreben geschlossene Strukturen zu bilden ausgeschlossen werden kann, muss es zu der in Abbildung 6.51 gezeigten Struktur kommen.

Als abschließenden Beweis für die Bildung der diskutierten Struktur wäre eine Kristallstruktur des Komplexes hilfreich. Leider gelang es nicht, geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu züchten. Jeglicher Versuch endete in der Bildung von sehr feinen Nadeln oder einer Ansammlung feiner Fasern. Beide Formen sind nicht für die Untersuchung mit einem Röntgendiffraktometer geeignet. Da es sich bei dem gebildeten Komplex um eine geschlossene Struktur handelt, die in ihrer Mitte einen relativ großen Hohlraum aufweist, lag es somit nahe dem System einen Gast anzubieten, welcher sich ins Zentrum der Struktur setzt und so das Kristallisationsverhalten gegebenenfalls begünstigen könnte. Die Anforderung für einen guten Gast muss sein, dass er möglichst kugelsymmetrisch ist und sich im Lösungsmittel des Komplexes schlecht löst. Da DMSO ein zu gutes Lösungsmittel für viele Substanzen ist, wurden die Einschlussversuche mit Acetonitril durchgeführt. Wenn sich ein Gast im polaren Acetonitril nur sehr schlecht löst, besteht ein Drang, in die relativ apolare Kavität des Komplexes zu

6. Metallosupramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

wandern. Als gute Gäste erschienen hier zunächst Adamantan oder das unsubstituierten [2.2]Paracyclophan. Eine Untersuchung der Komplexlösung mittels $^1\text{H-NMR}$ und ESI-MS zeigte jedoch keine Veränderung im Spektrum. Sowohl das Signal des Gastes als auch des Komplexes blieben unverändert. Bei einem erfolgreichen Einschluss wäre hingegen eine Veränderung in der chemischen Verschiebung zumindest des Gastmoleküls zu erwarten gewesen. Der Grund hierfür ist vermutlich die zu gute Löslichkeit der Gastmoleküle in Acetonitril. Darüber hinaus ist die Struktur relativ offen, was bedeutet, dass ein Gastmolekül nicht in der Kavität *gefangen* wird sondern sich relativ frei bewegen kann. Um das Molekül im Zentrum des Komplexes zu halten muss also eine gewisse Affinität zur Kavität hergestellt werden. Hier war nun die nächste Idee auf ein Molekül auszuweichen, welches an die Palladiumatome (schwach) koordinieren kann. Die Eigenschaft passt zum strukturellen Analogon des Adamantans, dem Urotropin. Dieses scheint jedoch eine zu starke Konkurrenz zu den verwendeten Liganden zu sein. Durch die Zugabe wurde der M_3L_6 -Komplex zerstört.

Ein weiterer Versuch ein geeignetes Gastmolekül zu finden, basiert auf einer Arbeit von *Clever*. *Clever* zeigt hier die Fähigkeit eines M_2L_4 -Komplexes, der ebenfalls auf der Koordination von Pyridin-Liganden an Pd(II) basiert, in seinem Zentrum ein Disulfonat des Ferrocens aufnehmen zu können.^[169] Der Vorteil dieser Methode ist, dass es sich beim zugegebenen Gast nicht um ein mit den eigentlichen Liganden konkurrierendes Molekül handelt, sondern um ein schwach koordinierendes Anion, welches mit den Palladiumionen elektrostatische Wechselwirkungen eingehen kann. Dieses Anion wirkt dann nicht wie ein weiterer Ligand und stört somit nicht das Ligandenfeld des verwendeten Metallions.

Die Anforderung an ein vergleichbares Gastmolekül im hier vorgestellten Komplex ist, dass es über drei Sulfonsäuregruppen verfügen muss. Um in die dreieckige Grundstruktur der Pd^{II} -Ionen zu passen, müssen die Säuregruppen in einem 120° Winkel zueinander stehen. Eine solche Anordnung findet sich in einem 1,3,5-trisubstituierten Phenylring. Daher wurde eine entsprechende Sulfonsäure auf der Basis des 1,3,5-Tribromphenols synthetisiert.

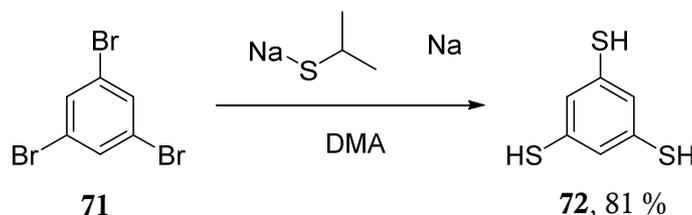


Abbildung 6.52 Synthese von 1,3,5-Trithiophenyl.

In einem ersten Schritt wurde **71** mit Natriumisopropylthiolat in Dimethylacetamid (DMA) in einer Ar_{SN} -Reaktion mit anschließender Etherspaltung zum 1,3,5-Phenyltrithiol **72** umgesetzt.

6. Metallosupramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

Dieses wurde anschließend mit H_2O_2 in Methanol zur gewünschten 1,3,5-Phenyltrisulfonsäure **73** umgesetzt.

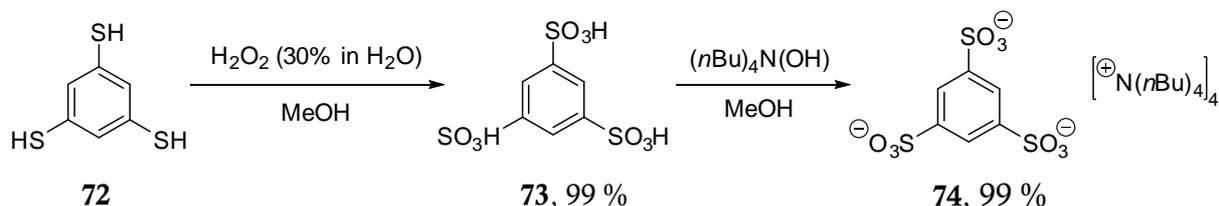


Abbildung 6.53 Synthese von Phenyl-1,3,5-trisulfonsäure und Anionenaustausch mittels Tetrabutylammonium Hydroxyd.

Die reine Trisulfonsäure ist jedoch nicht für die Einschlussversuche geeignet, da sie durch ihre hohe Säurestärke die Pyridinliganden protonieren würde und es somit wieder zur Zerstörung des Komplexes käme. Aus diesem Grund wurde **73** in einem weiteren Schritt mit Tetrabutylammoniumhydroxid zum entsprechenden Sulfonatsalz **74** umgesetzt. Der Vorteil des Tetrabutylammoniums ist, dass es wegen seiner Butylgruppen nur sehr schwach koordinierende ist und diese auch zu einer hohen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln führen. An dieser Stelle war es extrem wichtig, die genaue Zusammensetzung von **73** zu kennen, da das Tetrabutylammoniumhydroxid in einer exakten Stöchiometrie eingewogen werden musste. Das Problem mit überschüssigem Hydroxid ist, dass es nur schwer aus dem Produkt entfernt werden kann und in den nachfolgenden Einschlussversuchen störend wäre, da somit eine weitere Komponente ins System eingebracht werden würde. Durch eine Elementaranalyse konnte gezeigt werden, dass sich in **73** trotz Trocknen am Hochvakuum drei Äquivalente Kristallwasser befinden, was dann dementsprechend berücksichtigt wurde.

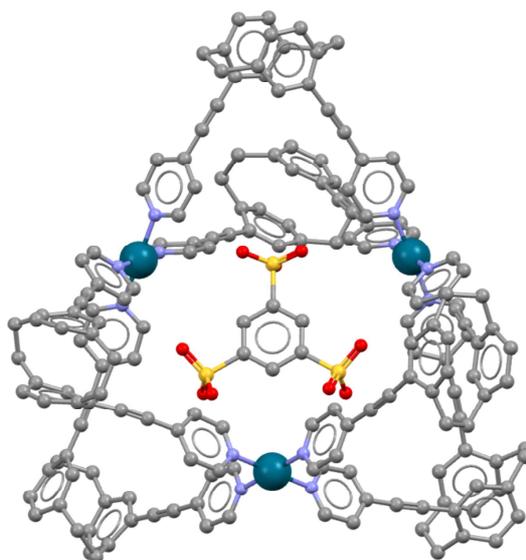


Abbildung 6.54 PM3 minimierte Struktur des supramolekularen Komplexes $[\text{Pd}_3(\text{R}_p\text{-65})_6]$ mit **74** in der Kavität; Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau), Palladium (grün) Sauerstoff (rot), Schwefel (gelb).

Um einen schwach koordinierenden Gast in eine solche Struktur einzuführen, gibt es generell zwei mögliche Wege. In einem ersten Schritt wird das Palladiumsalz mit dem Gast zusammengegeben, um so eine Präkoordination zu erhalten. Zu dieser Lösung wird in einem zweiten Schritt der Ligand zugegeben und es bildet sich die gewünschte Struktur mit dem Gast in ihrem Zentrum. Der Nachteil dieser Methode ist, dass durch die Präkoordination an den Gast auch nicht gewollte Strukturen entstehen können. Der Vorteil ist jedoch, dass sich der Gast bereits in der Mitte der Palladiumionen befindet und der Komplex sich um ihn herum bildet. Das hat zur Folge, dass der Gast sozusagen intrinsisch in der Struktur ist und nicht erst durch ein Aufweiten der Struktur oder Brechen von Pd-N-Bindungen in die Kavität gelangt. Die zweite Möglichkeit beruht genau auf diesem Effekt, wobei zuerst der Komplex gebildet wird und der Gast ins Zentrum des gebildeten Komplexes gelangt. Der Vorteil ist hier, dass sich zuerst der definierte Komplex bildet und der Gast nur wenig Einfluss auf die Struktur nehmen kann. An dieser Stelle sei jedoch noch angemerkt, dass bei den hier zugrunde liegenden und an sich sehr dynamischen Systemen weder die eine noch die andere Möglichkeit wirklich zu kontrollieren ist. Dies wäre jedoch der Fall wenn die Reversibilität der Teilschritte durch eine neue energetische Barriere gehemmt würde.

In einem ersten Versuch wurden sowohl das Tetrabutylammoniumsulfonat **74** als auch $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in Acetonitril gelöst und die beiden Lösungen in einer 1:3 Stöchiometrie zusammen gegeben. Es entstand sofort ein weißer Niederschlag. Hierbei handelt es sich offensichtlich um das Palladiumsalz des Trisulfonats. Der Niederschlag löste sich auch nicht wieder auf, wenn eine Lösung des Liganden zugegeben wurde. Auch längeres Erwärmen der Lösung half nicht. Ein $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der Lösung zeigt nur den freien Liganden, was beweist, dass es sich bei dem Niederschlag um ein Palladiumsalz des Sulfonats handeln muss. Daher wurde in einem zweiten Versuch zur Komplexlösung eine Lösung von **74** in Acetonitril zugegeben. Auch hier bildete sich sofort wieder ein weißer Niederschlag und im anschließend gemessenen $^1\text{H-NMR}$ Spektrum ist nur der freie Ligand zu sehen. Auch der Wechsel des Lösungsmittels von Acetonitril auf das deutlich polarere DMSO half in diesem Fall nicht. Offensichtlich ist die Bildung des Palladiumsulfonatsalzes energetisch extrem begünstigt oder kinetisch irreversibel. Dies ist auch insofern verwunderlich, als dass es bei dem Beispiel von *Clever* mit einem Disulfonat nicht zu diesen Komplikationen kommt.

Zusammenfassend konnte in diesem Kapitel die erfolgreiche Generierung eines metallsupramolekularen Aggregats mit der Zusammensetzung M_3L_6 gezeigt werden. Die Komplexierung konnte mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektren untersucht werden und die Stöchiometrie des Komplexes konnte durch ESI-MS Spektren verifiziert werden. Der in den NMR-Spektren zu beobachtende doppelte Signalsatz ist aller Wahrscheinlichkeit nach auf eine

6. Metallo-supramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

Symmetrierniedrigung im Komplex geschuldet. Durch die Verwendung eines enantiomerenreinen Liganden bilden sich im Komplex zwei zueinander diastereomere Seiten, bezogen auf die Pd₃-Ebene, aus. Leider gelang es bis zum Abschluss dieser Arbeit nicht, geeignete Einkristalle zu züchten um die Form des gebildeten Aggregats mittels Röntgenstrukturanalyse zu verifizieren.

6.4.2 Verwendung des Liganden **68** zur Darstellung größerer Aggregate mit freien Pd(II)-Ionen

Nachdem die Selbstorganisation des Liganden **65** an tetravalenten Pd(II)-Zentren zu M_3L_6 Aggregaten erfolgreich gezeigt werden konnte, sollten in einem weiteren Schritt größere Aggregate angegangen werden. Die Größe einer solchen Sphäre ist, wie bereits diskutiert, direkt vom Winkel der verwendeten Liganden abhängig. Umso größer der Winkel ist, umso größer ist die zu erwartende Struktur.^[166] Hier ist der bereits vorgestellte Ligand **68** interessant, da dieser einen Winkel von rund 120° aufspannt. Bei diesem Winkel wäre eine Sphäre mit der Zusammensetzung $M_{12}L_{24}$ zu erwarten. Strukturell ähnliche Liganden von der Gruppe um *Fujita* führten zu solchen Strukturen.^[170-172] Auch *Gütz* konnte mit seinem auf dem BINOL basierenden Liganden solche Strukturen erhalten.^[39]

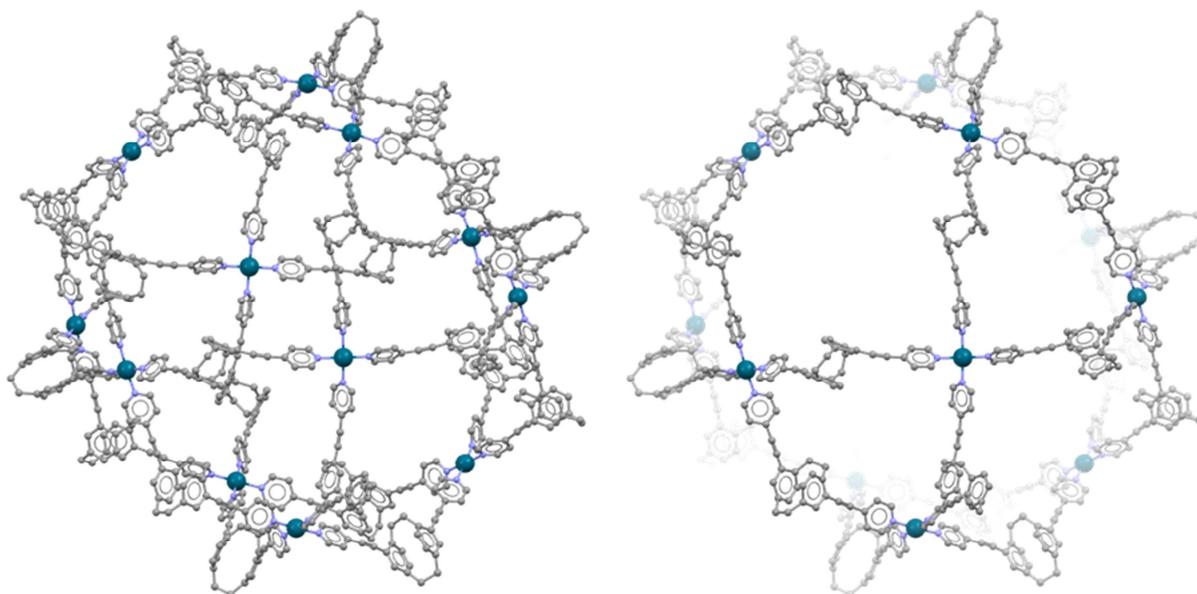


Abbildung 6.55 MMFF-optimierte Struktur des supramolekularen Komplexes $[Pd_{12}(R_p\text{-68})_{24}]$; Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau), Palladium (grün).

Aus diesem Grund sollte nun auch am Liganden **68** die Bildung einer solchen Sphäre untersucht werden. Hierzu wurde der Ligand in einer 2:1 Stöchiometrie mit dem entsprechenden Palladiumsalz $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$ eingewogen. Der Versuch wurde sowohl in DMSO- d_6 als auch in Acetonitril- d_3 durchgeführt, wobei anzumerken ist, dass sich der Ligand nur sehr schwer bis gar nicht in Acetonitril löst. Wird zu dieser Suspension jedoch die Palladiumsalzlösung zugegeben, kommt es relativ zügig zu einer klaren Lösung. Die so gewonnenen Lösungen wurden dann für 3 h bei $50^\circ C$ (Acetonitril) beziehungsweise $60^\circ C$ (DMSO) gerührt. Die abgekühlten Lösungen wurden anschließend mittels 1H -NMR untersucht.

6. Metallocupramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

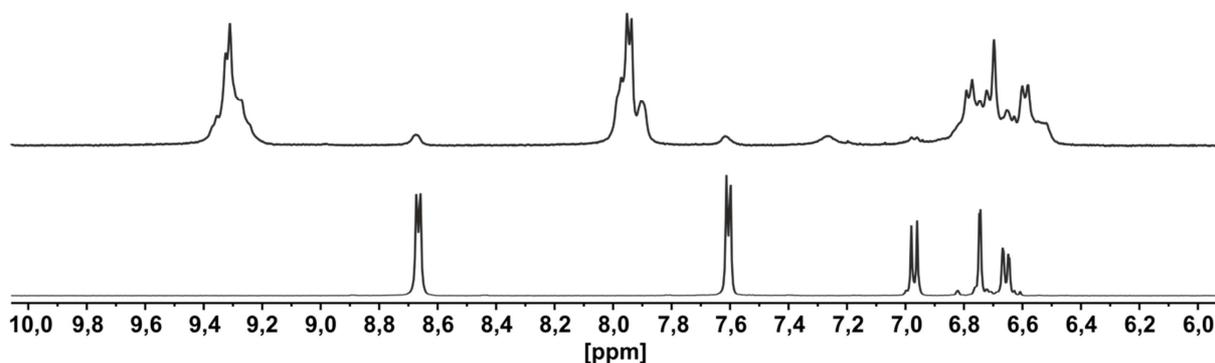


Abbildung 6.56 NMR-Spektren (400 MHz, 293 K) in Acetonitril- d_3 von: a) (S_P)-**68** b) 2:1 Mischung von (S_P)-**68** + $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$

Die deutliche Verschiebung der Signale der Pyridinprotonen belegt die erfolgreiche Komplexbildung. Die Auflösung des ^1H -NMR Spektrums eines solch großen metallocupramolekularen Aggregates ist in der Regel relativ schlecht. In diesem Fall sind jedoch relativ scharfe Signale zu erkennen. Vom Aussehen der Signale könnte ebenfalls davon ausgegangen werden, dass hier mehrere Spezies nebeneinander vorliegen könnten. Um diese Vermutung näher zu untersuchen wurde ein DOSY-Spektrum der Komplexlösung aufgenommen. Leider gelang es nicht ein Spektrum zu erhalten, aus dem der Diffusionskoeffizient bestimmt werden könnte. Um die Zusammensetzung des Komplexes zu bestimmen wurde ein ESI-MS Spektrum aufgenommen.

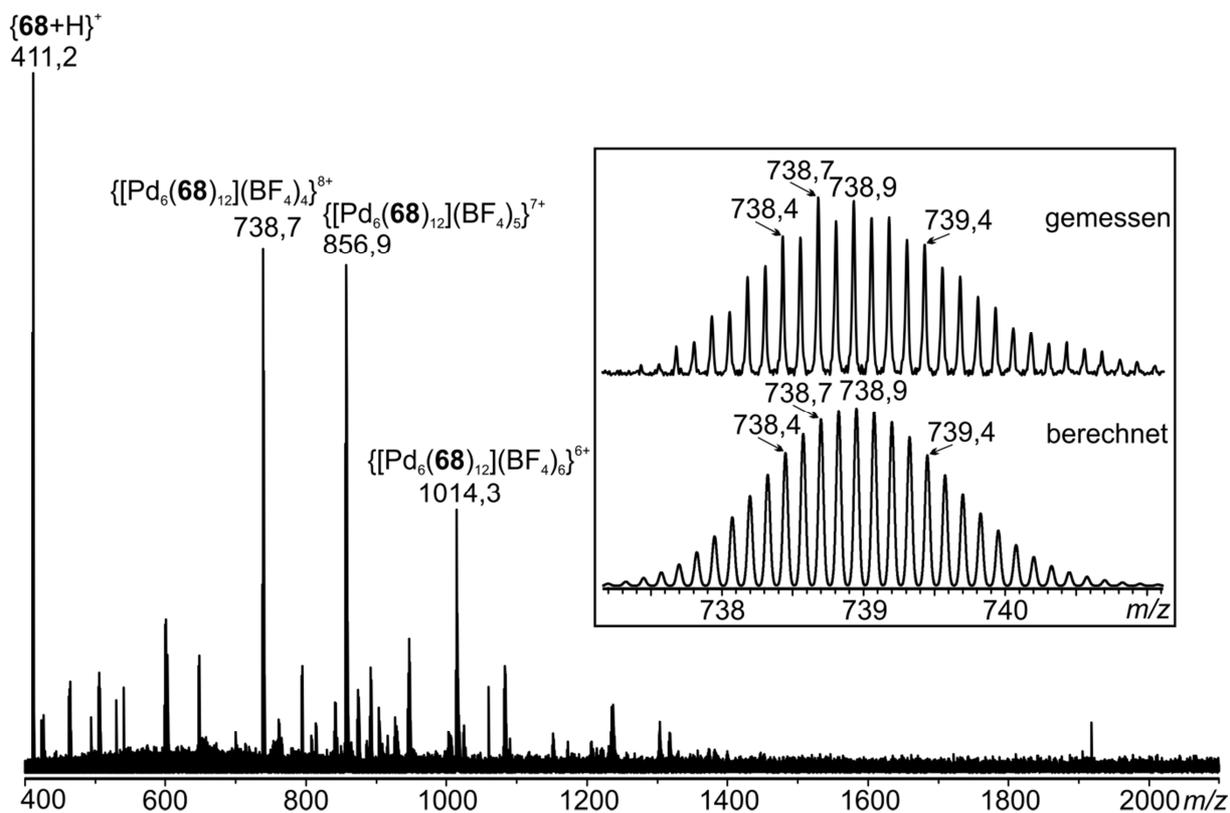


Abbildung 6.57 ESI-Massenspektrum (positiv) einer 2:1 Mischung aus (R_P)-**68** und $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in CH_3CN .

6. Metallosupramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

Das Ergebnis an sich ist verblüffend. In dem gemessenen Spektrum ist nur ein Komplex mit der Zusammensetzung M_6L_{12} mit unterschiedlicher Anzahl an Anionen zu sehen. Neben dem vermutlich intakten Komplex können auch keine Signale gefunden werden, die als Fragmente eines größeren Aggregats gedeutet werden können. Ein solcher Komplex hat die Form eines Würfels, wobei im Zentrum jeder Würfelfläche ein Palladiumion sitzt. Diese Ionen sind jeweils mittels Liganden über die Mitten der Würfelfkanten miteinander verknüpft. Die Kantenlänge eines solchen Würfels beträgt rund 25 Å.

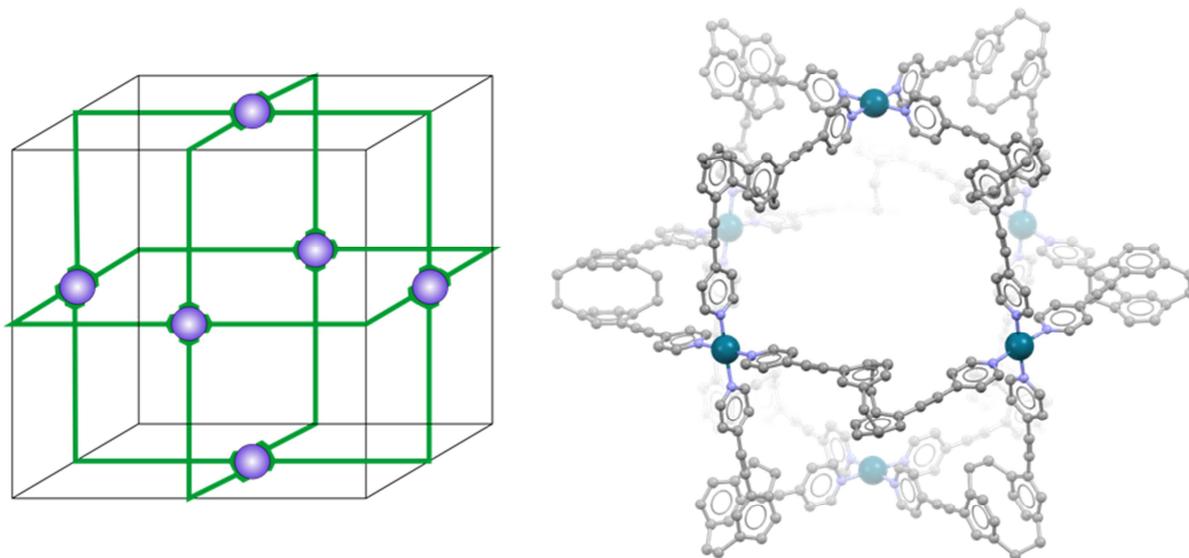


Abbildung 6.58 Graphische Darstellung der gebildeten $[Pd_6(R_p\text{-}68)_{12}]$ -Sphäre und PM3 minimierte Struktur des supramolekularen Komplexes $[Pd_6(R_p\text{-}68)_{12}]$; Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau), Palladium (grün).

Es ist in der Tat sehr erstaunlich, dass ein Ligand mit einem Winkel von rund 120° im Endeffekt eine Struktur bildet, die von einem Liganden mit einem Winkel von 90° erwartet worden wäre.^[39] Bei genauerer Betrachtung der berechneten Struktur in Abbildung 6.58 (rechts) wird jedoch deutlich, warum diese Form offensichtlich so begünstigt ist. Der Ligand **68** verbrückt nahezu spannungsfrei zwei Pd-Zentren. Darüber hinaus liegen die Pyridinsubstituenten in einer Ebene mit dem jeweiligen Deck des [2.2]Paracyclophangrundgerüst, an das sie gebunden sind. Durch die so entstandene Vergrößerung des π -Systems besteht ein Energiegewinn, welchen jedes System anstrebt. Beim Vergleich mit der Struktur der $M_{12}L_{24}$ Sphäre wird deutlich, dass dort eine solche spannungsfreie Konformation mit konjugiertem π -System offensichtlich nicht so einfach möglich ist. Zusätzlich können nicht beide Pyridinsubstituenten in einer Ebene mit dem sie verbrückenden [2.2]Paracyclophangrundgerüst stehen. Dieses Herausdrehen des Pyridinrings aus der Konjugation mit dem [2.2]Paracyclophangrundgerüst konnte bisher in zwei Fällen des analogen, auf dem 4,12-disubstituierten [2.2]Paracyclophan basierenden, Liganden (**65**) beobachtet werden. Sowohl in der Kristallstruktur (Abbildung 6.24) als auch im Komplex mit *Stang*-Ecken

6. Metallosupramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

(Abbildung 6.37) kam es aufgrund intermolekularer π - π -Stapelwechselwirkungen zu einer Verdrehung des Pyridinrings. Diese Wechselwirkungen fehlen hier jedoch, weshalb an dieser Stelle die Ausbildung eines großen, konjugierten π -Systems bevorzugt ist. Die Frage warum dieser Ligand sozusagen einen 90° Winkel simulieren kann, obwohl er von oben betrachtet einen 120° Winkel hat, wird aus Abbildung 6.59 deutlich.

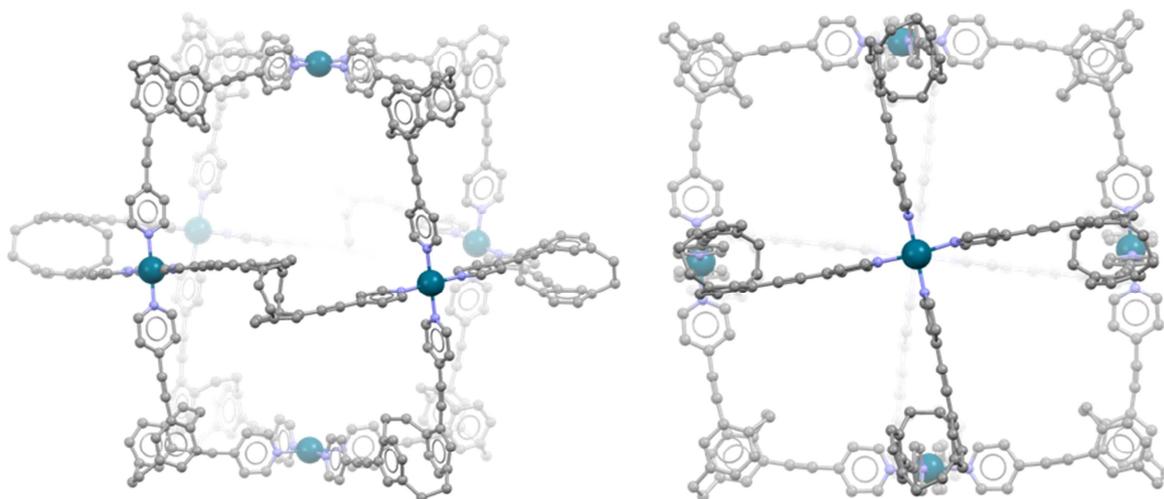


Abbildung 6.59 PM3 minimierte Struktur des supramolekularen Komplexes $[\text{Pd}_6(\text{R}_\text{P}\text{-68})_{12}]$ a) seitliche Ansicht b) Draufsicht; Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau), Palladium (grün).

Die Palladium(II)-Ionen besetzen zwar die Flächenmitten eines gedachten Würfels, die sie verbrückenden Liganden verhalten sich jedoch nicht so wie im schematisch dargestellten Ideal in Abbildung 6.58 (links). Das [2.2]Paracyclophangrundgerüst bringt eine Stufe in den Liganden ein. Diese Stufe macht es dem System in Endeffekt unmöglich die eigentlich erwartete Struktur aus Abbildung 6.55 einzunehmen. Stattdessen verdreht sich der ganze Ligand um rund 30° zu einer gedachten Falllinie durch das [2.2]Paracyclophangrundgerüst. Durch dieses Verkappen des Liganden liegen beide Stickstoffatome des Liganden *auf einer Höhe* und können so die Palladiumionen auf den Flächenmitten des Würfels überbrücken. Das hat dann auch im Umkehrschluss die leicht verdreht anmutende Struktur zur Folge (Abbildung 6.59, rechts).

Zuletzt wurden noch CD-Spektren des Komplexes und CD-Spektren des enantiomerenreinen Liganden aufgenommen und miteinander verglichen. Eine deutliche Verschiebung der Banden im CD-Spektrum ist ein weiterer Hinweis auf die Komplexbildung.

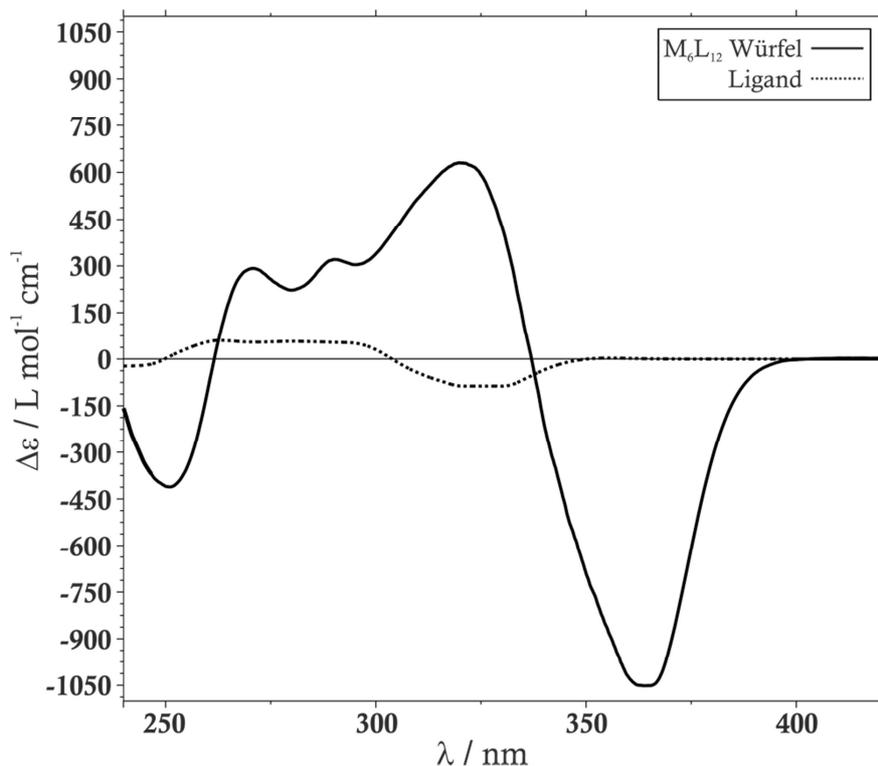


Abbildung 6.60 Vergleich der CD-Spektren des Liganden (R_P)-**68** (gepunktete Linie) wie auch der Komplexlösungen einer 1:1 Mischung aus $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$ + (R_P)-**78** (durchgezogene Linie).

Abbildung 6.61 zeigt im Vergleich die CD-Spektren des enantiomerenreinen Liganden wie auch des Komplexes. Es fällt auf, dass die Banden der beiden Spektren deutlich zueinander verschoben sind. Darüber hinaus zeigt das Spektrum des Komplexes eine deutlich höhere Intensität. Das lässt sich jedoch damit erklären, dass sich CD-Spektren additiv verhalten, wenn sich die Lage der Chromophore nicht signifikant ändert. Und da die Spektren auf ihre Konzentration normiert sind ergibt sich somit eine deutlich intensivere Bande für den Komplex, da dieser 12 Liganden enthält. Um dieses CD-Spektrum zur Strukturaufklärung nutzen zu können, wären an dieser Stelle ein quantenmechanisch berechnetes CD-Spektrum nötig.

Leider gelang es nicht von diesem Komplex Kristalle zu züchten, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet wären. Durch Diffusion verschiedener Lösungsmittel sowohl in die Acetonitril-, als auch die DMSO-Lösung wurde nur amorpher Feststoff erhalten. Da eine Bestimmung des Diffusionskoeffizienten, und somit der Größe des Aggregats, mittels 1H -DOSY NMR nicht möglich war, bedarf es noch weiterer Experimente um die postulierte Struktur zu verifizieren. Hier würde sich neben der Berechnung von theoretischen CD-Spektren auch die dynamische Lichtstreuung (DLS)^[173] eignen.

6.5 Darstellung eines metallosupramolekularen M_2L_4 -Käfigs

6.5.1 Generelle Aspekte

Im letzten Abschnitt der supramolekularen Metallkomplexe an Pd(II)- und Pt(II)-Ionen soll nun eine weitere Art von dreidimensionalen Strukturen vorgestellt werden. Durch die gezielte Wahl des Rückgratmoleküls oder, wie in den meisten bereits veröffentlichten Fällen, durch das Verwenden eines 3-Pyridins als Metallkoordinierende Einheit, können molekulare Käfigstrukturen mit einer Zusammensetzung von M_2L_4 erhalten werden. Diese molekularen Käfige sind zwar deutlich kleiner als die bereits vorgestellten und diskutierten Sphären, haben jedoch den Reiz, dass sie gezielter einzelne andere Moleküle oder Ionen in ihre Kavität aufnehmen können. Durch ihre intrinsisch dichter aneinander liegenden Liganden ist ihr Hohlraum deutlich besser nach außen abgeschirmt, was es den eingeschlossenen Molekülen oder Ionen deutlich schwerer macht, aus der Kavität heraus zukommen. Bereits im ersten veröffentlichten Beispiel eines solchen auf Pd^{II} basierenden Käfigs konnten *McMorran* und *Steel* ein PF_6^- -Ion im Inneren der Struktur festhalten.^[174] Mittlerweile gibt es eine Vielzahl an unterschiedlichen Liganden für die Bildung solcher molekularer Käfige. Diese Käfigverbindungen können nicht nur relativ einfache Anionen wie Hexafluorophosphat sondern auch deutlich größere Ionen und ungeladene Moleküle bis hin zu den Fulleren C_{60} und C_{70} aufnehmen.^[169,175-189] Alle diese Beispiele haben jedoch gemeinsam, dass sie aus vier identischen Liganden bestehen. Eine Erweiterung dieses Systems beschrieben *Johnson* und *Hooley*, indem sie einen Liganden mit einem sterisch anspruchsvollen Rest versahen und ihn in einem Selbstsortierungsprozess gemischt mit strukturell ähnlichen Liganden ohne sterisch anspruchsvollen Rest einsetzten.^[190] Der zusätzliche Rest sorgt in der Tat dafür, dass es zu einem gemischten Komplex kommt, da der Komplex bestehend aus vier sterisch anspruchsvollen Liganden energetisch benachteiligt ist. Dieser Ansatz inspirierte *Gütz* dazu ebenfalls einen Liganden mit einem 3-Pyridin als metallkoordinierende Einheit auf der Basis des BINOLs zu synthetisieren. Im Vergleich zu den bis jetzt genannten Beispielen sind diese Liganden chiral. Dies macht wiederum das Studium der chiralen Selbstsortierung am Beispiel eines M_2L_4 Käfigs möglich. Tatsächlich kommt es beim Einsatz des racemischen Liganden zu einer deutlich ausgeprägten narzisstischen Selbsterkennung und der selektiven Ausbildung des homochiralen Komplexes.^[38] Ein Nachteil dieses Systems ist jedoch, dass die am BINOL befindlichen MOM-Gruppen in die Mitte des Komplexes hineinragen. Diese sind zwar zu einem nicht unbeachtlichen Grad für die Selektivität der Selbstsortierung mitverantwortlich, füllen jedoch auch die Kavität zu einem großen Teil aus, was den Einschluss eines Gastmoleküls unmöglich macht. Es ist also durchaus naheliegend auch einen Liganden auf der Basis des

6. Metallosupramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

[2.2]Paracyclophans zu synthetisieren, welcher ebenfalls chiral ist, aber keine weiteren Gruppen besitzt, welche in die Kavität hineinragen. An diesem Liganden kann dann sowohl die chirale Selbstsortierung als auch der Einschluss verschiedener Moleküle untersucht werden.

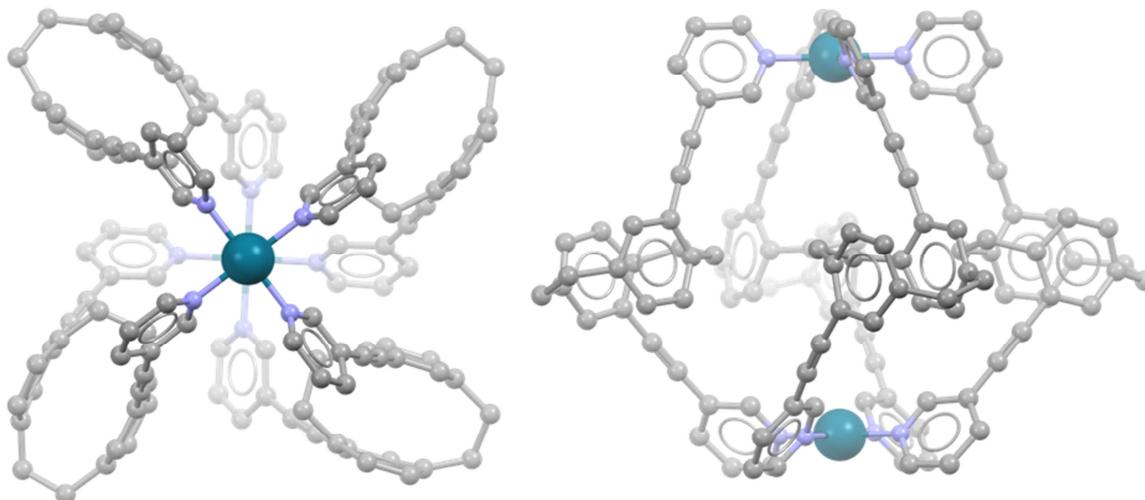


Abbildung 6.62 PM3 minimierte Struktur des supramolekularen Käfigs $[Pd_2(R_P-76)_4]$ a) Sicht von Oben b) seitliche Ansicht; Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau), Palladium (grün).

6.5.2 Synthese und Untersuchung des Liganden in Pd(II)-Komplexen

Die Synthese des Liganden erfolgt über eine Sonogashira-Reaktion aus dem 4,15-Diethynyl[2.2]paracyclophan (**45**) und dem, durch eine *aromatische Finkelstein-Reaktion*^[160-161] zugänglichen, 3-Iodpyridin. **76** konnte sowohl in enantiomerenreiner, als auch in racemischer Form in hervorragenden Ausbeuten von 89 % erhalten werden. Würde der Ligand auf Basis des 4,12-Diethynyl[2.2]paracyclophans (**32**) aufgebaut werden, ergäbe sich ein Molekül mit einem deutlich geringeren Winkel, welches vermutlich nicht die gewünschten M_2L_4 -Käfige bilden würde.

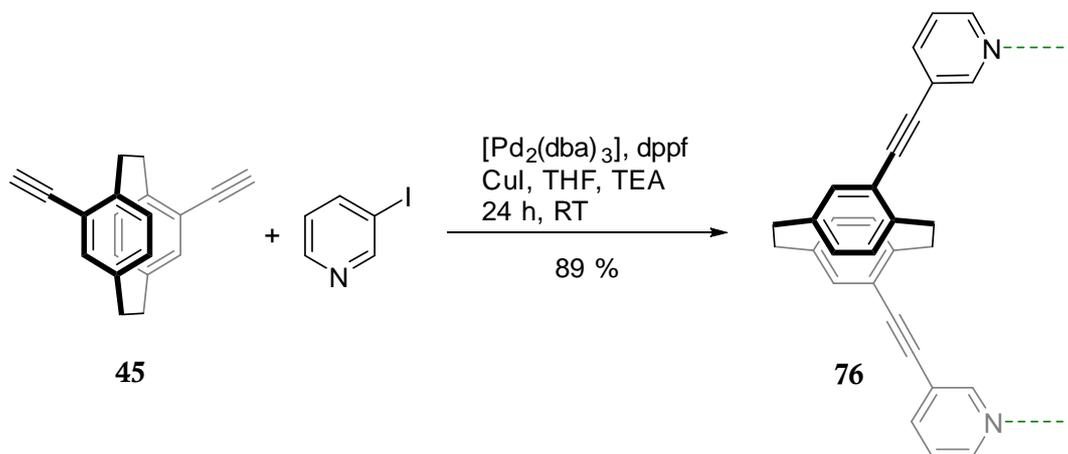


Abbildung 6.63 Synthese des Liganden **76** mittels Sonogashira Kreuzkupplung.

6. Metallosupramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

Um das Komplexierungsverhalten zu untersuchen wurde zunächst der enantiomerenreine Ligand in einer 2:1 Stöchiometrie mit $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ eingewogen, jeweils in Acetonitril- d_3 gelöst, zusammen gegeben und für 4 Stunden unter Rühren auf 60 °C erhitzt. Von dieser Lösung wurde ein Teil entnommen und 10:1 mit Acetonitril verdünnt um es mittels ESI-Massenspektrometrie zu untersuchen.

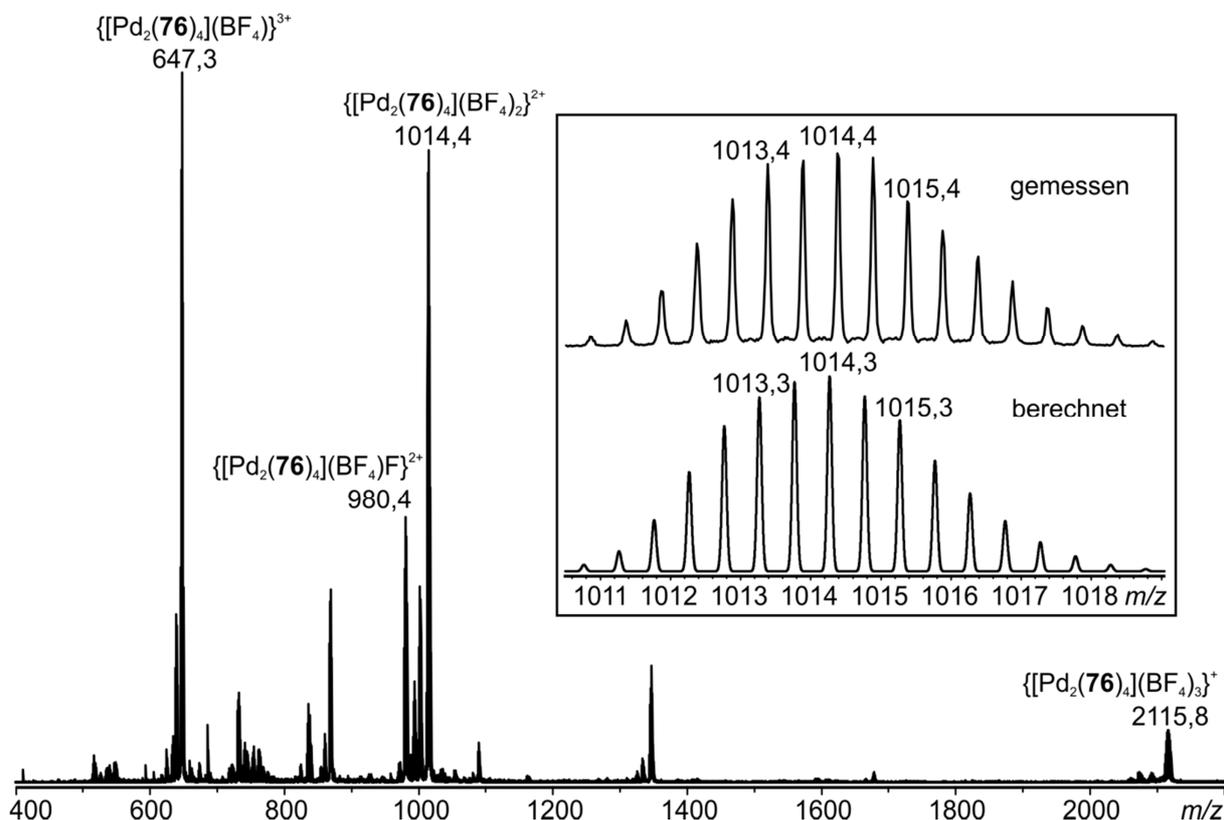


Abbildung 6.64 ESI-Massenspektrum (positiv) einer 2:1 Mischung aus (S_P)-**76** und $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in CH_3CN .

Das ESI-Spektrum in Abbildung 6.64 zeigt deutlich die Bildung des gewünschten M_2L_4 -Aggregates, da hauptsächlich Signale dieser Spezies mit einer unterschiedlichen Anzahl an Anionen zu sehen sind. Es ist im Spektrum ebenfalls kaum freien Ligand ($m/z = 410$) zu sehen. Darüber hinaus finden sich keine Fragmente, welche Hinweise auf ein größeres Aggregat sein könnten, sowie solche Signale, die größeren Aggregaten zugeordnet werden könnten. Die Präsenz von Fluorid als Gegenion, wie im Signal bei m/z 980,4, ist bei der Verwendung von BF_4^- -Anionen nicht zwingend vorhanden, aber auch nicht ungewöhnlich.

Da die Bildung eines Aggregats mit der Zusammensetzung M_2L_4 mittels ESI-MS nachgewiesen werden konnte, wurde im nächsten Schritt ein $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der Komplexlösung gemessen und mit dem Spektrum des freien Liganden verglichen (Abbildung 6.65). Die teils starken Verschiebungen der Signale belegen die Bildung eines Palladiumkomplexes. Jedoch sind neben

6. Metallocsupramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

der eigentlichen Hauptspezies, deren Signale dem gewünschten M_2L_4 -Komplex zuzuordnen sind, noch Signale einer weiteren Nebenspezies zu erkennen.

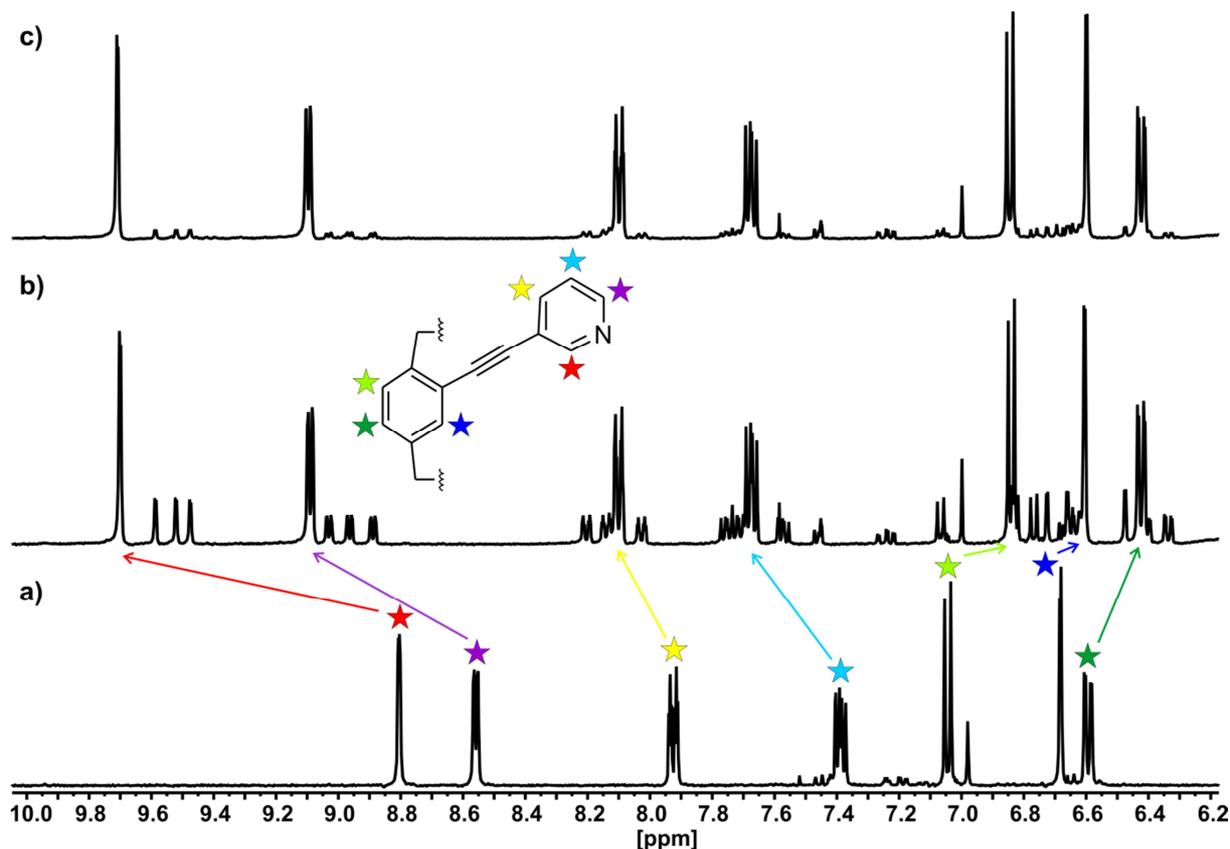


Abbildung 6.65 NMR-Spektren (400 MHz, 293 K) in CD_3CN von: a) (S_P) -76, b) 2:1 Mischung von (S_P) -76 + $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$ 4 h @ 60 °C, c) 2:1 Mischung von (S_P) -76 + $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$ 12 h @ 55 °C.

Erstaunlicherweise spaltet die Nebenspezies jedes der Signale dreifach auf, wobei jedes Signal ein vergleichbares Integral aufweist. Beide gebildeten Spezies sind kinetisch überraschend stabil, da sich am Aussehen des NMR-Spektrums auch nach mehreren Tagen nichts ändert. Um zu untersuchen, ob es sich bei dieser Nebenspezies um eine thermodynamisch stabile Konfiguration handelt, wurde die Lösung im NMR-Röhrchen für 12 h auf 60 °C erhitzt. In der Tat verschwinden diese Signale nahezu vollständig.

Das Aufspalten der Nebenspezies in drei Signale mit identischem Integral ist sehr erstaunlich und lässt sich auch nicht so einfach auf eine offene Struktur, ähnlich der in Abbildung 6.6 diskutierten, zurückführen. Eine Möglichkeit wäre, dass sich eine dreifach interpenetrierende Käfigstruktur ausgebildet hätte. Eine solche Verbindung ist zwar bis jetzt nicht bekannt, kann aber auch nicht ausgeschlossen werden. Darüber hinaus ist es auch denkbar, dass es sich nicht um eine dreifache Aufspaltung sondern um eine Vierfache handelt und es nur zu einer Überlagerung der Signale kommt. Um diese Möglichkeiten zu untersuchen bietet sich auch hier wieder ein 1H -DOSY Experiment an, um die Größe der verschiedenen Aggregate zu untersuchen.

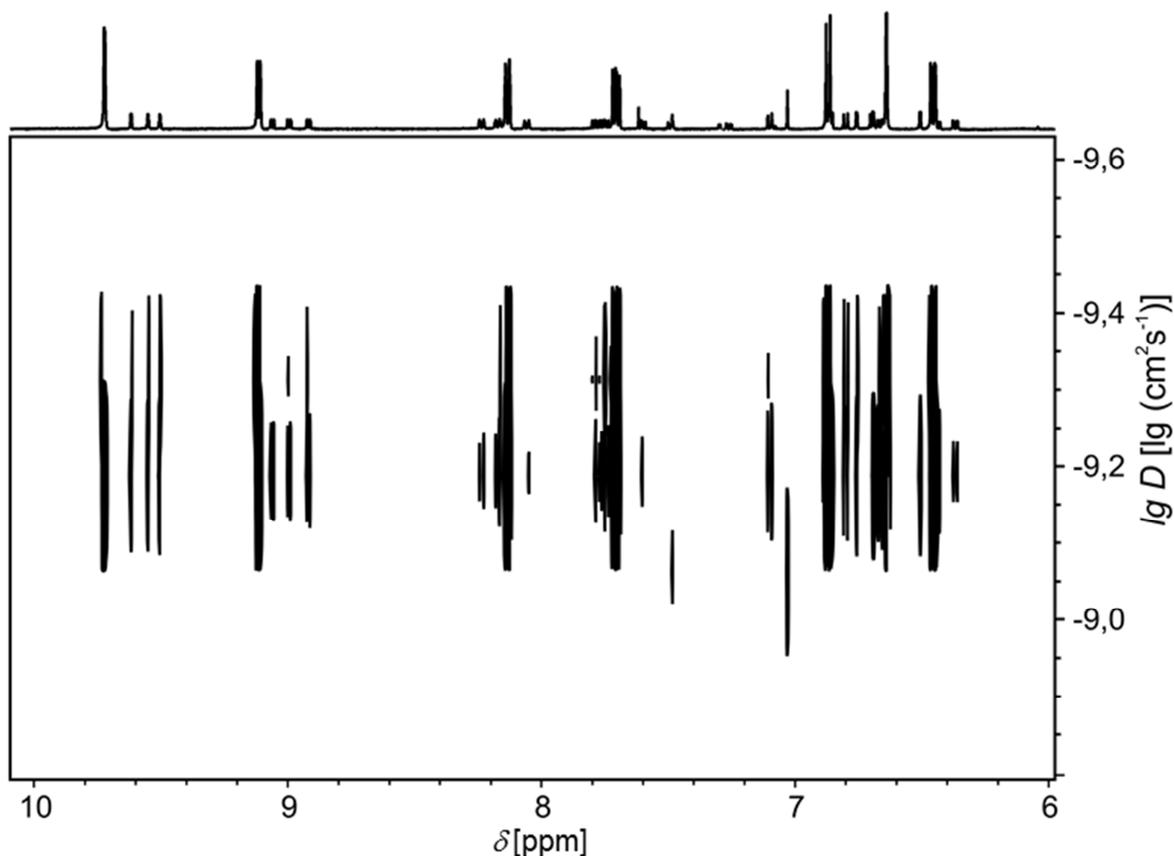


Abbildung 6.66 ^1H -DOSY-NMR des Spektrums aus Abbildung 6.5 b)

Im Spektrum ist gut zu sehen, dass alle Signale einen Diffusionskoeffizienten von $7,832 \cdot 10^{-10}$ besitzen. Es kann sich also nur um zwei Verbindungen mit einem sehr ähnlichen Durchmesser handeln. Der Gedanke des dreifach interpenetrierenden Käfigs fällt somit weg. Durch Umrechnen des Diffusionskoeffizienten nach der in Kapitel 3.1 beschriebenen Formel wird ein hydrodynamischer Durchmesser von $14,3 \text{ \AA}$ erhalten. Dieser Wert liegt gut zwischen den berechneten Dimensionen von $19,1 \text{ \AA}$ (Abstand zwischen den äußersten Wasserstoffatomen des [2.2]Paracyclophans) \times $11,4 \text{ \AA}$ (Metall-Metall-Abstand).

Da es sich bei der Nebenspezies offensichtlich um eine thermodynamisch weniger stabile Molekül handelt, wurde in einem nächsten Schritt die Bildung des Komplexes bei Raumtemperatur untersucht. Dazu wurde wieder der Ligand mit dem Pd(II)-Salz in einer 1:2 Stöchiometrie eingewogen, in Acetonitril- d_3 gelöst und mittels ^1H -NMR die Komplexbildung für 18 h mit einer Messung pro Stunde beobachtet.

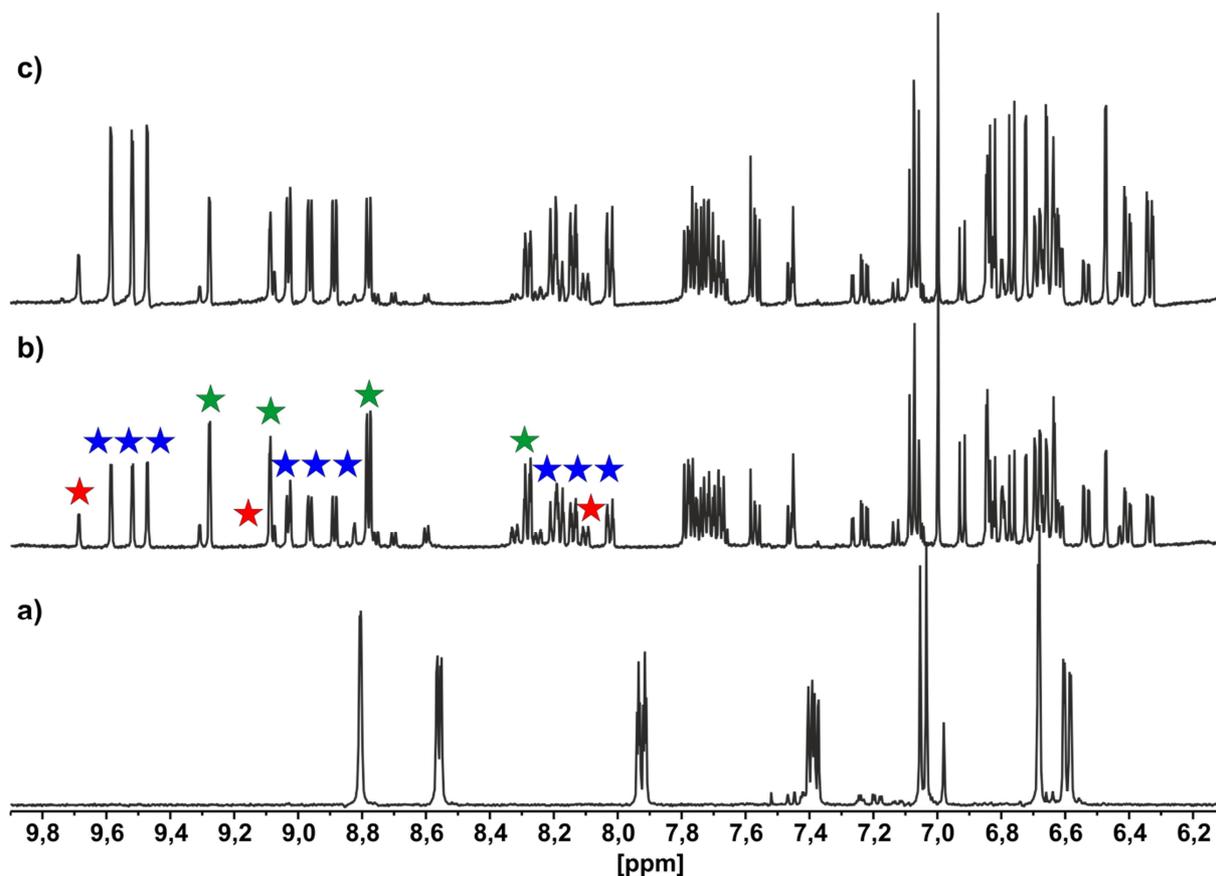


Abbildung 6.67 NMR-Spektren (400 MHz, 293 K) in CD_3CN von: a) (S_p) -76, b) 2:1 Mischung von (S_p) -76 + $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ 5 h @ 293 K, c) 2:1 Mischung von (S_p) -76 + $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ 18 h @ 293 K.

Die so erhaltenen Spektren zeigen deutlich, dass es zwar zur Bildung des Komplexes kommt, allerdings ist jetzt der relative Anteil der beiden Spezies umgekehrt. Die Signale des eigentlich erwarteten Komplexes sind nun deutlich kleiner von ihrem Integral, als die Signale der Spezies, welche einen dreifachen Signalsatz aufweist. Durch dieses Experiment konnte zusätzlich belegt werden, dass es wirklich zu einer dreifachen Aufspaltung des Signalsatzes kommt und nicht etwa ein Teil des Signalsatzes überlagert wird.

Allerdings ist neben den bereits diskutierten Signalsätzen auch ein weiterer Signalsatz hinzugekommen [siehe Abbildung 6.67 b) roter Stern: Signale des eigentlichen Komplexes, blauer Stern: Signale der eigentlichen Nebenspezies, grüner Stern: Signale eines weiteren Aggregats]. Dieser ist nicht auf den freien Liganden zurückzuführen. Da sich das Integral dieses Signalsatzes jedoch relativ zu den Integralen der anderen Signale kontinuierlich verringert, handelt es sich hierbei offensichtlich um eine nicht vollständige Komplexbildung. Aus Abbildung 6.67 könnte geschlossen werden, dass sich die *Nebenspezies* zu Lasten der anderen Aggregate in Lösung bildet. Werden jedoch die Integrale von *Haupt-* und *Nebenspezies* verglichen, so fällt auf, dass sich die Integrale der Signale des gewünschten M_2L_4 -Käfigs, im Vergleich zur *Nebenspezies*, kontinuierlich vergrößern. Ein Vergleich mit dem Integral des Lösungsmittelsignals zeigt zusätzlich, dass sich

6. Metallosupramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

der Anteil beider Spezies in der Lösung vergrößert, während sich die mit dem grünen Stern markierte Spezies kontinuierlich verringert. Um die Thermodynamik des Komplexbildungsprozesses näher zu untersuchen wurde diese Probe im NMR-Spektrometer für 4 h auf 60 °C erwärmt und jede Stunde ein ^1H -NMR-Spektrum gemessen.

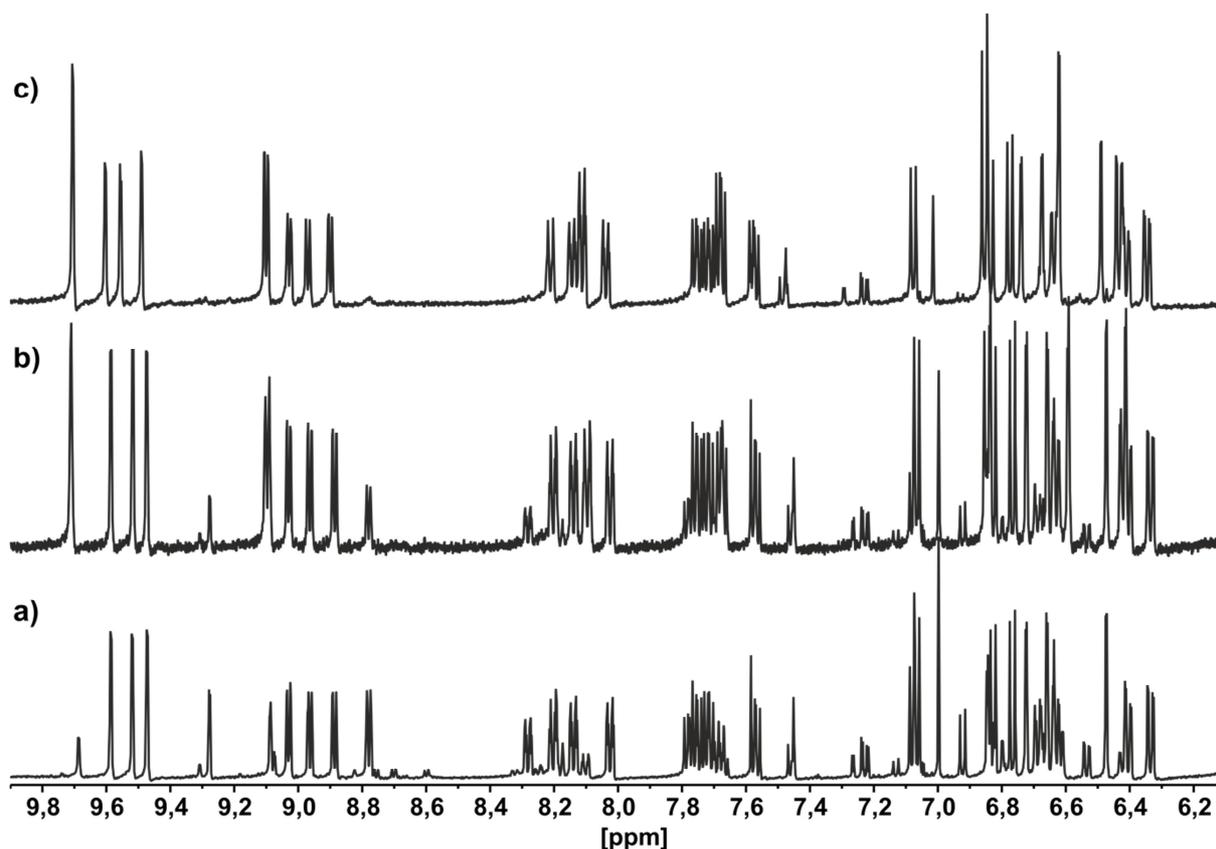


Abbildung 6.68 NMR-Spektren (400 MHz, 293 K) in CD_3CN von: a) 2:1 Mischung von (S_P) -**76** + $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ 18 h @ 293 K, b) 2:1 Mischung von (S_P) -**76** + $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ 2 h @ 60 °C, c) 2:1 Mischung von (S_P) -**76** + $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ 4 h @ 60 °C.

Das erste Spektrum wurde beim Erreichen der eingestellten Messtemperatur aufgenommen und zeigt bereits den deutlichen Trend, dass es sehr schnell zur Umwandlung der verschiedenen Komplexe in ihre thermodynamisch günstigste Form kommt. Um diesen Trend zu verdeutlichen sind in Abbildung 6.68 neben dem letzten Spektrum der Messung bei Raumtemperatur (a)) das Spektrum der Messung nach 2 h bei 60 °C (b)) und nach 4 h bei 60 °C (c)) gezeigt. Auch der Anteil, der bei Raumtemperatur zusätzlich gebildete Spezies, wird direkt viel geringer und ist bereits nach 4 h nicht mehr zu sehen. Da diese Hochtemperaturmessungen nicht über Nacht durchgeführt werden können, konnte leider keine Messung über einen längeren Zeitraum durchgeführt werden, um die Dynamik der Umwandlung besser zu untersuchen. Allerdings ist sehr deutlich abzusehen, dass letztendlich die Spezies mit dem einfachen Signalsatz der einzige Komplex in der Lösung sein wird, wie auch schon in Abbildung 6.65 gezeigt werden konnte.

6. Metallosupramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

Auch bei diesem Komplexbildungsexperiment lag es nahe, eine Lösungsmittelabhängigkeit zu untersuchen. Wie schon im Abschnitt 6.2 führte dort der Wechsel zu einem schwach koordinierenden Lösungsmittel wie DMSO schnell zur alleinigen Ausbildung der gewünschten Hauptspezies. Hierzu wurden wieder der enantiomerenreine Ligand und das Metallsalz in einem Verhältnis von 2:1 eingewogen. Das Metallsalz wurde in DMSO- d_6 gelöst und zum Liganden hinzugegeben. Die Mischung wurde dann kurz gerührt und auf 60 °C erhitzt, bis sich aller Ligand gelöst hatte. Hierbei wurde die Lösung von dunkelrot/braun, der typischen Farbe von $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in DMSO, zu blass braun/grünlich, was wiederum die typische Farbe für solche Komplexlösungen ist. Diese Lösung wurde dann mittels $^1\text{H-NMR}$ untersucht und es zeigt sich deutlich, dass durch die Änderung des Lösungsmittels nur eine Spezies ausgebildet wird.

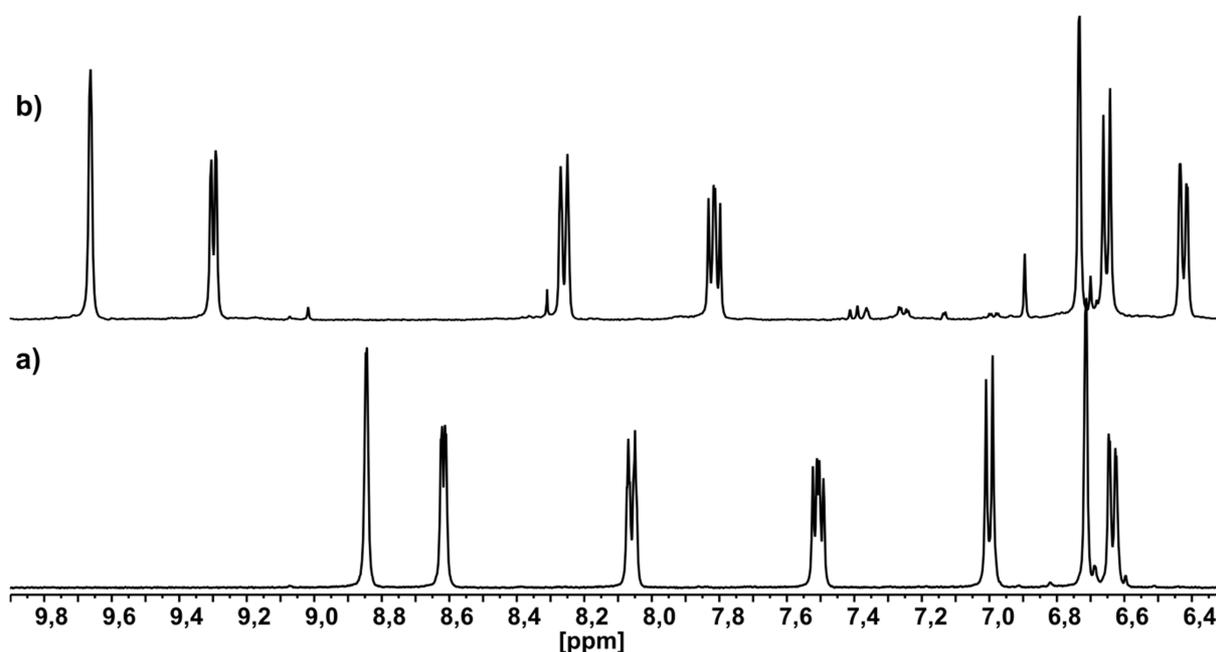


Abbildung 6.69 NMR-Spektren (400 MHz, 293 K) in DMSO- d_6 von: a) (S_P)-**76**, b) 2:1 Mischung von (S_P)-**76** + $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ 1 h @ 60 °C.

Die Verwendung eines schwach koordinierenden Lösungsmittels führt auch hier, wie schon im Abschnitt 6.2 gezeigt, direkt zur Ausbildung der gewünschten Hauptspezies. Das untermauert an dieser Stelle nochmals die Vermutung, dass es sich bei der Nebenspezies aus Abbildung 6.65 um ein, überraschend stabiles, Addukt mit Acetonitril handeln muss. Um sicher zu gehen, dass auch hier wirklich ein Komplex mit der Zusammensetzung M_2L_4 gebildet wurde, wurden wiederum ESI-MS Spektren aufgenommen, die dieses ebenfalls belegen.

Alle bis jetzt durchgeführten Experimente beruhten auf den enantiomerenreinen Liganden. Allerdings war es auch bei diesem Liganden von großem Interesse zu untersuchen, ob es, bei der Verwendung des racemischen Liganden, zu einer chiralen Selbstsortierung kommt. Insgesamt gibt es vier unterschiedliche Möglichkeiten, wie sich die Liganden in einer racemischen

Komplexlösung um die Palladiumionen sortieren können. Es können sich zunächst nur Liganden eines Enantiomers zu einem homochiralen Komplex zusammenfinden, was einer vollständigen chiralen Selbsterkennung entspräche. Es könnte auch ein einzelner Ligand gegen sein Enantiomer ausgetauscht werden, wodurch ein Komplex mit beiden stereoisomeren Liganden im Verhältnis von 1:3 zueinander erhalten werden würde. In den beiden ersten Fällen, lägen die Komplexe dann jeweils als racemische Mischung vor. Die letzten Möglichkeiten wären zwei achirale Komplexe, die die stereoisomeren Liganden in ein 2:2 Verhältnis enthalten. Hierbei können die jeweiligen Enantiomere der Liganden entweder *cis* oder *trans* zueinander stehen.

Um die chirale Selbstsortierung zu untersuchen, wurden die Komplexbildungsexperimente nochmals unter Verwendung des racemischen Liganden sowohl in Acetonitril als auch in DMSO durchgeführt. Wird Acetonitril als Lösungsmittel verwendet fällt nach kurzer Zeit ein weißer Feststoff aus, welcher sich auch nach längerem Erwärmen nicht wieder auflöst. Wird der Feststoff abgetrennt und ein $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des übrig bleibenden Lösungsmittels aufgenommen, kann in diesem Spektrum kein Signal gefunden werden, welches dem freien Liganden oder einem diskreten Komplex zugeordnet werden kann. Wird der Ligand also racemisch eingesetzt ist, die Bildung eines racemischen Polymers in Acetonitril offensichtlich energetisch deutlich begünstigt.

Wird allerdings statt Acetonitril DMSO als Lösungsmittel verwendet, so bleibt die resultierende Lösung klar und kann mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie untersucht werden.

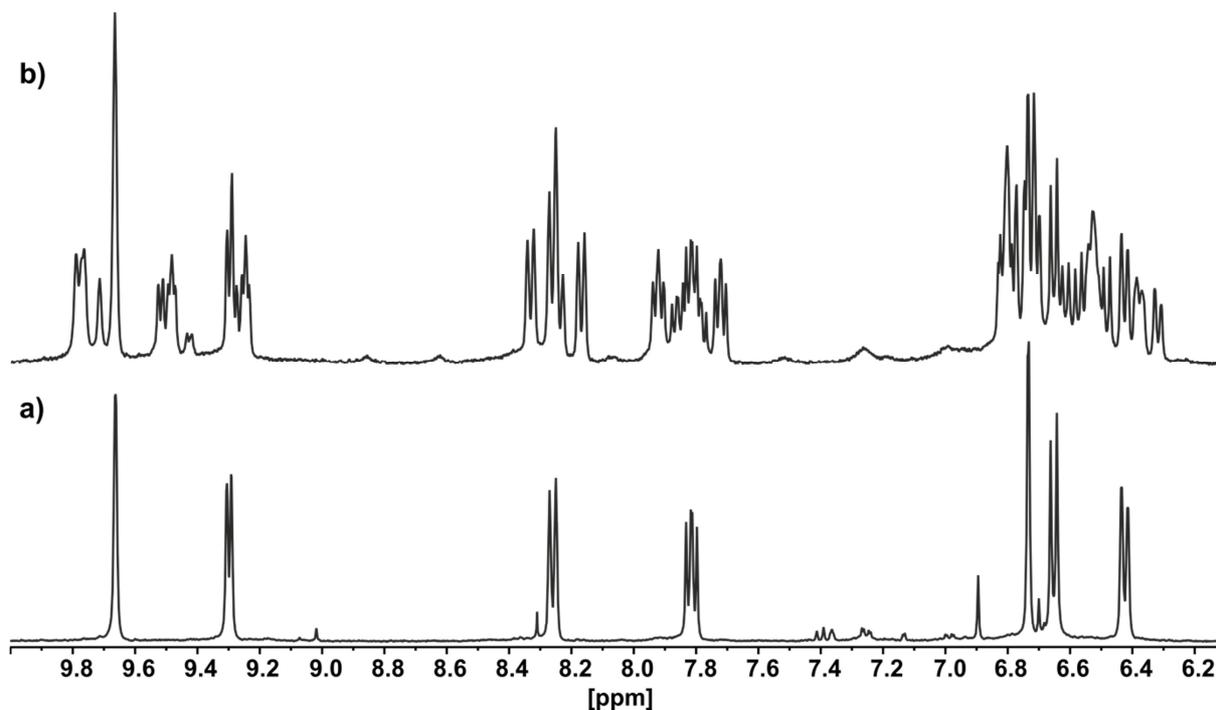


Abbildung 6.70 NMR-Spektren (400 MHz, 293 K) in DMSO-d_6 von: a) 2:1 Mischung von $(S_P)\text{-76} + [\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ 1 h @ 60 °C, b) 2:1 Mischung von $(rac)\text{-76} + [\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ 2 h @ 60 °C.

Ein Vergleich der Komplexspektren des enantiomerenreinen und racemischen eingesetzten Liganden zeigt zwar, dass es an dieser Stelle zu keiner selektiven, chiralen Selbstsortierung kommt. Zwar können einige Signale mit hoher Wahrscheinlichkeit dem homochiralen Komplex zugeordnet werden, welcher sich durch eine narzisstische Selbsterkennung bildet, daneben sind jedoch auch weitere Signale zu sehen, welche gemischten Spezies zugeordnet werden müssen. Auch durch längeres Erwärmen auf 60 °C ändert sich das in Abbildung 6.70 b) gezeigte Spektrum nicht. Somit kann hier nicht von einer vollständigen chiralen Selbstsortierung gesprochen werden. Durch die Überlagerung der Signale ist es schwer zu sagen, welche Spezies genau sich gebildet haben. Die Vielzahl der Signale spricht jedoch dafür, dass es zur Ausbildung aller oben erwähnten Spezies kommt. Eine genaue Quantifizierung der unterschiedlichen Spezies wurde jedoch nicht im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt.

6.5.2.1 *Einschluss von Ferrocen in den Hohlraum des Komplexes M_2L_4*

Im letzten Abschnitt soll nun der Einschluss von Ferrocen in die gebildete Struktur vorgestellt werden. Die Wahl des Gastmoleküls fiel auf Ferrocen, da dieses zwei Eigenschaften in sich vereint. Es ist nach Außen betrachtet ein neutrales Molekül, welches keine Konkurrenz zu den verwendeten Liganden darstellen sollte. Dieses Problem wurde ausgiebig in Abschnitt 6.4.1 diskutiert. Rein formal betrachtet besteht das Ferrocen jedoch aus einem Fe(II)-Kation und zwei Cyclopentadienylanionen ($C_5H_5^-$). Da das Eisen-Kation im Zentrum des Komplexes steht, sind die negativ geladenen Cyclopentadienylanionen nach außen hin positioniert. Hier sollte also ein positives Bestreben des Ferrocens bestehen sich aufrecht zwischen die beiden Palladiumionen des Komplexes zu stellen. Das wiederum sollte einen Einfluss auf das Redoxverhalten des eingeschlossenen Ferrocens haben. Ein ähnlicher Versuch wurde bereits 2002 von *Fujita* beschrieben.^[191] In dem hier beschriebenen Experiment würde sich jedoch nur ein einzelnes Ferrocen in der Kavität des Komplexes aufhalten können. Darüber hinaus handelt es sich beim Ferrocen um eine geschichtete Struktur, welche somit das metallorganische *Brüderchen* des [2.2]Paracyclophans darstellt.

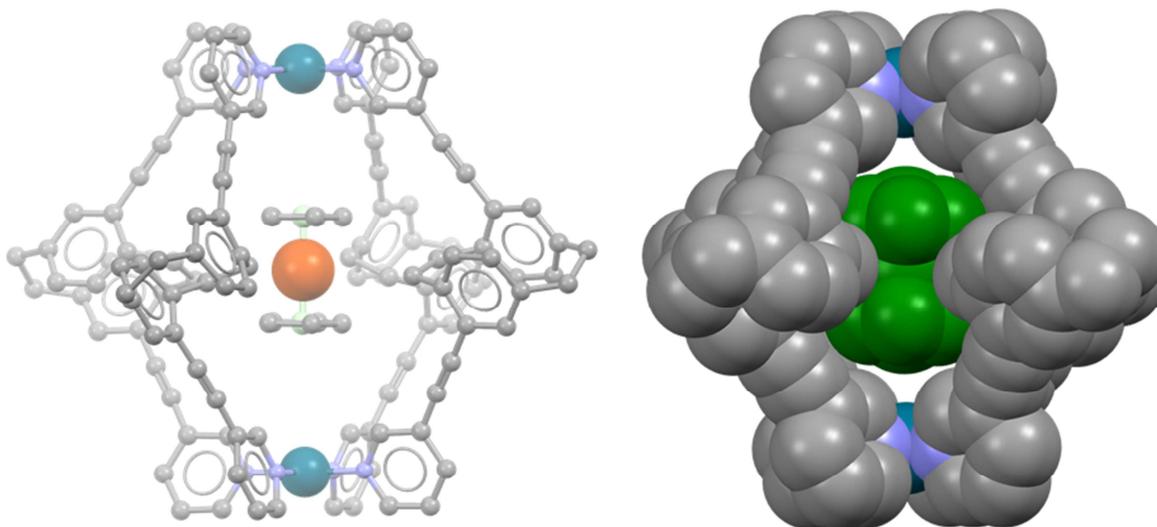


Abbildung 6.71 a) Ball and Stick Ansicht der PM3 minimierte Struktur des Komplexes mit Ferrocen in der Kavität Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau), Palladium (grün), Eisen (orange), b) Spacefill Ansicht der PM3 minimierten Struktur des Komplexes mit Ferrocen in der Kavität, zur besseren Übersicht wurde das Ferrocen grün eingefärbt.

Zunächst wurde der Einschluss des Ferrocens in den Komplex der Acetonitril-Lösung untersucht. Dazu wurde der Komplexlösung in einem ersten Versuch ein überschuss an Ferrocen zugegeben und für eine Stunde auf 60 °C erwärmt. Hierbei viel auf, dass sämtliche Signale der Nebenspezies nicht mehr zu erkennen waren. Offensichtlich übt das Ferrocen einen gewissen Templateffekt aus, der die Bildung der Struktur begünstigt. Um diesen Effekt genauer zu untersuchen, wurde nun eine Testreihe gemacht. Hierzu wurde eine neue Lösung des Komplexes wie oben beschrieben angesetzt, jedoch wurde diese Lösung nur für eine Stunde auf 60 °C erwärmt, um einen möglichst großen Anteil der Nebenspezies zu erhalten. Dieser Ansatz wurde dann mittels $^1\text{H-NMR}$ untersucht. Anschließend wurden 10 mol% bezogen auf die Stoffmenge des M_2L_4 Komplexes zugegeben und im NMR-Röhrchen für eine weitere Stunde auf 60 °C erwärmt. Von dieser Lösung wurde dann ein $^1\text{H-NMR}$ Spektrum aufgenommen. Dann wurde die Stoffmenge des Ferrocens auf 100 mol% erhohert, wieder für eine Stunde auf 60 °C erwärmt und ein $^1\text{H-NMR}$ Spektrum aufgenommen. Im Anschluss wurde dann die Stoffmenge auf 200 mol% erhohert und das Prozedere ein weiteres Mal durchlaufen.

6. Metallocsupramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

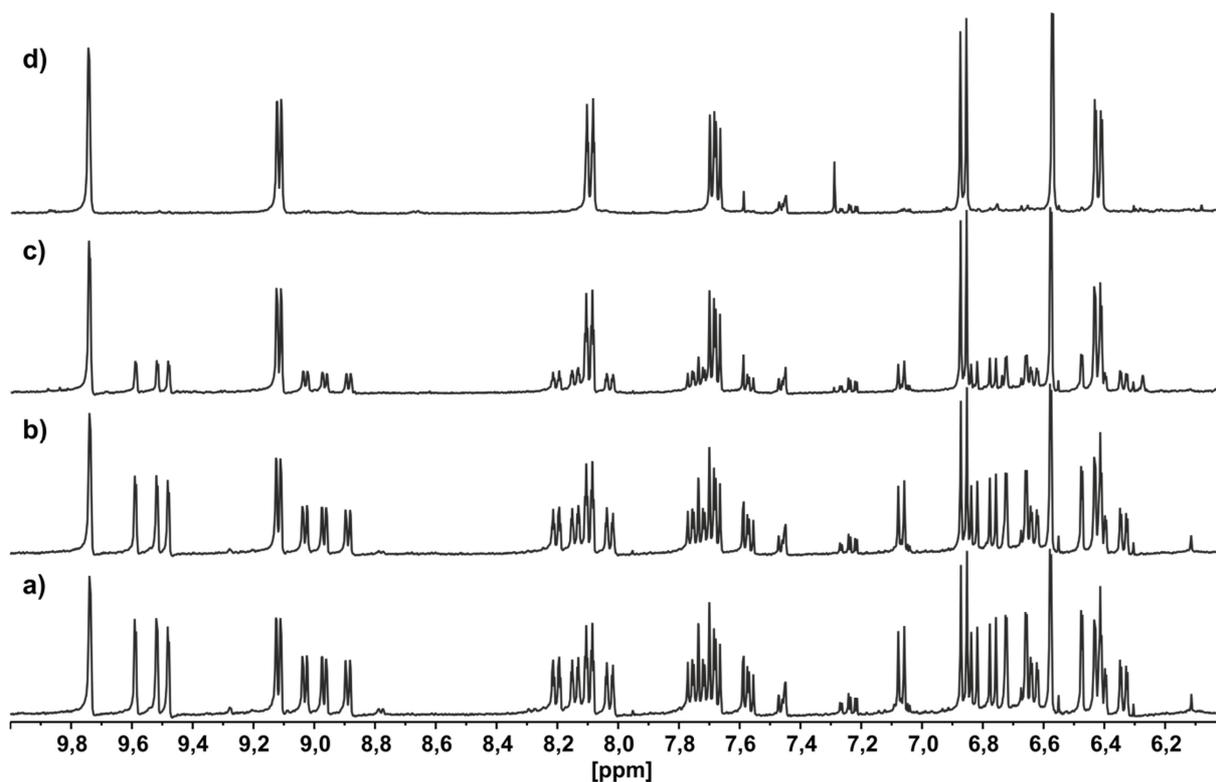


Abbildung 6.72 NMR-Spektren (400 MHz, 293 K) in CD_3CN von: a) 2:1 Mischung von $(S_P)\text{-76}$ + $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ 1 h @ 60 °C, b) 2:1 Mischung von $(S_P)\text{-76}$ + $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ + 10 mol% Ferrocen 1 h @ 60 °C, c) 2:1 Mischung von $(S_P)\text{-76}$ + $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ + 100 mol% Ferrocen 1 h @ 60 °C, d) 2:1 Mischung von $(S_P)\text{-76}$ + $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ + 200 mol% Ferrocen 1 h @ 60 °C.

Es ist in Abbildung 6.72 sehr deutlich zu erkennen, dass das Ferrocen einen starken Einfluss auf die Bildung des Komplexes hat. Bereits durch die Zugabe von 10 mol% Ferrocen zur Komplexlösung kommt es zu einer signifikanten Verringerung der Nebenspezies. Bei der Zugabe von 100 mol% Ferrocen ist die Nebenspezies nochmals deutlich weniger geworden und bei der Zugabe von 200 mol% ist sie nicht mehr zu beobachten. Dieser Effekt kann auch nicht auf die einfache Tatsache zurückgeführt werden, dass die Probe für jedes Experiment eine weitere Stunde erwärmt wurde. Durch dieses Experiment wurde die Probe insgesamt für vier Stunden auf 60 °C erwärmt. Für das erste Experiment (vgl. Abbildung 6.65 b)) wurde die Probe jedoch ebenfalls für vier Stunden bei dieser Temperatur erwärmt und zeigt, im Gegensatz zu dem in Abbildung 6.72 d) vorgestellten Spektrum, deutliche Signale der Nebenspezies.

Um den Templateffekt des Ferrocens auf die Bildung des Komplexes weiter zu untersuchen wurde die Bildung des Komplexes bei Raumtemperatur untersucht. In vorausgegangenen Experimenten (Abbildung 6.67) konnte gezeigt werden, dass sich hierbei die Nebenspezies zur Hauptspezies wandelt, und sich dieses Verhältnis erst wieder umkehrt, wenn die Probe auf 60 °C erwärmt wird. Daher wurde nun die Bildung des Komplexes bei Raumtemperatur in Gegenwart von Ferrocen untersucht. Hierzu wurden 1 Äquivalent (100 mol%) Ferrocen, bezogen auf einen M_2L_4 -Komplex, eingewogen und ebenfalls in Acetonitril gelöst. Die Lösung des Ferrocens wurde

6. Metallo-supramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

dann zu einer Lösung des Palladiumsalzes gegeben und die resultierende Lösung färbte sich stark grün. Diese grüne Lösung wurde nun zum Liganden hinzugegeben. Dieser löste sich allerdings nicht sofort vollständig auf. Nach zwei Tagen bei Raumtemperatur war dies jedoch geschehen und die Farbe der Komplexlösung hatte sich zu gelblich/bräunlich geändert, was auch die Farbe der Komplexlösung ohne Ferrocen entspricht. Von dieser Lösung wurde wiederum ein $^1\text{H-NMR}$ Spektrum aufgenommen. Dieses zeigt eindeutig nur die Bildung des gewünschten M_2L_4 -Komplexes und keiner Nebenspezies (Abbildung 6.73).

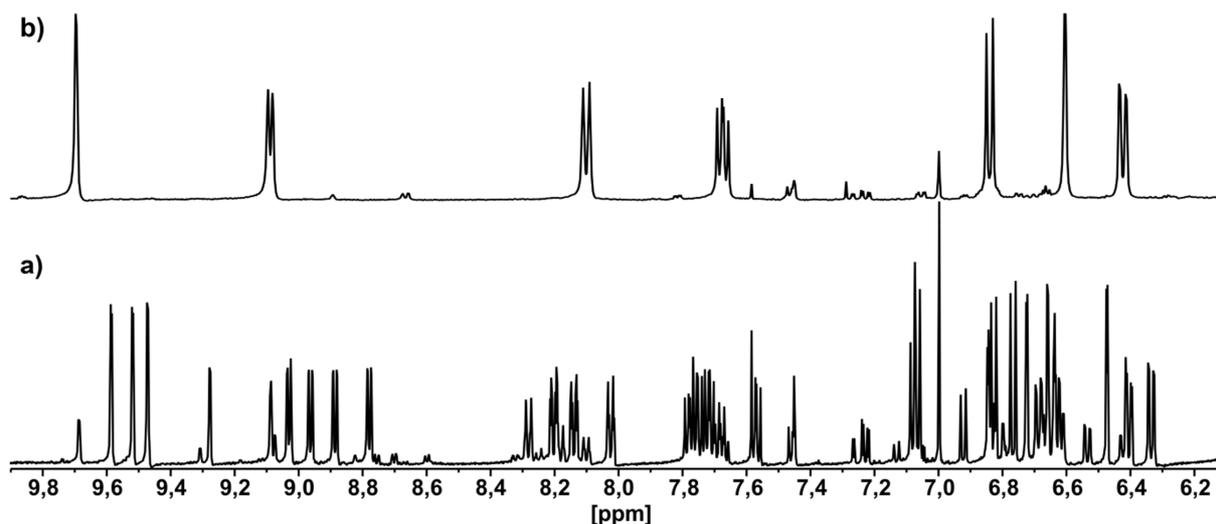


Abbildung 6.73 NMR-Spektren (400 MHz, 293 K) in CD_3CN von: a) 2:1 Mischung von (S_p) -76 + $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$, 18 h @ Raumtemperatur b) 2:1 Mischung von (S_p) -76 + $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ + 100 mol% Ferrocen 3 d @ Raumtemperatur.

Dieses Ergebnis steht im krassen Gegensatz zu den in Abbildung 6.67 vorgestellten Ergebnissen und unterstreicht Stärke des Templateffektes des Ferrocens. Dass hier, anders als im in Abbildung 6.72 gezeigten Beispiel, 100 mol% für eine vollständige Ausbildung des M_2L_4 -Komplexes reichen, kann auf die deutlich größere Reaktionszeit zurückgeführt werden. Allerdings wurde das Experiment aus Abbildung 6.72 nicht nochmal mit einer längeren Reaktionszeit wiederholt.

Um eine erste Erkenntnis über den Aufenthaltsort des Ferrocens zu erhalten wurde $^{19}\text{F-NMR}$ Spektren des Komplexes ohne Ferrocen sowie mit Ferrocen aufgenommen und miteinander verglichen. Das Tetrafluoroboratanion des Palladiumsalzes kann sich sowohl innerhalb als auch außerhalb der Kavität aufhalten. Abhängig davon, wie stark es innerhalb der Kavität gebunden ist, sollten zwei unterschiedliche Signale im $^{19}\text{F-NMR}$ Spektrum zu sehen sein. Ist die Bindung eher schwach erfolgt ein reger Austausch der Tetrafluoroboratanion und es würde ein gemitteltes Signal erhalten werden. Wird nun aber Ferrocen innerhalb der Kavität gebunden, könnten sich dort keine weiteren Anionen mehr aufhalten. Das würde dazu führen, dass nur noch ein Signal im $^{19}\text{F-NMR}$ Spektrum zu sehen wäre, welches, wenn es ein gemitteltes Signal wäre, eine unterschiedliche Verschiebung aufweisen sollte. Beide gemessenen Spektren zeigen jedoch nur

ein Signal, welche keinen Unterschied in ihrer chemischen Verschiebung aufweisen. Dies ist in erster Linie allerdings ein Hinweis darauf, dass sich im M_2L_4 -Käfig keine Tetrafluorboratanionen aufhalten oder die Änderung in der chemischen Verschiebung der Anionen innerhalb und außerhalb der Kavität keinen signifikanten Unterschied aufweist. Ebenfalls muss an dieser Stelle angemerkt werden, dass auch im ^{19}F -NMR kein externer Standard hinzugegeben wurde um die Spektren zuverlässig kalibrieren zu können.

Ein deutlich sichereres Indiz für den Einschluss innerhalb des M_2L_4 Käfigs sollte ein signifikanter Shift des Protonensignals des Ferrocens beobachtet werden können. Dazu wurde auch ein Vergleichsspektrum von reinem Ferrocen in Acetonitril aufgenommen und mit den bereits aufgenommen Komplexspektren, mit unterschiedlichem Ferrocenanteil, verglichen.

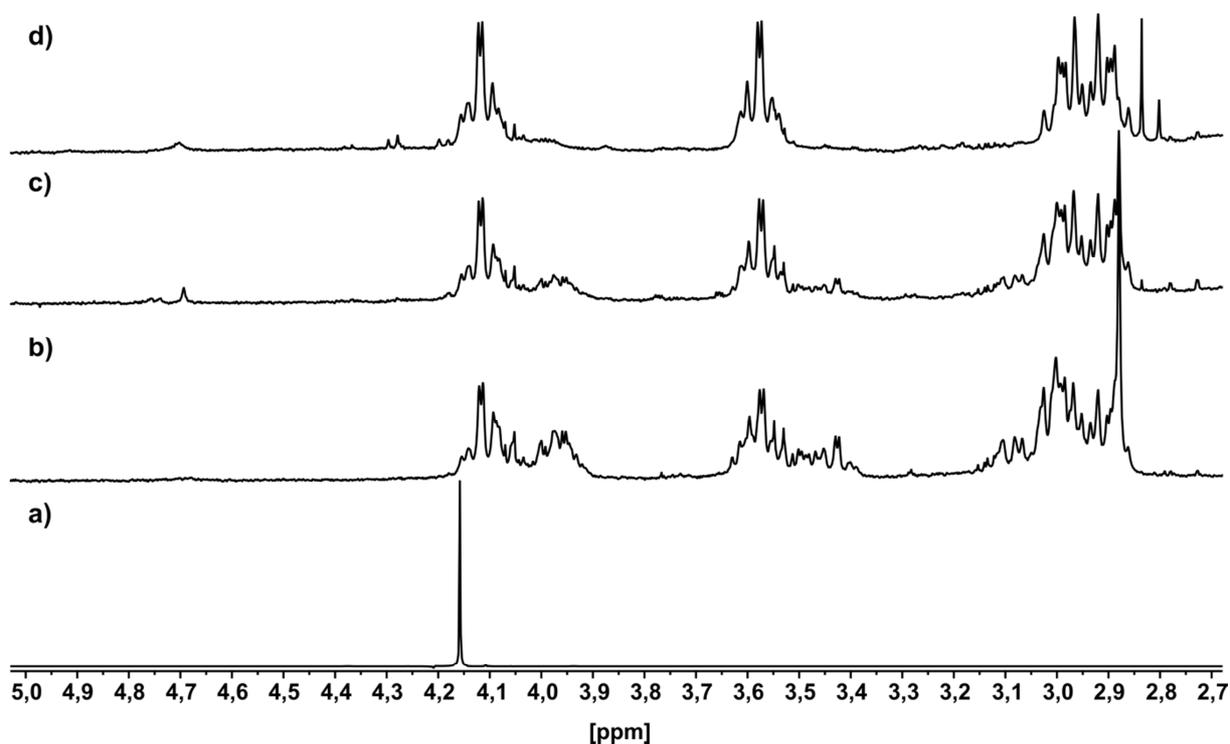


Abbildung 6.74 NMR-Spektren (400 MHz, 293 K) in CD_3CN von: a) Ferrocen, b) 2:1 Mischung von (S_P)-**76** + $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ + 10 mol% Ferrocen 1 h @ 60 °C, c) 2:1 Mischung von (S_P)-**76** + $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ + 100 mol% Ferrocen 1 h @ 60 °C, d) 2:1 Mischung von (S_P)-**76** + $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ + 200 mol% Ferrocen 1 h @ 60 °C.

Erstaunlicher Weise ist kein Signal zu sehen, welches ohne weiteres dem Ferrocen zugeordnet werden kann. Eigentlich würde ein deutlicher Shift des Signals erwartet werden. Es könnte hier auch der Fall eingetreten sein, dass sich das Signal jenseits der abgebildeten 2,7 ppm verschoben hat und dann nicht mehr unter dem Wasserpeak des Lösungsmittels gesehen werden kann. Durch die geringe Konzentration des Komplexes ist der Wasserpeak des Lösungsmittels überproportional groß und breit. Eine Lösung könnte sein den Komplex unter Schutzgas im trockenen Lösungsmittel herzustellen. Um die Thematik mit der vorliegenden Probe näher zu

6. Metallocsupramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

untersuchen wurden noch ^1H -NMR Spektren der Probe bei 60 °C, Raumtemperatur und -40 °C aufgenommen. Bei der Hochtemperaturmessung sollte aufgrund der höheren Energie im System freies Ferrocen in der Probe wieder sichtbar werden. Die Tieftemperaturmessung hat den Vorteil, dass hier gewisse Molekulardynamiken verlangsamt werden können.

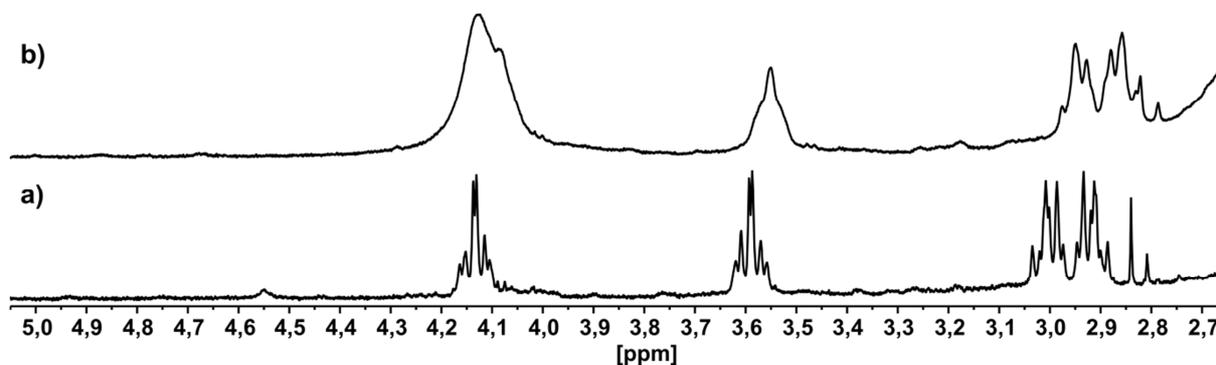


Abbildung 6.75 NMR-Spektren (400 MHz) in CD_3CN von: a) 2:1 Mischung von (S_P)-**76** + $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ + 100 mol% Ferrocen Messtemperatur 60 °C, b) 2:1 Mischung von (S_P)-**76** + $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ + 100 mol% Ferrocen Messtemperatur -40 °C.

Erstaunlicherweise kann beim Erwärmen auf 60 °C kein Ferrocen in der Lösung gefunden werden. Das spricht eher für die Möglichkeit, dass sich das Ferrocen innerhalb des Komplexes befindet und dort sehr stark gebunden wird. Diese starke Bindung hätte dann eine extreme Hochfeldverschiebung zur Folge, die das Ferrocensignal im ^1H -NMR eventuell bis unter das Wassersignal verschiebt. Allerdings gilt es zu bedenken, dass sich zwei Äquivalente Ferrocen in der Lösung befinden. Die semiempirische Rechnung zeigt hingegen deutlich, dass sich nur ein Ferrocen Molekül in der Kavität des Komplexes aufhalten kann. Wie das mit den Beobachtungen in Einklang zu bringen ist, liegt weiterhin im Dunkeln. Wird das Spektrum bei -40°C aufgenommen, ist das Signal des Ferrocens wieder im NMR-Spektrum sichtbar. Das könnte ein Hinweis darauf sein, dass sich das Ferrocen nicht innerhalb des Komplexes befindet, sondern außen am Komplex bindet und dort sehr schnell ausgetauscht wird. Warum es aber durch eine äußere Bindung zu so einer starken Verschiebung des Signals im ^1H -NMR kommen kann und wie sich hierdurch der starke Templateffekt erklären lässt, ist unklar und es wird deutlich, dass sich die gewonnenen Ergebnisse nicht ohne weiteres in Einklang bringen lassen.

Einen weiteren Hinweis könnten ESI-MS Spektren liefern. Diese zeigen deutlich die Bildung des M_2L_4 Käfigs. Signale, die dem Komplex zusammen mit Ferrocen zugeordnet werden könnten, sind allerdings nicht zu sehen. Das spricht wiederum für einen side-on Komplex des Ferrocens an die Palladiumionen des Komplexes. Durch diese sehr lose Bindung würde das Ferrocen beim Einbringen der Probe ins Hochvakuum sofort verloren gehen.

6. Metallocsupramolekulare Komplexe basierend auf quadratisch planar koordinierenden Pd(II)- und Pt(II)-Ionen

Letzte Gewissheit über den Verbleib des Ferrocens könnte bei diesen widersprüchlichen Ergebnissen nur eine Kristallstruktur geben. Tatsächlich wurden, durch langsame Diffusion von *n*-Hexan in die Komplexlösung, Kristalle erhalten, die mittels Einkristallstrukturanalyse vermessen werden konnten.

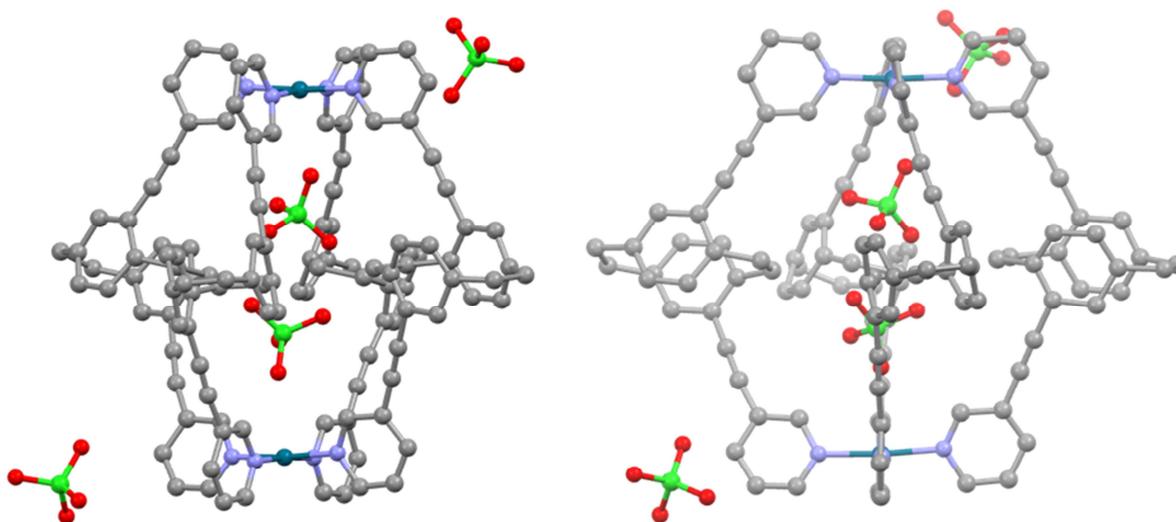


Abbildung 6.76 Kristallstruktur des Komplexes $[Pd_2(Sp-76)_4]$, erstaunlicherweise ist weder Ferrocen in der Struktur zu finden noch die eigentlich erwarteten BF_4 -Anionen; stattdessen sind vier Perchlorat-Anionen deutlich zu erkennen; Kohlestoff (grau), Stickstoff (blau), Palladium (dunkelgrün), Chlor (hellgrün), Sauerstoff (rot), Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt.

Das Ergebnis verblüfft. Zwar hat sich eindeutig der erwartete M_2L_4 -Käfig gebildet, allerdings ist in der abgebildeten Struktur kein Ferrocen vorhanden. Ebenfalls nicht vorhanden ist das Tetrafluoroboratanion des Palladiums. Stattdessen befinden sich zwei Perchloratanion innerhalb der Struktur und zwei fehlgeordnetes Perchloratanion außerhalb der Struktur. Woher diese Perchloratanionen kommen könnten ist nicht nachvollziehbar. Eine Verunreinigung des Palladiumsalzes ist auszuschließen, da diese auch in den massenspektrometrischen Untersuchungen hätte auffallen müssen. Eine andere Vermutung wäre, dass es sich nicht um Perchloratanionen sondern um Ferrate handelt, die durch Zersetzung des Ferrocens entstanden sind. Der vermessene Kristall war nicht von höchster Güte, weshalb es sein könnte, dass an dieser Stelle Elektronendichten falsch interpretierbar sind. Warum sich aber das Ferrocen, welches ansonsten eine sehr stabile Verbindung ist, zersetzen sollte, kann hier nicht erklärt werden. Ebenfalls bleibt es ungeklärt, warum keine Tetrafluoroboratanionen in der Struktur enthalten sind.

Was diese Struktur allerdings wiederum sehr schön zu zeigen vermag, ist die Eigenschaft der Pyridinstituenten orthogonal in der PdN_4 -Ebene zu stehen. Gleichzeitig ist auch hier wieder

zu erkennen, dass sich die Substituenten in einer Ebene mit dem [2.2]Paracyclophangrundgerüst befinden und so ein möglichst großes, konjugiertes π -Elektronensystem ausbilden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass in diesem Kapitel die erfolgreiche Bildung eines M_2L_4 Käfigs gezeigt werden konnte. Diese Bildung läuft in DMSO sehr schnell zum gewünschten Komplex ab. In Acetonitril gibt es eine weitere Minderspezies, welche erst durch langes Erwärmen der Komplexlösung immer mehr in den gewünschten Komplex übergeht. Hierbei ist es fundamental wichtig, dass die Lösung erwärmt werden muss, da sich ansonsten das Verhältnis von Minderspezies zum eigentlichen Komplex umkehrt. Sehr spannend ist hier die Fähigkeit von Ferrocen, als Templat zu fungieren. Wird dieses der Komplexlösung zugegeben, so sorgt es für eine schnelle Komplexierung hin zum gewünschten Komplex. Dieser Templateffekt ist sogar so stark, dass sich auch bei Raumtemperatur selektiv nur der gewünschte Komplex durch die Zugabe von Ferrocen bildet. Leider konnte nicht abschließend geklärt werden, ob sich das Ferrocen innerhalb oder Außerhalb der Kavität des Komplexes befindet.

7 Metallosupramolekulare Helicate mit Silber(I)-, Kupfer(I)-, Zink(II)- und Eisen(II)-Ionen

7.1 Grundlegende Aspekte

In diesem letzten Teil der Arbeit soll ein weiterer Bereich der metallosupramolekularen Chemie, die Helicate, vorgestellt werden. Helicat ist ein von *Lehn*^[26] eingeführtes Kunstwort, welches sich aus den Teilen „Helix“ (griech. Schraubengang, Windung, Spirale) und der in der Chemie allgemein gebräuchlichen Endung *-at* für Komplexe zusammensetzt. Es beschreibt also einen Komplex, in dem sich ein oder mehrere organische Liganden helical um mindestens zwei Metallionen winden.^[192] Die Bildung solcher Helicate folgt meist dem Prinzip der *symmetry-interaction*. In der Regel werden solche Liganden verwendet, die für die Koordination an das jeweilige Metallzentrum, auf mehrzählige Bindungsmotive zurückgreifen. Darüber hinaus stellt die Helicatbildung hohe Ansprüche an die Präorganisation des Liganden. Nur wenn die *Form* des Liganden vor der Komplexbildung ungefähr der *Form* im Komplex entspricht, kommt es zu einer erfolgreichen Helicatbildung. Als metallkoordinierende Einheit wurde hier das 2,2'-Bipyridin gewählt, welches sich für diese Art von Komplexen in unserer Arbeitsgruppe bewährt hat. Durch seine Eigenschaft als guter σ -Donor und mäßiger π -Akzeptor bildet es mit einer Vielzahl an Metallionen wie Ag(I), Cu(I), Fe(II) und Zn(II) stabile Helicate. Als Rückgratmolekül wurde wieder auf das 4,15-Diethinyl[2.2]paracyclophan (**45**) zurückgegriffen. Der Vorteil der C_2 -Symmetrie ist auch hier die Minimierung der Anzahl möglicher Stereoisomere, da so die Orientierung des Liganden im Komplex keine Rolle spielt. Der Ethinylspacer ermöglicht prinzipiell eine freie Drehbarkeit des Bipyridins bezüglich des [2.2]Paracyclophans. Somit wird eine sterische Hinderung von Rückgratmolekül und metallkoordinierender Einheit minimiert, was die Komplexierungseigenschaften des Liganden positiv beeinflussen sollte. Allerdings hat auch dieser Ligand eine Vorzugskonformation, welche ebenfalls einen Einfluss auf die Komplexstabilität hat.

Das endgültige Erscheinungsbild des Helicats wird jedoch vom verwendeten Übergangsmetallion vorgegeben. Ag(I)- und Cu(I)-Ionen bilden bevorzugt zweisträngige Helicate, da sie mit zweizähligen Liganden eine tetraedrische Koordination bevorzugen. Dahingegen ist Fe(II) als d^6 -Ion der klassische Vertreter für ein oktaedrisches Ligandenfeld. Das führt mit den hier verwendeten Liganden mit 2,2'-Bipyridin als metallkoordinierende Einheit zur Ausbildung eines dreisträngigen Helicats. Zn(II) ist in dieser Reihe ein Sonderfall. Genau wie Ag(I) und Cu(I) ist es d^{10} konfiguriert und erhält somit keine Ligandenfeldstabilisierungsenergie aus der Komplexbildung. Sein Komplexierungsverhalten ist jedoch insofern sehr unterschiedlich, da es

sich nicht auf eine Art Komplex festlegt, sondern gleichermaßen eine tetraedrische, wie oktaedrische Koordination eingehen kann. Daher ist es in der Regel möglich, mit diesem Metallion die Helicatbildung durch die relative Stöchiometrie von Ligand und Metallion zu beeinflussen. In Abbildung 7.1 sind die verschiedenen Helicate gezeigt, die durch die Koordination des Liganden an die verschiedenen Metallionen entstehen können.

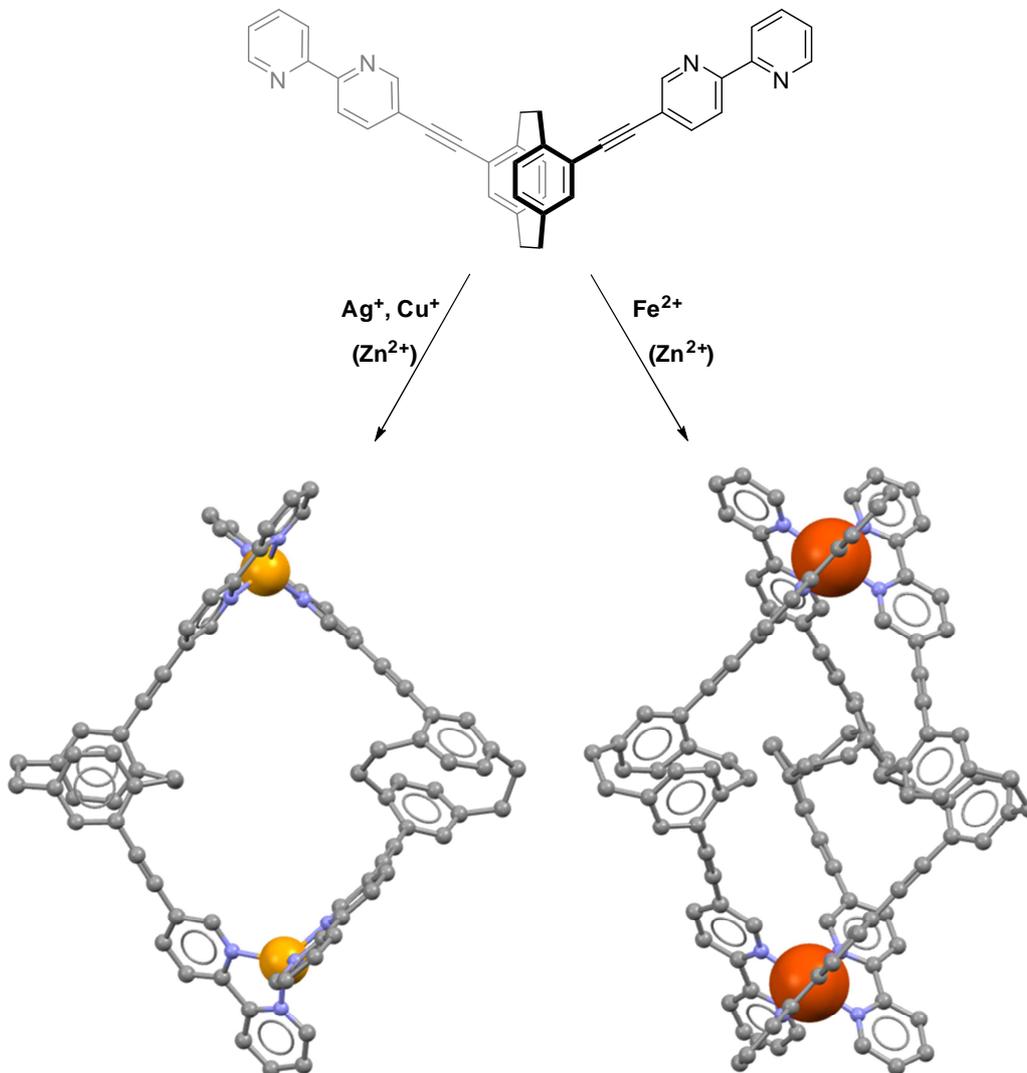


Abbildung 7.1 PM3 minimierte Struktur der möglichen Helicate links: zweisträngiges Δ,Δ -Helicat mit Cu(I) rechts: dreisträngiges Δ,Δ -Helicat mit Fe(II); Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau), Kupfer (orange), Eisen (rot), Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit entfernt.

Allerdings zeigt Abbildung 7.1 nicht die ganze Wahrheit. Auch wenn es sich hier um homoleptische Komplexe handelt, sind für jedes der hier abgebildeten Helicate noch zwei weitere diastereomere Komplexe denkbar. Um von diesen Komplexen die verschiedenen Konfigurationen der Metallzentren treffend zu beschreiben, wird meistens das *skew-line* oder auch *unoriented skew-line* System verwendet.^[193] Dieses System vereinfacht jeden Chelatliganden an

einem Metallzentrum auf eine Gerade, wobei zu beachten ist, dass jedes Metallzentrum einzeln für sich betrachtet wird. Die aus dieser Vereinfachung resultierenden windschiefen Geraden, von denen jeweils zwei eine gemeinsame Senkrechte haben, beschreiben den Drehsinn des Metallzentrums. Hierfür wird die *hintere* Gerade über den kleinsten aufgespannten Winkel mit der *Vorderen* zur Deckung gebracht. Die Drehrichtung dieser Symmetrieoperation bestimmt dann den Deskriptor des Metallzentrums, wobei eine Linksdrehung mit Λ und eine Rechtsdrehung mit Δ bezeichnet wird.

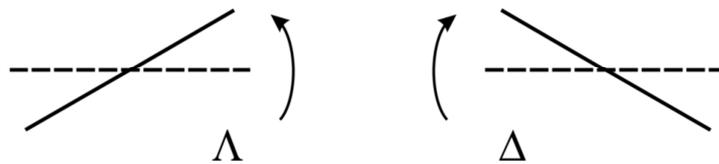


Abbildung 7.2 Δ und Λ Konfiguration nach dem skew-line System; die Drehrichtung um die hintere (gestrichelte) Linie mit der Vorderen (durchgezogen) über den kleinsten Winkel in Deckung zu bringen, bestimmt den Deskriptor.

Diese Bezeichnung ist bei der Einordnung oktaedrischer Komplexe eindeutig, da hier zwischen den Liganden immer Winkel von unter 90° aufgespannt werden. Alternativ lässt sich im Oktaeder auch die Drehrichtung, wie in Abbildung 7.3 dargestellt, beschreiben: Der Oktaeder wird so gedreht, dass er auf einer Dreiecksfläche zum Liegen kommt, welche von jedem Bipyridin ein Stickstoffatom enthält. Nun wird das obere Dreieck so gedreht, dass beide aufeinander zu liegen kommen und die als Bögen vereinfachten Liganden zueinander parallel sind, aber nicht in einer Ebene liegen. Der Drehsinn dieser Schraubenbewegung beschreibt die Δ - oder Λ -Konfiguration des Metallzentrums.

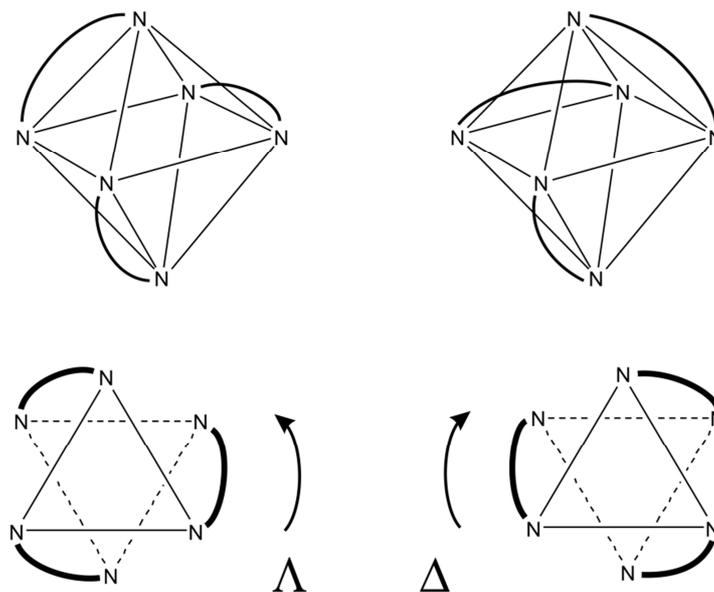


Abbildung 7.3 Bestimmung der Δ - und Λ -Konfiguration im Oktaeder.

Dieses System lässt sich generell auch auf tetraedrische Komplexe übertragen. Da im tetraedrischen Komplexen jedoch die Zuordnung *vorne* und *hinten* sehr leicht zu erkennen ist, bietet sich hier die Bestimmung gemäß des *skew-line* Systems an. Allerdings zeigt sich an Tetraedern auch sehr schnell die Schwäche dieses Beschreibungssystems. Ein perfekter Tetraeder kann auf diese Art und Weise nicht beschrieben werden. Durch die orthogonale Ausrichtung der Bipyridinliganden zueinander kann die Drehrichtung nicht bestimmt werden. Das liegt daran, dass dieses System von unsubstituierten oder symmetrisch substituierten Liganden ausgeht. Ein perfekter Tetraeder hätte zur Folge, dass das ganze System achiral wäre; erst ein nicht perfekter Tetraeder macht das System chiral. Eine Alternative ist das *oriented skew line*-System, welches den Liganden am Metallzentrum eine Richtung zuweist. Die Richtung des Pfeils zeigt hierbei die Lage des Substituenten an.

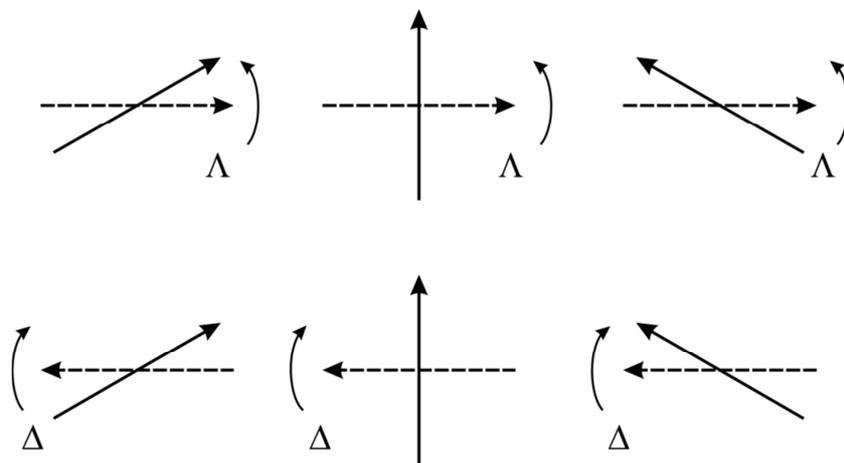


Abbildung 7.4 Bestimmung der Δ - und Λ -Konfiguration gemäß des *oriented skew-line* Systems; durch die Definition einer Richtung im Liganden lassen sich auch perfekte Tetraeder treffend beschreiben.

Dieses System hat seine Stärke in der Beschreibung von tetraedrischen Komplexen. In diesen haben die Liganden einen Winkel von ziemlich genau 90° zueinander, was eine Bezeichnung nach dem *skew line*-System nur schwer möglich macht. Aber auch in der Beschreibung von zweisträngigen Helicaten mit unterschiedlichen Rückgratmolekülen, von denen eines einen Winkel von über 90° und das andere einen Winkel von unter 90° aufspannt, ist dieses System zu bevorzugen. Da beide Systeme unter Umständen zu einer unterschiedlichen Bezeichnung desselben Helicats kommen, muss immer geklärt werden, welches benutzt wird. Um kongruent mit anderen Arbeiten der Arbeitsgruppe Lützen zu sein, wird auch in dieser Arbeit das *oriented-skew-line*-System verwendet.

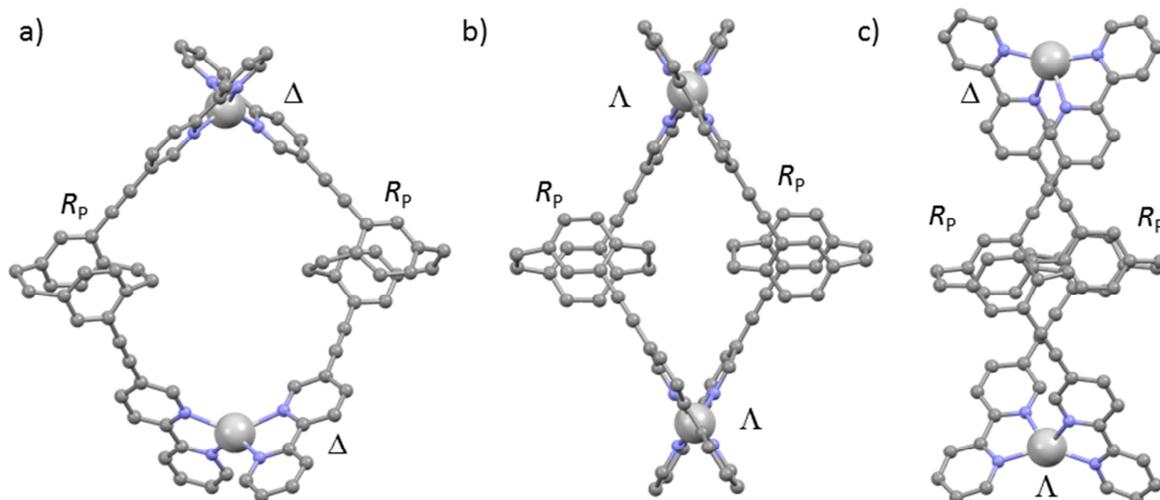


Abbildung 7.5 Alle möglichen zueinander diastereomeren Komplexe eines zweikernigen, zweisträngigen Ag(I)-Helicats unter Verwendung eines enantiomerenreinen Liganden (hier R_p); a) Δ,Δ -Helicat b) Λ,Λ -Helicat c) Δ,Λ -side-by-side-Komplex; Geometrieoptimierung auf dem theoretischen PBE-D3/def2-TZVP Level; Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau), Silber (silber), Wasserstoffatome wurden zu besserer Übersichtlichkeit entfernt.

Bei einem zweikernigen Komplex können unter Verwendung eines enantiomerenreinen Liganden drei zueinander diastereomere Komplexe, im Sinne einer diastereoselektiven Selbstorganisation, gebildet werden. Abbildung 7.5 zeigt am Beispiel der Ag(I)-Helicate die möglichen Δ,Δ -, Λ,Λ - und Δ,Λ -konfigurierten Komplexe, wobei diese bei einer unzureichenden Selektivität des Selbstorganisationsprozesses auch nebeneinander als Gemisch vorliegen können. In Abbildung 7.5 ist auch zu sehen, dass nur zwei der drei Komplexe als Helicate im eigentlichen Sinne bezeichnet werden können. Werden die Komplexe nach *Schönflies*-Nomenklatur^[168] eingeteilt, so gehören das Δ,Δ - und der Λ,Λ -Helicat zur D_2 -Punktgruppe, da sie neben der C_2 -Achse, welche durch die Übergangsmetallionen geht, auch noch eine zweite, dazu orthogonale C_2 -Achse besitzen. Diese zweite Drehachse fehlt jedoch dem Δ,Λ -Helicat, unter der Annahme, dass die Tetraedersymmetrie am Metallzentrum erhalten bleibt. An und für sich ist auch dieser Komplex chiral, da seine Chiralität noch auf dem definierten stereochemischen Element des Liganden beruht. Allerdings sind hier die Liganden nicht mehr helikal um die Metallzentren organisiert, sondern in einer *side-by-side*-Anordnung, in der die Metallzentren eine *meso*-artige Konfiguration einnehmen. Aus diesem Grund wird dieser Komplex, mit gegensätzlich konfigurierten Metallzentren, auch als *meso*-Helicat bezeichnet. Diese Erniedrigung der Symmetrie im *side-by-side*-Komplex hat auch eine direkte Auswirkung auf die $^1\text{H-NMR}$ Spektren. Da die Bipyridin-Substituenten in diesem Aggregat unterschiedlich zum [2.2]Paracyclophanrückgrat orientiert sind, geht die magnetische Äquivalenz der beiden Ligandenhälften verloren, was einen doppelten Signalsatz im Vergleich zum freien Liganden zur Folge hätte. Nun muss an dieser Stelle angemerkt werden, dass das gerade beschriebene

Aussehen eines Δ,Δ -Helicats nicht mit der Struktur in Abbildung 7.5 c) übereinstimmt. Hier kommt es zu einer Beibehaltung der Ligandensymmetrie unter erheblicher Deformation der Tetraedersymmetrie am Ag(I)-Ion. Diese Struktur mag dem Berechnungsmodell geschuldet sein, aber auch wenn sie so in Lösung vorliegen sollte, würde diese Struktur einen doppelten Signalsatz im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum, bezogen auf den freien Liganden, zeigen, da das jeweils *untere Deck* des [2.2]Paracyclophans eine sehr große räumliche Nähe mit seinem Gegenpart des anderen Liganden aufweist und somit nicht mehr mit dem *oberen Deck* magnetisch äquivalent sein kann.

In der Arbeitsgruppe *Lützen* haben sich bis jetzt *Benkhäuser*, *Bunzen*, *Gütz*, *Hapke*, *Hovorka*, *Kiehne*, *Küchler* und *Piehler* mit der Untersuchung von zwei- und dreisträngigen Helicaten beschäftigt. Da es sich hierbei um ein sehr breit gefächertes Feld handelt, soll hier nur ein kleiner Abriss der gesamten Arbeiten in der Arbeitsgruppe *Lützen* vorgestellt werden, welche für die Ergebnisse in dieser Arbeit eine besondere Relevanz haben. *Kiehne* synthetisierte mehrere Liganden, die neben 2,2'-Bipyridinen auch 2-Pyridinmethanimine oder Catechole als metallkoordinierende Einheit besitzen. Als Rückgratmolekül nutzte er neben verschiedenen Derivaten der Trögerschen Base auch D-Isomannit. Da die Derivate der Trögerschen Base nur racemisch eingesetzt wurden, konnte *Kiehne* in diesem Fall keine Aussage über die Ausbildung der Λ,Λ - und Δ,Δ -Helicate machen. Er konnte jedoch zeigen, dass sich nicht der *side-by-side*-Komplex gebildet hat und es mit hoher Wahrscheinlichkeit zur Ausbildung homoleptischer Helicate durch *narzisstische Selbstsortierung* gekommen ist.^[29,42,44] Bei den synthetisierten Komplexen mit D-Isomannit als Rückgratmolekül konnte er jedoch zeigen, dass sich selektiv die Λ,Λ -Helicate gebildet haben.^[28] *Benkhäuser* gelang es dann, den Bis(bipyridin)liganden einer in 3,9-Position difunktionalisierten Trögerschen Base enantiomerenrein darzustellen. Durch den Vergleich von gemessenen und quantenmechanisch berechneten CD-Spektren konnte so die Λ,Λ -Konfiguration des Silberhelicats, unter Verwendung des (5R,11R) konfigurierten Liganden, bewiesen werden.^[194] *Bunzen* und *Hapke* haben sich mit der Synthese von zweikernigen Helicaten auf Basis des BINOL mit 2,2'-Bipyridin als metallkoordinierende Einheit beschäftigt. Beide konnten zeigen, dass sich bei Verwendung des (S_a)-BINOLs, durch diastereoselektive Selbstorganisation, Δ,Δ -Helicate und bei Verwendung des (R_a)-BINOLs Λ,Λ -Helicate ausgebildet haben.^[30,34-36] Nur in einem einzigen Fall gelang es *Piehler*, durch die Koordination eines enantiomerenreinen Bis(bipyridin)liganden auf Basis eines 9,9'-Spirofluorens an Cu(I) und Ag(I) in einem diastereoselektiven Selbstorganisationsprozess, das Δ,Λ -(*meso*)Helicat herzustellen.^[48]

7.2 Synthese des Liganden und Untersuchung des Komplexierungsverhaltens

Als Rückgratmolekül für den Liganden zur Ausbildung von Helicaten wurde auf **45** zurückgegriffen. Dieses wurde mit dem entsprechenden 5-Iod-2,2'-bipyridin in einer Sonogashira-Kupplung umgesetzt. Die Synthese verlief in sehr guten Ausbeuten von 90 %. Der Ligand wurde sowohl enantiomerenrein in Form des (*R_P*)-Enantiomers wie auch racemisch synthetisiert.

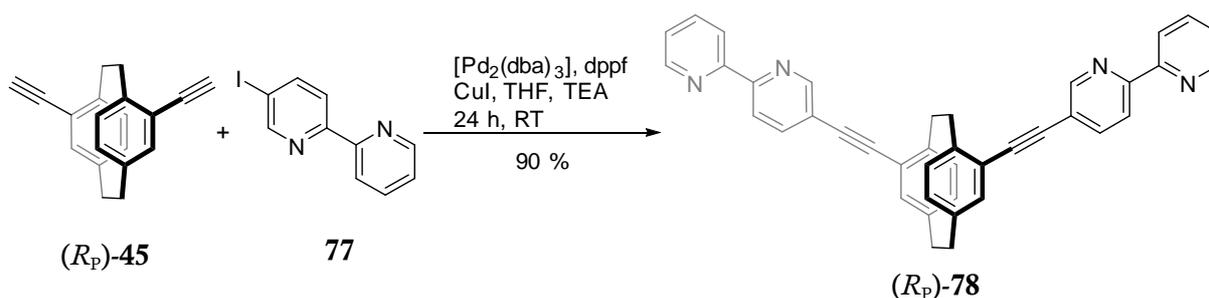


Abbildung 7.6 Synthese des Liganden (*R_P*)-**78** mittels einer Sonogashira-Kreuzkupplung aus **45** und **77**.

Erfreulicherweise gelang es auch von diesem Liganden, in seiner enantiomerenreinen Form, Einkristalle zu züchten, welche den Anforderungen der Röntgenstrukturanalyse entsprachen.

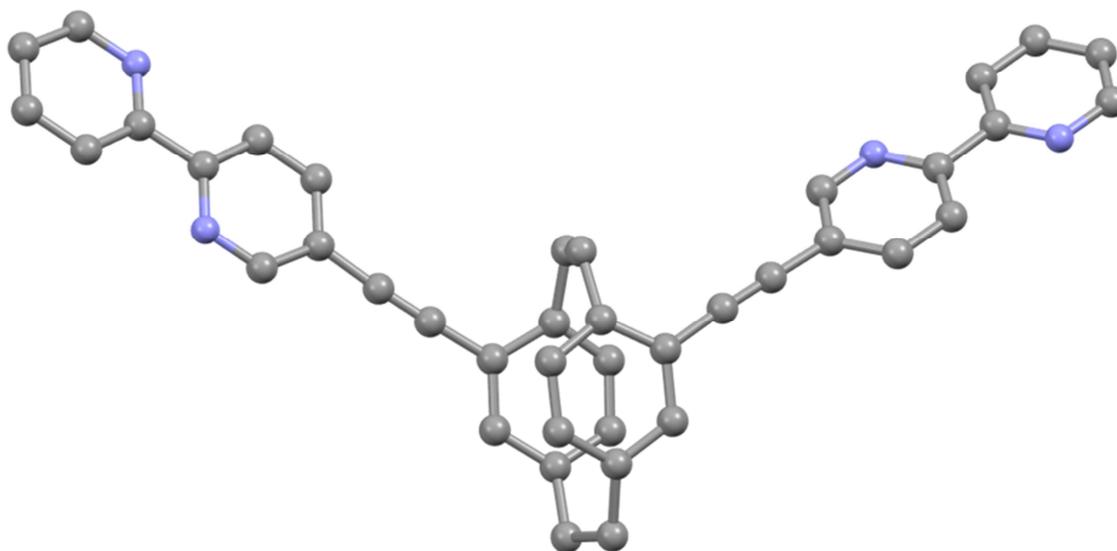


Abbildung 7.7 Kristallstruktur des Liganden (*R_P*)-**78**; Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau), Wasserstoffatome wurden zu besserer Übersichtlichkeit entfernt.

Abbildung 7.6 ist die Kristallstruktur gezeigt, in der sehr gut zu erkennen ist, dass die Stickstoffatome der 2,2'-Bipyridine im freien Liganden einen möglichst großen Abstand zueinander wählen, ohne die Konjugation des π -Systems aufzuheben. Diese Anordnung kann

mit den freien Elektronenpaaren am Stickstoff erklärt werden, die eine elektronische Abstoßung zueinander erfahren. Diese Verdrehung wird erst durch die Komplexbildung an ein Metallion aufgehoben, da die Bindung dann über diese freien Elektronenpaare verläuft.

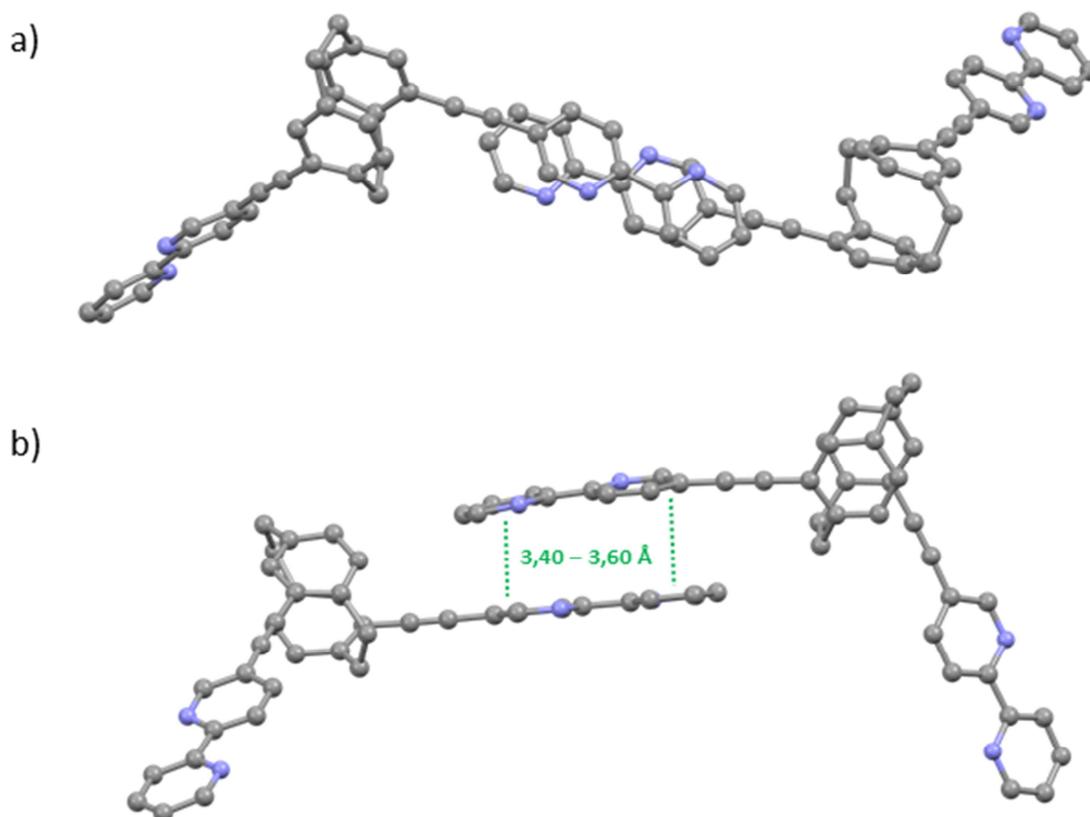


Abbildung 7.8 Kristallstruktur von a) Ligand R_p -(78) Draufsicht der π -Stapelung b) seitliche Ansicht und Veranschaulichung der π -Stapelung der Bipyridinsysteme; Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau), Wasserstoffatome wurden für die bessere Übersichtlichkeit entfernt.

Ebenfalls interessant zu sehen, ist dass die 2,2'-Bipyridine zweier Liganden recht nah übereinander liegen und so eine effektive π -Stapelung ausbilden können (Abbildung 7.8). Diese π -Stapelung ist vermutlich auch der Grund dafür, warum nicht beide 2,2'-Bipyridinsubstituenten im Liganden die gleiche Konfiguration bezogen auf das [2.2]Paracyclophangrundgerüst aufweisen.

Nach der erfolgreichen Synthese sollte der Ligand hinsichtlich seines Komplexbildungsverhaltens gegenüber ein- und zweiwertiger Übergangsmetallionen untersucht werden. Unter der Annahme einer guten Vororganisation des Liganden, hinsichtlich der relativen Orientierung des stereogenen Elements sowie der Bipyridinsubstituenten, sollte nach den bisherigen Erfahrungen der Arbeitsgruppe *Lützen* eine hohe Diastereoselektivität des Selbstorganisationsprozesses dreisträngiger Helicate erwartet werden können. In der Vergangenheit konnte bereits gezeigt werden, dass der Öffnungswinkel starrer Liganden einen signifikanten Einfluss auf die

Selbstorganisation hat. Die Bis(bipyridin)liganden auf Basis des 9,9'-Spirobifluorens zeigten, bei einem Öffnungswinkel von 90° , eine hohe Diastereoselektivität im Selbstorganisationsprozess zu zweisträngigen Helicaten, wobei hier der Sonderfall des *meso*-Helicats beobachtet wurde. Dahingegen konnte weder die selektive Bildung eines dreisträngigen Helicats noch die selektive Bildung eines Komplexes mit einer 2:3 Stöchiometrie von Metall zu Ligand beobachtet werden.^[48,195] Wird der Winkel auf 95° etwas vergrößert, wie es bei 2,8-disubstituierten Trögerschen Basen der Fall ist, so wird immer noch die diastereoselektive Bildung eines zweisträngigen Helicats beobachtet. Darüber hinaus kommt es auch zur Bildung des dreisträngigen Helicats, wobei diese nicht diastereoselektiv abläuft. Ein wiederum vergrößerter Öffnungswinkel, von $105-110^\circ$ kann bei den 3,9-disubstituierten Trögerschen Basen gefunden werden. Diese zeigen sowohl bei zwei-, wie auch bei dreisträngigen Helicaten eine gute Selektivität hinsichtlich der Komplexzusammensetzung und Diastereoselektivität.^[196] Bei den 4,10-disubstituierten Trögerschen Basen beträgt der Öffnungswinkel deutlich über 120° , was zu einer unselektiven Bildung des zweisträngigen Komplexes führt, aber eine sehr gute Selektivität bei der Bildung dreisträngiger Helicate zeigt.^[194] Somit stellt sich natürlich unter anderem die Frage, ob der hier synthetisierte starre Ligand mit einem Öffnungswinkel von 120° *noch* befähigt ist, zweisträngige Helicate zu bilden. Durch den Einsatz des enantiomerenreinen Liganden sollte gezeigt werden, ob es zur selektiven Ausbildung des Δ,Δ -, Λ,Λ - oder Δ,Λ -Helicats, im Sinne einer diastereoselektiven Selbstorganisation, kommt. Durch den racemischen Liganden sollte gezeigt werden, ob es zusätzlich auch zu einer chiralen Selbstsortierung der Liganden kommt.

7.2.1 Silber(I) Komplexe

Da Ag(I) tetraedrische Komplexe bevorzugt, was dementsprechend zum zweisträngigen Helicat führt, wurden die Liganden (*rac*)-**78** und (*R_p*)-**78** mit Ag(PF₆) in einer 2:2 Stöchiometrie gemischt. Dazu wurden das Metallsalz und der Ligand jeweils in Acetonitril-d₃ gelöst und die Lösungen zusammengegeben. Eine leichte Gelbfärbung der resultierenden Lösungen ist ein typisches Zeichen für eine erfolgreiche Komplexbildung. Da die Ausbildung von Helicaten für gewöhnlich schon bei Raumtemperatur vonstattengeht, wurde auf ein Erwärmen der Lösungen verzichtet.

Um zu überprüfen, dass sich wirklich das gewünschte Helicat mit der Zusammensetzung 2:2 gebildet hat, wurden diese Lösungen zunächst mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht. Hierzu wurde wieder ein Teil der jeweiligen Probe entnommen und mit Acetonitril verdünnt.

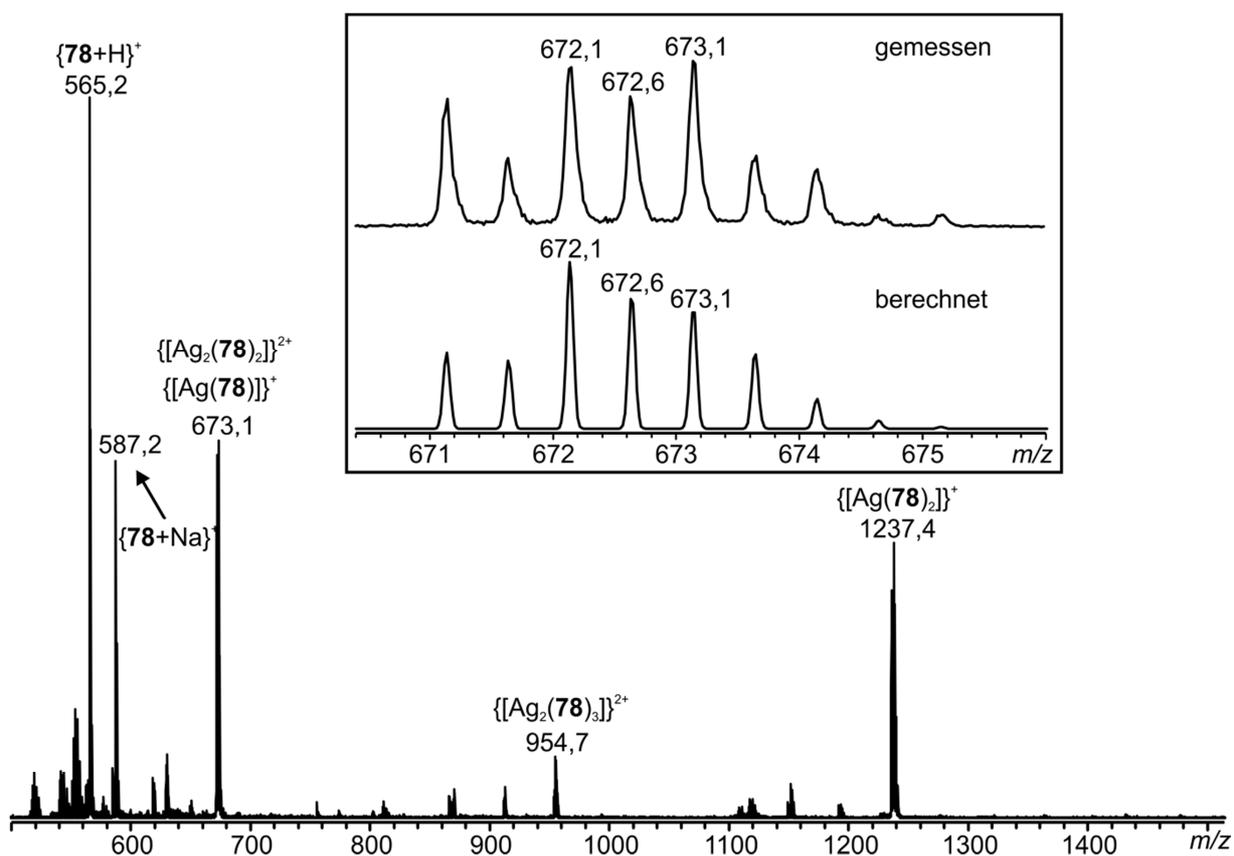


Abbildung 7.9 ESI-Massenspektrum (positiv) einer 1:1 Mischung aus (*R_p*)-**78** und Ag(PF₆) in CH₃CN.

In Abbildung 7.9 ist das Massenspektrum gezeigt, in welchem die Bildung des gewünschten Komplexes deutlich zu sehen ist. Die etwas unterschiedlichen Intensitäten zwischen dem berechneten und dem gemessenen Spektrum des Signals bei *m/z* 673,1 ergeben sich daraus, dass das Signal des doppelt geladenen 2:2 Komplexes von einer kleinen Fraktion des einfach geladenen Zerfallsprodukts [Ag(**78**)] überlagert ist. Dies ist jedoch für ein Massenspektrum eines

Ag(I)-Komplexes nicht ungewöhnlich. Ebenfalls üblich ist ein weiteres Zerfallsprodukt, bei dem der gebildete Komplex ein Silberion verliert (m/z 1237,4). Auch die vereinzelte Bildung unspezifischer Aggregate (m/z 954,7) wurde bei ähnlichen Komplexen häufig beobachtet.

Nachdem die selektive Bildung eines 2:2 Komplexes mittels ESI-MS nachgewiesen werden konnten, wurden von den Komplexlösungen $^1\text{H-NMR}$ Spektren aufgenommen und mit dem des freien Liganden verglichen.

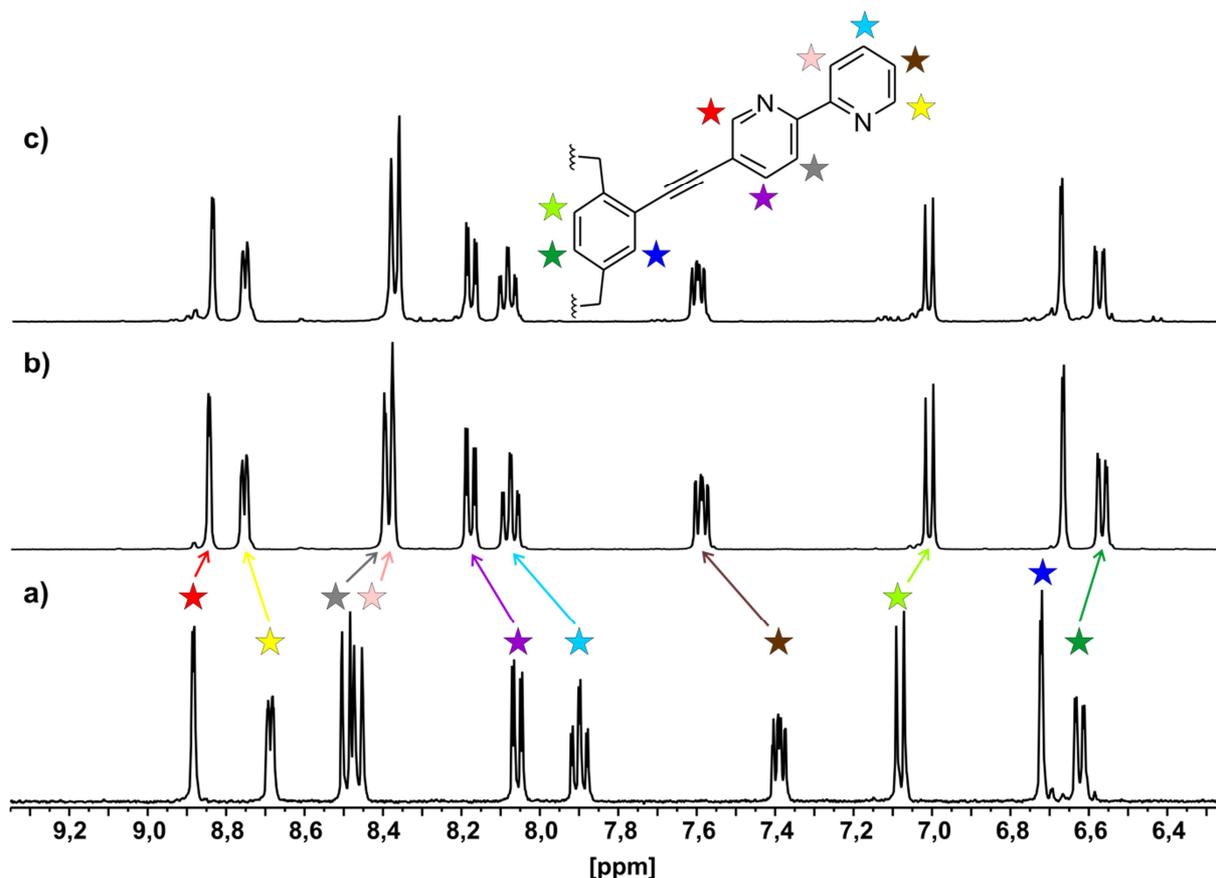


Abbildung 7.10 NMR-Spektren (400 MHz, 293 K) in CD_3CN von: a) (R_p) -**78**, b) 1:1 Mischung von (R_p) -**78** + $\text{Ag}(\text{PF}_6)$ c) 1:1 Mischung von (rac) -**78** + $\text{Ag}(\text{PF}_6)$.

Der Vergleich der Spektren in Abbildung 7.10 zeigt sehr deutliche eine Verschiebung der Signale, was auf eine erfolgreiche Komplexierung hinweist. Da das Spektrum nur einen scharfen Signalsatz, bezogen auf die Signalanzahl des freien Liganden, aufweist kann zudem gesagt werden, dass sich der *side-by-side* Komplex, mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit, nicht gebildet hat. Da es auch keinen Unterschied in den Spektren des enantiomerenreinen und racemischen Liganden gibt, kann ebenfalls mit recht hoher Wahrscheinlichkeit gesagt werden, dass es in diesem Helicat zu einer narzisstischen Selbstsortierung unter Ausbildung der homochiralen Komplexe kommt.

Die Frage, ob es unter Verwendung des enantiomerenreinen Liganden zum Λ,Λ - oder Δ,Δ -Helicat gekommen ist, konnte so allerdings noch nicht geklärt werden. Eine Möglichkeit, mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie, auf die Orientierung des Helicats schließen zu können, liefert das 1D-NOESY-Experiment, welches bereits in Kapitel 3.1 beschrieben wurde. Der NOE-Effekt ist räumlich auf ungefähr 4-5 Å beschränkt, was die Wahl der Protonen einschränkt. Da die relative räumliche Anordnung der 2,2'-Bipyridinsubstituenten, in Bezug auf das [2.2]Paracyclophangrundgerüst, im Λ,Λ - oder Δ,Δ -Komplex unterschiedlich zueinander ist, sind für jeden Fall signifikante NOE-Signale zu erwarten. Als Referenzsignal wurde das am meisten ins Tieffeld verschobene Signal gewählt, da dieses exakt zugeordnet werden kann und in den beiden möglichen stereoisomeren Komplexen mit unterschiedlichen Protonen des [2.2]Paracyclophangrundgerüsts koppeln kann.

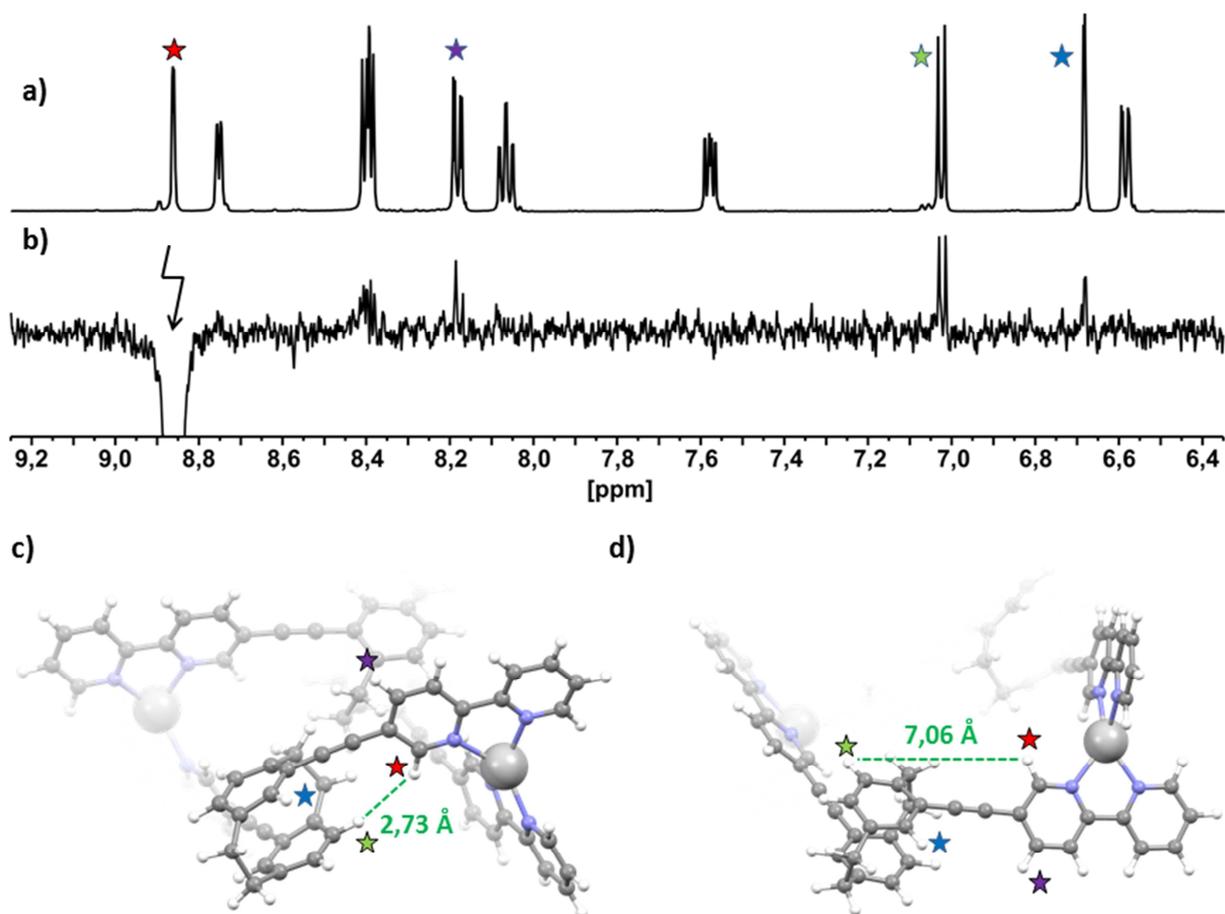


Abbildung 7.11 $^1\text{H-NOESY}$ Spektrum a) 1:1 Mischung von (R_p)-**78** + $\text{Ag}(\text{PF}_6)$ b) NOESY-Spektrum mit Puls auf das Signal bei 8,83 ppm c) quantenmechanisch berechnete Struktur des Λ,Λ -Helicats b) quantenmechanisch berechnete Struktur des Δ,Δ -Helicats; Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau), Wasserstoff (hellgrau), Silber (silber).

In Abbildung 7.11 ist das Ergebnis des NOESY-Experiments gezeigt. Hierfür wird mit der Frequenz des Signals bei 8,8 ppm (roter Stern) eingestrahlt, welches dem *ortho*-ständigen Proton,

des über die Ethinylbrücke an das [2.2]Paracyclophan gebundenen Pyridinrings, zugeordnet werden kann. Dadurch werden zwei schwache Signale (violett und blau) beobachtet, welche dem *para*-ständigen Proton desselben Pyridinrings und dem zur Ethinylbrücke *ortho*-ständigen Proton des *Decks* des [2.2]Paracyclophans, an den das entsprechende 2,2'-Bipyridin gekoppelt ist, zugeordnet werden können. Darüber hinaus ist ein relativ starkes Signal (grüner Stern) zu sehen, welches dem zur Ethinylbrücke *meta*-ständigen Proton, des jeweils anderen *Decks* des [2.2]Paracyclophans, zugeordnet werden kann. Während die zwei schwachen Kopplungen keine besondere Aussagekraft haben, da sie in beiden diastereomeren Komplexen vorkommen können, ist das Signal bei 7,0 ppm (grüner Stern) entscheidend. Diese Kopplung im 1D-NOESY Experiment ist nur in der Λ, Λ -Konfiguration der Metallzentren möglich (Abbildung 7.11 c)). Wären die Zentren Δ, Δ -konfiguriert würde der Abstand zwischen den zwei Protonen auf über 7 Å steigen und somit wäre eine dipolare Kopplung der Protonen durch den Raum nicht mehr möglich. Dieses recht deutliche NOESY-Signal ist daher ein sehr guter Hinweis auf die selektive Bildung des Λ, Λ -Helicats. Bei genauer Betrachtung der berechneten Strukturen in Abbildung 7.11 c) und d) kann erahnt werden, warum das Λ, Λ -Helicat offensichtlich bevorzugt gebildet wird. Beide Strukturen sind insofern ungünstig, als dass sich die 2,2'-Bipyridinsubstituenten aus ihrer komplanaren Präorganisation mit dem [2.2]Paracyclophangrundgerüst herausdrehen müssen und somit das konjugierte π -Elektronensystem von Metallkoordinierendeinheit und Grundgerüst zerstört wird. Im Falle des Λ, Λ -Helicats steht der 2,2'-Bipyridinsubstituent orthogonal zum entsprechenden *Deck* des [2.2]Paracyclophans. Somit können sich beide konjugierte π -Elektronensysteme noch über die, zueinander orthogonalen, π -Bindungen der Ethinylbrücke ausdehnen. Im Falle des Δ, Δ -Helicats ist der Substituent um rund 45° zum Grundgerüst verdreht. Somit ist eine Erweiterung des konjugierten π -Elektronensystems über die Ethinylbrücke für das [2.2]Paracyclophan und das 2,2'-Bipyridin nicht mehr ohne weiteres möglich. Dies mag der kleine, aber feine energetische Unterschied der ansonsten spannungsfrei wirkenden Helicate sein.

Eine weitere Methode zur Aufklärung der Konfiguration metallosupramolekulare Helicate ist die CD-Spektroskopie. Hierbei können grundsätzlich zwei verschiedene Ansätze verfolgt werden. Die zuverlässigere Methode ist der Vergleich experimentell erhaltender CD-Spektren mit quantenmechanisch berechneten Spektren. Dass durch diese Methode die Konfiguration der Helicate zuverlässig vorausgesagt werden kann, konnte bereits einige Male gezeigt werden.^[30,64,194] Die andere Möglichkeit ist es CD-Spektren, von Verbindungen deren Konfiguration bekannt ist, mit den experimentell erhaltenden CD-Spektren zu vergleichen. Diese Methode ist jedoch nur unter großen Vorbehalten anwendbar, da die Form des CD-Spektrums sehr stark vom vermessenen System abhängt und zwischen den unterschiedlichen Helicaten, bei dieser Methode, eine sehr große strukturelle Verwandtschaft bestehen muss.

Um die Ergebnisse des NOESY-Experiments hinsichtlich der Konfiguration des Ag(I)-Helicats zu verifizieren, wurde versucht von dem Komplex auch ein CD-Spektrum aufzunehmen, um dieses mit quantenmechanisch berechneten Spektren zu vergleichen.

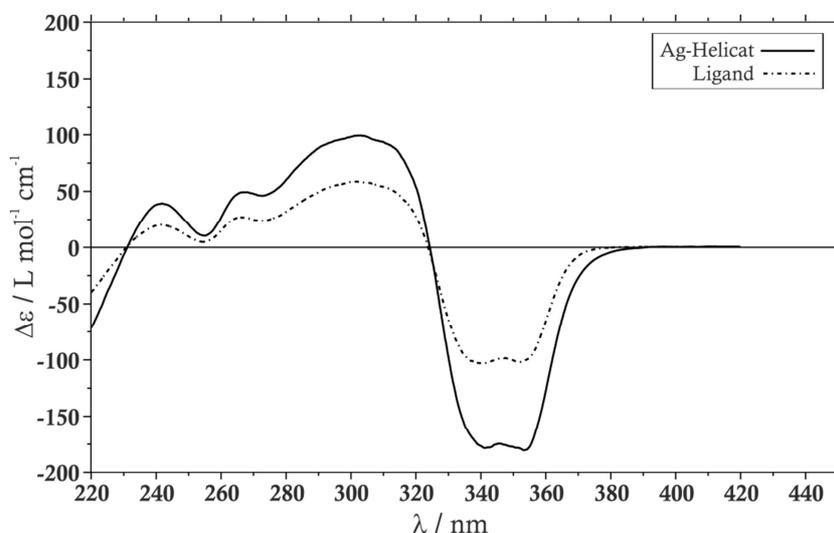


Abbildung 7.12 CD-Spektrum des freien Liganden (gepunktete Linie) und des $[Ag_2(R_P-78)_2]$ Helicats (durchgezogene Linie).

Der Vergleich des Komplex-CD-Spektrums mit dem des freien Liganden (Abbildung 7.12) zeigt keine große Veränderung der Banden. Eigentlich würde für Komplexspektren ein Cotton-Effekt erwartet werden. Das Fehlen dieser Banden könnte allerdings darauf zurückzuführen sein, dass sich die metallkoordinierenden Bipyridine der Liganden nahezu orthogonal um das Metallzentrum anordnen. Das führt zu einer Auslöschung der positiven und negativen Cotton-Effekte des Bis(bipyridin)-Metallkomplexes und es kommt zu keiner Veränderung im CD-Spektrum, im Vergleich zum freien Liganden. Darüber hinaus hat das Komplexspektrum nahezu die doppelte Intensität. Das ist jedoch nicht ungewöhnlich. Wenn sich die Anordnung der Chromophore, durch die Komplexbildung, nicht stark ändern, also eine ähnliche Konformation aufweisen, verhalten sich CD-Spektren additiv. Da die Spektren auf die Konzentration des freien Liganden beziehungsweise des Helicats normiert sind und pro Ag-Helicat zwei Liganden gebunden sind, ergibt sich so die doppelte Intensität im CD-Spektrum. Eine Zuordnung der Konfiguration ist so nur durch einen Vergleich mit theoretisch simulierten Spektren möglich. Diese Rechnungen wurden von M.Sc. *Rebecca Sure* aus dem Arbeitskreis von Prof. *Grimme* durchgeführt. Die Geometrieoptimierung fand auf dem theoretischen PBE-D3/def2-TZVP Level statt. Die CD-Spektren wurden auf den Levels PBE0/def2-TZVP und CAM-B3LYP/def2-TZVP durchgeführt. Abbildung 7.13 zeigt das gemessene CD-Spektrum im Vergleich mit den berechneten Spektren, der in Abbildung 7.5 gezeigten Helicate.

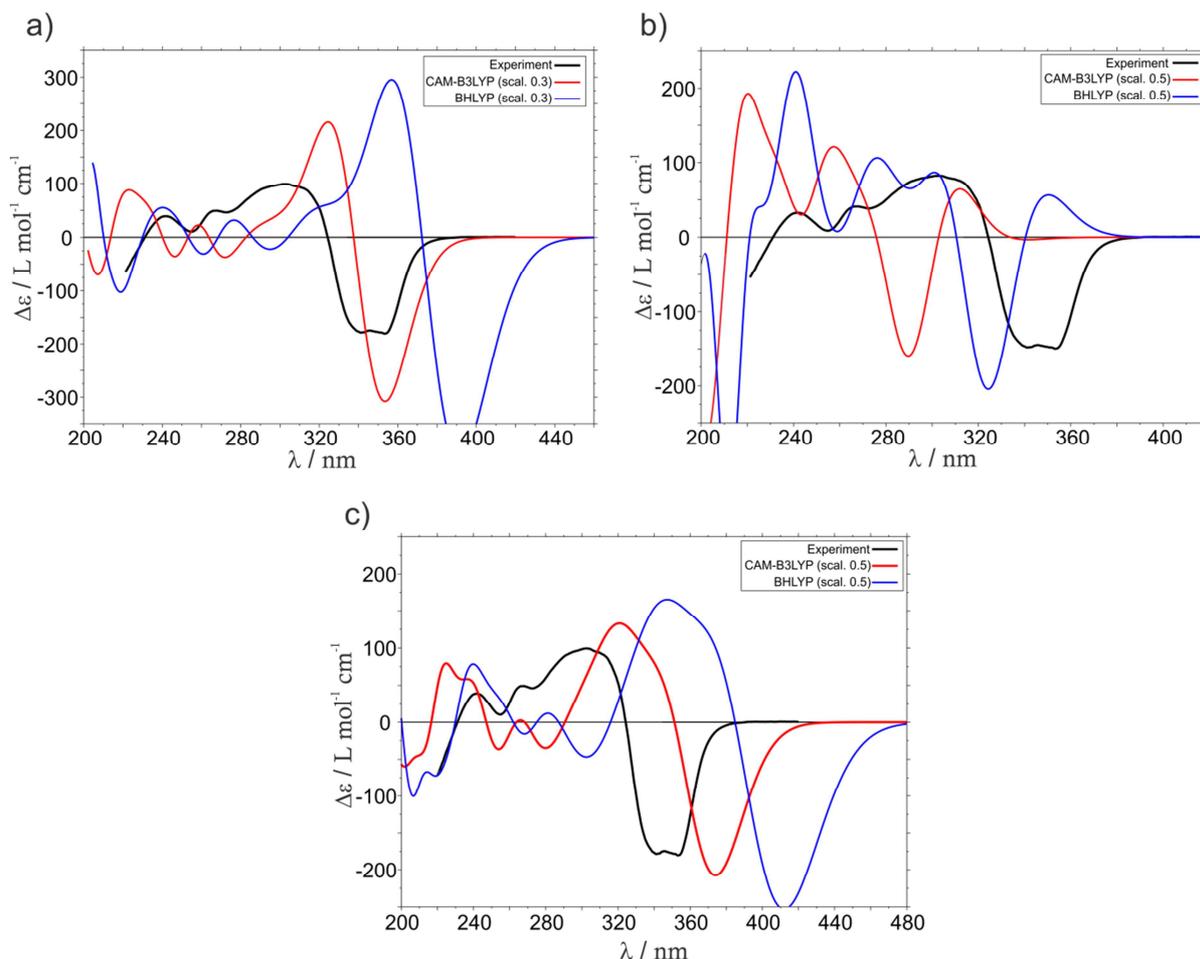


Abbildung 7.13 Vergleich des gemessenen CD-Spektrums mit berechneten Spektren durchgeführt auf den Levels PBE0/def2-TZVP und CAM-B3LYP/def2-TZVP a) Δ, Δ -Helicat b) Λ, Λ -Helicat c) Δ, Λ -Helicat.

Es fällt auf, dass alle berechneten Spektren mehr oder weniger stark von dem experimentell erhaltenen Spektrum abweichen. Das legt wiederum den Schluss nahe, dass das experimentell erhaltene Spektrum eventuell gar nicht vom Komplex herrührt, der im NMR-Spektrum deutlich zu sehen ist. Da die CD-Spektren von der um den Faktor 20 verdünnten NMR-Lösung stammen, wäre dieses Szenario durchaus denkbar. Im Falle eines weniger stabilen Komplexes ist es möglich, dass die Konzentration der Komplexlösung, durch die Verdünnung, unter ihrer kritischen Selbstorganisationskonzentration liegt und somit Ligand und Metallsalz voneinander separiert in Lösung vorliegen. Da $\Delta\epsilon$ von der Schichtdicke und der Konzentration der Probe abhängt, war es mit der verfügbaren Küvette von 1 mm Schichtdicke nicht möglich CD-Spektren der NMR-Lösung aufzunehmen, da sonst die Intensitäten zu hoch wären. Hierfür wären Küvetten mit einer Schichtdicke von 0,1 oder 0,01 mm nötig. Um zu überprüfen, ob die CD-Lösung wirklich unterhalb der kritischen Selbstorganisationskonzentration liegt, wurde ein $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der Komplexlösung bei dieser Verdünnung aufgenommen.

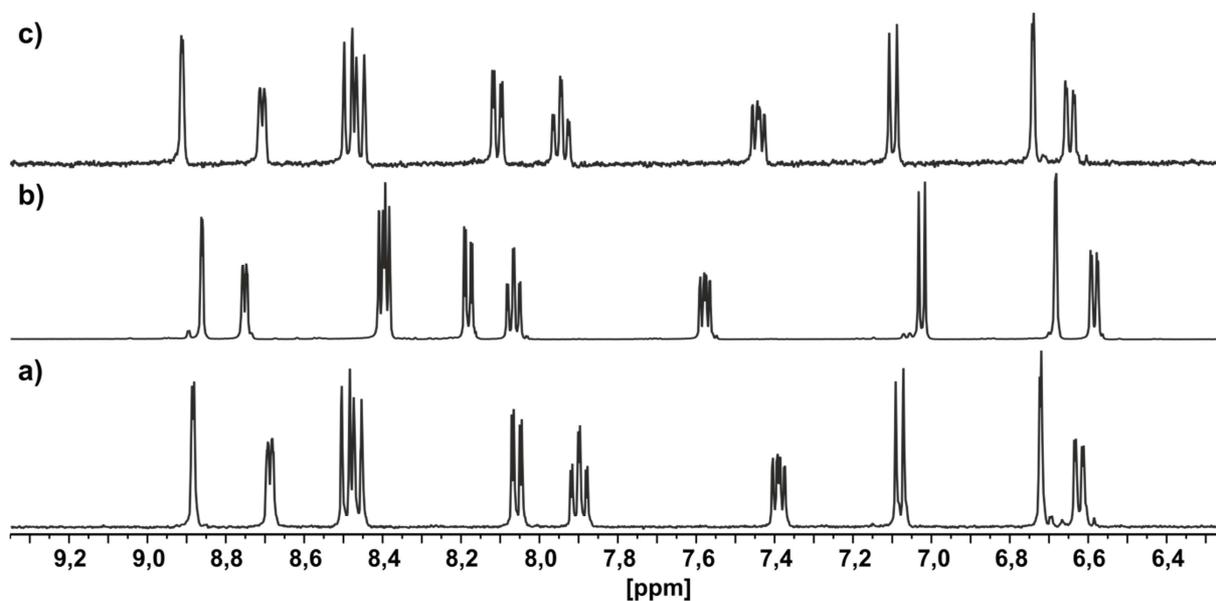


Abbildung 7.14 NMR-Spektren (400 MHz, 293 K) in CD₃CN von: a) (R_p)-78, b) 1:1 Mischung von (R_p)-78 + Ag(PF₆) c) 1:1 Mischung von (R_p)-78 + Ag(PF₆) um den Faktor 20 verdünnt.

Aus den in Abbildung 4.13 gezeigten Spektren ist deutlich zu erkennen, dass in der so verdünnten Lösung tatsächlich nur der freie Ligand vorliegt. Die Signale des Spektrums der verdünnten Komplexlösung (Abbildung 4.13 c)) sind zu denen des freien Liganden (Abbildung 4.13 a)) leicht verschoben, was sich aber mit der deutlich unterschiedlichen Konzentration gut erklären lässt. Dahingegen zeigt das Spektrum der verdünnten Komplexlösung teils sehr deutliche Unterschiede in Verschiebung und Signalform bezüglich des ursprünglichen Komplexspektrums (Abbildung 4.13 b)).

Dieses Ergebnis liegt scheinbar im Widerspruch mit dem in Abbildung 7.9 gezeigten ESI-Massenspektrum. Die Lösungen für die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden bei geringeren Konzentrationen, als die CD-Spektren gemessen. Dass dort allerdings die erwarteten Komplexe zu sehen sind, kann mit dem ESI-Prozess an sich erklärt werden. Durch die Zerstäubung der Probe und dem kontinuierlichen Verdampfen von Lösungsmittel aus den gebildeten Tröpfchen, wird die Konzentration der gelösten Teilchen in diesen Tröpfchen kontinuierlich erhöht, bis es zur Komplexbildung kommt.

Um doch noch letzte Gewissheit über die Konfiguration des Ag(I)-Helicats zu erlangen, wurde versucht Kristalle zu züchten, die mittels Röntgendiffraktometrie vermessen werden können. Durch langsames Eindiffundieren von THP in die NMR-Lösung konnten tatsächlich Kristalle gewonnen werden, welche den Anforderungen der Röntgenbeugung genügen.

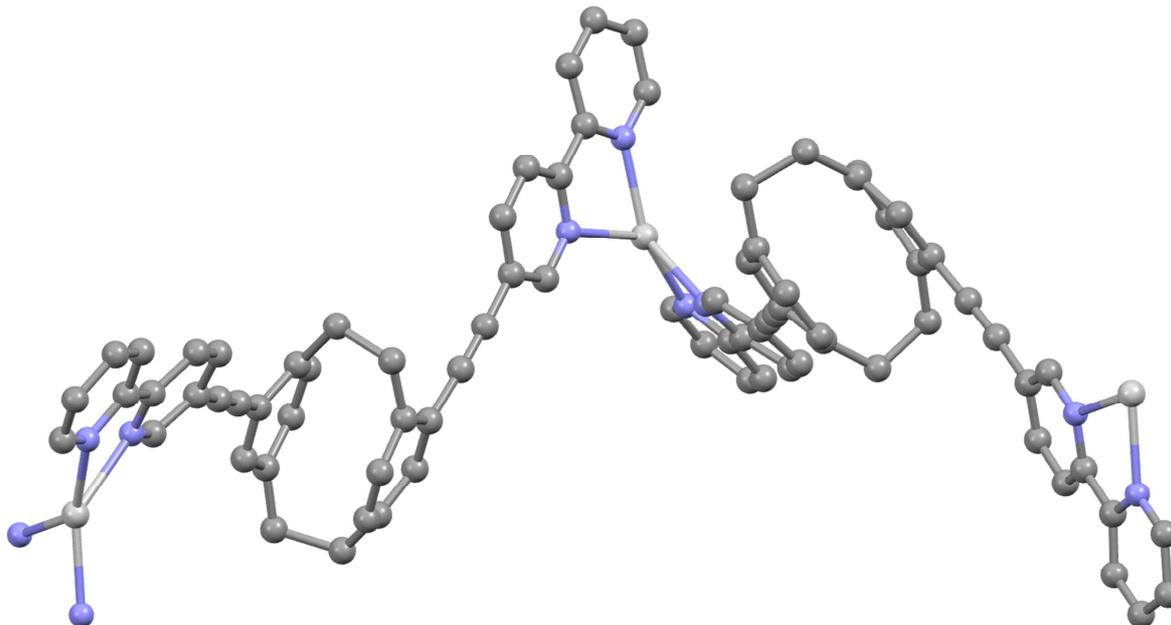


Abbildung 7.15 Kristallstruktur des polymeren Komplexes $[Ag_2(\mathbf{78})_2](PF_6)_2$; zur besseren Übersicht wurden Wasserstoffatome sowie Lösungsmittelmoleküle aus der Kristallstruktur entfernt; Kohlenstoff (grau); Stickstoff (blau), Silber (silber).

Leider zeigte sich, dass in der Kristallstruktur nicht der erhoffte Komplex zu sehen ist. Stattdessen ist es, durch die Veränderung der äußeren Bedingungen bei der Kristallzucht, zu einer strukturellen Reorganisation unter Ausbildung eines Polymers gekommen. Dass Silberkomplexe im Festkörper zur Polymerbildung neigen, konnte auch schon von *Hapke* gezeigt werden. Eine weitere Triebkraft, neben dem Entropiegewinn, für die Polymerbildung wird deutlich, wenn die Kristallstruktur mit den berechneten Strukturen in Abbildung 7.5 a) und b) verglichen wird. In beiden berechneten Strukturen stehen die 2,2'-Bipyridin-Substituenten nahezu orthogonal zum [2.2]Paracyclophangrundgerüst. Dadurch wird die Konjugation des π -Elektronensystems gestört. Bei der Ausbildung des Polymers können sich die Substituenten nun wieder so drehen, dass sie in einer Ebene mit dem jeweiligen Deck des [2.2]Paracyclophangrundgerüst stehen und das π -System maximal konjugiert ist. Aus der gewonnen Kristallstruktur wird ebenfalls deutlich, dass die Bildung eines Koordinationstetraeders an Ag(I)-Ionen, bedingt durch die d^{10} -Konfiguration, nicht allzu streng eingehalten wird. Das bedeutet im Umkehrschluss, dass die Maximierung des konjugierten π -Elektronensystems eine wichtige energetische Rolle in der Präorganisation des Liganden einnimmt.

7.2.2 Kupfer(I) Komplexe

Da auch Cu(I) ein tetraedrisches Ligandenfeld aufspannt wurde die Komplexbildung analog zu der des Ag(I)-Helicats durchgeführt. Als Metallsalz wurde $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ eingesetzt. Als Lösungsmittel wurde Acetonitril- d_3 genutzt. Eine Färbung der Komplexlösung ins Dunkelrote bis Braune ist ein sehr gutes Indiz für die erfolgreiche Komplexbildung. Die Bildung von Cu(I)-Komplexen ist allerdings etwas trickreicher, als es erscheinen mag. Beim einfach geladenen Kupfer handelt es sich nicht um die stabilste Oxidationsstufe des Metalls. Diese wäre in Gegenwart von Wasser Cu(II), weshalb es in Lösung schnell zu einer Oxidation des Metalls kommen kann. Cu(II) ist allerdings d^9 -Konfiguriert, was zu einem Jahn-Teller-Effekt führt. Die bevorzugte Koordination von Cu(II), mit den hier verwendeten Liganden, ist dann verzerrt oktaedrisch. *Bunzen* konnte in seiner Arbeit beobachten, dass diese Oxidation recht schnell vonstattengehen kann und so das Treffen von qualitativen Aussagen über die Komplexeform nur schwer möglich ist, da zwei- und dreisträngige Helicate in Lösung nebeneinander vorliegen können. Eine komplette Oxidation des Kupfers in Cu(II) könnte jedoch durch einen Farbwechsel ins Grüne frühzeitig gesehen werden. Um zunächst die Stöchiometrie des vorliegenden Aggregats zu untersuchen, wurden die Komplexlösungen mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht.

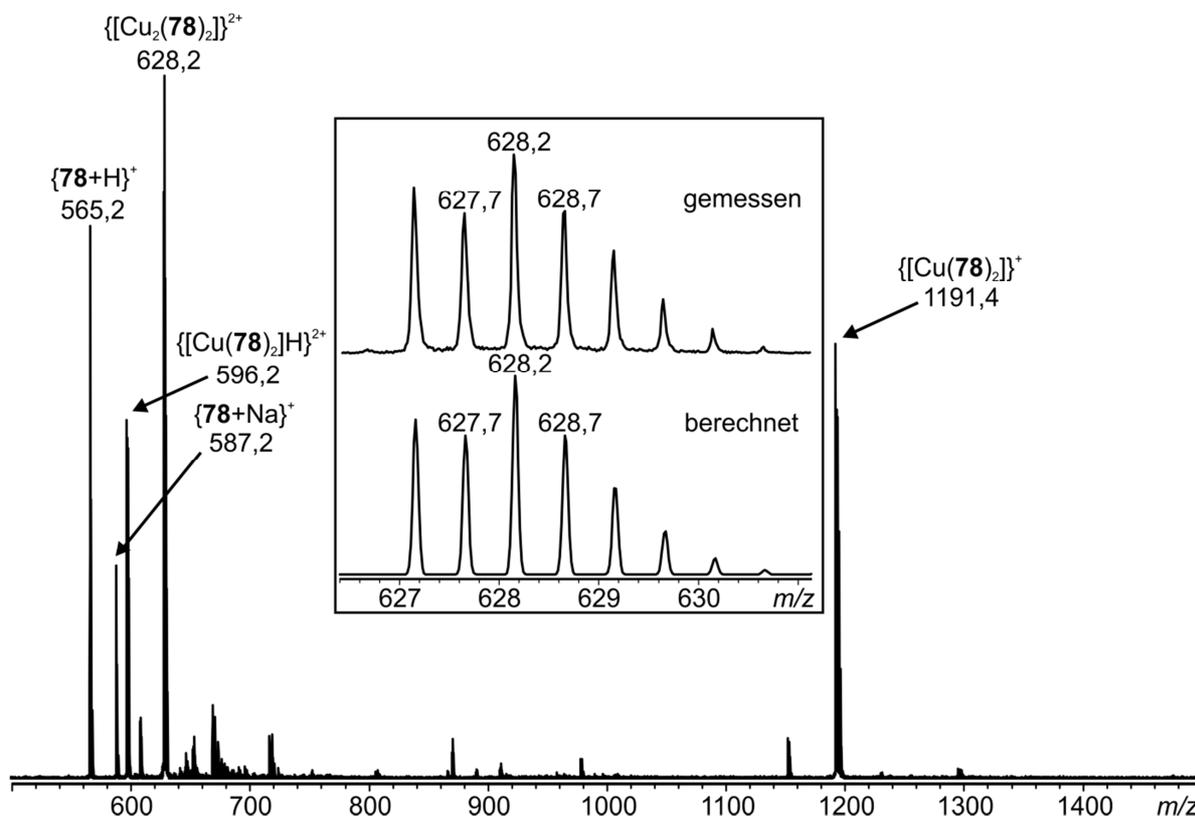


Abbildung 7.16 ESI-Massenspektrum (positiv) einer 1:1 Mischung aus (R_p) -78 und $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)$ in CH_3CN .

Das Spektrum in Abbildung 7.16 zeigt eindeutig, dass es, unter den Bedingungen im ESI-Massenspektrometer, zur Bildung eines Komplexes mit einer 2:2 Stöchiometrie gekommen ist. Ebenfalls sichtbar sind, ähnlich wie beim Silberhelicat, Zerfallsprodukte bei m/z 1191,4 und 587,2. Erfreulicherweise sind keine Signale zu sehen, die auf die Bildung einer Cu(II)-Spezies hindeuten.

In einem nächsten Schritt sollte nun die Komplexbildung mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie untersucht werden.

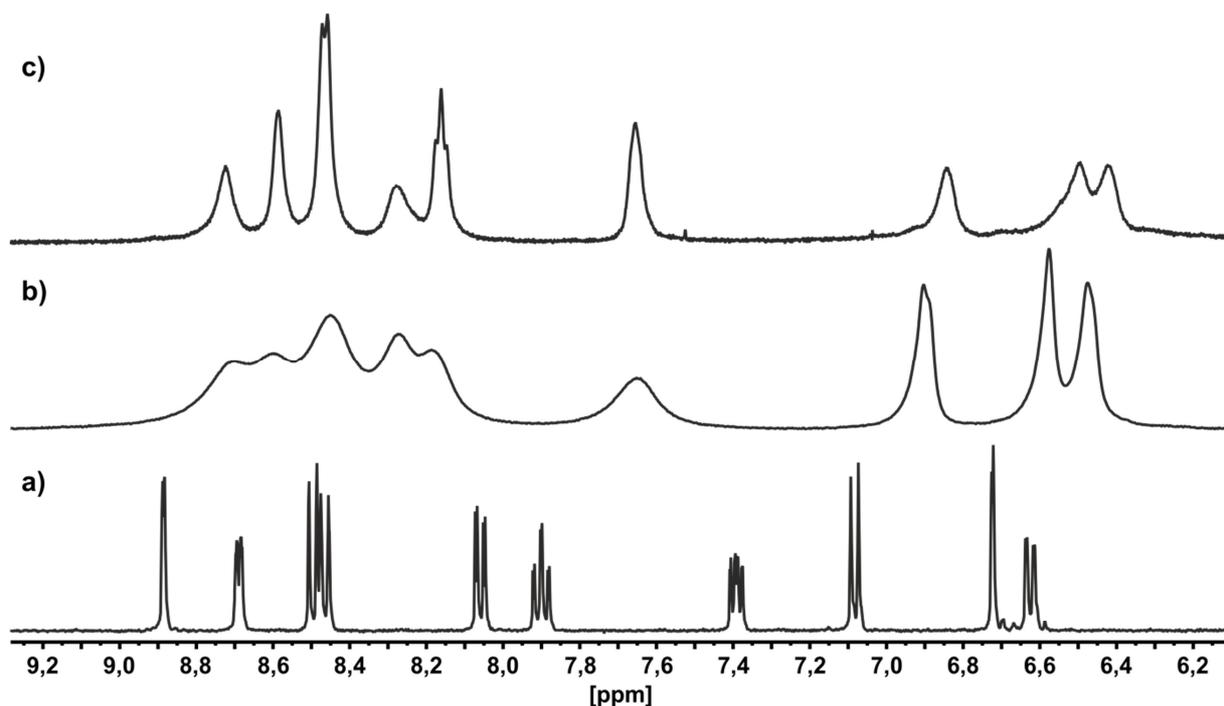


Abbildung 7.17 NMR-Spektren (400 MHz, 293 K) in CD_3CN von: a) (R_p) -78, b) 1:1 Mischung von (R_p) -78 + $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)$ c) 1:1 Mischung von (R_p) -78 + $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)$ Messung bei 233 K.

Das in Abbildung 7.17 b) gezeigte Spektrum zeigt einen deutlichen Shift der Signale im Vergleich zum freien Liganden in a). Das zeigt wieder deutlich, dass sich ein Komplex ausgebildet hat. Jedoch sind die Signale der 2,2'-Bipyridinsubstituenten sehr stark verbreitert, sodass sich an ihnen keine Aussagen über die Art des Komplexes treffen lässt. Diese Signalverbreiterung ist bei vergleichbaren Cu(I)-Komplexen häufig auf eine hohe Dynamik des Komplexes zurückzuführen. Daher wurde die Probe nochmals bei -40 °C vermessen, um den Prozess des kontinuierlichen Ligandenaustauschs zu verlangsamen. Tatsächlich werden die Signale des Komplexes bei -40 °C deutlich schärfer (Abbildung 7.17 c)), sodass auch an dieser Stelle davon ausgegangen werden kann, dass sich ein definiertes diskretes Helicat gebildet hat. Da es auch hier nicht zu einer Verdopplung der Signale, bezogen auf den freien Liganden, kommt, kann davon ausgegangen werden, dass sich nicht der *side-by-side*-Komplex gebildet hat.

Um einen Hinweis auf die Konfiguration des Helicats zu bekommen, wurden auch hier von der Komplexlösung des enantiomerenreinen Liganden CD-Spektren aufgenommen. Der Vergleich des Spektrums mit dem des Ag-Helicats zeigt, dass beide Spektren eng miteinander verwandt sind (Abbildung 7.18). Im Hinblick auf die Erkenntnisse, die beim Ag(I)-Helicat gewonnen wurden, kann an dieser Stelle ebenfalls davon ausgegangen werden, dass auch in diesem Fall die Konzentration der Lösung für die CD-Spektroskopie unterhalb der kritischen Selbstorganisationskonzentration liegt. Hierfür spricht auch, dass im Spektrum des Kupferhelicats keine MLCT-Banden, die durch *Charge-Transfer* Übergänge von Ligand und Metall entstehen, zu erkennen sind.

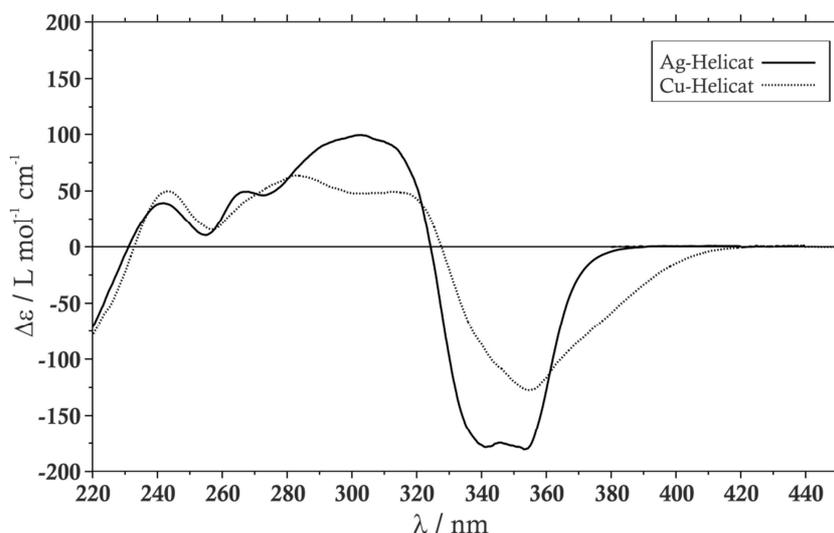


Abbildung 7.18 CD-Spektrum des $[\text{Cu}_2(\text{R}_\text{P}-78)_2]$ Helicats (gepunktete Linie) und des $[\text{Ag}_2(\text{R}_\text{P}-78)_2]$ Helicats (durchgezogene Linie).

Leider gelang es nicht Kristalle des Helicats zu züchten, um so zu untersuchen ob es sich beim gebildeten Komplex um das Δ,Δ - oder Λ,Λ -Helicat handelt.

7.2.3 Zink(II) Komplexe

Nun wenden wir uns noch dem *Chamäleon* der Übergangsmetallionen zu. Zn(II)-Ionen sind dafür bekannt sowohl tetraedrische, als auch oktaedrische Komplexe bilden zu können. Diese Eigenschaft kann über die Stöchiometrie der eingesetzten Liganden für gewöhnlich sehr gut beeinflusst werden.^[28] In einem ersten Versuch wurde die Bildung des 2:2 Komplexes untersucht. Hierzu wurde der Ligand in enantiomerenreiner und racemischer Form in einer 1:1 Stöchiometrie mit $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ oder $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ eingewogen und in Acetonitril- d_3 gelöst. Hierbei färbten sich die Lösungen grünlich und wiesen eine sehr hohe Fluoreszenz auf. Von diesen

Lösungen wurden zunächst kleine Mengen abgenommen, mit Acetonitril verdünnt und mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht.

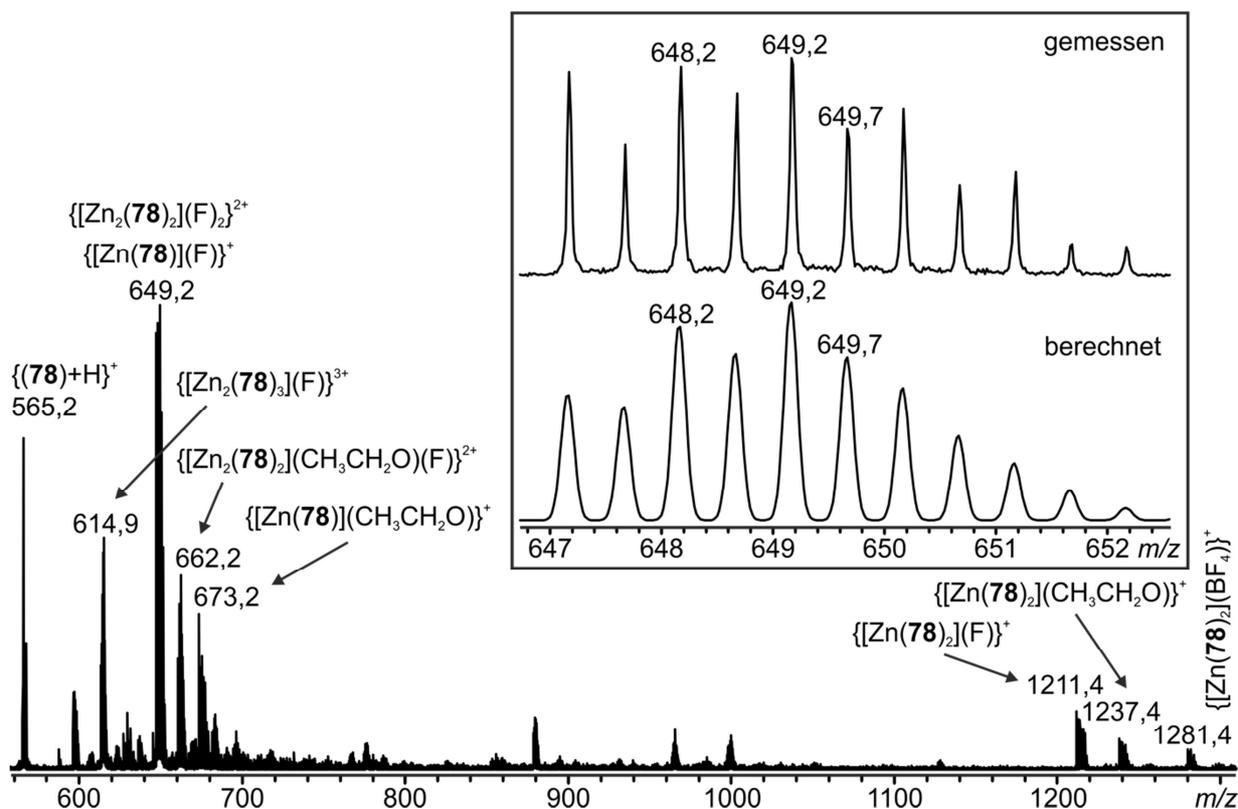


Abbildung 7.19 ESI-Massenspektrum (positiv) einer 2:2 Mischung aus (*rac*)-**78** und $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ in CH_3CN .

Das in Abbildung 7.19 abgebildete Massenspektrum zeigt, dass es, unter Verwendung des racemischen Liganden, zur Bildung eines 2:2 Komplexes gekommen ist. Auch in diesem Spektrum ist wieder eine leichte Abweichung zwischen dem gemessenen und berechneten Isotopenmuster des Peaks bei m/z 649,2 zu sehen. Diese lässt sich wieder auf die Präsenz des einfach geladenen Zerfallsprodukts, mit der halben Summenformel des eigentlichen Komplexes, zurückführen. Interessant ist, dass das eigentliche Tetrafluoroboratanion nahezu komplett gegen Fluorid ausgetauscht wurde. Die Anwesenheit von Fluorid in Komplexen, unter Einsatz von Tetrafluoroboratsalzen, nicht ungewöhnlich, die starke Präsenz des Fluorids in diesem Komplex ist hingegen eine Anmerkung wert. Ebenfalls erwähnenswert ist, dass das Signal bei m/z 662,2 auf den 2:2 Komplex mit einem Fluorid- und einem Ethanolatanion zurückzuführen ist. Die Anwesenheit dieses Anions im Komplex kann mit dem ESI-Prozess an sich und Resten früherer Messungen beziehungsweise den Spülflüssigkeiten zwischen den Experimenten erklärt werden. Neben den üblichen Zerfallsprodukten des Komplexes zeigt das Massenspektrum bei m/z 614,9 auch einen Komplex mit einer 2:3 Stöchiometrie von Metall zu Ligand. Dieses Signal kann entweder mit den äußeren Bedingungen im ESI-Prozess erklärt werden, oder es kann als Hinweis

auf das Nebeneinander von 2:2 und 2:3 Komplexen in der Komplexlösung des racemischen Liganden gedeutet werden.

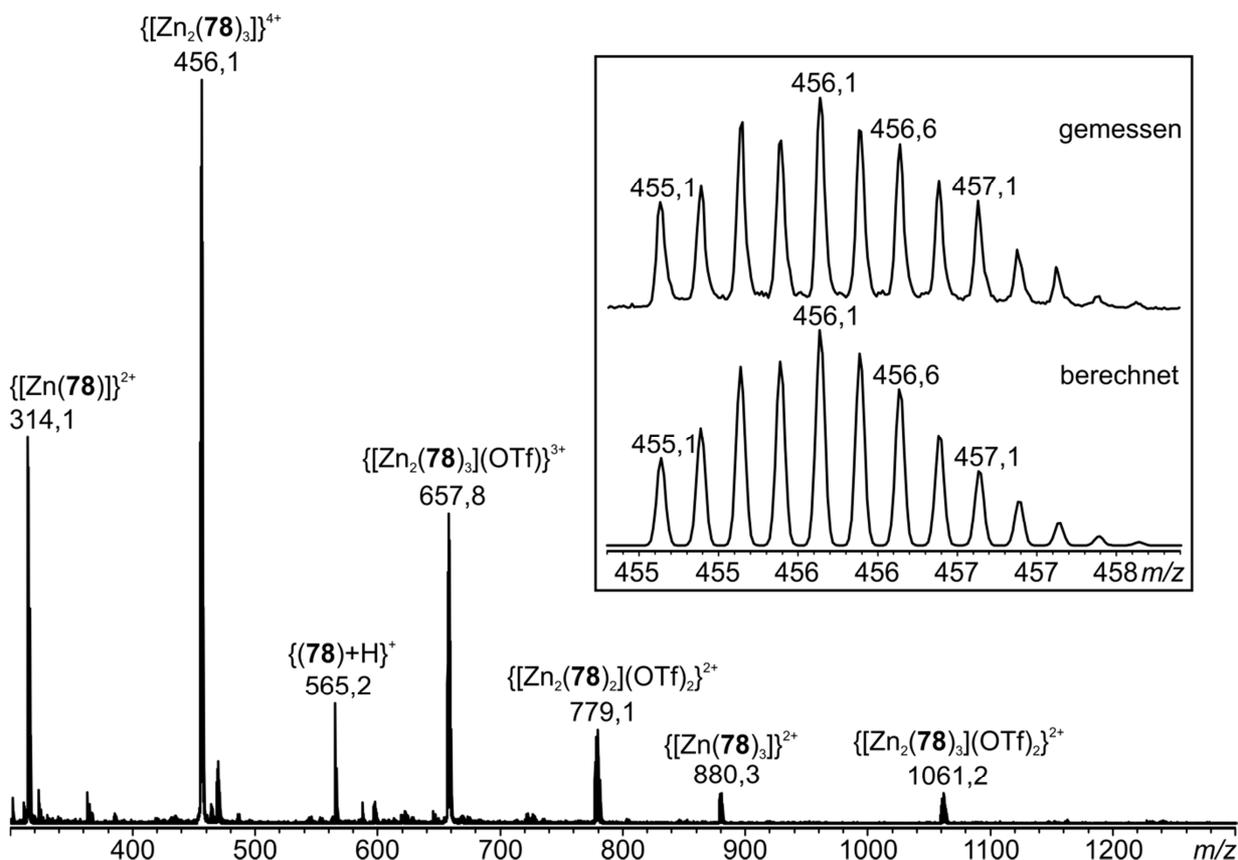


Abbildung 7.20 ESI-Massenspektrum (positiv) einer 2:2 Mischung aus (*R_p*)-**78** und Zn(OTf)₂ in CH₃CN.

In Abbildung 7.20 ist das Massenspektrum der Komplexlösung unter Verwendung des enantiomerenreinen Liganden gezeigt. Überraschender Weise zeigt dieses Spektrum nahezu ausschließlich die Bildung des M₂L₃-Komplexes. Dieser ist, mit verschiedener Anzahl an Anionen, durch die Signale bei *m/z* 1061,2 sowie 657,8 und 456,1 sehr stark präsent. Daneben sind vereinzelt Signale zu erkennen, welche den üblichen Zerfallsprodukten zugeordnet werden können. Lediglich bei *m/z* 779,1 kann ein Signal dem 2:2 Komplex zugeordnet werden. Hierbei ist jedoch anzumerken, dass es sich dabei natürlich auch um ein weiteres Zerfallsprodukt der Hauptspezies, unter Verlust eines Liganden, handeln kann. Um das zu verifizieren müssten jedoch ein MS/MS-Experiment durchgeführt werden.

Rein aus den Untersuchungen durch die ESI-Massenspektrometrie zeichnet sich hier relativ deutlich ab, dass die Bildung des M₂L₂ Komplexes unter Verwendung des racemischen Liganden stark bevorzugt ist. Dahingegen ist die Bildung des M₂L₃ Komplexes bei der Verwendung des enantiomerenreinen Liganden sehr deutlich bevorzugt. Diese Diskrepanz könnte jedoch auch darauf hinweisen, dass es in der racemischen Komplexlösung zur Bildung verschiedener

Oligomere kommt und im Massenspektrum hauptsächlich der 2:2 Komplex sowie Fragmente detektiert werden. Umso interessanter war es nun, die Ergebnisse der $^1\text{H-NMR}$ Spektren auszuwerten.

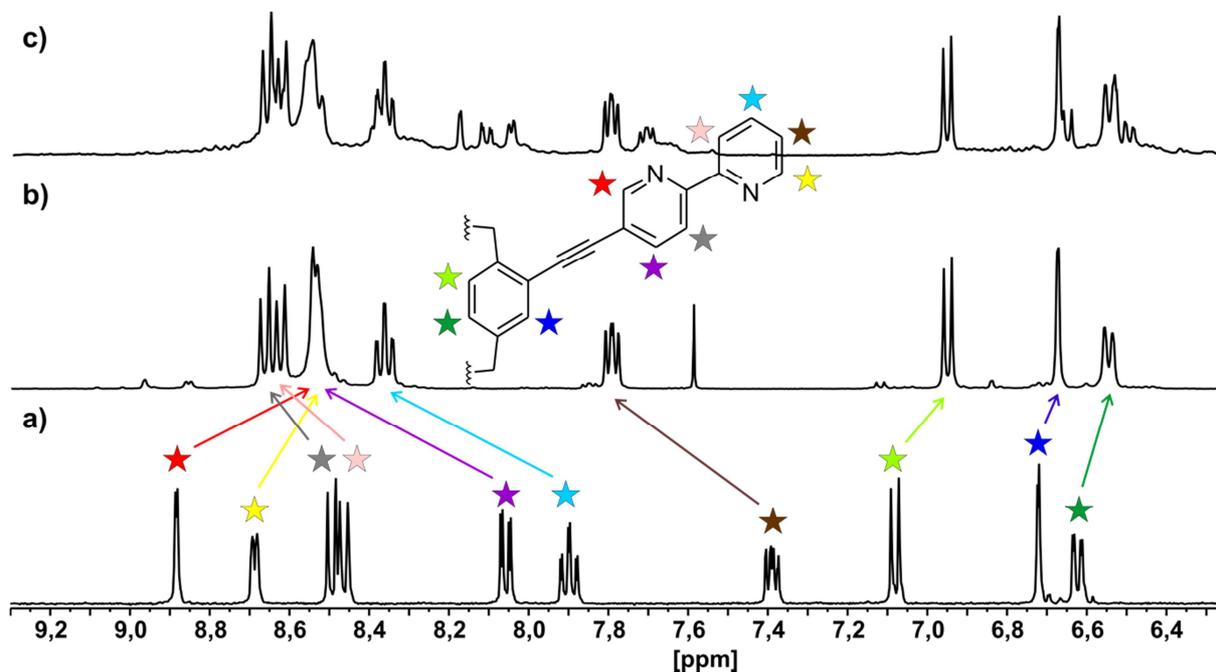


Abbildung 7.21 NMR-Spektren (400 MHz, 293 K) in CD_3CN von: a) (R_p) -78, b) 1:1 Mischung von (R_p) -78 + $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ c) 1:1 Mischung von (rac) -78 + $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$.

Abbildung 7.21 zeigt die erhaltenen NMR-Spektren. In diesen ist ein deutlicher Shift der Protonensignale zu sehen, was neben der Farbänderung der Komplexlösung ein deutliches Zeichen für die Komplexbildung ist. Im Falle des enantiomerenreinen Liganden (Abbildung 7.21 b)) kann zunächst die Bildung eines *side-by-side*-Komplexes ausgeschlossen werden, da nur ein Signalsatz, bezogen auf die Signalanzahl des freien Liganden, beobachtet werden kann. Die scharfen Signale des Komplexspektrums weisen ebenfalls darauf hin, dass es sich um ein diskretes definiertes Helicat handelt. Somit kann an dieser Stelle mit hoher Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass sich das dreisträngige Helicat unter dem Gesichtspunkt einer diastereoselektiven Selbstorganisation bildet. Leider gestaltet sich hier die Durchführung eines NOESY-Experiments als schwierig. Die hierfür signifikanten, zum Stickstoff des an den Ethinylspacer gekoppelten Pyridins, *ortho*- und *para*-ständigen Protonen, fallen leider zu einem Signal zusammen. Somit kann die Frage nach der selektiven Bildung des Δ,Δ - oder Λ,Λ -Helicats an dieser Stelle leider nicht beantwortet werden.

Das Komplexspektrum des racemischen Liganden (Abbildung 7.21 c)) weist im Gegensatz zu dem des enantiomerenreinen Liganden einige Unterschiede auf. Zwar ist ein Signalsatz zu erkennen, welcher auf das Vorliegen einer Hauptspezies hinweist, daneben sind jedoch weitere

Signale zu erkennen, die anderen Spezies zuzuordnen sind. Das könnte mehrere Gründe haben. Zunächst könnte es auf das Nebeneinander von zwei- und dreisträngigen Helicat zurückzuführen sein. Hinweise darauf gab es schon nach den massenspektrometrischen Untersuchungen (Abbildung 7.19). Darüber hinaus kann es auch ein Hinweis auf eine unvollständige chirale Selbstsortierung sein. Es könnte sich auch um andere, oligomere Spezies handeln, welche im ESI-Prozess zerfallen und so die vielen unterschiedlichen Fragmente im Massenspektrum Erklären könnten.

In einem nächsten Schritt wurde nun das Komplexierungsverhalten des racemischen und enantiomerenreinen Liganden untersucht, wenn diese in einer 3:2 Stöchiometrie mit den Zinksalzen eingewogen werden. Auch hier kommt es beim Zusammengeben von Ligand und Metallsalz zu einer Grünfärbung und starken Fluoreszenz des Komplexes. In einem ersten Schritt wurde die Selbstorganisation anhand der Komplexzusammensetzungen in ESI-Massenspektren untersucht. Die Massenspektren stimmen mit denen in Abbildung 7.19 und Abbildung 7.20 überein. Das Spektrum des racemischen Liganden zeigt jedoch deutlich mehr freien Liganden im Massenspektrum. Im nächsten Schritt wurden dann ^1H -NMR-Spektren der Komplexlösungen aufgenommen.

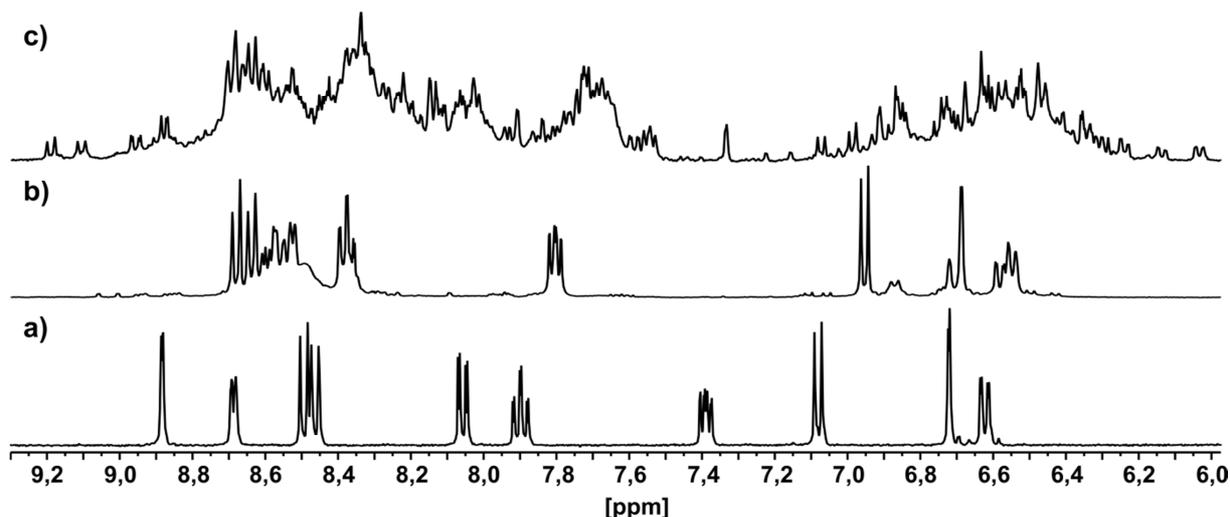


Abbildung 7.22 NMR-Spektren (400 MHz, 293 K) in CD_3CN von: a) (R_p) -78, b) 3:2 Mischung von (R_p) -78 + $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, c) 3:2 Mischung von (rac) -78 + $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$.

Das Spektrum des racemischen Liganden (Abbildung 7.22 c)) zeigt keinen diskreten Signalsatz und spiegelt vermutlich ziemlich genau das wieder, was im Laborjargon als *geplatzte Apotheke* bezeichnet wird. Es erhärtet sich der Verdacht, dass die Komplexbildung des racemischen Liganden mit $\text{Zn}(\text{II})$ -Ionen nicht selektiv verläuft. Weder hinsichtlich der Stöchiometrie des Komplexes noch der Stereochemie. Um sicher zu gehen, dass es sich bei der Bildung des 2:2 Komplexes unter Verwendung des racemischen Liganden nicht um einen Templateffekt der

unterschiedlichen Anionen handelt, wurde diese Komplexierung sowohl mit dem Trifluormethansulfonatsalz als auch mit dem Tetrafluoroboratsalz durchgeführt. Der Wechsel des Anions hatte jedoch keine Auswirkung auf das Erscheinungsbild des NMR-Spektrums.

Das Spektrum des enantiomerenreinen Komplexes weist große Ähnlichkeiten mit den Komplexspektren in Abbildung 7.21 b) auf. Auch die Bildung eines diskreten Signalsatzes, bezogen auf den freien Liganden, weist auf die Bildung eines Helicats hin. Leider ist es auch hier nicht möglich ein NOESY-Experiment, für die Aufklärung der Konfiguration, durchzuführen, da die relevanten Protonensignale übereinander fallen. Allerdings ist auch eine Nebenspezies zu sehen, bei der es sich nicht um den freien Liganden handelt. Der Ursprung dieser Spezies konnte nicht geklärt werden. Eventuell wird die Diastereoselektivität der Selbstorganisation durch überschüssige Zinkionen begünstigt, weshalb diese Nebenspezies in Abbildung 7.21 b) nicht gesehen wird. Alternativ könnte es auch mit dem verwendeten Zinksalz zusammenhängen. Der Vorteil des $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ gegenüber dem Tetrafluoroboratsalz ist, dass es kein Kristallwasser in ungeklärter Stöchiometrie enthält. Allerdings ist es auch hygroskopisch, weshalb es durchaus sein könnte, dass in dieser Lösung zu wenige $\text{Zn}(\text{II})$ -Ionen vorhanden sind und somit die Bildung von zusätzlichen Oligomeren begünstigt ist.

In einem nächsten Schritt bot es sich an, von beiden Komplexlösungen des enantiomerenreinen Liganden CD-Spektren aufzunehmen. Wenn die CD-Spektren der beiden Komplexlösungen eine hohe Übereinstimmung zeigen, ist dies ein weiterer Hinweis auf das Vorliegen des dreisträngigen Helicats in beiden Komplexlösungen des enantiomerenreinen Liganden. Die 2,2'-Bipyridinsubstituenten der Liganden sind wichtige Chromophore für die CD-Spektroskopie. Im zweisträngigen Helicat sind sie tetraedrisch um das Metallzentrum angeordnet, im dreisträngigen Helicat jedoch in Form eines Oktaeders. Diese zueinander signifikant unterschiedliche Orientierung der Chromophore, führt in der Regel zu deutlich unterschiedlichen CD-Spektren, weshalb hier eine Unterscheidung der beiden Konstitutionsisomere gut möglich sein sollte.

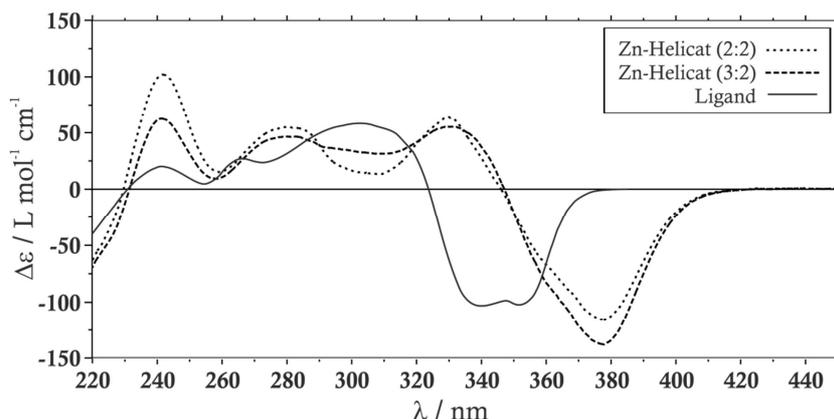


Abbildung 7.23 CD-Spektrum des Helicats $[\text{Ag}_2(\text{R}_p\text{-78})_2]$ (durchgängige Linie) im Vergleich mit den Komplexlösungen $2 \text{ Zn(II)} + 2 (\text{R}_p)\text{-78}$ (gestrichelte Linie) und $2 \text{ Zn(II)} + 3 (\text{R}_p)\text{-78}$ (gepunktete Linie).

Die in Abbildung 7.23 gezeigten CD-Spektren der Zn-Komplexe zeigen einen deutlichen, im Vergleich zum freien Liganden, unterschiedlichen Cotton-Effekt mit einem Minimum bei 380 nm und einem Maximum bei 335 nm. Dies zeigt auch deutlich, dass in diesem Fall tatsächlich ein CD-Spektrum des Komplexes und nicht nur des freien Liganden gemessen wurde. Da die Banden in beiden Spektren der Zn-Komplexe identisch sind kann davon ausgegangen werden, dass in beiden Lösungen das dreisträngige Helicat vorliegt. Dies untermauert die Ergebnisse, die aus den ESI-Massenspektren und den $^1\text{H-NMR}$ Spektren der enantiomerenreinen Komplexlösungen gewonnen werden konnten. Diese Ergebnisse stehen auch im Einklang mit den eingangs diskutierten Ergebnissen früherer Arbeiten. Der Öffnungswinkel von nahezu 120° bevorzugt stark die Bildung des dreisträngigen Helicats. Einzig die Frage nach der Stereoselektivität der Helicatbildung konnte bis jetzt nicht geklärt werden. Hierzu wurden wieder von Frau M.Sc. *Rebecca Sure* CD-Spektren des dreisträngigen Zn-Helicats berechnet, welche mit den experimentell erhaltenen Spektren verglichen wurden.

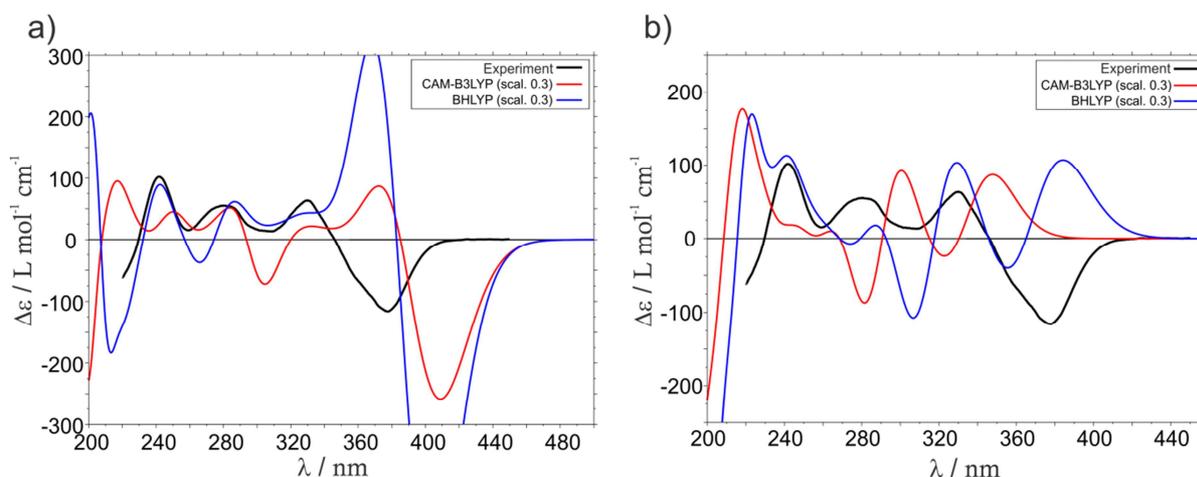


Abbildung 7.24 Berechnete und experimentell erhaltene CD-Spektren des dreisträngigen a) Δ, Δ -Helicat b) Λ, Λ -Helicat des $(R_p)\text{-78}$ Liganden mit $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ in CH_3CN .

Abbildung 7.24 zeigt die berechneten CD-Spektren des Δ,Δ - und Λ,Λ -Helicats im Vergleich mit dem experimentell erhalten Spektrum. Die berechneten CD-Spektren des Δ,Δ -Helicats zeigen deutliche Gemeinsamkeiten mit den experimentellen Spektren, wohingegen die berechneten Spektren des Λ,Λ -Helicats deutlich verschieden sind. Es kann also mit großer Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass sich im Falle des dreisträngigen Helicats das Δ,Δ -Helicat bildet.

Dieses Ergebnis steht interessanter Weise anscheinend im Widerspruch mit den Ergebnissen des zweisträngigen Helicats, da dort mit hoher Wahrscheinlichkeit das Λ,Λ -Helicat bevorzugt gebildet wird. Dies steht wiederum nicht im Einklang mit den bisher gemachten Beobachtungen der Arbeitsgruppe *Lützen*. Wenn ein Ligand im zweisträngigen Helicat eine Λ,Λ -Konfiguration am Metallzentrum aufweist, so ist dieselbe Konfiguration für Gewöhnlich auch im dreisträngigen Helicat zu finden. Dieser scheinbare Widerspruch lässt sich durch einen Blick auf die berechneten Strukturen erklären.

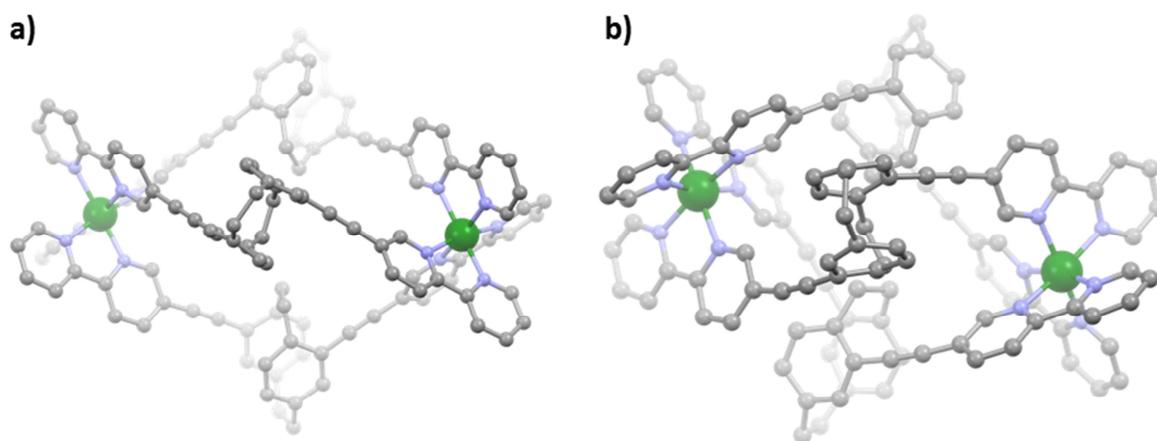


Abbildung 7.25 Geometrieoptimierung Strukturen auf dem theoretischen PBE-D3/def2-TZVP Level des dreisträngigen a) $\Delta\Delta$ -Helicats und b) $\Lambda\Lambda$ -Helicats unter Verwendung des Liganden (R_p)-78; Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau), Zink (grün) Wasserstoffatome wurden zu besseren Übersichtlichkeit entfernt.

Abbildung 7.25 zeigt die berechneten Strukturen des dreisträngigen Δ,Δ - und Λ,Λ -Helicats. In beiden Strukturen ist es dem Liganden nicht möglich eine komplanare oder eine orthogonale Anordnung, wie es beim Silberhelicat der Fall ist, zwischen dem [2.2]Paracyclophangrundgerüst und dem 2,2'-Bipyridinsubstituenten zu erreichen. Dafür zeigt der Ligand im Falle des Λ,Λ -Helicats eine gewisse strukturelle Spannung, welche letztendlich die bevorzugte Bildung des Δ,Δ -Helicats erklären könnte.

Leider gelang es nicht Kristalle zu züchten, um diese mittels Röntgendiffraktometrie zu vermessen, um so den endgültigen Beweis für die Bildung des Δ,Δ -Helicats zu erhalten.

7.2.4 Eisen(II) Komplexe

Im letzten Schritt sollten nun die Bildung von Eisenhelicaten untersucht werden. Wie schon beschrieben, ist Fe(II) d^6 -konfiguriert und bevorzugt daher ein oktaedrisches Ligandenfeld. Hierzu wurde der enantiomerenreine Ligand mit $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in einer 3:2 Stöchiometrie eingewogen und in Acetonitril- d_3 gelöst. Hierbei färbte sich die Komplexlösung tief rot. Das spricht an dieser Stelle stark für das Vorliegen des, mit Bipyridinliganden üblichen, Fe(II) *low spin* Komplexes. Um zunächst zu überprüfen, ob es wirklich zur Bildung eines Komplexes mit 3:2 Stöchiometrie gekommen ist, wurde ein Teil der Lösung entnommen und mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht.

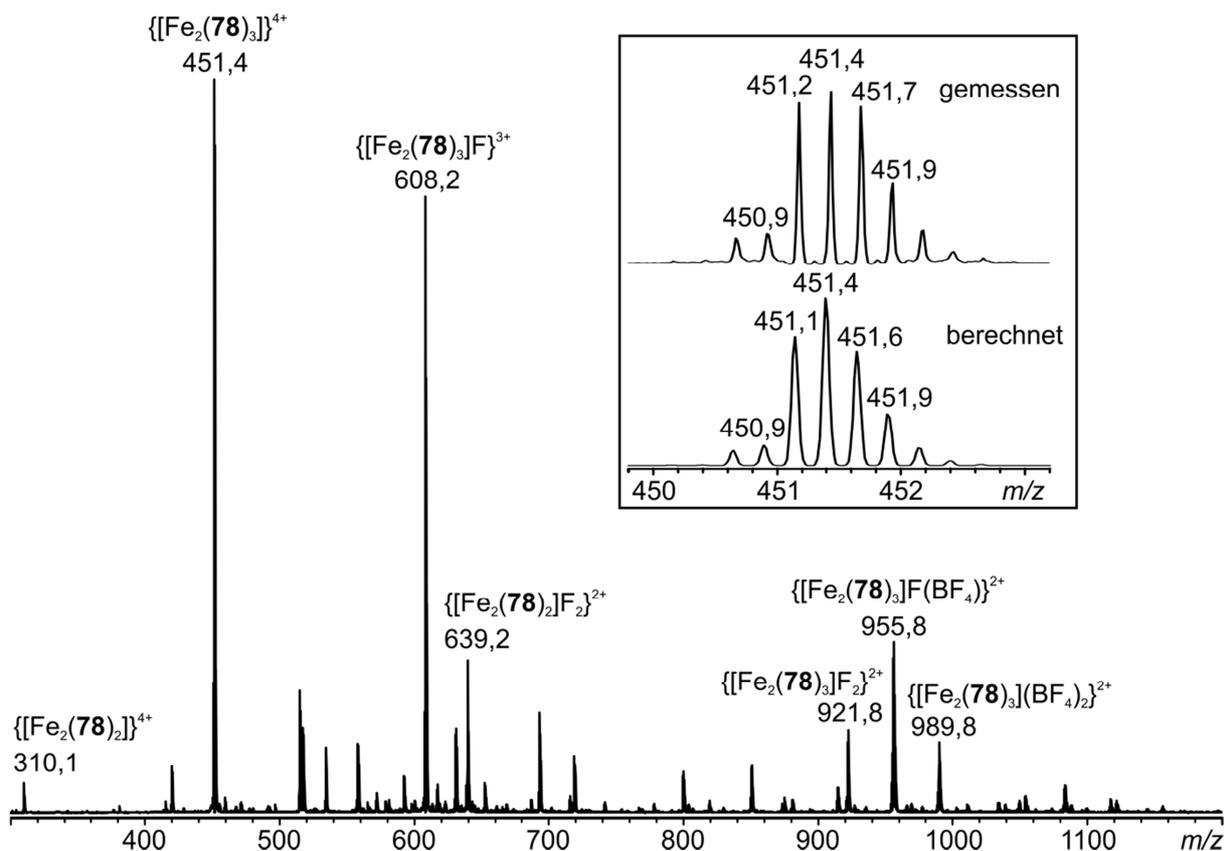


Abbildung 7.26 ESI-Massenspektrum (positiv) einer 3:2 Mischung aus (R_p) -**78** und $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ in CH_3CN .

In den gemessenen Spektren ist eindeutig die Bildung eines $\text{Fe}_2(\mathbf{78})_3$ -Komplexes zu sehen. Dieser scheint unter den Bedingungen der ESI-Massenspektrometrie recht stabil zu sein, da nur wenige Fragmente der eigentlichen Hauptspezies zu sehen sind. Wie schon im Massenspektrum des Zinkhelicats (Abbildung 7.19) ist auch hier der Austausch des Tetrafluoroboratanions durch Fluorid zu beobachten.

Um nun die Komplexbildung näher zu untersuchen und um die Art und Gestalt des gebildeten Komplexes zu charakterisieren, wurden noch $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von den Komplexlösungen des enantiomerenreinen Liganden aufgenommen und mit dem Spektrum des freien Liganden verglichen.

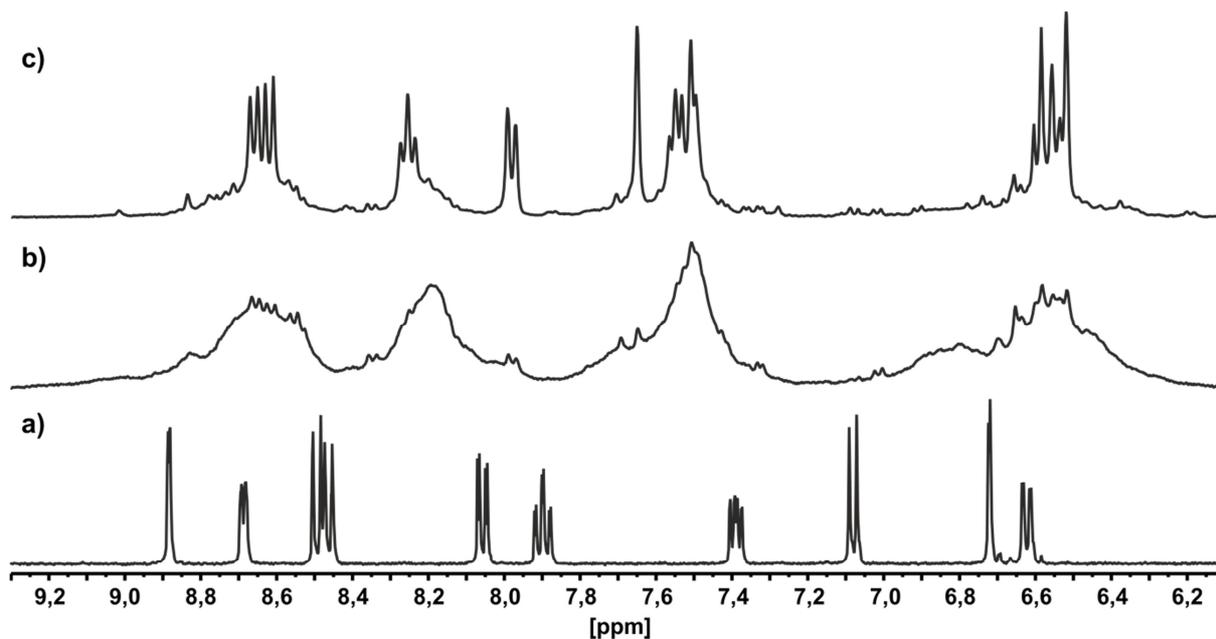


Abbildung 7.27 NMR-Spektren (400 MHz, 293 K) in CD_3CN von: a) (R_P) -78, b) 1:1 Mischung von (R_P) -78 + $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$, c) 1:1 Mischung von (R_P) -78 + $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$; 72 h @ 60 °C.

Das Ergebnis der $^1\text{H-NMR}$ spektroskopischen Untersuchungen ist in Abbildung 7.27 a) und b) gezeigt. Neben einer Verschiebung der Signale im Vergleich zum Spektrum des freien Liganden ist auch sehr deutlich eine starke Peakverbreiterung zu erkennen. Dieses Verhalten kann mehrere Gründe haben. Zum einen kann die enorme Peakverbreiterung durch eine Verunreinigung des Eisen(II)-Salzes mit Fe(III)-Ionen möglich sein. Dieses ist paramagnetisch und stört die Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie extrem. Zum anderen kann es auch hier, wie schon im Kupfer-Komplex, zu einem sehr schnellen Ligandenaustausch kommen. Ein weiterer Grund kann hier jedoch auch noch sein, dass die Bildung des Helicats sehr langsam abläuft. Dieser Umstand konnte gerade bei Fe(II)-Helicaten bereits häufiger beobachtet werden.^[30,36,64] Um diese Vermutung näher zu untersuchen, wurde das Spektrum nach zwei Tagen nochmals vermessen. Da kein signifikanter Unterschied sichtbar war, wurde die Komplexlösung im NMR-Röhrchen für 24 h und dann nochmal 48 h auf 60 °C erwärmt. Nun war jeweils ein deutlicher Unterschied in den $^1\text{H-NMR}$ Spektren zu erkennen (Abbildung 7.27 c)). Aus den undefinierten, breiten Signalen bildeten sich langsam scharfe, gut zu erkennende Signale. Somit kann eine Verunreinigung mit Fe(III)-Ionen ausgeschlossen werden. Aus dem Versuch wird klar, dass die Selbstorganisation von Liganden und Eisenionen zum Helicat sehr lange dauert,

beziehungsweise erst durch die Zuführung von Wärmeenergie ermöglicht wird. Wie schon erwähnt wurde die langsame Bildung von Eisen-Helicates schon häufiger beobachtet, wobei die Bildung an dieser Stelle sehr langsam abläuft. Während sie in den bisher gemachte Beobachtungen über Stunden und wenige Tage bei Raumtemperatur abläuft, muss hier Wärmeenergie zugefügt werden um eine Veränderung zu beobachten. Die scharfen Signale lassen auch den Schluss zu, dass die diastereoselektive Selbstorganisation nahezu vollständig abläuft. Ebenfalls kann gesagt werden, dass es nicht zur Ausbildung des *side-by-side*-Komplexes kommt, da nur ein Signalsatz, bezogen auf den freien Liganden, zu erkennen ist. Wegen der starken Überlappung und nicht vollständigen Herausbildung der einzelnen Signale im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum ist ein NOESY-Experiment, für die Konfigurationsaufklärung, wie beim Silberhelicat auch an dieser Stelle nicht möglich.

Um einen Hinweis auf die Stereochemie des dreisträngigen Helicats zu erhalten wurde auch noch ein CD-Spektrum der Komplexlösung des enantiomerenreinen Liganden aufgenommen und mit den bereits vorgestellten Komplexspektren verglichen.

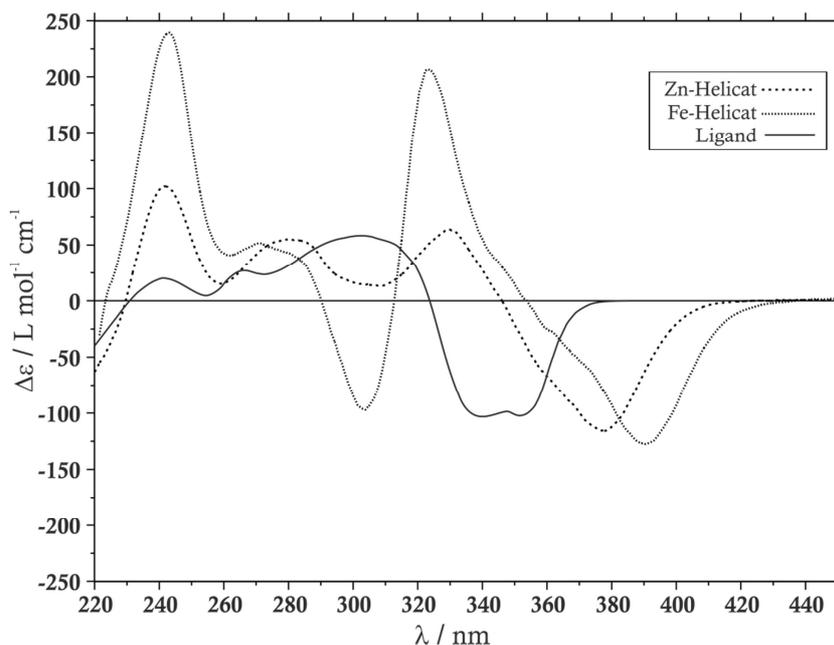


Abbildung 7.28 Vergleich der CD-Spektren des Liganden (R_p)-**78** (durchgängige Linie) wie auch der Komplexlösungen $2 \text{Zn(II)} + 3 (R_p)\text{-78}$ (gepunktete Linie) und $2 \text{Fe(II)} + 3 (R_p)\text{-78}$ (dünn gepunktete Linie).

In Abbildung 7.28 ist das CD-Spektrum der Fe(II)-Komplexlösung im Vergleich mit dem CD-Spektrum des dreisträngigen Zinkhelicats und dem freien Liganden gezeigt. Es ist ebenfalls eine MLCT-Bande bei 560 nm zu sehen. Diese Bande ist ein guter Hinweis auf die tatsächliche Bildung eines Eisenkomplexes. Das CD-Spektrum des Eisenhelicats zeigt große Ähnlichkeiten mit dem des Zinkhelicats und lässt sich auch mit dem in Abbildung 7.24 a) gezeigten berechneten

Spektrum vergleichen. Von daher kann auch an dieser Stelle davon ausgegangen werden, dass hier das Δ,Δ -Helicat gebildet wurde.

Leider gelang es ebenfalls nicht Einkristalle zu züchten, um mittels Röntgenstrukturanalyse die Konfiguration des Helicats zu bestimmen.

Zusammenfassend war es in diesem Abschnitt möglich einen C_2 -symmetrischen Liganden auf Basis des 4,15-disubstituierten [2.2]Paracyclophan mit 2,2'-Bipyridinen als metallkoordinierende Einheit zu synthetisieren. Hierbei handelt es sich um einen starren Liganden mit einem Öffnungswinkel von rund 120° . Nach den bisherigen Erfahrungen ist dieser Winkel sehr gut für die Bildung von dreisträngigen Helicaten, aber nicht unbedingt für die Bildung zweisträngiger Helicate geeignet.

Im Falle der Koordination an Ag(I)- und Cu(I)-Ionen können tatsächlich zweisträngige Helicate erhalten werden, wie vor allem die sehr klaren $^1\text{H-NMR}$ Spektren des Ag-Helicats zeigen. Die NMR Spektren legten ebenfalls die Vermutung nahe, dass die Bildung des Helicats diastereoselektiv verläuft, was letztlich auch durch die Durchführung eines NOESY-Experiments bestätigt werden konnte. Durch die Verwendung des Liganden (R_p)-**78** werden selektiv zweisträngigen Δ,Δ -Helicate erhalten. Die $^1\text{H-NMR}$ Spektren legen ebenfalls nahe, dass die Bildung der Helicate, unter Verwendung des racemischen Liganden, im Sinne einer narzisstischen Selbstsortierung zum homochiralen Komplex ablaufen. Diese Helicate sind allerdings recht instabil und existieren nur in einem kleinen Konzentrationsfenster. Dies machte unter anderem die Messung von CD-Spektren, mit den zur Verfügung stehenden Küvetten, unmöglich, da diese durch die Verdünnung bereits in ihre Bestandteile zerfielen. Auf der anderen Seite konnten wegen der Instabilität keine Kristalle des zweisträngigen Helicats erhalten werden, da durch die Aufkonzentration beim Kristallisationsprozess die Bildung des Polymers stark bevorzugt ist. Die Instabilität lässt sich damit erklären, dass die Präorganisation des Liganden eben nicht vollständig den Anforderungen eines zweisträngigen Helicats genügt. So ist zum einen der Öffnungswinkel von 120° recht groß und zum anderen müssen sich die 2,2'-Bipyridinsubstituenten für die Koordination an die Metallionen aus ihrer Konjugation mit dem [2.2]Paracyclophan herausdrehen.

Wie vermutet scheint die Bildung dreisträngiger Helicat mit diesem Liganden bevorzugt zu sein. Wenn der enantiomerenreine Ligand mit Zn(II)-Ionen in einer 2:2 Stöchiometrie zusammengegeben wird, so wird selektiv das dreisträngige Helicat erhalten. Durch das klare $^1\text{H-NMR}$ Spektrum mit einem Signalsatz, bezogen auf den freien Liganden, kann davon

ausgegangen werden, dass die Bildung des dreisträngigen Helicats diastereoselektiv abläuft. Ebenfalls nahezu vollständig diastereoselektiv verläuft die Bildung des dreisträngigen Helicats mit Fe(II)-Ionen, wobei hier die Helicatbildung extrem langsam abläuft und erst durch langes erwärmen der Komplexlösung möglich wird. Im Gegensatz zu den zweisträngigen Helicaten scheinen die dreisträngigen recht stabil zu sein. So war es möglich CD-Spektren der verdünnten Komplexlösungen aufzunehmen. Die Anwesenheit einer MLCT-Bande im Spektrum des Eisenhelicats und die deutlich unterschiedlichen Adsorptionsbanden bestätigen dies. Eine solche Bande war im vermeintlichen CD-Spektrum des Kupferhelicats nicht zu beobachten. Durch den Vergleich der CD-Spektren mit theoretisch berechneten Spektren kann mit hoher Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass sich unter Verwendung des (*R_P*)-**78** Liganden selektiv das Δ, Δ -Helicat ausbildet. Um dieses Ergebnis zu verifizieren wäre auch hier ein NOESY-Experiment interessant. Wegen des Zusammenfallens signifikanter Signale im ¹H-NMR Spektrum gestaltet sich die Durchführung allerdings als schwierig. Leider gelang es auch nicht Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu züchten.

Die bedeutend größere Stabilität der dreisträngigen gegenüber den zweisträngigen Helicaten, lässt sich gut mit der besseren Präorganisation des Liganden auf Grund seines Öffnungswinkels von 120° erklären. Allerdings muss sich auch für die Bildung dreisträngiger Helicate der 2,2'-Bipyridinsubstituent aus dem konjugierten π -Elektronensystem mit dem [2.2]Paracyclophan herausdrehen. Das könnte eventuell auch der Grund dafür sein, dass unter Verwendung des racemischen Liganden keine selektive Helicatbildung an Zn(II)-Ionen beobachtet werden kann. Weder bezüglich der Zusammensetzung, noch der Stereochemie. Stattdessen liegt hier offensichtlich eine Mischung verschiedener Oligomere vor.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit gliedert sich in zwei große Themengebiete. Zum einen sollten verschiedene 4,12- und 4,15-disubstituierte [2.2]Paracyclophane synthetisiert werden und ihrer Racematspaltung untersucht werden. Zum anderen sollten die so gewonnen Verbindungen als stereogene Elemente in Liganden für die Bildung von (metallo-)supramolekularen Metallkomplexen verwendet werden. Dabei galt das besondere Augenmerk wiederum der Stereoselektivität der Selbstorganisation und etwaig auftretender chiraler Selbstsortierungseffekte.

Synthese 4,12-difunktionalisierter [2.2]Paracyclophane und ihre Racematspaltung

In dieser Arbeit konnten insgesamt 13 planar chirale dissymmetrische 4,12-difunktionalisierte [2.2]Paracyclophane synthetisiert werden. Sechs waren in ihrer racemischen Form bereits in der Literatur bekannt (19, 20, 21, 22, 23, 32). Durch Variation der Reaktionsbedingungen gelang es die Ausbeuten zu steigern. Darüber hinaus konnten sieben weitere disubstituierte [2.2]Paracyclophane erstmals synthetisiert werden (24, 25, 34, 35, 36, 37, 38).

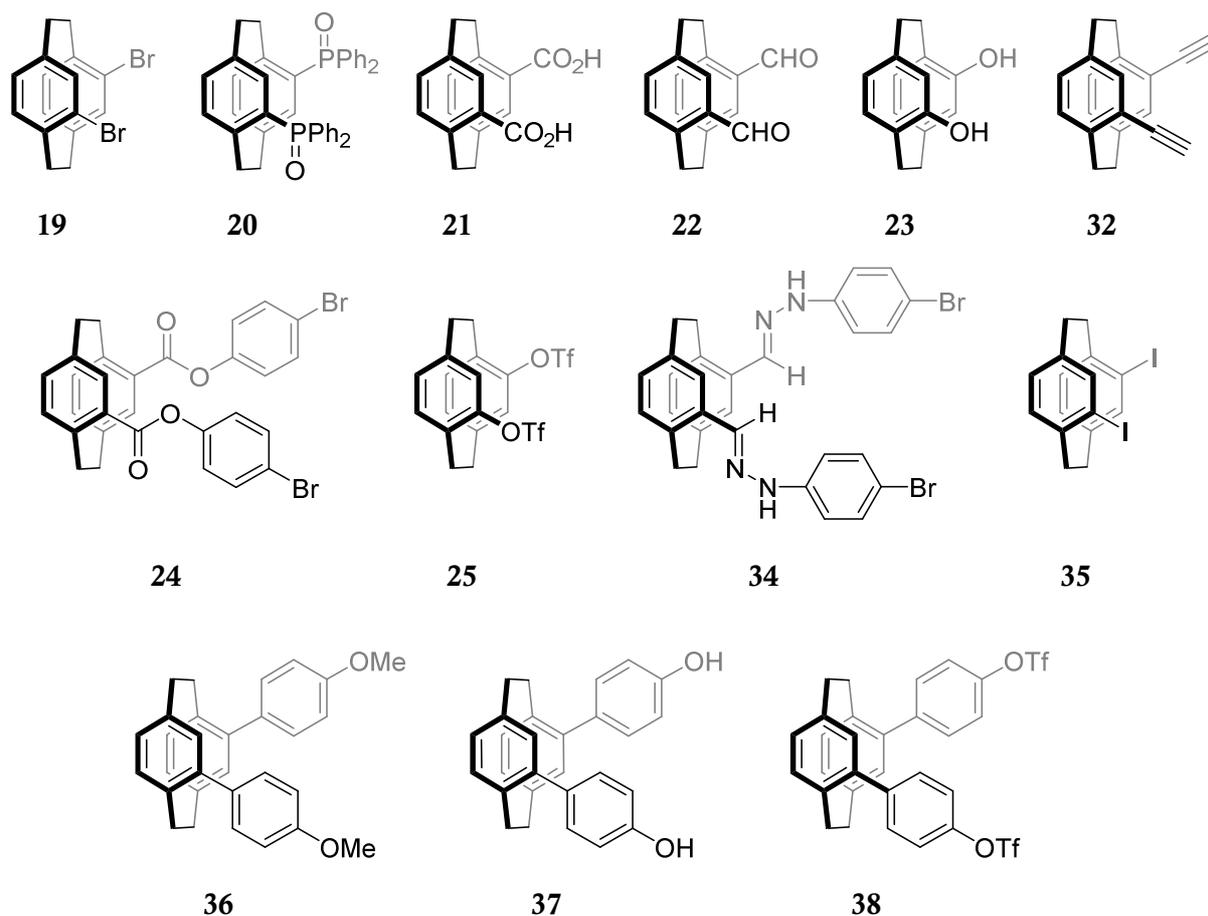


Abbildung 8.1 Alle im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten 4,12-disubstituierten [2.2]Paracyclophane.

Von diesen 13 Molekülen konnten wiederum sieben mittels (recycling) HPLC im semipräparativen Maßstab an einer chiralen CHIRLPAK IA Säule getrennt werden (19, 20, 22, 23, 24, 35, 37). Die absolute Konfiguration der so erhaltenen Moleküle konnte entweder durch Röntgenkristallstrukturanalyse oder durch Vergleich ihrer spezifischen Drehwerte mit Literaturdaten bestimmt werden. Für die weiteren Arbeiten waren vor allem diejenigen Bausteine interessant, die durch palladiumkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen in Liganden für metallosupramolekulare Komplexe überführt werden konnten (25, 32, 35). Allerdings sind auch noch eine Vielzahl anderer Liganden auf Basis der chiralen V-förmigen Struktur des [2.2]Paracyclophans möglich.

Aus rein synthetischer Sicht wäre es auch hier noch interessant, zu untersuchen, ob auch an dieser Stelle die Synthese und Racematspaltung des 4,12-Diamino[2.2]paracyclophan analog zum 4,15-Diamino[2.2]paracyclophan durchgeführt werden könnte. Dies gelang kürzlich *Volbach* in ihrer Abschlussarbeit.^[197] Ebenfalls interessant wäre die Synthese und Racematspaltung des [2.2]Paracyclophan-4,12-bispinakolatodiboronsäureesters. Analog zum korrespondierenden 4,15-disubstituierte [2.2]Paracyclophan würde dies mit dem asymmetrischen Isopropylpinakoylboronsäureester umgesetzt werden. Beide Verbindungen sind sehr interessante Bausteine für den Aufbau ausgeklügelter molekularer Architekturen.

Synthese 4,15-difunktionalisierter [2.2]Paracyclophane und ihre Racematspaltung

Auch in diesem Abschnitt konnten die Synthese von insgesamt 13 planar chirale dissymmetrische 4,15-difunktionalisierte [2.2]Paracyclophane synthetisiert werden. Sechs waren in ihrer racemischen Form bereits in der Literatur beschrieben (**17**, **39**, **40**, **41**, **45**, **48**). Die anderen sieben waren jedoch bis dato nicht literaturbekannt (**42**, **43**, **44**, **46**, **47**, **50**, **51**). Durch den in dieser Arbeit vorgestellten neuen Ansatz des Brom-Lithium-Austauschs konnten die Synthesen, der bereits bekannten Verbindungen teilweise dramatisch verbessert werden.

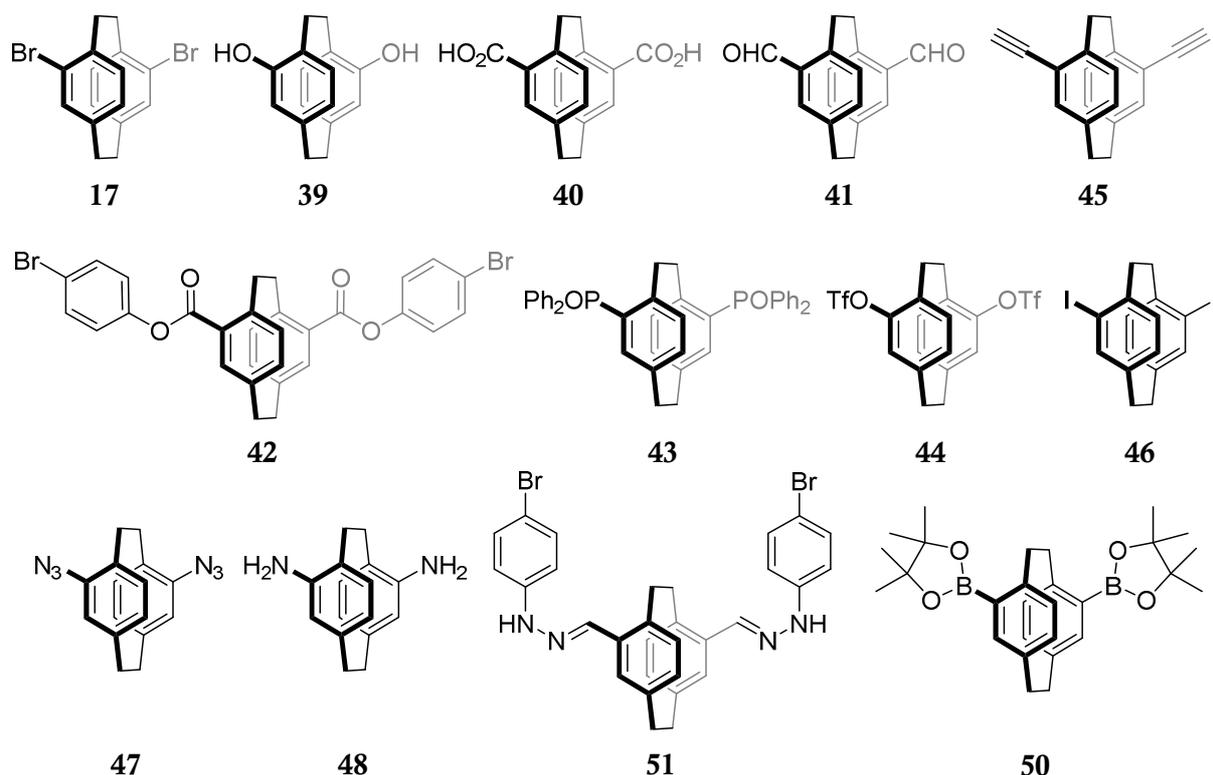


Abbildung 8.2 Alle im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten 4,15-disubstituierten [2.2]Paracyclophane.

Zwei der hier synthetisierten Substanzen sind besonders hervorzuheben: Die Synthese des enantiomerenreinen **46** über eine Sandmeyer-analoge Reaktion aus dem enantiomerenreinen Diamin **48** (vergleiche Abbildung 4.28) ist insofern erstaunlich, als die stereochemische Information nicht durch Racemisierung verloren geht, obwohl diese Reaktion über einen radikalischen Zwischenschritt abläuft. Ebenfalls besonders bemerkenswert ist der Diboronsäureester **50**, da es sich hierbei um das erste bekannte Boronsäurederivat eines [2.2]Paracyclophans überhaupt handelt. Ebenfalls erfreulich ist, dass die Racematspaltung mittels HPLC an chiralen CHIRALPAK IA und CHIRALPAK IB Säulen bei insgesamt fünf Verbindungen (**39**, **41**, **42**, **48**, **50**) erfolgreich durchgeführt werden konnte. Da keine der genannten Verbindungen in ihren enantiomerenreinen Formen literaturbekannt waren, wurden

die absoluten Konfigurationen mittels Röntgenkristallstrukturanalyse (**42**, **46**, **51**) bestimmt. Wo dies nicht gelang oder möglich war, wurde in Zusammenarbeit mit M. Sc. *Rebecca Sure* aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. *Grimme* die absolute Konfiguration durch CD-Spektroskopie und dem Vergleich mit quantenmechanisch berechneten Spektren (**39**, **50**) bestimmt.

Interessant wäre es an dieser Stelle natürlich, das Verhalten des Boronsäureesters in Kreuzkupplungsreaktionen zu untersuchen. Gerade die erfolgreiche Synthese und Racematspaltung des Diiodids beziehungsweise des Ditriflats stellt zusammen mit der erfolgreichen Synthese und Racematspaltung des Diboronsäureesters ein sehr erfreuliches Ergebnis dar, da es sich hierbei um komplementäre Kupplungspartner für eine Vielzahl an palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen handelt (wobei **50** natürlich nur in Suzuki-Kreuzkupplungen eingesetzt werden kann).

[2.2] Paracyclophane als Detektormoleküle auf Quarzmikrowaagen

Die Erkennung verschiedenster Stoffe über Quarzmikrowaagen ist ein sehr vielversprechender Ansatz in der Sprengstoff- oder Drogen-Detektion. Der Schlüssel zum Erfolg ist jedoch die Beschichtung der Quarzkristalle. Hier wurden der Arbeitsgruppe *Waldvogel* mehrere Moleküle zur Verfügung gestellt. Erfreulicherweise zeigte **37** (siehe Abbildung 8.1) eine sehr starke Affinität zu γ -Butyrolacton (**53**). Darüber hinaus werden üblicherweise störende Substanzen wie Ethanol und Wasser kaum erkannt werden. Das macht **37** zu einer vielversprechenden Substanz für die Anwendung in Drogendetektoren.

Synthese und Untersuchung zweier *trans*-chelatisierender Liganden in Pd(II)-Komplexen

In diesem Abschnitt war es möglich, zwei enantiomerenreine planar chirale Liganden (**60** und **63**) zu synthetisieren. Diese sind das erste bekannte Beispiel eines chiralen Bis(pyridin)-Liganden, welcher in *trans*-Konfiguration an quadratisch planar koordinierende Metallionen bindet. Diese Liganden zeigen darüber hinaus eine sehr starke chirale Selbstsortierung im Sinne einer narzisstischen Selbsterkennung, wenn sie an Pd(II)-Ionen koordiniert werden. Um dieses zu validieren, wurden die beiden Pseudoracemate **60** und **63** gleichzeitig an Pd(II) koordiniert und die selektive Bildung der Komplexe $[\text{Pd}(\text{R}_\text{P}\text{-60})_2](\text{BF}_4)_2$ und $[\text{Pd}(\text{R}_\text{P}\text{-63})_2](\text{BF}_4)_2$ konnte sowohl mittels NMR-Spektroskopie, ESI-Massenspektrometrie als auch Röntgenkristallstrukturanalyse zweifelsfrei gezeigt werden.

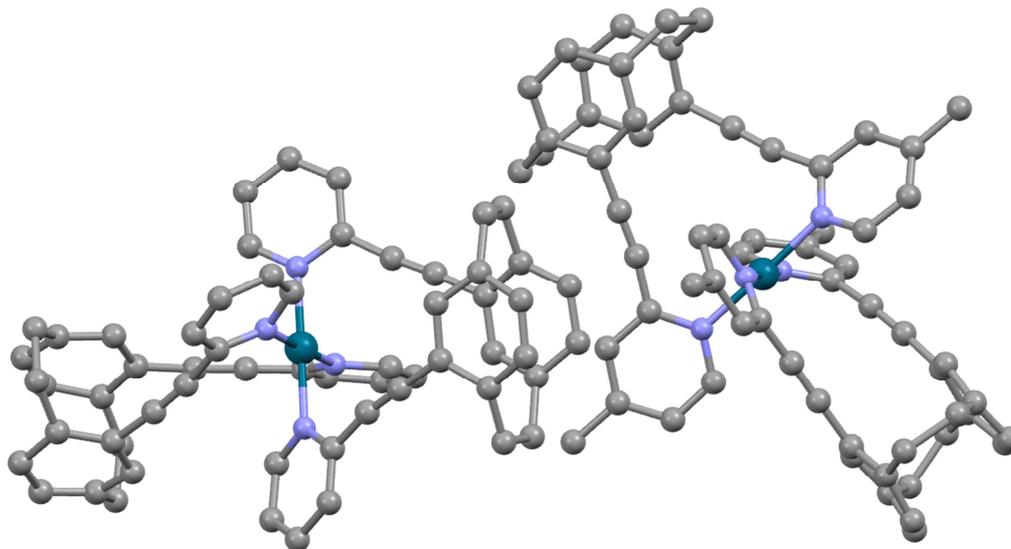


Abbildung 8.3 Kristallstruktur der gemeinsam kristallisierten pseudo-enantiomeren *trans*-Komplexe $[\text{Pd}(\text{R}_\text{P}\text{-60})_2](\text{BF}_4)_2$ und $[\text{Pd}(\text{S}_\text{P}\text{-63})_2](\text{BF}_4)_2$; Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau), Palladium (grün).

Analog zu den vielfach genutzten *cis*-geschützten *Stang*-Ecken kann die *trans*-Konfiguration dieser Liganden zu chiralen, linearen Bausteinen für metallosupramolekulare Aggregate genutzt werden. Einen ersten Ansatz bildet die Synthese des Komplexes $[\text{Pd}(\text{R}_\text{P}\text{-60})\text{Cl}_2]$. In einem nächsten Schritt müssten die Chloridionen durch weniger stark koordinierende Anionen ausgetauscht werden. Hier bieten sich verschiedenen Silbersalze, mit schwach koordinierenden Anionen, wie $\text{Ag}(\text{PF}_6)$, $\text{Ag}(\text{OTf})$ oder $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)$ an.

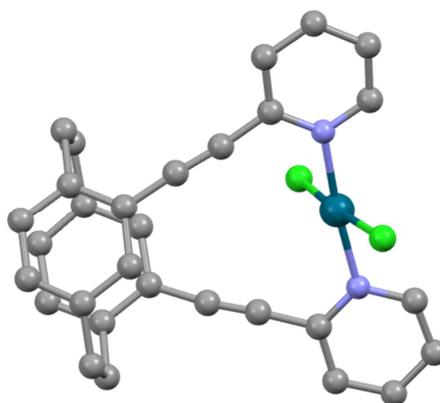
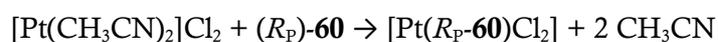


Abbildung 8.4 Kristallstruktur des *trans* Komplexes $[\text{Pd}(\text{R}_\text{P}\text{-60})\text{Cl}_2]$; Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau), Palladium (grün) und Chlor (hell grün).

Analog dazu könnte auch der entsprechende Pt(II)-Komplex synthetisiert werden:



Die so gewonnenen Bausteine könnten dann mit verschiedensten ditopen Bausteinen zu metallosupramolekularen Aggregaten verknüpft werden. Hier bei wären zunächst symmetrische, achirale Liganden, in Kombination mit dem enantiomerenreinen Palladium- oder Platinkomplex interessant. Hierdurch würde das System deutlich vereinfacht und auf das System auf die reine Selbstorganisation der einzelnen Teilchen beschränkt.

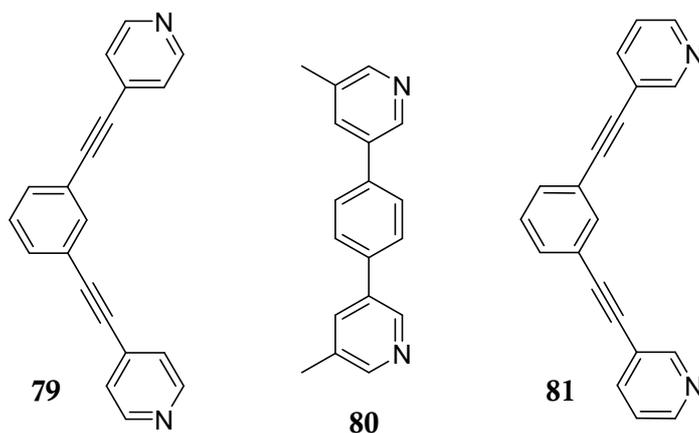
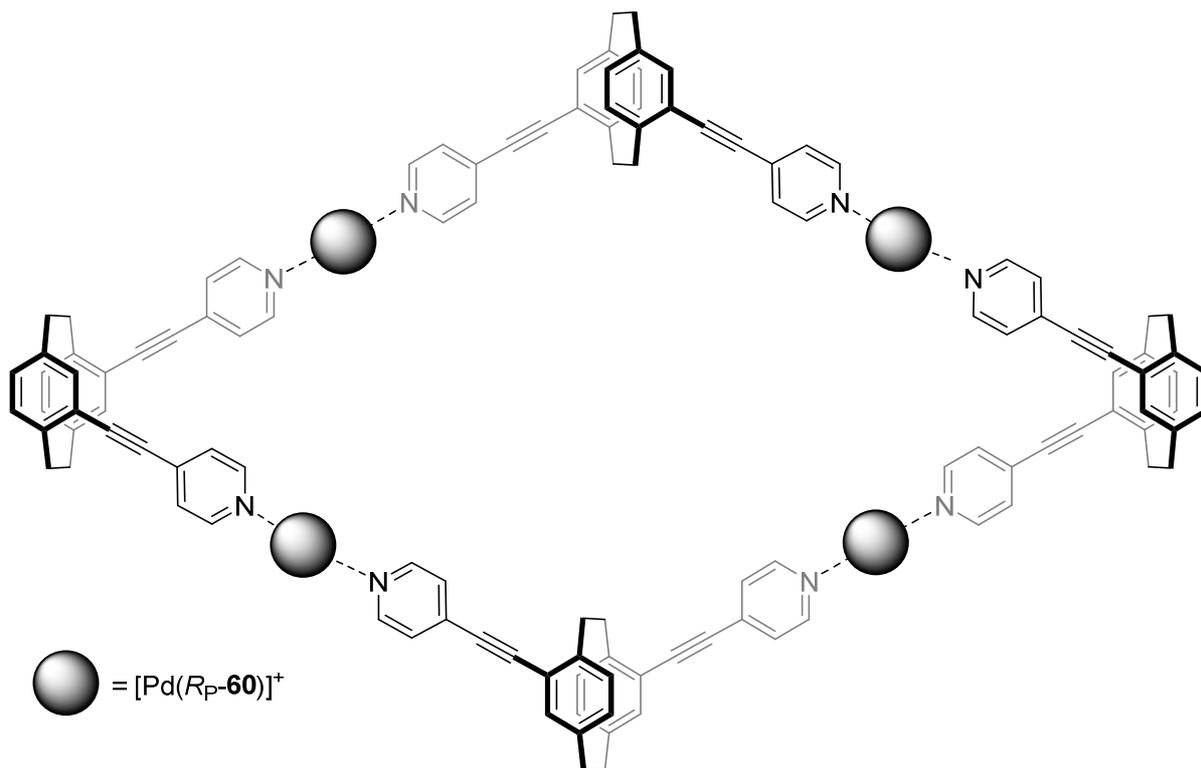


Abbildung 8.5 Mögliche achirale Liganden um Selbstorganisationsprozesse zu untersuchen.

Durch eine 1:1 Stöchiometrie der in Abbildung 8.5 gezeigten Liganden sollten sich jeweils verschiedene geschlossene Strukturen bilden. Die Größe dieser Strukturen definiert sich durch den Winkel der jeweiligen Liganden. Während **79** wegen des 120° Winkels Sechsecke bilden sollten, wären dies bei **80** Dreiecke von $[\text{Pd}(\text{R}_\text{P}\text{-}\mathbf{60})]^{2+}$ und bei Ligand **81** wären *linear* angeordnete $[\text{Pd}(\text{R}_\text{P}\text{-}\mathbf{60})]^{2+}$ in einem 2:2 Komplex zu erwarten.

Da es sich bei **60** um einen chiralen Liganden handelt, werden so chirale Komplexe erhalten, die wiederum hinsichtlich der Stereoselektivität ihrer Selbstorganisation und gegebenenfalls auftretender Selbstsortierungseffekte untersucht werden können. Hierfür bietet es sich an, die Pd- und Pt-Bausteine in Komplexen mit anderen chiralen Liganden zu untersuchen. Da die Arbeitsgruppe *Lützen* hier mittlerweile über eine Vielzahl verschiedenster chiraler Bausteine verfügt, ergibt sich eine nahezu ungeahnte Fülle an verschiedenen Verbindungen. Eine Möglichkeit wäre es, mit den in dieser Arbeit vorgestellten Liganden **65** und **68** eine supramolekulare Raute aufzubauen. In dieser würde $[\text{Pd}(\text{R}_\text{P}\text{-}\mathbf{60})]$ als Verbindungselement der beiden unterschiedlichen Liganden dienen.

Da Ligand **65** nicht in der Lage sein sollte einen geschlossenen Komplex mit linear koordiniertem Palladium zu bilden und Ligand **68** theoretisch erst über sechs Liganden zu einem Ringschluss kommen würde, ist der in Abbildung 8.6 gezeigte homoleptische Komplex nach der *Maximum-Occupancy-Regel* bevorzugt.

Abbildung 8.6 Metallosupramolekulare homoleptische Raute aus (S_P)-**65** und (S_P)-**68**.

Analog zum linearen Palladium-Zentrum wäre es auch noch interessant, den korrespondierenden chiralen und lineare Liganden zu synthetisieren. Während 4,16-Dibrom[2.2]paracyclophan **18** zwar linear aber nicht chiral ist, würde dies für 4,7-disubstituierte [2.2]Paracyclophane nicht gelten. Es sind insgesamt drei Syntheseroute zu solchen [2.2]Paracyclophanen bekannt.^[94,198-199] Die interessanteste ist die Synthese über das 4,7-Chinon.^[199] Dieses kann nach einer Vorschrift von *Bräse* aus dem Jahr 2012 zum entsprechenden Diol und Ditriflat umgesetzt werden.^[200]

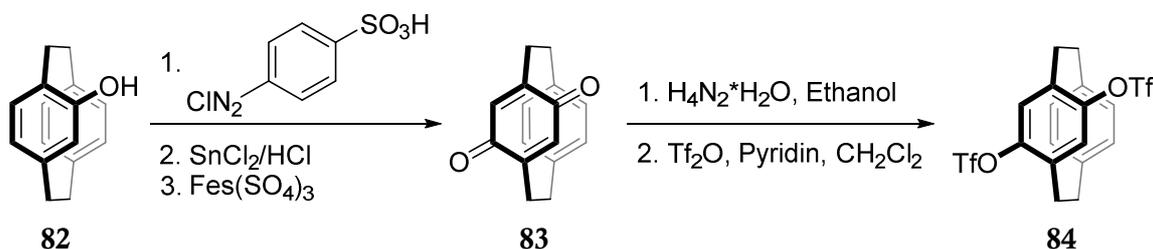


Abbildung 8.7 Synthese eines planarchiralen, linearen [2.2]Paracyclophans als Ausgangsmolekül für die Ligandensynthese.

84 kann wiederum über Kreuzkupplungsreaktionen mit verschiedensten Pyridinen oder Bipyridinen zu interessanten Liganden umgesetzt werden. Diese könnten dann zur Generierung unterschiedlichster Metallkomplexe genutzt werden.

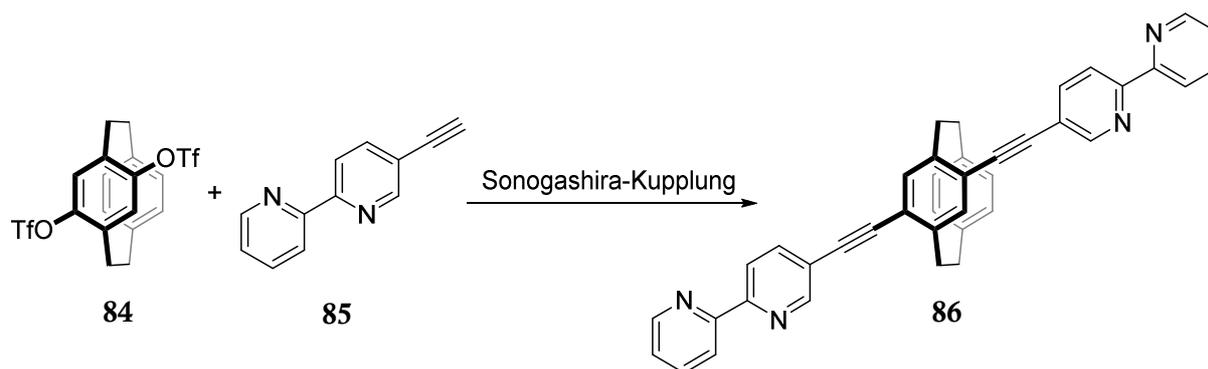


Abbildung 8.8 Synthese eines linearen, planarchiralen Liganden mit Bipyridinen als metallkoordinierende Einheiten.

Über eine Sonogashira-Kupplung könnte Ligand **86** erhalten werden. Zusammen mit oktaedrisch koordinierenden Metallkationen wie Fe(II) könnten sich metallosupramolekulare Tetraeder ausbilden. Im Zentrum des Tetraeders bildet sich eine Kavität, welche wiederum durch verschiedenste Spacerlängen in ihrer Größe variiert werden könnte.

Alternativ könnte auch ein 2-Formylpyridin (**87**) als metallkoordinierende Einheit verwendet werden. Analog zum Bipyridin ist **87** ebenfalls ein chelatisierender Ligand. Durch seine Form weist auch er einen hohen Grad an Präorganisation auf, was für die Bildung größerer metallosupramolekularer Komplexe von Vorteil ist. Gegenüber den Bipyridinen hat er den Vorteil, dass durch die Aldehydfunktion die Bindung an Metallionen wie Fe(II) oder Zn(II) deutlich stärker ist. Hierbei sei jedoch anzumerken, dass **87** vermutlich mit geschützter Aldehydfunktion gekuppelt werden muss, weshalb sich der Synthesaufwand leicht erhöht, da diese Schutzgruppe im letzten Schritt wieder abgespalten werden müsste.

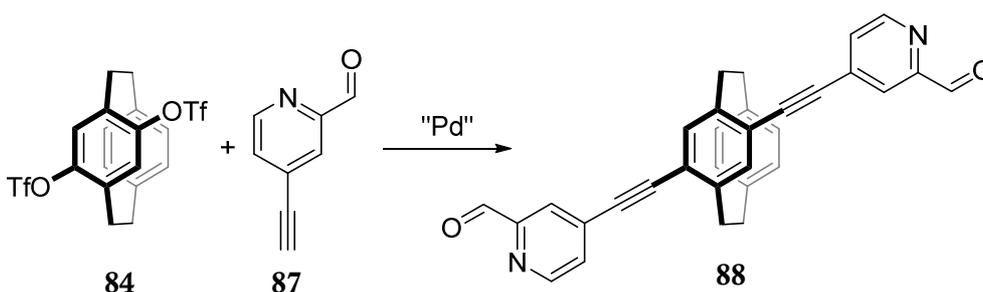


Abbildung 8.9 Synthese eines Liganden mit Formylpyridin als metallkoordinierende Einheit.

Zusammen mit oktaedrisch koordinierenden Metallionen sollte Ligand **88** supramolekulare Würfel bilden.

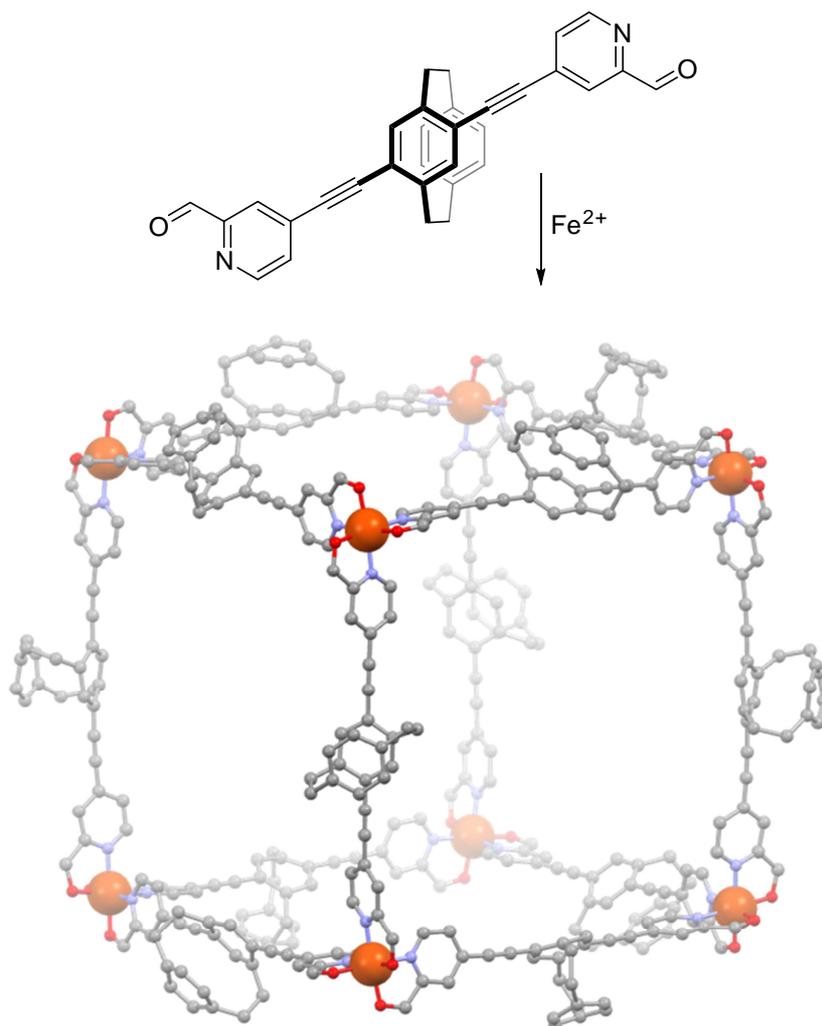


Abbildung 8.10 PM3-minimierte Struktur eines metallosupramolekularer Kubus bestehend aus Ligand **88** und oktaedrisch koordinierenden $\text{Fe}(\text{II})$ -Ionen; Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Eisen (orange).

Synthese und Untersuchung supramolekularer Rauten

In diesem Kapitel konnte die erfolgreiche Synthese von vier verschiedenen Bis(pyridin)-Liganden (**65**, **67**, **68**, **69**) gezeigt werden. Leider konnte Ligand **69** nicht in ausreichender Reinheit erhalten werden, weshalb mit diesem keine Komplexierungsversuche unternommen werden konnten.

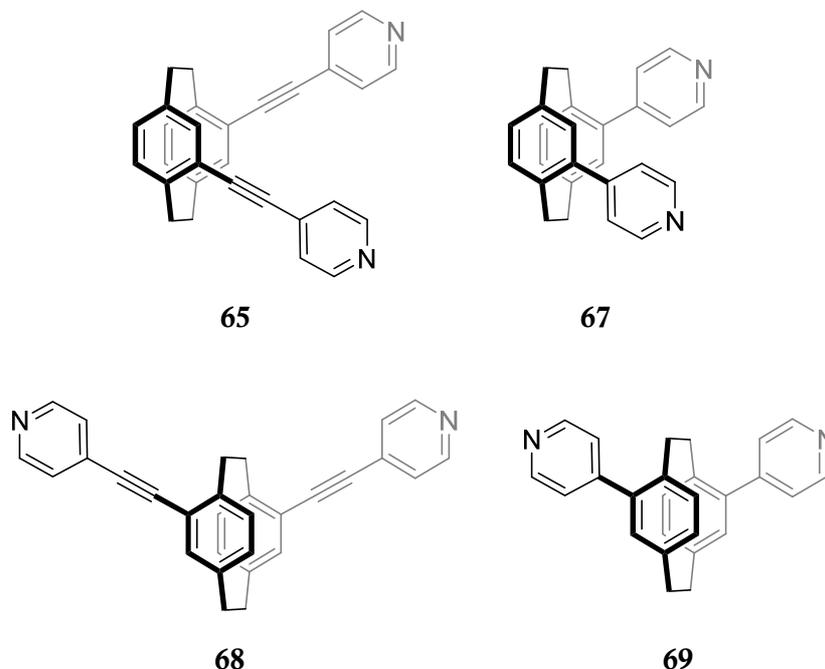


Abbildung 8.11 Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte Bis(4-pyridin)-Liganden.

Wird Ligand **65** an Pd- oder Pt-Ecken des *Stang*-Typs $\{[M(\text{dppp})](\text{OTf})_2\}$ mit $M = \text{Pd(II)}$ oder $\text{Pt(II)}\}$ koordiniert, so bilden sich metallocupramolekulare Komplexe mit der gewünschten Zusammensetzung $[M_2(\text{dppp})_2(\mathbf{65})_2](\text{OTf})_4$. Mittels NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass sich jeweils nur ein definiertes, diskretes Aggregat bildet. Durch Vergleich der Spektren unter Verwendung des racemischen sowie des enantiomerenreinen Liganden konnte geschlossen werden, dass es bei diesem Selbstorganisationsprozess zu einer chiralen Selbstsortierung kommt und sich selektiv nur die homochiralen Komplexe im Sinne einer narzisstischen Selbsterkennung bilden. Diese Mutmaßung konnte schließlich durch Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt werden. Hierbei zeigte sich ebenfalls, dass sich mitnichten die erwarteten planaren Rauten gebildet haben, sondern die Liganden gegeneinander verkippt sind. Dadurch ergibt sich ein nahezu spannungsfreier Winkel von 90° an den Pd-Zentren, was eine Erklärung dafür sein könnte, dass es zu einer sehr selektiven chiralen Selbsterkennung kommt, welche so eigentlich nur bei Liganden mit einem intrinsischen Winkel von circa 90° zu beobachten war.

Ligand **67** zeigt auch die Bildung des gewünschten metallocupramolekularen Aggregates. Unter Verwendung des enantiomerenreinen Liganden bildet sich ein definiertes diskretes Aggregat.

Allerdings kann hier, anhand der NMR-Spektren des Komplexes des racemischen Liganden, deutlich gesehen werden, dass es nicht zu einer vollständig selektiven chiralen Selbstsortierung kommt. Dies ist vermutlich auf das Fehlen des Ethinylspacers zurückzuführen, welcher eine freie Drehbarkeit der Pyridinsubstituenten gewährleistet. Durch die vorgegebene Verkippung der Pyridinsubstituenten kommt es zwangsläufig zu sterischen Spannungen, welche mit einem Verlust der Diastereoselektivität einhergeht.

Interessant ist auch bei diesem Beispiel, dass das Fehlen des Ethinylspacers einen direkten Einfluss auf die Art der chiralen Selbstsortierung hat. Wird bei Ligand **65** eine vollständige narzisstische Selbsterkennung beobachtet, so wird bei Ligand **67** überwiegend eine soziale Selbstdiskriminierung beobachtet.

Bei Ligand **68** ist die Situation ungeklärt. Massenspektrometrische Untersuchungen erlauben den Schluss, dass es zur Bildung der gewünschten metallosupramolekularen Raute gekommen ist. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen sowohl des enantiomerenreinen wie auch des racemischen Liganden im Komplex lassen jedoch nur den Schluss zu, dass es zur Ausbildung einer definierten Spezies kommt. Wegen des geringen Shifts kann jedoch nicht abschließend gesagt werden, welche Art der chiralen Selbstsortierung hier vorliegt.

Um diese Fragestellung zu klären könnte ein *pseudo*-Racemat eingesetzt werden, in dem eines der Enantiomere mit einem Massenlabel versehen ist. Allerdings gestaltet sich dies bei dieser Sorte Komplex deutliche schwieriger, als beim Beispiel des *trans*-chelatisierenden Liganden **60**. Das Einführen einer Methylgruppe am Pyridinring würde den sterischen Anspruch des *pseudo*-enantiomeren Liganden erhöhen und eine alternierende Ausrichtung der Liganden bewirken. Folglich bleiben an den Pyridinringen nur die Markierung durch Isotope, wie zum Beispiel den gezielten Ersatz von Wasserstoffatomen durch Deuterium. Alternativ könnte ein solches Massenlabel nicht am Pyridinring sondern am [2.2]Paracyclophangrundgerüst eingeführt werden. Dies könnte direkt im dibromierten **17** analog zu einer Synthesevorschrift von *Hems*, für die Acylierung von 4,12-Dibrom[2.2]paracyclophan **19**, durchgeführt werden.^[201]

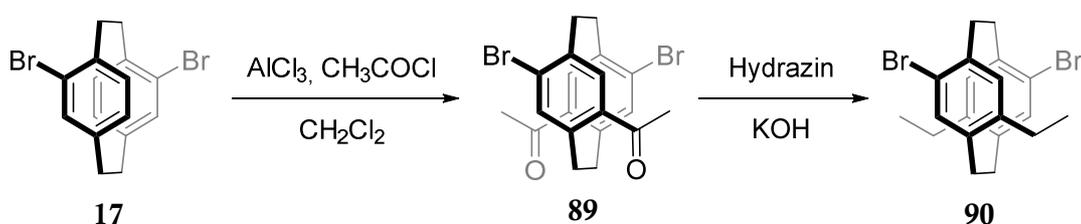


Abbildung 8.4 Syntheseroute zum Einführen eines Masselabels am [2.2]Paracyclophanrückgrat.

Zuerst müsste eine *Friedel-Craft*-Acylierung am dibromierten [2.2]Paracyclophan durchgeführt werde. Das so erhaltene Keton **89** könnte dann in einer *Wolf-Kishner*-Reduktion mit Hydrazin zum Alkan **90** reduziert werden. Die so eingeführte Alkylkette am [2.2]Paracyclophan sollte im weiteren Syntheseverlauf nicht stören. **90** könnte dann wie in Kapitel 4.4 zum entsprechenden Dialdehyd und analog zum Dialkin umgesetzt werden. Durch die Positionierung im Rückgrat des Liganden sollte die Alkylkette weder eine sterische Hinderung darstellen noch die elektronische Struktur des Liganden übermäßig beeinflussen.

Es wäre auch sehr interessant zu sehen, ob eine größere Spacerlänge ebenfalls einen Einfluss auf die Bildung metallosupramolekularer Rauten hat. Hierzu könnte entweder ein doppelter Ethinylspacer verwendet werden oder eine Kombination aus Ethinyl- und Phenylspacer. Ein reiner Phenylspacer könnte auch untersucht werden, da aber auch durch diesen die freie Drehbarkeit des Pyridinrings eingeschränkt ist, ist er vermutlich weniger geeignet.

Darstellung größerer metallosupramolekularer Aggregate

Da die Liganden **65** und **68** durch ihre Ethinylspacer offensichtlich deutlich flexibler in der Ausbildung supramolekularer Komplex sind, wurden diese ausgewählt, um ihr Komplexierungsverhalten mit tetravalenten Pd(II)-Ionen zu untersuchen.

Ligand (S_P)-**65** bildet mit $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$ selektiv und unabhängig vom Lösungsmittel einen Komplex mit der Zusammensetzung $[Pd_3(S_P\text{-}65)_6](BF_4)_6$. NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen die Bildung einer definierten Spezies. Erstaunlich ist nur der doppelte Signalsatz, bezogen auf den freien Liganden, im NMR-Spektrum. Diese Verdoppelung, welche bei einem sehr ähnlichen Komplex von *Fujita* nicht beobachtet wurde, geht auf die Symmetrierniedrigung des Aggregats von D_{3h} auf D_3 zurück. Durch das Fehlen der Spiegelebene in der Pd_3 -Fläche werden die beiden Seiten dieser Fläche diastereotop zueinander. Diese Besonderheit ist direkt auf die planare Chiralität und die stufenförmige Erscheinung des [2.2]Paracyclophangrüngerüsts zurückzuführen. Leider gelang es nicht, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle des Komplexes zu züchten, um die gebildete Struktur weitergehend zu validieren. Eine andere Möglichkeit zur Strukturaufklärung wäre es, CD-Spektren zu messen und diese mit quantenmechanisch berechneten Spektren zu vergleichen.

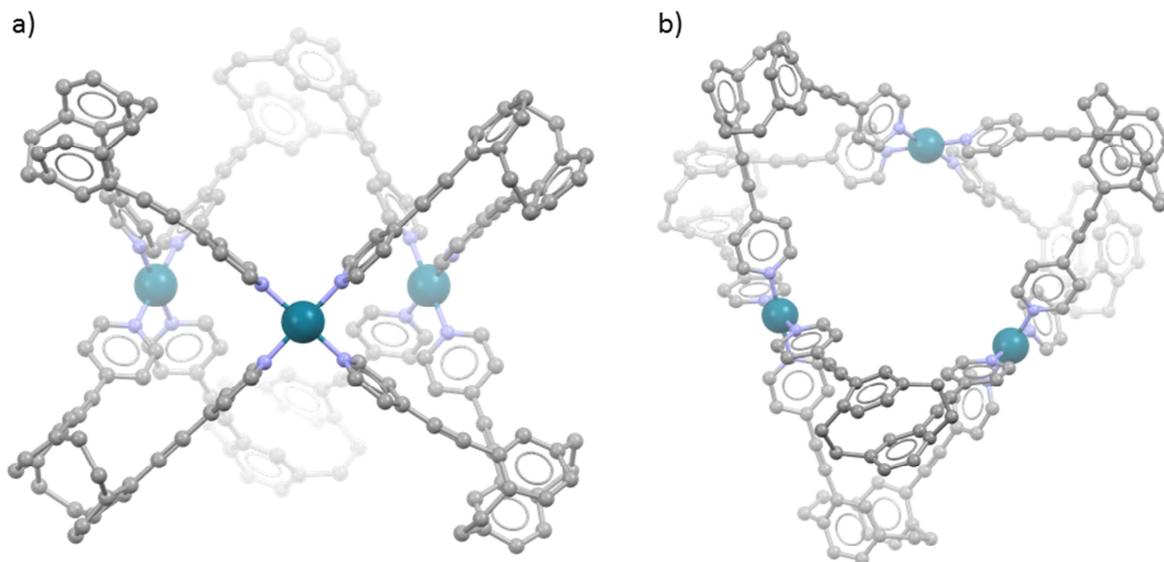


Abbildung 8.12 PM3 minimierte Struktur des supramolekularen Komplexes $[\text{Pd}_3(\text{R}_\text{P}-\mathbf{65})_6]$ a) seitliche Ansicht b) Draufsicht; Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau), Palladium (grün).

Dem Ansatz, ein Molekül oder Anion im Inneren der Kavität zu platzieren, um so gegebenenfalls die Kristallisation durch einen Templateffekt zu forcieren, war leider nicht von Erfolg gekrönt. Durch die offene Struktur kommt es bei neutralen Gastmolekülen zu einem ständigen Austausch. Die Verwendung eines Trisulfonats **74** war ebenfalls nicht erfolgreich, da sich offenbar ein unlösliches Palladiumsulfonatsalz bildet. Eine weitere Idee wäre es, statt der Sulfonsäure eine Tricarbonsäure zu verwenden. Eine weitere Idee wäre es, ein Phosphatsalz zu verwenden und zu überprüfen, ob das Phosphat-Anion in die Kavität hineingeht.

Ligand $(\text{R}_\text{P})-\mathbf{68}$ ist wegen seines größeren Winkels dazu prädestiniert, größere Aggregate zu bilden. Wegen des nahezu perfekten 120° Winkels war erwartet worden, dass sich ein sphärischer $[\text{Pd}_{12}(\mathbf{68})_{24}]$ -Komplex bildet. NMR spektroskopische Untersuchungen konnten auch belegen, dass sich ein definiertes Aggregat bildet. ESI massenspektrometrische Untersuchungen zeigen jedoch, dass sich ein Komplex mit der Zusammensetzung $[\text{Pd}_6(\text{R}_\text{P}-\mathbf{68})_{12}](\text{BF}_4)_{12}$ bildet. Semiempirische Berechnungen der erwarteten Struktur und der mittels ESI Massenspektrometrie nachgewiesenen Komplexstöchiometrie zeigen, dass im Würfel mit der Zusammensetzung $[\text{Pd}_6(\text{R}_\text{P}-\mathbf{68})_{12}](\text{BF}_4)_{12}$ sämtliche Liganden spannungsfrei vorliegen und sich an den Pd(II)-Ionen eine perfekte quadratisch planare Koordinationssphäre ausbilden kann. Des Weiteren ist es dem Liganden in dieser Struktur möglich, ein konjugiertes π -Elektronensystem zwischen dem metallkoordinierenden Pyridinsubstituenten und dem [2.2]Paracyclophangrundgerüst zu bilden. Leider gelang es bislang nicht, geeignete Einkristalle von diesem Komplex zu züchten, um so mittels Röntgenstrukturanalyse einen weiteren Beweis für diese Struktur zu erhalten. Auch hier

würde es sich anbieten die gemessenen CD-Spektren mit quantenmechanisch berechneten Spektren zu vergleichen.

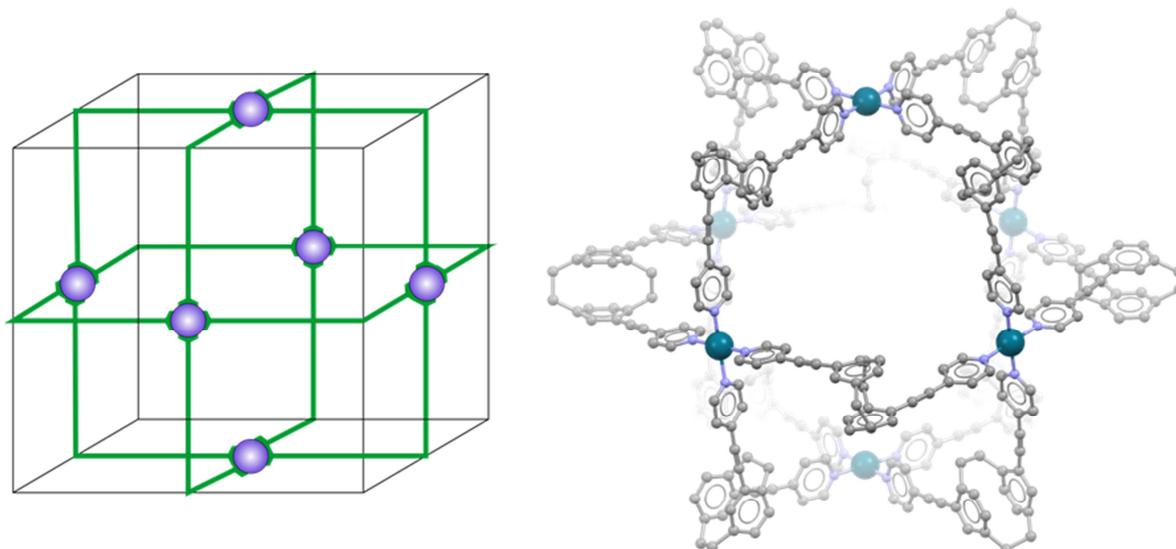


Abbildung 8.13 Graphische Darstellung der gebildeten $[Pd_6(R_p-68)_{12}]$ -Sphäre und PM3 minimierte Struktur des supramolekularen Komplexes $[Pd_6(R_p-68)_{12}]$; Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau), Palladium (grün).

Ebenfalls wäre es denkbar, für diese Struktur Gastmoleküle zu suchen, welche sich bevorzugt innerhalb der Kavität aufhalten. Allerdings ist es auch hier problematisch, dass es sich um eine sehr offene Struktur handelt aus welcher Gastmoleküle leicht entweichen können.

Darstellung eines metallosupramolekularen M_2L_4 -Käfigs

Wird anstelle eines 4-Pyridins ein 3-Pyridin mittels Sonogashira Kreuzkupplung an 4,15-Diethinyl[2.2]paracyclophan (**45**) gekuppelt, so wird der Ligand **76** erhalten. Wird dieser in enantiomerenreiner Form als (S_P)-**76** in DMSO- d_6 an $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$ koordiniert, so wird ein Komplex der Zusammensetzung $[Pd_2(S_P-76)_4](BF_4)_4$ in Form eines Käfigs erhalten (vergleiche Abbildung 6.71). Wird der racemische Ligand eingesetzt, kann zwar auch eine Komplexbildung beobachtet werden, allerdings zeigt dieser Ligand dabei keine Anzeichen für eine chirale Selbstsortierung. Wird die Komplexbildung in Acetonitril durchgeführt, so bildet sich noch eine Nebenspezies, welche einen verdreifachten Signalsatz, im Vergleich zum freien Liganden, aufweist. Diese Nebenspezies geht nur durch langes Erwärmen der Komplexlösung auf 60 °C in den eigentlich erwarteten Komplex über. Wird der Lösung jedoch 100 mol% Ferrocen zugegeben, so hat dieses einen Templateffekt auf die Ausbildung der Struktur und es bildet sich sogar bei Raumtemperatur nur genau der eigentliche $[Pd_2(S_P-76)_4](BF_4)_4$ Komplex im NMR-

Spektrum aus. Erstaunlicherweise lässt sich das Ferrocen nicht mittels ESI Massenspektrometrie als Bestandteil des Komplexes nachweisen. Auch mittels NMR-Spektroskopie ist es schwer zu fassen. Erst durch Tieftemperatur NMR bei -40 °C ist ein Signal zu erkennen, welches dem Ferrocen zugeordnet werden kann (vergleiche Abbildung 6.75). Eine Kristallstrukturanalyse brachte hier jedoch auch mehr Fragen als Antworten, da hier zwar das Erscheinungsbild des Komplexes bestätigt wurde, in der Struktur jedoch statt der erwarteten Tetrafluoroboratanionen offensichtlich Perchloratanion zu sehen sind. Auch das zugegebene Ferrocen ist in der Kristallstruktur nicht vorhanden.

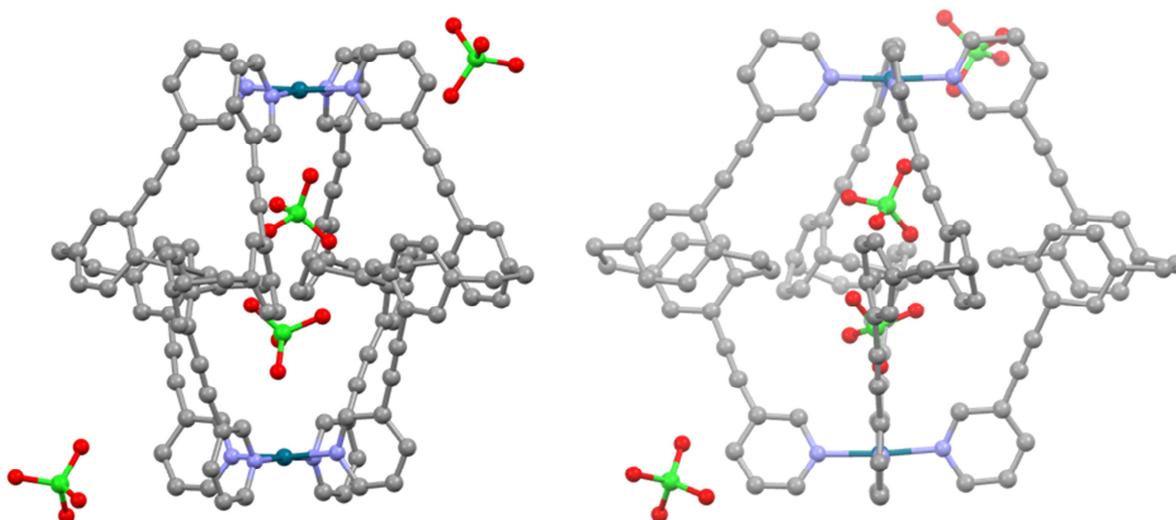


Abbildung 8.14 Kristallstruktur des Komplexes $[\text{Pd}_2(\text{Sp-76})_4]$, erstaunlicherweise ist weder Ferrocen in der Struktur zu finden noch die eigentlich erwarteten BF_4^- -Anionen; stattdessen sind vier Perchlorat-Anionen deutlich zu erkennen; Kohlestoff (grau), Stickstoff (blau), Palladium (dunkelgrün), Chlor (hellgrün), Sauerstoff (rot), Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt.

Um den Verbleib des Ferrocens in der Struktur zu klären, wäre die Messung einiger UV-Spektren gegebenenfalls hilfreich. Es sollte ein Spektrum des eigentlichen Komplexes mit einem Spektrum des Komplexes sowie mit einem Spektrum von freiem Ferrocen miteinander verglichen werden. Hieraus könnte sich gegebenenfalls abzeichnen, wie und wo das Ferrocen in der Komplexlösung vorliegt. Ebenfalls hilfreich für die Fragestellung könnten CV-Messungen sein. Darüber hinaus sollten weitere Kristalle der Struktur, sowohl mit als auch ohne Ferrocenzusatz, gezüchtet werden, um so eine passende Kristallstruktur zu bekommen, welche dann auch das Ferrocen enthält.

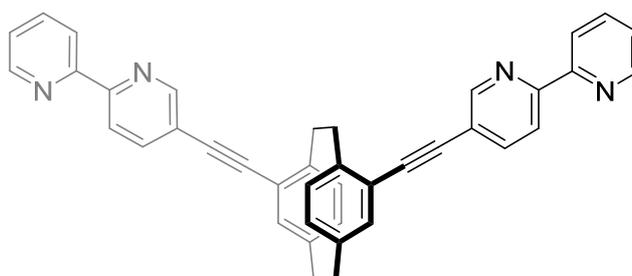
Ansonsten ist diese Struktur geradezu prädestiniert dafür, Gastmoleküle aufzunehmen. Hier könnten eine Reihe von Versuchen mit verschiedenen geladenen oder nicht-geladenen Gästen unternommen werden. Neben Sulfat- oder Phosphat-Ionen könnte dies Phenyl-1,2-disulfonat

oder Benzo-1,2-dinitril sein. Auch die Komplexierung chiraler Moleküle könnte spannend sein, da es sich um eine intrinsisch chirale Struktur handelt.

Ebenfalls wäre es auch an dieser Stelle interessant, die gebildete Kavität durch eine Verlängerung des Spacers deutlich zu vergrößern. Die könnte dann viele verschiedene Aufgaben erfüllen, wie als Container für andere Moleküle oder vielleicht sogar als chirale molekulare Reaktionskammer.

Metallosupramolekulare Helicate mit Silber(I)-, Kupfer(I)-, Zink(II)- und Eisen(II)-Ionen

In diesem Abschnitt konnte die erfolgreiche Synthese des Liganden **78** präsentiert werden, welcher über 2,2'-Bipyridinsubstituenten als Metallkoordinierendeinheiten verfügt. Dieser wurde dann mit Ag(I)-, Cu(I)-, Zn(II)- und Fe(II)-Ionen hinsichtlich seines Komplexierungsverhaltens untersucht werden.



(*R_p*)-**78**

Abbildung 8.15 Im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Ligand (*R_p*)-**78**.

In vorausgegangenen Untersuchungen zur Helicatbildung strukturell starrer Liganden war beobachtet worden, dass die Güte der Helicatbildung deutlich vom Öffnungswinkel des Liganden abhing. Winkel von rund 90° erwiesen sich als optimal für die Bildung zweisträngiger aber schlecht für die Bildung dreisträngiger Helicate. Liganden mit einem Winkel von knapp 110° zeigten sich für beide Helicattypen als gut geeignet, was sowohl die (diastereoselektive) Selbstorganisation und die chirale Selbstsortierung betrifft. Dahingegen erwiesen sich Öffnungswinkel von über 120° nur für die Bildung dreisträngiger Helicate als gut geeignet. Der hier vorgestellte Ligand hat einen Winkel von recht genau 120° und von daher war es interessant zu untersuchen, ob er überhaupt dazu befähigt ist zweisträngige Helicate zu bilden. Im Fokus standen hier besonders die diastereoselektive Selbstorganisation und gegebenenfalls vorhandene Selbstsortierungsprozesse. Diese beiden Aspekte waren auch bei der Untersuchung dreisträngiger Helicate von zentralem Interesse.

Durch die Koordination des enantiomerenreinen Liganden an Ag(I)-Ionen konnten sehr wohl definierte ¹H-NMR Spektren erhalten werden, deren unterschiedliche chemische Verschiebung,

im Vergleich zum freien Liganden, deutlich auf eine Helicatbildung hinwiesen. Aus diesen Spektren konnte ebenfalls geschlussfolgert werden, dass die Selbstorganisation zum zweisträngigen Helicat diastereoselektiv abläuft. Durch die Durchführung eines NOESY-Experiments konnte auf das Vorliegen des Λ, Λ -Helicats geschlossen werden. Eine Bestätigung dieses Ergebnisses durch den Vergleich gemessener CD-Spektren mit, von M.Sc. *Rebecca Sure* aus der Arbeitsgruppe von Prof. *Grimme*, theoretisch berechneten CD-Spektren misslang, da bei dem für die Aufnahme experimenteller CD-Spektren benötigten Verdünnungsgrad, nur der freie Ligand gemessen werden konnte. Dies konnte durch die Aufnahme von $^1\text{H-NMR}$ Spektren bei derselben Konzentration belegt werden. Die Aufnahme von CD-Spektren bei höheren Konzentrationen war leider mit dem zur Verfügung stehenden Equipment nicht möglich. Auch wenn die Helicatbildung, entgegen der ursprünglichen Erwartung, hoch (diastereo)-selektiv verläuft, so scheinen die gebildeten Komplexe doch sehr instabil zu sein und nur in einem kleinen Konzentrationsfenster zu existieren. Das würde auch erklären, warum die Züchtung von Eiskristallen, für die Röntgenstrukturanalyse, des Helicats misslang. Statt der erhofften Struktur bildet sich bei der Kristallisation ein Polymer aus. Beim Vorgang der Kristallisation wird die Konzentration der Lösung langsam erhöht und die *andere Seite* des Konzentrationsfensters wird erreicht, was zur Polymerbildung führt. Bei der Kristallisation als Polymer ist es dem Liganden ebenfalls möglich ein konjugiertes π -Elektronensystem zwischen dem 2,2'-Bipyridinsubstituenten und dem [2.2]Paracyclophangrundgerüst auszubilden. Diese Konjugation wird durch die Helicatbildung gestört. Interessant wäre es noch CD-Spektren der unverdünnten NMR-Lösung zu messen, wozu eine Küvette mit einer geringeren Schichtdicke benötigt würde.

Neben der hohen Diastereoselektivität des enantiomerenreinen Liganden, zeigt der racemische Ligand einen hohen Grad der chiralen Selbstsortierung. Da die Verschiebungen der beiden Komplexspektren im $^1\text{H-NMR}$ identisch sind, handelt es sich in diesem Fall vermutlich um eine narzisstische Selbsterkennung, unter Ausbildung der homochiralen Komplexe. Leider konnten auch von diesen Komplexlösungen keine Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

Wird die Komplexbildung an Cu(I)-Ionen durchgeführt, so kommt es auch in diesem Fall zur diastereoselektiven Ausbildung des zweisträngigen Helicats. Allerdings unterliegt der Komplex einer hohen Dynamik, weshalb die Komplexbildung nur bei Tieftemperatur NMR Messungen gut gesehen werden kann. Wegen der, mit dem Silberhelicat, vergleichbaren CD-Spektren muss auch in diesem Fall davon ausgegangen werden, dass der Komplex nicht in der, für die CD-Spektroskopie verdünnten, Lösung vorliegt. Ein weiterer Hinweis darauf ist das Fehlen von MLCT-Banden im Spektrum. Leider gelang es auch hier nicht geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie zu züchten. An dieser Stelle wäre es auch sicherlich noch interessant die

Komplexierung des racemischen Liganden zu untersuchen, was leider Aufgrund von Substanzmangel nicht mehr durchgeführt werden konnte.

Ein weiteres Indiz für die geringe Stabilität des zweisträngigen Helicats wird bei der Komplexierung des enantiomerenreinen Liganden mit Zn(II)-Ionen sichtbar. Durch unterschiedliche Stöchiometrien von Ligand und Metallsalz zueinander ist es mit Zn(II) normalerweise möglich zwei- und dreisträngige Helicate zu erhalten. Doch auch bei einer 2:2 Stöchiometrie von Metallsalz und Ligand wurde selektiv das dreisträngige Helicat erhalten, was durch ESI-Massenspektren deutlich zu belegen ist. Da auch im Falle der Zinkhelicate das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum eindeutig zu ordnen bare Signale aufweist, kann von einer diastereoselektiven Helicatbildung ausgegangen werden. Die Durchführung eines NOESY-Experiments gestaltete sich als schwierig, da hierfür signifikante Signale im NMR Spektrum zusammenfallen. Die gebildeten dreisträngigen Helicate sind jedoch ausreichend stabil, sodass es gelang von diesem Komplex CD-Spektren aufzunehmen. Diese höhere Stabilität kann gut mit dem Öffnungswinkel von 120° in Einklang gebracht werden, da dieser für die Bildung dreisträngiger Helicate gut geeignet sein sollte. Die CD-Spektren konnten dann mit, von Frau M.Sc. *Rebecca Sure*, theoretisch berechneten Spektren verglichen werden. Erstaunlicherweise zeigt der Vergleich der Spektren, dass im Falle des dreisträngigen Zinkhelicats eine Δ,Δ -Konfiguration vorliegt. Eine unterschiedliche Konfiguration der Metallzentren in zwei- und dreisträngigen Helicaten, unter Verwendung desselben enantiomerenreinen Liganden, konnte allerdings bis jetzt noch nicht beobachtet werden. Es gibt jedoch deutliche Hinweise darauf, dass dieser Unterschied in der Konfiguration direkt mit der Präorganisation des Liganden und der Bildung eines möglichst großen konjugierten π -Elektronensystem zusammenhängt.

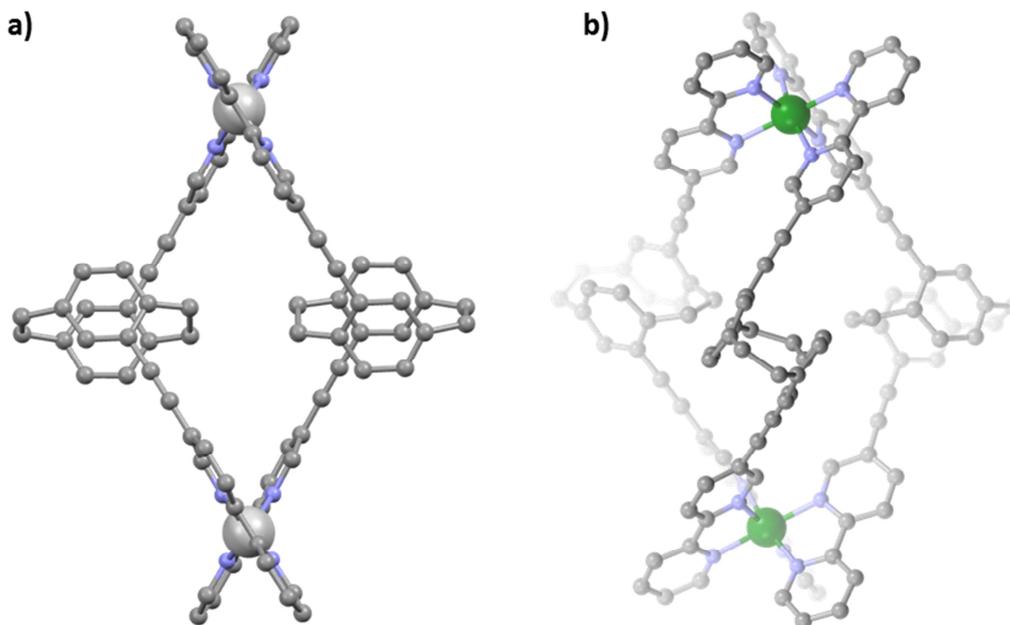


Abbildung 8.16 Geometrieoptimierung Strukturen auf dem theoretischen PBE-D3/def2-TZVP Level des a) zweisträngigen Δ,Δ -Helicats b) dreisträngigen Δ,Δ -Helicats; Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau), Silber (silber), Zink (grün), Wasserstoffatome wurden zu besserer Übersichtlichkeit entfernt.

Bei der Bildung des zweisträngigen Δ,Δ -Helicats kann sich das π -Elektronensystem noch bis in die Dreifachbindung des Ethinylspacers erweitern (Abbildung 8.16 a)). Eine solche Erweiterung ist im Falle des dreisträngigen Helicats nicht möglich, dafür erfährt der Ligand im dreisträngigen Δ,Δ -Helicat einen geringeren Strukturellen Stress (Abbildung 8.16 b)). Leider gelang es nicht Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu züchten.

Wird die Komplexbildung an Fe(II)-Ionen durchgeführt, konnten $^1\text{H-NMR}$ Spektren mit klaren Signalen erst erhalten werden, wenn die Lösung für 72 h auf 60 °C erwärmt wurde. Die Spektren legen ebenfalls eine nahezu vollständige Diastereoselektivität nahe. Da das CD-Spektrum des Eisenhelicats mit dem des Zinkhelicats nahezu identisch ist, kann auch hier davon ausgegangen werden, dass sich selektiv das dreisträngige Δ,Δ -Helicat gebildet hat. Leider war es auch in diesem Fall nicht möglich Einkristalle zu züchten.

Die extrem langsame Bildung der Eisenhelicats legt ebenfalls nahe, dass auch die Bildung der dreisträngigen Helicats nicht sonderlich begünstigt ist. Dieser Umstand lässt sich wiederum mit der Verdrehung des 2,2'-Bipyridins und dem [2.2]Paracyclophangrundgerüst zueinander durch die Helicatbildung erklären, wodurch das konjugierte π -Elektronensystem zerstört wird. Ganz offensichtlich hängt die Helicatbildung nicht nur von der Metallkoordinierendeinheit und dem Öffnungswinkel ab, sondern auch von der Stellung des Substituenten zum dissymmetrischen

Grundgerüst. Offensichtlich liefert die Ausbildung eines konjugierten π -Elektronensystems über den ganzen Liganden einen nicht unbeträchtlichen energetischen Beitrag.

Die bereits diskutierten Schwächen in der Präorganisation zeigen sich im Falle des racemischen Liganden. Besonders bei der Komplexierung an Zn(II) mit einer 3:2 Stöchiometrie wurde im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum eine unüberschaubare Anzahl an Signalen erhalten, die nicht zugeordnet werden können. Durch die fehlende π -Konjugation zwischen dem 2,2'-Bipyridin und dem [2.2]Paracyclophan ist im Falle des racemischen Liganden offensichtlich die Bildung verschiedenster Oligomere mit Zn(II)-Ionen bevorzugt. Hier wäre es sicherlich noch interessant diese These noch an der racemischen Komplexlösung mit Fe(II)-Ionen zu überprüfen.

Um das Thema der Helicate noch zu vertiefen, wäre die Synthese eines Liganden für dreikernige Komplexe durchaus denkbar. Als Ausgangspunkt bietet sich wieder 4,15-Diethynyl[2.2]paracyclophan (**45**) an. Um mögliche Nebenprodukte in der Kreuzkupplungsreaktion zu vermeiden wäre es hilfreich eine Seite von **45** zunächst TMS zu schützen. Das so erhaltene **91** könnte in einem weiteren Schritt mit 5,5'-Diod-2,2'-bipyridin zum Vorläufermolekül des eigentlich Liganden gekuppelt werden.

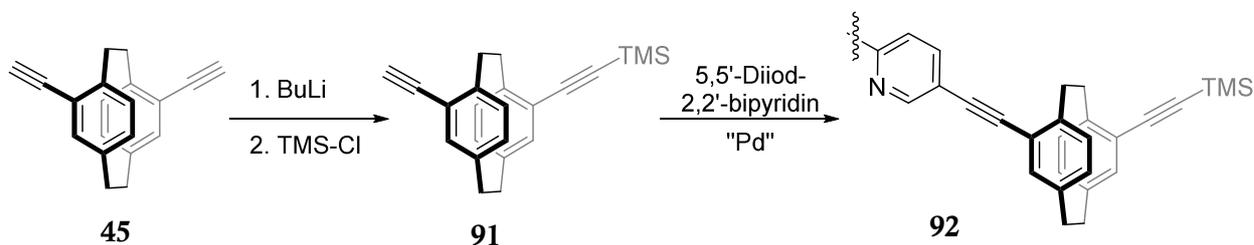


Abbildung 8.17 Einführen einer TMS-Schutzgruppe in **45** welche zum einfach geschützten **91** führt. Dieses kann dann mit 5,5'-Diod-2,2'-bipyridin zur Ligandenvorstufe **92** in einer Sonogashira-Kreuzkupplung umgesetzt werden.

Nach Entfernung der TMS-Schutzgruppe kann der Baustein dann mit dem vielfach verwendeten 5-Iod-2,2'-bipyridin (**77**) zum fertigen Liganden (**93**) (siehe Abbildung 8.18) umgesetzt werden. Alternativ könnte auch ein Catechol als metallkoordinierende Einheit eingeführt werden. Der Ligand mit zwei Catechol-Einheiten (**94**) (siehe Abbildung 8.19) wäre insofern sehr interessant, da dieser in der Lage ist zwei unterschiedliche Metalle zu koordinieren.

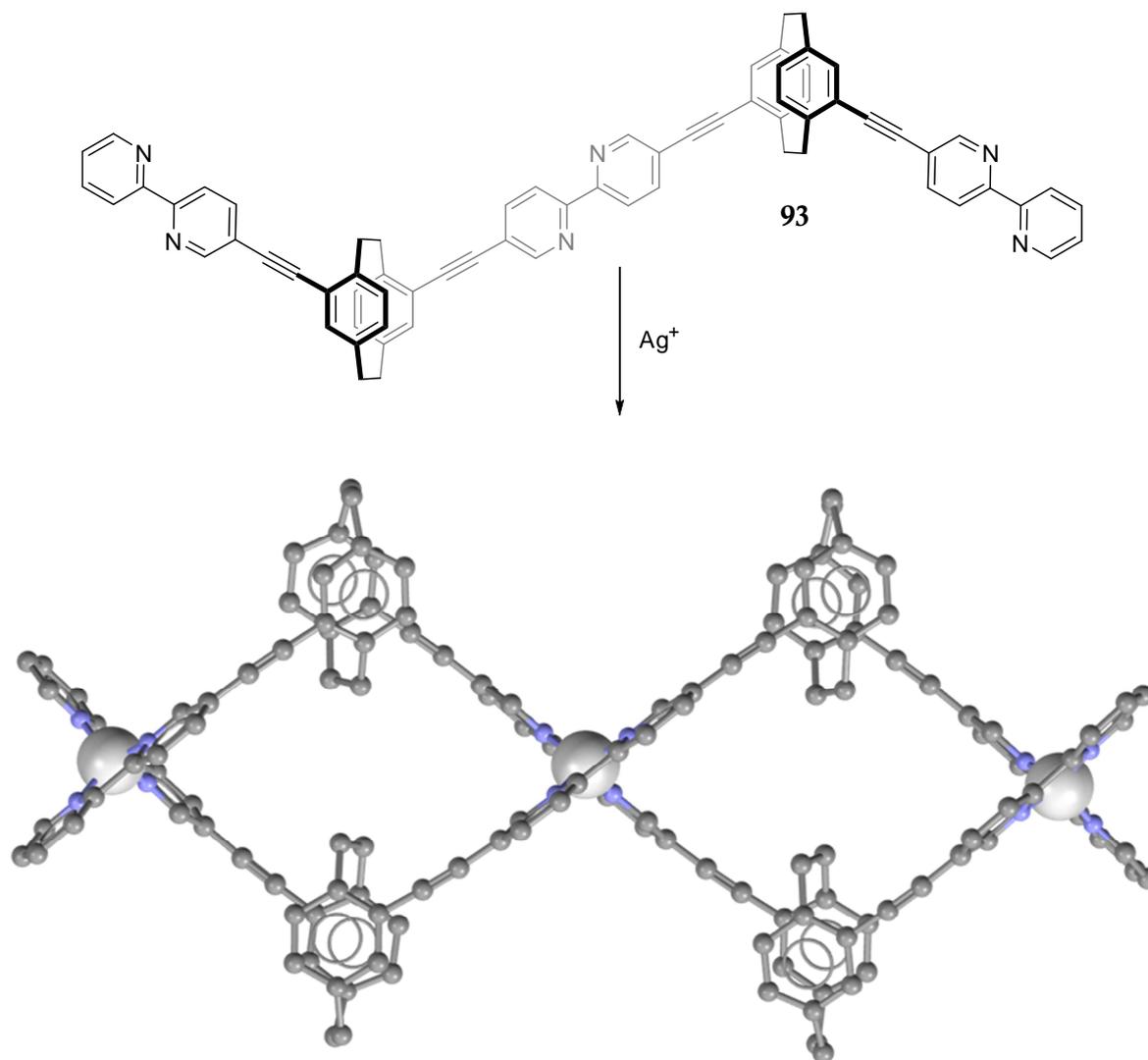


Abbildung 8.18 PM3-minimierte Struktur eines metallosupramolekulares zweisträngiges $1,1,1$ -Helicat mit (S_P)-**93** und drei Ag(I) -Metallzentren; Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau), Silber (silber), Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit aus der Struktur entfernt.

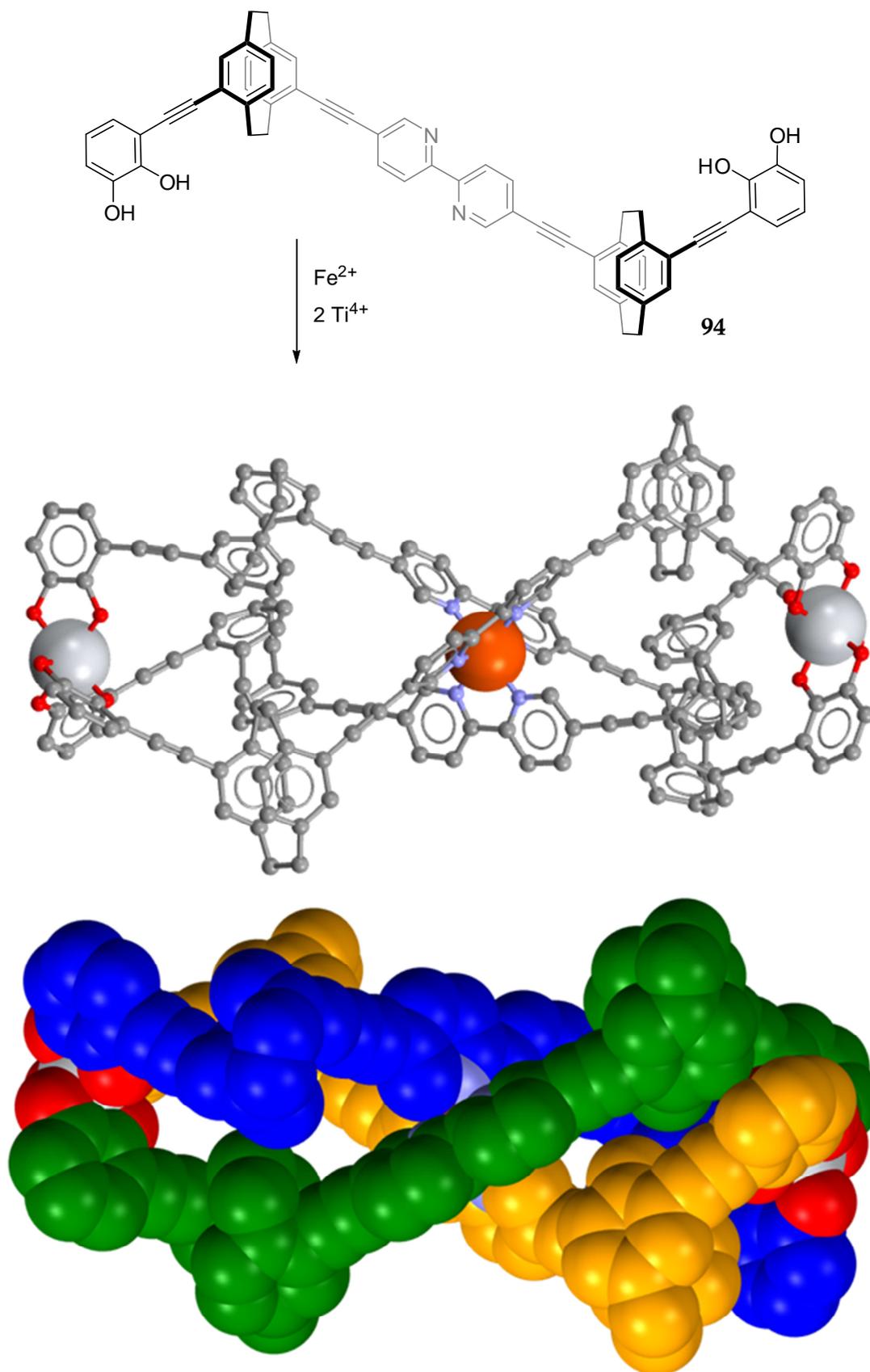


Abbildung 8.19 PM3-minimierte Struktur eines metallosupramolekularen zweisträngigen Δ, Δ, Δ -Helicats mit (*R_P*)-**94**, einem zentralen Fe(II)-Ion und zwei außenständige Ti(IV)-Ionen; Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Titan (silber), Eisen (orange).

9 Experimenteller Teil

9.1 Allgemeine Angaben zur Analytik und Trennung von Produktgemischen

NMR-Spektroskopie:

^1H -, ^{13}C -, ^{31}P - sowie H,H-COSY, HMBC-, HMQC- und DOSY-Spektren wurden entweder mit einem *Avance DMX 500* Spektrometer (^1H : 500,1 MHz, ^{13}C : 125,8 MHz), einem *Avance DPX 400* Spektrometer (^1H : 400,1 MHz, ^{13}C : 100,6 MHz) oder einem *Avance DPX 300* Spektrometer (^1H : 300,1 MHz, ^{13}C : 75,5 MHz) der Firma *Bruker* durchgeführt. Die chemische Verschiebung auf der ppm-Skala wurden relativ zu den ^1H - und ^{13}C -Signalen nicht deuterierter Lösungsmittel als internen Standard bestimmt. Die Zuordnung der Signale erfolgte unter Verwendung der Programme *Topspin 3* der Firma *Bruker* oder *MestReNova* von *Mestrelab*.

Massenspektrometrie:

Die Messungen der EI-Spektren erfolgten an einem MAT 95 XL oder an einem MAT-90-Spektrometer der Firma *Thermo Finnigan*. Die Aufnahme von ESI-Spektren erfolgten entweder an einem *micrOToF-Q* Spektrometer oder an einem *Apex IV FT-ICR*-Spektrometer der Firma *Bruker*.

HPLC:

Die Durchführung der Racematspaltungen mittels HPLC wurden an einer Prominence-Konsole der Firma *Shimadzu* (binäres Recycling-System) bestehend aus drei Pumpen (LC20-AT), Degaser (DGU-20A)₃, UV-Detektor (SPD-M20 A), und Fraktionssammler (FRC-10 A), an einem Gerät der Firma *Knauer* aus der Smartline Produktreihe mit einer S-1000 Pumpe, Autosampler S-3945, UV-Detektor S-2800, Drehwertmessgerät von IBZ Messtechnik, an einem Gerät der Firma *Knauer* aus der Smartline Serie mit zwei S-1000 pumpen, ein Assistant 6000 mit Zuführpumpe und UV-Detektor S-2500 oder einem Gerät der Firma *Knauer* aus der Smartline Serie mit zwei S-1800 Pumpen, Assistant 6000 mit Zuführpumpe und UV-Detektor S-2500. Als chirale, stationäre Phase für analytische und semipräparative Trennungen dienten CHIRALPAK IA Säulen der Firma *Daicel* (Säulen Parameter 0,46 × 25 cm beziehungsweise 1 × 25 cm mit Vorsäulen desselben Durchmessers mit einer Länge von 2 cm) oder, für analytische und präparative Trennungen, CHIRALPAK IB Säulen der Firma *Daicel* (Säulen Parameter 0,46 × 25 cm beziehungsweise 3 × 25 cm mit Vorsäulen desselben Durchmessers und einer Länge von 2 cm).

Drehwertbestimmung:

Drehwerte wurden an einem *Polarimeter 341* der Firma *Perkin Elmer* gemessen. Als Standardwellenlänge wurde die D-Linie des Na-Spektrums (589 nm) verwendet.

Elementaranalyse:

Elementaranalysen wurden an einem *Vario ELK* der Firma *Heraeus* durchgeführt.

CD-Spektroskopie:

Die Aufnahme von CD-Spektren wurden an einem *Jasco J-810* Spektrophotometer durchgeführt. Als Probengefaß wurde eine Quarzküvette mit einer Schichtdicke von 1 cm verwendet.

Dünnschichtchromatographie (DC):

Der Fortschritt von Reaktionen sowie der säulenchromatographischen Trennungen erfolgte an Aluminium DC-Platten der Firma *Merck* mit Kieselgel 60F₂₅₄ beziehungsweise RP-C18-Kieselgel. Die Detektion wurde unter UV-Licht der Wellenlängen 254 und 366 nm durchgeführt.

Säulenchromatographie:

Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgte an Kieselgel 60 (40-63 nm) der Firma *Merck*. Die jeweils verwendeten Eluenten sind in den Versuchsvorschriften angegeben.

9.2 Durchführung der Synthesen

9.2.1 Allgemeine Angaben

Allgemeine Arbeitstechniken:

Arbeiten mit wasser- und luftempfindlichen Substanzen erfolgten unter Argon nach allgemeinen Schlenk-Techniken in ausgeheizten Glasapparaturen.

Lösungsmittel:

Die verwendeten Lösungsmittel wurden rein gekauft oder mittels Destillation gereinigt (Dichlormethan, Cyclohexan, Ethylacetat und Tetrahydrofuran). Die Trocknung und Lagerung von Lösungsmitteln erfolgte nach Standardvorschriften. Lösungsmittel für die HPLC-Trennungen wurden in HPLC Qualität (*n*-Heptan, *n*-Hexan und 2-Propanol) oder p.a. Qualität (Chloroform und Ethanol) verwendet oder selbständig destilliert (Dichlormethan).

Kommerziell erhältliche Verbindungen:

Die in dieser Arbeit verwendeten kommerziell erhältlichen Verbindungen von den folgenden Firmen bestellt:

ABCR, Acros, Alfa Aesar, BASF, Carbolution Chemicals, Fluka, FluoroChem, Merck, Sigma Aldrich, TCI

9.2.2 Synthesen literaturbekannter Verbindungen

Folgende Substanzen wurden nach literaturbekannten Protokollen synthetisiert:

Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) $[\text{Pd}(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3]^{[202]}$; 1,3-Bis(diphenylphosphino-propan)-palladium(II)-chlorid $[\text{Pd}(\text{dppp})\text{Cl}_2]^{[203]}$; 1,3-Bis(diphenylphosphino-propan)-palladium(II)-trifluormethansulfonat $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2^{[146]}$; 1,3-Bis(diphenylphosphino-propan)-platin(II)-chlorid $[\text{Pt}(\text{dppp})\text{Cl}_2]^{[204]}$; 1,3-Bis(diphenylphosphino-propan)-platin(II)-trifluormethansulfonat $[\text{Pt}(\text{dppp})](\text{OTf})_2^{[204]}$; 5-Ethynyl-2,2'-bipyridin^[34]; 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyridin^[205]; 5-Brom-5'-methyl-2,2'-bipyridin^[206]; (*rac*)-4,15-Dibrom[2.2]paracyclophan^[95]; 4,16-Dibrom[2.2]paracyclophan^[56,95]; (*rac*)-4,12-Dibrom[2.2]paracyclophan^[99]; (*rac*)-[2.2]Paracyclophan-4,12-dicarbonsäure^[207]; (*rac*)-4,12-Bis(diphenylphosphanoxyd)[2.2]paracyclophan^[56].

9.2.3 Synthesen und Racematspaltung 4,12-disubstituierter [2.2]Paracyclophane

(*R_p*)- und (*S_p*)-4,12-Dibrom[2.2]paracyclophane [(*R_p*)-19 and (*S_p*)-19]

HPLC (chirale Phase: CHIRALPAK IA; *n*-Heptan/CH₂Cl₂ (90:10, v/v); *f* = 3,0 Lmin⁻¹; Beladung: 10 mg pro Durchlauf, 4 Zyklen):

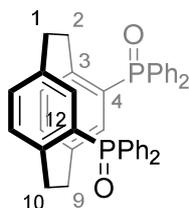
$R_t = 36,1 \text{ min}$ (–)-(*R_p*)-19; $[\alpha]_D^{20} = -135,5$ (*c* = 3,85 mg mL⁻¹, THF), >99,9% *ee*

$R_t = 39,2 \text{ min}$ (+)-(*S_p*)-19; $[\alpha]_D^{20} = +133,4$ (*c* = 3,75 mg mL⁻¹, THF), 99,8 % *ee*

Geeignete Kristalle für die Kristallstrukturanalyse wurden aus einer Mischung von Dichlormethan und Cyclohexan durch Verdampfen des Lösungsmittels erhalten.

Daten aus der Kristallstrukturanalyse:

Summenformel:	$C_{16}H_{14}Br_2$	
Molekulargewicht:	366,09 g/mol	
Raumgruppe:	trigonal, $P3_1$	
Kristallparameter [mm]:	$0,32 \times 0,08 \times 0,06$	
Zellparameter [Å]:	$a = 12,202(6)$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12,202(6)$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 7,810(4)$	$\gamma = 120^\circ$
Zellvolumen [Å ³]:	1007,0(18)	
Z:	3	
ρ [mg m ³]:	1,811	
μ [mm ⁻¹]:	6,016	
θ range [°]:	3,24-25,22	
Vollständigkeit [%]:	95,3	
Gesammelte Reflexe:	6695	
Unabhängige/Gesammelte:	2299/1308 [R(int) = 0,1577]	
Daten/Bindungen/Parameter:	2299/19/163	
Güte des Fits auf F ² :	0,917	
Finale R Indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0803$	
	$\omega R_2 = 0,1270$	
R Indices über alle Daten:	$R_1 = 0,1296$	
	$\omega R_2 = 0,1390$	

(*R_p*)- und (*S_p*)-4,12-Bis(diphenylphosphan-oxid)[2.2]paracyclophan [(*R_p*)-20** und (*S_p*)-**20**]:**

C₄₀H₃₄O₂P₂
 EM: 608,2034
 M: 608,6575 g/mol

HPLC (chirale Phase: CHIRALPAK IA; *n*-Hexan/2-Propanol (90:10, v/v); *f* = 6,0 Lmin⁻¹;
 Beladung: 10,5 mg pro Durchlauf):

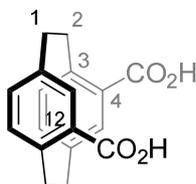
R_t = 9,4 min (–)-(*R_p*)- **20**; [α]_D²⁰ = –105,6 (*c* = 2,00 mg mL⁻¹, Ethanol), >99,9% *ee*.

R_t = 16,9 min (+)-(*S_p*)- **20**; [α]_D²⁰ = +106,0 (*c* = 2,02 mg mL⁻¹, Ethanol), 99,8 % *ee*.

(*R_p*)- und (*S_p*)-[2.2]Paracyclophan-4,12-dicarbonsäure [(*R_p*)-21** and (*S_p*)-**21**]:**

KO*t*Bu (0,337 g, 3,00 mmol) wurden in Wasser (0,54 mL, 3,00 mmol) und THF (40 mL) gelöst und enantiomerenreine Ester **24** wurde hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das THF unter vermindertem Druck entfernt und Wasser hinzugegeben. Die Lösung wurde mit 2M HCl angesäuert, der entstandene weiße Niederschlag abfiltriert und mit Wasser und Et₂O gewaschen. Die enantiomerenreine Zielsubstanz **21** wurde in einer Ausbeute von 0,068 g (0,23 mmol, 92 %) als weißer Feststoff erhalten.

Analytik:



C₁₈H₁₆O₄
 EM: 296,1049
 M: 296,3220 g/mol

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[207]

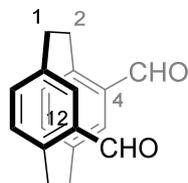
Spez. Drehwert: (+)-(*S_P*)-**21**: $[\alpha]_D^{20} = +149,0$ ($c = 4,15 \text{ mg mL}^{-1}$, Ethanol)

(+)-(*S_P*)-**21**: $[\alpha]_D^{20} = -150,0$ ($c = 4,00 \text{ mg mL}^{-1}$, Ethanol)

(rac)-Diformyl[2.2]paracyclophan [(rac)-22]:

(*rac*)-**19** (1,00 g, 2,73 mmol) wurde in trockenem Ether (80 mL) gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Zu dieser Lösung wurde langsam *n*-BuLi (2,5 M in Hexan, 2,73 mL, 6,83 mmol) hinzugegeben und für 1 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde DMF (0,58 mL, 7,5 mmol) hinzugegeben und die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 1 h gerührt. Danach wurde wässrige HCl (4 M, 5,6 mL, 22,5 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit verdünnter HCl, gesättigter NaHCO₃- und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Mg₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden entfernt und das Produkt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat 5:1, v/v; R_f = 0,5) gereinigt und 0,600 g (2,27 mmol, 83 %) eines weißen Feststoffes erhalten.

Analytik:



C₁₈H₁₆O₂
EM: 264,1150
M: 264,3240 g/mol

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[98]

HPLC (chirale Phase: CHIRALPAK IA; *n*-Hexan/Ethanol (75:25, v/v); $f = 5,0 \text{ Lmin}^{-1}$; Beladung: 20 mg pro Durchlauf):

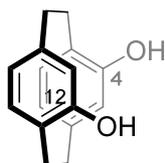
$R_t = 13,3 \text{ min}$ (+)-(*S_P*)- **22**; $[\alpha]_D^{20} = +90,0$ ($c = 5,70 \text{ mg mL}^{-1}$, THF), >99,7 % *ee*

$R_t = 18,7 \text{ min}$ (-)-(*R_P*)- **22**; $[\alpha]_D^{20} = -90,5$ ($c = 5,30 \text{ mg mL}^{-1}$, THF), 99,9 % *ee*

(rac)-Dihydroxy[2.2]paracyclophan [(rac)-23]:

(rac)-**19** (1,08 g, 2,80 mmol) wurde in trockenem Ether (80 mL) gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Zu dieser Lösung wurde langsam *n*-BuLi (2,5 M in Hexan, 2,80 mL, 7,00 mmol) hinzugegeben und für 1 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde B(OMe)₃ (1,7 mL, 14 mmol) hinzugegeben, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden aq. NaOH (0,5 M, 4,0 mL, 1,90 mmol) und H₂O₂ (35 %ig, 3,0 mL, 30,00 mmol) hinzugegeben und für 30 min. gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit DICHLORMETHAN extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1 v/v, R_f = 0,6) gereinigt und 0,586 g (2,36 mmol, 80 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

Analytik:



C₁₆H₁₆O₂
EM: 240,1150
M: 240,3020 g/mol

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[56]

HPLC (chirale Phase: CHIRALPAK IA; *n*-Hexan/Ethanol (75:25, v/v); *f* = 4,8 Lmin⁻¹; Beladung: 40 mg pro Durchlauf):

*R*_t = 7,1 min (-)-(*S_p*)-**23**; [α]_D²⁰ = -117,0 (*c* = 3,44 mg mL⁻¹, THF), >99,9 % *ee*

*R*_t = 13,6 min (+)-(*R_p*)-**23**; [α]_D²⁰ = +116,0 (*c* = 3,75 mg mL⁻¹, THF), >99,9 % *ee*

(rac)-Di(4-bromphenyl)[2.2]paracyclophan-4,12-dicarbonsäureester [(rac)-24]:

(rac)-**21** (0,400 g, 1,35 mmol) wurden in trockenem Et₂O (60 mL) gelöst, Oxalylchlorid (0,24 mL, 2,97 mmol) und einen Tropfen DMF wurden hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösungsmittel wurden entfernt und der zurückbleibende weiße Feststoff in trockenem Dichlormethan (10 mL) aufgenommen. Zu dieser Lösung wurde trockenes

HPLC (chirale Phase: CHIRALPAK IA; *n*-Hexan/Ethanol (90:10, v/v); $f = 5,0 \text{ Lmin}^{-1}$; Beladung: 30 mg pro Durchlauf):

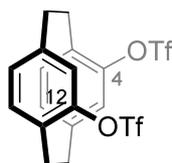
$R_t = 18,1 \text{ min}$ (-)-(*S_p*)-**24**; $[\alpha]_D^{20} = -59,0$ ($c = 5,30 \text{ mg mL}^{-1}$, THF), >99,9 % *ee*

$R_t = 27,4 \text{ min}$ (+)-(*R_p*)-**24**; $[\alpha]_D^{20} = +58,0$ ($c = 5,85 \text{ mg mL}^{-1}$, THF), >99,9 % *ee*

(*R_p*)- und (*S_p*)-4,12-Di(trifluormethansulfonyl)[2.2]paracyclophan [(*R_p*)-25** and (*S_p*)-**25**]:**

Enantiomerenreines **23** (0,210 g, 0,89 mmol) wurden in trockenem Triethylamin (1,2 mL, 8,86 mmol) und trockenem Dichlormethan (24 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und Triflatanhydrid (0,4 mL, 2,28 mmol) wurden langsam hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und die Lösung dann mit aq. HCl (2 M) angesäuert. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaHCO_3 - und NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat 2:1 v/v; $R_f = 0,6$) gereinigt. Es wurden 0,357 g (0,71 mmol, 80 %) des Produkts als blass gelber Feststoff erhalten.

Analytik:



$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2$
EM: 504,0136
M: 504,4144 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, CDCl_3): $\delta =$

2,80-2,88 (m, 2H, H-1, H-9), 3,10-3,14 (m, 4H, H-2, H-10), 3,41-3,47 (m, 2H, H-1, H-9), 6,59-6,61 (m, 4H, H-5, H-7, H-13, H-15), 6,67 (d, 2H, H-8, H-16, $^3J_{8,7} = ^3J_{16,15} = 7,7 \text{ Hz}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, CDCl_3): $\delta =$

31,3 (C-2, C-10), 33,3 (C-1, C-9), 124,3 (C-5, C-13), 132,0 (C-3, C-11), 133,1 (C-7, C-15), 136,4 (C-8, C-16), 143,2 (C-6, C-14), 148,3 (C-4, C-12) ppm.

MS (ESI): m/z (%) 527,0 ($[\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2 + \text{Na}]^+$, 100);

9. Experimenteller Teil

Elementar Analyse: $C_{18}H_{14}F_6O_6S_2$ (504,42)
Berechnet (%): C 42,69, H 2,91, S 12,67
Gemessen (%): C 42,86, H 2,80, S 12,71.
Spez. Drehwert: (-)-(S_p)-**23**: $[\alpha]_D^{20} = -20,0$ ($c = 4,33$ mg mL⁻¹, THF)
(+)-(R_p)-**23**: $[\alpha]_D^{20} = +21,0$ ($c = 4,81$ mg mL⁻¹, THF)

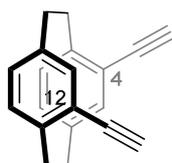
Daten aus der Kristallstrukturanalyse:

Summenformel: $C_{18}H_{14}F_6S_2$
Molekulargewicht: 504,41 g/mol
Raumgruppe: moniklin, P2₁
Kristallparameter [mm]: 0,13 × 0,10 × 0,02
Zellparameter [Å]:
a = 9,5285(5) α = 90°
b = 9,2964(7) β = 111,984(4)°
c = 12,6058(8) γ = 90°
Zellvolumen [Å³]: 1035,41(12)
Z: 2
ρ [mg m³]: 1,618
μ [mm⁻¹]: 0,345
θ range [°]: 2,80-28,00
Vollständigkeit [%]: 96,9
Gesammelte Reflexe: 6775
Unabhängige/Gesammelte: 4135/3703 [R(int) = 0,0398]
Daten/Bindungen/Parameter: 4135/1/289
Güte des Fits auf F²: 1,080
Finale R Indices [$I > 2\sigma(I)$]
R₁ = 0,0518
ωR₂ = 0,1346
R Indices über alle Daten:
R₁ = 0,0582
ωR₂ = 0,1378

(*R_p*)- und (*S_p*)-4,12-Diethinyl[2.2]paracyclophan [(*R_p*)-32 and (*S_p*)-32]:

Der enantiomerenreine Dialdehyd (**22**) (0,500g, 1,89 mmol) und Cs₂CO₃ (2,407 g, 7,56 mmol) wurden in trockenem MeOH (40 mL) suspergiert und das Bestmann-Ohira-Reagenz (**31**) (1,390 g, 7,56 mmol) wurden langsam hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde weiteres Cs₂CO₃ (0,722 g, 2,52 mmol) und eine weitere Portion **31** (0,463 g, 2,52 mmol) hinzugegeben und für 12 h gerührt. Zur Reaktionsmischung wurden Wasser und Dichlormethan zugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (5 % Ethylacetat in Cyclohexan, R_f = 0,8) gereinigt. Es wurden 0,480 g (1,86 mmol, 99 %) eines blass gelben Feststoff erhalten.

Analytik:



C₂₀H₁₆
EM: 256,1252
M: 256,3480 g/mol

¹H-NMR (400,1 MHz, CDCl₃): δ =

2,79-2,86 (m, 2H, H-2, H-10), 3,01-3,07 (m, 2H, H-1, H-9), 3,12-3,19 (m, 2H, H-1, H-9), 3,29 (s, 2H, H-18, H-20), 3,55-3,62 (m, 2H, H-2, H-10), 6,50 (d, 2H, H-8, H-16, ³J_{8,7} = ³J_{16,15} = 7,6 Hz), 6,55 (dd, 2H, H-7, H-15, ³J_{7,8} = ³J_{15,16} = 7,6 Hz, ⁴J_{7,5} = ⁴J_{15,13} = 1,7 Hz), 7,07 (d, 2H, H-5, H-13, ⁴J_{5,7} = ⁴J_{13,15} = 1,7 Hz) ppm.

¹³C-NMR (100,6 MHz, CDCl₃): δ =

33,3 (C-1, C-9), 34,1 (C-2, C-10), 80,4 (C-18, C-20), 83,4 (C-17, C-19), 123,6 (C-4, C-12), 133,5 (C-7*, C-15*), 133,5 (C-8*, C-16*), 134,4 (C-5, C-13), 139,6 (C-6, C-14), 142,7 (C-3, C-11) ppm.

*Zuordnung nicht abschließend gesichert

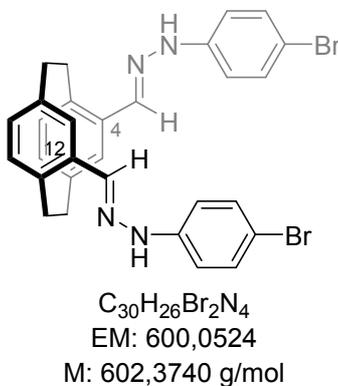
MS (EI): m/z (%): 256,2 ([C₂₀H₁₆]⁺, 96), 128,1 ([C₁₀H₈]⁺, 100);

Elementar Analyse:	$C_{20}H_{16} (256,34) \cdot \frac{1}{2} H_2O$
	Berechnet (%): C 90,53, H 6,46
	Gemessen (%): C 90,97 H 6,43
Spez. Drehwert:	(+)-(S _P)- 32 : $[\alpha]_D^{20} = +50.0$ ($c = 1,80$ mgmL ⁻¹ , THF)
	(-)-(R _P)- 32 : $[\alpha]_D^{20} = -49.0$ ($c = 2,14$ mgmL ⁻¹ , THF)

(S_P)-4,12-Di(4-bromphenyl)hydrazon[2.2]paracyclophan [(S_P)-34]:

4-Bromhydrazin (0,45 g) wurde in konz. H₂SO₄ (2 mL) gelöst und mit Wasser (3 mL) und Ethanol (10 mL) verdünnt. Die Mischung wurde filtriert und zum Filtrat wurde (S_P)-**22** (0,100 g, 0,273 mmol) gelöst in Dichlormethan (2 mL) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde unverschlossen über Nacht stehen gelassen. Die danach gebildeten Kristalle wurden abfiltriert und mit Wasser und Ethanol gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus Ethanol umkristallisiert und die bräunlichen Nadeln konnten mittels Röntgenkristallstrukturanalyse vermessen werden.

Analytik:



¹H-NMR (400,1 MHz, CDCl₃): δ =

2,86-2,93 (m, 2H, H-2, H-10), 2,97-3,04 (m, 2H, H-, H-9), 3,15-3,21 (m, 2H, H-1, H-9), 3,78-3,83 (m, 2H, H-2, H-10) 6,53 (m, 4H, H-8, H-16, H-7, H-15), 6,89 (s, 2H, H-5, H-13), 6,93 (d, 2H, H-phenyl, ³J = 9,0 Hz), 6,30 (d, 2H, H-phenyl, ³J = 9,0 Hz), 7,60 (s, 2H, CHN);

MS (ESI): m/z (%) 601,06 ([C₃₀H₂₆Br₂N₄+H]⁺, 60) 623,0 ([C₃₀H₂₆Br₂N₄+Na]⁺, 100)

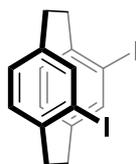
Daten aus der Kristallstrukturanalyse:

Summenformel:	$C_{30}H_{26}Br_2N_4$	
Molekulargewicht:	602,37 g/mol	
Raumgruppe:	moniklin, $P2_1$	
Kristallparameter [mm]:	$0,71 \times 0,25 \times 0,04$	
Zellparameter [Å]:	$a = 7,7215(5)$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13,5762(13)$	$\beta = 93,823(3)^\circ$
	$c = 24,743(2)$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen [Å ³]:	2588,0(4)	
Z:	4	
ρ [mg m ³]:	1,546	
μ [mm ⁻¹]:	3,159	
θ range [°]:	1,71-28,00	
Vollständigkeit [%]:	99,6	
Gesammelte Reflexe:	20149	
Unabhängige/Gesammelte:	11266/7690 [R(int) = 0,0388]	
Daten/Bindungen/Parameter:	11266/19/649	
Güte des Fits auf F ² :	0,952	
Finale R Indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0419$	
	$\omega R_2 = 0,0727$	
R Indices über alle Daten:	$R_1 = 0,0834$	
	$\omega R_2 = 0,0855$	

(rac)-4,12-Diiod[2.2]paracyclophan (35):

(rac)-19 (0,800 g, 2,19 mmol) wurde in trockenem Ether (80 mL) gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Zu dieser Lösung wurde langsam *n*-BuLi (2,5 M in Hexan, 2,19 mL, 5,46 mmol) hinzugegeben und für 1 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde Iod (1,67 g, 6,57 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 2 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit Wasser und Dichlormethan verdünnt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Na₂SO₃- und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (5 % Ethylacetat in Cyclohexan; R_f = 0,7) gereinigt. Es wurden 0,867 g, (1,88 mmol, 86 %) eines weißen Feststoffs erhalten. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurde aus einer Mischung von Dichlormethan und Cyclohexan durch Verdampfen des Lösungsmittels erhalten.

Analytik:



C₁₆H₁₄I₂
EM: 459,9185
M: 460,0969 g/mol

¹H-NMR (400,1 MHz, CDCl₃): δ =

2,88-2,99 (m, 4H, H-1, H-9), 3,01-3,13 (m, 2H, H-2, H-10), 3,34-3,46 (m, 2H, H-2, H-10), 6,49 (d, 2H, H-8, H-16, ³J_{8,7} = ³J_{12,13} = 7,6 Hz), 6,55 (dd, 2H, H-7, H-15, ³J_{7,8} = ³J_{13,12} = 7,6 Hz, ⁴J_{7,5} = ⁴J_{13,15} = 1,7 Hz), 7,50 (d, 2H, H-5, H-13, ⁴J_{5,7} = ⁴J_{15,13} = 1,7 Hz) ppm.

¹³C-NMR (100,6 MHz, CDCl₃): δ =

33,2 (C-1, C-9), 39,3 (C-2, C-10), 103,8 (C-4, C-12), 132,5 (C-7, C-15), 133,8 (C-8, C-16), 138,6 (C-5, C-13), 140,5 (C-6, C-14), 142,5 (C-3, C-11) ppm.

MS (EI): m/z (%) 360.0 ([C₁₆H₁₄I₂]⁺, 50), 230.0 ([C₈H₇I]⁺, 100)

EA C₁₆H₁₄I₂ (460.09)·1/6 Hexan

Berechnet (%): C 43,13, H 3,26

Gemessen (%): C 42,89, H 3,57

HPLC (chirale Phase (semi-präparativ): CHIRALPAK® IA; *n*-hexane/Ethanol (90:10, v/v); $f = 3,0 \text{ mLmin}^{-1}$; Beladung: 10 mg pro Durchlauf; vier Zyklen):

$R_t = 38,48 \text{ min}$ (-)-(R_p)-**35**; $[\alpha]_D^{20} = -231,4$ ($c = 5,95 \text{ mgmL}^{-1}$, THF), 99,5 % ee

$R_t = 41,97 \text{ min}$ (+)-(S_p)-**35**; $[\alpha]_D^{20} = +229,8$ ($c = 7,10 \text{ mg mL}^{-1}$, THF), 99,4 % ee

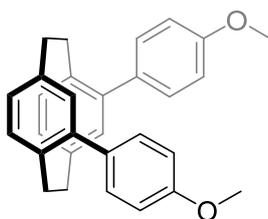
Daten aus der Kristallstrukturanalyse:

Summenformel:	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{I}_2$	
Molekulargewicht:	460,07 g/mol	
Raumgruppe:	orthorhombisch, P2 ₁ 2 ₁ 2	
Kristallparameter [mm]:	0,42 × 0,01 × 0,08	
Zellparameter [Å]:	$a = 9,2171(3)$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 9,2171(3)$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 17,1385(4)$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen [Å ³]:	1456,00(5)	
Z:	4	
ρ [mg m ³]:	2,099	
μ [mm ⁻¹]:	4,300	
θ range [°]:	2,21-27,98	
Vollständigkeit [%]:	99,5	
Gesammelte Reflexe:	175175	
Unabhängige/Gesammelte:	3482/3334 [R(int) = 0,0664]	
Daten/Bindungen/Parameter:	3482/96/140	
Güte des Fits auf F ² :	1,036	
Finale R Indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0362$	
	$\omega R_2 = 0,0861$	
R Indices über alle Daten:	$R_1 = 0,0390$	
	$\omega R_2 = 0,0881$	

(rac)-4,12-Di(4-methoxyphenyl)[2.2]paracyclophan (36):

(rac)-**35** (0,500 g, 1,08 mmol) wurde zusammen mit 4-Methoxyphenylboronsäure (0,370 g, 2,40 mmol), K_3PO_4 (3,370 g, 6,45 mmol), $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$ (0,050 g, 0,05 mmol) und Tricyclohexylphosphan (0,056 g, 0,20 mmol) in 1,4-Dioxan (15 mL) und Wasser (1,5 mL) gelöst. Die entgaste Lösung wurde anschließend für 72 h unter Rückfluss erwärmt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von gesättigter EDTA und gesättigter Na_2CO_3 -Lösung gequenchet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter $NaCl$ -Lösung gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat 4:1 v/v; $R_f = 0,5$) gereinigt. Es wurden 0,443 g (1,05 mmol, 98 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

Analytik:



$C_{30}H_{28}O_2$
EM: 420,2089
M: 420,5520 g/mol

1H -NMR (400,1 MHz, $CDCl_3$): $\delta =$

2,69-2,76 (m, 2H, H-1, H-9), 2,89-2,97 (m, 2H, H-2, H-10), 3,06-3,12 (m, 2H, H-1, H-9), 3,49-3,55 (m, 2H, H-2, H-10), 3,87 (6H, OMe) 6,60 (m, 4H, H-7, H-15, H-5, H-13), 6,70 (d, 2H, H-8, H-16) $^4J_{8,7} = ^4J_{16,15} = 8,2$ Hz), 6,94 (d, 4H, H-phenyl $^3J = 8,7$ Hz), 7,28 (H-phenyl $^3J = 8,7$ Hz) ppm.

^{13}C -NMR (100,6 MHz, $CDCl_3$): $\delta =$

34,6 (C-1, C-9)*, 34,6 (C-2, C-10)*, 55,5 (OMe), 113,9 (C-19), 130,0 (C-5, C-13), 130,3 (C-18), 131,8 (C-7, C-15), 133,9 (C-17), 135,6 (C-8, C-16), 136,9 (C-6, C-14), 139,7 (C-3, C-11), 140,2 (C-4, C-12), 158,7 (C-20) ppm. *Die Zuordnung ist nicht abschließend gesichert

MS (EI): m/z (%) 420,3 ($[C_{30}H_{28}O_2]^+$, 50), 211.1 ($[C_{15}H_{14}O]^+$, 100)

Elementar Analyse: $C_{30}H_{28}O_2$ (420,54)·1/8 Hexan·1/8 Ethylacetat

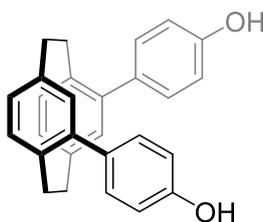
Berechnet (%): C 84,90, H 6,92

Gemessen (%): C 84,50, H 6,91

(rac)-4,12-Di(4-hydroxyphenyl)[2.2]paracyclophan (37):

(rac)-**36** (0,200 g, 0,47 mmol) wurde in trockenem Dichlormethan (20 mL) gelöst und auf -78°C gekühlt. Zur Lösung wurde Bortribromid (2,82 mL, 1 M in CH_2Cl_2 , 2,82 mmol) zugegeben und die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde CH_2Cl_2 (100 mL) und die Lösung mit NaOH (6 M) neutralisiert. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 2:1 v/v; $R_f = 0,4$) gereinigt. Es wurden 0,184 g (0,47 mmol, 99 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

Analytik:



$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_2$
EM: 392,1776
M: 392,4980 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, CDCl_3): $\delta =$

2,71-2,77 (m, 2H, H-1, H-9), 2,89-2,97 (m, 2H, H-2, H-10), 3,06-3,12 (m, 2H, H-1, H-9), 3,47-3,54 (m, 2H, H-2, H-10), 5,42 (H, OH) 6,59 (m, 4H, H-7, H-15, H-5, H-13), 6,69 (d, 2H, H-8, H-16 $^4J_{8,7} = ^4J_{16,15} = 8,1$ Hz), 6,86 (d, 4H, H-phenyl $^3J = 8,7$ Hz), 7,21 (H-phenyl $^3J = 8,7$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, CDCl_3): $\delta =$

34,5 (C-1, C-9)*, 34,5 (C-2, C-10)*, 115,4 (C-19), 130,0 (C-5, C-13), 130,5 (C-18), 131,9 (C-7, C-15), 134,0 (C-17), 135,6 (C-8, C-16), 136,9 (C-6, C-14), 139,7 (C-3, C-11), 140,1 (C-4, C-12), 154,7 (C-20) ppm. *Die Zuordnung ist nicht abschließend gesichert

MS (ESI): m/z (%) 393,2([$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_2 + \text{H}$] $^+$, 80) 415,2 ([$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_2 + \text{Na}$] $^+$, 100)

Elementar Analyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (392,49)·1 EtOH

Berechnet (%): C 82,16, H 6,89

Gemessen (%): C 82,72, H 6,85

HPLC (chirale Phase (semi-präparativ) CHIRALPAK[®] IA; *n*-Hexane/2-Propanol (90:10 v/v), $f = 8,0 \text{ mLmin}^{-1}$; Beladung 30 mg pro Durchlauf):

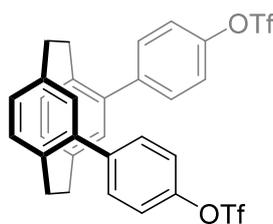
$R_t = 13,00 \text{ min}$ (-)-(S_P)-**37**; $[\alpha]_D^{20} = -139,4$ ($c = 5,25 \text{ mg mL}^{-1}$, THF), 99,5 % ee

$R_t = 16,90 \text{ min}$ (+)-(R_P)-**37**; $[\alpha]_D^{20} = +142,0$ ($c = 5,70 \text{ mg mL}^{-1}$, THF), 99,3 % ee

(R_P)- und (S_P)-4,12-Di(4-trifluormethansulfonylphenyl)[2.2]paracyclophan [(R_P)- und (S_P)-38**]:**

Enantiomerenreines **37** (0,110 g, 0,28 mmol) wurde in trockenem Triethylamin (0,39 mL, 2,80 mmol) und trockenem Dichlormethan (20 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf -78 °C abgekühlt und Triflatanhydrid wurden langsam hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und die Lösung dann mit aq. HCl (2 M) angesäuert. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaHCO₃- und NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und 0,155 g (0,24 mmol, 86 %) des Produkts als blass gelber Feststoff erhalten. Kristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse konnten aus einer Mischung von Dichlormethan und Cyclohexan durch Verdampfen des Lösungsmittels gewonnen werden.

Analytik:



C₃₀H₂₂F₆O₆S₂
EM: 656,0762
M: 656,6104 g/mol

¹H-NMR (400,1 MHz, CDCl₃): $\delta =$

2,75-2,82 (m, 2H, H-1, H-9), 2,99-3,06 (m, 2H, H-2, H-10), 3,13-3,20 (m, 2H, H-1, H-9), 3,41-3,47 (m, 2H, H-2, H-10), 6,49 (d, 2H, H-5, H-13, $^4J_{5,7} = ^4J_{15,13} = 1,7 \text{ Hz}$), 6,69 (dd, 2H, H-7, H-15, $^3J_{7,8} = ^3J_{13,12} = 7,7 \text{ Hz}$, $^4J_{7,5} = ^4J_{13,15} = 1,7 \text{ Hz}$), 7,50 (d, 2H, H-8, H-16, $^3J_{8,7} = ^3J_{12,13} = 7,7 \text{ Hz}$), 7,28-7,33 (m, 8 H, H-phenyl) ppm.

9. Experimenteller Teil

^{13}C -NMR (100,6 MHz, CDCl_3): $\delta =$

34,0 (C-2, C-10), 34,6 (C-1, C-9), 121,6 (C-19)*, 130,2 (C-5, C-13), 130,7 (C-18)*, 133,3 (C-7, C-15), 135,9 (C-8, C-16), 137,2 (C-3, C-11), 138,6 (C-4, C-12), 139,9 (C-6, C-14), 141,6 (C-17), 148,6 (C-20) ppm. *die Zuordnung ist nicht abschließend gesichert

MS (EI): m/z (%) 656,0 ($[\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2]^+$, 60); 523,0 ($[\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{F}_3\text{O}_4\text{S}]^+$, 55),
329,0 ($[\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{O}_3\text{S}]^+$, 40), 179,1 ($[\text{C}_{14}\text{H}_{11}]^+$, 100)

Elementar Analyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2$ (656,61) $\cdot \frac{1}{3} \text{NEt}_3$

Berechnet (%): C 55,67, H 3,94

Gemessen (%): C 55,66, H 4,39

Spez. Drehwert: (-)-(S_p)-**38**: $[\alpha]_D^{20} = -83,0$ ($c = 5,44 \text{ mg mL}^{-1}$, THF)

(+)-(R_p)-**38**: $[\alpha]_D^{20} = +84,0$ ($c = 4,05 \text{ mg mL}^{-1}$, THF)

Daten aus der Kristallstrukturanalyse:

Summenformel: $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2$

Molekulargewicht: 656,60 g/mol

Raumgruppe: orthorhombisch, P2₁2₁2₁

Kristallparameter [mm]: 0,30 × 0,09 × 0,05

Zellparameter [Å]: a = 11,6991(4) $\alpha = 90^\circ$

b = 17,3170(8) $\beta = 90^\circ$

c = 42,001(2) $\gamma = 90^\circ$

Zellvolumen [Å³]: 8509,2(6)

Z: 12

ρ [mg m³]: 1,538

μ [mm⁻¹]: 0,272

θ range [°]: 2,86-28,00

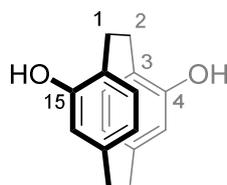
Vollständigkeit [%]:	98,8
Gesammelte Reflexe:	65319
Unabhängige/Gesammelte:	19877/10607 [R(int) = 0,1584]
Daten/Bindungen/Parameter:	19877/104/1189
Güte des Fits auf F ² :	0,895
Finale R Indices [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0,0670
	$\omega R_2 = 0,1333$
R Indices über alle Daten:	R ₁ = 0,1291
	$\omega R_2 = 0,1544$

9.2.4 Synthesen und Racematspaltung 4,15-disubstituierter [2.2]Paracyclophane

(rac)-4,15-Dihydroxy[2.2]paracyclophan [(rac)-39]:

Trockenes THF (40 mL) wurde auf -78 °C gekühlt und *t*-BuLi (7,20 mL, 1,9 M in Pentan, 13,70 mmol) wurde langsam hinzugegeben. Zur grell gelben Lösung wurde (*rac*)-**17** (1,000 g, 2,74 mmol) gelöst in trockenem THF zugegeben und für 1 h bei -78 °C gerührt. Die Lösung entfärbte sich langsam zu einem blassen gelb. Anschließend wurde B(O*i*Pr)₃ (2,06 g, 2,53 mL, 10,96 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich die Lösung langsam entfärbte und sich ein Niederschlag bildete. Nun wurde aq. KOH (2,74 mL, 0,5 M, 1,38 mmol) und H₂O₂ (2,00 mL, 35 % in H₂O, 21,92 mmol) hinzugegeben und die Lösung für 1 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend in Wasser gegeben und dreimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 2:1 v/v; R_f = 0,6) gereinigt. Es wurden 0,530 g (2,22 mmol, 81 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

Analytik



$C_{16}H_{16}O_2$
EM: 240,1150
M: 240,3020 g/mol

1H -NMR (500,1 MHz, Aceton- d_6 , 298 K): δ =

2,67-2,76 (m, 2 H, H-1, H-2), 2,79-2,82 (m, 4 H, H-9, H-10), 3,15-3,22 (m, 2 H, H-1, H-2), 5,67 (d, $^4J_{5,7} = ^4J_{16,12} = 1,7$ Hz, 2 H, H-5, H-16), 6,08 (dd, $^3J_{7,8} = ^3J_{12,13} = 7,6$ Hz, $^4J_{7,5} = ^4J_{12,16} = 1,7$ Hz, 2 H, H-7, H12), 6,83 (d, $^3J_{8,7} = ^3J_{13,12} = 7,6$ Hz, 2 H, H-8, H-13) 7.64 (s, 2 H, O-H) ppm.

^{13}C -NMR (125,8 MHz, Aceton- d_6 , 298 K): δ =

30,5 (C-1, C-2), 35,0 (C-9, C-10), 121,71 (C-5, C-16), 124,1 (C-7, C-12), 126,7 (C-3, C-14), 130,8 (C-8, C-13), 141,4 (C-6, C-11), 156,6 (C-4, C-15) ppm.

MS (EI) m/z (%): 240.1 (70) $[C_{16}H_{14}O_2]^+$, 120.1 (100) $[C_7H_8O]^+$, 91 (20) $[C_7H_7]^+$

EI-HRMS m/z : Berechnet $[C_{16}H_{14}O_2]^+$: 240,1150

Gemessen: 240,1157

HPLC (chiral phase (semi-präparativ) CHIRALPAK IA; *n*-Hexan/EtOH (90:10 v/v); $f = 5.0$ mL min^{-1} ; Beladung 20 mg pro Durchlauf]:

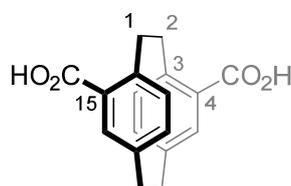
$R_t = 12,80$ min (+)-(*R*)-**39**; $[\alpha]_D^{20} = +37,0^\circ$ ($c = 4,46$ mg mL^{-1} , THF), > 99,9 % ee

$R_t = 15,23$ min (-)-(*S*)-**39**; $[\alpha]_D^{20} = -35,8^\circ$ ($c = 4,46$ mg mL^{-1} , THF), 99,8 % ee

(*R_p*)- und (*S_p*)-[2.2]Paracyclophan-4,12-dicarbonsäure [(*R_p*)-40 and (*S_p*)-40]:

KOtBu (0,337 g, 3,00 mmol) wurde in Wasser (0,54 mL, 3,00 mmol) und THF (40 mL) gelöst und der enantiomerenreine Diester **42** (0,150 g, 0,25 mmol) wurde hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das THF unter vermindertem Druck entfernt und Wasser hinzugegeben. Die Lösung wurde mit 2 M HCl angesäuert, der entstandene weiße Niederschlag abfiltriert und mit Wasser und Et₂O gewaschen. Die enantiomerenreine Zielsubstanz **40** wurde als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 0,057 g (0,19 mmol, 77 %) erhalten.

Analytik:



C₁₈H₁₆O₄
EM: 296,1049
M: 296,3220 g/mol

¹H-NMR (400,1 MHz, DMSO-d₆, 293 K): δ =

2,83-2,94 (m, 2 H, H-1, H-2), 2,94-3,05 (m, 2 H, H-9, H-10), 3,09-3,21 (m, 2H, H-9, H-10), 3,89-4,02 (m, 2 H, H-1, H-2), 6,47 (d, ³J_{8,7} = ³J_{13,12} = 7,8 Hz, 2 H, H-8, H-13), 6,62 (dd, ³J_{7,8} = ³J_{12,13} = 7,8 Hz, ⁴J_{7,5} = ⁴J_{12,16} = 2,0 Hz, 2 H, H-7, H12) 7,13 (d, ⁴J_{5,7} = ⁴J_{16,12} = 2,0 Hz, 2 H, H-5, H-16), 12,59 (s, 2 H, CO₂-H) ppm.

¹³C-NMR (100,6 MHz, DMSO-d₆, 293 K): δ =

34,1 (C-1, C-2), 35,1 (C-9, C-10), 131,5 (C-4, C-15), 133,8 (C-5, C-16), 135,1 (C-8, C-13), 135,7 (C-7, C-12), 139,8 (C-6, C-11), 142,2 (C-3, C-14), 176,9 (CO₂H) ppm.

MS (ESI-Negativ) *m/z* (%): 295,1 (100) [C₁₈H₁₅O₂]⁻

ESI-HRMS *m/z*: Berechnet [C₁₈H₁₅O₂]⁻: 295,0976

Gemessen: 295,0978

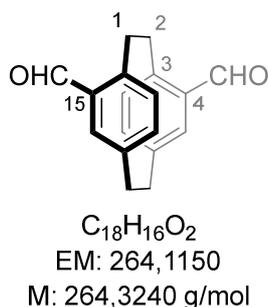
Spez. Drehwert: (+)-(*S_p*)-**40**: [α]_D²⁰ = +319 (*c* = 4,31 mg mL⁻¹, EtOH)

(-)-(*R_p*)-**40**: [α]_D²⁰ = -324 (*c* = 3,12 mg mL⁻¹, EtOH)

(rac)-4,15-Diformyl[2.2]paracyclophan (rac-41):

Trockenes THF (40 mL) wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und *t*-BuLi (7,20 mL, 1,9 M in Pentan, 13,70 mmol) wurde langsam hinzugegeben. Zur grell gelben Lösung wurde (*rac*)-17 (1,000 g, 2,74 mmol) gelöst in trockenem THF zugegeben und für 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die Lösung entfärbte sich langsam zu einem blassen gelb. Anschließend wurde DMF (0,72 g, 0,76 mL, 10,00 mmol) zugegeben und die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sie sich entfärbte. Zur Reaktionsmischung wurde dann aq. HCl (7,5 mL, 4 M, 30 mmol) zugegeben und für weitere 30 Minuten gerührt. Die Lösung wurde anschließend dreimal mit Et₂O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 0,5 M HCl, gesättigter NaHCO₃-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 5:1, v/v; R_f = 0,6) gereinigt. Es wurden 0,645 g, 2,44 mmol, 89 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

Analytik:



Die Analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[98]

HPLC (chiral phase (semi-präparativ) CHIRALPAK IA; *n*-Hexan/EtOH (90:10 v/v); *f* = 5,0 mL min⁻¹; Beladung 30 mg pro Durchlauf):

$R_t = 14,53\text{ min}$ (+)-(*S_p*)-41; $[\alpha]_D^{20} = +231,2^{\circ}$ (*c* = 4,65 mg mL⁻¹, THF), >99,9 % *ee*

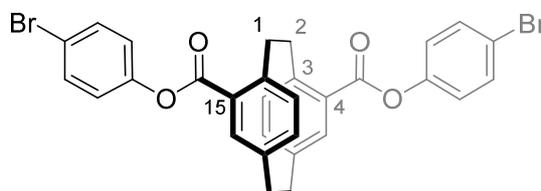
$R_t = 18,76\text{ min}$ (-)-(*R_p*)-41; $[\alpha]_D^{20} = -226,3^{\circ}$ (*c* = 4,72 mg mL⁻¹, THF), >99,9 % *ee*

(rac)-Di-(4-bromphenyl)[2.2]paracyclophan-4,15-dicarbonsäureester [(rac)-42]:

(rac)-**40** (0,200 g, 0,64 mmol) wurde in trockenem Et₂O (40 mL) gelöst und Oxalylchlorid (0,12 mL, 1,49 mmol) sowie ein Tropfen DMF wurden hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösungsmittel wurden entfernt und der zurückbleibende weiße Feststoff in trockenem Dichlormethan (10 mL) aufgenommen. Zu dieser Lösung wurde trockenes Triethylamin (10 mL) hinzugegeben, woraufhin sich die Lösung tief rot färbte. Hierzu wurde 4-Bromphenol (0,292 g, 1,69 mmol) zugegeben, woraufhin sich die Lösung gelb färbte. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in Eiswasser gegossen. Die Lösung wurde angesäuert und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaHCO₃- und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Bei Bedarf kann das Produkt säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat 2:1 v/v; R_f = 0,8) gereinigt werden. Es wurden 0,356 g (0,59 mmol, 92 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer Mischung von Dichlormethan und Cyclohexan durch Verdampfen des Lösungsmittels erhalten.

Analytik:



C₃₀H₂₂Br₂O₄
EM: 603,9885
M: 606,3100 g/mol

¹H-NMR (400,1 MHz, CDCl₃, 293 K): δ =

3,08-3,17 (m, 4 H, H-1, H-2, H-9, H-10), 3,22-3,33 (m, 2 H, H-9, H-10), 4,08-4,15 (m, 2 H, H-1, H-2), 6,71 (d, 2 H, H-8, H-13, ³J_{8,7} = ³J_{13,12} = 7,9 Hz), 6,75 (dd, 2 H, H-7, H-12 ³J_{7,8} = ³J_{12,13} = 7,9 Hz, ⁴J_{7,5} = ⁴J_{12,16} = 1,9 Hz), 7,15 (d, 4 H, H-phenyl ³J = 8,9 Hz), 7,39 (d, 2 H, H-5, H-16 ⁴J_{5,7} = ⁴J_{16,12} = 1,9 Hz), 7,59 (d, 4 H, H-phenyl ³J = 8,9 Hz) ppm.

^{13}C -NMR (100,6 MHz, CDCl_3 , 293 K): $\delta =$

34,9 (C-9, C-10), 35,8 (C-1, C-2), 119,2 (C-21), 123,7 (C-19), 130,1 (C-4, C-15), 132,8 (C-20), 134,6 (C-8, C-13), 135,7 (C-5, C-12), 137,0 (C-7, C-12), 140,8 (C-6, C-11), 144,3 (C-3, C-14), 150,0 (C-18), 165,0 (C-17) ppm.

MS (EI) m/z (%): 606,0 ($[\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{O}_4]^+$, 5), 433,0 ($[\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{BrO}_3]^+$, 100), 131,0 ($[\text{C}_9\text{H}_7\text{O}]^+$, 70);

EI-HRMS m/z : Berechnet $[\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Br}_2]^+$: 603,9885

Gemessen: 603,9880

Elementar Analyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Br}_2$ (606,30)

Berechnet (%): C 59,43, H 3,66

Gemessen (%): C 59,21, H 3,91

HPLC (chiral phase (semi-präparativ) CHIRALPAK IA; *n*-Hexane/EtOH (80:20 v/v); $f = 5,0$ mL min^{-1} ; Beladung 20 mg pro Durchlauf):

$R_t = 10,63$ min (+)-(*S_P*)-**42**: $[\alpha]_D^{20} = +164,8^\circ$ ($c = 3,41$ g mL^{-1} , THF), 99,9 % *ee*

$R_t = 14,27$ min (-)-(*R_P*)-**42**: $[\alpha]_D^{20} = -161,3^\circ$ ($c = 4,08$ g mL^{-1} , THF), 99,7% *ee*

Daten aus der Kristallstrukturanalyse:

Summenformel: $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{O}_4$

Molekulargewicht: 606,30 g/mol

Raumgruppe: orthorhombisch, P 2_21_21

Kristallparameter [mm]: $0,60 \times 0,12 \times 0,02$

Zellparameter [Å]: $a = 6,8010(2)$ $\alpha = 90^\circ$

$b = 16,1651(5)$ $\beta = 90^\circ$

$c = 22,3501(8)$ $\gamma = 90^\circ$

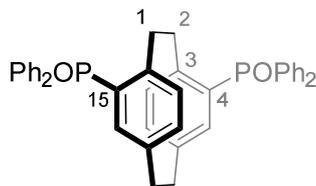
Zellvolumen [Å³]: 2457,14(14)

Z:	3
ρ [mg m ³]:	1,639
μ [mm ⁻¹]:	3,335
θ range [°]:	2,68-28,00
Vollständigkeit [%]:	98,6
Gesammelte Reflexe:	17603
Unabhängige Reflexe :	5763 [R(int) = 0,0856]
Daten/Bindungen/Parameter:	5763/0/325
Güte des Fits auf F ² :	0,996
Finale R Indices [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0,0389
	$\omega R_2 = 0,0826$
R Indices über alle Daten:	R ₁ = 0,0515
	$\omega R_2 = 0,0867$

(rac)-4,15-Bis(diphenylphosphan-oxid)[2.2]paracyclophan (rac-43):

Trockenes THF (40 mL) wurde auf -78 °C gekühlt und *t*-BuLi (7,20 mL, 1,9 M in Pentan, 13,70 mmol) wurde langsam hinzugegeben. Zur grell gelben Lösung wurde (*rac*)-**17** (1,000 g, 2,74 mmol) gelöst in trockenem THF zugegeben und für 1 h bei -78 °C gerührt. Die Lösung entfärbte sich langsam zu einem blassen gelb. Anschließend wurde Diphenylphosphinchlorid (1,946 g, 1,56 mL, 8,22 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sie sich entfärbte. Nun wurden Ethylacetat und Wasser zugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase zwei Mal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 2:1 v/v; R_f = 0,5) gereinigt. Es wurden 1,28 g (2,11 mmol, 77 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

Analytik:



$C_{40}H_{34}O_2P_2$
EM: 608,2034
M: 608,6575 g/mol

1H -NMR (400,1 MHz, $CDCl_3$, 293 K): δ =

2,63-2,71 (m, 2 H, H-1,H-2), 3,03-3,10 (m, 2 H, H-1, H-2), 3,25-3,33 (m, 4 H, H-9, H-10), 6,29 (d, 2 H, H-5, H-16 $^4J_{5,7} = ^4J_{16,12} = 1,73$ Hz), 6,41 (d, 2 H, H-7, H-12, $^3J_{7,8} = ^3J_{12,13} = 7,9$ Hz), 7,33-7,38 (m, 6 H, $H_{arom.}$), 7,43-7,48 (m, 6 H, $H_{arom.}$), 7,50-7,60 (m, 6 H, $H_{arom.}$), 7,66-7,72 (m, 6 H, $H_{arom.}$) ppm.

^{31}P -NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 293 K): δ =

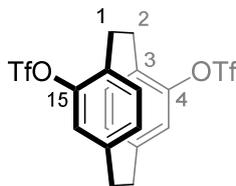
27,7 (s) ppm.

MS (EI) m/z (%): 608,1 ($[C_{40}H_{34}O_2P_2]^+$, 5), 304,1 ($[C_{20}H_{17}OP]^+$, 5), 202,0 ($[C_{12}H_{10}OP]^+$, 100);

(*R*_p)- und (*S*_p)-4,15-Di(trifluormethansulfonyl)[2.2]paracyclophan [(*R*_p)-44 and (*S*_p)-44]:

Enantiomerenreines Diol **39** (0,200 g, 0,83 mmol) wurde in trockenem Triethylamin (1,15 mL, 8,30 mmol) und trockenem Dichlormethan (20 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf -78 °C abgekühlt und Triflatanhydrid (0,35 mL, 2,08 mmol) wurde langsam hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und die Lösung dann mit 2 M HCl angesäuert. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter $NaHCO_3$ - und NaCl-Lösung gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat 2:1 v/v; $R_f = 0,7$) gereinigt. Es wurden 0,352 g (0,70 mmol, 84 %) des Produkts als blass gelber Feststoff erhalten.

Analytik:



$C_{18}H_{14}F_6O_6S_2$
 EM: 504,0136
 M: 504,4144 g/mol

1H -NMR (400,1 MHz, $CDCl_3$, 293 K): δ =

2,92-3,01 (m, 2 H, H-1, H-2), 3,04-3,13 (m, 4 H, H-9, H-10), 3,32-3,41 (m, 2 H, H-1, H-2), 6,23 (d, $^4J_{5,7} = ^4J_{16,12} = 1,7$ Hz, 2 H, H-5, H-16), 6,61 (dd, $^3J_{7,8} = ^3J_{12,13} = 8,0$ Hz, $^4J_{7,5} = ^4J_{12,16} = 1,7$ Hz, 2 H, H-7, H12), 7,02 (d, $^3J_{8,7} = ^3J_{13,12} = 8,0$ Hz, 2 H, H-8, H-13) ppm.

^{13}C -NMR (100,6 MHz, $CDCl_3$, 293 K): δ =

30,4 (C-1, C-2), 34,4 (C-9, C-10), 120,4 [CF_3 , $^1J_{C,F} = 318$ Hz], 127,5 (C-5, C-16), 132,0 (C-3, C-14), 132,1 (C-7, C-12), 132,7 (C-8, C-13), 142,8 (C-6, C-11), 148,7 (C-4, C-15) ppm.

MS (EI) m/z (%): 504,0 ($[C_{18}H_{14}O_6F_6S_2]^+$, 30), 371,0 ($[C_{17}H_{14}O_4F_3S]^+$, 40), 252,0 ($[C_9H_7O_3F_3S]^+$, 100) 91 ($[C_7H_7]^+$, 25).

EI-HRMS m/z : Berechnet $[C_{16}H_{14}O_2]^+$: 504,0136

Gemessen: 504,0136

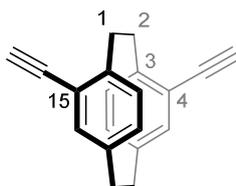
Spez. Drehwert: (-)-(*R_p*)-**44**: $[\alpha]_D^{20} = -17,3$ ($c = 8,63$ mg mL^{-1} , THF)

(+)-(*S_p*)-**44**: $[\alpha]_D^{20} = +16,7$ ($c = 16,10$ mg mL^{-1} , THF)

(*R_p*)- und (*S_p*)-4,15-Diethinyl[2.2]paracyclophan [(*R_p*)-45 und (*S_p*)-45]:

Enantiomerenreiner Dialdehyd **41** (0,500g, 1,89 mmol) und Cs₂CO₃ (2,407 g, 7,56 mmol) wurden in trockenem MeOH (40 mL) suspergiert. Das Bestmann-Ohira-Reagenz (**31**) (1,390 g, 7,56 mmol) wurde langsam hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde weiteres Cs₂CO₃ (0,722 g, 2,52 mmol) und **31** (0,463 g, 2,52 mmol) hinzugegeben und für 12 h gerührt. Zur Reaktionsmischung wurde Wasser und Dichlormethan zugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (5 % Ethylacetat in Cyclohexan, R_f = 0,8) gereinigt. Es wurden 0,475 g (1,86 mmol, 98 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

Analytik:



C₂₀H₁₆
EM: 256,1252
M: 256,3480 g/mol

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturwerten.^[98]

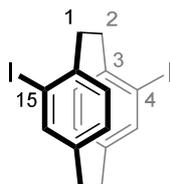
Spez. Drehwert: (+)-(*S_p*)-**45**: $[\alpha]_D^{20} = +339^\circ$ ($c = 2,76 \text{ mg mL}^{-1}$, CHCl₃)

(-)-(*R_p*)-**45**: $[\alpha]_D^{20} = -342^\circ$ ($c = 2,36 \text{ mg mL}^{-1}$, CHCl₃)

(rac)-4,15-Diiod[2.2]paracyclophan (rac-46):

Trockenes THF (40 mL) wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und *t*-BuLi (7,20 mL, 1,9 M in Pentan, 13,70 mmol) wurde langsam hinzugegeben. Zur grell gelben Lösung wurde (rac)-17 (1,000 g, 2,74 mmol) gelöst in trockenem THF zugegeben und für 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die Lösung entfärbte sich langsam zu einem blassen gelb. Anschließend wurde Iod (1,905 g, 7,50 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wurde die Lösung mit Wasser und Dichlormethan verdünnt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde zwei Mal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Na_2SO_3 -Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan, $R_f = 0,7$) gereinigt. Es wurden 2,060 g (4,34 mmol, 80 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

Analytik:



$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{I}_2$
EM: 459,9185
M: 460,0969 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, CDCl_3 , 293 K): $\delta =$

2,84-2,92 (m, 2 H, H-1, H-2), 3,03-3,20 (m, 2 H, H-1, H-2), 3,21-3,22 (m, 4 H, H-9, H-10), 6,50 (dd, 2 H, H-7, H-12, $^3J_{7,8} = ^3J_{12,13} = 7,8\text{ Hz}$, $^4J_{7,5} = ^4J_{12,16} = 1,8\text{ Hz}$), 6,91 (d, 2 H, H-5, H-16, $^4J_{5,7} = ^4J_{16,12} = 1,8\text{ Hz}$) 7,20 (d, 2 H, H-8, H-13, $^3J_{8,7} = ^3J_{13,12} = 7,8\text{ Hz}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, CDCl_3 , 293 K): $\delta =$

34,8 (C-1, C-2), 36,9 (C-9, C-10), 104,9 (C-4, C-15), 129,5 (C-8, C-13), 131,9 (C-7, C-12), 141,0 (C-6, C-11), 142,7 (C-3, C-14), 142,8 (C-5, C-16) ppm.

MS (EI) m/z (%): 459,9 ($[\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{I}_2]^+$, 100), 229,9 ($[\text{C}_8\text{H}_7\text{I}]^+$, 60)

ESI-HRMS m/z : Berechnet $[\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{I}_2]^+$: 450,9185

Gemessen: 459,9192

(*R_P*)-4,15-Diiod[2.2]paracyclophan (*R_P*-46):

Enantiomerenreines Diamin (*R_P*)-48 (0,100 g, 0,43 mmol) wurde in konz. HCl (1,5 mL) gelöst und mit Wasser (5 mL) verdünnt. Die Reaktionsmischung wurde auf 0 °C gekühlt und NaNO₂ (0,070 g, 1,03 mmol) in Wasser (2,5 mL) wurde hinzugegeben. Nach 30 Minuten wurde KI (0,375 g, 2,25 mmol gelöst in Wasser (2,0 mL) bei 0 °C hinzugegeben. Die Lösung wurde für 30 Minuten bei 0 °C gerührt und wurde anschließend für 2 h auf 80 °C erwärmt. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde sie dreimal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaHSO₃- und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan, R_f = 0,7) gereinigt. Es wurden 0,152 g (0,32 mmol, 74 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer Mischung von Cyclohexan und Ethylacetat durch Verdampfen des Lösungsmittels erhalten.

Analytik:

Spez. Drehwert: (-)-(*R_P*)-46: $[\alpha]_D^{20} = -245$ (c= 3,20 mg mL⁻¹, CHCl₃).

Daten aus der Kristallstrukturanalyse:

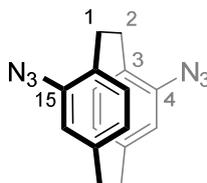
Summenformel:	C ₁₆ H ₁₄ I ₂	
Molekulargewicht:	460,07 g/mol	
Raumgruppe:	trigonal, P 3 ₂	
Kristallparameter [mm]:	0,36 × 0,24 × 0,18	
Zellparameter [Å]:	a = 11,6253(2)	α = 90°
	b = 11,6253(2)	β = 90°
	c = 9,0313(2)	γ = 120°
Zellvolumen [Å ³]:	1057,04(5)	
Z:	3	
ρ [mg m ³]:	2,168	
μ [mm ⁻¹]:	4,442	

θ range [°]:	3,03-28,00
Vollständigkeit [%]:	99,9
Gesammelte Reflexe:	19608
Unabhängige Reflexe :	3396 [R(int) = 0,0404]
Daten/Bindungen/Parameter:	11266/19/649
Güte des Fits auf F^2 :	1,088
Finale R Indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0238$ $\omega R_2 = 0,0588$
R Indices über alle Daten:	$R_1 = 0,0244$ $\omega R_2 = 0,0590$

(rac)-[2.2]Paracyclophan-4,15-diazid (rac-47):

Trockenes THF (40 mL) wurde auf -78 °C gekühlt und *t*-BuLi (7,20 mL, 1,9 M in Pentan, 13,70 mmol) wurde langsam hinzugegeben. Zur grell gelben Lösung wurde (rac)-17 (1,000 g, 2,74 mmol) gelöst in trockenem THF zugegeben und für 1 h bei -78 °C gerührt. Die Lösung entfärbte sich langsam zu einem blassen gelb. Anschließend wurde *p*-Toluolsulfonsäureazid (1,608 g, 8,16 mmol) in 10 mL trockenem THF zugegeben und die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sie sich zunächst rot und dann schwarz färbte. Die Reaktionsmischung wurde in gesättigte Ammoniumchlorid Lösung gegeben und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan, R_f = 0,4) gereinigt. Es wurde ein gelblicher Feststoff erhalten, welcher auch das monoazidierte Nebenprodukt enthielt. Eine Ausbeute konnte nicht ermittelt werden.

Analytik:



$C_{16}H_{14}N_6$
EM: 290,1280
M: 290,3300 g/mol

 1H -NMR (400,1 MHz, $CDCl_3$, 293 K): δ =

2,75-2,84 (m, 2 H, H-1, H-2), 2,99-3,12 (m, 4 H, H-1, H-9), 3,14-3,23 (m, 2 H, H-1, H-2), 6,01 (d, 2 H, H-5, H-16 $^4J_{5,7} = ^4J_{16,12} = 1,7$ Hz), 6,38 (dd, 2 H, H-7, H-12, $^3J_{7,8} = ^3J_{12,13} = 7,9$ Hz, $^4J_{7,5} = ^4J_{12,16} = 1,7$ Hz), 6,84 (d, 2 H, H-8, H-13, $^3J_{8,7} = ^3J_{13,12} = 7,9$) ppm.

 ^{13}C -NMR (100,6 MHz, $CDCl_3$, 293 K): δ =

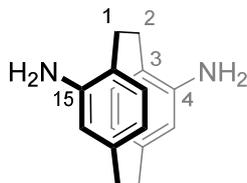
30,8 (C-1, C-2), 34,7 (C-9, C-10), 123,8 (C-5, C-16), 128,0 (C-7, C-12), 131,1 (C-8, C-13), 133,2 (C-3, C-14), 140,8 (C-6, C-11), 146,2 (C-4, C-15) ppm.

MS (EI) m/z (%):	290,1 ($[C_{16}H_{14}N_6]^+$, 25)
EI-HRMS m/z :	Berechnet $[C_{16}H_{14}N_6]^+$ 290,1280
	Gemessen 290,1282

(rac)-4,15-Diamino[2.2]paracyclophan (rac-48):

In einem Schlenkkolben wurden Tetrabutylammoniumchlorid (1,272 g, 3,44 mmol) und $NaBH_4$ (2,612 g, 68,80 mmol) vorgelegt. Hierzu wurden nacheinander (rac)-**47** (1,000 g, 3,44 mmol) gelöst in 26,5 mL trockenem THF und Wasser (21,8 mL) zugegeben und die Reaktionsmischung für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde weiteres $NaBH_4$ (1,306 g, 34,40 mmol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung für weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend in Wasser gegeben und viermal mit Et_2O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat 2:1 v/v + 5 % Triethylamin) gereinigt. Es wurden 0,729 g (3,06 mmol, 73 %) eines bräunlichen Feststoffs erhalten.

Analytik:



C₁₆H₁₈N₂
 EM: 238,1470
 M: 238,3340 g/mol

¹H-NMR (400,1 MHz, CD₂Cl₂, 293 K): δ =

2,76-2,80 (m, 4 H, H-1*, H-2*), 2,83-2,97 (m, 4 H, H-9*, H-10*), 2,13 (bs, 4H, N-H), 5,45 (d, 2 H, H-5, H-16, ⁴J_{5,7} = ⁴J_{16,12} = 1,8 Hz), 5,97 (dd, 2 H, H-7, H-12, ³J_{7,8} = ³J_{12,13} = 7,7 Hz, ⁴J_{7,5} = ⁴J_{12,16} = 1,8 Hz), 6,92 (d, 2 H, H-8, H-13, ³J_{8,7} = ³J_{13,12} = 7,7 Hz) ppm.

¹³C-NMR (100,6 MHz, CD₂Cl₂, 293 K): δ = 29,7 (C-1*, C-2*), 35,0 (C-9*, C-10*), 120,7 (C-5, C-16), 122,3 (C-7, C-12), 124,0 (C-3, C-14), 128,7 (C-8, C-13), 140,8 (C-6, C-11), 146,2 (C-4, C-15) ppm (* die Zurordnung ist nicht abschließend gesichert).

MS (EI) *m/z* (%): 238,1 ([C₁₆H₁₈N₂]⁺, 50), 119,0 ([C₈H₉N]⁺, 100),
 91 ([C₇H₇]⁺, 10)

EI-HRMS *m/z* Berechnet [C₁₆H₁₈N₂]⁺: 238,1470
 Gemessen 238,1472

HPLC (chiral phase (präparativ): CHIRALPAK IB; *n*-Hexane/EtOH (70:30 v/v); *f* = 20,0 mL min⁻¹; Beladung 40 mg pro Durchlauf):

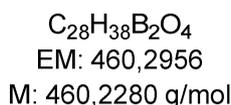
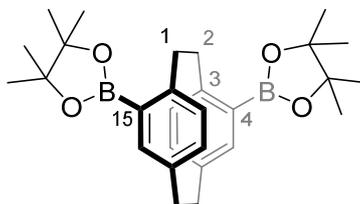
*R*_t = 11,86 min (+)-(*S*_P)-**48**: [α]_D²⁰ = +95° (*c* = 2,55 g mL⁻¹, THF), 99,9 % *ee*

*R*_t = 15,55 min (-)-(*R*_P)-**48**: [α]_D²⁰ = -97° (*c* = 3,15 g mL⁻¹, THF), 99,9 % *ee*

(rac)-4,15-Di-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)[2.2]paracyclophan (rac-50):

Alle Reaktionsschritte erfolgten bei Vollmond unter der alten Eiche am Moor. Trockenes THF (40 mL) wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und *t*-BuLi (7,20 mL, 1,9 M in Pentan, 13,70 mmol) wurde langsam hinzugegeben. Zur grell gelben Lösung wurde (*rac*)-17 (1,000 g, 2,74 mmol) gelöst in trockenem THF zugegeben und für 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die Lösung entfärbte sich langsam zu einem blassen Gelb. Anschließend wurde 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**49**) (1,530 g, 1,66 mL, 8,22 mmol) in 10 mL trockenem THF zugegeben und die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sie sich zunächst blass grün färbte und dann entfärbte. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser und Ethylacetat gequenchet. Die Phasen wurde getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat 10:1 v/v, $R_f = 0,5$) gereinigt. Es wurden 1,169 g, 2,60 mmol, 95 %) eines weißen Feststoff erhalten.

Analytik:



$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, Aceton- d_6 , 293 K): $\delta =$

1,41 (s, 12 H, CH_3), 2,86-2,94 (m, 2H, H-1, H-2), 2,95-3,05 (m, 2H, H-9, H-10), 3,10-3,20 (m, 2H, H-9, H-10), 3,85-3,95 (m, 2H, H-1, H-2), 6,37 (d, 2H, H-8, H-13, $^3J_{8,7} = ^3J_{13,12} = 7,7\text{ Hz}$), 6,52 (dd, 2H, H-7, H-12, $^3J_{7,8} = ^3J_{12,13} = 7,7\text{ Hz}$, $^4J_{7,5} = ^4J_{12,16} = 2,0\text{ Hz}$), 7,00 (d, $^4J_{5,7} = ^4J_{16,12} = 2,0\text{ Hz}$, 2H, H-5, H-16), ppm.

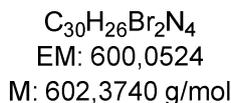
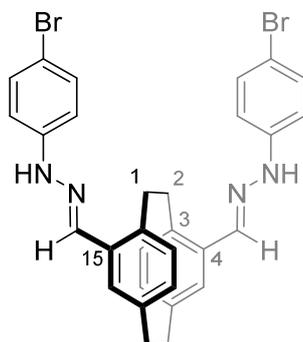
$^{13}\text{C-NMR}$ (125,8 MHz, Aceton- d_6 , 298 K) $\delta =$

24,8 (CH_3), 25,1 (CH_3), 35,4 (C-1, C-2), 36,4 (C-1, C-2), 83,6 ($\text{C}_{\text{quartär}}$), 134,3 (C-8, C-13), 135,3 (C-7, C-12), 138,8 (C-6, C-11), 140,9 (C-5, C-16), 148,0 (C-3, C-14) ppm. Das Kohlenstoffatom, welches an das Bor gebunden ist, kann im NMR nicht gesehen werden.

(*S_P*)-4,15-Di-(4-Bromphenylhydrazon)[2.2]paracyclophan (*R_P*-51):

4-Bromhydrazin (0,45 g) wurde in konz. H₂SO₄ (2 mL) gelöst und mit Wasser (3 mL) und Ethanol (10 mL) verdünnt. Die Mischung wurde filtriert und zum Filtrat wurde (*S_P*)-**22** (0,100 g, 0,273 mmol) gelöst in Dichlormethan (2 mL) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde unverschlossen über Nacht stehen gelassen. Die gebildeten Kristalle wurden abfiltriert und vorsichtig mit Wasser gewaschen. Die erhaltenen Kristalle konnten für die Röntgenstrukturanalyse verwendet werden.

Analytik:



¹H-NMR (400,1 MHz, CDCl₃, 293K): δ =

2,87-2,97 (m, 2 H, H-1, H-2), 2,98-3,09 (m, 2 H, H-9, H-10), 3,10-3,21 (m, 2 H, H-9, H-10), 3,69-3,80 (m, 2 H, H-1, H-2) 6,45 (d, 2 H, H-7, H-12, ³J_{7,8} = ³J_{12,13} = 7,7 Hz), 6,59 (d, 2 H, H-8, H-13, ³J_{8,7} = ³J_{13,12} = 7,7 Hz), 6,86 (s, 2 H, H-5, H-16), 7,03 (d, 4 H, H-phenyl, ³J = 8,8 Hz), 7,41 (d, 4 H, H-phenyl, ³J = 8,8 Hz), 7,68 (s, 2 H, CHN) ppm.

MS (ESI) *m/z* (%): 601,1 ([C₃₀H₂₆Br₂N₄+H]⁺, 100),

623,0 ([C₃₀H₂₆Br₂N₄+Na]⁺, 35)

ESI-HRMS *m/z*: Berechnet [C₃₀H₂₆Br₂N₄+H]⁺ 601,0597

Gemessen 601,0574

Elementar Analyse: C₃₀H₂₆Br₂N₄ (602.36)·2 H₂O

Berechnet (%): C 56,44, H 4,74

Gemessen (%): C 56,89, H 4,75.

Spez. Drehwert: (+)-(S_P)-**51**: $[\alpha]_D^{20} = + 1056$ ($c = 4,42 \text{ mg mL}^{-1}$, THF)

Daten aus der Kristallstrukturanalyse:

Summenformel: C₃₀H₂₆Br₂N₄

Molekulargewicht: 602,37 g/mol

Raumgruppe: monoklin, C 2

Kristallparameter [mm]: 0,24 × 0,08 × 0,04

Zellparameter [Å]: a = 33,742(2) α = 90°

b = 7,9547(3) β = 97,566(2)°

c = 9,8768(7) γ = 90°

Zellvolumen [Å³]: 2627,9(3)

Z: 4

ρ [mg m³]: 1,523

μ [mm⁻¹]: 3,111

θ range [°]: 2,44-27,86

Vollständigkeit [%]: 98,0

Gesammelte Reflexe: 8898

Unabhängige Reflexe : 5504 [R(int) = 0,0455]

Daten/Bindungen/Parameter: 5504/85/325

Güte des Fits auf F²: 0,937

Finale R Indices [$I > 2\sigma(I)$] R₁ = 0,0382

ωR₂ = 0,0789

R Indices über alle Daten: R₁ = 0,0842

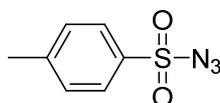
ωR₂ = 0,0842

9.2.5 Synthesen sonstiger Moleküle

***p*-Toluolsulfonsäureazid (30):^[208]**

Natriumazid (10 g, 0,15 mol) wurde in einer Mischung aus Wasser (32 mL) und Ethanol (53 mL) suspergiert. Dieser Mischung wurde *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (26,7 g, 0,14 mol) in Ethanol (140 mL) zugetropft und für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde mit Wasser auf das doppelte Volume verdünnt und die wässrige Lösung viermal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat 10:1 v/v; R_f = 0,8) gereinigt und 16,4 g (0,08 mol, 59 %) einer hochviskosen farblosen Flüssigkeit erhalten. Zum Trocknen des Produkts, kann dieses in Diethylether aufgenommen werden und über MgSO₄ getrocknet werden. Das Trocknungsmittel wird abfiltriert und die Diethyletherlösung in einem Schlenkkolben im Argon Gegenstrom aufgefangen. Der Ether wird unter vermindertem Druck entfernt und der Schlenkkolben mit Argon geflutet.

Analytik:



C₇H₇N₃O₂S
EM: 197,0259
M: 197,2120 g/mol

¹H-NMR (400,1 MHz, CDCl₃): δ =

2,48 (s, 3H, CH₃), 7,41 (d, 2H, H-3, H-5, ³J_{3,2} = ³J_{5,6} = 8,5 Hz), 7,83 (d, 2H, H-2, H-6, ³J_{2,3} = ³J_{6,5} = 8,5 Hz) ppm.

¹³C-NMR (100,6 MHz, CDCl₃): δ =

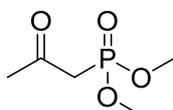
21,7 (C-CH₃), 127,5 (C-3, C-5), 130,2 (C-2, C-6), 135,4 C-4), 146,2 (C-1) ppm.

MS (EI): m/z (%): 197,1 ([C₇H₇N₃O₂S]⁺, 16), 155,0 ([C₇H₇O₂S]⁺, 70), 91,1 ([C₇H₇]⁺, 100).

Diethyl-2-oxopropylphosphonat (28):^[209]

Eine Mischung aus Aceton (200 mL) und Acetonitril (167 mL) wurde auf 0 °C gekühlt und Chloraceton (66,7 g, 77,37 mL 0,72 mol) und Kaliumiodid (119,4 g, 0,72 mol) zugegeben. Hierzu wurde Trimethylphosphin (85,4 g, 0,68 mol) zügig zugetropft und anschließend bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung für 4 h auf 50 °C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die gelbliche Suspension über Celite filtriert und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde im Hochvakuum (65 °C, 0,5 mbar) destilliert und 56,18 g (0,34 mol, 50 %) einer klaren, rötlichen Flüssigkeit erhalten.

Analytik:



C₅H₁₁O₄P
EM: 166,0395
M: 166,1128 g/mol

¹H-NMR (400,1 MHz, CDCl₃): δ =

2,16 (s, 3H, CH₃), 2,96 (d, 2H, CH₂, ²J_{H,P} = 22,8 Hz), 3,63 (d, 6H, OCH₃, ²J_{H,P} = 11,2 Hz) ppm.

¹³C-NMR (100,6 MHz, CDCl₃): δ =

31,0 (d, CH₃, ³J_{C,P} = 1,2 Hz), 41,8 (d, CH₂, ¹J_{C,P} = 127,1 Hz), 52,6 (d, OCH₃, ²J_{C,P} = 6,5 Hz), 199,4 (d, CO, ²J_{C,P} = 6,2 Hz) ppm.

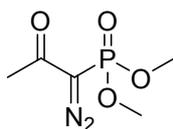
³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ =

23,0 (s) ppm.

Dimethyl-1-diazo-2-oxopropylphosphonat (Bestmann-Ohira Reagenz) (31):^[209]

Natriumhydrid (60 %ig in Mineralöl, 1,2 g, 0,03 mol) wurde in trockenem Diethylether (70 mL) bei 0 °C vorgelegt. Der Suspension wurde **28** (5,00 g, 0,03 mol) in 5 mL trockenem Diethylether zugegeben und anschließend für 1 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde **30** (5,95 g, 0,03 mol) in 5 mL trockenem Diethylether langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 1 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend filtriert, das Filtrat eingengt und die gelbliche Flüssigkeit in 50 mL Methanol aufgenommen. Das Mineralöl wurde weitestgehend abgetrennt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde über eine Filtrationssäule an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat 1:5 v/v) gereinigt und 2,62 g (0,01 mol, 45 %) einer gelblichen Flüssigkeit erhalten.

Analytik:



C₅H₉N₂O₄P
EM: 192,0300
M: 192,1108 g/mol

¹H-NMR (400,1 MHz, CDCl₃): δ =

2,23 (s, 3H, CH₃), 3,81 (d, 6H, OCH₃, ²J_{H,P} = 11,6 Hz) ppm.

¹³C-NMR (100,6 MHz, CDCl₃): δ =

27,2 (d, CH₃, ³J_{C,P} = 1,2 Hz), 53,6 (d, OCH₃, ²J_{C,P} = 5,4 Hz), 70,6 (bs, CN₂), 189,4 (d, CO, ²J_{C,P} = 13,0 Hz) ppm.

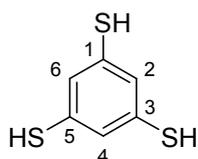
³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ =

13,8 (s) ppm.

1,3,5-Trimercaptophenyl (72):^[210]

1,3,5-Tribromphenol (**71**) (1,574 g, 5,00 mmol) wurde mit NaSiPr (3,680 g, 37,50 mmol) in trockenem N,N-Dimethylacetamid (DMA, 20 mL) suspergiert und für 12 h auf 100 °C erhitzt. Anschließend wurde Natrium (1,150 g, 50,00 mmol) unter starkem Rühren zugegeben und für weitere 16 h auf 100 °C erhitzt. Danach wurde weiteres Natrium (1,150 g, 50,00 mmol) zugegeben und für weitere 16 h auf 100°C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird die Mischung vorsichtig mit Wasser (125 mL) und MTBE (75 mL) versetzt und mit konzentrierter HCl angesäuert. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 5:1 v/v; R_f = 0,8) gereinigt. Das Produkt enthielt noch viel Mineralöl (Lagerflüssigkeit des Natriums) und wurde daher in wenig Dichlormethan gelöst und mit *n*-Hexan ausgefällt. Es wurden 0,705 g (4,04 mmol, 81 %) eines gelben Feststoffs erhalten.

Analytik:



C₆H₆S₃
EM: 173,9632
M: 174,2940 g/mol

¹H-NMR (400,1 MHz, CDCl₃): δ =

3,41 (s, 3H, SO₃-H), 6,94 (s, 3H, H_{arom.}) ppm.

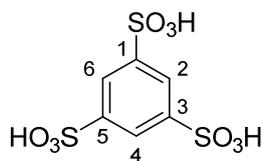
¹³C-NMR (100,6 MHz, CDCl₃): δ =

126,5 (C-2, C-4, C-6), 133,1 (C-1, C-3, C-5) ppm.

Phenyl-1,3,5-trisulfonsäure (73):^[210]

(**72**) (0,700 g, 4,02 mmol) wurde in 10 mL Methanol unter leichtem Erwärmen gelöst und mit H₂O₂ (35 % in H₂O, 8,60 mL, 86,43 mmol) versetzt. Die Mischung wurde für 16 h bei 25 °C gerührt und anschließend die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde für 72 h im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 1,350 g (4,00 mmol, 99 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

Analytik:



$C_6H_6O_9S_3$
EM: 317,9174
M: 318,2850 g/mol

 1H -NMR (400,1 MHz, CD_3OD): $\delta =$

5,15 (s, HDO), 8,36 (s, 3 H, H-2, H-4, H-6) ppm.

 ^{13}C -NMR (100,6 MHz, CD_3OD): $\delta =$

126,1 (C-2, C-4, C-6), 146,9 (C-1, C-3, C-5) ppm.

Elementar Analyse:

 $C_6H_6O_9S_3$ (318,30)·3 H_2O ·MeOH

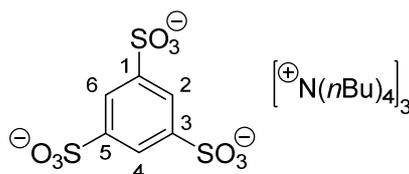
Berechnet (%): C 20,79, H 3,99, S 23,79

Gemessen (%): C 19,67, H 4,39, S 23,94.

Tris(tetrabutylammonium-1,3,5-phenyltrisulfonat (74)):

(72)·3 H_2O (0,150 g, 0,403 mmol) wurde in 5 mL Methanol gelöst. Zu dieser Lösung wurden Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid·30 H_2O (0,314 g, 1,209 mmol) in 5 mL Methanol langsam zugegeben. Die Lösung wurde für 30 min gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde für 72 h im Hochvakuum getrocknet.

Analytik:



$C_{54}H_{111}N_3O_9S_3$
EM: 1041,7499
M: 1042,6705 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, CD_3OD): $\delta =$

1,00 (t, 36 H, H_{alkyl} , $^3J = 7,39$ Hz), 1,36-1,42 (m, 24 H, H_{alkyl}), 1,60-1,68 (m, 24 H, H_{alkyl}), 3,18-3,23 (m, 24 H, H_{alkyl}), 5,15 (s, HDO), 8,37 (s, 3 H, H-2, H-4, H-6) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, CD_3OD): $\delta =$

14,0 (C_{alkyl}), 20,7 (C_{alkyl}), 24,8 (C_{alkyl}), 59,5 (C_{alkyl}), 126,2 (C-2, C-4, C-6), 147,5 (C-1, C-3, C-5) ppm.

Elementar Analyse:

$\text{C}_{54}\text{H}_{111}\text{N}_3\text{O}_9\text{S}_3$ (1042,67)

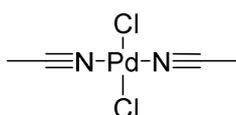
Berechnet (%): C 62,20, H 10,73, N 4,03, S 9,23

Gemessen (%): C 62,08, H 10,41, N 4,00, S 9,03.

trans-[Pd(CH₃CN)₂]Cl₂·^[211]

PdCl₂ (1,000 g, 5,64 mmol) in 10 mL trockenem Acetonitril suspergiert und so lange unter Rückfluss erwärmt, bis sich alles PdCl₂ gelöst hat. Die heiße Lösung wird filtriert um nicht lösliche Bestandteile zu entfernen. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der gelbe Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 1,460 g (5,63 mmol, 99 %) des Produkts erhalten.

Analytik:



$\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Pd}$
EM: 257,8943
M: 259,4260 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, CDCl_3): $\delta =$

2,38 (s, 3H, C-H₃), 2,01 (s) [freies Acetonitril] ppm.

Elementar Analyse:

$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Pd}$ (259,43)

Berechnet (%): C 18,52, H 2,33, N 10,80

Gemessen (%): C 18,73, H 2,46, N 10,83

9.2.6 Synthese der Liganden

a) Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Sonogashira Kreuzkupplungen:

1 Äquivalent des Diethinyl[2.2]paracyclophans wurde mit 2,2 Äquivalenten eines Aryl-Iodids sowie 5 mol% $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]\cdot\text{CHCl}_3$, 10 mol% dppf und 15 mol% CuI in trockenem Triethylamin und trockenem THF suspergiert. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch die Zugabe von gesättigter EDTA- und gesättigter NaHCO_3 -Lösung gequencht. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt.

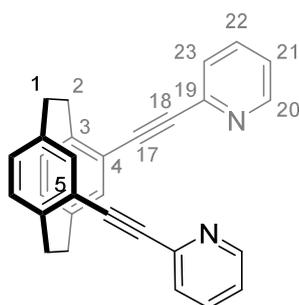
b) Allgemeine Arbeitsvorschrift für Suzuki Kreuzkupplungen:

1 Äquivalent des Diiod- oder Ditrifluormethansulfonyl-[2.2]paracyclophans wurde mit 2,2 Äquivalenten einer Aryl-Boronsäure sowie 6 Äquivalenten K_3PO_4 , 10 mol% $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]\cdot\text{CHCl}_3$ und 25 mol% Tricyclohexylphosphan in 1,4-Dioxan und Wasser gelöst und die entgaste Lösung für 18 h unter Rückfluss erwärmt. Anschließend wurde die Reaktion durch die Zugabe von gesättigter EDTA und gesättigter NaHCO_3 Lösung gequencht. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt.

(*R_P*)- und (*S_P*)-4,12-Di(2-ethinylpyridinyl)[2.2]paracyclophan [(*R_P*)- und (*S_P*)-60]:

Enantiomerenreines Dialkin **32** (0,100 g, 0,39 mmol) wurde gemäß Vorschrift a) mit 2-Iodpyridin (0,176 g, 0,86 mmol) in 15 mL trockenem Triethylamin und 5 mL trockenem THF umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 2:1 v/v + 5 % Triethylamin; $R_f = 0,4$) gereinigt. Es wurden 0,150 g (0,36 mmol, 94 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

Analytik:



$C_{30}H_{22}N_2$
EM: 410,1783
M: 410,5200 g/mol

1H -NMR (400,1 MHz, $CDCl_3$): $\delta =$

2,90-2,97 (m, 2 H, H-2, H-10), 3,06-3,13 (m, 2 H, H-1, H-9), 3,23-3,31 (m 2 H, H-1, H-9, 3,72-3,78 (m, 2 H, H-2, H-10), 6,58-6,59 (m, 4 H, H-7, H-8, H-15, H-16), 7,20 (d, $^4J_{5,7} = ^4J_{13,15} = 1,5$ Hz, 2 H, H-5, H-13), 7,24-7,28 (m, 2 H, H-21), 7,55 (d, 2 H, $^3J_{22,23} = 7,8$ Hz, H-23), 7,63 (ddd, 2 H, $^3J_{22,23} = 7,8$ Hz, $^3J_{21,22} = 7,5$ Hz, $^4J_{20,22} = 1,8$ Hz, H-22), 8,59 (d, 2 H, $^3J_{20,21} = 5,0$ Hz, H-20) ppm.

^{13}C -NMR (100,6 MHz, $CDCl_3$) $\delta =$

34,0 (C-1, C-9), 34,5 (C-2, C-10), 89,9 (C-18), 92,4 (C-17), 122,7 (C-21), 124,0 (C4, C-12), 127,7 (C-23), 133,7 (C-8, C-16), 134,1 (C-7, C-15), 134,9 (C 5, C13), 136,4 (C-22), 139,9 (C-3, C-11), 143,1 (C-6, C-14), 144,0 (C19), 150,0 (C-20) ppm.

ESI-MS m/z : 411,2 ($[M+H]^+$), 433,1 ($[M+Na]^+$)

ESI-HRMS: Berechnet $[C_{30}H_{22}N_2+H]^+$ 411,1856

Gemessen 411,1855

Elementar Analyse: $C_{30}H_{22}N_2$ (410,51)
 Berechnet (%) C 87,77, H 5,40, N 6,82
 Gemessen (%) C 87,42, H 5,76, N 6,75

Spez. Drehwert: (+)-(R_P)-**60**: $[\alpha]_D^{20} = +641^\circ$ ($c = 11,28 \text{ mg mL}^{-1}$, THF)
 (-)-(S_P)-**60**: $[\alpha]_D^{20} = -636^\circ$ ($c = 9,68 \text{ mg mL}^{-1}$, THF)

Daten aus der Kristallstrukturanalyse (S_P-**60**):

Summenformel: $C_{30}H_{22}N_2$

Molekulargewicht: 410,50 g/mol

Raumgruppe: monoklin, P 2₁

Kristallparameter [mm]: $0,24 \times 0,21 \times 0,06$

Zellparameter [Å]:
 $a = 9,126(2)$ $\alpha = 90^\circ$
 $b = 7,5556(10)$ $\beta = 93,876(19)^\circ$
 $c = 31,718(7)$ $\gamma = 90^\circ$

Zellvolumen [Å³]: 2182,0(8)

Z: 4

ρ [mg m³]: 1,250

μ [mm⁻¹]: 0,073

θ range [°]: 3,05-28,00

Vollständigkeit [%]: 98,0

Gesammelte Reflexe: 13143

Unabhängige Reflexe : 9056 [R(int) = 0,0260]

Daten/Bindungen/Parameter: 9056/1/577

Güte des Fits auf F²: 0,898

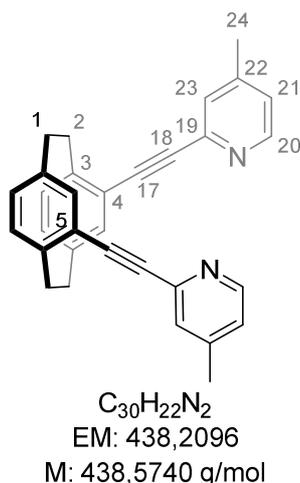
Finale R Indices [$I > 2\sigma(I)$]
 $R_1 = 0,0374$
 $\omega R_2 = 0,0676$

R Indices über alle Daten:
 $R_1 = 0,0535$
 $\omega R_2 = 0,0712$

(*S_P*)-4,12-Di(2-ethinylpyridyl)[2.2]paracyclophan (*S_P*)-63:

Enantiomerenreines Dialkin **32** (0,100 g, 0,39 mmol) wurde gemäß Vorschrift a) mit 2-Iod-4-methylpyridin (0,249 g, 0,86 mmol) in 15 mL trockenem Triethylamin und 5 mL trockenem THF umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 2:1 v/v + 5 % Triethylamin; $R_f = 0,4$) gereinigt. Es wurden 0,161 g (0,36 mmol, 94 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

Analytik:



1H -NMR (400,1 MHz, $CDCl_3$): $\delta =$

2,36-2,96 (m, 2 H, H-2, H-10), 3,05-3,11 (m, 2 H, H-1, H-9), 3,22 (m, 2 H, H-1, H-9), 3,70-3,76 (m, 2 H, H-2, H-10), 6,55-6,59 (m, 4 H, H-7, H-15, H-8, H-16), 7,06 (d, 2 H, $^3J_{20,21} = 5,0$ Hz, H-21), 7,20 (s, 2 H, H-5, H-13), 7,45 (s, 2 H, H-23), 8,50 (d, 2 H, $^3J_{20,21} = 5,0$ Hz, H-20) ppm.

^{13}C -NMR (100,6 MHz, $CDCl_3$) $\delta =$

20,8 (C-24), 33,8 (C-1, C-9), 34,3 (C-2, C-10), 88,9 (C-18), 92,6 (C-17), 123,6 (C-21), 124,0 (C-4, C-12), 128,3 (C-23), 133,5 (C-8, C-16), 133,7 (C-7, C-15), 134,7 (C-5, C-13), 139,7 (C-22), 142,7 (C-3, C-11), 143,7 (C-6, C-14), 147,2 (C-19), 149,7 (C-20) ppm.

ESI-MS m/z (%): 439,3 ($[C_{32}H_{26}N_2+H]^+$ 100), 461,2 ($[C_{32}H_{26}N_2+Na]^+$ 50)

ESI-HRMS: Berechnet $[C_{32}H_{26}N_2+H]^+$ 461,1988

Gemessen 461,1986

Elementar Analyse: $C_{32}H_{26}N_2$ (438,57)

Berechnet (%): C 87,64, H 5,98, N 6,39

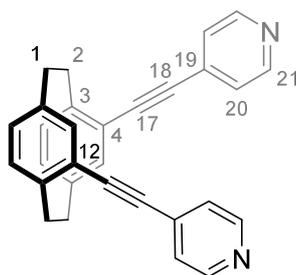
Gemessen (%): C 87,10, H 6,18, N 6,37

Spez. Drehwert: (+)-(*S_P*)-**63**: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -522^\circ$ ($c = 7,48 \text{ mg mL}^{-1}$, CHCl_3)

(*R_P*)- und (*S_P*)-4,12-Di(4-ethinylpyridyl)[2.2]paracyclophan [(*R_P*)- und (*S_P*)-65**]:**

Enantiomerenreines Dialkin **32** (0,100 g, 0,39 mmol) wurde gemäß Vorschrift a) mit 4-Iodpyridin (0,176 g, 0,86 mmol) in 15 mL trockenem Triethylamin und 5 mL trockenem THF umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 2:1 v/v + 5 % Triethylamin; $R_f = 0,4$) gereinigt. Es wurden 0,141 g (0,34 mmol, 88 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

Analytik:



$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_2$
EM: 410,1783
M: 410,5200 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, CDCl_3): $\delta =$

2,92-2,99 (m, 2 H, H-2, H-10), 3,08-3,23 (m, 4 H, H-1, H-9), 3,61-3,67 (m, 2 H, H-2, H-10), 6,58-6,63 (m, 4 H, H-7, H-8, H-15, H-16), 7,09 (d, $^4J_{5,7} = ^4J_{13,15} = 1,5 \text{ Hz}$, 2 H, H-5, H-13), 7,40 (d, 2 H, $^3J_{20,21} = 6,0 \text{ Hz}$, H-20), 8,64 (d, 2 H, $^3J_{21,20} = 6,0 \text{ Hz}$, H-21) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, CDCl_3) $\delta =$

34,0 (C-1, C-9), 34,4 (C-2, C-10), 90,4 (C-18), 94,2 (C-17), 123,8 (C-4, C-12), 125,5 (C-20), 132,0 (C-19), 133,8 (C-7, C-15)*, 134,3 (C-8, C-16)*, 134,6 (C-5, C-13), 139,8 (C-6, C-14), 142,8 (C-3, C-11), 150,0 (C-21) ppm *Zuordnung nicht abschließend gesichert.

ESI-MS m/z : 206,1 ($[\text{M}+\text{H}+\text{H}]^{2+}$), 411,2 ($[\text{M}+\text{H}]^+$)

ESI-HRMS: Berechnet $[\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_2+\text{H}]^+$ 411,1856

Gemessen 411,1860

Elementar Analyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_2$ (410,51)

Berechnet (%) C 87,77, H 5,40, N 6,82

Gemessen (%) C 87,61, H 5,56, N 6,90

9. Experimenteller Teil

Spez. Drehwert: (+)-(R_P)-65: $[\alpha]_D^{20} = +540,1^\circ$ ($c = 10,62 \text{ mg mL}^{-1}$, CHCl₃)

(-)-(S_P)-65: $[\alpha]_D^{20} = -538,2^\circ$ ($c = 8,40 \text{ mg mL}^{-1}$, CHCl₃)

Daten aus der Kristallstrukturanalyse:

Summenformel: C₃₀H₂₂N₂

Molekulargewicht: 410,50 g/mol

Raumgruppe: monoklin, C 2/c

Kristallparameter [mm]: 0,13 × 0,10 × 0,02

Zellparameter [Å]: a = 10,9176(4) α = 90°

b = 10,9254(5) β = 103,225(2)°

c = 18,5180(5) γ = 90°

Zellvolumen [Å³]: 2150,23(14)

Z: 4

ρ [mg m³]: 1,268

μ [mm⁻¹]: 0,074

θ range [°]: 3,21-28,00

Vollständigkeit [%]: 99,3

Gesammelte Reflexe: 13506

Unabhängige Reflexe : 2583 [R(int) = 0,0424]

Daten/Bindungen/Parameter: 2853/1/145

Güte des Fits auf F²: 1,051

Finale R Indices [$I > 2\sigma(I)$] R₁ = 0,0439

ωR₂ = 0,1071

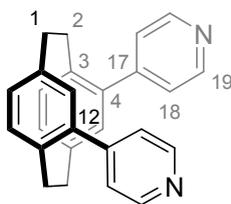
R Indices über alle Daten: R₁ = 0,0579

ωR₂ = 0,1151

(*R_p*)- und (*S_p*)-4,12-Di(4-Pyridyl)[2.2]paracyclophan [(*R_p*)- und (*S_p*)-67]:

Enantiomerenreines Diiodid **35** (0,200g, 0,43 mmol) wurde gemäß Vorschrift b) mit 4-Pyridinboronsäure (0,118 g, 0,96 mmol) in 6 mL 1,4-Dioxan und 1,5 mL Wasser umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat 5:1 v/v + 5 % Triethylamin; $R_f = 0,3$) gereinigt. Um nicht abgetrenntes Homokupplungsprodukt zu entfernen, wurde der erhaltene Feststoff bei $5 \cdot 10^{-1}$ mbar auf 120 °C erwärmt. Es wurden 0,123 g (0,34 mmol, 79 %) eines beigen Feststoffs erhalten.

Analytik:



$C_{26}H_{22}N_2$
EM: 362,1783
M: 362,4760 g/mol

1H -NMR (400,1 MHz, $CDCl_3$): $\delta =$

2,75-2,83 (m, 2 H, H-2, H-10), 2,99-3,07 (m, 2 H, H-1, H-9), 3,15-3,21 (m, 2 H, H-1, H-9), 3,49-3,56 (m, 2 H, H-2, H-10), 6,62 (d, 2 H, H-5, H-13, $^4J_{5,7} = ^4J_{13,15} = 1,8$ Hz), 6,71 (dd, 2H, H-7, H-15, $^3J_{7,8} = ^3J_{15,16} = 7,8$ Hz, $^4J_{7,5} = ^4J_{15,13} = 1,8$ Hz), 6,67 (d, 2H, H-8, H-16, $^3J_{8,7} = ^3J_{16,15} = 7,8$ Hz), 7,20 (d, 2 H, H-20, $^3J_{20,21} = 6,2$ Hz), 8,62 (d, 2 H, H-21, $^3J_{21,20} = 6,2$ Hz) ppm.

^{13}C -NMR (75,5 MHz, $CDCl_3$) $\delta =$

34,2 (C-1, C-9), 34,7 (C-2, C-10), 123,8 (C-20), 130,0 (C-7, C-15)*, 133,8 (C-8, C-16)*, 136,1 (C-5, C-13), 137,5 (C-4, C-12), 137,9 (C-6, C-14), 140,0 (C-3, C-11), 148,6 (C-19), 150,2 (C-21) ppm *Zuordnung nicht abschließend gesichert.

EI-MS m/z : 362,2 ($[C_{26}H_{22}N_2]^+$, 60), 181,1 ($[C_{13}H_{11}N]^+$, 100)

EI-HRMS: Berechnet $[C_{30}H_{22}N_2]^+$ 362,1783

Gemessen 362,1789

Spez. Drehwert: (+)-(*R_p*)-**67**: $[\alpha]_D^{20} = +75,5^\circ$ ($c = 10,52$ mg mL^{-1} , $CHCl_3$)

(-)-(*S_p*)-**67**: $[\alpha]_D^{20} = -76,5^\circ$ ($c = 6,06$ mg mL^{-1} , $CHCl_3$)

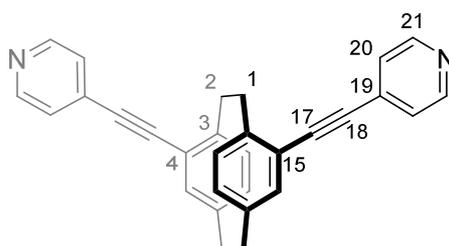
Daten aus der Kristallstrukturanalyse:

Summenformel:	$C_{26}H_{22}N_2$	
Molekulargewicht:	362,46 g/mol	
Raumgruppe:	monoklin, P $2_1/c$	
Kristallparameter [mm]:	0,32 × 0,24 × 0,08	
Zellparameter [Å]:	a = 10,8519(7)	$\alpha = 90^\circ$
	b = 9,4138(6)	$\beta = 93,615(3)^\circ$
	c = 18,4912(13)	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen [Å ³]:	1885,3(2)	
Z:	4	
ρ [mg m ³]:	1,277	
μ [mm ⁻¹]:	0,075	
θ range [°]:	2,81-27,00	
Vollständigkeit [%]:	99,5	
Gesammelte Reflexe:	9608	
Unabhängige Reflexe :	4091 [R(int) = 0,0722]	
Daten/Bindungen/Parameter:	4091/0/253	
Güte des Fits auf F ² :	0,928	
Finale R Indices [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0,0453	
	$\omega R_2 = 0,0982$	
R Indices über alle Daten:	R ₁ = 0,0782	
	$\omega R_2 = 0,1092$	

(*R_p*)-4,15-Di(4-ethinylpyridyl)[2.2]paracyclophan (*R_p*)-68:

Enantiomerenreines Dialkin **45** (0,100 g, 0,39 mmol) wurde gemäß Vorschrift a) mit 4-Iodpyridin (0,176 g, 0,86 mmol) in 15 mL trockenem Triethylamin und 5 mL trockenem THF umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 2:1 v/v + 5 % Triethylamin; $R_f = 0,4$) gereinigt. Es wurden 0,145 g (0,35 mmol, 91 %) eines gelblichen Feststoffs erhalten.

Analytik:



$C_{30}H_{22}N_2$
EM: 410,1783
M: 410,5200 g/mol

1H -NMR (400,1 MHz, $CDCl_3$): $\delta =$

2,97-3,04 (m, 2 H, H-9, H-10), 3,11-3,19 (m, 4 H, H-1, H-2, H-9, H-10), 3,57-3,65 (m, 1 H, H-2, H-10), 6,57 (dd, 2H, H-7, H-12, $^3J_{7,8} = ^3J_{12,13} = 7,9$ Hz, $^4J_{7,5} = ^4J_{12,16} = 1,9$ Hz), 6,68 (d, 2 H, H-5, H-16, $^4J_{5,6} = ^4J_{16,12} = 1,9$ Hz), 7,00 (d, 2H, H-8, H-13, $^3J_{8,7} = ^3J_{13,12} = 7,9$ Hz), 7,43 (d, 2 H, H-20, $^3J_{20,21} = 6,1$ Hz), 8,65 (d, 2 H, H-21, $^3J_{21,20} = 6,2$ Hz) ppm.

^{13}C -NMR (100,6 MHz, $CDCl_3$) $\delta =$

33,4 (C-1, C-2), 35,0 (C-9, C-10), 90,5 (C-18), 94,2 (C-17), 124,4 (C-4, C-15), 125,5 (C-20), 131,1 (C-8, C-13), 131,9 (C-19), 133,4 (C-7, C-12), 137,0 (C-5, C-16), 140,0 (C-6, C-11), 142,9 (C-3, C-14), 150,0 (C-21) ppm.

ESI-MS m/z : 411,2 ($[M+H]^+$)

ESI-HRMS: Berechnet $[C_{30}H_{22}N_2+H]^+$ 411,1856

Gemessen 411,1859

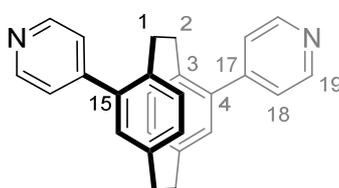
Spez. Drehwert: (-)-(*R_p*)-**68**: $[\alpha]_D^{20} = -780,3^\circ$ ($c = 10,48$ mg mL^{-1} , $CHCl_3$)

(+)-(*S_p*)-**68**: $[\alpha]_D^{20} = +781,3^\circ$ ($c = 9,10$ mg mL^{-1} , $CHCl_3$)

***rac*-4,15-(4-Pyridyl)[2.2]paracyclophan (*rac*-69):**

Ditriflat **44** (0,200g, 0,40 mmol) oder Diiodid **46** (0,200 g, 0,43 mmol) wurden gemäß Vorschrift b) mit 4-Pyridinboronsäure (0,108 g, 0,88 mmol; beziehungsweise 0,118 g, 0,96 mmol) in 6 mL 1,4-Dioxan und 1,5 mL Wasser umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat 1:1 v/v + 5 % Triethylamin; $R_f = 0,5$) gereinigt. Um nicht abgetrenntes Homokupplungsprodukt zu entfernen wurde der erhaltene Feststoff bei $5 \cdot 10^{-1}$ mbar auf 120 °C erwärmt. Es wurden 0,133 g eines bräunlichen Feststoffs erhalten, welcher mit einem nicht klassifizierbaren und abtrennbaren Nebenprodukt verunreinigt ist.

Analytik:



$C_{26}H_{22}N_2$
EM: 362,1783
M: 362,4760 g/mol

1H -NMR (400,1 MHz, $CDCl_3$): $\delta =$

2,52-2,60 (m, 2 H, H-9, H-10), 3,09-3,29 (m, 6 H, H-1, H-2, H-9, H-10), 6,60-6,68 (4, 4 H, H-7, H-8, H-12, H-13), 6,73 (d, 2H, H-5, H-16, $^4J_{5,7} = ^3J_{16,12} = 1,9$ Hz), 7,40 (d, 2 H, H-18, $^3J_{18,19} = 6,1$ Hz), 8,71 (d, 2 H, H-19, $^3J_{19,18} = 6,1$ Hz) ppm.

^{13}C -NMR (75,5 MHz, $CDCl_3$) $\delta =$

33,2 (C-1, C-2), 35,0 (C-9, C-10), 124,3 (C-4, C-15), 131,8 (C-8, C-13), 132,4 (C-18), 133,6 (C-7, C-12), 137,3 (C-5, C-16), 139,9 (C-17), 148,3 (C-6, C-11), 142,9 (C-3, C-14), 150,0 (C-19) ppm.

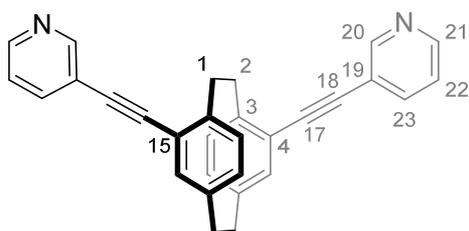
ESI-MS m/z : 363,2 ($[M+H]^+$, 100), 385,2 ($[M+Na]^+$, 25)

EI-HRMS:	Berechnet $[C_{26}H_{22}N_2]^+$	363,1856
	Gemessen	363,1857

(*S_P*)-4,15-Di(3-ethinylpyridyl)[2.2]paracyclophan (*S_P*)-76]:

Enantiomerenreines Dialkin **45** (0,100 g, 0,39 mmol) wurde gemäß Vorschrift a) mit 3-Iodpyridin (0,176 g, 0,86 mmol) in 15 mL trockenem Triethylamin und 5 mL trockenem THF umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 2:1 v/v + 5 % Triethylamin; $R_f = 0,4$) gereinigt. Es wurden 0,136 g (0,33 mmol, 89 %) eines gelblichen Feststoffs erhalten.

Analytik:



$C_{30}H_{22}N_2$
EM: 410,1783
M: 410,5200 g/mol

1H -NMR (400,1 MHz, $CDCl_3$): $\delta =$

2,96-3,04 (m, 2 H, H-9, H-10), 3,10-3,19 (m, 4 H, H-1, H-2, H-9, H-10), 3,58-3,65 (m, 2 H, H-1, H-2), 6,57 (dd, 2H, H-7, H-12, $^3J_{7,8} = ^3J_{12,13} = 7,9$ Hz, $^4J_{7,5} = ^4J_{12,16} = 1,9$ Hz), 6,67 (d, 2 H, H-5, H-16, $^4J_{5,6} = ^4J_{16,12} = 1,9$ Hz), 7,03 (d, 2H, H-8, H-13, $^3J_{8,7} = ^3J_{13,12} = 7,9$ Hz), 7,36 (dd, 2H, H-22, $^3J_{22,21} = 4,9$, $^3J_{22,23} = 7,9$ Hz), 7,89 (d, 2 H, H-23, $^3J_{22,23} = 7,9$ Hz), 8,59 (d, 2H, H-21, $^3J_{21,22} = 4,9$ Hz), 8,84 (s, 2H, H-20) ppm.

^{13}C -NMR (100,6 MHz, $CDCl_3$) $\delta =$

33,4 (C-1, C-2), 35,0 (C-1, C-2), 89,5 (C-18), 92,8 (C-17), 120,9 (C-19), 123,2 (C-22), 124,6 (C-4, C-15), 130,8 (C-8, C-13), 132,8 (C-7, C-12), 136,7 (C-5, C-16), 138,3 (C-23), 139,7 (C-6, C-11), 142,5 (C-3, C-14), 148,3 (C-21), 151,9 (C-20) ppm.

ESI-MS m/z : 411,2 ($[M+H]^+$)

ESI-HRMS: Berechnet $[C_{30}H_{22}N_2+H]^+$ 411,1856

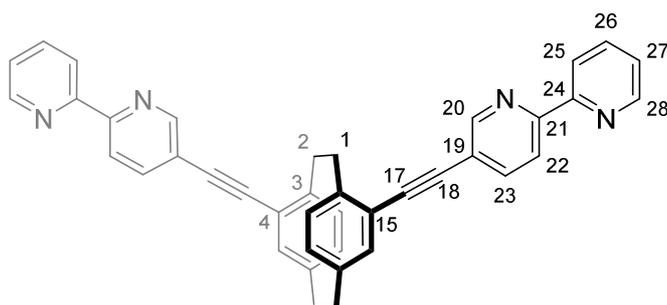
Gemessen 411,1860

Spez. Drehwert: (*-*)-(*S_P*)-**76**: $[\alpha]_D^{20} = -576^\circ$ ($c = 9,68$ mg mL $^{-1}$, THF)

(*R_p*)-4,15-Di(3-ethinylpyridyl)[2.2]paracyclophan (*R_p*)-76]:

Enantiomerenreines Dialkin **45** (0,100 g, 0,39 mmol) wurde gemäß Vorschrift a) mit Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. (0,243 g, 0,86 mmol) in 15 mL trockenem Triethylamin und 5 mL trockenem THF umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 5:1 v/v + 5 % Triethylamin; $R_f = 0,5$) gereinigt. Es wurden 0,198 g (0,35 mmol, 90 %) eines gelblichen Feststoffs erhalten.

Analytik:



$C_{40}H_{28}N_4$
EM: 564,2314
M: 564,6920 g/mol

 1H -NMR (400,1 MHz, $CDCl_3$): $\delta =$

2,97-3,07 (m, 2H, H-9, H-10), 3,11-3,25 (m, 4 H, H-1, H-2 H-9, H-10), 3,62-3,71 (m, 2 H, H-1, H-2), 6,57 (dd, 2H, H-7, H-12, $^3J_{7,8} = ^3J_{12,13} = 7,9$ Hz, $^4J_{7,5} = ^4J_{12,16} = 2,0$ Hz), 6,72 (d, 2H, H-5, H-16, $^4J_{5,6} = ^4J_{16,12} = 2,0$ Hz), 7,08 (d, 2H, H-8, H-13, $^3J_{8,7} = ^3J_{13,12} = 7,9$ Hz), 7,35 (ddd, 2H, H-27, $^3J_{27,26} = 7,5$ Hz, $^3J_{27,28} = 4,8$ Hz, $^4J_{27,25} = 1,2$ Hz), 7,87 (ddd, 2H, H-26, $^3J_{26,27} = 7,5$ Hz, $^3J_{26,25} = 7,8$ Hz, $^4J_{26,28} = 0,9$ Hz), 8,01 (dd, 2H, H-23, $^3J_{23,22} = 8,2$ Hz, $^4J_{23,20} = 2,1$ Hz), 8,48 (m, 4H, H-22, H-25), 8,73 (dd, 2H, H-28, $^3J_{28,27} = 4,8$ Hz, $^4J_{28,26} = 0,9$ Hz), 8,90 (d, 2H, H-20, $^4J_{20,23} = 2,1$ Hz) ppm.

 ^{13}C -NMR (100,6 MHz, $CDCl_3$) $\delta =$

33,4 (C-1, C-2), 35,0 (C-1, C-2), 89,5 (C-18), 92,8 (C-17), 120,4 (C-22), 120,7 (C-19), 121,3 (C-25), 123,9 (C-27), 124,8 (C-4, C-15), 130,8 (C-8, C-13), 132,8 (C-7, C-12), 136,7 (C-5, C-16), 137,0 (C-26), 139,1 (C-6, C-11), 139,7 (C-23), 142,6 (C-3, C-11), 149,3 (C-28), 151,5 (C-20), 154,8 (C-21), 155,5 (C-24) ppm.

ESI-MS m/z : 565,2 ($[M+H]^+$, 100), 587,2 ($[M+Na]^+$, 75), 1151,4 ($[M_2Na]^+$, 20)EI-HRMS: Berechnet $[C_{26}H_{22}N_2]^+$ 565,2314

Gemessen 565,2391

Elementar Analyse:	$C_{40}H_{28}N_4$ (564,69)
Berechnet (%):	C 85,08, H 5,00, N 9,92
Gemessen (%):	C 85,33, H 5,47, N 9,53
Spez. Drehwert:	(-)-(R _P)- 78 : $[\alpha]_D^{20} = -1014,0^\circ$ ($c = 9,91 \text{ mg mL}^{-1}$, Acetonitril)

9.2.7 Generierung Pd(II)- und Pt(II)-haltiger Metallkomplexe

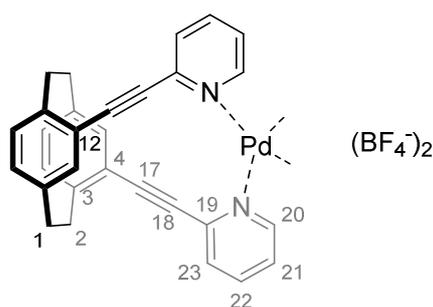
6.2 Synthese und Untersuchung zweier *trans-chelatisierender* Liganden in Pd(II)-Komplexen

[Pd(R_P-60)₂](BF₄)₂:

(R_P)-**60** (5,00 mg, 12,2 μmol) wurden in 0,6 mL CD₃CN suspergiert und anschließend eine Lösung aus [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ (2,71 mg, 6,1 μmol) in 0,2 mL CD₃CN zugegeben. Die Lösung färbte sich gelblich und die vollständige Lösung des Liganden war ein deutliches Zeichen für die Komplexbildung. Die Lösung wurde nun mittels NMR-Spektroskopie untersucht und ein kleiner Teil der Lösung wurde mittels ESI-MS untersucht. Die restliche NMR-Lösung wurde anschließend für 16 h auf 55 °C erwärmt und nochmals mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Eindiffundieren von Ethylacetat in eine Lösung aus Chloroform und Dichlormethan erhalten.

Analytik:



$C_{60}H_{44}B_2F_8N_4Pd$
 EM: 1100,2659
 M: 1101,0672 g/mol

¹H-NMR (500,1 MHz, CD₃CN): δ=

3,05-3,12 (m, 2 H, H-2, H-10), 3,26-3,34 (m, 2 H, H-1, H-9), 3,49-3,56 (m, 2 H, H-1, H-9), 3,60-3,68 (m, 2 H, H-2, H-10),), 6,86-6,91 (m, 4 H, H-7, H-15, H-8, H-16), 7,51 (ddd, 2 H, ³J_{20,21} = 5,9 Hz, ³J_{21,22} = 7,9 Hz, ⁴J_{21,23} = 1,6 Hz, H-21), 7,69 (d, ⁴J_{5,7} = ⁴J_{13,15} = 1,6 Hz, 2 H, H-5, H-13),

9. Experimenteller Teil

7,90 (d, 2 H, $^3J_{22,23} = 8,0$ Hz, $^4J_{21,23} = 1,6$ Hz, $^5J_{20,23} = 0,8$ Hz, H-23), 8,01 (ddd, 2 H, $^3J_{21,22} = 7,9$ Hz, $^3J_{22,23} = 8,0$ Hz, $^4J_{20,22} = 1,5$ Hz, H-22), 8,59 (dd, 2 H, $^3J_{20,21} = 5,9$ Hz, $^4J_{20,23} = 0,8$ Hz, H-20) ppm.

ESI-MS m/z (%): 463,2 (100) $[\text{Pd}(\text{R}_p\text{-60})_2]^{2+}$, 945,3 $[\text{Pd}(\text{R}_p\text{-60})_2](\text{F})^+$,
1013,3 $[\text{Pd}(\text{R}_p\text{-60})_2](\text{BF}_4)^+$

Daten aus der Kristallstrukturanalyse:

Summenformel: $\text{C}_{61}\text{H}_{45}\text{B}_2\text{Cl}_3\text{F}_8\text{N}_4\text{Pd}$
Molekulargewicht: 1220,38 g/mol
Raumgruppe: trigonal, P 2₁21
Kristallparameter [mm]: $0,453 \times 0,298 \times 0,063$
Zellparameter [Å]:
a = 13,3319(3) $\alpha = 90^\circ$
b = 13,3319(3) $\beta = 90^\circ$
c = 31,3456(6) $\gamma = 120^\circ$
Zellvolumen [Å³]: 4824,9(2)
Z: 3
 ρ [mg m³]: 1,260
 μ [mm⁻¹]: 3,991
 θ range [°]: 4,08-67,75
Vollständigkeit [%]: 99,7
Gesammelte Reflexe: 19011
Unabhängige Reflexe : 5809 [R(int) = 0,0399]
Daten/Bindungen/Parameter: 5809/639/375
Güte des Fits auf F²: 1,026
Finale R Indices [$I > 2\sigma(I)$]
 $R_1 = 0,0660$
 $\omega R_2 = 0,1797$
R Indices über alle Daten:
 $R_1 = 0,0726$
 $\omega R_2 = 0,1859$

[Pd(*R_P*-60)₂](BF₄)₂ + [Pd(*S_P*-60)₂](BF₄)₂:

(*R_P*)-60 (2,50 mg, 6,1 μmol) und (*S_P*)-60 (2,50 mg, 6,1 μmol) wurden in 0,6 mL CD₃CN suspergiert und anschließend eine Lösung aus [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ (2,71 mg, 6,1 μmol) in 0,2 mL CD₃CN zugegeben. Die Lösung färbte sich gelblich und die vollständige Lösung des Liganden war ein deutliches Zeichen für die Komplexbildung. Die Lösung wurde nun mittels NMR-Spektroskopie untersucht und ein kleiner Teil der Lösung wurde mittels ESI-MS untersucht. Die restliche NMR-Lösung wurde anschließend für 16 h auf 55 °C erwärmt und nochmals mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Die analytischen Daten entsprechen den Daten des enantiomerenreinen Komplexes.

Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Eindiffundieren von Ethylacetat in eine Lösung aus Acetonitril und Dichlormethan erhalten.

Daten aus der Kristallstrukturanalyse:

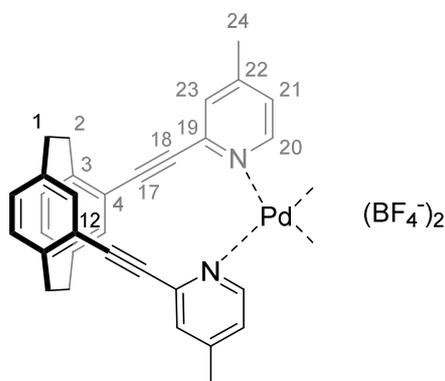
Summenformel:	C ₁₂₂ H ₉₂ B ₄ Cl ₄ F ₁₆ N ₈ OPd	
Molekulargewicht:	2387,87 g/mol	
Raumgruppe:	orthorhombisch, Pbcm	
Kristallparameter [mm]:	0,317 × 0,191 × 0,030	
Zellparameter [Å]:	a = 14,4927(3)	α = 90°
	b = 18,5407(4)	β = 90°
	c = 20,9323(4)	γ = 90°
Zellvolumen [Å ³]:	5624,6(2)	
Z:	2	
ρ [mg m ³]:	1,410	
μ [mm ⁻¹]:	4,132	
θ range [°]:	3,05-67,75	
Vollständigkeit [%]:	99,0	

Gesammelte Reflexe:	11911
Unabhängige Reflexe :	5206 [R(int) = 0,0207]
Daten/Bindungen/Parameter:	5206/716/414
Güte des Fits auf F ² :	1,060
Finale R Indices [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0,0623
	$\omega R_2 = 0,1709$
R Indices über alle Daten:	R ₁ = 0,0708
	$\omega R_2 = 0,1811$

[Pd(*S_P*-63)₂](BF₄)₂:

(*S_P*)-63 (5,00 mg, 11,4 μmol) wurde in 0,6 mL CD₃CN suspergiert und anschließend eine Lösung aus [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ (2,53 mg, 5,7 μmol) in 0,2 mL CD₃CN zugegeben. Die Lösung färbte sich gelblich und die vollständige Lösung des Liganden war ein deutliches Zeichen für die Komplexbildung. Die Lösung wurde nun mittels NMR-Spektroskopie untersucht und ein kleiner Teil der Lösung wurde mittels ESI-MS untersucht. Die restliche NMR-Lösung wurde anschließend für 16 h auf 55 °C erwärmt und nochmals mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Analytik:



C₆₄H₅₂B₂F₈N₄Pd
EM: 1156,3285
M: 1157,1752 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (500,1 MHz, CD_3CN): $\delta =$

2,38 (s, 6 H, H-24), 3,06-3,13 (m, 2 H, H-2, H-10), 3,25-3,31 (m, 2 H, H-1, H-9), 3,47-3,54 (m, 2 H, H-1, H-9), 3,61-3,68 (m, 2 H, H-2, H-10), 6,85-6,90 (m, 4 H, H-7, H-15, H-8, H-16), 7,34 (d, 2 H, $^3J_{20,21} = 6,0$ Hz, H-21), 7,67 (s, 2 H, H-5, H-13), 7,76 (s, 2 H, H-23), 9,00 (d, 2 H, $^3J_{20,21} = 6,0$ Hz, H-20) ppm.

ESI-MS m/z (%): 439,2 (10) [(S_p) -**63**+H] $^+$, 461,2 (7) [(S_p) -**63**+Na] $^+$ 491,2 (100)
[Pd(S_p -**63**) $_2$] $^{2+}$, 1069,4 [Pd(S_p -**63**) $_2$](BF $_4$) $^+$.

[Pd(R_p -60**) $_2$](BF $_4$) $_2$ + [Pd(S_p -**63**) $_2$](BF $_4$) $_2$:**

(R_p)-**60** (2,34 mg, 5,7 μmol) und (S_p)-**63** (2,50 mg, 5,7 μmol) wurden in 0,6 mL CD_3CN suspergiert und so lange leicht erwärmt bis eine klare Lösung erhalten wurde. Anschließend wurde eine Lösung aus [Pd(CH $_3$ CN) $_4$](BF $_4$) $_2$ (2,53 mg, 5,7 μmol) in 0,2 mL CD_3CN zugegeben. Die Lösung färbte sich gelblich und die Lösung wurde nun mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Ein kleiner Teil der Lösung wurde mittels ESI-MS untersucht. Die restliche NMR-Lösung wurde anschließend für 16 h auf 55 °C erwärmt und nochmals mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Sowohl die NMR- als auch die ESI-MS-Spektren sind eine perfekte Überlagerung der Spektren der jeweiligen enantiomerenreinen Komplexe.

Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Eindiffundieren von Ethylacetat in eine Lösung aus Chloroform und Acetonitril erhalten.

Daten aus der Kristallstrukturanalyse:

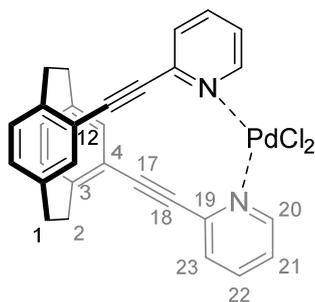
Summenformel: C $_{124}$ H $_{96}$ B $_4$ F $_{16}$ N $_8$ Pd
Molekulargewicht: 2258,13 g/mol
Raumgruppe: monoklin, P 2 $_1$
Kristallparameter [mm]: 0,26 \times 0,16 \times 0,06
Zellparameter [Å]: a = 10,8831(6) α = 90°

	$b = 38,392(2)$	$\beta = 96,687(2)^\circ$
	$c = 14,0380(8)$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen [\AA^3]:	5825,5(6)	
Z:	2	
ρ [mg m^3]:	1,287	
μ [mm^{-1}]:	0,385	
θ range [$^\circ$]:	2,47-28,00	
Vollständigkeit [%]:	99,5	
Gesammelte Reflexe:	34193	
Unabhängige Reflexe :	25315 [R(int) = 0,0246]	
Daten/Bindungen/Parameter:	25315/267/1391	
Güte des Fits auf F^2 :	1,015	
Finale R Indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0498$	
	$\omega R_2 = 0,1288$	
R Indices über alle Daten:	$R_1 = 0,0670$	
	$\omega R_2 = 0,1403$	

[Pd(*R_p*-60)Cl₂]:

(*R_p*)-**60** (5,00 mg, 12,2 μmol) wurden in 0,3 mL CD_3CN suspargiert und $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{Cl}_2$ (3,16 mg, 12,2 μmol) gelöst in 0,2 mL CD_3CN wurden hinzugegeben. Die Lösung wurde für 2 h bei 55 $^\circ\text{C}$ gerührt wobei mit der Zeit ein weißer Feststoff ausfällt. Die Lösung (inklusive Niederschlag) wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Um die vorhandenen Nebenprodukt zu entfernen wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt in wenig Dichlormethan aufgenommen und säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan/Methanol 20:1 (v/v), $R_f = 0,7$) gereinigt. Es wurden 7,05 mg (12,1 μmol , 99 %) eines gelblichen Feststoffs erhalten.

Analytik:



$C_{30}H_{22}Cl_2N_2Pd$
 EM: 586,0195
 M: 587,8400 g/mol

 1H -NMR (400,1 MHz, CD_3CN): $\delta =$

3,06-3,26 (m, 6 H, H-1, H-2, H-9, H-10), 3,63-3,68 (m, 2 H, H-1, H-9), 6,71-6,80 (m, 4 H, H-7, H-15, H-8, H-16), 7,47 (ddd, 2 H, H-21, $^3J_{21,20} = 5,8$ Hz, $^3J_{21,22} = 7,5$ Hz, $^4J_{21,23} = 1,6$ Hz), 7,68 (d, 2H, H-5, H-13, $^4J_{5,7} = ^4J_{13,15} = 1,8$ Hz), 7,73 (dd, 2 H, H-23, $^3J_{23,22} = 8,0$ Hz, $^4J_{23,21} = 1,6$ Hz, $^5J_{23,20} = 0,7$ Hz, H-23), 7,92 (ddd, 2 H, H-22, $^3J_{22,21} = 7,5$ Hz, $^3J_{22,23} = 8,0$ Hz, $^4J_{22,20} = 1,6$ Hz), 9,06 (dd, 2 H, $^3J_{20,21} = 5,9$ Hz, $^4J_{20,23} = 0,7$ Hz, H-20) ppm.

ESI-MS m/z (%):

411,2 (10) $[(R_p)\text{-60}+H]^+$, 430,9 (5) $[(R_p)\text{-60}+Na]^+$, 553,0 (100) $\{[Pd(R_p\text{-60})Cl]_2\}^{2+}$.

Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Eindiffundieren von Ethylacetat in eine Acetonitrillösung erhalten.

Daten aus der Kristallstrukturanalyse:

Summenformel: $C_{30}H_{22}Cl_2N_2Pd$

Molekulargewicht: 611,07 g/mol

Raumgruppe: monoklin, P 2₁Zellparameter [Å]: $a = 7,3543(6)$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 14,7071(3)$ $\beta = 106,470(3)^\circ$ $c = 11,8664(4)$ $\gamma = 90^\circ$

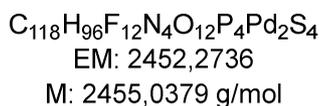
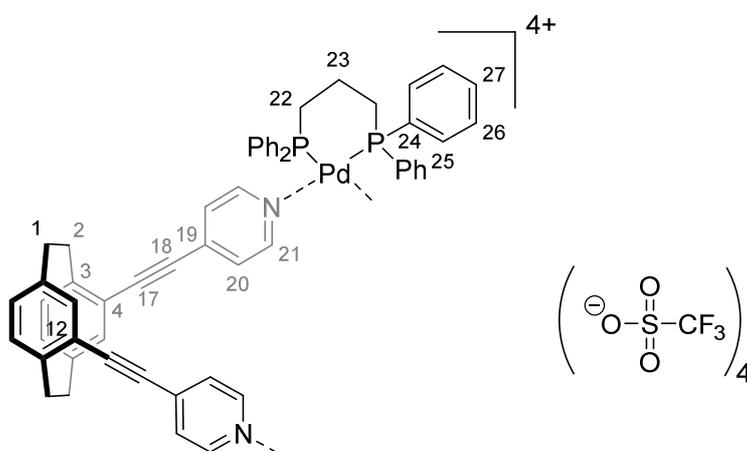
Zellvolumen [\AA^3]:	1230,81(6)
Z:	2
ρ [mg m^3]:	1,649
μ [mm^{-1}]:	1,11
θ range [$^\circ$]:	2,30-29,10
Vollständigkeit [%]:	99,5
Gesammelte Reflexe:	8583
Unabhängige Reflexe :	5509
Daten/ Parameter:	5509/316
Güte des Fits auf F^2 :	1,015
Finale R Indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,033$
	$\omega R_1 = 0,106$

6.3.3 Komplexierungsexperimente mit Pd(II)- und Pt(II)-Ecken und Charakterisierung der erhaltenen Aggregate

[Pd₂(dppp)₂(R_P-65)₂](OTf)₄:

(R_P)-65 (5,00 mg, 12,2 μmol) wurde in 0,6 mL CD₂Cl₂ gelöst und eine Lösung von [Pd(dppp)](OTf)₂ (9,95 mg, 12,2 μmol) in 0,2 mL CD₃CN wurde hinzugegeben. Ein kleiner Teil der Lösung wurde entnommen und mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht. Die restliche Lösung wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Analytik:



¹H-NMR (500,1 MHz, CD₃CN/CD₂Cl₂ 1:3 (v/v)): δ =

2,20-2,40 (m, 2 H, H-23) 2,84-2,98 (m, 4 H, H-1, H-2, H-9, H-10), 2,99-3,10 (m, 2 H, H-1, H-9), 3,15-3,28 (m, 4 H, H-22), 3,36-3,48 (m, 2 H, H-2, H-10), 6,52-6,61 (m, 4 H, H-6, H-7, H-15, H-16), 6,76 (d, 2 H, ⁴J_{5,7} = ⁴J_{13,15} = 1,5 Hz, H-5, H-13), 7,08 (d, 4 H, H-20, ³J_{20,21} = 6,0 Hz), 7,38-7,52 (m, 16 H, H-25, H-26), 7,67 (bs, 4 H, H-27), 8,88 (bs, 4 H, H-21) ppm.

³¹P-NMR (161 MHz, CD₃CN/CD₂Cl₂ 1:3 (v/v)): δ =

11,0 (s) ppm.

ESI-MS *m/z* (%):

411,2 (25) [(R_P)-65+H]⁺, 668,2 (10) {[Pd₂(dppp)₂(R_P)-65]₂}(OTf)₃³⁺, 965,3 (100) {[Pd(dppp)(R_P)-65]Cl}²⁺ 1079,3 (90) {[Pd₂(dppp)₂(R_P)-65]₂}(OTf)₂²⁺ und {[Pd(dppp)(R_P)-65](OTf)}⁺, 2307,9 (5) {[Pd₂(dppp)₂(R_P)-65]₂}(OTf)₃⁺.

[Pd₂(dppp)₂(rac-65)₂](OTf)₄:

(rac)-65 (5,00 mg, 12,2 μmol) wurde in 0,6 mL CD₂Cl₂ gelöst und eine Lösung von [Pd(dppp)](OTf)₂ (9,95 mg, 12,2 μmol) in 0,2 mL CD₃CN wurde hinzugegeben. Ein kleiner Teil der Lösung wurde entnommen und mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht. Die restliche Lösung wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Die analytischen Daten entsprechen den Daten des enantiomerenreinen Komplexes.

Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Diffusion von THP in eine Lösung aus Acetonitril und Chloroform erhalten.

Daten aus der Kristallstrukturanalyse:

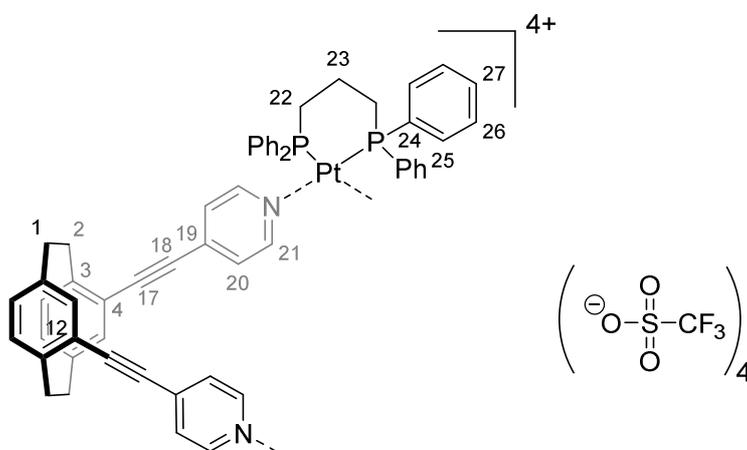
Summenformel:	C ₁₁₈ H ₉₆ S ₄ F ₁₂ N ₄ O ₁₂ P ₄ Pd	
Molekulargewicht:	2455,04 g/mol	
Raumgruppe:	triklin, P -1	
Kristallparameter [mm]:	0,40 × 0,18 × 0,14	
Zellparameter [Å]:	a = 14,3192(9)	α = 74,227(2)°
	b = 27,5790(16)	β = 87,702(2)°
	c = 33,625(2)	γ = 81,559(2)°
Zellvolumen [Å ³]:	12640,4(13)	
Z:	2	
ρ [mg m ³]:	1,313	
μ [mm ⁻¹]:	0,476	
θ range [°]:	0,63-28,00	
Vollständigkeit [%]:	99,8	
Gesammelte Reflexe:	200136	
Unabhängige Reflexe :	60922 [R(int) = 0,0493]	
Daten/Bindungen/Parameter:	60922/251/2863	

Güte des Fits auf F^2 :	1,015
Finale R Indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0679$
	$\omega R_2 = 0,1970$
R Indices über alle Daten:	$R_1 = 0,0996$
	$\omega R_2 = 0,2163$

[Pt₂(dppp)₂(R_p-65)₂](OTf)₄:

(R_p)-65 (5,00 mg, 12,2 μmol) wurde in 0,6 mL CD₂Cl₂ gelöst und eine Lösung von [Pt(dppp)](OTf)₂ (11,03 mg, 12,2 μmol) in 0,2 mL CD₃CN wurde hinzugegeben. Ein kleiner Teil der Lösung wurde entnommen und mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht. Die restliche Lösung wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Analytik:



C₁₁₈H₉₆F₁₂N₄O₁₂P₄Pt₂S₄
 EM: 2630,3962
 M: 2632,3659 g/mol

¹H-NMR (500,1 MHz, CD₃CN/CD₂Cl₂ 1:3 (v/v)): δ =

2,15-2,40 (m, 2 H, H-23) 2,85-2,99 (m, 4 H, H-1, H-2, H-9, H-10), 2,99-3,11 (m, 2 H, H-1, H-9),
 3,29 (bs, 4 H, H-22), 3,36-3,49 (m, 2 H, H-2, H-10), 6,52-6,63 (m, 4 H, H-6, H-7, H-15, H-16),
 6,76 (d, 2 H, ⁴J_{5,7} = ⁴J_{13,15} = 1,5 Hz, H-5, H-13), 7,09 (s, 4 H, H-20), 7,36-7,57 (m, 16 H, H-25,
 H-26), 7,71 (bs, 4 H, H-27), 8,92 (bs, 4 H, H-21) ppm.

^{31}P -NMR (161 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 1:3 (v/v)): $\delta =$

-10,8 ($^1J_{\text{P,Pt}} = 1521,9$ Hz) ppm.

ESI-MS m/z (%):

411,2 (25) $[(R_P)\text{-65} + \text{H}]^+$, 728,2 (40) $\{[\text{Pt}_2(\text{dpppp})_2(R_P)\text{-65}]_2(\text{OTf})\}^{3+}$, 1053,4 (25) $\{[\text{Pt}(\text{dpppp})(R_P)\text{-65}]\text{Cl}\}^{2+}$ 1166,9 (80) $\{[\text{Pt}_2(\text{dpppp})_2(R_P)\text{-65}]_2(\text{OTf})_2\}^{2+}$, 2484,1 (5) $\{[\text{Pt}_2(\text{dpppp})_2(R_P)\text{-65}]_2(\text{OTf})_3\}^+$.

$[\text{Pt}_2(\text{dpppp})_2(\text{rac-65})_2](\text{OTf})_4$:

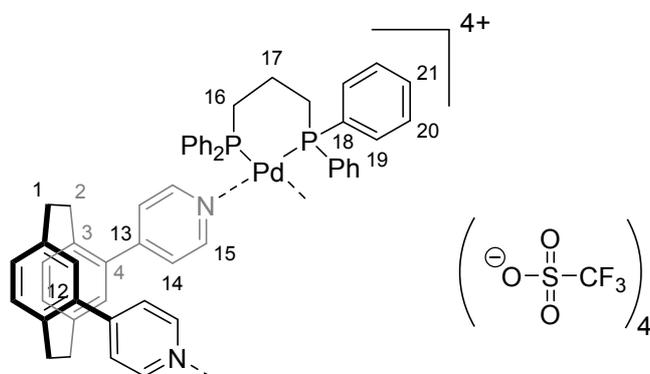
rac-65 (5,00 mg, 12,2 μmol) wurde in 0,6 mL CD_2Cl_2 gelöst und eine Lösung von $[\text{Pt}(\text{dpppp})](\text{OTf})_2$ (11,03 mg, 12,2 μmol) in 0,2 mL CD_3CN wurde hinzugegeben. Ein kleiner Teil der Lösung wurde entnommen und mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht. Die restliche Lösung wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Die analytischen Daten entsprechen den Daten des enantiomerenreinen Komplexes.

$[\text{Pd}_2(\text{dpppp})_2(R_P\text{-67})_2](\text{OTf})_4$:

$(R_P)\text{-67}$ (5,00 mg, 13,8 μmol) wurde in 0,6 mL CD_2Cl_2 gelöst und eine Lösung von $[\text{Pd}(\text{dpppp})](\text{OTf})_2$ (11,27 mg, 13,8 μmol) in 0,2 mL CD_3CN wurde hinzugegeben. Ein kleiner Teil der Lösung wurde entnommen und mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht. Die restliche Lösung wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Analytik:



$\text{C}_{110}\text{H}_{96}\text{F}_{12}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{P}_4\text{Pd}_2\text{S}_4$

EM: 2356,2736

M: 2358,9499 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 1:3 (v/v)): $\delta =$

2,20-2,35 (m, 4 H, H-17) 2,55-3,15 (m, 12 H, H-1, H-2, H-9, H-10, H-16), 5,85 (bs, 2H, H-5, H-13), 6,72 (d, 2 H $^3J_{7,8} = ^3J_{15,16} = 7,7$ Hz, H-7, H-15), 6,62 (d, 2 H, H-8, H-16, $^3J_{8,7} = ^3J_{16,15} = 7,7$ Hz), 7,12 (s, 4 H, H-14), 7,44-7,62 (m, 16 H, H-19, H-20), 7,77-7,89 (m, 4 H, H-21), 8,78 (bs, 4 H, H-15) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (161 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 1:3 (v/v)): $\delta =$

9,5 (s) ppm.

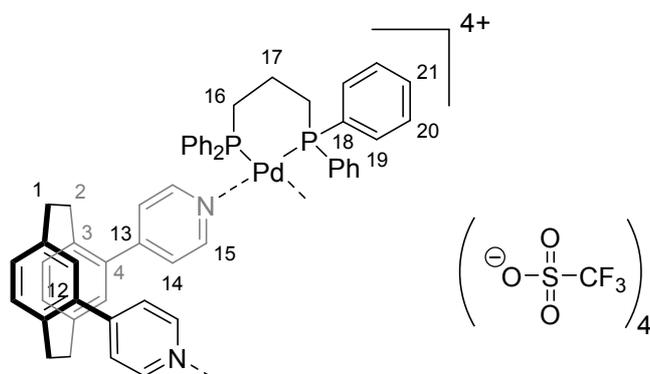
ESI-MS m/z (%):

363,2 (30) $[(R_P\text{-67})+\text{H}]^+$, 637,2 (15) $\{[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2(R_P\text{-67})_2](\text{OTf})\}^{3+}$, 915,3 (13) $\{[\text{Pd}(\text{dppp})(R_P\text{-67})\text{Cl}\}^{2+}$, 1029,3 (90) $\{[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2(R_P\text{-67})_2(\text{OTf})_2\}^{2+}$ und $\{[\text{Pd}(\text{dppp})(R_P\text{-67})(\text{OTf})\}^+$, 2209,8 (5) $\{[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2(R_P\text{-67})_2(\text{OTf})_3\}^+$.

$[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2(\text{rac-67})_2](\text{OTf})_4$:

(*rac*-67) (5,00 mg, 13,8 μmol) wurde in 0,6 mL CD_2Cl_2 gelöst und eine Lösung von $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ (11,27 mg, 13,8 μmol) in 0,2 mL CD_3CN wurde hinzugegeben. Ein kleiner Teil der Lösung wurde entnommen und mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht. Die restliche Lösung wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Analytik:



$\text{C}_{110}\text{H}_{96}\text{F}_{12}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{P}_4\text{Pd}_2\text{S}_4$

EM: 2356,2736

M: 2358,9499 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 1:3 (v/v)): $\delta =$

2,20-3,25 (m, 16 H, H-1, H-2, H-9, H-10, H-16, H-17), 5,84 (bs, 2H, H-5, H-13), 6,48 (d, 2H, H-7, H-15 $^3J_{7,8} = ^3J_{15,16} = 7,6$ Hz), 6,61 (d, 2H, H-8, H-16, $^3J_{8,7} = ^3J_{16,15} = 7,6$ Hz), 7,10 (bs, 2 H, H-14), 7,39-7,48 (m, 16 H, H-19, H-20), 7,80 (bs, 4 H, H-21), 8,85 (bs, 2H, H-15) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (161 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 1:3 (v/v)): $\delta =$

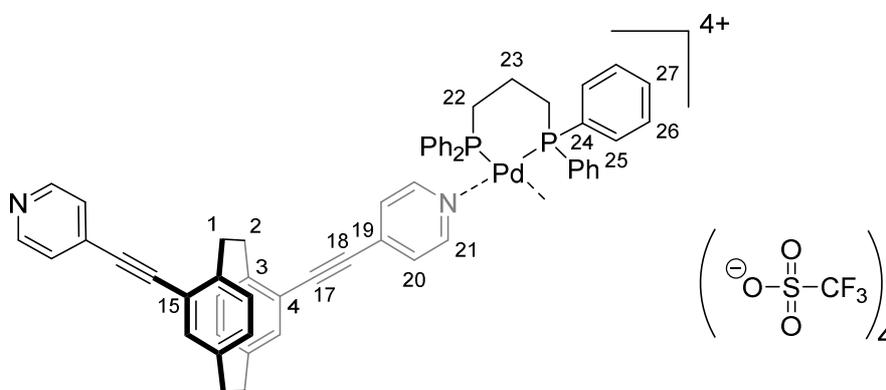
9,5 (s) , 10,5 (s) ppm.

Die massenspektrometrischen Daten entsprechen den Daten des enantiomerenreinen Komplexes.

$[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2(\text{S}_\text{p}-\mathbf{68})_2](\text{OTf})_4$:

(R_p)-**68** (5,00 mg, 12,2 μmol) wurde in 0,4 mL CD_2Cl_2 gelöst und eine Lösung von $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ (9,95 mg, 12,2 μmol) in 0,4 mL CD_3CN wurde hinzugegeben. Ein kleiner Teil der Lösung wurde entnommen und mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht. Die restliche Lösung wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Analytik:



$\text{C}_{118}\text{H}_{96}\text{F}_{12}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{P}_4\text{Pd}_2\text{S}_4$

EM: 2452,2736

M: 2455,0379 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 1:1 (v/v)): $\delta =$

2,08-2,24 (m, 2 H, H-23), 2,79-2,91 (m, 4 H, H-9, H-10), 2,95-3,09 (m, 6 H, H-1, H-2, H-22), 3,26-3,36 (m, 2 H, H-1, H-2), 6,46 (dd, 2H, H-7, H-12, $^3J_{7,8} = ^3J_{12,13} = 7,9$ Hz, $^4J_{7,5} = ^4J_{12,16} = 1,9$ Hz), 6,53 (d, 2 H, H-5, H-16, $^4J_{5,6} = ^4J_{16,12} = 1,9$ Hz), 6,71 (d, 2 H, H-8, H-13, $^3J_{8,7} = ^3J_{13,12} = 7,9$ Hz), 7,14 (d, 4 H, H-20, $^3J_{20,21} = 6,0$ Hz), 8,57 (d, 4 H, H-21, $^3J_{21,20} = 6,0$ Hz) ppm.

^{31}P -NMR (161 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 1:1 (v/v)): $\delta =$

8,74 (s) ppm.

ESI-MS m/z (%):

667,0 (100) $\{[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{Cl})\}^+$, 1077,2 (90) $\{[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2(\text{S}_\text{P-68})_2](\text{OTf})_2\}^{2+}$ und $\{[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{S}_\text{P-68})](\text{OTf})\}^+$.

$[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2(\text{rac-68})_2](\text{OTf})_4$:

(*rac*)-**68** (5,00 mg, 12,2 μmol) wurde in 0,4 mL CD_2Cl_2 gelöst und eine Lösung von $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ (9,95 mg, 12,2 μmol) in 0,4 mL CD_3CN wurde hinzugegeben. Ein kleiner Teil der Lösung wurde entnommen und mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht. Die restliche Lösung wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

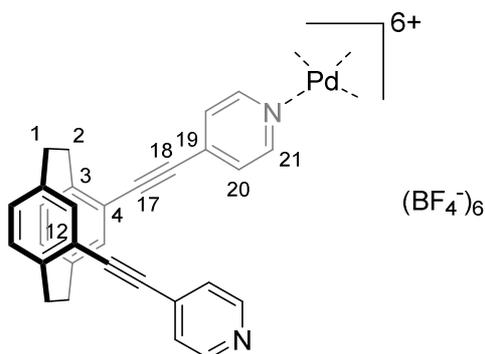
Die analytische Daten entsprechen den Daten des enantiomerenreinen Komplexes.

6.4 Darstellung größerer metallosupramolekularer Aggregate

[Pd₃(S_P-65)₆](BF₄)₆:

(S_P)-65 (4,11 mg, 10,0 μmol) wurde in 1 mL CD₃CN gelöst und eine Lösung von [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ (2,31 mg, 0,52 μmol) in 5 mL CD₃CN zugegeben. Die Komplexlösung wird für 3 h unter Rühren auf 55 °C erwärmt. Ein kleiner Teil dieser Lösung wurde mittels ESI-MS untersucht, ein weiterer Teil wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Analytik:



C₁₈₀H₁₃₂B₆F₂₄N₁₂Pd₆
EM: 3618,5082
M: 3622,4617 g/mol

¹H-NMR (400,1 MHz, CD₃CN): δ=

2,97-3,12 (m, 5 H), 3,22-3,26 (m, 1 H), 3,45-3,58 (m, 2 H), 6,63-6,75 (m, 4 H, H-7, H-8, H-15, H-16), 6,94 (d, 1 H, H-5, ³J_{5,7} = 1,9 Hz)*, 7,02 (d, 1 H, H-13, ³J_{16,12} = 1,8 Hz)*, 7,42 (d, 2 H, H-20', ³J_{20',21'} = 6,8 Hz)*, 7,89 (d, 2H, H-20, ³J_{20,21} = 6,9 Hz)*, 9,16 (d, 2H, H-21', ³J_{21',20'} = 6,8 Hz)*, 9,41 (d, 2H, H-21, ³J_{21,20} = 6,9 Hz)* ppm *Zuordnung kann auch vertauscht sein.

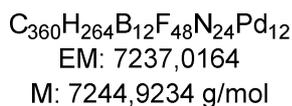
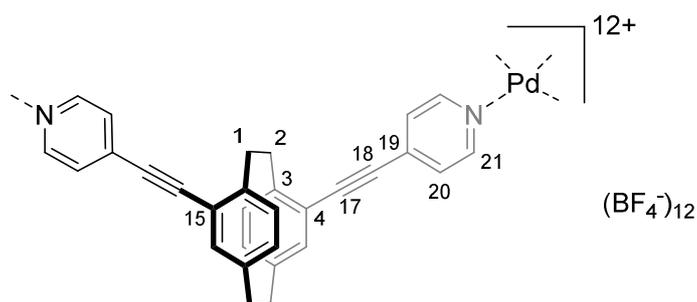
ESI-MS *m/z* (%):

573,6 (100) {[Pd₃(S_P-65)₆](BF₄)₃}⁵⁺, 738,8 (60) {[Pd₃(S_P-65)₆](BF₄)₂}⁴⁺, 1014,3 (30) {[Pd₃(S_P-65)₆](BF₄)₃}³⁺, 1564,6 (15) {[Pd₃(S_P-65)₆](BF₄)₄}²⁺.

[Pd₆(R_P-68)₁₂](BF₄)₁₂:

(R_P)-68 (4,11 mg, 10,0 μmol) wurde in 1 mL CD₃CN oder DMSO-d₆ gelöst und eine Lösung von [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ (2,31 mg, 0,52 μmol) in 5 mL CD₃CN oder DMSO-d₆ zugegeben. Die Komplexlösung wird für 3 h unter Rühren auf 55 °C erwärmt. Ein kleiner Teil dieser Lösung wurde mittels ESI-MS untersucht, ein weiterer Teil wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Analytik:



¹H-NMR (400,1 MHz, CD₃CN): δ =

Die aliphatischen Wasserstoffatome sind im NMR-Spektrum nicht zu erkennen. 6,52 (m, 6 H, H-5, H-7, H-8, H-12, H-13, H-16), 7,90-7,97 (m, 4 H, H-20), 9,27-9,35 (m, 4 H, H-21) ppm.

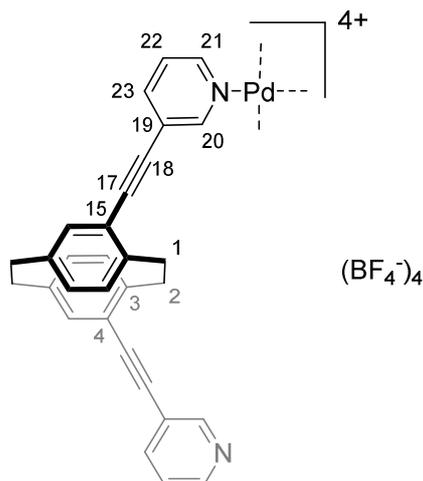
ESI-MS *m/z* (%):

411,2 (100) [M+H]⁺, 738,7 (70) {[Pd₆(R_P-68)₁₂](BF₄)₄}⁸⁺, 856,9 (65) {[Pd₆(R_P-68)₁₂](BF₄)₅}⁷⁺, 1014,3 (35) {[Pd₆(R_P-68)₁₂](BF₄)₆}⁶⁺.

[Pd₂(S_P-76)₄](BF₄)₄:

(S_P)-76 (4,11 mg, 10,0 μmol) wurde in 1 mL CD₃CN oder DMSO-d₆ gelöst und eine Lösung von [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ (2,31 mg, 0,52 μmol) in 5 mL CD₃CN oder DMSO-d₆ zugegeben. Die Komplexlösung wird für 14 h auf 55 °C erwärmt. Ein kleiner Teil dieser Lösung wurde mittels ESI-MS untersucht, ein weiterer Teil wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Analytik:



C₁₂₀H₈₈B₄F₁₆N₈Pd₂
EM: 2200,5318
M: 2202,1345 g/mol

¹H-NMR (400,1 MHz, CD₃CN): δ=

2,86-2,94 (m, 2 H, H-9, H-10), 2,87-3,04 (m, 2 H, H-9, H-10), 3,51-3,58 (m, 2 H, H-1, H-2), 4,07-4,14 (m, 2 H, H-1, H-2), 6,42 (dd, 2 H, H-7, H-12, ³J_{7,8} = ³J_{12,13} = 8,0 Hz, ⁴J_{7,5} = ⁴J_{12,16} = 1,8 Hz), 6,60 (d, 2 H, H-5, H-16, ⁴J_{5,6} = ⁴J_{16,12} = 1,8 Hz), 6,84 (d, 2 H, H-8, H-13, ³J_{8,7} = ³J_{13,12} = 8,0 Hz), 7,68 (ddd, 2 H, H-22, ³J_{22,21} = 5,8, ³J_{22,23} = 8,0 Hz, ⁵J_{22,20} = 0,61 Hz), 8,10 (dd, 2 H, H-23, ³J_{23,22} = 8,0 Hz, ⁴J_{23,20} = 1,5 Hz), 9,10 (d, 2 H, H-21, ³J_{21,22} = 5,8 Hz), 9,71 (d, 2 H, H-20, ⁴J_{20,23} = 1,5 Hz) ppm.

ESI-MS *m/z* (%):

647,3 (100) { [Pd₂(S_P-76)₄](BF₄)₃ }³⁺, 980,4 (30) { [Pd₂(S_P-76)₄](BF₄)F }²⁺, 1014,4 (90) { [Pd₂(S_P-76)₄](BF₄)₂ }²⁺, 2115,8 (10) { [Pd₂(S_P-76)₂](BF₄)₃ }⁺.

Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in die DMSO Lösung bei 4 °C erhalten.

Daten aus der Kristallstrukturanalyse:

Summenformel:	$C_{120}H_{88}N_8Pd_2 \cdot 4(ClO_4)$	
Molekulargewicht:	2252,58 g/mol	
Raumgruppe:	tetragonal, $P 4_22_12$	
Zellparameter [Å]:	$a = 29,1125(6)$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = a$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 14,6281(4)$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen [Å ³]:	12397,9(6)	
Z:	4	
ρ [mg m ³]:	1,207	
μ [mm ⁻¹]:	3,63	
θ range [°]:	3,40-73,90	
Vollständigkeit [%]:	99,5	
Gesammelte Reflexe:	25040	
Unabhängige Reflexe :	12190	
Daten/ Parameter:	12190/668	
Güte des Fits auf F ² :	0,97	
Finale R Indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,069$	
	$\omega R_1 = 0,205$	

9.2.8 Generierung der Helicate

a) Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Bildung zweikerniger, zweisträngiger Helicate

Enantiomerenreiner oder racemischer Ligand **78** (5,00 mg, 8,85 μmol) wurden in 0,6 mL CD_3CN gelöst. Hierzu wurde das entsprechende Metallsalz (8,94 μmol) gelöst in 0,4 mL CD_3CN zugegeben. Eine deutliche Farbänderung zeigte die Komplexbildung an. Ein Teil dieser Lösung wurde für ESI-MS Untersuchungen abgetrennt. Die restliche Lösung wurde mittels NMR-Spektroskopie vermessen.

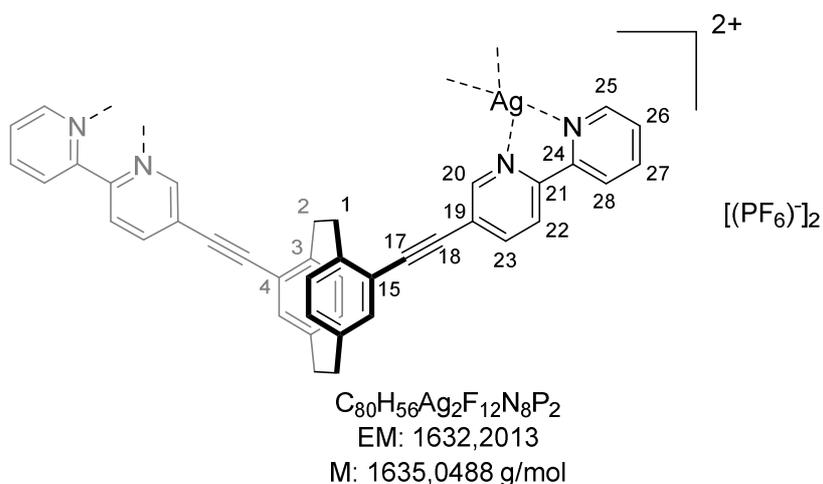
b) Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Bildung zweikerniger, dreisträngiger Helicate

Enantiomerenreiner oder racemischer Ligand **78** (5,00 mg, 8,85 μmol) wurden in 0,6 mL CD_3CN gelöst. Hierzu wurde das entsprechende Metallsalz (5,90 μmol) gelöst in 0,4 mL CD_3CN zugegeben. Eine deutliche Farbänderung zeigte die Komplexbildung an. Ein Teil dieser Lösung wurde für ESI-MS Untersuchungen abgetrennt. Die restliche Lösung wurde mittels NMR-Spektroskopie vermessen.

 $[\text{Ag}_2(\text{R}_\text{P}-78)_2](\text{PF}_6)_2$:

(R_P)-**78** wurde gemäß a) mit $\text{Ag}(\text{PF}_6)$ (2,26 mg, 8,94 μmol) versetzt.

Analytik:



$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, CD_3CN): $\delta =$

2,94-3,01 (m, 2 H, H-9, H-10), 3,05-3,18 (m, 4 H, H-1, H-2, H-9, H-10), 3,54-3,62 (m, 2 H, H-1, H-2), 6,57 (dd, 2 H, H-7, H-12, $^3J_{7,8} = ^3J_{12,13} = 7,9$ Hz, $^4J_{7,5} = ^4J_{12,16} = 1,9$ Hz), 6,67 (d, 2 H, H-5, H-16, $^4J_{5,6} = ^4J_{16,12} = 1,9$ Hz), 7,01 (d, 2 H, H-8, H-13, $^3J_{8,7} = ^3J_{13,12} = 7,9$ Hz), 7,59 (ddd, 2 H, H-27, $^3J_{27,26} = 7,5$ Hz, $^3J_{27,28} = 4,9$ Hz, $^4J_{27,25} = 1,1$ Hz), 8,07 (ddd, 2 H, H-26, $^3J_{26,27} = 4,9$ Hz, $^3J_{26,25} = 7,8$ Hz, $^4J_{26,28} = 1,8$ Hz), 8,18 (dd, 2 H, H-23, $^3J_{23,22} = 8,2$ Hz, $^4J_{23,20} = 2,1$ Hz), 8,93 (m, 4 H, H-22, H-25), 8,75 (dd, 2 H, H-28, $^3J_{28,27} = 4,8$ Hz, $^4J_{28,26} = 0,9$ Hz), 8,84 (d, 2 H, H-20, $^4J_{20,23} = 2,1$ Hz) ppm.

ESI-MS m/z (%):

565,2 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 587,2 (50) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 673,1 (55) $[\text{Ag}_2(\text{R}_\text{P}\text{-78})_2]^{2+}$, 1237,4 (40) $[\text{Ag}(\text{R}_\text{P}\text{-78})_2]^+$.

$[\text{Ag}_2(\text{rac}\text{-78})_2](\text{PF}_6)_2$:

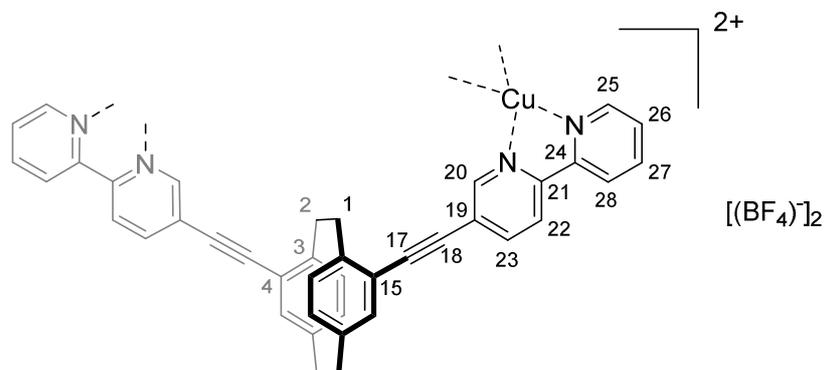
(*rac*-78) wurde gemäß b) mit $\text{Ag}(\text{PF}_6)$ (2,26 mg, 8,94 μmol) versetzt.

Die analytischen Daten entsprechen den Daten des enantiomerenreinen Komplexes.

[Cu₂(R_P-78)₂](BF₄)₂:

(R_P)-78 wurde gemäß a) mit [Cu(CH₃CN)₄](BF₄) (2,81 mg, 8,94 μmol) versetzt.

Analytik:



C₈₀H₅₆B₂Cu₂F₈N₈
EM: 1428,3278
M: 1430,0832 g/mol

¹H-NMR (400,1 MHz, CD₃CN): δ =

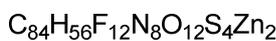
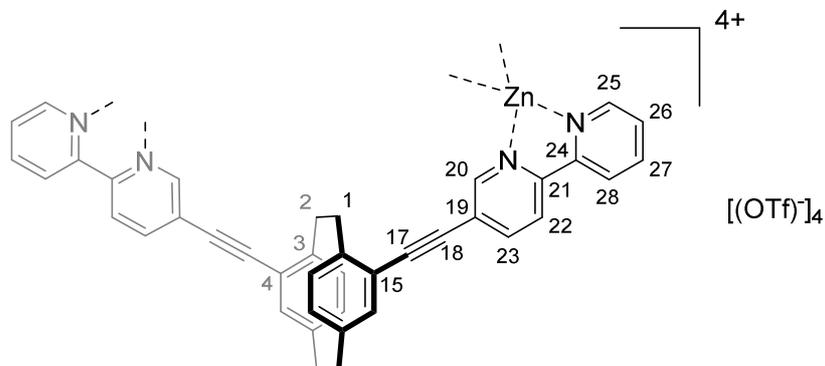
2,78-2,90 (m, 2 H, H-9, H-10), 2,91-3,06 (m, 4 H, H-1, H-2 H-9, H-10), 3,37-3,49 (m, 2 H, H-1, H-2), 6,38-6,58 (m, 4 H, H-5, H-7, H-12 H-16), 6,85 (bs, 2H, H-8, H-13), 7,66 (bs, 2 H, H-26), 8,13-8,19 (m, 2 H H-27), 8,28 (bs, 2 H, H-21), 8,47 (m, 4 H, H-22, H-28), 8,60 (bs, 2 H, H-25), 8,73 (bs, 2 H, H-20) ppm.

ESI-MS *m/z* (%):

565,2 (80) [M+H]⁺, 587,2 (25) [M+Na]⁺, 596,2 (50) [Cu(R_P-78)₂H]²⁺, 628,2 (100) [Cu₂(R_P-78)₂]²⁺, 1191,4 (50) [Cu(R_P-78)]⁺.

[Zn₂(R_P-78)₃](OTf)₂:

(R_P)-78 wurde gemäß a) mit Zn(OTf)₂ (3,22 mg, 8,94 μmol) oder b) mit Zn(OTf)₂ (2,15 mg, 5,90 μmol) versetzt.



EM: 1852,1292

M: 1856,3968 g/mol

¹H-NMR (400,1 MHz, CD₃CN): δ =

2,92-3,00 (m, 2H, H-9, H-10), 3,05-3,14 (m, 4 H, H-1, H-2 H-9, H-10), 3,52-3,60 (m, 2 H, H-1, H-2), 6,55 (dd, 2H, H-7, H-12, ³J_{7,8} = ³J_{12,13} = 8,0 Hz, ⁴J_{7,5} = ⁴J_{12,16} = 1,8 Hz), 6,67 (d, 2H, H-5, H-16, ⁴J_{5,6} = ⁴J_{16,12} = 1,8 Hz), 6,95 (d, 2H, H-8, H-13, ³J_{8,7} = ³J_{13,12} = 8,0 Hz), 7,79 (dd, 2H, H-27, ³J_{27,26} = 7,4 Hz, ³J_{27,28} = 5,5 Hz), 8,36 (ddd, 2H, H-26, ³J_{26,27} = 5,5 Hz, ³J_{26,25} = 7,4 Hz, ⁴J_{26,28} = 1,6 Hz), 8,49-8,58 (m, 6H, H-20, H-23, H-28) 8,61-8,67 (m, 4H, H-22, H-25)

ESI-MS *m/z* (%):

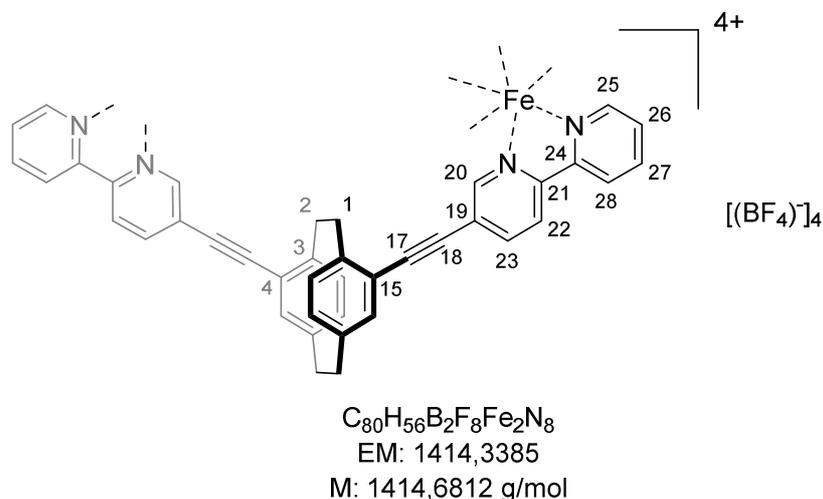
314,1 (50) [Zn₂(R_P-78)]²⁺, 456,1 (100) [Zn₂(R_P-78)₃]⁴⁺, 565,2 (15) [M+H]⁺, 657,8 (45) {[Zn₂(R_P-78)₃](OTf)₂}²⁺, 779,1 (15) {[Zn₂(R_P-78)₂](OTf)₂}²⁺, 880,2 (5) {[Zn(R_P-78)₃]²⁺, 1061,2 (5) {[Zn₂(R_P-78)₃](OTf)₂}²⁺. 2,92-3,00 (m, 2H, H-9, H-10), 3,05-3,14 (m, 4 H, H-1, H-2 H-9, H-10), 3,52-3,60 (m, 2 H, H-1, H-2), 6,55 (dd, 2H, H-7, H-12, ³J_{7,8} = ³J_{12,13} = 8,0 Hz, ⁴J_{7,5} = ⁴J_{12,16} = 1,8 Hz), 6,67 (d, 2H, H-5, H-16, ⁴J_{5,6} = ⁴J_{16,12} = 1,8 Hz), 6,95 (d, 2H, H-8, H-13, ³J_{8,7} = ³J_{13,12} = 8,0 Hz), 7,79 (dd, 2H, H-27, ³J_{27,26} = 7,4 Hz, ³J_{27,28} = 5,5 Hz), 8,36 (ddd, 2H, H-26, ³J_{26,27} = 5,5 Hz, ³J_{26,25} = 7,4 Hz, ⁴J_{26,28} = 1,6 Hz), 8,49-8,58 (m, 6H, H-20, H-23, H-28) 8,61-8,67 (m, 4H, H-22, H-25) ppm.

ESI-MS *m/z* (%):

314,1 (50) [Zn(R_P-78)]²⁺, 456,1 (100) [Zn₂(R_P-78)₃]⁴⁺, 565,2 (15) [M+H]⁺, 657,8 (45) {[Zn₂(R_P-78)₃](OTf)₂}³⁺, 779,1 (15) {[Zn₂(R_P-78)₂](OTf)₂}²⁺, 880,2 (5) {[Zn(R_P-78)₃]²⁺, 1061,2 (5) {[Zn₂(R_P-78)₃](OTf)₂}²⁺.

[Fe₂(R_P-78)₃](BF₄)₄:

(R_P)-78 wurde gemäß b) mit Fe(BF₄)₂·6H₂O (1,99 mg, 5,90 μmol) versetzt.



¹H-NMR (400,1 MHz, CD₃CN): δ=

2,77-2,87 (m, 2 H, H-1, H-2), 2,87-2,97 (m, 2 H, H-9, H-10), 3,04-3,17 (m, 2 H, H-9, H-10), 3,41-3,52 (m, 2 H, H-1, H-2), 6,50-6,62 (m, 6 H), 7,45-7,58 (m, 4 H), 7,65 (s, 2 H), 7,98 (dd, 2 H, H-23, ³J_{23,22} = 8,4 Hz, ⁴J_{23,20} = 1,8 Hz), 8,25 (dd, 2 H, H-27, ³J_{27,26} = 7,8 Hz, ³J_{27,28} = 7,8), 8,60-8,68 (m, 4 H) ppm.

ESI-MS *m/z* (%):

310,1 (5) [Fe₂(R_P-78)₂]⁴⁺, 451,4 (100) [Zn₂(R_P-78)₃]⁴⁺, 608,2 (80) {[Fe₂(R_P-78)₃]F}²⁺, 639,2 (15) {[Fe₂(R_P-78)₂]F₂}²⁺, 921,8 (10) {[Fe₂(R_P-78)₃]F₂}²⁺, 955,5 (25) {[Fe₂(R_P-78)₃](BF₄)F}²⁺, 989,8 (10) {[Fe₂(R_P-78)₃](BF₄)₂}²⁺.

10 Literatur

- [1] P. Cintas *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4090-4099; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4016-4024.
- [2] A.M. Evans *Eur. J. Clin. Pharmacol.* **1992**, *42*, 237-256 1577041.
- [3] H.J. Roth; C.E. Müller; G. Folkers *Stereochemie & Arzneistoffe*; Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft: Stuttgart, Germany, 1998.
- [4] C. Schmuck; B. Engels; T. Schirmeister; R. Fink *Chemie für Mediziner*; Pearson Studium: München, 2008.
- [5] E. Fischer *Ber. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 2985-2993.
- [6] D.E. Koshland *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2468-2472; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *33*, 2375-2378.
- [7] D.E. Koshland *Proc. Natl. Acad. Sci USA* **1958**, *44*, 98-104.
- [8] D. Voet; J.G. Voet *Biochemie*; VCH: Weinheim, Germany, 1992.
- [9] L. Stryer *Biochemie*; Spektrum akademischer Verlag: Heidelberg, Germany, 1999; Vol. 4.
- [10] A.L. Lehninger *Lehninger Biochemie*; Springer-Verlag: Berlin, 2001; Vol. 3.
- [11] J.-M. Lehn *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91-116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 89-112.
- [12] H. Fraenkel-Conrat; R.C. Williams *Proc. Natl. Acad. Sci USA* **1955**, *41*, 690-698.
- [13] T.F.A. De Greef; M.M.J. Smulders; M. Wolffs; A.P.H.J. Schenning; R.P. Sijbesma; E.W. Meijer *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5687-5754.
- [14] J.C. MacDonald; G.M. Whitesides *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2383-2420.
- [15] D.C. Sherrington; K.A. Taskinen *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 83-93.
- [16] J.P. Mathias; E.E. Simanek; J.A. Zerkowski; C.T. Seto; G.M. Whitesides *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4316-4325.
- [17] M.M. Conn; J. Rebek *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1647-1668.
- [18] A. Shivanyuk; J.J. Rebek *Chem. Commun.* **2001**, 2424-2425.
- [19] D. Ajami; M.P. Schramm; A. Volonterio; J. Rebek *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 246-248; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 242-244.
- [20] J.L. Atwood; L.R. MacGillivray *Nature* **1997**, *389*, 469-472.
- [21] R.G. Pearson *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533-3539.
- [22] B.H. Northrop; Y.-R. Zheng; K.-W. Chi; P.J. Stang *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1554-1563.
- [23] P.J. Stang; D.H. Cao *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4981-4982.
- [24] L. Zhao; B.H. Northrop; Y.-R. Zheng; H.-B. Yang; H.J. Lee; Y.M. Lee; J.Y. Park; K.-W. Chi; P.J. Stang *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6580-6586.

-
- [25] J.-M. Lehn; A. Rigault *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1121-1122; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1095-1097.
- [26] J.M. Lehn; A. Rigault; J. Siegel; J. Harrowfield; B. Chevrier; D. Moras *Proc. Natl. Acad. Sci USA* **1987**, *84*, 2565-2569.
- [27] R. Kramer; J.M. Lehn; A. Marquis-Rigault *Proc. Natl. Acad. Sci USA* **1993**, *90*, 5394-5398.
- [28] U. Kiehne; A. Lützen *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5333-5336.
- [29] U. Kiehne; T. Weilandt; A. Lützen *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1283-1286.
- [30] J. Bunzen; T. Bruhn; G. Bringmann; A. Lützen *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3621-3630.
- [31] T. Weilandt; U. Kiehne; J. Bunzen; G. Schnakenburg; A. Lützen *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2418-2426.
- [32] C. Gütz; R. Hovorka; C. Stobe; N. Struch; F. Topić; G. Schnakenburg; K. Rissanen; A. Lützen *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 206-216.
- [33] A. Lützen; M. Berg In *Metallofoldamers: Supramolecular Architectures from Helicates to Biomimetics*; G. Maayan, M. Albrecht, Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2013.
- [34] A. Lützen; M. Hapke; J. Griep-Raming; D. Haase; W. Saak *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2190-2194; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2086-2089.
- [35] J. Bunzen; M. Hapke; A. Lützen *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 3885-3894.
- [36] J. Bunzen; R. Hovorka; A. Lützen *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 5228-5236.
- [37] J. Bunzen; U. Kiehne; C. Benkhäuser-Schunk; A. Lützen *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4786-4789.
- [38] C. Gütz; R. Hovorka; G. Schnakenburg; A. Lützen *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10890-10894.
- [39] C. Gütz; R. Hovorka; C. Klein; Q.-Q. Jiang; C. Bannwarth; M. Engeser; C. Schmuck; W. Assenmacher; W. Mader; F. Topić; K. Rissanen; S. Grimme; A. Lützen *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1719-1724; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1693-1698.
- [40] C. Klein; C. Gütz; M. Bogner; F. Topić; K. Rissanen; A. Lützen *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3814-3817; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3739-3742.
- [41] L. Küchler *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2014**.
- [42] U. Kiehne; A. Lützen *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *2007*, 5703-5711.
- [43] U. Kiehne; T. Bruhn; G. Schnakenburg; R. Fröhlich; G. Bringmann; A. Lützen *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4246-4255.
- [44] U. Kiehne; T. Weilandt; A. Lützen *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 2056-2064.
- [45] T. Weilandt; U. Kiehne; G. Schnakenburg; A. Lützen *Chem. Commun.* **2009**, 2320-2322.
- [46] N. Dalla Favera; U. Kiehne; J. Bunzen; S. Hytteballe; A. Lützen; C. Piguet *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 129-132; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 125-128.
-

- [47] F. Thiemann; T. Piehler; D. Haase; W. Saak; A. Lützen *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2005, 1991-2001.
- [48] T. Piehler; A. Lützen *Z Naturforsch B* **2010**, 65, 329-336.
- [49] R. Hovorka; S. Hytteballe; T. Piehler; G. Meyer-Eppler; F. Topic; K. Rissanen; M. Engeser; A. Lützen *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, 10, 432-441.
- [50] G. Meyer-Eppler *Diplomarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2010**.
- [51] E.S. v. Rozenberg, H. Hopf *Cyclophanes as Templates in Stereoselective Synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2004.
- [52] G.J. Rowlands *Organic & Biomolecular Chemistry* **2008**, 6, 1527-1534.
- [53] H.H. M. Pietzsch *The synthesis of optically active [2.2]paracyclophanes by biotransformations*; Wiley -VCH: Weinheim, Germany, 1999.
- [54] Y. Morisaki; R. Hifumi; L. Lin; K. Inoshita; Y. Chujo *Polymer Chemistry* **2012**, 3, 2727-2730.
- [55] K. Rossen; P.J. Pye; A. Maliakal; R.P. Volante *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 6462-6463.
- [56] D.C. Braddock; I.D. MacGilp; B.G. Perry *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 8679-8681.
- [57] B. Jiang; X.-L. Zhao *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, 15, 1141-1143.
- [58] B. Jiang; X.-L. Zhao; X.-Y. Xu *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, 16, 1071-1074.
- [59] Y. Morisaki; R. Hifumi; L. Lin; K. Inoshita; Y. Chujo *Chem. Lett.* **2012**, 41, 990-992.
- [60] A. Janshoff; H.-J. Galla; C. Steinem *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4164-4195; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4004-4032.
- [61] M. Brutschy; M.W. Schneider; M. Mastalerz; S.R. Waldvogel *Adv. Mater.* **2012**, 24, 6049-6052.
- [62] ENQUETE *Entwicklung eines preiswerten Gefahrstoffsenosrs für Massenanwendung*, Universität Bonn, 2010.
- [63] H.M. Manfred Hesse, Bernd Zeeh *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*; Thieme: Stuttgart, 2011.
- [64] C. Gütz; R. Hovorka; N. Struch; J. Bunzen; G. Meyer-Eppler; Z.-W. Qu; S. Grimme; F. Topic; K. Rissanen; M. Cetina; M. Engeser; A. Lützen *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 11830-11838.
- [65] N. Berova; K. Nakanishi; R.W. Woody *Circular Dichroism: Principles and Applications*; 2nd ed.; Wiley-VCH: New York, 2000.
- [66] P. Atkins; J. de Paula *Elements of Physical Chemistry*; 4th ed.; Oxford University Press: Oxford, 2005.
- [67] M. Ziegler; A. von Zelewsky *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 177, 257-300.
- [68] W. Borchardt-Ott; H. Sowa *Kristallographie*; Springer-Verlag: Heidelberg, 2013.
- [69] B. Spingler; S. Schnidrig; T. Todorova; F. Wild *CrystEngComm* **2012**, 14, 751-757.

-
- [70] R. Hovorka; G. Meyer-Eppler; T. Piehler; S. Hytteballe; M. Engeser; F. Topic; K. Rissanen; A. Lutzen *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13253-13258.
- [71] G. Schwedt *Analytische Chemie*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2008.
- [72] V.R. Meyer *Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2009.
- [73] H.J. Issaq *A Century of Separation Science*; Taylor & Francis, 2001.
- [74] G.M. Henderson; H.G. Rule *Nature* **1938**, *141*, 917-918.
- [75] G. Karagunis; G. Coumoulos *Nature* **1938**, *142*, 162-163.
- [76] A. Pryde In *Chiral Liquid Chromatography*; W. J. Lough, Ed.; Springer Netherlands: 1989, S. 23-35.
- [77] C.J. Brown; A.C. Farthing *Nature* **1949**, *164*, 915-916.
- [78] T.J. Kealy; P.L. Pauson *Nature* **1951**, *168*, 1039-1040.
- [79] F. Vögtle *Cyclophan-Chemie*; Teubner: Stuttgart, Germany, 1990.
- [80] E. Weber; F. Vögtle In *Host Guest Complex Chemistry I*; Springer Berlin Heidelberg: 1981; Vol. 98, S. 1-41.
- [81] H. Prinzbach *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, *1998*, 735-743.
- [82] G.E. Bacon *Acta Crystallographica* **1951**, *4*, 558-561.
- [83] R.E. Franklin *Acta Crystallographica* **1951**, *4*, 253-261.
- [84] H. Hopf *Naturwissenschaften* **1983**, *70*, 349-358.
- [85] D.K. Lonsdale; H.J. Milledge; K.V.K. Rao *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1960**, *255*, 82-100.
- [86] C.J. Brown *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1953**, 3265-3270.
- [87] H. Wolf; D. Leusser; R.V.J. M; R. Herbst-Irmer; Y.S. Chen; E.W. Scheidt; W. Scherer; B.B. Iversen; D. Stalke *Chem. Eur. J.* **2014** 24740648.
- [88] S. Grimme *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3423-3429.
- [89] C.-F. Shieh; D. McNally; R.H. Boyd *Tetrahedron* **1969**, *25*, 3653-3665.
- [90] D.J. Cram; H. Steinberg *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5691-5704.
- [91] D.J. Cram; R.H. Bauer *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5983-5987.
- [92] F. Vögtle; L. Rossa *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 534-549; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, *18*, 515-539.
- [93] H. Hopf *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9954-9958; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9808-9812.
- [94] H.J. Reich; D.J. Cram *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3527-3533.
- [95] N.V. Vorontsova; V.I. Rozenberg; E.V. Sergeeva; E.V. Vorontsov; Z.A. Starikova; K.A. Lyssenko; H. Hopf *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4600-4617.
-

- [96] H.J. Reich; D.J. Cram *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1365-1367.
- [97] R.S. Cahn; C. Ingold; V. Prelog *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 413-447; R.S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog *Angew. Chem. Int. Ed* **1966**, *5*, 385-415.
- [98] L. Bondarenko; I. Dix; H. Hinrichs; H. Hopf *Synthesis* **2004**, *2004*, 2751-2759.
- [99] P.J. Pye; K. Rossen; R.A. Reamer; N.N. Tsou; R.P. Volante; P.J. Reider *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6207-6208.
- [100] R. Zhuravsky; Z. Starikova; E. Vorontsov; V. Rozenberg *Tetrahedron: Asym.* **2008**, *19*, 216-222.
- [101] A. Lüttringhaus; H. Gralheer *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1942**, *550*, 67-98.
- [102] W.S. Knowles *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2096-2107; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1998-2007.
- [103] R. Noyori *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2108-2123; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008-2022.
- [104] D.C. Braddock; I.D. MacGilp; B.G. Perry *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1117-1130.
- [105] E.S. V. Rozenberg, H. Hopf In *Modern Cyclophane Chemistry*; H. H. R. Gleiter, Ed.; Wiley VCH: Weinheim, 2004, S. 435-462.
- [106] H. Allgeier; M.G. Siegel; R.C. Helgeson; E. Schmidt; D.J. Cram *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3782-3789.
- [107] S. Ohira *Synth. Commun.* **1989**, *19*, 561-564.
- [108] S. Müller; B. Liepold; G.J. Roth; H.J. Bestmann *Synlett* **1996**, *1996*, 521-522.
- [109] W.W. Hans Beyer *Organische Chemie*; S. Hirzel Verlag: Stuttgart, Germany, 1984.
- [110] E.C. Vogelsang *Bachelorarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2011**.
- [111] H.B. J. Porath *Archives of Biochemistry and Biophysics, Supplement* **1962**, *1*, 152-156.
- [112] J. Cazes *J. Chem. Educ.* **1970**, *47*, A505.
- [113] W.W.Y. Andre Striegel, Joseph J. Kirkland, Donald D. Bly In *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography*; Wiley: Hoboken, 2009, S. 405-417.
- [114] C. Benkhäuser-Schunk; B. Wezislä; K. Urbahn; U. Kiehne; J. Daniels; G. Schnakenburg; F. Neese; A. Lützen *ChemPlusChem* **2012**, *77*, 396-403.
- [115] K. Schlögl; M. Widhalm *Monatsh. Chem.* **1984**, *115*, 1113-1120.
- [116] K. Grubmayr; M. Widhalm *Monatsh. Chem.* **1987**, *118*, 837-843.
- [117] W. Tochtermann; G. Olsson; A. Mannschreck; G. Stühler; G. Snatzke *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1437-1439.
- [118] J.N. Kinkel; U. Gysel; D. Blaser; D. Seebach *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1622-1635.
- [119] G. Bruche; A. Mosandl; J.N. Kinkel *J. High. Resolut. Chromatogr.* **1993**, *16*, 254-257.
- [120] J. Dingenen; J.N. Kinkel *J. Chromatogr. A* **1994**, *666*, 627-650.

- [121] M.C. Grill; L.M. Miller In *Preparative Enantioselective Chromatography*; G. B. Scott, Ed.; Blackwell: Oxford, 2005, S. 149-175.
- [122] G.P. Bartholomew; G.C. Bazan *Accounts of Chemical Research* **2001**, *34*, 30-39.
- [123] G.C. Bazan *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8615-8635.
- [124] Y. Morisaki; Y. Chujo *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, *82*, 1070-1082.
- [125] E. Elacqua; L.R. MacGillivray *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 6883-6894.
- [126] Y. Morisaki; Y. Chujo *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 1249-1257.
- [127] E. Elacqua; T. Friščić; L.R. MacGillivray *Isr. J. Chem.* **2012**, *52*, 53-59.
- [128] S.E. Gibson; J.D. Knight *Organic & Biomolecular Chemistry* **2003**, *1*, 1256-1269.
- [129] S. Bräse *Substituted [2.2]Paracyclophane Derivatives as Efficient Ligands for Asymmetric 1,2- and 1,4-Addition Reactions*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2007.
- [130] G.J. Rowlands *Isr. J. Chem.* **2012**, *52*, 60-75.
- [131] S. Bräse In *Asymmetric Synthesis - The Essentials*; S. B. M. Christmann, Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2008, p 67.
- [132] J. Paradies *Synthesis* **2011**, *2011*, 3749-3766.
- [133] J.F. Schneider; R. Fröhlich; J. Paradies *Isr. J. Chem.* **2012**, *52*, 76-91.
- [134] T. Ishiyama; M. Murata; N. Miyaura *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508-7510.
- [135] M.W. Andersen; B. Hildebrandt; G. Köster; R.W. Hoffmann *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1777-1782.
- [136] R.H. Wallace; K.K. Zong *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6941-6944.
- [137] S. Grimme *J Chem Phys* **2013**, *138*, -.
- [138] C. Bannwarth; S. Grimme *Computational and Theoretical Chemistry* **2014**.
- [139] T. Risthaus; A. Hansen; S. Grimme *Phys. Chem. Chem. Phys* **2013**.
- [140] D. Lubczyk; C. Siering; J. Lörger; Z.B. Shifrina; K. Müllen; S.R. Waldvogel *Sensors and Actuators B: Chemical* **2010**, *143*, 561-566.
- [141] J.W. Gardner; J. Yinon *Electronic Noses & Sensors for the Detection of Explosives*; Kluwer Academic Publisher: Dordrech, Netherlands, 2003.
- [142] R. Orghici; P. Lützwow; J. Burgmeier; J. Koch; H. Heidrich; W. Schade; N. Welschoff; S. Waldvogel *Sensors* **2010**, *10*, 6788-6795.
- [143] J.K. Rudolf Meyer, Axel Homburg *Explosives 6th Edition*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2007.
- [144] H. Weilekes *Studienarbeit*, Hochschule Ravensburg-Weingarten, **2007**.
- [145] R. Orghici; U. Willer; M. Gierszewska; S.R. Waldvogel; W. Schade *Appl. Phys. B* **2008**, *90*, 355-360.
- [146] P.J. Stang; D.H. Cao; S. Saito; A.M. Arif *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6273-6283.

- [147] M. Fujita; O. Sasaki; T. Mitsuhashi; T. Fujita; J. Yazaki; K. Yamaguchi; K. Ogura *Chem. Commun.* **1996**, 1535-1536.
- [148] M. Fujita; J. Yazaki; K. Ogura *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5645-5647.
- [149] M. Fujita; K. Umemoto; M. Yoshizawa; N. Fujita; T. Kusukawa; K. Biradha *Chem. Commun.* **2001**, 509-518.
- [150] E. Bosch; C.L. Barnes *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3097-3100.
- [151] Y.-Z. Hu; C. Chamchoumis; J.S. Grebowicz; R.P. Thummel *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2296-2300.
- [152] E. Bosch; N. Schultheiss; N. Rath; M. Bond *Cryst. Growth Des.* **2003**, *3*, 263-266.
- [153] S. Shotwell; H.L. Ricks; J.G.M. Morton; M. Laskoski; J. Fiscus; M.D. Smith; K.D. Shimizu; H.-C. zur Loye; U.H.F. Bunz *J. Organomet. Chem.* **2003**, *671*, 43-51.
- [154] J. Fiscus; S. Shotwell; R. Layland; R. Hipp; A. Goforth; C. Chapman; M. Smith; U.F. Bunz; H.-C. Loye *J. Chem. Crystallogr.* **2005**, *35*, 903-912.
- [155] E. Isomura; K.-i. Tokuyama; T. Nishinaga; M. Iyoda *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 5895-5898.
- [156] E. Bosch; C.L. Barnes; N.L. Brennan; G.L. Eakins; B.E. Breyfogle *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3931-3934.
- [157] N.L. Brennan; C.L. Barnes; E. Bosch *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 3987-3992.
- [158] M. Jung; Y. Suzaki; T. Saito; K. Shimada; K. Osakada *Polyhedron* **2012**, *40*, 168-174.
- [159] F.A. Pereira; T. Fallows; M. Frank; A. Chen; G.H. Clever *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1598-1605.
- [160] A. Klapars; S.L. Buchwald *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14844-14845.
- [161] G. Meyer-Eppler; L. Kuchler; C. Tenten; C. Benkhäuser; S. Brück; A. Lützen *Synthesis* **2014**, *46*, 1085-1090.
- [162] M. Yoshizawa; J.K. Klosterman; M. Fujita *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3470-3490; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3418-3438.
- [163] M. Yoshizawa; J.K. Klosterman; M. Fujita *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3418-3438.
- [164] X. Chi; A.J. Guerin; R.A. Haycock; C.A. Hunter; L.D. Sarson *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2563-2565.
- [165] M. Tominaga; K. Suzuki; M. Kawano; T. Kusukawa; T. Ozeki; S. Sakamoto; K. Yamaguchi; M. Fujita *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5739-5743; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5621-5625.
- [166] J. Bunzen; J. Iwasa; P. Bonakdarzadeh; E. Numata; K. Rissanen; S. Sato; M. Fujita *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3215-3217; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3161-3163.
- [167] K. Suzuki; M. Kawano; M. Fujita *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2877-2880; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2819-2822.

- [168] S.F.A. Kettle *Symmetrie und Struktur: eine Einführung in die Gruppentheorie*; Teubner: Stuttgart, 1994.
- [169] G.H. Clever; S. Tashiro; M. Shionoya *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7144-7146; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7010-7012.
- [170] S. Sato; Y. Ishido; M. Fujita *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6064-6065.
- [171] K. Harris; Q.-F. Sun; S. Sato; M. Fujita *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12497-12499.
- [172] M. Yoneya; S. Tsuzuki; T. Yamaguchi; S. Sato; M. Fujita *ACS Nano* **2014**, *8*, 1290-1296.
- [173] J. Braun; K. Renggli; J. Razumovitch; C. Vebert *Dynamic Light Scattering in Supramolecular Materials Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd, 2012.
- [174] D.A. McMorran; P.J. Steel *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3495-3497; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3295-3297.
- [175] N. Kishi; Z. Li; K. Yoza; M. Akita; M. Yoshizawa *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11438-11441.
- [176] P. Liao; B.W. Langloss; A.M. Johnson; E.R. Knudsen; F.S. Tham; R.R. Julian; R.J. Hooley *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4932-4934.
- [177] D. Tripathy; A.K. Pal; G.S. Hanan; D.K. Chand *Dalton Transactions* **2012**, *41*, 11273-11275.
- [178] N.L.S. Yue; D.J. Eisler; M.C. Jennings; R.J. Puddephatt *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7671-7681.
- [179] D.K. Chand; K. Biradha; M. Fujita *Chem. Commun.* **2001**, 1652-1653.
- [180] R. Sekiya; M. Fukuda; R. Kuroda *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10987-10997.
- [181] M. Fukuda; R. Sekiya; R. Kuroda *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 718-722; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 706-710.
- [182] G.H. Clever; W. Kawamura; M. Shionoya *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4689-4691.
- [183] Z. Li; N. Kishi; K. Hasegawa; M. Akita; M. Yoshizawa *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8605-8607.
- [184] R. Sekiya; R. Kuroda *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12346-12348.
- [185] S.O. Scott; E.L. Gavey; S.J. Lind; K.C. Gordon; J.D. Crowley *Dalton Transactions* **2011**, *40*, 12117-12124.
- [186] S. Freye; J. Hey; A. Torras-Galán; D. Stalke; R. Herbst-Irmer; M. John; G.H. Clever *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2233-2237; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2191-2194.
- [187] G.H. Clever; W. Kawamura; S. Tashiro; M. Shiro; M. Shionoya *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2660-2663; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2606-2609.
- [188] Z. Li; N. Kishi; K. Yoza; M. Akita; M. Yoshizawa *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8358-8365.
- [189] N. Kishi; M. Akita; M. Yoshizawa *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3678-3681; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3604-3607.
- [190] A.M. Johnson; R.J. Hooley *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4671-4673.
- [191] W.-Y. Sun; T. Kusukawa; M. Fujita *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11570-11571.

-
- [192] C. Piguet; G. Bernardinelli; G. Hopfgartner *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2005-2062.
- [193] U. Knof; A. von Zelewsky *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 312-333; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 302-322.
- [194] C. Benkhäuser *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2014**.
- [195] A. Lützen; T. Piehler *Unveröffentlichte Ergebnisse*, **2014**.
- [196] U. Kiehne *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2007**.
- [197] L. Volbach *Masterarbeit*, Rheinisch Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2014**.
- [198] K.-Y. Kay; Y.G. Baek; D.W. Han; S.Y. Yeu *Synthesis* **1997**, *1997*, 35-37.
- [199] D.J. Cram; A.C. Day *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 1227-1232.
- [200] M. Cakici; S. Bräse *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 6132-6135.
- [201] B. Dominguez; A. Zanotti-Gerosa; W. Hems *Organic Letters* **2004**, *6*, 1927-1930.
- [202] L.S. Hegedus In *Organometallics in Synthesis: A Manual*; John Wiley & Sons, Inc.: 2013, S. 1123-1217.
- [203] T.G. Appleton; M.A. Bennett; I.B. Tomkins *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 439-446.
- [204] T. Weiland *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2009**.
- [205] J.-F. Ayme; J.E. Beves; D.A. Leigh; R.T. McBurney; K. Rissanen; D. Schultz *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9488-9497.
- [206] S.-H. Kim; R.D. Rieke *Tetrahedron* **2010**, *66*, 3135-3146.
- [207] D.Y. Antonov; E.V. Sergeeva; E.V. Vorontsov; V.I. Rozenberg *Russ Chem Bull* **1997**, *46*, 1897-1900.
- [208] N.J. Bunce; K.L. Stephenson *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 220-226.
- [209] J. Pietruszka; A. Witt *Synthesis* **2006**, *2006*, 4266-4268.
- [210] A. Mietrach; Muesmann, Thomas W. T.; J. Christoffers; M.S. Wickleder *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 5328-5334.
- [211] M. Rimoldi; F. Ragaini; E. Gallo; F. Ferretti; P. Macchi; N. Casati *Dalton Transactions* **2012**, *41*, 3648-3658.