

Chromophordekorierete metallosupramolekulare Aggregate

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Vorgelegt von

Matthias Käseborn

aus Essen

Bonn, 2019

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

1. Gutachter: Prof. Dr. Arne Lützen
2. Gutachter: Prof. Dr. Sigurd Höger

Tag der Promotion: 07.01.2019

Erscheinungsjahr: 2019

Aus dieser Arbeit publizierte Ergebnisse

„A Rotaxane-like Cage-in-Ring Structural Motif for a Metallosupramolecular Pd₆L₁₂ Aggregate”

M. Käseborn, J. J. Holstein, G. H. Clever, A. Lützen,

Angew. Chem. Int. Ed. **2018**, *57*, 12171-12175. DOI: 10.1002/anie.201806814

„Ein rotaxanartiges Käfig-im-Ring-Strukturmotiv für ein metallosupramolekulares Pd₆L₁₂-Aggregat“

M. Käseborn, J. J. Holstein, G. H. Clever, A. Lützen,

Angew. Chem. **2018**, *130*, 12349-12353. DOI: 10.1002/ange.201806814d

Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis selbstständig verfasst, keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die Zitate kenntlich gemacht habe.

Bonn, 2018

Unterschrift

Inhaltsangabe

Im Rahmen dieser Arbeit wurden diverse mehrkernige metallosupramolekulare Systeme auf Basis des *molecular-library*-Ansatzes entwickelt, die mit großen π -konjugierten Systemen dekoriert sind. Konkret wurden BODIPY-Chromophore verwendet und Liganden hergestellt, die in Selbstorganisationsprozessen mit tetravalenten Palladium(II)-kationen zwei- bis zwölkernigen Aggregate lieferten.

Zunächst konnten aus C-förmigen Liganden kleine, zweikernige Pd₂L₄-Käfige synthetisiert und mittels NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden (Abbildung 0.1). Die Absorptions- und Emissionsmaxima der Chromophore wurden durch die Komplexierung nicht beeinträchtigt und die Käfige lieferten damit eine gute Vorlage für die spätere Entwicklung größerer Aggregate.

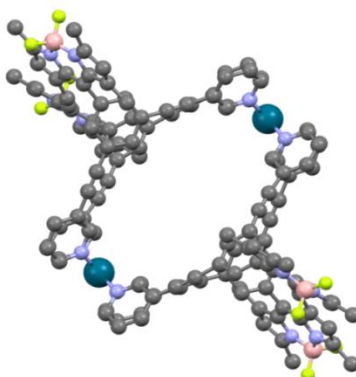


Abbildung 0.1 Kristallstruktur eines Pd₂L₄-Käfigs mit vier BODIPY-Chromophoren

Auf dem Weg zu größeren metallosupramolekularen Systemen konnten wir einige neue, spannende Strukturtypen finden. Durch die ausgedehnten π -Elektronensysteme der Ligandenrückgrate standen den Systemen neue Wechselwirkungsmöglichkeiten offen, die genutzt wurden, um zum einen Pd₂L_{4,7} Aggregate auszubilden. Diese Aggregate unterscheiden sich durch die Integration freier Liganden in das eigentliche metallosupramolekulare Käfigsystem von bisher bekannten Strukturen. Zum anderen wurde ein völlig neues Strukturmotiv gefunden: das erste metallosupramolekulare Rotaxan (Abbildung 0.2). Dieses neue Aggregat konnte in

Kooperation mit der Arbeitsgruppe *Clever* vollständig charakterisiert werden. Dieses bis *dato* einmalige Pd₆L₁₂-Rotaxan oder Pd₂L₄@Pd₄L₈-Käfig-in-Ring-Struktur wurde hinsichtlich seiner Struktur und seines Bildungsmechanismus tiefergehend untersucht.

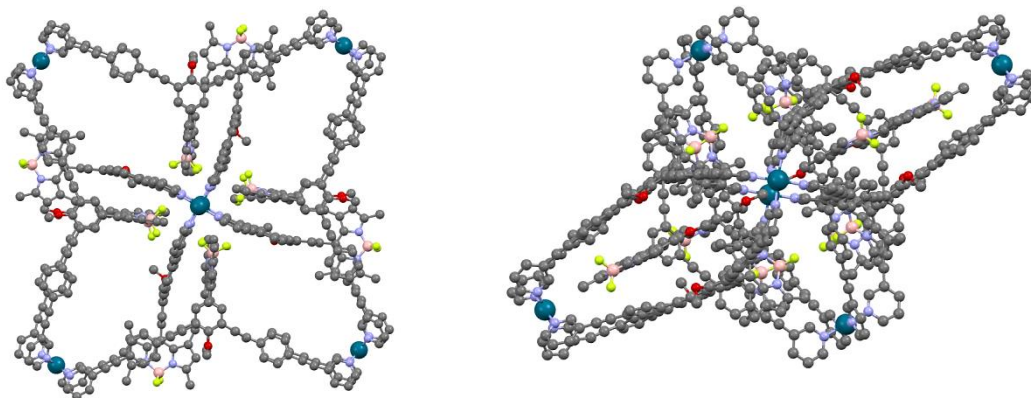


Abbildung 0.2 Kristallstruktur des Pd₂L₄@Pd₄L₈-Rotaxans, links: Blick entlang der Pd-Pd-Achse des Käfigs, rechts: Blick entlang einer Pd-Pd-Achse des Rings.

Darüber hinaus konnte eine Reihe von circa 5 nm großen sphärischen Pd₁₂L₂₄-Aggregaten dargestellt werden (Abbildung 0.3). Diese großen Aggregate sind nur unter extremen Aufwand zu charakterisieren. Um diese Probleme zu beheben, entwickelten wir in einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe *Böttcher* die Kryo-TEM-Methode so weiter, dass es zum ersten Mal gelang, mit dieser Technik metallosupramolekulare Aggregate direkt in organischen Lösungsmitteln abzubilden.

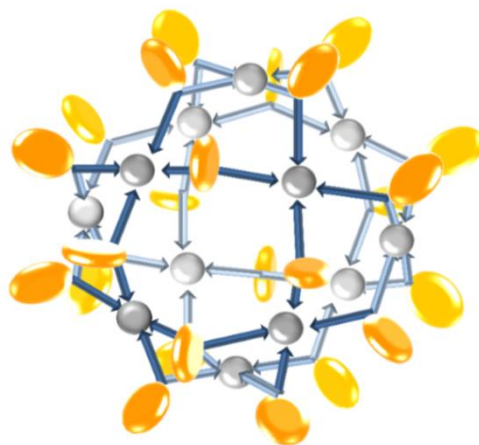


Abbildung 0.3 Schematische Darstellung eines Pd₁₂L₂₄-Aggregates mit 24 Chromophoren.

Für meine Familie – Angela & Dieter, Christoph, Max & Tina

Danksagung

Hier möchte ich mich bei allen bedanken, die mich unterstützt haben oder in den richtigen Zeitpunkten einfach da waren oder aufgetaucht sind – Danke.

Mein erster Dank geht an meinen (hoffentlich) Doktorvater Prof. Dr. *Arne Lützen*. Ich danke Ihnen für diese unglaubliche Möglichkeit mich zu verwirklichen und an einem Projekt zu arbeiten, das mich so erfüllt und glücklich gemacht hat. Danke für viel Vertrauen in mich und unser Projekt, die nötige Ruhe und ein offenes Ohr wenn es im Labor nicht so lief. Noch wichtiger aber für viel Rückhalt außerhalb der Chemie und natürlich, dass Sie meine Launen, Gesangseinlagen und mein Chaos ertragen haben.

Ich danke Herrn Prof. Dr. *Sigurd Höger* für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens, sowie Herrn Prof. Dr. *Thomas Bredow* und Herrn Prof. Dr. *Clemens Simmer* für ihre Teilnahme an meiner Prüfungskommission.

Den vielen Mitarbeiter*innen und Leiter*innen der NMR-, Massenspektrometrie- und Röntgenabteilung möchte ich für die Vermessung vieler Proben danken. Unter den vielen tollen Mitarbeitern möchte ich besonders Frau Dr. *Marianne Engeser*, Frau *Karin Peters-Pflaumenbaum* und Frau *Ulrike Weynand* danken, die viel Zeit und Geduld in mich investiert haben.

Ich bedanke mich bei meinen vielen Kooperationspartnern: Bei Prof. Dr. *Guido Clever* und Dr. *Julian J. Holstein* für spannende Diskussionen und die Zusammenarbeit. Bei PD. Dr. *Christoph Böttcher* für einen erfolgreichen Aufenthalt, viel Zeit und Erklärungen. Bei Dr. *Tanja Ronson* für viele Messungen und Hilfestellungen.

Weiter möchte ich mich bei Herrn *Andreas Schneider* vom HPLC-Pool für die große Unterstützung bei Trennproblemen bedanken.

Ein besonderer Dank geht an meine ehemaligen Bachelor- und Masterstudenten Sabine und Jürgen, unsere Auszubildende Melanie und meinen vielen Bachelor- und Masterpraktikanten die ich mit begleiten durfte und mit denen ich so gerne zusammen gearbeitet habe.

Ganz besonders danke ich meinen Laborpartnern Björn, Erik, Jürgen, Sven und Chris, die diese Zeit so einmalig gemacht haben! Für viel Unterstützung, Spaß und zur richtigen Zeit das richtige Getränk.

Danke an alle ehemaligen Mitglieder des AKs für die tolle Aufnahme und Einarbeitung, für unzählige Tipps und Tricks und den ein oder anderen schweren Morgen.

Ich bedanke mich bei Jana, Lucy, Niklas, Matti, Chris, Sven, Hardy, Gabi, Biene, Jenny Rocket, Püschi, Erik, Basti und Elisa – also allen aktuellen Mitgliedern des AK Lützens dafür, dass diese Zeit so unfassbar toll war. Für mich war es nie ein normalen Arbeitsplatz sondern einen Ort zu dem ich immer gerne hin gegangen bin. Dass ihr nicht nur Kollegen seid! Für viele okaye Mittagessen von ausreichender Qualität und zu einem oft viel zu hohen Preis – krank geworden sind wir dann doch nie. Weiterhin für viel Unterstützung, für viel Freude, Freunde und gelegentliche Kritik (manchmal vielleicht verdient). Natürlich danke ich euch auch für viele Abende außerhalb der Chemie, ob in der Uni, auf der Kegelbahn oder beim Kartenspielen und dass ich einfach ein Teil von euch war – ich werde diese Zeit nie vergessen.

Ich danke meinen tollen Freunden und Mitbewohner*innen, die ich auf dem Weg hierhin in der Uni oder daneben gefunden habe. Ohne euch wäre ich nicht bis zu diesem Ende gekommen, ohne euch wäre es niemals so schmerzhaft, schön und wunderbar geworden!

Für die ein oder andere notwendige Ertüchtigung und entschlossene Erdung außerhalb von Bonn danke ich Olli, Gregor und Yann.

Ein großer Dank geht an meine gesamte Familie. Nur durch euer Vertrauen, eure Unterstützung und euren Glauben an mich und meine Fähigkeiten bin ich überhaupt so weit gekommen und habe nun endlich mein Ziel erreicht. Mama, Papa & Christoph – dafür dass ihr mich zu dem Menschen gemacht habt, der ich heute bin – mit allen Eigenarten und Fehlern.

Mein letzter Dank geht an Tina, ohne die diese Arbeit nicht geschrieben worden wäre. Für ein wunderbares Leben und für jeden Moment an deiner Seite danke ich dir aus tiefstem Herzen. Für immer und ewig!

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
1.1	Photosynthese und metallocupramolekulare Chemie	1
1.2	Das BODIPY-Chromophor.....	13
2.	Motivation	17
3.	Zweikernige Palladium-basierte Käfigstrukturen.....	19
3.1	Allgemeine Vorgehensweise	19
3.2	Entwicklung und Synthese BODIPY-basierter Liganden für Pd ₂ L ₄ -Aggregate	21
3.3	Aggregation kleiner Pd ₂ L ₄ -Aggregate	27
3.4	Entwicklung und Synthese C-förmiger, BODIPY-basierter Liganden für große Pd ₂ L ₄ -Aggregate	43
3.5	Supramolekulare Überraschungen - Aggregationsverhalten großer C-förmiger BODIPY-basierter Liganden.....	48
3.6	Supramolekulare Überraschungen - Metallocupramolekulare Rotaxane.....	54
4.	Metallocupramolekulare Sphären	86
4.1	<i>Exo</i> -funktionalisierte metallocupramolekulare Sphären	86
4.2	Aggregationsverhalten <i>exo</i> -funktionalisierter Sphären	91
4.3	<i>Endo</i> -funktionalisierte metallocupramolekulare Sphären.....	105
4.4	<i>Endo</i> - und <i>exo</i> -funktionalisierte metallocupramolekulare Sphären.....	113
4.5	Aggregationsverhalten <i>endo</i> - und <i>exo</i> -funktionalisierter Sphären	117
5.	Zusammenfassung und Ausblick	128
6.	Experimenteller Teil.....	137
6.1	Allgemeine Angaben zur Analytik und Aufreinigung von Substanzen	137
6.2	Synthese der Pyridin-Koordinationseinheiten	140

6.3	Synthese der BODIPY-Derivate.....	145
6.4	Synthese der Liganden	174
6.4.1	Synthese der Liganden für Pd ₂ L ₄ -Aggregate	174
6.4.2	Synthese des Liganden für Metallrotaxane	183
6.4.2	Synthese der Liganden für Pd ₁₂ L ₂₄ -Aggregate.....	185
6.5	Synthese der metallosupramolekularen Aggregate.....	200
6.5.1	Metallosupramolekulare Pd ₂ L ₄ -Käfigstrukturen	200
6.5.2	Rotaxanartige hexanukleare Käfig-in-Ring Komplexe.....	206
6.5.2	Metallosupramolekulare Sphären	208
7.	Literatur.....	214
8.	Anhang	224
8.1	Anhang zu Kapitel 3.3	224
8.2	Anhang zu Kapitel 3.5	226
8.3	Anhang zu Kapitel 4.2	229
8.4	Anhang zu Kapitel 4.2	230
8.5	Anhang zu Kapitel 4.5	231
8.6	Kristallographische Daten.....	238

1. Einleitung

1.1 Photosynthese und metallosupramolekulare Chemie

Die sichere Versorgung aller Menschen mit ausreichender und bezahlbarer Energie ist die Herausforderung dieses Jahrhunderts. Der Bedarf wird sich nach heutigen Schätzungen durch Bevölkerungs- und Wirtschaftswachstum, steigendem Lebensstandard und Industrialisierung in Entwicklungsländern, um bis zu 48 % bis zum Jahr 2040 erhöhen (Abbildung 1.1).^[1-3] Theoretisch könnte dieser Energiebedarf mit den klassischen fossilen Brennstoffen Kohle, Gas und Öl abgedeckt werden, jedoch stellen diese aufgrund der Ressourcenknappheit, dem CO₂-Ausstoß und der damit einhergehenden Klimaerwärmung keine Langzeitalternative dar. Aus Verpflichtung gegenüber nachfolgenden Generationen müssen wir also verstärkt auf saubere und regenerative Energien setzen.

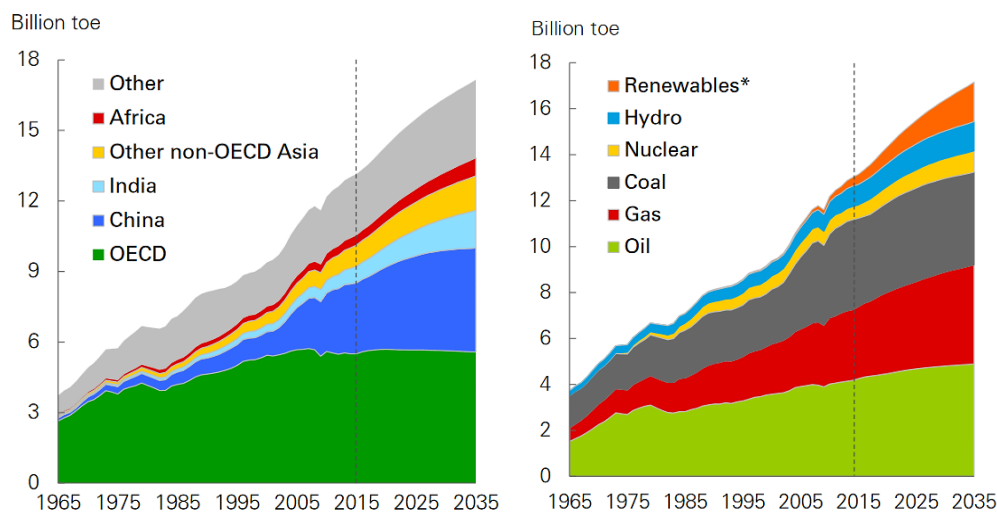


Abbildung 1.1 Links: Entwicklung des Energieverbrauchs von 1965 - 2035 in Billion toe = *tons of oil equivalents* (deutsch: Milliarden Tonnen Öläquivalente). Rechts: Anteil der verschiedenen Energiequellen am Gesamtbedarf. Die Abbildungen wurden dem *BP Energy Outlook 2017* entnommen. In diesem Bericht sind ausschließlich kommerziell gehandelte Energien impliziert und die Daten für erneuerbare Energien, Nuklearenergie und Hydroenergie wurden in die entsprechenden äquivalente fossiler Brennstoffe umgerechnet. Mit freundlicher Genehmigung der BP © *British Petrol*, 2017.^[4]

Erneuerbare Energien sind unter den Energiequellen der am stärksten wachsende Markt. Mit mehr als 8 % Wachstum pro Jahr ist die Sonnenenergie die vielleicht erfolgversprechendste, da sie über den Planeten verteilt und zumindest für die nächsten vier Milliarden Jahre im Überfluss vorhanden ist.^[1,5] Die erneuerbaren Energien machten im Jahre 2015 jedoch nur einen Anteil von ca. 10 % vom Weltenergieerzeugnis aus (Abbildung 1.1).^[3,4] Der limitierende Faktor besteht darin, dass Sonnenenergie für uns nur nutzbar ist, wenn diese in Elektrizität oder Brennstoff umgewandelt wird.^[5] Die Natur ist in der Lage, Sonnenlicht in nutzbare Formen der Energie umzuwandeln. In der Photosynthese setzt sie 0.1 % der eingestrahlten Sonnenenergie in Biomasse um und damit in nutzbare Energie. Für uns bedeutet das, sich von diesen natürlichen biologischen Prozessen inspirieren zu lassen und von ihnen zu lernen. Immerhin liefert die Sonne 10^5 Terrawatt in einem Jahr und damit in einer Stunde so viel Energie, dass der gesamte Weltjahresenergiebedarf gedeckt wäre.^[6] Ein ausschlaggebender Aspekt bei der Photosynthese ist das sogenannte „Lichtsammeln“ (engl. *light harvesting*) in und um das Photosystem II (PS II) von höheren Pflanzen, Algen und Cyanobakterien (Abbildung 1.2).

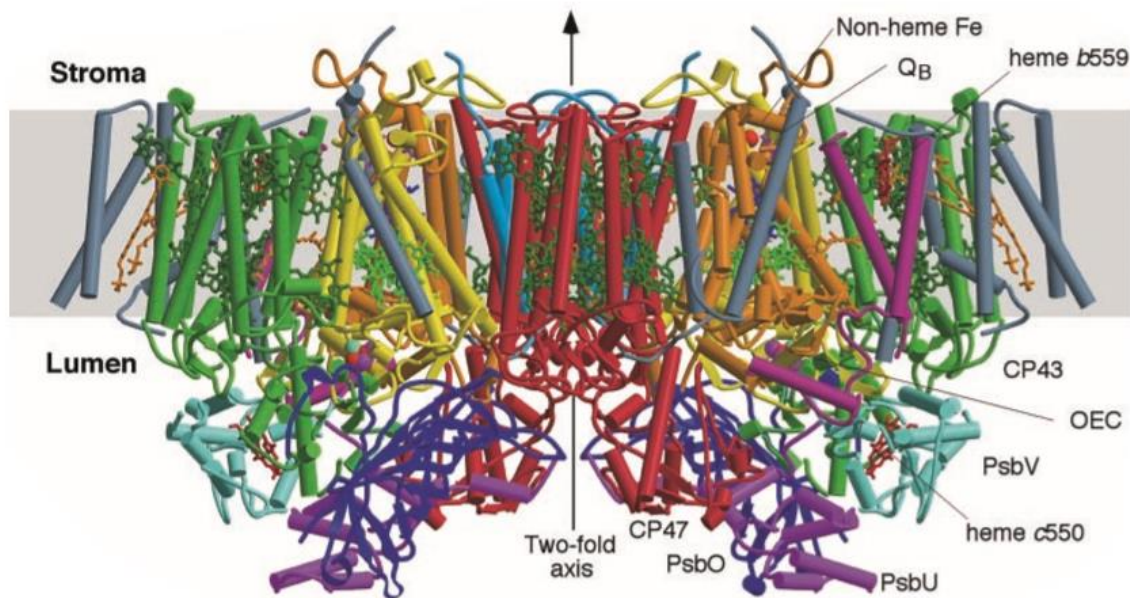


Abbildung 1.2 Struktur des PS II in *Thermosynechococcus elongatus*. Die Helices sind als Zylinder dargestellt. D1: gelb; D2: orange; CP47: rot; CP 43: grün; cytb550: weinrot; PsbL, PsbM und PsbT: hellblau; PsbH, PsbI, PsbJ, PsbK, PsbX, PsbZ und PsbN: grau; extrinsische Proteine PsbO: blau, PsbU: magenta; PsbV: cyan; Chlorophyll des D1/D2 Reaktionszentrum: hellgrün; Phäophytin: blau; Chlorophyll der Antennenkomplexe: dunkelgrün, Carotenoide: orange; Häme: rot; Eisen (nicht-Häme): rot; QA und QB: lila; Sauerstoff-bildendes-Zentrum (*Oxygen-evolving center* (OEC)): Sauerstoff: rot; Mangan: magenta; Calcium: cyan. Zusätzlich ist die zweifache Achse angegeben. Mit freundlicher Genehmigung der *American Association of Science* © 2004.^[7]

Das PS II ist ein Protein-Superkomplex, bestehend aus einem Dimer aus Protein D1 und D2, mehreren Proteinuntereinheiten, einer Vielzahl Cofaktoren wie Chlorophyllderivate, Carotinoide, einem Mn_4CaO_5 -Cluster, Häme, Plastoquinone und Fetten. Das PS II wird von supramolekularen Kräften zusammen gehalten.^[8] PS II ist in der Thylakoidmembran der Chloroplasten eingebettet und in der Lage sichtbares Licht zu sammeln. Zudem nutzt es die Energie um Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zu zerlegen und die gespeicherte Energie in Form von biochemischer Energie weiter zum Photosystem I zu transportieren.^[7,9-12] Das eigentliche Reaktionszentrum ist von Lichtsammelkomplexen des PS II (engl. *light harvesting complexes* LHC II) und kleineren Chlorophyll-Proteinen umgeben.^[13] LHC II funktionieren wie Antennen: sie absorbieren über die enthaltenen Chromophore Sonnenenergie und leiten diese an das Reaktionszentrum weiter (Abbildung 1.3).^[10,14]

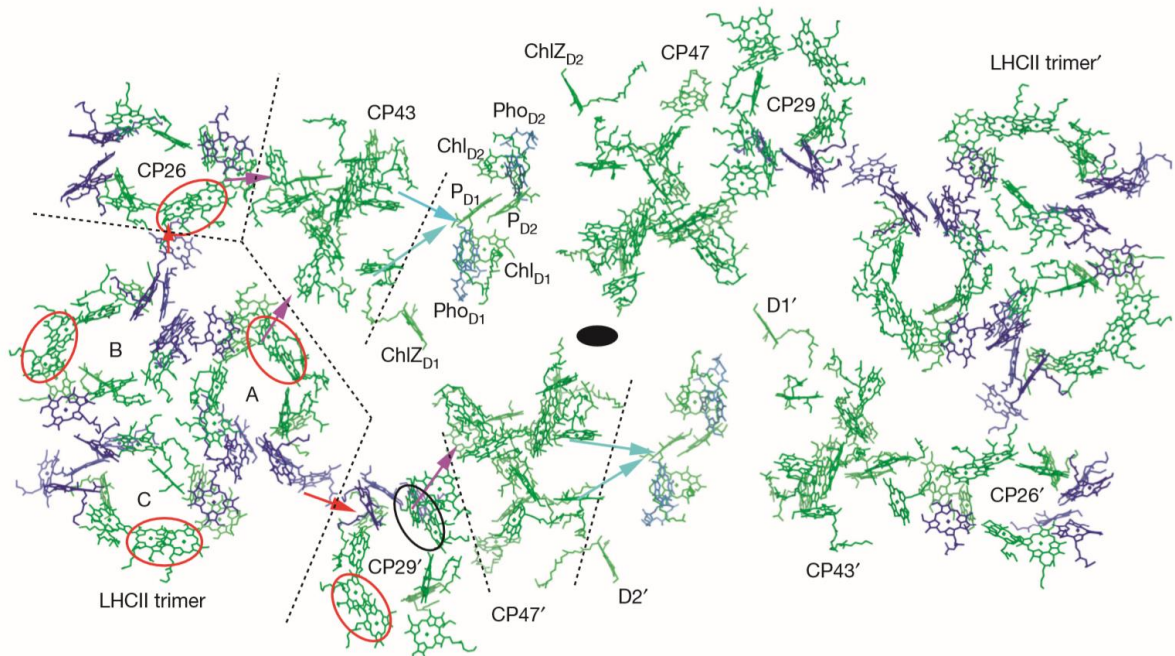


Abbildung 1.3 Anordnung der LHC II um das Reaktionszentrums des PS II von Spinat mit Energietransportweg von den Antennen zum Reaktionszentrum. Chlorophyll (Chl) a: grün, Chl b: blau, Pfeile geben die Potential-Energiewege an. CP29/CP26: rot. Chlorophyll-Protein (CP) CP29/CP26: rot, Reaktionszentrum D1/D2: cyan. Zweifelhäufige Achse: schwarzes Ellipsoid. Mit freundlicher Genehmigung des Springer Nature Verlags © 2016.^[14]

Die Chromophore sind Porphyrinderivate, welche Magnesium(II)-kationen komplexieren. Sie unterscheiden sich je nach Pflanzen- oder Bakterienart in ihrem Aufbau und damit in ihrer π -Elektronenanzahl und ihren Resten.^[15] Sie sind im LHC II so angeordnet, dass sie eine

möglichst große Absorptionsfläche bieten (Abbildung 1.4).^[16] Für einen nahezu verlustfreien Energietransport ist es essentiell, dass die relative Orientierung der einzelnen Chromophore in den LHCs II möglichst exakt durch die umgebende Proteinmatrix kontrolliert wird.

Hierdurch wird ersichtlich, wieso die Kontrolle über die Morphologie der Chromophore eine der wichtigsten Herausforderungen für die Entwicklung moderner optoelektronischer Bauteile ist.^[17–21]

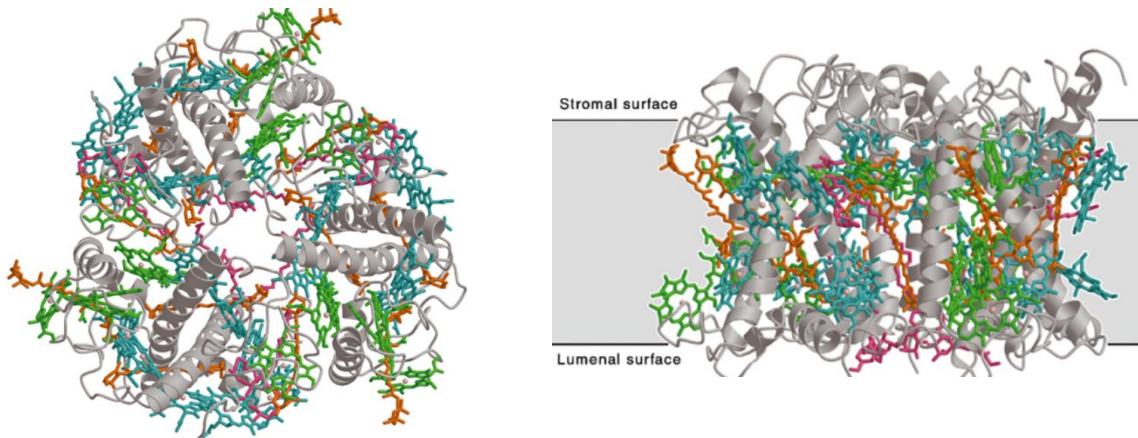


Abbildung 1.4 Darstellung der LHCs II von PS II und die Anordnung der Chromophore. Links: Ansicht von oben; rechts: Seitenansicht. Die LHCs liegen als Trimer vor und sind in eine 3.5 nm breite Lipiddoppelschicht eingebettet. Polypeptide: grau; Chl *a*: cyan; Chl *b*: grün; Carotenoide: orange; Lipide: pink.^[21] Mit freundlicher Genehmigung von *John Wiley and Sons* © 2005.

Um Sonnenenergie zu nutzen, werden bisher organische und anorganische Solarzellen genutzt. Siliziumbasierte anorganische Solarzellen weisen bis *dato* eine höhere Effizienz auf als ihre organischen Pendanten. Für sie werden hochreine kristalline Siliziumschichten verwendet, wobei die Beschaffenheit des Kristalls Einfluss auf den Wirkungsgrad hat.^[22] Organische Solarzellen basieren auf Polymeren oder auf niedermolekularen Halbleitermaterialien.^[23–27] Obwohl organische Solarzellen im Vergleich zu ihren anorganischen Pedants bis zum heutigen Zeitpunkt eine schlechtere Effizienz aufweisen, so bieten sie dennoch einige nicht zu unterschätzenden Vorteile.^[28] Sie sind preisgünstig und energieeffizient in der Produktion, flexibel, druckbar und transparent, aber auch hier ist die Morphologiekontrolle essentiell.^[26,29]

Durch supramolekulare Selbstorganisationsprozesse können große und vor allem extrem geordnete supramolekulare Komplexe aufgebaut werden.^[30] Die Natur nutzt das Prinzip der Selbstorganisation in besonderem Maße. Das bekannteste Beispiele ist der Aufbau der

Desoxyribonukleinsäure (DNS) und, neben dem oben gezeigten PS II, vieler Proteine wie z.B. F-Actin oder *a*-Hemolysin, um nur eine kleine Auswahl zu nennen.^[31,32] Diese werden von einer Vielzahl nicht-kovalenter, supramolekularer Wechselwirkungen zusammengehalten und stabilisiert. Die moderne supramolekulare Chemie wurde von *Cram, Petersen* und *Lehn*, die 1987 den Nobelpreis für Chemie „*for their development and use of molecules with structure-specific interactions of high selectivity*“ erhielten, maßgebend geprägt.^[33] 2016 erhielten *Savage, Feringa* und *Stoddart* den Nobelpreis für „*the design and synthesis of molecular machines*“.^[34] Ein Fakt, der die stetige Entwicklung und enorme Wichtigkeit der supramolekularen Chemie über die letzten 29 Jahre verdeutlicht.

Die supramolekulare Chemie wurde von *Lehn* als „*Chemistry beyond the molecule*“ bezeichnet und beschreibt die Assoziation von zwei oder mehr Einheiten zu einem größeren supramolekularen Komplex.^[35] Durch reversible supramolekulare Bindungen werden die thermodynamisch stabilsten Aggregate gebildet. Somit können Fehler beim Aggregataufbau korrigiert werden und das System kann sich an Veränderungen der äußeren Bedingungen anpassen.

In unserem Arbeitskreis nutzen wir Selbstorganisationsprozesse aus, um zum Beispiel über koordinative Bindungen zwischen Übergangsmetallkationen und Liganden, metallosupramolekulare Aggregate darzustellen. *Stang* fasste dieses Konzept im *molecular-library*-Ansatz zusammen. Durch Kenntnis der Größe, Sterik (beziehungsweise sterische Hinderung) und bevorzugte Koordinationssphäre des Metalls auf der einen Seite, sowie der elektronischen Struktur und Bindungswinkel des Liganden auf der anderen Seite, können metallosupramolekulare Aggregate zu einem gewissen Grad hervorgesagt werden.^[36] Hierbei werden Liganden mit zwei oder mehreren Metallbindungsstellen berücksichtigt. Die zur Ausbildung des Aggregats benötigte Bindungsenergie kommt dabei zu großen Teilen von koordinativen Bindungen. Durch den Einsatz von Elektronendonoren, hier als Ligand bezeichnet und Elektronenakzeptoren, den Übergangsmetallkationen, können somit viele verschiedene metallosupramolekulare Aggregate mit definierter Form dargestellt werden. In Abbildung 1.5 wurden Metallzentren verwendet, die durch inert bindende Liganden zum Teil koordinativ abgesättigt sind und somit nur noch eine kleinere Anzahl von kinetisch labil bindenden Liganden in einer genau definierten räumlichen Anordnung zu binden vermögen. Die partiell blockierten Metallzentren bilden mit verbrückenden zweibindigen Liganden

zweidimensionale Rauten, Quadrate etc. (Abbildung 1.5 links), oder auch dreidimensionale geometrische Strukturen aus (Abbildung 1.5 rechts).^[30,37-41]

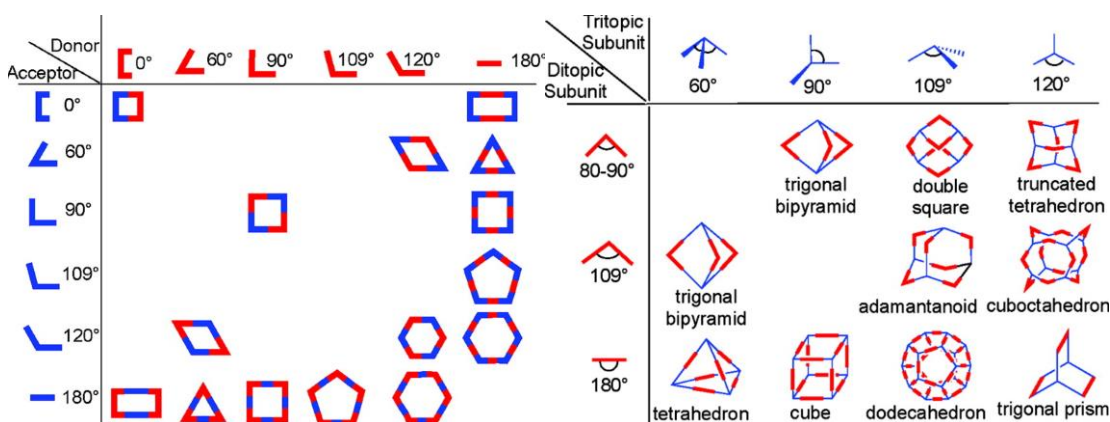


Abbildung 1.5 Darstellung zwei- und dreidimensionaler Aggregate nach dem *molecular-library*-Ansatz von Stang. Mit freundlicher Genehmigung der *American Chemical Society* © 2011.^[30]

Die Synthese immer anspruchsvoller und komplexerer Strukturen auf Grundlage des *molecular-library*-Ansatzes in den letzten Jahren zeigt, dass dieser weltweit Anwendung findet.^[42] Besonders dreidimensionale Strukturen rücken immer mehr in den Fokus der Forschung. Im Folgenden sollen einige interessante Strukturen vorgestellt werden. Supramolekulare Aggregate mit Hohlraum können andere Moleküle einschließen und sind damit für die Wirt-Gast-Chemie oder gar für katalytische Prozesse geeignet.^[43,44] Viele verschiedene Metall-Ligand-Kombinationen wurden bereits publiziert.^[39,45-48]

Vermeintlich einfache M_2L_4 -Käfige, die zum Beispiel je nach Größe des Liganden in der Lage sind Moleküle zu binden (Abbildung 1.6), sind ein großer Bestandteil der aktuellen Forschung. *Kishi* et al. gelang es so, auf Basis eines Anthracen-Liganden, bis zu 1 nm große Gäste in einem Pd_2L_4 -Käfig einzuschließen.^[49]

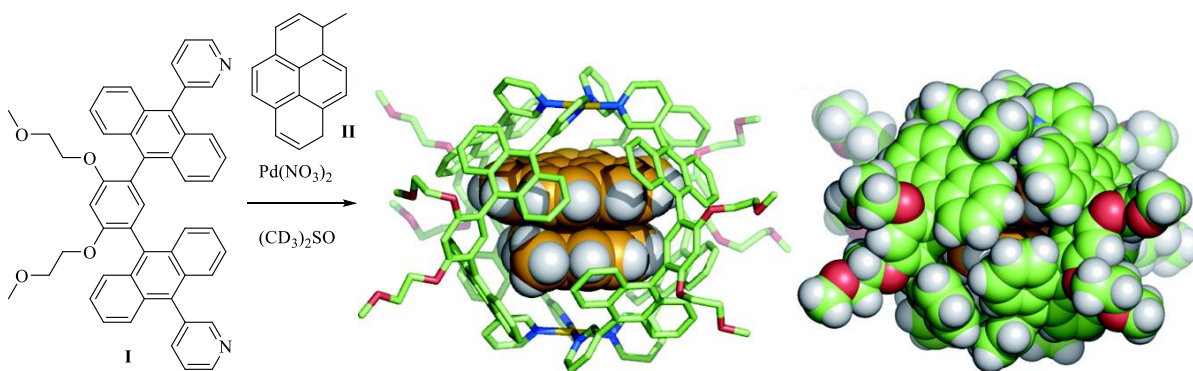


Abbildung 1.6 Synthese des Pd_2L_4 -Komplexes aus dem Bis(anthracen)-Liganden (I) und Palladium(II)-Nitrat mit 1-Methylpyren (II). Links: Röntgenkristall-Struktur mit eingeschlossenem 1-Methylpyren, rechts: raumfüllende Struktur. Mit freundlicher Genehmigung der *American Chemical Society* © 2011.^[49]

Erwähnenswert bei diesem Beispiel ist, dass es durch die Komplexbildung zu einer Fluoreszenzauslöschung der Liganden kommt: durch die Komplexbildung des Metallkations drehen sich die Pyridinringe in die Konjugationsebene des Anthracenrückgrats und damit wird ein strahlungsfreier Übergang über das Palladium(II)-kation bevorzugt.

Größere Aggregate konnte zum Beispiel *Nitschke* et al. in Form eines M_4L_6 -Tetraeders oder $\text{M}_{10}\text{L}_{15}$ -Prismen synthetisieren.^[50–53] In unserer Arbeitsgruppe wurden M_6L_{12} -Würfel und komplizierte $\text{M}'_8\text{M}''_6\text{L}_6$ -Würfel aufgebaut und charakterisiert.^[54,55]

Der Arbeitsgruppe um *Fujita* war es möglich, aus tetravalenten, quadratisch-planar koordinierenden Palladium(II)-kationen und starren, zweibindigen Liganden mit entsprechendem Koordinationswinkel mehrere nanometergroße $\text{Pd}_{12}\text{L}_{24}$, $\text{Pd}_{24}\text{L}_{48}$ bzw. $\text{Pd}_{30}\text{L}_{60}$ -Sphären aufzubauen. Hierbei wird aus 36, 72 oder sogar 90 Einzelkomponenten jeweils ein definiertes Supramolekül gebildet, das über metallosupramolekulare Wechselwirkungen zusammengehalten wird. Über Kernresonanzspektroskopie, Massenspektrometrie und sogar Röntgenstrukturanalyse konnten diese supramolekularen Giganten charakterisiert werden (Abbildung 1.7).^[45,50,56–59] Ausgehend von nur einer Ligandensorte und einer Sorte Metallkation können verschiedene Polyeder hergestellt werden. Die verwendeten Liganden unterscheiden sich in ihrer Größe und in ihrem Öffnungswinkel zwischen den Koordinationseinheiten. Die Größe der Aggregate nimmt mit größer werdendem Winkel der Liganden zu: ausgehend von Ligand **III**, der mit einem Winkel von 90° ein Pd_6L_{12} Aggregat bildet, bis zum Liganden **VI**, der

mit einem Bisswinkel von 150° einen $\text{Pd}_{30}\text{L}_{60}$ Aggregat aufbaut. Damit sind Aggregate mit einem Durchmesser von bis zu neun Nanometer zugänglich.^[60]

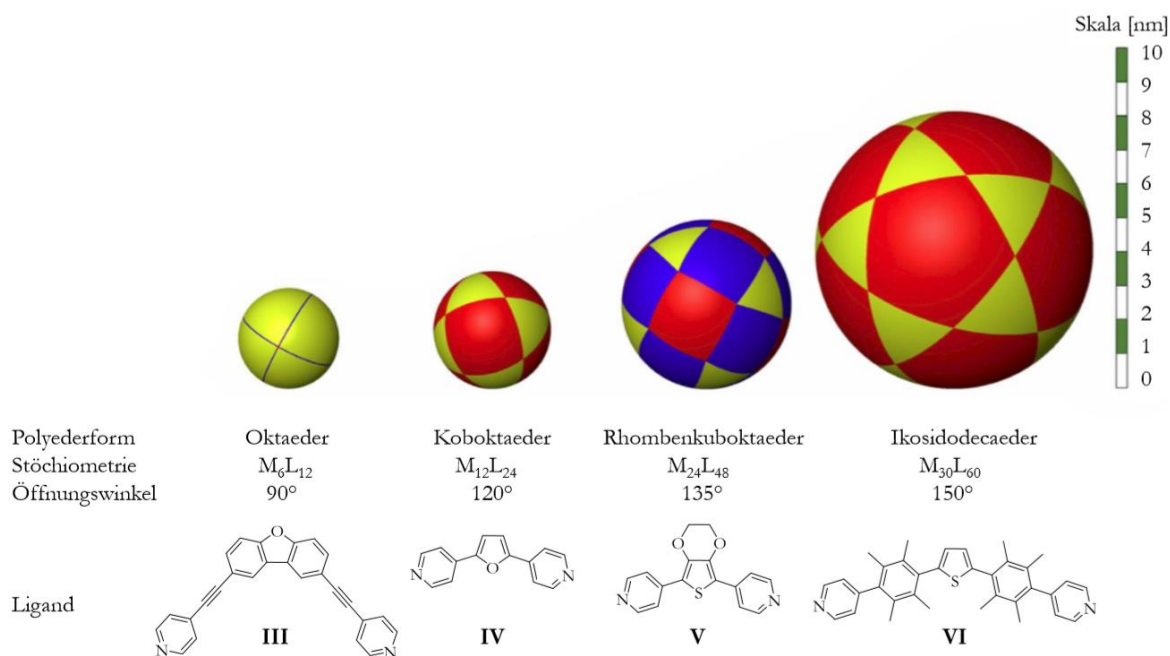


Abbildung 1.7 Metallosupramolekulare Sphären im schematischen Größenvergleich. Die Sphären werden mit Palladium(II)-kationen aus den darunter gezeigten Liganden **III-VI** aufgebaut. Adaptiert und abgebildet mit freundlicher Genehmigung von *Elsevier Inc* © 2016.^[60]

In diesem Bereich kann in unserem Arbeitskreis auf Expertise zurückgegriffen werden. *Güttz* war es möglich durch Liganden, die Pyridinkoordinationsstellen enthielten, auf Basis von chiralen 1,1'-Bi-2-naphthol (BINOL)-Bausteinen künstliche Palladium(II)-Würfel und -Sphären weiter zu funktionalisieren. BINOL war bis dahin ein im Arbeitskreis *Lützen* häufig verwendeter Baustein, um zum Beispiel metallosupramolekulare Rhomboeder aufzubauen.^[61] Zum einen konnte aus dem enantiomerenreinen 6,6'-BINOL-Derivat selektiv *endo*-funktionalisierte Pd_6L_{12} -Würfel und zum anderem aus den 3,3'-Bausteinen *exo*-funktionalisierte $\text{Pd}_{12}\text{L}_{24}$ -Aggregate aufgebaut werden (Abbildung 1.8).^[54] Diese Aggregate sind aufgrund der inhärenten chiralen Information der Liganden ebenfalls chiral. Über die Methoxymethyl-geschützten Alkoholgruppen ist es theoretisch möglich, weitere funktionelle Gruppen an das Aggregat anzubringen, was im Hinblick auf mögliche Wirt-Gast-Chemie und damit einhergehende mögliche stereoselektive Synthese oder Katalyse äußerst interessant wäre. Zur Generierung extrem geordneter Strukturen

ist dieser Ansatz wie gezeigt gut etabliert und scheint für die Verbesserung der morphologischen Eigenschaften von Farbstoffmolekülen in organischen Materialien prädestiniert.

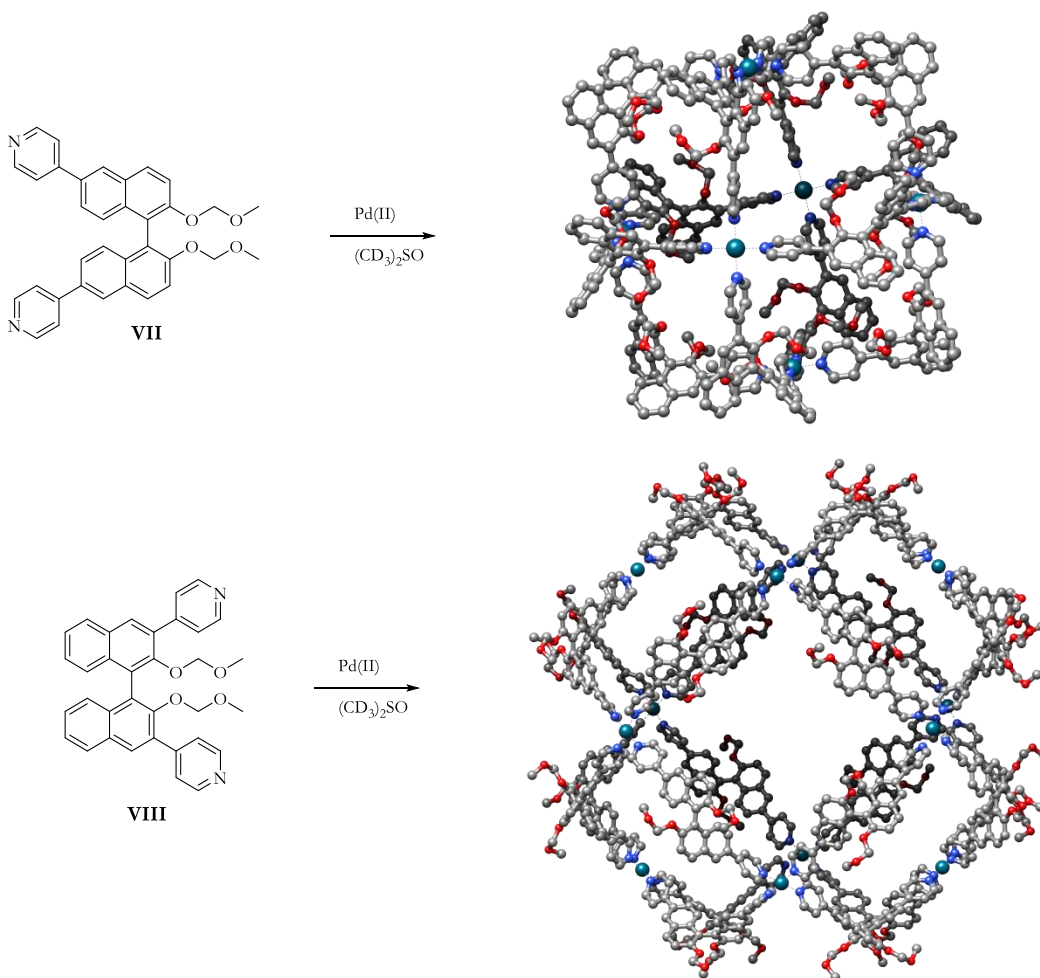


Abbildung 1.8 Oben: von Gütz et al. synthetisierter chiraler Pd₆(VII)₁₂-Würfel. Der auf Basis von enantiomerenreinen 3,3'-funktionalisiertem BINOL (VII) aufgebaute Würfel ist *endo*-funktionalisiert. Unten: chirale Pd₁₂(VIII)₂₄-Sphäre auf Basis von enantiomerenreinen 6,6'-funktionalisiertem BINOL (VIII). Die Sphäre ist *exo*-funktionalisiert. Die Strukturen wurden DFT optimiert. Adaptiert und abgebildet mit freundlicher Genehmigung des WILEY-VCH Verlages GmbH & Co KGaA, Weinheim © 2014.^[54,62,63]

Dabei ist die Kombination aus Metallkationen und photoaktiven Liganden zu licht-emittierenden supramolekularen Koordinationskomplexen, trotz ihres vermeintlichen Potentials, ein vergleichsweise neuer und weitestgehend unerforschter Bereich der supramolekularen Chemie. Unter den wenigen bisherigen Beispielen gibt es einige interessante Strategien: So werden beispielsweise Liganden verwendet, die selbst keine Chromophore darstellen und erst

durch Fixierung in supramolekularen Strukturen photoaktiv werden. Dies zeigt ein Beispiel der Arbeitsgruppe *Stang*. Hier werden aus Tetra-(4-pyridinphenyl)ethylen-Liganden (Abbildung 1.9, **IX**) und Carboxylatliganden (Abbildung 1.9, **X** und **XI**) durch Koordination an *cis*-geschützten Platin(II)-kationen tetragonale Prismen synthetisiert. Erst durch die Koordination des Platins drehen sich die zuvor orthogonal stehenden Pyridinringe in die Konjugationsebene des Ligandenrückgrats ein und bilden so ein großes, konjugiertes System. Dadurch werden strahlungslose Übergänge unwahrscheinlicher. Sowohl durch die größere Konjugation als auch durch Metall-Ligand-Ladungs-Transfer-Prozesse (engl. *metal-ligand-charge-transfer MLCT*) wird das metallosupramolekulare Aggregat photoaktiv.^[64]

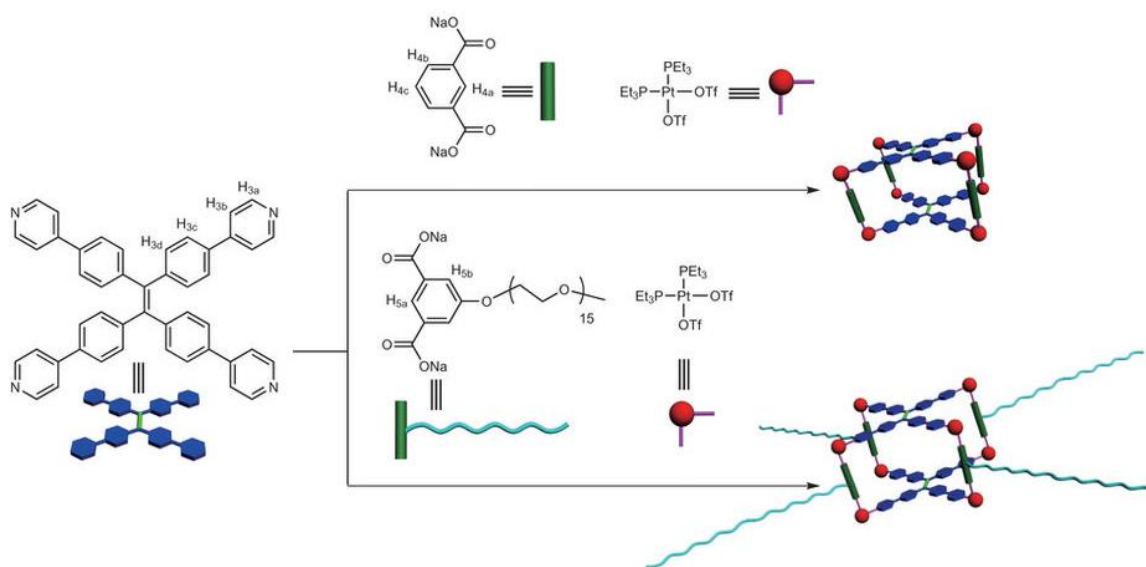


Abbildung 1.9 Darstellung des photoaktiven, supramolekularen Koordinationskomplexes durch Komplexierung von Tetra-(4-pyridinphenyl)-ethylen-Liganden (**IX**) und zwei verschiedenen Carboxylatliganden (**X** und **XI**) zu $\text{Pt}_8(\mathbf{IX})_2(\mathbf{X})_4$ bzw. $\text{Pt}_8(\mathbf{IX})_2(\mathbf{XI})_4$ Prismen. Adaptiert und abgebildet mit freundlicher Genehmigung des *Springer Nature* Verlags © 2015.^[64]

Ein anderer Ansatz ist, chromophore Gruppen direkt in den Liganden zu integrieren. *Wüthner* war einer der ersten, der das Potential der morphologischen Kontrolle von Chromophoren durch Selbstorganisationsprozesse von metallosupramolekularen Aggregaten erkannte. Hierzu war ein Chromophorenpaar nötig, das sowohl durch gute Fluoreszenzquantenausbeuten als auch durch eine gute Spektralüberlappung gut zueinander passt. Mit vier Perylenbisimid-basierten Liganden und *cis*-geschützten Platin(II)-kationen synthetisierte *Wüthner* Pt_4L_4 -Quadrate nach dem *molecular-library*-Ansatz. Durch weitere Funktionalisierung am Perylenbisimid-Grundgerüst durch

vier Pyrenchromophore war es möglich einen intrasupramolekularen Energietransfer in Anlehnung an den des PS II durchzuführen (Abbildung 1.10).^[65]

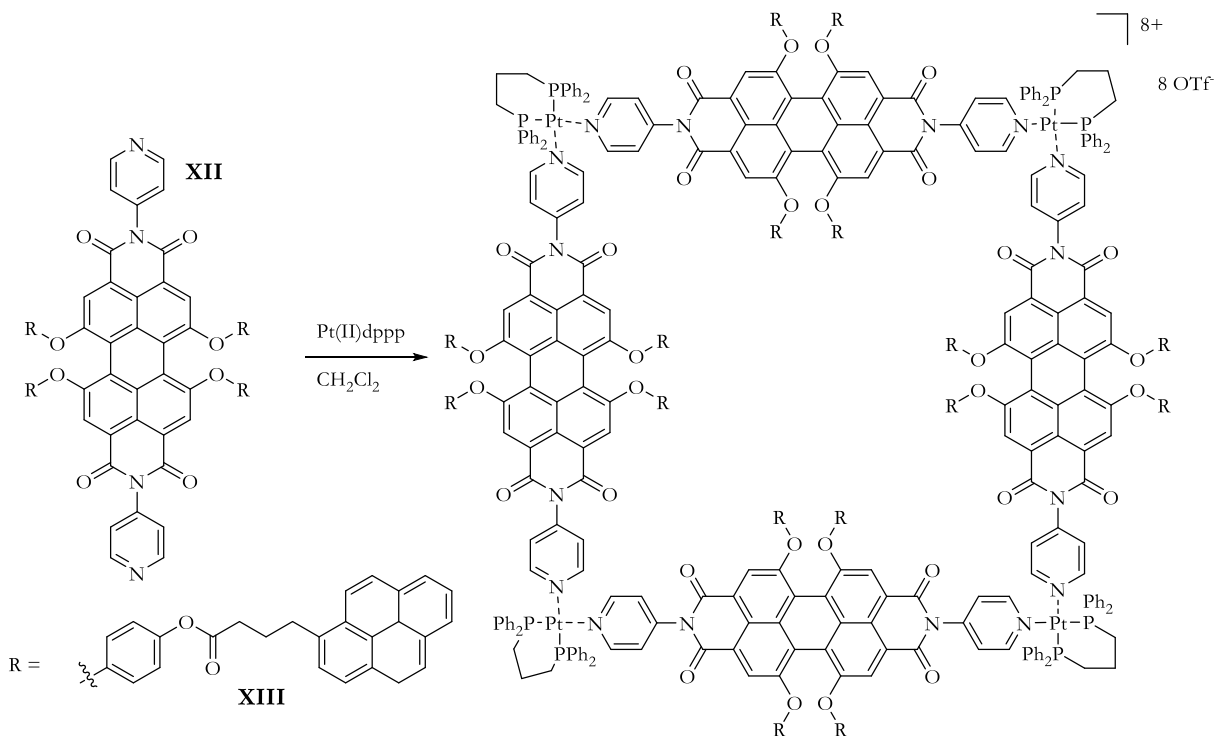


Abbildung 1.10 Würthners Pt₄L₄-Quadrat, aufgebaut aus vier Bisimidliganden (XII), die jeweils mit vier zusätzlichen Pyren Chromophoren (XIII) funktionalisiert sind und vier *dppp*-geschützten Pt(II)-Ecken.^[65] (*dppp* = 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan).^[65]

Der Arbeitsgruppe um *Clever* war es möglich, ein metallosupramolekulares Aggregat zu entwickeln, das in einem Selbstorganisationsprozess aus zwei verschiedenen Liganden ein supramolekulares Donor-Akzeptor-Aggregat bildet.^[18] Grundlage dieses Aggregates ist die Bildung eines supramolekularen [2]Catenans aus formal zwei Pd₂L₄-Käfigen (Abbildung 1.11). Solche Catenane können sich bilden, wenn eine Vororganisation durch zusätzliche nicht-kovalente Interaktionen wie zum Beispiel Anionentemplateffekte, hydrophobe Effekte, Metallkoordination oder Wasserstoffbrückenbindungen stattfindet. Die entropische Hinderung, die die Bildung supramolekularer Aggregate hemmt, kann durch solche Effekte überkompensiert werden.^[66,67] Die beiden Liganden bestehen zum einen aus elektronenreichen Phenothiazinderivaten (Abbildung 1.11, XIV) und zum anderen aus elektronenarmen Anthrachinonderivaten (XV), die beide mit Pyridinkoordinationsstellen versehen sind. Sie

werden durch den Selbstorganisationsprozess mit Palladium(II)-kationen statistisch gemischt und bilden so Donor-Akzeptor-Aggregate. Durch die Anordnung der Donor- beziehungsweise Akzeptormoleküle in dem Catenan ist eine lichtinduzierte Elektronenwanderung möglich.^[18]

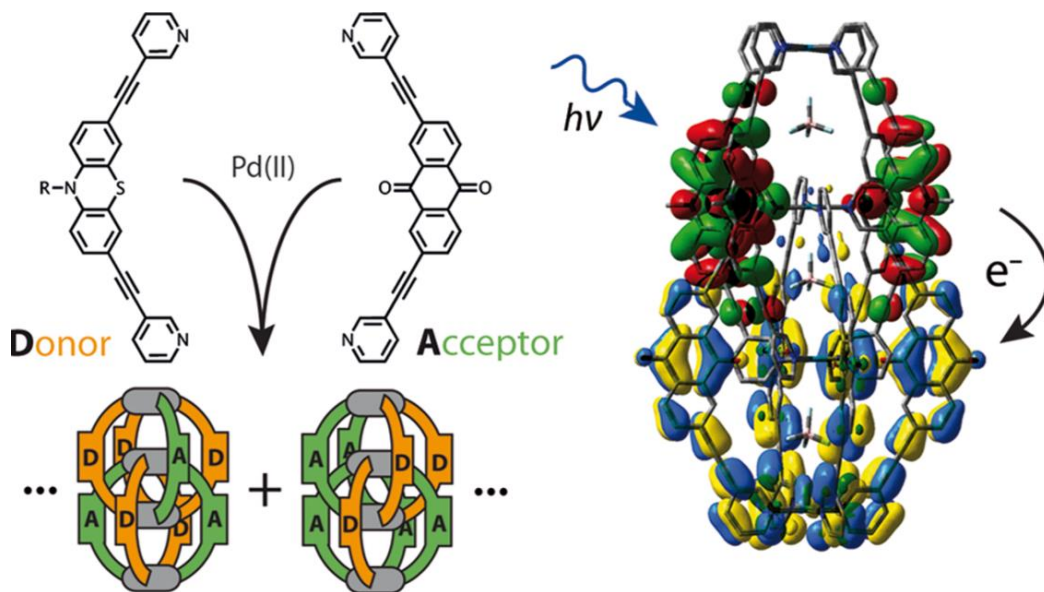


Abbildung 1.11 Das [2]Catenan von *Clever et al.*: aus zwei verschiedenen Liganden werden mit Palladium(II)-kationen statistisch gemischte Komplexe gebildet (links). Durch die Anordnung von Donor- und Akzeptor-Einheiten im Aggregat ist eine lichtinduzierte Elektronenübertragung möglich (rechts). Abgebildet mit freundlicher Genehmigung der *American Chemical Society*, © 2016.^[18]

Diese Beispiele zeigen, dass die Forschung zur Morphologiekontrolle von Chromophoren durch metallvermittelte Selbstorganisationsprozesse zwar noch ein sehr „junges“ Forschungsthema ist, aber dennoch großes Potential besitzt.

Als chromophores Rückgrat kann hierbei auf eine Vielfalt organischer Verbindungen zurückgegriffen werden. *Wüthner* benutzte im oben gezeigten Beispiel Perylenbisimide und Pyren. Ebenso ist es möglich andere Chromophore zu nutzen. Einige Anforderungen sollte es jedoch erfüllen. So sollte es leicht zu synthetisieren und zu funktionalisieren sein, nicht zu teuer oder empfindlich gegenüber Umwelteinflüssen sein. Weiterhin sollte das Chromophor über gute Fluoreszenzquantenausbeuten und ein scharfes Fluoreszenzsignal verfügen, damit es in Betracht gezogen werden kann. Als potentieller Baustein in optoelektronischen Bauteilen sollte es stabil gegenüber Umwelteinflüssen und *Photobleaching* sein.

1.2 Das BODIPY-Chromophor

All diese Voraussetzungen treffen auf das 4,4-Difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen, im Folgenden mit BODIPY abgekürzt (von Boron-Dipyrromethen), zu. BODIPY ist ein kleines Farbstoffmolekül und besteht aus einem Dipyrromethen-Gerüst, welches ein Borzentrum komplexiert. Das Borzentrum ist als BX_2N_2 tetraedrisch von vier Substituenten koordiniert. In den gängigsten Verbindungen ist $X = \text{Fluor}$.^[68] Durch die Koordination des Borzentrums ist das Dipyrromethen-Gerüst planar. BODIPY ist ein zwölfgliedriges, aus drei Ringen bestehendes System, in dem zehn π -Elektronen delokalisiert sind. Diese Ringe können in einen Pyrrolring (Abbildung 1.12, grün), ein Azafulven- (Abbildung 1.12, blau) und ein Diazaborinin-Ringderivat (Abbildung 1.12, rot) unterteilt werden.^[69] Pyrrol und Azafulven reagieren aufgrund ihrer komplementären Elektronendichte unterschiedlich, so werden Azafulvene von Nucleophilen angegriffen, Pyrrol jedoch nicht. Im BODIPY kommt es jedoch durch die konjugierten Elektronen zu einer Delokalisierung der positiven Ladung und eine Unterscheidung beider Ringstrukturen ist nicht mehr möglich. Das IUPAC Nummerierungssystem für BODIPY ist in Abbildung 1.12 (**XVI**) angegeben. Die Position 8 wird hierbei auch oft als *meso*-Position bezeichnet. Die negative Ladung wird in der Literatur, wie unten gezeigt, formal am vierfach koordinierten Boratom angegeben, jedoch zeigen quantenmechanische Berechnungen, dass aufgrund der hohen Elektronegativität der Fluoratome die negative Ladung mit hoher Wahrscheinlichkeit bei den Fluoratomen lokalisiert ist.^[69] Da das Bor nicht sp^2 -hybridisiert ist, dem System aber die nötige Rigidität verleiht, wird BODIPY auch als Quasiaromat bezeichnet.^[70,71]

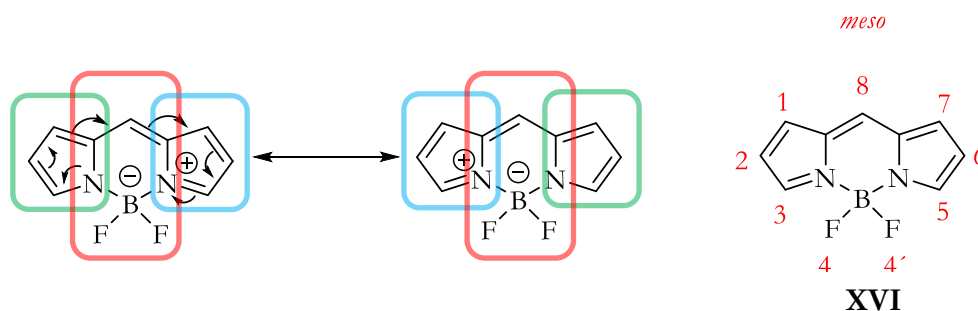


Abbildung 1.12 Mesomere Grenzformeln des BODIPY und Unterteilung der einzelnen Ringsysteme des BODIPY, Pyrrolring: grün, Azafulven: blau, Diazaborinin: rot. Rechts: Nummerierung des BODIPY-Ringsystems nach IUPAC.

Die ersten BODIPY-Derivate wurden 1968 von *Treibs* und *Kreuzer* synthetisiert.^[72] Das zu Grunde liegende unsubstituierte BODIPY wurde jedoch aufgrund seiner hohen Reaktivität erstmals 2009 von *Tram* et al. synthetisch hergestellt und charakterisiert.^[73] Durch die Funktionalisierbarkeit aller Positionen und der damit einhergehenden Vielfältigkeit des BODIPYs ist dieses Chromophor zu einem ganz besonderen Baustein für Synthesechemiker geworden. Die Synthese verläuft im Regelfall in einer Eintopf-Reaktion mit vier aufeinanderfolgenden Stufen. Zunächst findet eine säurekatalysierte Kondensationsreaktion von Pyrrol **XVII** mit Aldehyd **XVIII** statt (Abbildung 1.13).^[74]

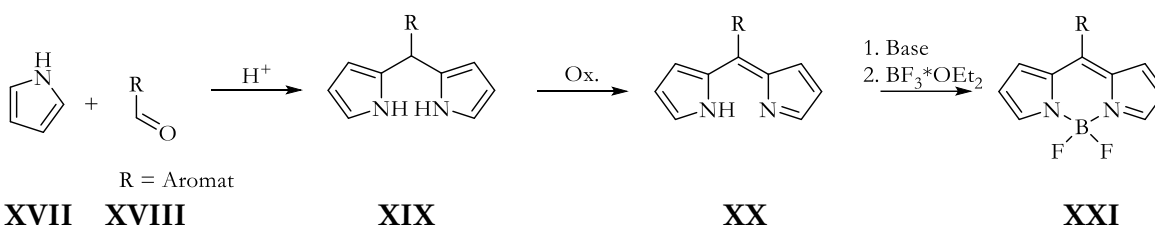


Abbildung 1.13 Klassische Synthese von BODIPY ausgehend von Pyrrol (**XVII**) und einem (aromatischen) Aldehyd (**XVIII**): säurekatalysierte Kondensation zu **XIX**, Oxidation zu **XX**, Deprotonierung und Komplexierung von $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ zu BODIPY **XXI**.

Das entstehende Dipyrrolmethen (**XIX**) wird durch Oxidation, im Regelfall mit einem Oxidationsmittel wie *p*-Chloranil oder 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzochinon, zum Dipyrrin umgesetzt (**XX**). Die Oxidation sollte direkt im Anschluss erfolgen, da das entstehende Dipyrrolmethen säure-, licht- und feuchtigkeitsempfindlich ist. Das Oxidationsprodukt **XX** wird anschließend von einer Base deprotoniert und mit Bortrifluoretherat komplexiert, wodurch BODIPY (**XXI**) erhalten wird.

(Aromatische) Substituenten in *meso*-Position haben oft nur einen sehr geringen Einfluss auf die Fluoreszenz- und Emissionseigenschaften des BODIPYs. Grund hierfür ist, dass Substituenten in 1,7-Position des BODIPYs eine freie Rotation der Aromaten in *meso*-Position behindern und somit der aromatische Substituent orthogonal zum π -Elektronensystem des BODIPYs steht, wodurch eine Konjugation ausgeschlossen ist. Ist eine solche Hinderung durch Substituenten nicht gegeben, ist die Quantenausbeute für diese BODIPY-Derivate aufgrund strahlungsloser Energieverluste des angeregten Zustandes signifikant geringer. Häufig werden zur Synthese von BODIPY-Derivaten Pyrrole eingesetzt, die in 2- und 4-Position durch Alkylgruppen blockiert sind. Dies macht es unnötig in einem Überschuss von Pyrrol zu arbeiten. Unsubstituiertes BODIPY kann sehr leicht von Elektrophilen angegriffen werden und ist dadurch synthetisch

nur unter größerem Aufwand herzustellen. In der Literatur sind daher hauptsächlich BODIPY-Derivate zu finden, die in Position 1, 3, 5 und 7 Methylgruppen besitzen, die Synthese hierfür hat sich mittlerweile etabliert.^[68] Je nach eingesetztem Pyrrol beziehungsweise Aldehyd kann der BODIPY-Kern anschließend weiter funktionalisiert werden. Eine Übersicht dazu ist in Abbildung 1.14 gegeben. Bei guter Synthesepaltung kann so jede Position selektiv zugänglich gemacht werden.^[74-94]

In der Biologie, Chemie, Physik aber auch den Materialwissenschaften und der Medizin ist es mittlerweile Stand der Technik oder Bestandteil aktueller Forschung BODIPY-Derivate einzusetzen, denn durch BODIPY werden neben vielen anderen Anwendungsbereichen neue Generationen von Sensoren, Photosensibilatoren, Organischen Lichtemittierenden Dioden-Materialien (OLED, engl. = *Organic Light Emitting Diodes*) oder potentielle Materialien für molekulare Logikgatter zugänglich.^[91,94-106] Auch im Kontext einer regenerativen Energiegewinnung konnte BODIPY bereits als Chromophor in Solarzellen eingesetzt werden.^[107-109] Anhand der gezeigten Beispiele ist ersichtlich, wie flexibel und erfolgreich einsetzbar BODIPY-Systeme sind.

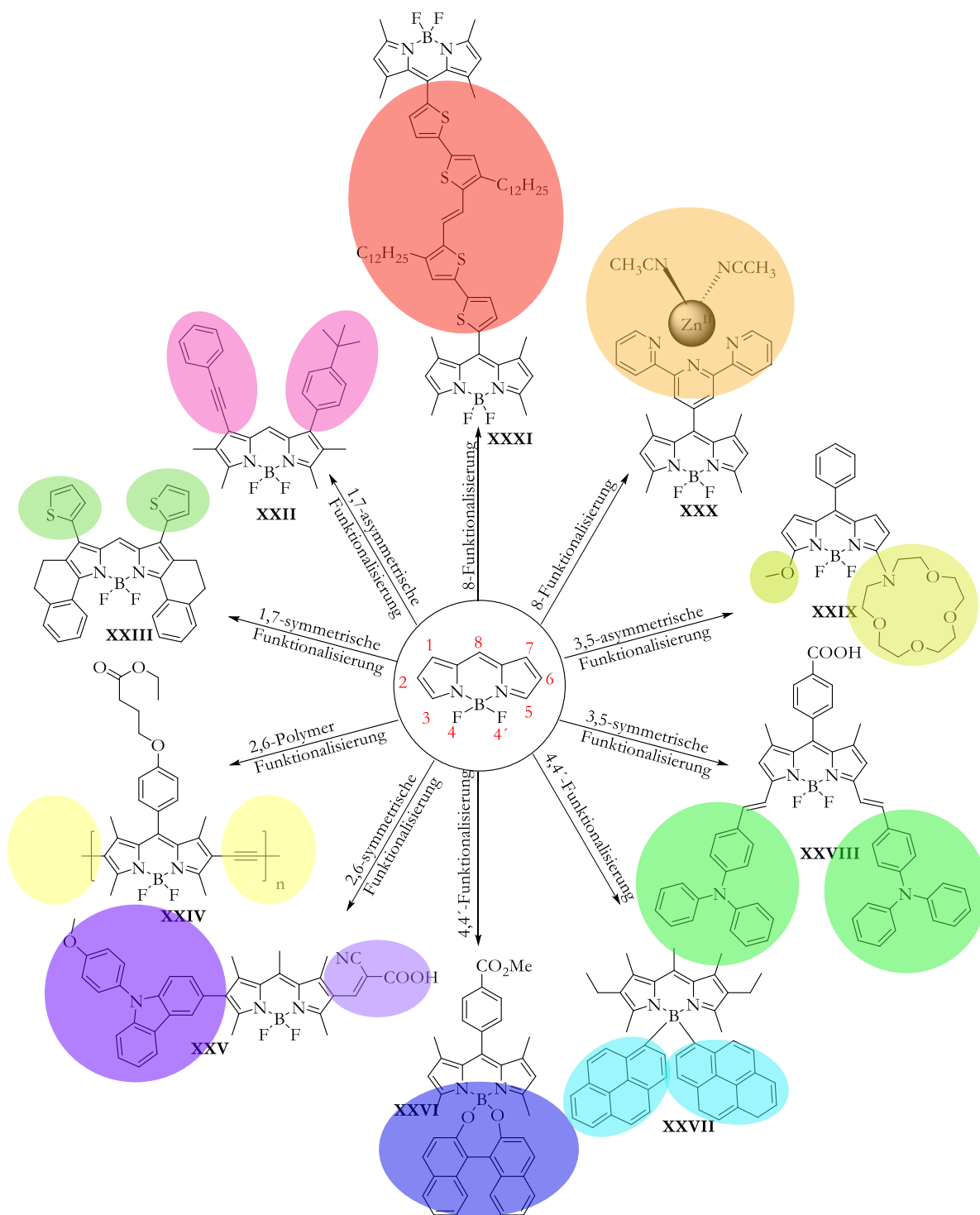


Abbildung 1.14 Literaturbekannte funktionalisierte BODIPY-Derivate. **XXII**: asymmetrisch 1,7-funktionalisiert in pink;^[74] **XXIII**: symmetrisch 1,7-funktionalisiert in hellgrün;^[74] **XXIV**: Polymerisation in 2,6-Position in gelb;^[79] **XXV**: 2,6-asymmetrische Funktionalisierung in lila;^[85] **XXVI**: 4,4'-Funktionalisierung zum O-BODIPY in blau;^[90] **XXVII**: 4,4'-Funktionalisierung zum C-BODIPY in cyan;^[92] **XXVIII**: 3,5-Funktionalisierung durch Kondensation von C-H-aciden Protonen in grün;^[83] **XXIX**: 3,5- Funktionalisierung durch Substitution in sandfarben;^[86] **XXX** und **XXXI**: Funktionalisierung der *meso*-Position in orange und in rot.^[93,94]

2. Motivation

Den in der Natur vorkommenden komplexen Strukturen von photosynthesefähigen Pflanzenzellen und Bakterien ist gemein, dass sie eine Vielzahl von Chromophoren in definierten Abständen und relativer Orientierung zueinander um ein Reaktionszentrum aufweisen.^[10,13,14] Im Rahmen dieser Arbeit sollten definierte Strukturen aufgebaut und mit π -konjugierten Systemen funktionalisiert werden, die diese komplexen Strukturen strukturell nachahmen aber gleichzeitig auf ein im Labor synthetisierbares und charakterisierbares Maß reduzieren.

Um dieses Ziel zu erreichen, sollen auf Basis der Erfahrungen des Arbeitskreises *Lützen* metallocupramolekulare Käfigstrukturen hergestellt werden, die mit Chromophoren dekoriert sind. Hierzu sollen zum einen starre, zweibindige und verbrückende Liganden und zum anderen Metallkationen mit definierter Koordinationssphäre genutzt werden, um definiert Strukturen über Selbstorganisationsprozesse zu bilden.

Hierbei soll auf Palladium(II)-kationen zurückgegriffen werden, da mit diesen vorhersagbare Aggregate der Zusammensetzung $[\text{Pd}_n\text{L}_{2n}]^{2n+}$ verlässlich dargestellt werden können. Durch Variation der Liganden können so Strukturen verschiedener Größenordnungen dargestellt werden.

Essentiell ist dabei die Kontrolle der Lage der Chromophore. Zur optimalen Strukturierung der Verbindungen muss sichergestellt werden, dass die Käfigstrukturen verlässlich auf der *endo*- beziehungsweise *exo*-Position des Aggregates mit den Chromophoren dekoriert sind. Denn für einen Energietransport ist die Kontrolle über die relative Orientierung der Chromophore zueinander sowie zu einem möglichen Reaktionszentrum elementar wichtig. Nur so können Energieübertragungen effektiv stattfinden. In Abbildung 2.1 ist schematisch ein mit Chromophoren in *exo*-Position funktionalisiertes $\text{M}_{12}\text{L}_{24}$ -Aggregat dargestellt.

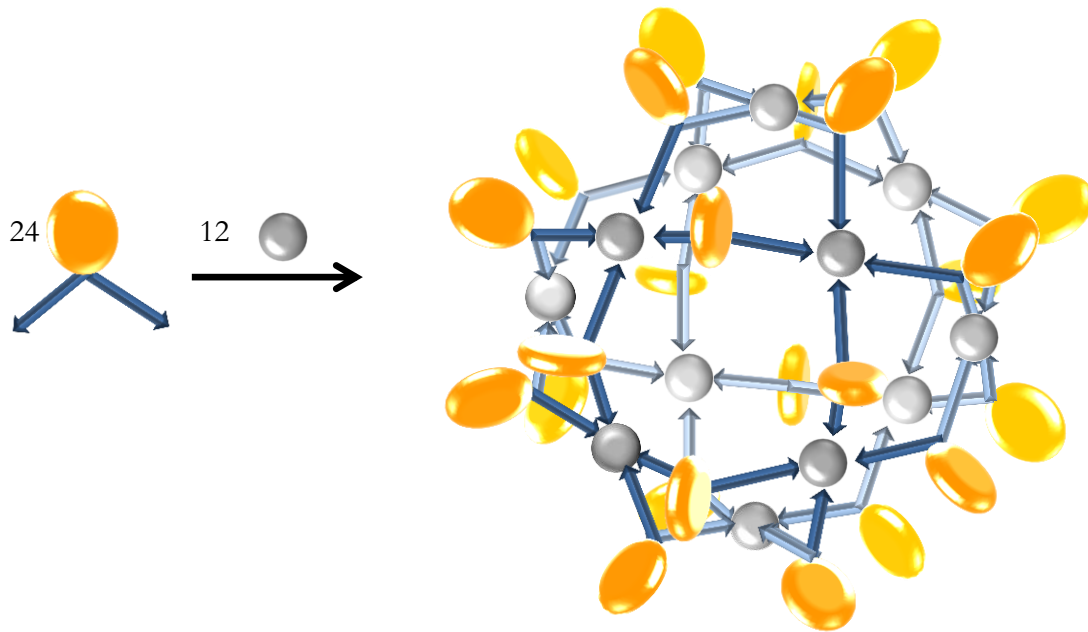


Abbildung 2.1 Schematische Darstellung eines *exo*-funktionalisierten $M_{12}L_{24}$ -Aggregates, aufgebaut aus 24 Liganden (blau), die je einem Chromophor (gelb) tragen und zwölf Metallkationen (silbern).

Zu Beginn dieser Arbeit soll mit verhältnismäßig simplen Liganden gearbeitet werden, die auf kleinere Aggregate abzielen. Mit ihnen sollen Modellsysteme für später folgende komplexere Aggregate geschaffen werden.

Für die Synthese der Modellsysteme ist eine gründliche Planung bezüglich des Aufbaus und Designs der Liganden unerlässlich und bildet somit einen wichtigen Aspekt dieser Arbeit. Neben der Entwicklung und Synthese der Liganden und Aggregate ist besonders ihre Charakterisierung ein nicht zu unterschätzender Aspekt, der in dieser Arbeit einen großen Stellenwert besitzt.

3. Zweikernige Palladium-basierte Käfigstrukturen

3.1 Allgemeine Vorgehensweise

Die in diesen Kapiteln vorgestellten Liganden wurden auf Basis des *molecular-library*-Ansatzes entwickelt. Durch theoretische Berechnungen der potentiellen Aggregate im Vorfeld konnten diese Liganden synthetisiert und durch Selbstorganisationsprozesse zu supramolekularen Metallaggregaten umgesetzt werden.

Die in den folgenden Kapiteln gezeigten Liganden unterscheiden sich prinzipiell in der Position der Pyridinkoordinationsstelle. Hierdurch kann zwischen kleinen M_2L_4 -Aggregaten und großen $M_{12}L_{24}$ -Aggregaten variiert werden.

Zunächst sollen die vermeintlich einfachen, kleinen M_2L_4 -Aggregate thematisiert werden und auf die daraufhin folgenden $M_{12}L_{24}$ -Sphären vorbereiten. Zur Charakterisierung sollen die bei uns im Arbeitskreis etablierten Methoden verwendet, aber auch neue entwickelt werden, um die gewünschten Strukturen zu verifizieren.

Wie unter anderem die Arbeitsgruppen *Clever*, *Hooley* und *Lützen* zeigen konnten, lassen sich C-förmige Liganden mit zwei 3-Pyridin-Donoreinheiten und tetravalente quadratisch-planar koordinierende Metallkationen, wie Palladium(II) oder Platin(II), in einem Selbstorganisationsprozess zu den thermodynamisch stabilen Pd_2L_4 -Aggregaten umsetzen (Abbildung 3.1).^[110–114] Dieser Schritt der Selbstorganisation verläuft dabei oft mit quantitativen Ausbeuten. Großes Interesse erfahren diese definierten supramolekularen Koordinationskomplexe wegen ihrer Variabilität *in puncto* Funktionalität und Verwendbarkeit. So können diese Aggregate als Katalysatoren für *Buchwald-Hartwig*-Aminierungen oder als potentielle Transportsysteme für Krebsmedikamente wie Cisplatin genutzt werden.^[115–119] In den meisten dieser Fällen sind die genutzten Pyridin-Donor-Einheiten über eine Ethinylbrücke an ein (aromatisches) System gebunden. Die Brücke sorgt bei den Systemen für ausreichend Platz zwischen den aromatischen Systemen, um negative sterische und beziehungsweise oder stereoelektronische Effekte zu umgehen. Das führt zu klammerartigen Liganden, die die beiden

Metallkationen komplexieren. In Abbildung 3.1 ist beispielhaft der Selbstorganisationsprozess eines beliebig funktionalisierten C-förmigen Liganden **L** gezeigt, der mit zwei Metallkationen ein definiertes M_2L_4 -Aggregat bildet. Viele in der Literatur beschriebenen Strukturen sind auf diesem verhältnismäßig einfachen aber genialen Konzept aufgebaut und erzeugen supramolekulare Verbindungen mit spektakulären Eigenschaften.

Die Reste R und R' sollen auf die vielseitige Modifizierbarkeit des Aggregates sowohl in *exo*- als auch in *endo*-Position verweisen. Zusätzlich kann das Ligandengerüst selber eine intrinsische Funktionalität aufweisen.

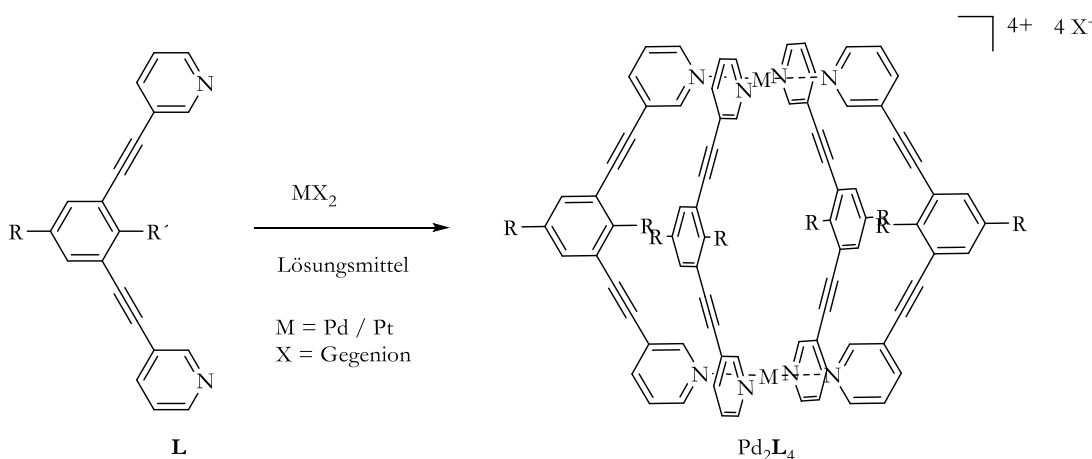


Abbildung 3.1 Allgemeine Form eines C-förmigen Liganden **L** und dessen Umsetzung mit tetravalenten Metallkationen (M = Palladium(II) oder Platin(II)) zu definierten M_2L_4 -Aggregaten (X^- = Gegenion). R oder R' = beliebige funktionelle Gruppe.

Ein aktuelles Beispiel von *Elliott et al.* zeigt, dass es möglich ist verschiedene Ruthenium(II)-basierte Chromophore in der *exo*-Position des Palladium(II)-Aggregates einzubringen.^[120] Die resultierenden Aggregate weisen eine hohe Photoaktivität auf. Aufgrund der nicht vorhandenen elektronischen Wechselwirkungen der Ruthenium(II)-Chromophore mit den koordinierenden Liganden, wird eine mögliche Fluoreszenzauslöschung umgangen. Auf Basis der gezeigten Liganden sollen in dieser Arbeit verschiedene photoaktive Bausteine entwickelt werden, die ebenfalls Pd_2L_4 -Aggregate ausbilden.

Um das gezeigte Konzept mit einem Chromophor wie BODIPY zu verbinden, eignet sich besonders eine Verknüpfung über die *meso*-Position des BODIPYs um eine Verknüpfung

zwischen dem Chromophor und dem Liganden einzugehen. Wie in Kapitel 1 erwähnt, können bereits bei der Synthese des BODIPYs durch Wahl des entsprechenden Aldehyds viele verschiedene funktionelle Gruppen in das System implementiert werden.

3.2 Entwicklung und Synthese BODIPY-basierter Liganden für Pd₂L₄-Aggregate

Um einen, wie in Abbildung 3.1 gezeigten, BODIPY-basierten Liganden zu entwickeln, ist es notwendig am Anfang der Synthese einen Aldehyden zu verwenden, der in 3- und 5-Position leicht zu funktionalisierende Gruppen wie Brom oder Iod trägt (MK3), die für den späteren Aufbau des Ligandengerüsts zum Beispiel durch Kreuzkupplungen notwendig sind. In diesem speziellen Fall soll der Ligand über eine *Sonogashira*-Kupplung erhalten werden. Ausgehend von 1,3,5-Tribrombenzol (4) wird durch einen Halogen-Lithiumaustausch intermediär das 1,3-Dibrom-5-lithiumbenzol gebildet, welches direkt mit Dimethylformamid mit einer Ausbeute von 77 % zu 3,5-Dibrombenzaldehyd MK3 umgesetzt wurde. In der darauf folgenden BODIPY-typischen Reaktionssequenz aus

1. Säurekatalysierter Kondensation mit 2,4-Dimethylpyrrol (5)
2. Oxidation mit *p*-Chloranil
3. Deprotonierung mit einer Stickstoffbase wie Triethylamin
4. Komplexierung von Bordifluorid mittels Bortrifluoriddiethyletherat

konnte das BODIPY-Derivat MK2 synthetisiert werden. Die Ausbeute von 22 % mag auf den ersten Blick gering erscheinen, ist jedoch für diese Eintopfreaktion ein guter Wert. Die Literaturausbeuten für ähnliche BODIPY-Derivate liegen in der Regel zwischen 10 % und 30 % (Abbildung 3.2).^[61] Dies liegt zum einen daran, dass vier Stufen ohne zwischenzeitliche Reinigung aufeinanderfolgen und zum anderen, dass es sich bei der doppelten Kondensationsreaktion um eine Gleichgewichtsreaktion handelt. Zusätzlich ist das zwischenzeitlich entstehende Dipyrrolmethen, wie bereits erwähnt, sehr instabil.

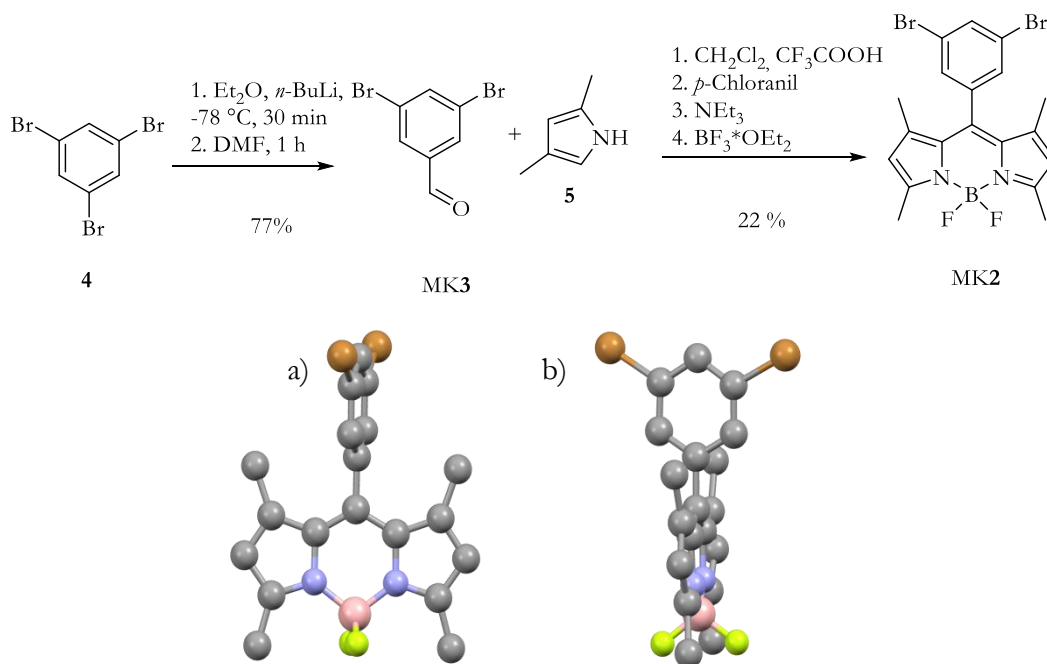


Abbildung 3.2 Synthese des dibromierten BODIPY-Derivates MK2 und seine Kristallstruktur: a) Ansicht mit Blick auf das BODIPY, b) Seitenansicht. Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Kohlenstoff: grau, Stickstoff: lila, Bor: rosa, Fluor: hellgrün, Brom: braun.

Von dem dibromierten BODIPY-Derivat MK2 konnte eine Kristallstruktur erhalten werden. Deutlich erkennbar ist die orthogonale Anordnung des Phenylsubstituenten zum BODIPY-Kern. Dadurch wird die Konjugation unterbrochen und es liegen zwei unabhängige π -Elektronensysteme vor (Abbildung 3.2). Dies sollte eine elektronische „Kommunikation“ zwischen den Ligandenrückgraten und den BODIPY-Chromophoren in den entsprechenden M_2L_4 -Aggregaten erschweren und so hoffentlich dazu führen, dass negative Auswirkungen auf die photooptischen Eigenschaften unterdrückt beziehungsweise zumindest verringert werden. Die abschließende doppelte *Sonogashira*-Kupplung mit kommerziell erhältlichem 3-Ethynylpyridin führte zu Ligand MK1. Dabei wurde der fertige Ligand nach zweifacher Reinigung mittels Säulenchromatographie und weitergehender Reinigung mittels HPLC durch *A. Schneider* (HPLC: engl. *high performance liquid chromatography*) in hochreiner Form mit einer guten Ausbeute von 49 % erhalten (Abbildung 3.3). Bei der *Sonogashira*-Kupplung ist es wichtig, Palladium(II)-Diphenylphosphinoferrocen-chlorid $[\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2]$ zu verwenden. Obwohl es deutlich teurer als das üblicherweise verwendete Palladium(II)-bis(triphenylphosphin)-chlorid $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ ist, kann so die Bildung von Triphenylphosphanoxid umgangen werden, welches in orientierenden

Experimenten mit $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ gebildet wurde und selbst mittels HPLC nicht vollständig von der Zielverbindung abgetrennt werden konnte.

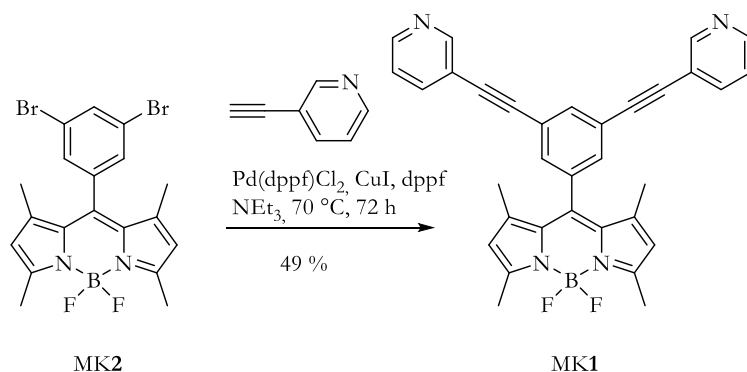


Abbildung 3.3 *Sonogashira*-Kupplung von MK2 mit 4-Ethynylpyridin zum fertigen Liganden MK1.

Von dem Liganden MK1 konnte ebenfalls eine Kristallstruktur erhalten werden (Abbildung 3.4). In der zweiten Ansicht ist die nahezu orthogonale Anordnung zwischen dem Ligandengerüst und dem Chromophor gut zu erkennen. Die vom Ligandengerüst aufgespannte Ebene, in rot dargestellt, steht in einem Winkel von 72.2° auf der in blau dargestellten Ebene des BODIPYs. Die Länge des Ligandengerüsts beträgt 14.7 \AA .

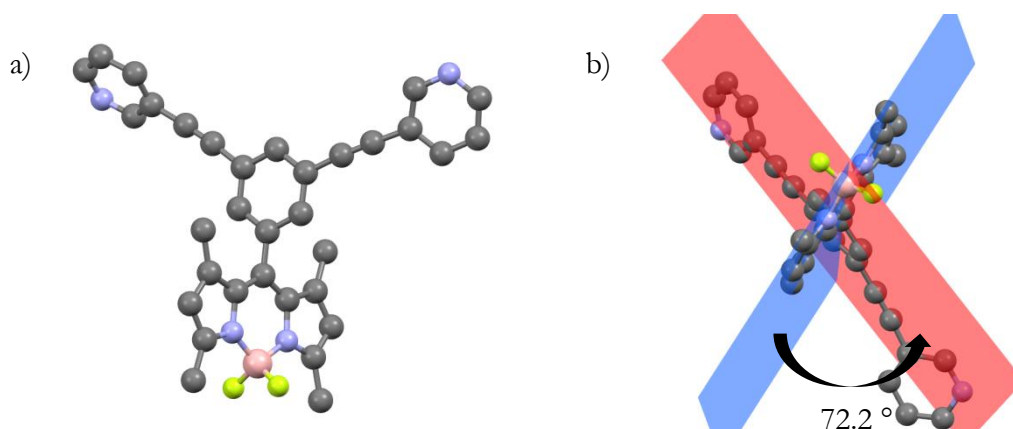


Abbildung 3.4 a) Kristallstruktur des Liganden MK1. b) Der Winkel zwischen der durch das Ligandenrückgrat aufgespannte Ebene (rot) und der des BODIPYs beträgt 72.2° . Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Kohlenstoff: grau, Stickstoff: lila, Bor: rosa, Fluor: hellgrün.

In Analogie zu Ligand MK1 sollte ein weiterer Ligand entwickelt werden, der zusätzlich zu dem Chromophor in *exo*-Position, eine *endo*-Funktionalisierung trägt. Hierzu sollte der Aromat mit

einer Alkoxykette versehen werden. Entsprechend musste ein 3,5-Dihalogen-4-hydroxybenzaldehyd (MK7) synthetisiert werden, da eine nachträgliche Funktionalisierung des fertigen Liganden synthetisch nicht praktikabel ist. In der Literatur sind nur wenige Syntheserouten bekannt, um derartig hochsubstituierte Verbindungen herzustellen. Als reproduzierbar erwies sich dabei der in Abbildung 3.5 gezeigte Syntheseweg nach *Beale*.^[121]

Durch eine doppelte Iodierung konnte 3,5-Diiod-4-hydroxybenzaldehyd (MK7) im Multigramm-Maßstab mit einer sehr guten Ausbeute von 97 % aus dem günstigen 4-Hydroxybenzaldehyd (6) hergestellt werden. Darauf folgte eine *Williamson*'sche Ethersynthese mit 1-Iodhexadecan zum alkylierten Produkt MK8 in einer Ausbeute von 81 %. Prinzipiell können auch andere funktionelle Gruppen, anstelle des gewählten Alkylrestes, eingeführt werden. Jedoch erhofften wir uns, die Stabilität des daraus resultierenden supramolekularen Komplexes über zusätzlich attraktive *van-der-Waals*-Wechselwirkungen und eine effektive Raumauffüllung zu erhöhen. Die darauf folgende BODIPY-Synthese war mit einer Ausbeute von 15 % zufriedenstellend.

Die Synthese von BODIPY-Derivaten mit freien Hydroxygruppen erfolgte auch, lieferte jedoch Ausbeuten von maximal 1 %. Obwohl diese Verbindungen sicherlich sehr interessant wären, waren sie über diesen Syntheseweg nicht zugänglich und wurden im Rahmen dieser Arbeiten nicht weiter verfolgt.

Die abschließende doppelte *Sonogashira*-Kupplung erfolgte mit einer guten Ausbeute von 70 %. Der fertige Ligand MK10 wurde mittels HPLC von *Schneider* gereinigt. Die deutlich bessere Ausbeute, im Vergleich zur *Sonogashira*-Kupplung zu MK1, ist auf die Verwendung des iodierten Aromaten MK6 zurückzuführen. Aufgrund der deutlich schwächeren Kohlenstoff-Iod-Bindung im Vergleich zur Kohlenstoff-Brom-Bindung liefern iodierte Edukte häufig deutlich bessere Ausbeuten in C-C-Kupplungsreaktionen.

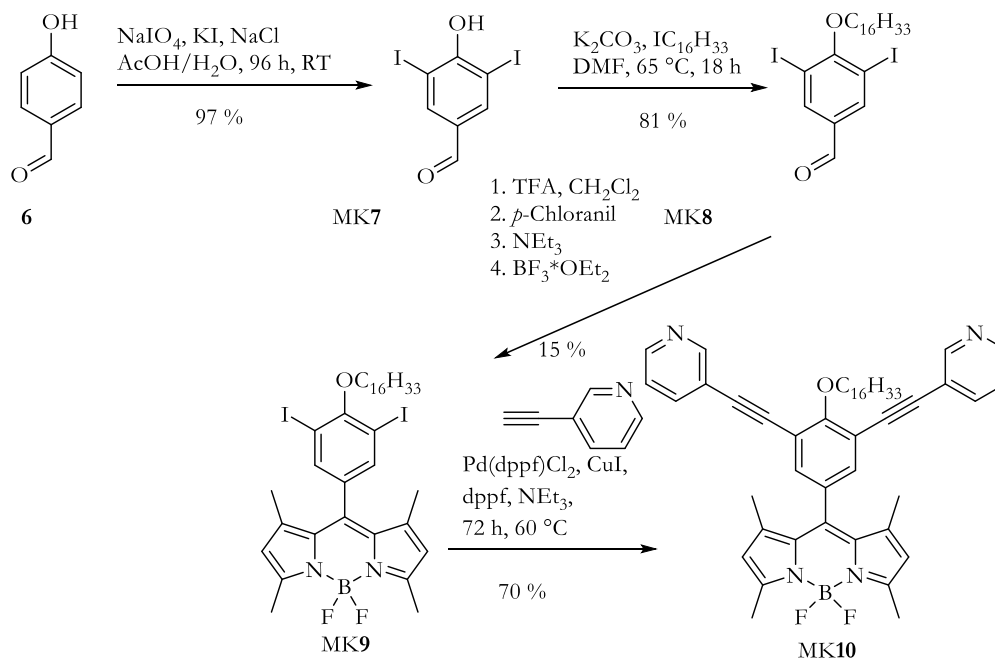


Abbildung 3.5 Synthese des BODIPY-Liganden MK10, 1. Iodierung, 2. *Williamson'sche* Ethersynthese, 3. BODIPY-Bildung, 4. *Sonogashira*-Kupplung zum fertigen Liganden MK10.

Wie in Abbildung 3.6 zu sehen ist, weisen beide Liganden in Dichlormethan eine starke Fluoreszenz und Absorption auf. Unter Tageslicht sind die gelösten Liganden gelblich gefärbt, wohingegen die Lösungen unter UV-Licht neon-grün fluoreszieren. Sogar der Feststoff ist unter UV-Licht fluoreszenzaktiv.

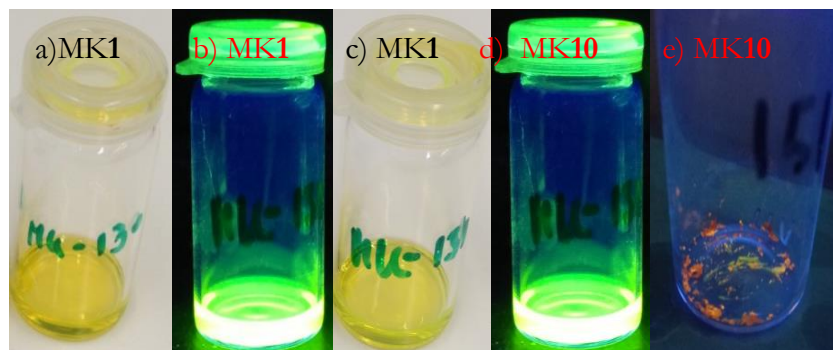


Abbildung 3.6 Aufnahmen der Lösungen von a) MK1 unter Tageslicht; b) MK1 unter UV-Licht; c) MK10 unter Tageslicht; d) MK10 unter UV-Licht; e) MK10 als Feststoff unter UV-Licht

Beide Liganden weisen scharfe Absorptionsmaximien bei 505 nm auf (Abbildung 3.7a)). Hier liegt der typische HOMO-LUMO Übergang des BODIPYs eines tiefliegenden HOMO (engl. *highest*

occupied molecular orbital: höchstes besetztes Molekülorbital) zum LUMO (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*: tiefstes unbesetztes Molekülorbital) ($S_0 \rightarrow S_1$ Übergang). Andere Übergänge zu höher angeregten Zuständen sind sehr schwach im Bereich von 300 – 400 nm zu erkennen, hier liegen die deutlich schwächeren $S_0 \rightarrow S_2$ Übergänge. Wie erwartet übt die Alkoxykette praktisch keinen Einfluss auf die optischen Eigenschaften aus. Vermutlich wird durch die orthogonale Anordnung der Effekt auf einen schwachen induktiven Effekt reduziert – ein weiterer Beleg für die erhoffte Entkopplung der beiden π -Elektronensysteme.

Das Fluoreszenzspektrum ist fast spiegelbildlich zum Absorptionsspektrum, was eine große strukturelle Ähnlichkeit zwischen dem S_0 - und S_1 -Zustand vermuten lässt, worauf auch die geringe *Stokes*-Verschiebung schließen lässt (Abbildung 3.7 (b)).^[71]

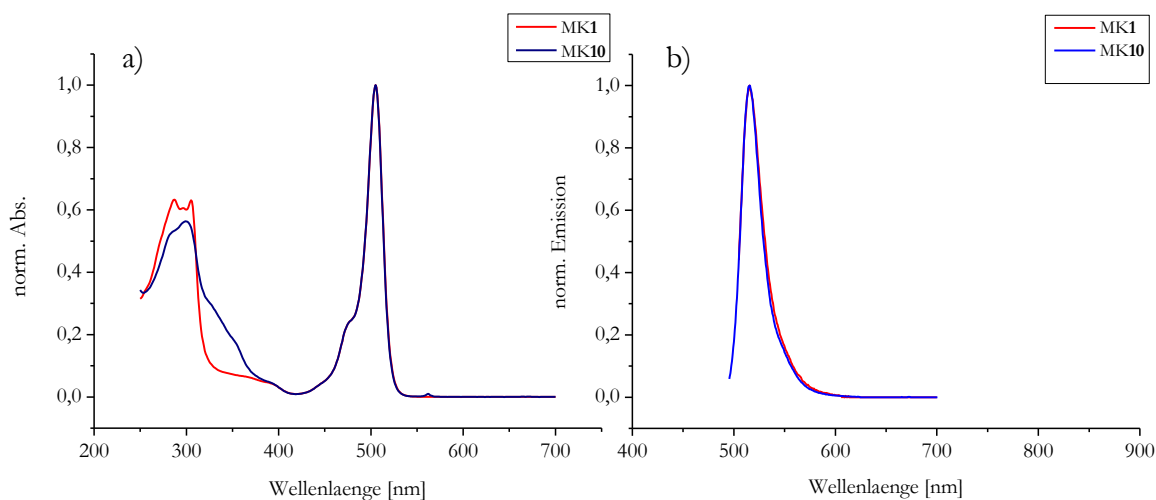


Abbildung 3.7 UV-Vis-Spektren der Liganden MK1 (rot) und MK10 (blau); b) Fluoreszenzspektren von MK1 und MK10.

Die HOMO- und LUMO-Zustände sind für das Molekül MK1 in Abbildung 3.8 dargestellt: $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ für MK1 beträgt $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} = 3.0$ eV mit tief liegendem HOMO bei -5.4 eV (berechnet durch B3LYP mittels *Spartan*).

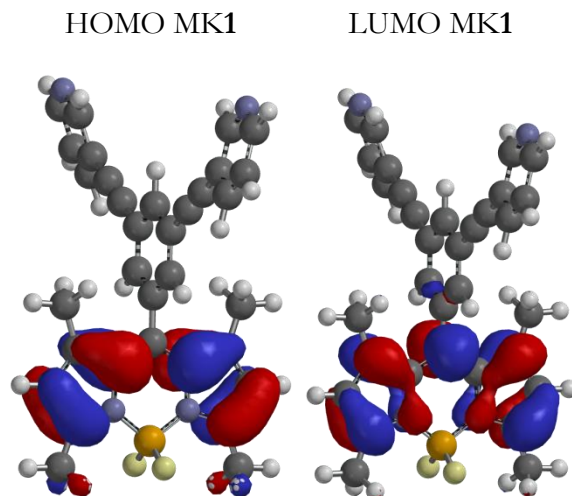


Abbildung 3.8 MK1 HOMO und LUMO: HOMO von MK1 mit -5.4 eV; LUMO von MK1 mit -2.4 eV; alle Orbitale mit *Spartan* (B3LYP) berechnet.

3.3 Aggregation kleiner Pd₂L₄-Aggregate

Nach erfolgreicher Synthese der C-förmigen Liganden MK1 und MK10 wurden Selbstorganisationsversuche mit Palladium(II)-kationen vorgenommen, um zu testen, ob der in Abbildung 3.9 gezeigte Selbstorganisationsprozess tatsächlich selektiv die gewünschten supramolekularen Pd₂L₄-Aggregate liefert.

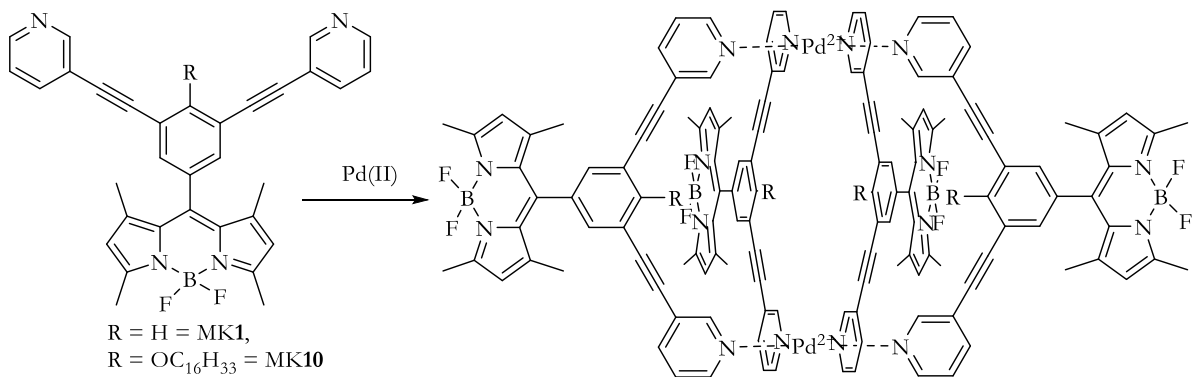


Abbildung 3.9 Geplanter Selbstorganisationsprozess der Liganden MK1 und MK10 zu den beiden zweikernigen Metallkomplexen.

Hierzu wurden zwei Äquivalente des Liganden mit einem Äquivalent Tetrakis(acetonitril)-palladium(II)-tetrafluoroborat (im Folgenden als $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ bezeichnet) in einer 1:1-Mischung aus deuteriertem Dichlormethan und Acetonitril für drei bis 48 Stunden bei unterschiedlichen Temperaturen gerührt, wobei die Bedingungen dem jeweiligen Reaktionsverlauf angepasst wurden. Es wurde deshalb ein Lösungsmittelgemisch verwendet, da sich der BODIPY-Ligand ausschließlich in Dichlormethan und $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ ausschließlich in Acetonitril lösen lässt. Nachdem der Ligand und das Metallsalz im jeweiligen Lösungsmittel gelöst wurde, wurden beide Lösungsmittel miteinander gemischt.

Zunächst soll das Aggregationsverhalten von Ligand **MK1** betrachtet werden. Abbildung 3.10 zeigt zum einen das NMR-Spektrum des freien Liganden **MK1** und zum anderen das NMR-Spektrum, das nach der Umsetzung von Ligand **MK1** mit tetravalenten Palladium(II)-kationen erhalten wurde. Die typischen Tieffeldverschiebungen für die zum Stickstoff *ortho*-ständigen Protonen deuteten auf eine Komplexierung des Palladiums hin. Dass nur ein NMR-Signalsatz mit einer identischen Anzahl von Signalen wie das Spektrum des Liganden für die Komplexlösung erhalten wurde, deutet auf eine hohe Symmetrie des erhaltenen supramolekularen Aggregates hin.

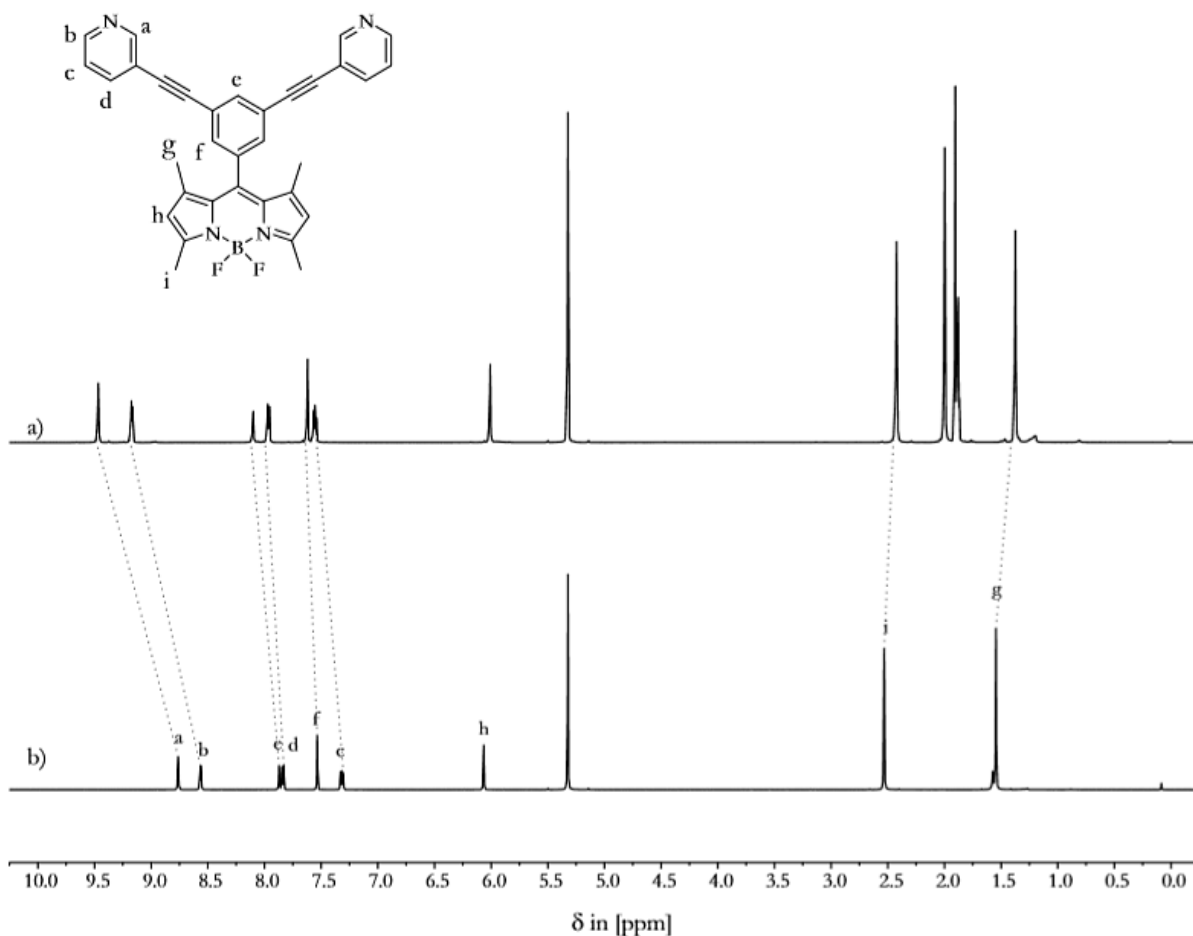


Abbildung 3.10 ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, 293 K) von a) 2:1-Mischung von Ligand MK1 und $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:1) nach drei Stunden rühren bei 30 °C, b) freier Ligand MK1 in CD_2Cl_2 .

Zur Bestätigung der aus den ^1H -NMR-Spektren erhaltenen Informationen, wurden weitere NMR-Experimente durchgeführt. In Abbildung 3.11 ist das ^{19}F -Spektrum des Komplexes (b)) im Vergleich zum freien Liganden (a)) und zum freien $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ (c)) abgebildet. Aus der gleichbleibende Multiplizität des Fluor-Signals kann geschlossen werden, dass die chemische Umgebung des BODIPYs für alle Liganden im Aggregat identisch sein muss. Eine gleichbleibende Symmetrie kann nur erhalten werden, wenn das erhaltene Molekül hochsymmetrisch ist. Die Tatsache, dass das BODIPY ^{19}F -Signal praktisch keine Verschiebung erfährt, belegt zudem erneut, dass sich das Chromophor und das Ligandgerüst beziehungsweise der Metallkomplextteil nicht beeinflussen. Da sich das Signal des Tetrafluorboratanions hinsichtlich Multiplizität, Anzahl und Verschiebung nicht ändert, kann festgehalten werden, dass

keine Wechselwirkung zwischen dem Komplex und dem Anion stattfindet. Ein Einschluss einzelner Anionen in die Kavität des Komplexes kann somit ausgeschlossen werden.

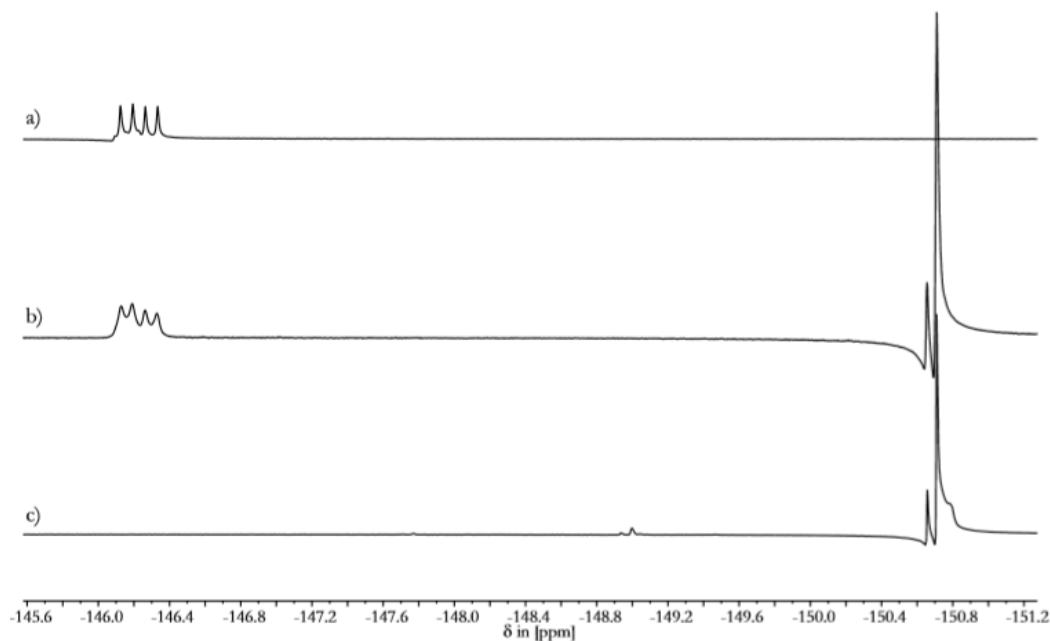


Abbildung 3.11 ^{19}F -NMR-Spektrum (470 MHz, 293 K) von a) freiem Ligand MK1 in CD_2Cl_2 und b) 2:1-Mischung von Ligand MK1 und $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in CD_3CN und CD_2Cl_2 (1:1) nach drei Stunden Rühren bei 30 °C und c) $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in CD_3CN .

Um die Größe des gebildeten supramolekularen Aggregates bestimmen zu können, wurden ^1H -DOSY-Experimente durchgeführt. Aus diesem Experiment wird der Diffusionskoeffizient eines Moleküls oder eines Aggregates ermittelt, aus dem wiederum mit Hilfe der *Stokes-Einstein*-Gleichung (Gleichung 3.1) auf seine Größe geschlossen werden kann.

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

Gleichung 3.1 *Stokes-Einstein*-Gleichung mit D = Diffusionskoeffizient [m^2s^{-1}], k_B = Boltzmannkonstante [JK^{-1}], T = Temperatur [K], η = Viskosität des Lösungsmittels [$\text{kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$], R_h = Hydrodynamischer Radius [m].

Unter Verwendung eines Korrekturfaktors für nicht-kugelartige Systeme wird eine korrigierte Form der *Stokes-Einstein*-Gleichung erhalten (Gleichung 3.2).^[122]

$$R_h = \frac{k_B T}{4.94248743 \pi \eta D}$$

Gleichung 3.2 Modifizierte *Stokes-Einstein*-Gleichung mit Korrekturfaktor mit D = Diffusionskoeffizient [m^2s^{-1}], k_B = Boltzmannkonstante [JK^{-1}], T = Temperatur [K], η = Viskosität des Lösungsmittels [$\text{kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$], R_h = Hydrodynamischer Radius [m].^[122]

Mit dem aus dem ^1H -DOSY-Experiment ermittelten Diffusionskoeffizient von $D = 7.44 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ konnte ein hydrodynamischer Radius von $R_H = 8.3 \text{ \AA}$ errechnet werden.^[122] Weiterhin kann den DOSY-Spektren (Abbildung 3.12) entnommen werden, dass alle Signale einer einzigen Spezies zuzuordnen sind, was für eine quantitative Umsetzung des Liganden unter Bildung einer definierten supramolekularen Spezies spricht. Diese Beobachtungen korrelieren mit den Ergebnissen der ^1H - und der ^{19}F -Spektren.

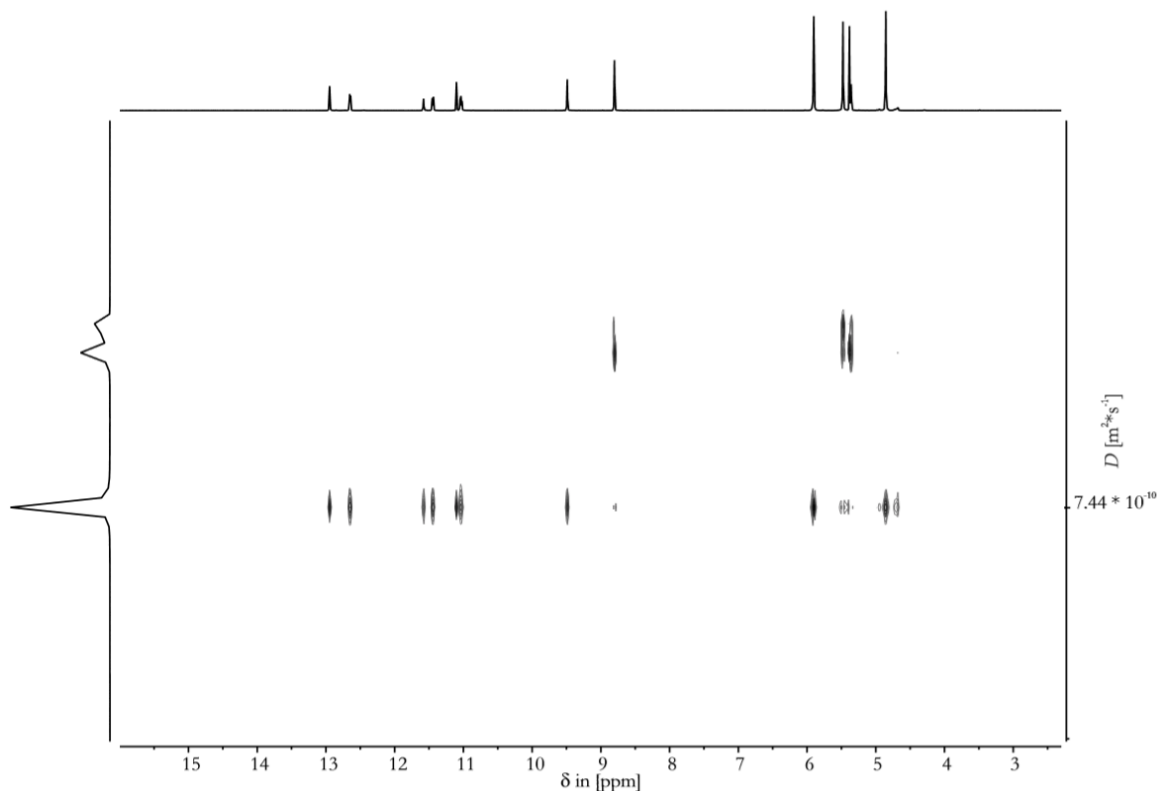


Abbildung 3.12 ^1H -DOSY-NMR (500 MHz, 293 K) der 2:1-Mischung von MK1 und $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in $\text{CD}_2\text{Cl}_2:\text{CD}_3\text{CN}$ (1:1).

Das semi-empirische Modell des Komplexes (Abbildung 3.13), das zuvor mittels *Spartan* erhalten wurde, um zu prüfen, ob der Ligand überhaupt in der Lage sein sollte, einen Pd₂L₄-Komplex zu bilden, besitzt eine Größe von ca. 14.2 x 27.6 Å (gemittelter Wert = 20.9 Å). Der aus den ¹H-DOSY-Experimenten berechnete Wert von 16.8 Å für den Durchmesser des Aggregates passt mit den theoretischen Werten entsprechend gut überein. Jedoch muss beachtet werden, dass es sich bei dem Lösungsmittel um ein Gemisch aus zwei verschiedenen Lösungsmitteln handelt und damit die Viskosität beeinflusst wird.

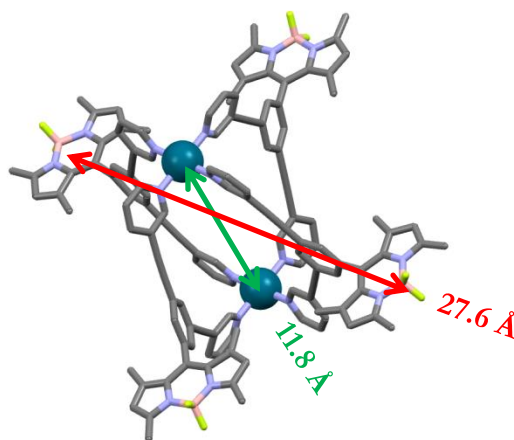


Abbildung 3.13 PM6-minimierte Struktur des Pd₂MK₁₄-Komplexes mit angegebener Länge des Bor-Bor-Abstandes mit 27.6 Å (roter Pfeil) und Breite des Palladium-Palladium-Abstandes mit 11.8 Å (grüner Pfeil). Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome entfernt. Kohlenstoff: grau, Stickstoff: lila, Palladium: dunkel-grün, Bor: rosa, Fluor: hellgrün.

Um abschließend die Stöchiometrie des Komplexes zu untersuchen, wurden massenspektrometrische Untersuchungen durchgeführt. Als dafür besonders geeignete Methode hat sich die Elektronenspray-Ionisation (ESI) erwiesen, da diese eine vergleichsweise sanfte Methode darstellt, bei der die Metallkomplexe in der Gasphase meist intakt bleiben und nur wenige Fragmentierungen zu beobachten sind.^[123] In dem in Abbildung 3.14 gezeigten ESI-Massenspektrum sind zwei Hauptsignale zu erkennen: zum einen das Signal bei $m/z = 801.560$, welches einem Ion mit der Zusammensetzung $\{[\text{Pd}_2(\text{MK1})_4](\text{BF}_4)^{3+}\}$ zugeschrieben werden kann. Zum anderen wird ein Signal bei $m/z = 1245.841$ erhalten, dass von einem Ion mit der Summenformel $\{[\text{Pd}_2(\text{MK1})_4](\text{BF}_4)_2^{2+}\}$ herrührt. Auch diese Ergebnisse bestätigen die erfolgreiche Selbstorganisation des Pd₂(MK1)₄-Aggregates.

Aus der Kombination der Ergebnisse der Massen- und NMR-Spektren kann so eindeutig verifiziert werden, dass es sich bei dem gebildeten Aggregat um das $\text{Pd}_2\text{MK1}_4$ -Aggregat handelt, welches sich selektiv und quantitativ in Lösung bildet und auch in der hochverdünnten Gasphase stabil ist.

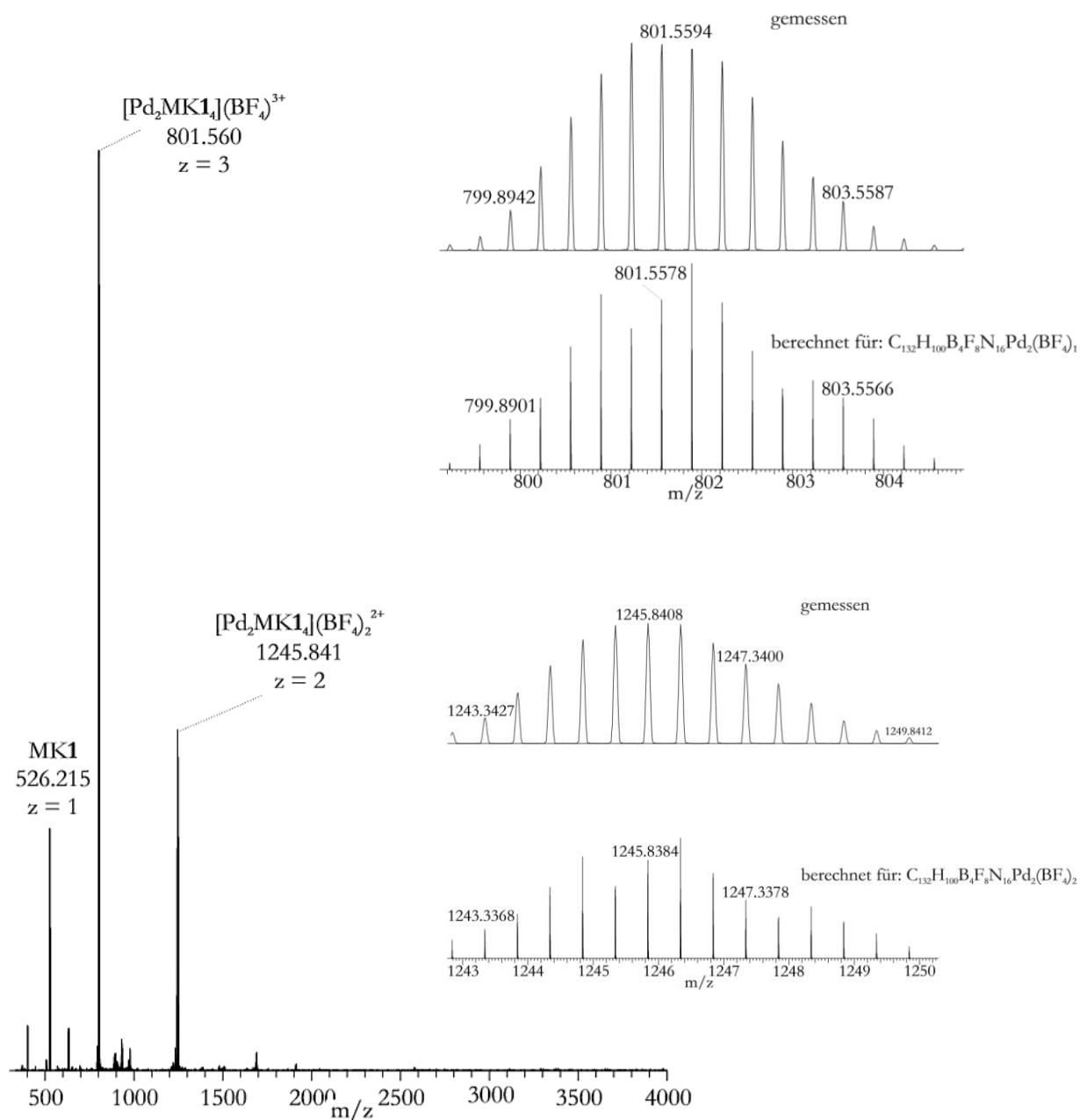


Abbildung 3.14 ESI(+)-Massenspektrum der 2:1-Mischung von MK1 und $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in $\text{CD}_2\text{Cl}_2:\text{CD}_3\text{CN}$ (1:1). Detailausschnitte von $[\text{Pd}_2\text{MK1}_4](\text{BF}_4)_1^{3+}$ und $[\text{Pd}_2\text{MK1}_4](\text{BF}_4)_2^{2+}$.

Um zu überprüfen, ob der gebildete Komplex auch im Festkörper stabil ist, wurden intensive Kristallisationsversuche unternommen, um geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu züchten. Die Kristallisation solcher vergleichsweise großer Hohlraumstrukturen sowie die Lösung dieser Strukturen durch Röntgenbeugungsexperimente stellt eine große Herausforderung dar. Erfreulicherweise war es im Rahmen dieser Arbeit möglich, geeignete Einkristalle des zweikernigen Komplexes durch langsame Diffusion von Diethylether in die NMR-Komplexlösung zu erhalten und diese mittels Röntgendiffraktometrie zu analysieren. Die Kristallstruktur (Abbildung 3.15) bestätigt, was bereits in den NMR-Spektren zu erkennen war: die Struktur stimmt in seiner Anordnung, Gestalt und Größe mit den berechneten Werten gut überein. Der Palladium-Palladium-Abstand beträgt im Kristall 11.9 Å und wurde zuvor mit 11.8 Å berechnet. Dass der berechnete und der aus der Röntgenstruktur ermittelte Wert so gut übereinstimmen, spricht für die zugrunde liegende semi-empirischen Rechenmethode, die im Vorfeld durchgeführt wurde. Die hohe Genauigkeit dieser quantenmechanischen Rechnung belegt die gute Vorhersagbarkeit dieser Strukturen. Die hohe Symmetrie des supramolekularen Komplexes, die aus den ^1H -NMR-Spektren vorhergesagt wurde, spiegelt sich auch tatsächlich im Kristall wieder. Bis auf eine kleine Verkippung der Liganden besitzen alle Atome eines jeweiligen Liganden die gleiche chemische Umgebung. Der Winkel zwischen dem BODIPY-Gerüst und dem Liganden hat sich gegenüber dem des freien Liganden nicht verändert und beträgt nach wie vor 72.2° .

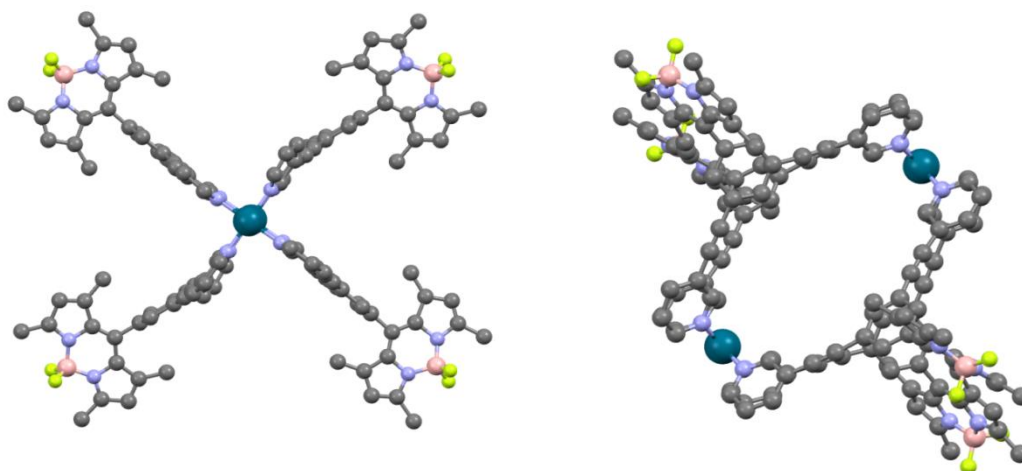


Abbildung 3.15 Kristallstruktur von $\text{Pd}_2\text{MK1}_4$ a) Blickrichtung entlang der Pd-Pd-Achse, b) Seitenansicht. Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Kohlenstoff: grau, Stickstoff: lila, Palladium: dunkel-grün, Bor: rosa, Fluor: hellgrün.

Zusätzlich kann über eine alternative Ansicht des Kristalls dessen Bildungstriebkraft und hohe Stabilität erklärt werden (Abbildung 3.16). In einigen Bereichen des Kristalls ordnen sich die Chromophore mit einem Abstand von 3.5 - 4.2 Å übereinander an und bilden so regelrechte Säulen aus gestapelten Chromophoren, in denen die π -konjugierten Systeme attraktive π - π -Stapelwechselwirkungen ausbilden. Zur besseren Darstellung wurden die entsprechenden Chromophore in Abbildung 3.16 farblich rot hervorgehoben.

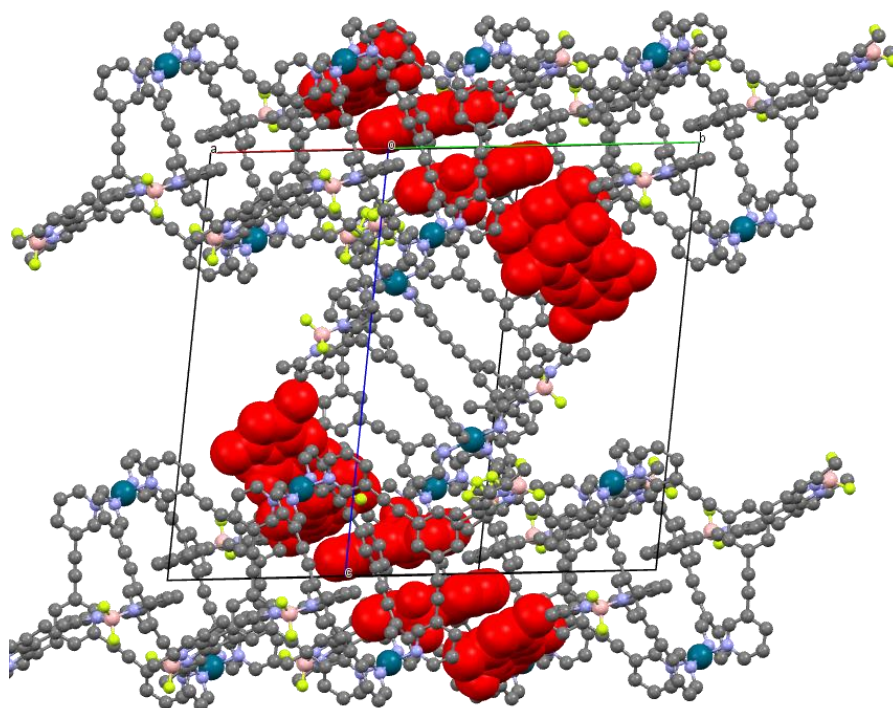


Abbildung 3.16 Übersicht der Kristallstruktur des Pd₂MK₁₄-Komplexes und der Packung des Kristalls aufgrund der π - π -Wechselwirkungen, Farbkodierung entsprechend Abbildung 3.15; gestapelte Chromophore sind rot markiert.

Nach der erfolgreichen Synthese des supramolekularen Komplexes sind die optischen Eigenschaften von besonderem Interesse. In Abbildung 3.17 sind die Fluoreszenz- und Absorptionsspektren des Komplexes dargestellt. Zum besseren Vergleich wurde das normierte Spektrum des freien Liganden und des dargestellten Komplexes übereinander gelegt. Die Absorptions- und Emissionsmaxima bleiben nahezu identisch, es kann keine signifikante Verschiebung beobachtet werden. Dies kann auch phänomenologisch an Hand der Farbe der

Lösungen in Abbildung 3.17 beobachtet werden. Die Lösung des Aggregates weist auch nach der Komplexbildung eine starke Fluoreszenz unter UV-Licht auf. Ein Hinweis, dass das π -Elektronensystem des BODIPY-Kerns von der Metall-Ligand Wechselwirkung, zumindest zu großen Teilen, unbeeinflusst bleibt.

Zunächst wurden Lösungen des Komplexes auf ca. 10^{-6} - 10^{-7} mol·L⁻¹ verdünnt um UV-VIS-Spektren aufzunehmen. Um jedoch Konzentrationseffekte auszuschließen, empfiehlt es sich die Absorptionsspektren der NMR-Lösung ($4 \cdot 10^{-3}$ mol/L) zu messen. Hierzu wurden spezielle Küvetten mit einer Schichtdicke von 0.10 mm genutzt, die aufgrund ihrer geringen Schichtdicke, nach dem *Lambert-Beer*'schen Gesetz höhere Konzentrationen zulassen. Das *Lambert-Beer*'sche Gesetz ist in Gleichung 3.3 beschrieben.

$$E = \epsilon dc$$

Gleichung 3.3 *Lambert-Beer*'sches Gesetz mit E = Extinktion, ϵ = molarer Extinktionskoeffizient, d = Schichtdicke der Küvette, c = Konzentration.

Durch Verwendung der NMR-Lösung können mögliche Deaggregationseffekte ausgeschlossen werden. Zusätzlich wurden UV-Vis Spektren mit einer Küvette mit 10.0 mm Schichtdicke und 100- beziehungsweise 10'000-facher Verdünnung der NMR-Lösung aufgenommen. Da hier dieselben Resultate erhalten wurden, scheinen die Aggregate auch bei großer Verdünnung stabil zu bleiben. Diese Resultate sind essentiell für die Fluoreszenzanalyse. Hier standen keine speziellen Küvetten zur Verfügung und da die Fluoreszenzspektroskopie eine noch empfindlichere Methode ist, mussten verdünnte Lösungen im Konzentrationsbereich von 10^{-7} - 10^{-8} mol·L⁻¹ verwendet werden. Wir gehen durch die vorherigen Ergebnisse davon aus, dass die Fluoreszenzmessungen bei diesen Konzentrationsbereichen verlässlich sind. Allerdings muss darauf hingewiesen werden, dass hier normierte Spektren miteinander verglichen werden. Dies ist insofern problematisch, als dass die experimentellen Beobachtungen hinsichtlich der Intensität der Signale über- beziehungsweise unterschätzt werden können. Zum Beispiel kann eine Probe mit schwachen Fluoreszenzeigenschaften genauso normiert werden wie eine Probe mit einer deutlich stärkeren Fluoreszenz. Sie liefern keine absoluten Vergleichswerte und müssen daher mit Vorsicht betrachtet werden. Eine genaue Auskunft über die Effektivität der Fluoreszenz und der Absorption könnte nur über die Fluoreszenzquantenausbeute beziehungsweise über den Extinktionskoeffizienten erfolgen. Diese Methoden standen allerdings im Rahmen dieser

Arbeiten nicht zur Verfügung. Auch wenn die Lage der Emission und Absorption durch die Komplexierung nicht beeinflusst wird, kann keine exakte Aussage über einen möglichen Verlust in der Fluoreszenzquantenausbeute durch strahlungslose Übergänge über das Palladium getroffen werden.

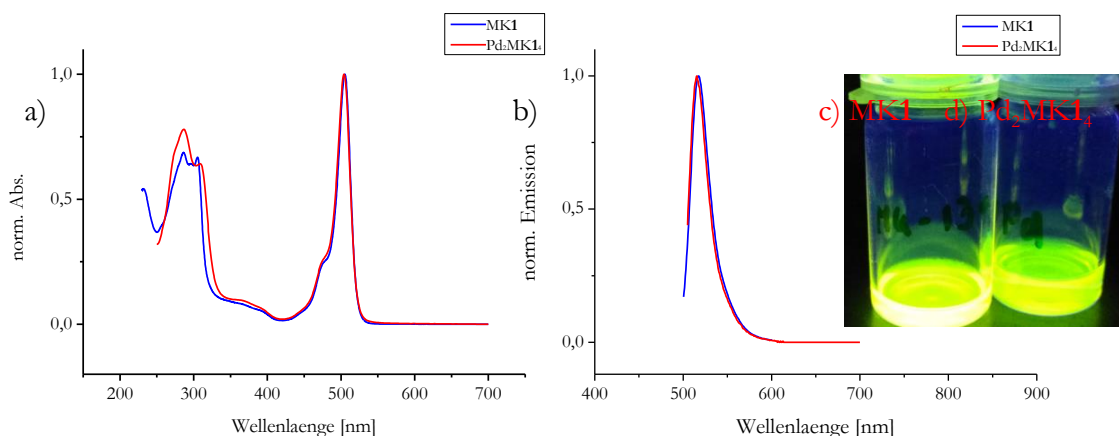


Abbildung 3.17 Vergleich der a) UV-Vis-Spektren des Liganden MK1 mit Komplex Pd₂MK₁₄ in Dichlormethan $c_{\text{Komplex}} = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $c_{\text{Ligand}} = 9.5 \cdot 10^{-3}$ Mol/L, b) Fluoreszenzspektrum des Liganden MK1 im Vergleich mit dem Palladium Aggregat $c_{\text{Komplex}} = 1.8 \cdot 10^{-7}$ mol/L, $c_{\text{Ligand}} = 9.6 \cdot 10^{-8}$ mol/L, c) Lösungen von MK1 und d) Palladiumaggregat beide Lösungen in Dichlormethan unter UV-Licht.

Nach der erfolgreichen Synthese des Liganden MK1 und dessen Umsetzung zum supramolekularen Pd₂MK₁₄-Aggregat, sollte nun untersucht werden, inwiefern das Einführen von langen Alkylketten am Rückgrat des Liganden dessen Aggregationsverhalten beeinflusst. Dazu wurde im Folgenden zwei Äquivalente MK10 mit einem Äquivalent [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ zunächst für drei Stunden bei 30 °C gerührt. Abbildung 3.18 c) zeigt für die Komplexlösung zwar die typische Tieffeldverschiebungen der Pyridin-Protonen, die bei der Bildung von supramolekularen Aggregaten auftreten, jedoch sind neben einer gebildeten Hauptspezies weitere Nebenspezies erkennbar. Deshalb wurde die Lösung weiter für insgesamt 120 Stunden erwärmt (Abbildung 3.18).

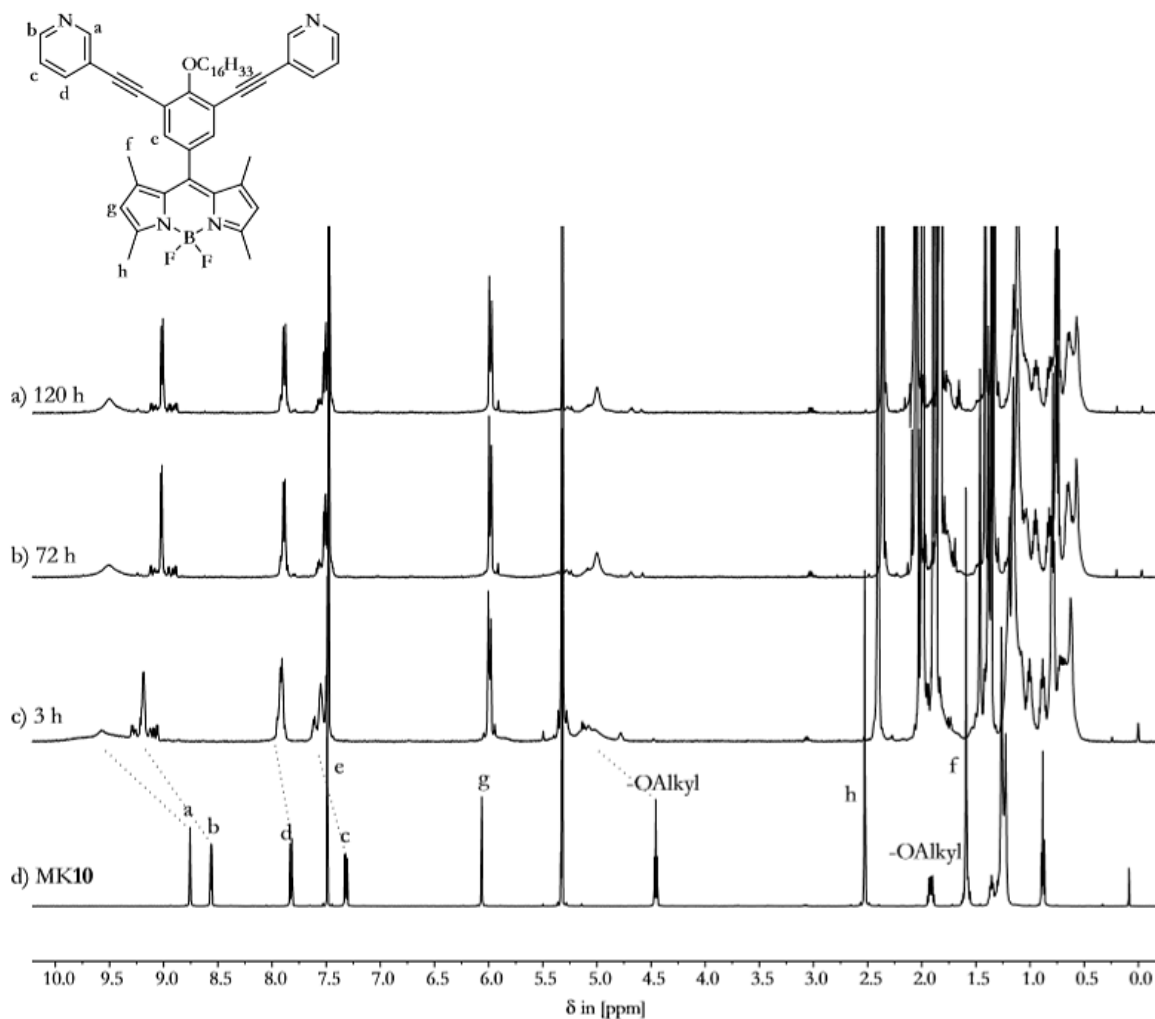


Abbildung 3.18 ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, 293 K) von a) 2:1-Mischung von Ligand **MK10** und $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:1) nach 48 Stunden bei 30 °C und 72 Stunden bei 50 °C und b) 2:1-Mischung von Ligand **MK10** und $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:1) nach 72 Stunden bei 30 °C, c) 2:1-Mischung von Ligand **MK10** und $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:1) nach drei Stunden bei 30 °C, d) freier Ligand **MK10** in CD_2Cl_2 .

Das Signal g vom BODIPY-Kern spaltet in zwei Signale mit exakt gleichen Flächenverhältnissen auf. Dies ist ein Hinweis, dass zwei diastereotopie Halbräume auf der *exo*-Position im Aggregat vorliegen. Zusätzlich zu den zum *ortho*-ständigen Protonen zum Stickstoffatom, erfahren die Protonen der Alkoxykette eine starke Tieffeldverschiebung. Durch ihre Implementierung in das Aggregat ändern sich ihre elektronischen und sterischen Eigenschaften. In dem in Abbildung 3.19 gezeigten ^{19}F -NMR-Spektrum ist lediglich eine BF_2 -Spezies neben dem Tetrafluorboratsignal erkennbar, allerdings sind die Signale stark verbreitert.

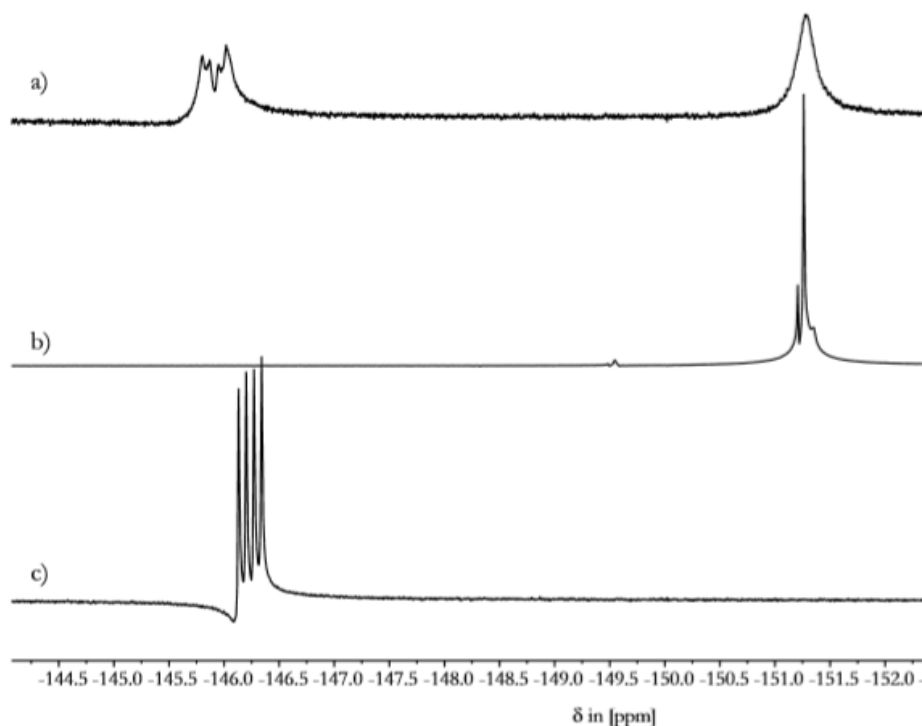


Abbildung 3.19 ^{19}F -NMR-Spektrum (470 MHz, 293 K) von a) 2:1-Mischung von Ligand MK10 und $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:1), b) $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in CD_3CN und c) freier Ligand MK10 in CD_2Cl_2 .

Das ^1H -DOSY-NMR-Spektrum (Anhang Abbildung 8.1) weist neben der erwarteten Hauptspezies mit dem hydrodynamischen Radius von 12.9 Å keine weiteren Signale auf. Auch die im ^1H -NMR-Spektrum erkennbaren Nebenspezies scheinen zu dem Aggregat zu gehören. Möglicherweise werden durch die vermeintlichen Nebenspezies im ^1H -NMR-Spektrum auch Konfigurationsisomere aufgezeigt, die durch die flexiblen Alkoxyketten zustande kommen. Je nachdem wie diese das Aggregat auf den durch die Liganden aufgespannten Seitenflächen penetrieren bildet sich ein anderes Isomer. Das nur ein breites Signal für das Fluoratom des BODIPY-Chromophors erkennbar ist, stützt diese These.

Der hydrodynamische Radius stimmt mit den berechneten Größen überein (Abbildung 3.20). Durch die langen, flexiblen Alkylketten am Liganden MK10 ist der hydrodynamische Radius im Vergleich zum $\text{Pd}_2\text{MK1}_4$ -Aggregat größer. Abbildung 3.20 zeigt die berechnete Struktur des $\text{Pd}_2\text{MK10}_4$ -Komplexes und gibt möglicherweise eine Erklärung für die Aufspaltung der BODIPY-Signale im ^1H -NMR-Spektrum. Die langen Alkoxyketten in dem Hohlraum des

Aggregates ragen über die Seitenflächen des Aggregates hinaus. Dort interagieren sie mit einer Halbseite des BODIPYs über attraktive CH- π -Wechselwirkungen, wodurch sich die elektronische Struktur dieser Halbseite ändert. Folglich ist im ^1H -NMR-Spektrum eine abweichende Verschiebung zu dem Proton der anderen Halbseite ohne Wechselwirkungen zu erkennen. Im ^{19}F -NMR-Spektrum ist die Abweichung vermutlich nur sehr schwach durch die Verbreiterung der Signale zu erkennen, da das Borzentrum durch die Fluor- und Stickstoffatome tetraedrisch koordiniert wird und beide Fluoratome sich wenn überhaupt nur geringfügig in ihrer chemischen Umgebung unterscheiden sollten.

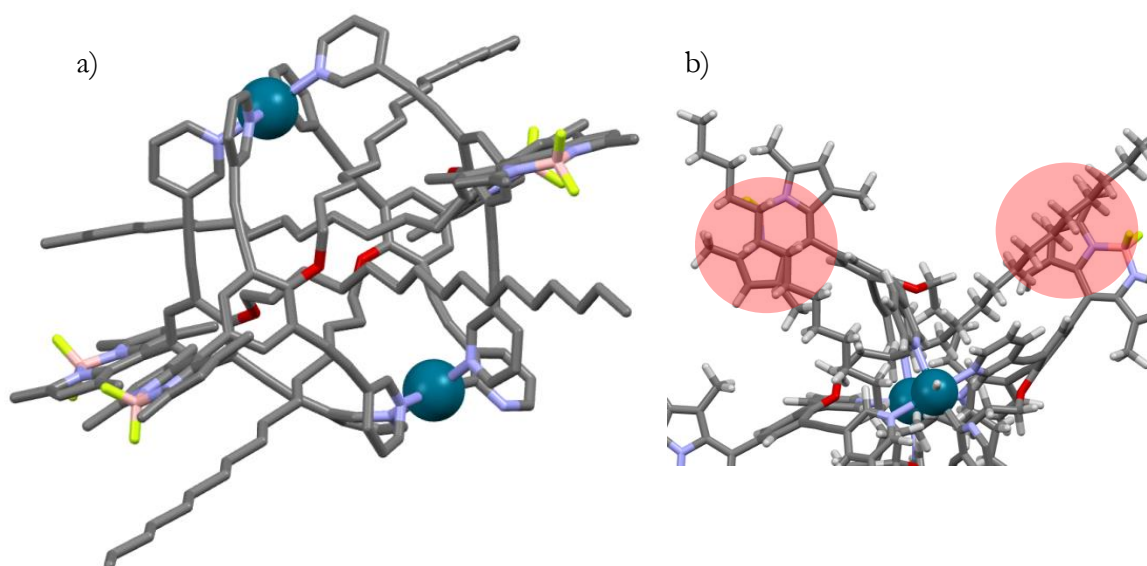


Abbildung 3.20 a) PM3-minimierte Struktur des $\text{Pd}_2\text{MK10}_4$ -Komplexes mit nachträglich eingefügten C_{16} -Ketten. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome entfernt. Kohlenstoff: grau, Stickstoff: lila, Palladium: dunkelgrün, Bor: rosa, Fluor: hellgrün, Sauerstoff: ro., b) Vergrößerter Ausschnitt zweier BODIPY-Einheiten und deren Aufteilung in zwei elektronisch unterschiedliche Halbräume (rot unterlegt) aufgrund möglicher CH- π -Wechselwirkungen, Wasserstoff: hellgrau.

Zur endgültigen Klärung der Zusammensetzung des Komplexes wurden die in Abbildung 3.21 gezeigten ESI-Massenspektren herangezogen. Die intensivsten Signale sind die erwarteten für den $\text{Pd}_2\text{MK10}_4$ -Komplex. Das Signal bei $m/z = 1122.562$ mit $z = 3$ resultiert von einem Ion mit der Zusammensetzung $\{[\text{Pd}_2\text{MK10}_4](\text{BF}_4)^{3+}\}$ (Anhang Abbildung 8.2) und das Signal bei 1726.846 mit $z = 2$ stammt von einem Ion mit der Summenformel $\{[\text{Pd}_2\text{MK10}_4](\text{BF}_4)_2^{2+}\}$ (Anhang Abbildung 8.3). Lediglich einige intensitätsschwache Signale zeigen andere

Zusammensetzungen auf, die allerdings auch durch den Ionisierungsprozess entstehen und lediglich als Zersetzungsfragmente angesehen werden können.

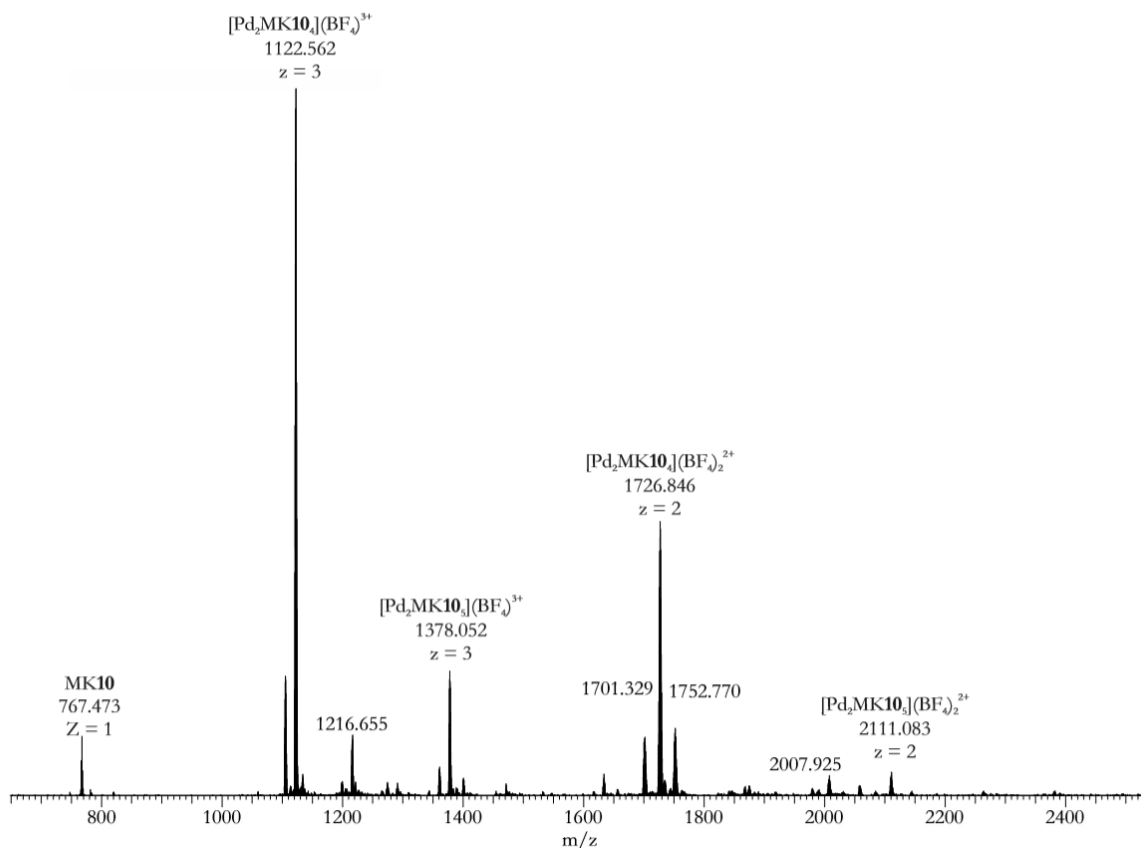


Abbildung 3.21 ESI-(+)-Massenspektrum des $[\text{Pd}_2\text{MK10}_4]$ -Komplexes.

Durch die NMR- und Massensexperimente konnte der $\text{Pd}_2\text{MK10}_4$ -Komplex zweifelsfrei verifiziert werden. Leider war es nicht möglich vermessbare Einkristalle zu erhalten. Durch diese könnte vielleicht geklärt werden, ob die aufgespaltenen Signale im ^1H -NMR tatsächlich zu ein und demselben Aggregat gehören, wie es durch das ^1H -DOSY und ^{19}F -NMR indiziert wird, oder ob doch weitere Aggregate mit einer anderen Zusammensetzung gebildet werden.

Auch dieser Palladiumkomplex wurde auf seine optischen Eigenschaften hin untersucht und liefert analoge Ergebnisse zu den oben beschriebenen Ergebnissen des $\text{Pd}_2\text{MK1}_4$ -Komplexes. Auch hier wird keine Verschiebung des Absorptions- beziehungsweise des Emissionsmaximum zwischen dem freien und komplexierten Liganden beobachtet. Das π -Elektronensystem des

BODIPY-Chromophors bleibt scheinbar intakt, aber auch hier kann keine Aussage über die Fluoreszenzquantenausbeute oder einen veränderten Extinktionskoeffizienten getroffen werden.

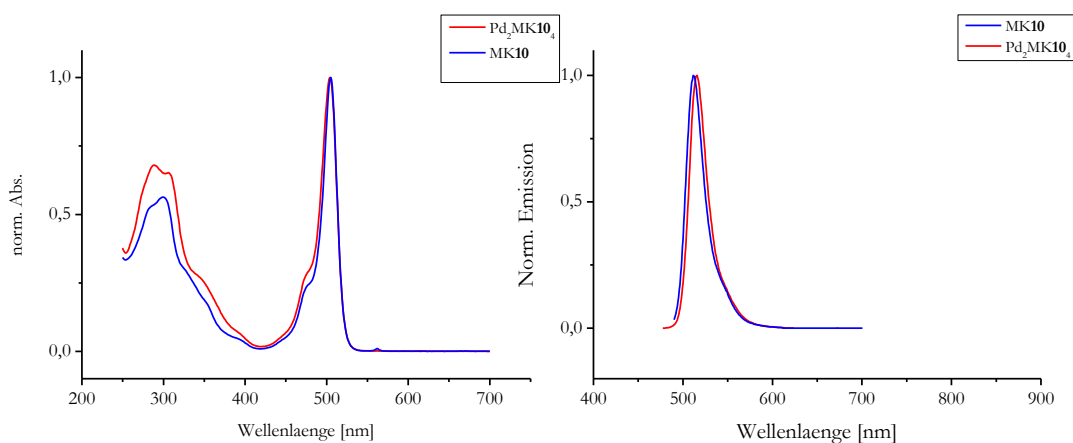


Abbildung 3.22 UV-Vis und Fluoreszenzspektrum des [Pd₂MK10₄]-Komplexes.

In diesem Kapitel wurden zwei Liganden MK1 und MK10 vorgestellt, die bei der Umsetzung mit Palladium(II)-kationen zweikernige supramolekulare Metallkomplexe ausbilden. Beide Metallkomplexe wurden über NMR-, MS- und im Fall von Pd₂MK1₄ durch Röntgenkristallstrukturanalyse untersucht und ihre Bildung verifiziert. Bei dem zweiten Komplex Pd₂MK10₄ konnte abschließend noch nicht eindeutig geklärt werden, ob sich durch die langen Alkoxygruppen Isomere bilden oder die Komplexbildung nicht vollständig abläuft. Hier würde es sich anbieten, in Zukunft kürzere Ketten wie zum Beispiel C₆- oder C₈-Ketten beziehungsweise andere funktionelle Gruppen zu verwenden, um das Selbstorganisationsverhalten weiter zu untersuchen. Ein weiteres Augenmerk lag auf den optischen Eigenschaften der gebildeten Komplexe. Wie erhofft wurden die Lage der Absorption und der Emission durch die Komplexbildung nicht beeinflusst. Inwiefern die Bildung des Komplexes zu einer Schwächung der Fluoreszenz beziehungsweise der Absorption führt muss in weiterführenden Experimenten überprüft werden.

3.4 Entwicklung und Synthese C-förmiger, BODIPY-basierter Liganden für große Pd₂L₄-Aggregate^[124]

Zur Standardisierung des entwickelten Ansatzes sollten nun Pd₂L₄-Aggregate entwickelt werden, die sich in ihrer Größe von den vorherigen Liganden MK1 und MK10 unterscheiden. Zunächst sollte überprüft werden, ob die verlängerten Liganden auch befähigt sind entsprechende M₂L₄-Aggregate bei der Umsetzung mit tetravalenten Palladium(II)-kationen auszubilden. Sollte dies der Fall sein, so wäre der nächste Schritt zu untersuchen, wie sich die C₁₆-Ketten der Liganden MK12 im supramolekularen Komplex anordnen. Hierzu sollte zu dem vorhandenen Ethinyl-Spacer ein zusätzlicher Phenylethinyl-Spacer in das Ligandenrückgrat eingearbeitet werden. Der Abstand der Stickstoffatome in der C-förmigen Konformation des Liganden wächst so von 14.3 Å in MK1 und MK10 auf 23.1 Å in MK11 und MK12 (Abbildung 3.23).

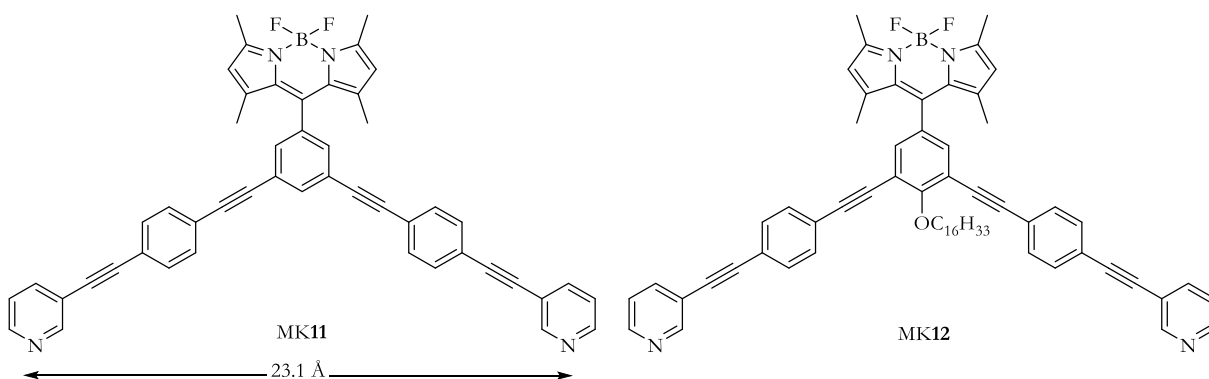


Abbildung 3.23 MK11 und MK12 mit zusätzlichem Spacer zwischen der Koordinationseinheit und dem BODIPY-Rückgrat.

Beide Liganden sollten analog zu den Liganden MK1 und MK10, ausgehend von den BODIPY-Derivaten MK2 beziehungsweise MK9 (siehe Kapitel 3.1), durch Kreuzkupplungsreaktionen synthetisiert werden. Das bereits bekannte BODIPY-Derivat MK9 sollte dazu mit einem Pyridin-Baustein MK13 gekuppelt werden. Um den entsprechenden Bipyridin-Baustein zu synthetisieren, muss der einfach geschützte Bisethinylbenzol-Baustein MK16 mit 3-Iodpyridin (15) in einer *Sonogashira*-Kreuzkupplung umgesetzt werden. Die einseitige Schützung der Ethinyleinheit mittels einer Trimethylsilylschutzgruppe ist dabei essentiell, da es sonst zu einer statistischen Kupplung kommt, die neben dem gewünschten Produkt das zweifach umgesetzte

Nebenprodukt beziehungsweise das nicht umgesetzte Edukt liefert, wie dies in orientierenden Experimenten beobachtet wurde. Da der 1,4-Bisethinylbenzolbaustein kommerziell günstig erhältlich ist, wurde eine statistische Kupplung versucht. Der Verlust durch die statistische Reaktion egalisiert jedoch den Preis. Entsprechend mussten, um eine einseitige Entschützung zu ermöglichen, orthogonale Schutzgruppen verwendet werden. Zum Beispiel können Fluorid-labile Silylschutzgruppen auf der einen und Basen-labile Schutzgruppen auf der anderen Seite verwendet werden. Eine der beiden Schutzgruppen muss von MK17 selektiv entfernt werden, um Molekül MK16 zugänglich zu machen (Abbildung 3.24).

Die ersten beiden Stufen zur Generierung von MK16 erfolgten dabei nach einer Reaktionsvorschrift von *Marqués-González et al.*^[125] Unter Ausnutzung der unterschiedlichen Reaktivitäten der Brom- beziehungsweise Iod-Kohlenstoffbindung kann ein asymmetrischer Molekülaufbau stattfinden. Das kommerziell erhältliche 1-Brom-4-iodbenzol **18** wurde zunächst in einer *Sonogashira*-Kupplung mit exakt einem Äquivalent Trimethylsilylacetylen zur Zwischenstufe 1-Brom-4-ethinyltrimethylsilylbenzol umgesetzt. Anschließend wurde dieses Intermediat mit 2-Methyl-3-butin-2-ol, eine mit einer basenlabilen Schutzgruppe versehenen Ethinylquelle, umgesetzt um das Zwischenprodukt zu MK17 zu erhalten. Die doppelte *Sonogashira*-Kupplung erfolgte dabei als Eintopfreaktion. Aufgrund der unterschiedlichen Reaktivitäten der Brom- beziehungsweise Iod-Kohlenstoffbindung konnte MK17 mit einer sehr guten Ausbeute von 97 % erhalten werden (Abbildung 3.24). Die folgende Entschützung mit Natriumhydroxid zu MK16 erfolgte mit einer zufriedenstellenden Ausbeute von 69 %.

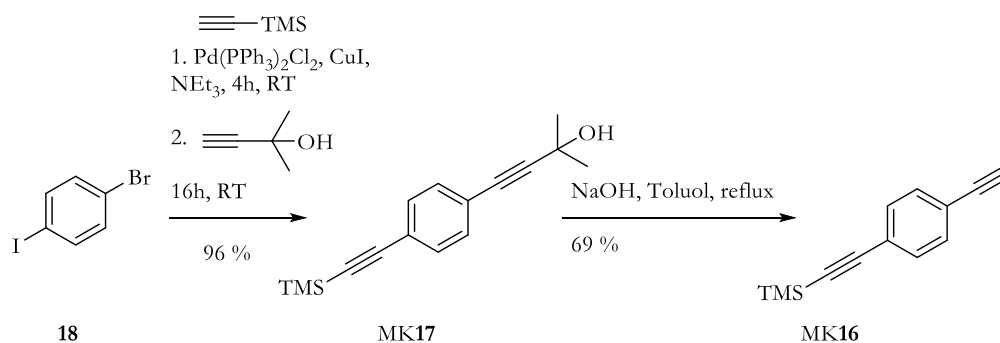


Abbildung 3.24 Synthese von MK16 ausgehend von 1-Brom-4-iodbenzol über das Zwischenprodukt MK17.

Die anschließende Kupplung von MK16 mit 3-Iodpyridin (**15**) erfolgte mit einer hervorragenden Ausbeute von 97 %. Auch die folgende Abspaltung der Silylschutzgruppe konnte mit einer sehr guten Ausbeute von 98 % durchgeführt werden (Abbildung 3.25).

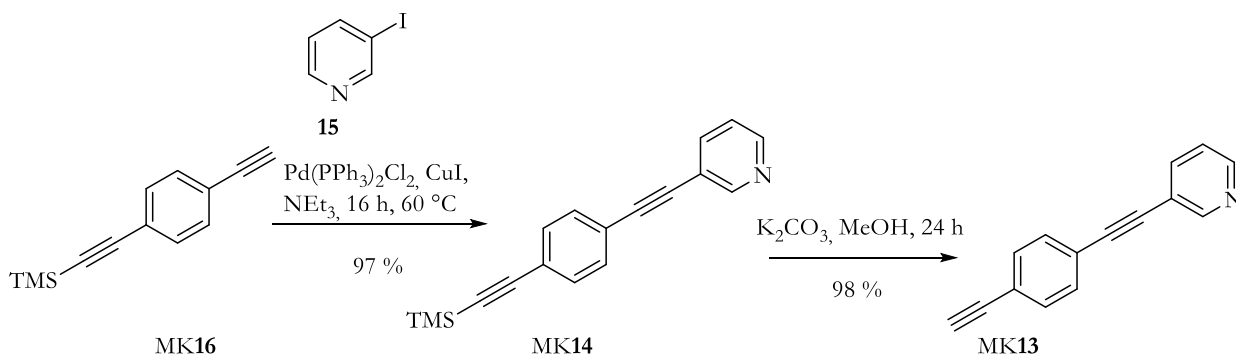


Abbildung 3.25 Synthese von MK13 ausgehend von MK16 über eine *Sonogashira*-Kupplung mit 3-Iodpyridin (**15**) zu MK14 und anschließender Entschützung.

Die abschließende Kupplung zum fertigen Liganden MK11 verlief nach einigen Optimierungen hinsichtlich der Reaktionszeit, der Temperatur und der Katalysatorbeladung mit einer moderaten Ausbeute von 39 % (Abbildung 3.26). Eine Substitution von Brom durch Iod könnte die Ausbeute von MK11 sicherlich deutlich erhöhen, wurde aber in dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt.

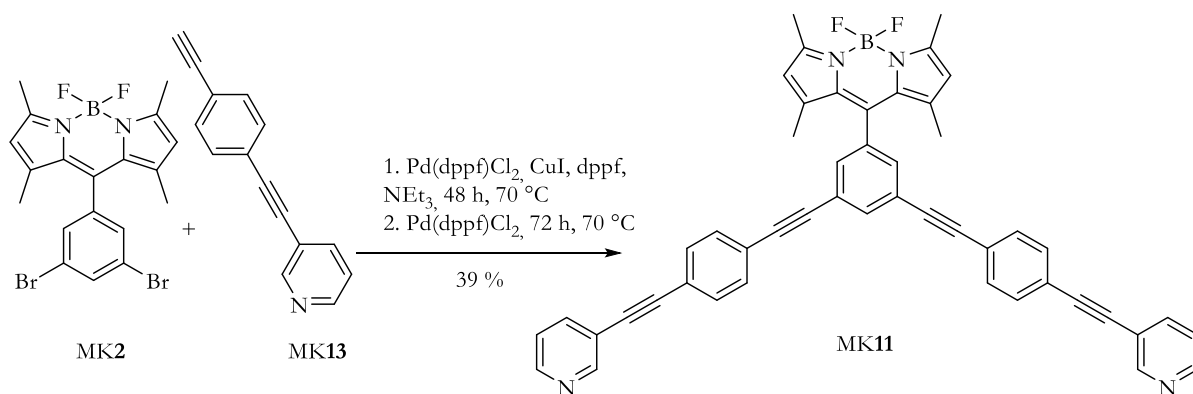


Abbildung 3.26 Synthese von MK11 ausgehend von MK13 und MK2 über eine *Sonogashira*-Kupplung.

Mit deutlich besseren Ausbeuten verlief die analoge Kupplung zu MK12. Hier konnten Ausbeuten von 72 % erzielt werden (Abbildung 3.27). Die Katalysatorbeladung wurde im

Reaktionsverlauf beider Kupplungen von 10 auf 20 mol-% erhöht. Von beiden Liganden konnten so jeweils über 100 mg synthetisiert werden, was für solche Systeme beachtlich ist.

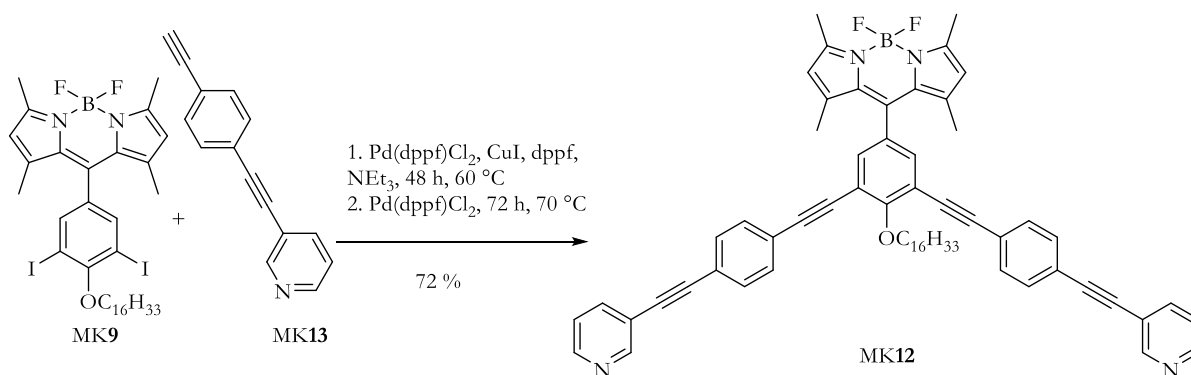


Abbildung 3.27 Synthese von MK12 ausgehend von MK13 und MK9 über eine *Sonogashira*-Kupplung.

Erfreulicherweise konnte von Ligand MK12 im Verlauf dieser Arbeiten ein vermessbarer Einkristall erhalten werden. Dies ist in Anbetracht der langen Alkoxyketten bemerkenswert, da diese extrem flexibel sind und daher im Kristall unterschiedliche Konformationen einnehmen können. Das Lösen der Kristallstruktur kann unter Umständen sehr schwierig werden. In der Struktur (Abbildung 3.28) sind beide Vorzugsrichtungen der Pyridinkoordinationsstellen zu erkennen: die *out*- und die *in*-Konformation, die beide planar zu der Phenyleinheit stehen. Der Torsionswinkel zwischen BODIPY und dem Ligandenrückgrat im Einkristall erhöht sich, vermutlich Aufgrund des höheren sterischen Anspruchs des Ligandenrückgrates, auf 80°.

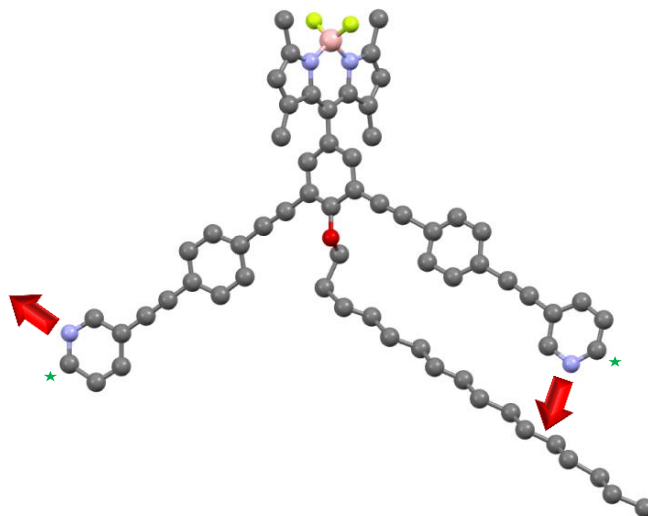


Abbildung 3.28 Kristallstruktur von Ligand MK12. Die Koordinationsrichtungen der Pyridine sind mit roten Pfeilen dargestellt, der Abstand der mit grünen Sternen markierten Kohlenstoffatome beträgt 25.4 Å. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Kohlenstoff: grau, Stickstoff: lila, Sauerstoff: rot, Bor: rosa, Fluor: hellgrün.

Der Ligand MK12 besitzt einen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstand von 25.4 Å und ist damit über ein Nanometer länger als der analoge Ligand MK10. Das Aggregationsverhalten der Liganden MK11 und MK12 wird in den folgenden Kapiteln beschrieben.

3.5 Supramolekulare Überraschungen - Aggregationsverhalten großer C-förmiger BODIPY-basierter Liganden^[124]

Durch die Vorexperimente aus den Kapiteln 3.1 und 3.2 und aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zu den besprochenen C-förmigen zweizähligen Liganden, wurde die Bildung von metallosupramolekularen Aggregaten angestrebt, die einen Palladium-Palladium-Abstand von größer als zwei Nanometern besitzen. Außerdem sollten durch den größeren Liganden Abstände zwischen den Chromophoren erzielt werden, die beinahe doppelt so groß sind wie die in Kapitel 3.2 beschriebenen Strukturen. Den entwickelten Liganden lagen Berechnungen zugrunde die zu den in Abbildung 3.29 gezeigten Strukturen führten.

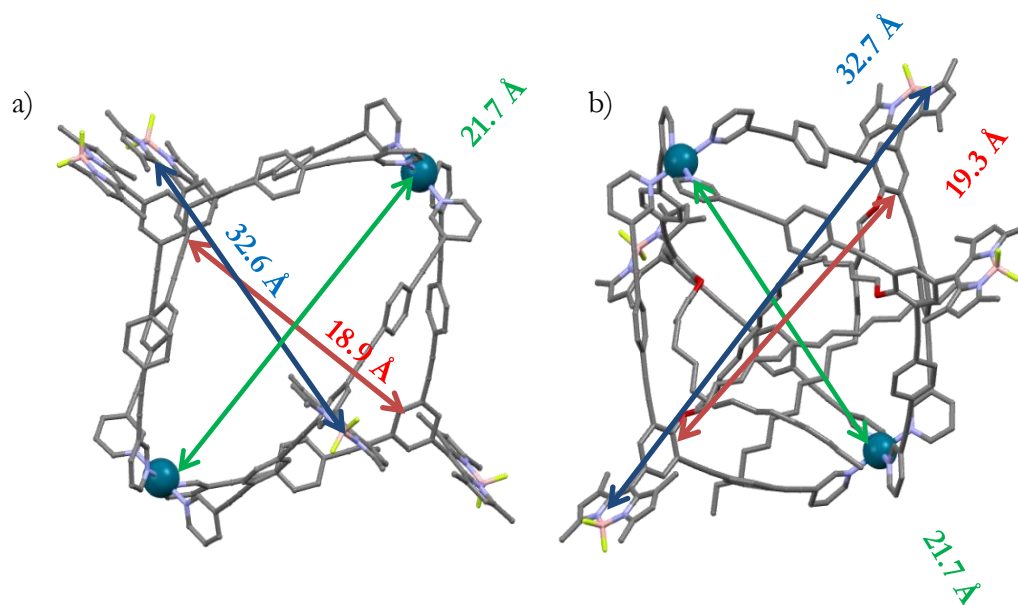


Abbildung 3.29 PM3-minimierte Struktur des Pd₂MK₁₁₄-Aggregates. Pd-Pd-Distanz (grüner Pfeil) = 21.7 Å, C-C-Abstand (roter Pfeil) = 18.9 Å; B-B-Abstand (blauer Pfeil) = 32.6 Å. b) PM3-minimierte Struktur des Pd₂MK₁₂₄-Aggregates Pd-Pd-Distanz (grüner Pfeil) = 21.7 Å, C-C-Abstand (roter Pfeil) = 19.3 Å; B-B-Abstand (blauer Pfeil) = 32.7 Å. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Kohlenstoff: grau, Stickstoff: lila, Sauerstoff: rot, Bor: rosa, Fluor: hellgrün, Palladium: dunkel-grün.

Die Volumina dieser annähernd ellipsoiden Strukturen können durch die Gleichung 3.3 auf mehr als 4100 Å³ bestimmt werden. Verglichen mit der Struktur von Pd₂MK₁₄, die näherungsweise ein Volumen von 690 Å³ besitzt, vergrößern sich die innenliegende Hohlräume

um beinahe das sechsfache. Eine enorme Auswirkung, die lediglich durch das Einführen der zusätzlichen Phenylethynyl-Einheit resultiert.

$$V = \frac{4}{3}\pi abc$$

Gleichung 3.3 Formel zur Berechnung des Volumens eines Ellipsoids. V = Volumen, a, b, c = Halbachsenlängen, a = 10.9 Å, b = 9.5 Å, c = 9.7 Å für Pd₂MK12₄, mit V = 4161 Å³; a = 6.0 Å, b = c = 5.3 Å für Pd₂MK1₄, mit V = 692 Å³.

Aufgrund der Vorexperimente für das Selbstorganisationsverhalten der Liganden MK1 und MK10 mit Palladium(II)-kationen wurden auch bei den Liganden MK11 und MK12 die Bildung von Pd₂L₄-Aggregaten erwartet. Dementsprechend wurde auch hier eine hohe Symmetrie des Aggregates und somit einfach strukturierte ¹H-NMR-Spektren erwartet. Für die Generierung der supramolekularen Komplexe wurden erneut ein Äquivalent Palladium(II)-kationen mit zwei Äquivalenten des entsprechenden Liganden zusammen gegeben. Als Lösungsmittel wurde zunächst das bisher gut funktionierende Gemisch aus deuteriertem Dichlormethan und Acetonitril im Volumenverhältnis 1:1 verwendet, da sich die BODIPY-Liganden nicht in Acetonitril und [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ nicht in Dichlormethan lösten.

Für den Liganden MK11 ist im ¹H-NMR-Spektrum eine Haupt- und viele weitere Nebenspezies zu erkennen. Die Bildung des Komplexes ist somit nicht vollständig selektiv verlaufen (Abbildung 3.30 b)). Variationen der Temperatur und der Reaktionszeiten hatten hierauf keinerlei Einfluss. Lediglich der Wechsel zum Lösungsmittel Dimethylsulfoxid und eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 60 °C brachte eine Verbesserung. Das Spektrum ist deutlich aufgeräumter (Abbildung 3.30 a)), was für die Bildung deutlich weniger Nebenprodukte spricht. Die typischen Tieffeldverschiebungen der Pyridinprotonen als auch eine Verbreiterung der Signale deuten auf die Bildung eines supramolekularen Aggregates hin. Jedoch ist noch freier Ligand im ¹H-NMR-Spektrum zu sehen. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt neben dem erwarteten Aggregat ein weiteres Signal auf, welches auf nicht komplexierten Liganden zurück zu führen ist (Abbildung 3.30 d-f)). Diese unvollständige Komplexbildung wurde zunächst fälschlicherweise auf einen Fehler in der Einwaage zurückgeführt. Stattdessen sollte sich herausstellen, dass es sich hierbei um Komplexe handelt, die zusätzliche Liganden binden.

Weiterhin sind wie zuvor im NMR-Spektrum mit Dimethylsulfoxid ein geringer Anteil von nicht zu identifizierenden Signalen zu erkennen. Um diese Beobachtungen besser erklären zu können, wurden im Anschluss ^1H -DOSY-Experimente durchgeführt.

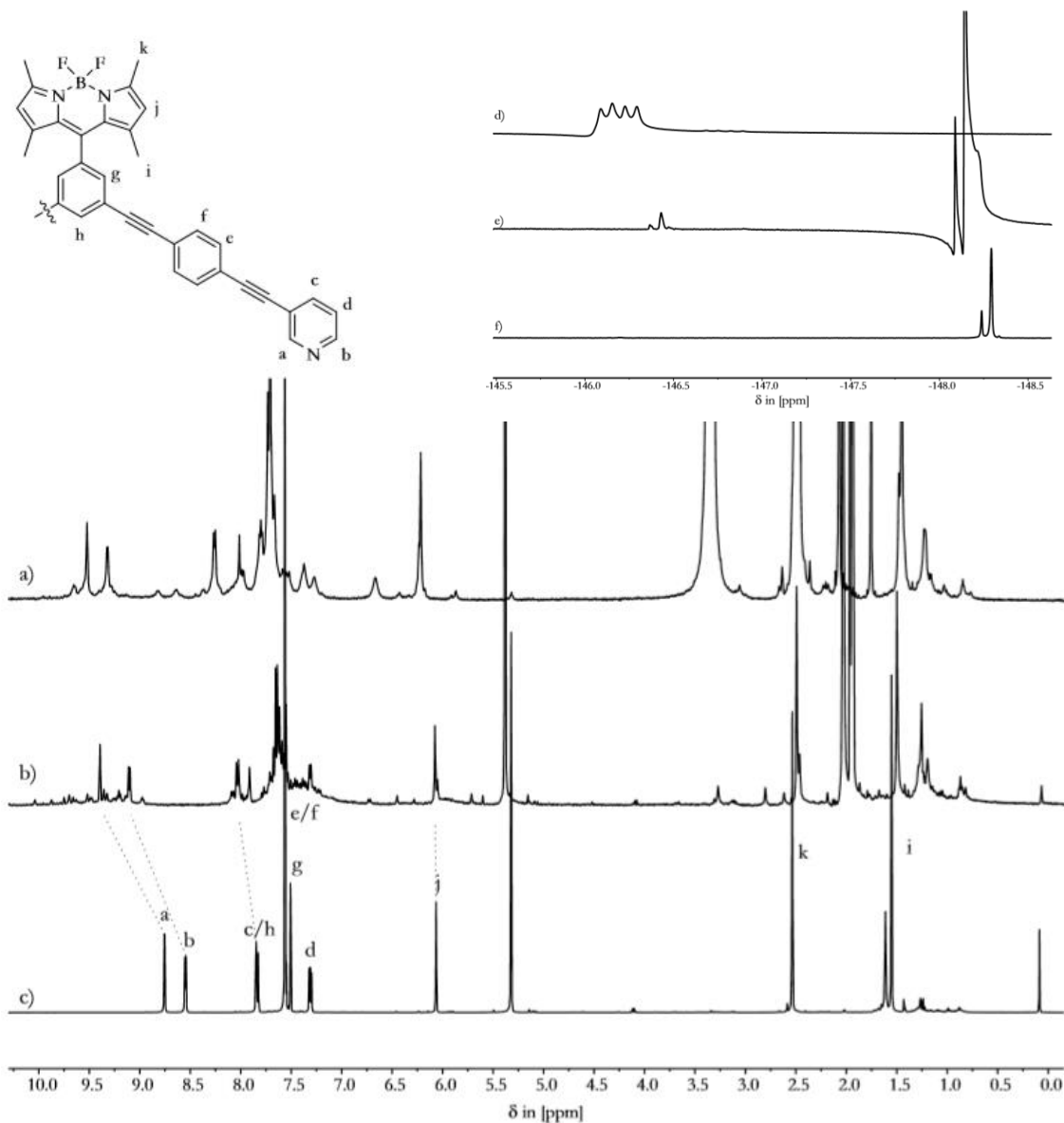


Abbildung 3.30 ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, 293 K) von a) 2:1-Mischung von Ligand **MK11** und $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ nach 16 Stunden und 60 °C, b) 2:1-Mischung von Ligand **MK11** und $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:1) nach drei Stunden bei 30 °C, c) freier Ligand **MK11** in CD_2Cl_2 , d)-f) ^{19}F -NMR-Spektrum (470 MHz, 293 K) von d) freier Ligand **MK11** in CD_2Cl_2 , e) 2:1-Mischung von Ligand **MK11** und $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ nach 16 Stunden und 60 °C und f) $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in CD_3CN .

Obwohl das ^1H -NMR-Spektrum des $\text{Pd}_2\text{MK11}_4$ -Komplexes mehr als nur einen definierten Signalsatz suggerierte, konnte im ^1H -DOSY-Spektrum erstaunlicherweise nur ein

Diffusionskoeffizient für alle Signale festgestellt werden (Abbildung 3.31). Alle Signale, auch die kleineren gehören demnach entweder zu einer einzigen supramolekularen Spezies oder zu sehr ähnlich großen Komplexen. Es wurde eine Diffusionskonstante von $5.39 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bestimmt und damit ergibt sich ein hydrodynamische Radius von $R_h = 17.09 \text{ \AA}$. Dieser stimmt sehr gut mit den berechneten Daten für den erwarteten zweikernigen Komplex ($R_b = 18.10 \text{ \AA}$) überein und bestätigt die Bildung eines Metallkomplexes.

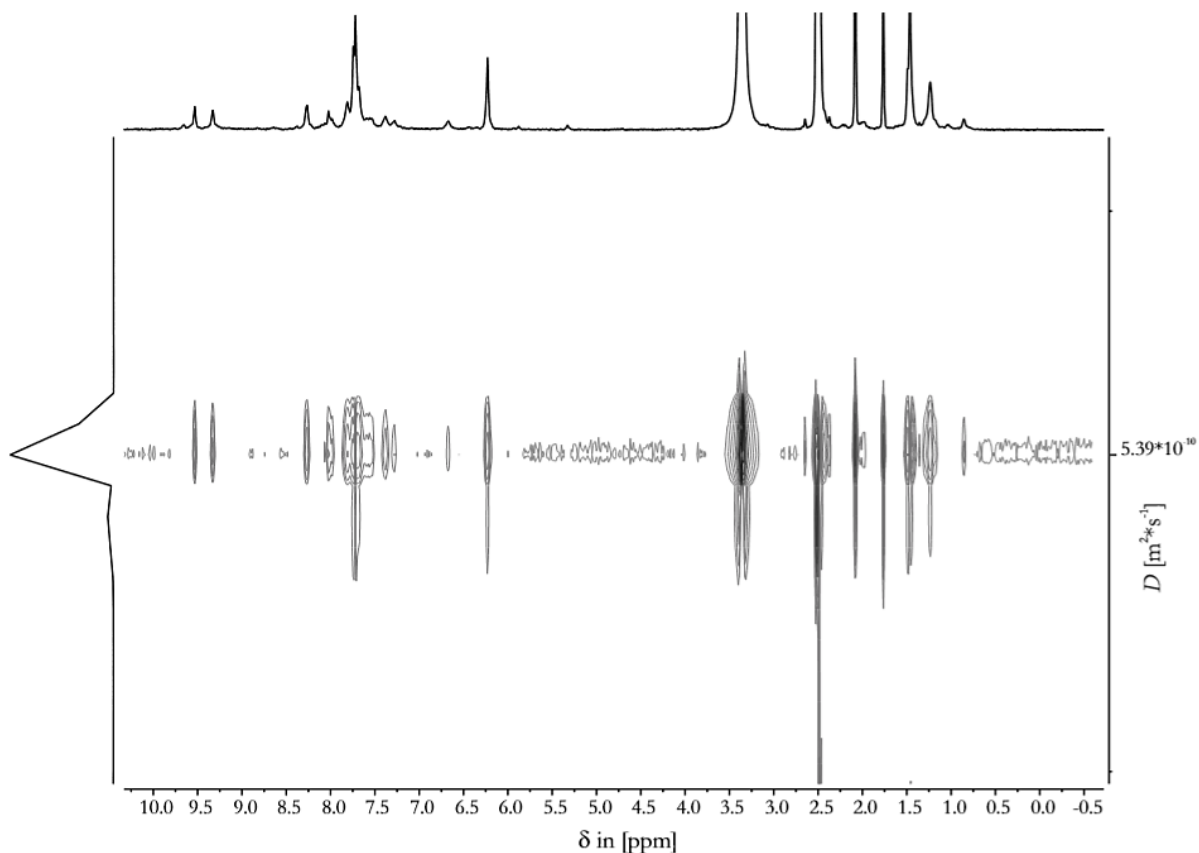


Abbildung 3.31 ^1H -DOSY-NMR (500 MHz, 293 K) der 2:1-Mischung von MK11 und $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.

Erstaunlicherweise konnten die intensivsten Signale des Massenspektrums, neben dem des freien Liganden, nicht den vermuteten $\text{Pd}_2\text{MK11}_4$ -Aggregaten zugeordnet werden. Stattdessen wurden hauptsächlich Signale, die der Zusammensetzung $\text{Pd}_2\text{MK11}_5$ oder $\text{Pd}_2\text{MK11}_6$ entsprechen, gefunden (ESI-Spektrum Abbildung 3.32, HR-ESI Anhang Abbildung 8.4 – 8.6).

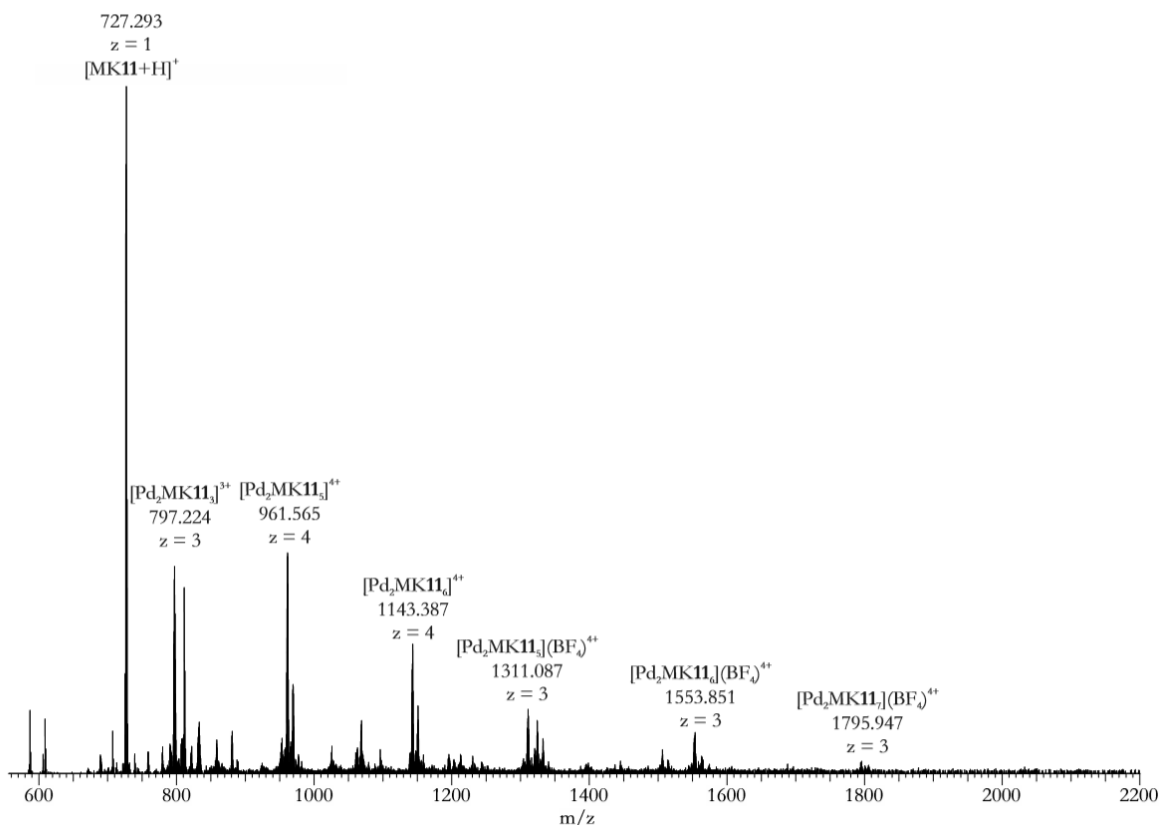


Abbildung 3.32 ESI(+)-Massenspektrum des erwarteten $[\text{Pd}_2\text{MK11}_4]$ -Komplexes.

Hierfür gibt es jedoch eine mögliche Erklärung: Aufgrund des großen Hohlrums des Aggregates können Liganden in das Innere des Komplexes durch attraktive π - π -Wechselwirkungen gebunden werden. In der metallosupramolekularen Chemie sind solche Effekte bekannt, wobei meist anionische oder elektronenreiche Gäste in dem Aggregat gebunden werden, solange es sich um ein kationisches Aggregat handelt.^[116,126,127] In diesem Fall ist der Hohlraum des Käfigs groß genug um ein Molekül des Liganden, der durch sein ausgedehntes π -Elektronensystem sehr elektronenreich ist, als Gast aufzunehmen. Eine effektive Bindung des Gastes erfolgt dabei durch mehrere attraktive π - π -Wechselwirkungen, bei denen sich Gast und Käfig komplementär gegenüberstehen. In Anbetracht der Tatsache, dass bis zu drei zusätzliche Liganden an das Aggregat gebunden werden, ist es zusätzlich möglich, dass sich *site-on*-Komplexe bilden, bei denen die freien Liganden durch attraktive π - π -Wechselwirkungen in die Furchen des Aggregates angelagert werden.

Modelle der beiden vorgeschlagenen Käfigstrukturen sind in Abbildung 3.33 gezeigt. Die beiden zusätzlichen Liganden sind rot hervorgehoben. Natürlich sind solche Hypothesen bis zu ihrem endgültigen Beweis durch zum Beispiel eine Kristallstruktur mit Vorsicht zu genießen und stellen bis dahin nur eine von vielen möglichen Hypothesen dar. Das Erzeugen vermessbarer Einkristalle war leider im Rahmen dieser Arbeiten nicht möglich. Allerdings scheinen die postulierten Strukturen zumindest für die Gasphase, in der die Massenexperimente vorgenommen werden, plausibel, da sowohl der Ligand als auch der supramolekulare Komplex eine Vielzahl attraktiver Wechselwirkungsmöglichkeiten offerieren.

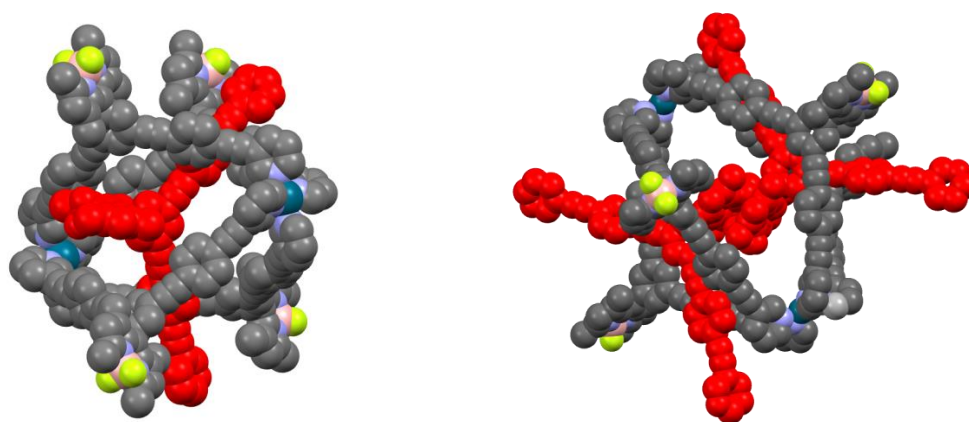


Abbildung 3.33 PM3 gerechnete Strukturen der postulierten $\text{MK11@Pd}_2\text{MK11}_4$ bzw. $(\text{MK11})_2\text{@Pd}_2\text{MK11}_4$ Aggregate und seine Darstellung als raumausfüllende Struktur.

Die Fluoreszenz- und UV-Vis-Spektren befinden sich im Anhang. Im Einklang mit den bereits erhaltenen Ergebnissen aus Kapitel 3.2 findet auch hier keine Beeinflussung der Lage der Absorptions- beziehungsweise Emissionsmaxima des BODIPYs statt (Anhang Abbildung 8.7, Anhang Abbildung 8.8).

3.6 Supramolekulare Überraschungen - Metallosupramolekulare Rotaxane^[124]

In den vorherigen Kapiteln wurden die supramolekularen Aggregate durch verschiedene NMR-Methoden sowie massenspektrometrische Untersuchungen verifiziert. Analog zu den vorherigen Aggregaten sollte der entwickelte Ligand MK12 gleichermaßen auf sein Selbstorganisationsverhalten in dem Standardlösungsmittelgemisch aus deuteriertem Acetonitril und Dichlormethan im Verhältnis 4:1 untersucht werden (Anmerkung: Zu Beginn wurde das Lösungsmittelgemisch aus deuteriertem Acetonitril und Dichlormethan im Verhältnis 1:1 verwendet, was die selben Resultate lieferte, jedoch etwas längere Reaktionszeiten benötigte. Allerdings wurde ein geringer Teil Dichlormethan benötigt um den freien Liganden zu lösen). Aufgrund der vorherigen Ergebnisse, erwarteten wir auch hier wieder die Bildung eines Pd₂L₄-Käfigs, im Vergleich zu dem kleineren Ligand MK10 sollten jetzt die C₁₆-Ketten mehr Platz im Aggregat finden, so dass ein definiertes Aggregat gebildet wird. Zwar gibt es in der Literatur einige Beispiele zu größeren Pd₂L₄-Aggregaten, jedoch liegen diesen nicht solche starre, große π-konjugierte Systeme zugrunde wie bei den hier vorgestellten Liganden.^[128] Nach Durchführung des Selbstorganisationsversuches des Liganden mit Palladium(II)-kationen, schematisch gezeigt in Abbildung 3.34, wurden entsprechende NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen durchgeführt.

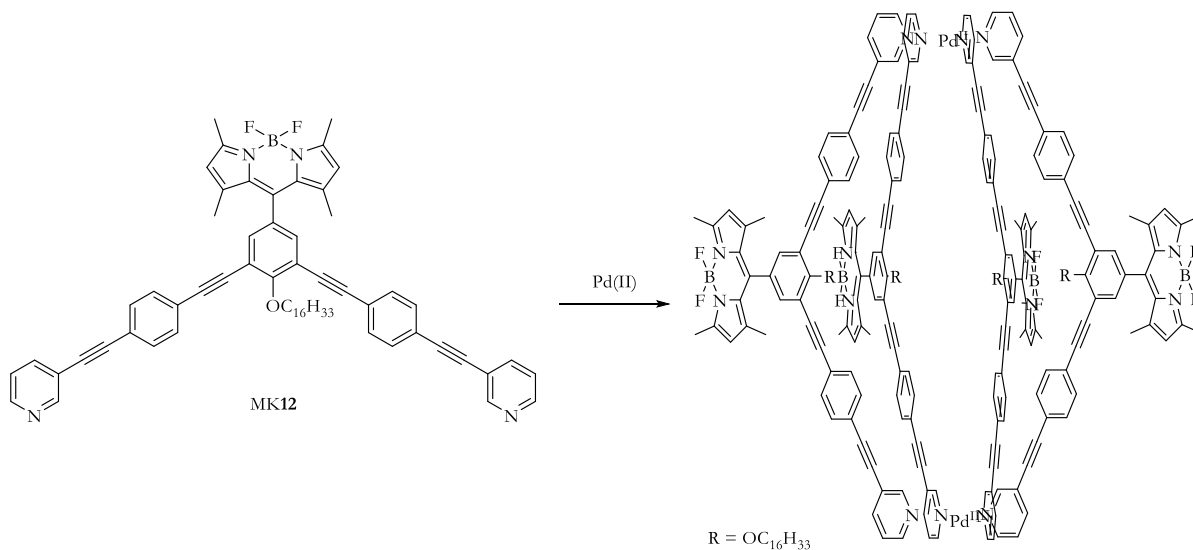


Abbildung 3.34 Synthese des geplanten Pd₂MK12₄-Komplexes durch Selbstorganisation mit Palladium(II).

Überraschenderweise wurden im ESI-(+)-Massenspektren ausschließlich Signale von Ionen detektiert, die eine molare Masse von mehr als $12'000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ aufweisen. Also genau das dreifache der zu erwartenden molaren Masse für das $\text{Pd}_2\text{MK12}_4$ -Aggregat. Nach der Auswertung der vorliegenden Massenspektren wurden für die gebildeten supramolekularen Aggregate eine Zusammensetzung mit der Summenformel $\text{Pd}_6\text{MK12}_{12}$ anstatt $\text{Pd}_2\text{MK12}_4$ festgestellt (Abbildung 3.35). Das Massenspektrum zeigt eindeutig die Bildung eines sechskernigen Palladium-Aggregates durch eine Serie von Signalen mit einer unterschiedlichen Anzahl von Gegenionen. Neben den beiden Signalen bei $m/z = 967.540$ und 484.275 die dem freien Liganden zugeordnet werden können, ist besonders die Serie von Signalen von Ionen beginnend bei $m/z = 1120.902$ interessant. Dieses Signal besitzen eine Ladung von $z = 11$, wodurch die Summenformel $\text{Pd}_6[\text{MK12}]_{12}(\text{BF}_4)^{11+}$ zustande kommt. Die Serie setzt sich entsprechend der Ladungsänderung, das heißt durch die variierende Anzahl der Gegenionen, bis hin zum Signal mit $m/z = 2569.793$ fort. Letzteres kann der Summenformel $\text{Pd}_6[\text{MK12}]_{12}(\text{BF}_4)_7^{5+}$, mit einer positiven Ladung von $z = 5$ zugeordnet werden.

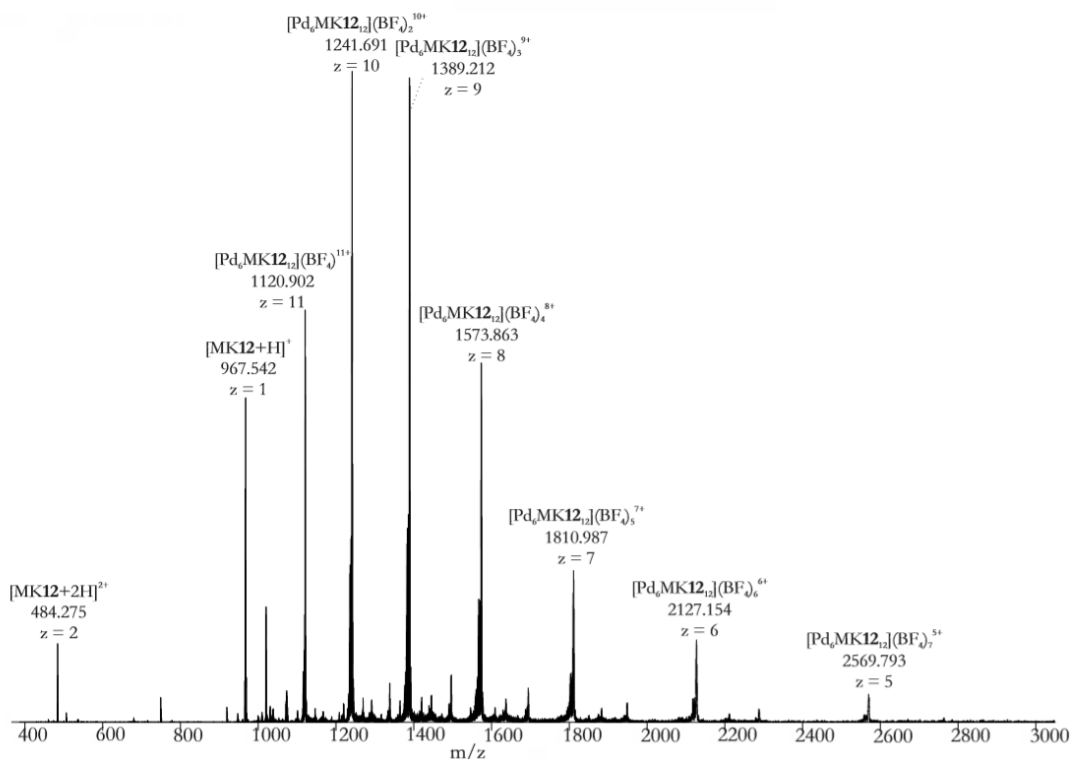


Abbildung 3.35 ESI-(+)-Spektrum einer 2:1-Mischung von Ligand MK12 und $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{BF}_4)_2$ in einer 4:1-Mischung aus $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$.

Mittels hochaufgelöster Messungen können alle Signale den zuvor postulierten Ionen zugeordnet werden. Abbildung 3.36 zeigt beispielhaft für die Ionen $\text{Pd}_6(\text{MK12})_{12}(\text{BF}_4)_5^{7+}$ und $\text{Pd}_6(\text{MK12})_{12}(\text{BF}_4)_7^{5+}$ einen Vergleich der experimentell erhaltenen und berechneten Isotopenmustern. Für beide Signale wird eine sehr gute Übereinstimmung erhalten.

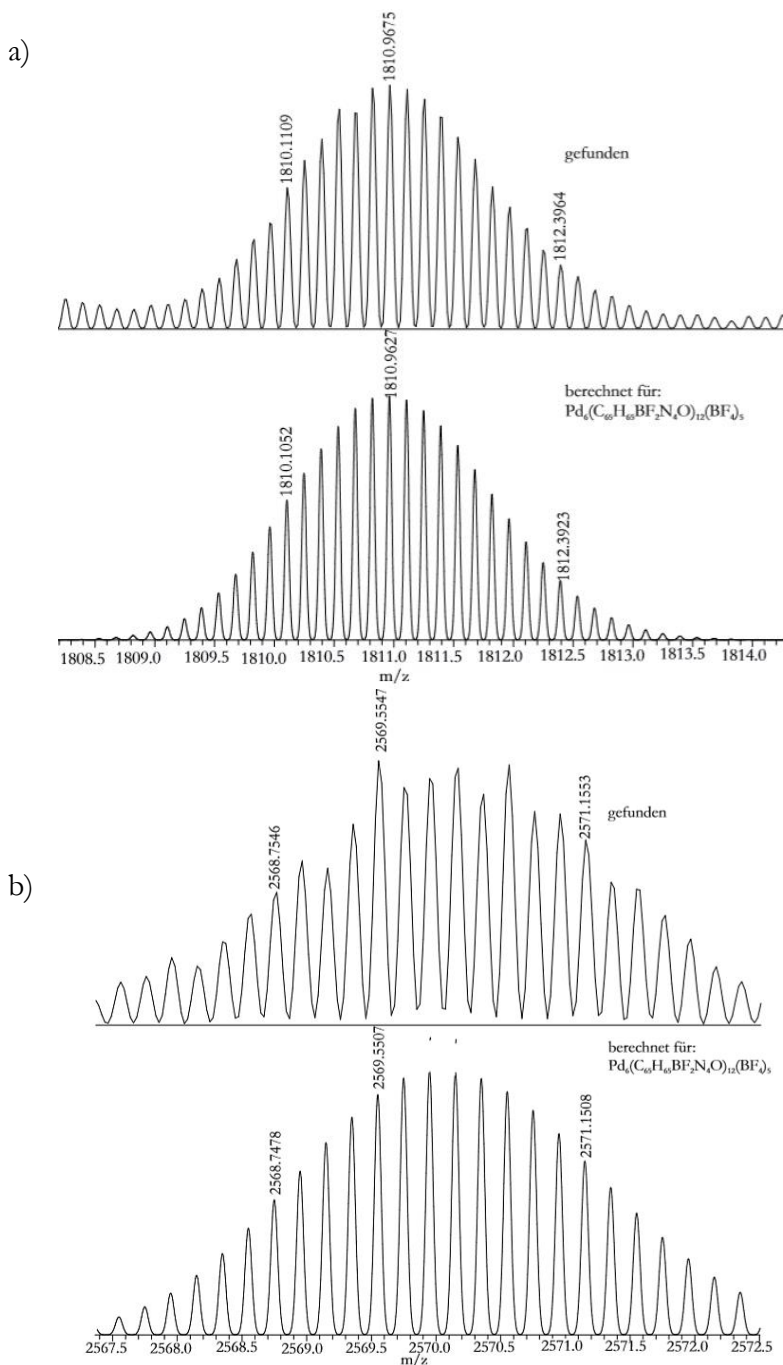


Abbildung 3.36 Vergrößerungen: HR-ESI(+)-Spektren repräsentativ der Signale a) $\text{Pd}_6\text{MK12}_{12}(\text{BF}_4)_5^{7+}$ und b) $\text{Pd}_6(\text{MK12})_{12}(\text{BF}_4)_7^{5+}$ verglichen mit den theoretisch berechneten Isotopenmustern.

Besonders erstaunlich war, dass die verhältnismäßig schweren supramolekularen Aggregate sehr gut massenspektrometrisch vermessen werden konnten. Große Aggregate zerfallen sehr häufig aufgrund des Ionisierungsprozesses und erfordern normalerweise besondere Vorkehrungen beziehungsweise Methoden, wie zum Beispiel *Cold-Spray*-ESI.^[129] Umso erfreulicher war die Tatsache, dass unsere Aggregate als Routinemessung in der Massenspektrometrieabteilung der Chemischen Institute der Universität Bonn vermessen werden konnte. Tatsächlich wurden dabei, neben dem freien Liganden, praktisch keine Fragmente beobachtet oder identifiziert – ein Hinweis auf eine extrem hohe Stabilität des Komplexes.

Da in der Literatur bisher nur sehr wenige sechskernige Aggregate mit tetravalenten Palladium(II)-kationen bekannt sind, sind unsere Ergebnisse von ganz besonderem Interesse und die Strukturaufklärung des gefundenen Aggregates ist von besonderer Bedeutung.

Tatsächlich sind bislang drei unterschiedliche Strukturen für solche Zusammensetzungen bekannt. Die erste ist eine von *Gütz* et al. publizierte würfelförmige Struktur (Abbildung 1.8).^[54] Ein ähnliches Strukturmotiv wurde von der Arbeitsgruppe *Fujita* publiziert (Abbildung 3.37).^[130] Hier verbrücken V-förmige Liganden die Palladium(II)-kationen, die auf den Würfelflächen zentriert sind.^[54] Diese Struktur konnte bisher nur von Liganden aufgebaut werden, die 4-Pyridin- oder 1-Imidazolyl-Koordinationsgruppen besitzen.^[130] Eine ähnliche Struktur wurde von *Wise* et al. publiziert.^[131] Unter Verwendung linearer Liganden mit 3-Pyridin-Koordinationsseinheiten wurden durch Koordination an Palladium(II)-kationen oktaedrische Strukturen zugänglich gemacht (Abbildung 3.37 c)). Zur einfacheren Darstellung sind beide Strukturen auch schematisch dargestellt (Abbildung 3.37 b) und d)).

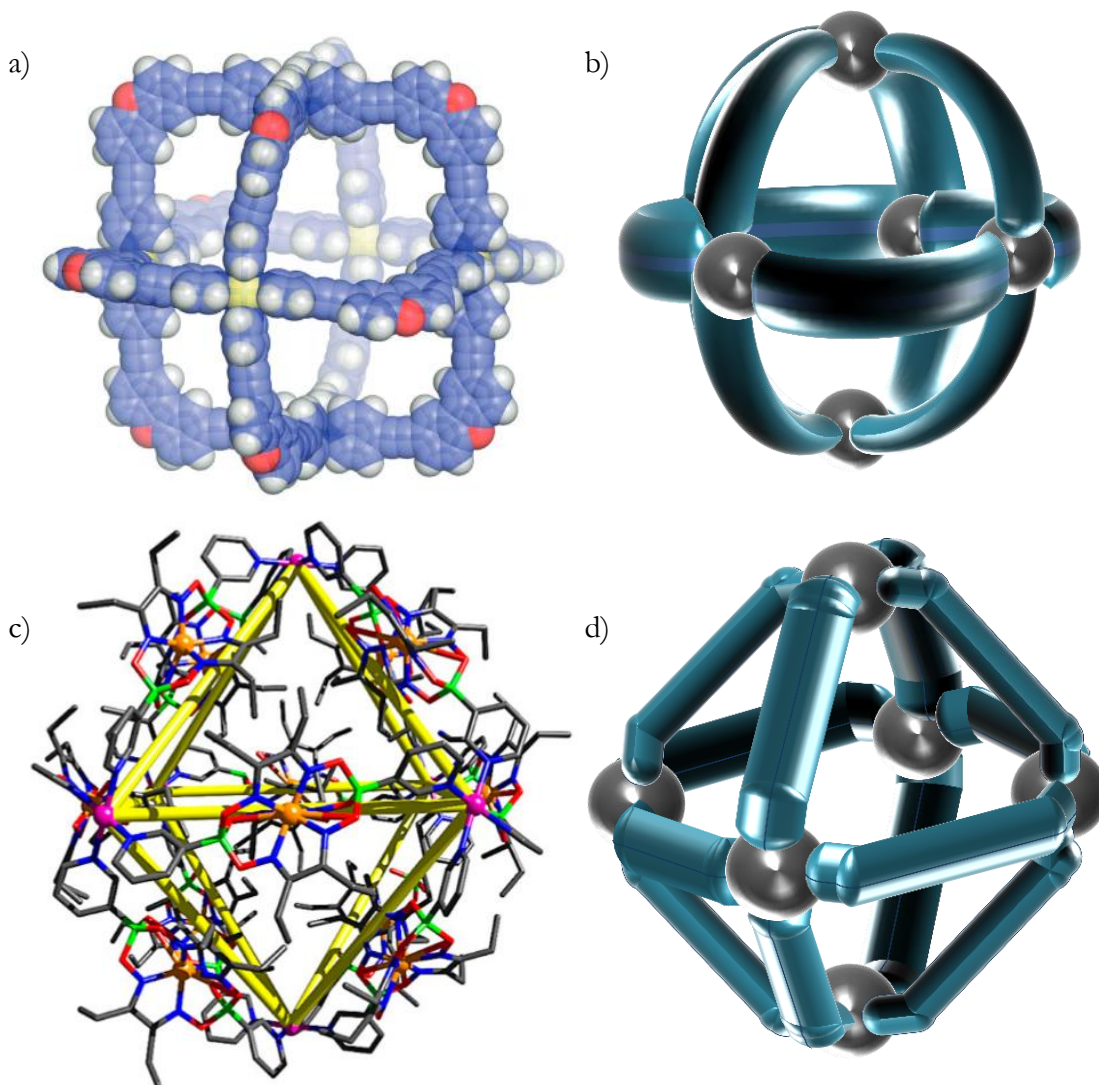


Abbildung 3.37 a) Würfelförmige Pd_6L_{12} -Struktur von *Suzuki et al.*. Mit freundlicher Genehmigung der *Royal Society of Chemistry*, © 2009.^[130] b) Schematische Darstellung der Würfelstruktur. c) Oktaedrische Anordnung der Pd_6L_{12} -Struktur von *Wise et al.*, veröffentlicht von der *Royal Society of Chemistry*, <https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>, Änderungen vorgenommen, Titel der Veröffentlichung: „Large, heterometallic coordination cages based on ditopic metallo-ligands with 3-pyridyl donor groups“.^[131] d) Schematische Darstellung der oktaedrischen Anordnung.

Zusätzlich zu den oben beschriebenen oktaedrischen Strukturen wurde ein Pd_6L_{12} -Aggregat von *Zhang et al.* als Teil einer Pd_nL_{2n} -Serie (mit $n = 3 - 7$) publiziert (Abbildung 3.38).

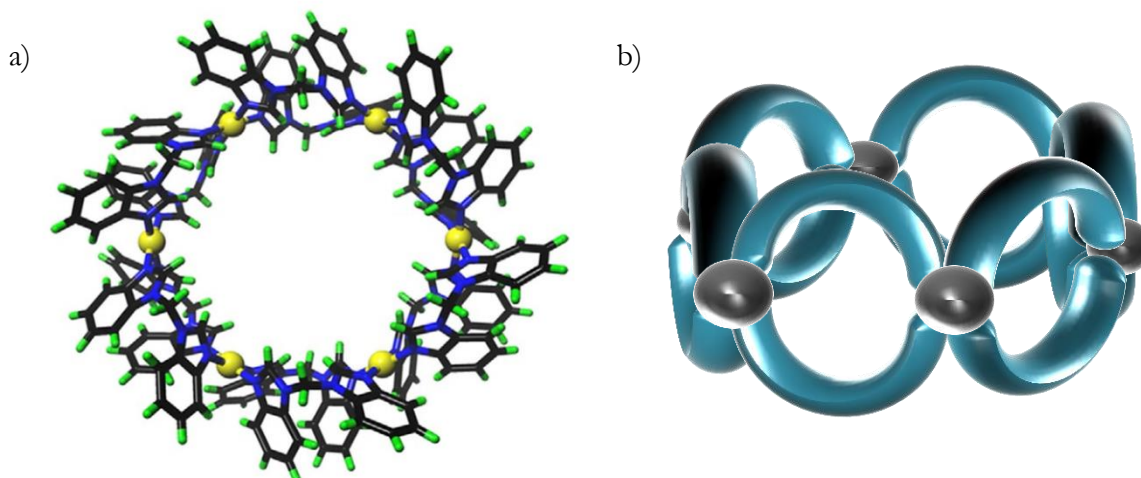


Abbildung 3.38 a) Röntgenkristallstruktur des Pd_6L_{12} -Rings von *Zhang* et al. <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>, Änderungen vorgenommen und b) schematische Darstellung des Pd_6L_{12} -Rings.^[132]

Weiterhin ist bekannt, dass bananenförmige Liganden mit 3-Pyridinkoordinationsstellen dazu in der Lage sind, sich gegenseitig penetrierende Catenanstrukturen zu bilden. Zweifach catenierte metallosupramolekulare Strukturen, wie in der Einleitung erwähnt, wurden von der Arbeitsgruppe *Clever* in Form von $Pd_4L_4L'_4$ -Aggregaten bereits publiziert (Abbildung 1.11).^[18] Diese zweifach catenierte Strukturen bilden sich aufgrund von Anionentemplateffekten.

Zusätzlich wurde, ebenfalls von der *Clever*-Gruppe, eine dreifach catenierte Struktur beschrieben, die der Form $Pd_6L_6Br_6$ entspricht. Hier wurde die Hälfte der Liganden durch Halogene ersetzt, die an die Palladium(II)-kationen in dem Komplex koordinieren und die Koordinationssphäre des Metalls absättigen.^[133] Im Gegensatz zu den vierkernigen Strukturen bilden sich diese Komplexe (Abbildung 3.39), wie von den Autoren vermutet, nicht nur aufgrund von Templateffekten durch die Halogene und der aus der Catenierung resultierenden besseren Raumauffüllung, sondern sind attraktive π - π -Wechselwirkungen der Liganden untereinander essentiell für die Bildung des Aggregates.

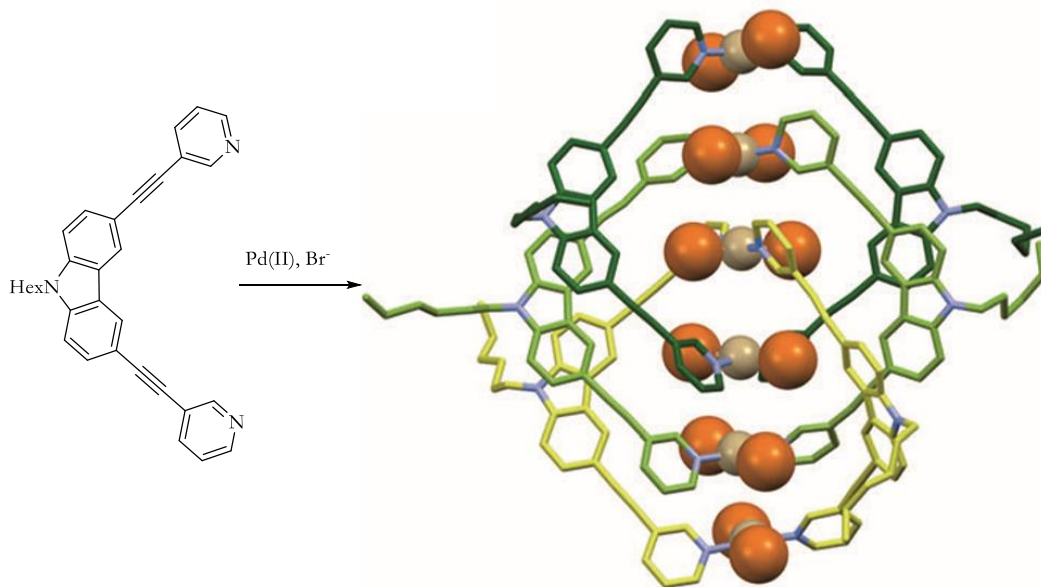
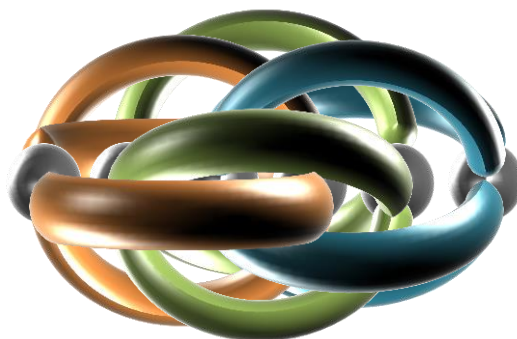


Abbildung 3.39 Röntgenkristallstruktur des $\text{Pd}_6\text{L}_6\text{Br}_6$ -[3]Catenans. Mit freundlicher Genehmigung von *John Wiley and Sons*, © 2014.^[133]

Eine Kombination aus den beiden diskutierten Strukturen liefert somit ein weiteres Strukturmotiv für das gesuchte Pd_6L_{12} -Aggregat. Durch Bildung einer dreifach-catenierten Struktur wären die Liganden zwar sehr dicht gepackt, die sterische Hinderung könnte aber möglicherweise durch attraktive Wechselwirkungen überkompensiert werden.

Durch eine mögliche Verschachtelung der drei Käfige untereinander sind sogar zwei verschiedene Strukturen möglich (Abbildung 3.40).

a)



b)

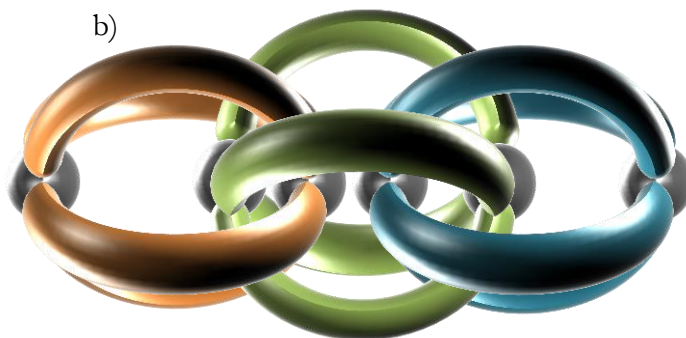


Abbildung 3.40 Mögliche Strukturen zweier isomerer [3]Catenanstrukturen a) [3]Catenan in dem alle Käfige in einander verschlungen sind, b) [3]Catenan in dem der innere Käfig mit den beiden äußeren Käfigen verschlungen ist. Die C_{16} -Ketten wurden zur besseren Darstellung weggelassen.

Zum einen ist es möglich, dass wie in Abbildung 3.40 a) gezeigt, alle drei Käfige miteinander verschachtelt sind. Somit würde eine extrem dichte Packung gebildet werden. Bei diesem Szenario muss zusätzlich bedacht werden, dass bei zwölf Liganden auch zwölf C_{16} -Ketten in die schon gut ausgefüllte Kavität ragen. Diese können zwar für attraktive *van-der-Waals*-Wechselwirkungen sorgen, ein sterisches Problem ist jedoch sicherlich zu erwarten. Die zweite vorgeschlagene Möglichkeit ist die in Abbildung 3.40 b) gezeigte Struktur, in der der mittlere Käfig die beiden äußeren Käfige verbrückt.

Die insgesamt fünf vorgestellten Strukturen unterscheiden sich in ihrer Symmetrie, so dass NMR-spektroskopische Untersuchungen weiteren Aufschluss über die tatsächliche Struktur unseres gefundenen Pd_6MK_{12} -Aggregates liefern sollten. Hierzu wurde zunächst das, in

Abbildung 3.41 gezeigte, ^1H -NMR-Spektrum zu Rate gezogen, es ist im Vergleich mit dem freien Liganden angeben.

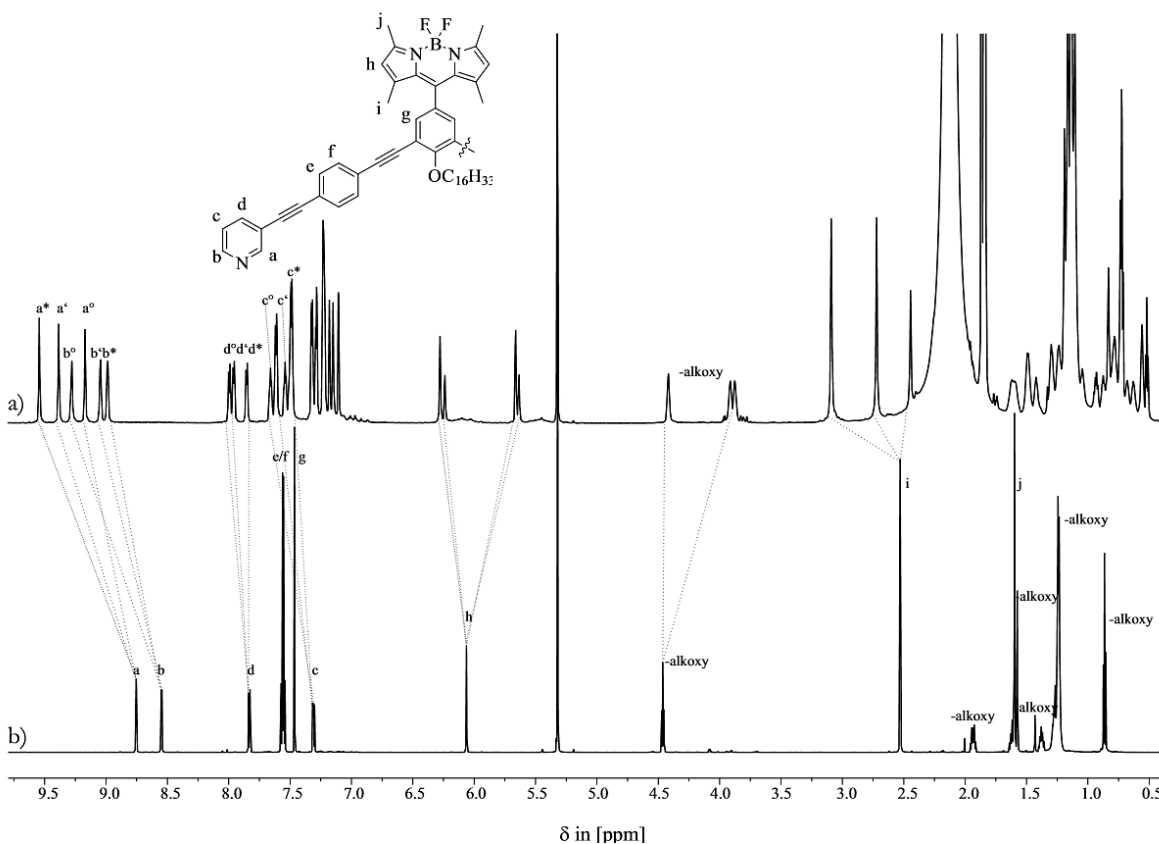


Abbildung 3.41 ^1H -NMR-Spektrum (700 MHz, 293 K) von a) 2:1-Mischung von Ligand MK12 und $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (4:1) nach drei Stunden bei 30 °C, b) freier Ligand MK11 in CD_2Cl_2 .

Zunächst fällt die hohe Anzahl der Signale im Komplexspektrum auf. Erst bei genauerer Betrachtung und Vergleich der Integrale erschließt sich, dass es sich um einen Signalsatz mit der dreifachen Anzahl an Signalen im Vergleich zum freien Liganden handelt. Dies ist besonders im aromatischen Bereich sichtbar. Die Pyridinprotonen (Abbildung 3.41 zum Beispiel a*, a', a^o) sind alle unterschiedlich stark ins Tieffeld verschoben worden, haben dennoch ein exaktes Integralverhältnis von 1:1:1. In Kombination mit dem Massenspektrum erschließt sich ein tatsächliches Verhältnis von 4:4:4.

Zunächst musste geklärt werden, ob alle Signale wirklich zu einem Aggregat gehören. Dafür, und um zusätzlich einen Eindruck von der Größe des Aggregates zu erhalten, wurde ein DOSY-NMR-Spektrum aufgenommen. Das ^1H -DOSY-Spektrum ist in Abbildung 3.42 gezeigt und

belegt, dass alle Signale der gleichen supramolekularen Spezies angehören. Weiterhin wurde der hydrodynamische Radius für das Aggregat von ca. 2.2-2.3 nm ermittelt. Obwohl durch das ^1H -DOSY-NMR bereits belegt werden konnte, dass alle drei vorhandenen Signalsätze in der Komplexlösung demselben Aggregat angehören, wurden zusätzlich weitere zweidimensionale NMR-Untersuchungen in Form von NOESY, COSY, HMBC und HMQC Experimenten durchgeführt. Alle diese Experimente untermauerten die ausschließliche Bildung eines einzigen Aggregates.

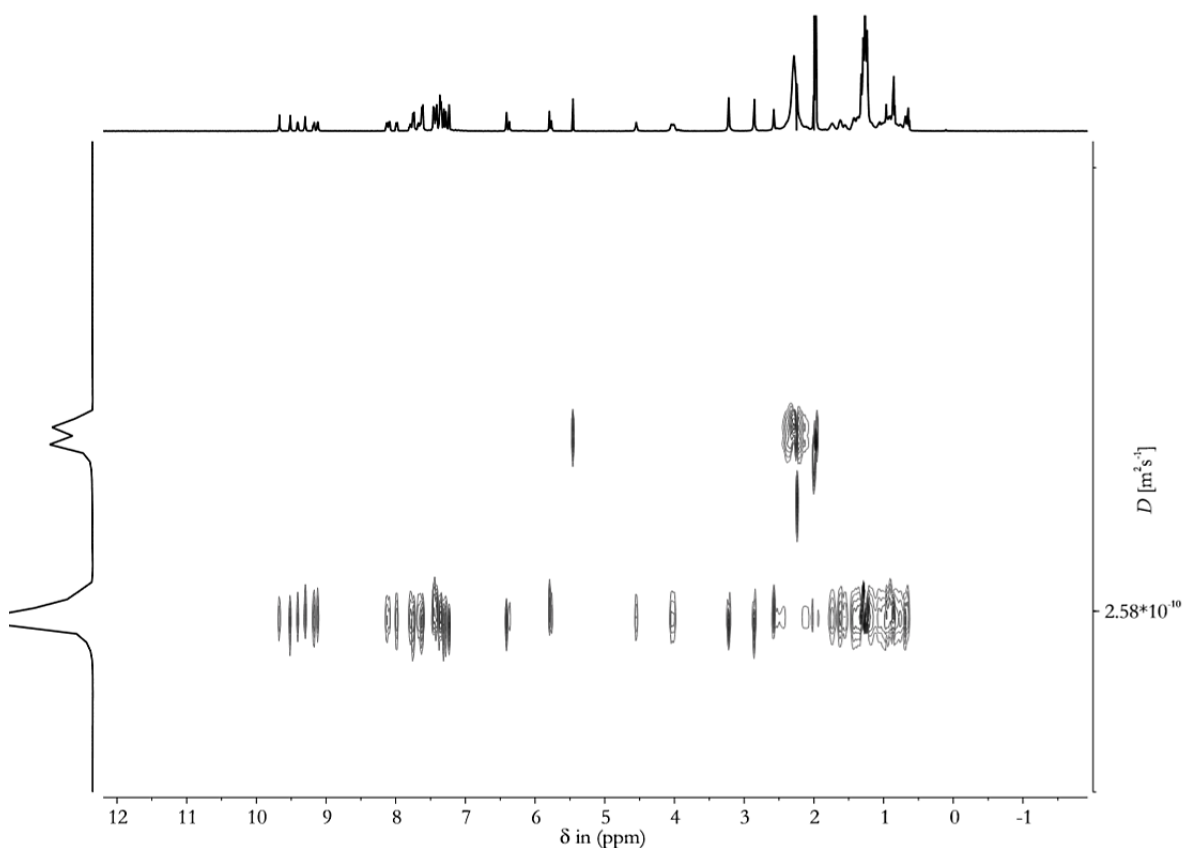


Abbildung 3.42 ^1H -DOSY-NMR-Spektrum (700 MHz, 293 K) einer 2:1-Mischung von Ligand MK12 und $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (4:1) nach drei Stunden bei 30 °C.

Neben den aromatischen Signalen, können auch die Signale der BODIPY-Protonen (Abbildung 3.41, Proton h) zur Strukturaufklärung herangezogen werden. Das Signal spaltet in vier Signale mit einem Integralverhältnis von 2:1:2:1 auf. Die Aufspaltung in drei Signalsätze ist bereits im aromatischen Bereich erkennbar. Allerdings scheint es, als dass sich bei einem Signalsatz zusätzlich zwei diastereotope Halbräume bilden und deshalb dieser Signalsatz noch weiter

aufspaltet. Auch die Signale der Alkoxykette sowie die Signale der Methylgruppen am BODIPY-Chromophor (Abbildung 3.41, Alkoxy-Signale, sowie i und j) indizieren drei Signalsätze im Spektrum.

Unter Berücksichtigung dieser Informationen können bereits einige der zuvor diskutierten Strukturen für unser $\text{Pd}_6\text{MK}_{12}$ -Aggregat ausgeschlossen werden. Aufgrund der hohen Symmetrie, die die würfelförmigen beziehungsweise die oktaedrische Struktur besitzen, stimmen diese nicht mit dem erhaltenen ^1H -NMR-Spektrum überein. Hier würde ausschließlich ein einfacher NMR-Signalsatz mit derselben Anzahl an Signalen wie der des freien Liganden erwartet. Auch die ringartige Struktur kann aufgrund seines symmetrischen Aufbaus ausgeschlossen werden. Hier wären maximal zwei Signalsätze zu erkennen und auch nur dann, wenn sich die Positionen des Rings unterscheiden würden. Weiterhin wäre der Ring auch deutlich größer als der aus den DOSY-Daten ermittelte hydrodynamische Radius.

Somit bleiben die beiden vorgestellten als mögliche Strukturen übrig. In Abbildung 3.43 wird die theoretisch zu erwartende Signalaufspaltung beider Strukturen dargestellt.

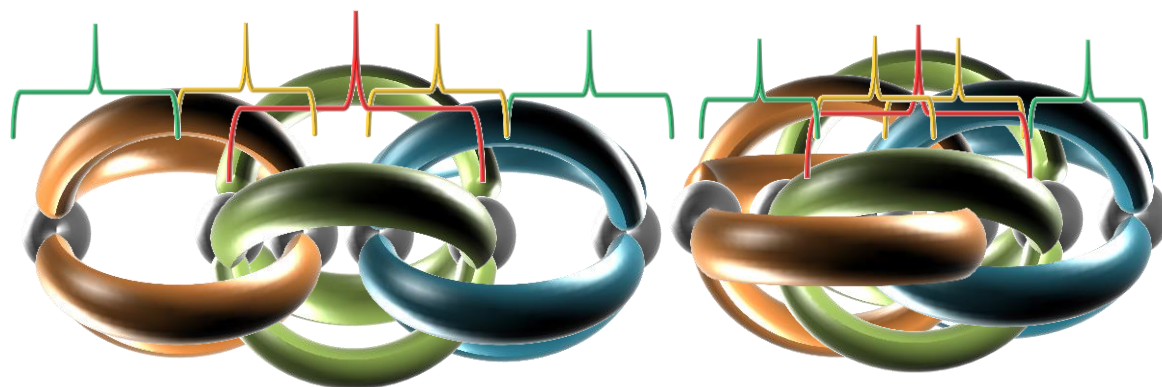


Abbildung 3.43 Mögliche Catenanstrukturen und die dazugehörige theoretische NMR-Signalaufspaltung. C_{16} -Ketten zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die grünen, gelben und roten Klammern stellen, je nach sterischer Hinderung, jeweils Teile des Liganden dar, die dieselbe chemische Verschiebung im NMR besitzen.

Prinzipiell sollten unterschiedlich stark abgeschirmte Molekülbereiche unterschiedliche Signale im NMR-Spektrum erzeugen. In Abbildung 3.43 sind die drei elektronisch unterschiedlichen Bereiche mittels farblich unterschiedlichen Klammern gekennzeichnet, die zu dem im ^1H -NMR-Spektrum erhaltenen Signalsatz passen könnten (Abbildung 3.43). Durch die starken

Wechselwirkungen und den sterischen Stress unterscheiden sich diese Bereiche, was durch die Klammern in den Farben Grün, Gelb und Rot symbolisiert wird. Jeder in dem Bereich befindliche Ligandenbereich sollte zu jeweils einem Drittel des NMR-Satzes beitragen, wodurch sich ein Verhältnis von 1:1:1 ergeben sollte. Es lag daher nahe, dass es sich wirklich um eins der beiden vorgestellten [3]Catenane handeln müsste. Ein solches Catenan wurde allerdings noch nie zuvor beschrieben.

Die Bildung interpenetrierender metallosupramolekularer Catenane, bestehend aus M_2L_4 -Aggregaten, ist oft auf attraktive Wechselwirkungen der Liganden im entstehenden Aggregat zurückzuführen oder auf vorteilhafte elektrostatische Anordnungen um ein Templatmolekül.^[134] Besonders für die templatgesteuerte Catenansynthese gibt es in der Literatur einige Beispiele.^[135–137] In unserem Fall würde das bedeuten, dass das Tetrafluorboratanion als Templat agieren würde und gegebenenfalls im Aggregat als Gastmolekül eingeschlossen wäre. Folglich müssten im ^{19}F -NMR-Spektrum für das Tetrafluorboratanion mehrere verschobene Signale zu erkennen sein. Zum einen Signale für das eingeschlossene Tetrafluorboratanion und zum anderen Signale für das freie Anion in der Reaktionslösung. Das Spektrum in Abbildung 3.44 zeigt aber lediglich für das freie Anion in der Reaktionslösung. Das Spektrum in Abbildung 3.44 zeigt aber lediglich für das BODIPY-Signal eine Aufspaltung, das Signal des Tetrafluorboratanions entspricht jedoch dem des freien $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$.

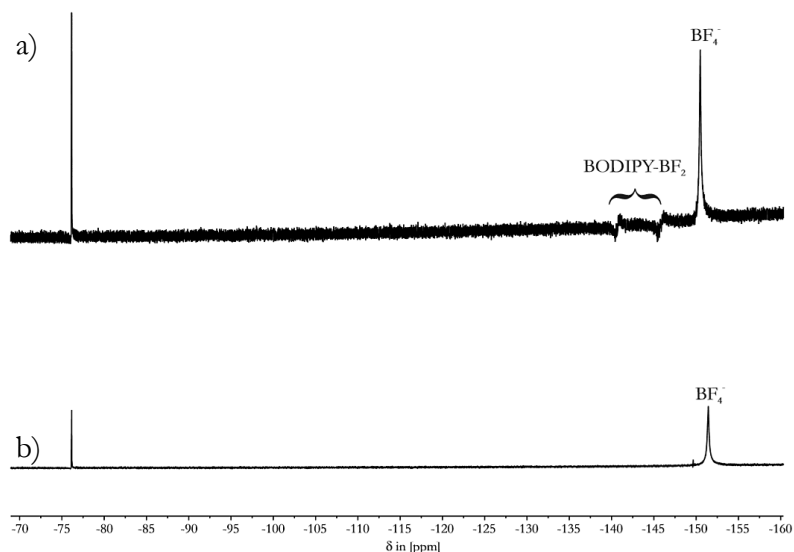


Abbildung 3.44 ^{19}F -NMR-Spektrum (500 MHz, 293 K) von a) einer 2:1-Mischung von Ligand MK12 und $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:1) nach drei Stunden bei 30 °C, b) einer Lösung von $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (4:1), jeweils gegen einen externen Standard aus CF_3COOD (Signal bei -76 ppm).

Die Spektren sprechen dafür, dass das Anion frei in Lösung vorliegt und nicht in das Aggregat eingeschlossen wird. Die in Abbildung 3.44 gezeigten Spektren wurden gegen einen externen Standard aus deuterierter Trifluoressigsäure gemessen, um die absolute Verschiebung des Tetrafluorboratanions zu ermitteln. Das entspricht den Resultaten aus Kapitel 3.1 in dem gezeigt wurde, dass kein Tetrafluorboratanion in die kleinen Pd₂L₄-Aggregate eingeschlossen wird. Allerdings kann dadurch nicht eindeutig widerlegt werden, dass die Generierung des Komplexes templatvermittelt verläuft, denn die Alkoxyketten könnten den Einschluss der Tetrafluorboratanionen verhindern und somit würde das Ergebnis der ¹⁹F-NMR-Spektren redundant.

Zusätzlich sprechen die DOSY-Ergebnisse gegen die Bildung des gezeigten Catenans in dem alle Käfige mit einander verschlungen sind. Die ermittelten hydrodynamischen Radien mit 2.2-2.3 nm stimmen nicht mit der für dieses Catenan, mittels *Spartan*-Berechnungen ermittelten, Größenordnung überein. Für das in Abbildung 3.45 b) gezeigte [3]Catenan wird ein deutlich kleinerer hydrodynamischer Radius von 1.8-1.9 nm erwartet.

Für das zweite [3]Catenanisomer in Abbildung 3.45 a) wird ein Wert von ca. 2.4-2.6 nm erwartet, der geringfügig über den mittels molekularen Modellierungen ermittelten Werten liegt. Die Werte sind dabei die gemittelten Werte aus Höhe und Breite. Bei dem [3]Catenan ist die Flexibilität der Käfige deutlich größer, weshalb wir einen Mittelwert der Länge als Grundlage für die Berechnung genutzt haben. Weiterhin muss bei der Berechnung der Größen darauf hingewiesen werden, dass wir die C₁₆-Ketten durch C₃-Ketten substituiert haben, da so eine höhere Genauigkeit der Rechnung erfolgen konnte. Es muss zudem beachtet werden, dass es sich hier um nicht optimal kugelförmige Aggregate in einem Lösungsmittelgemisch handelt, was die Werte beeinflussen kann. Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen wurden ebenfalls nicht in die Berechnung mit einbezogen.

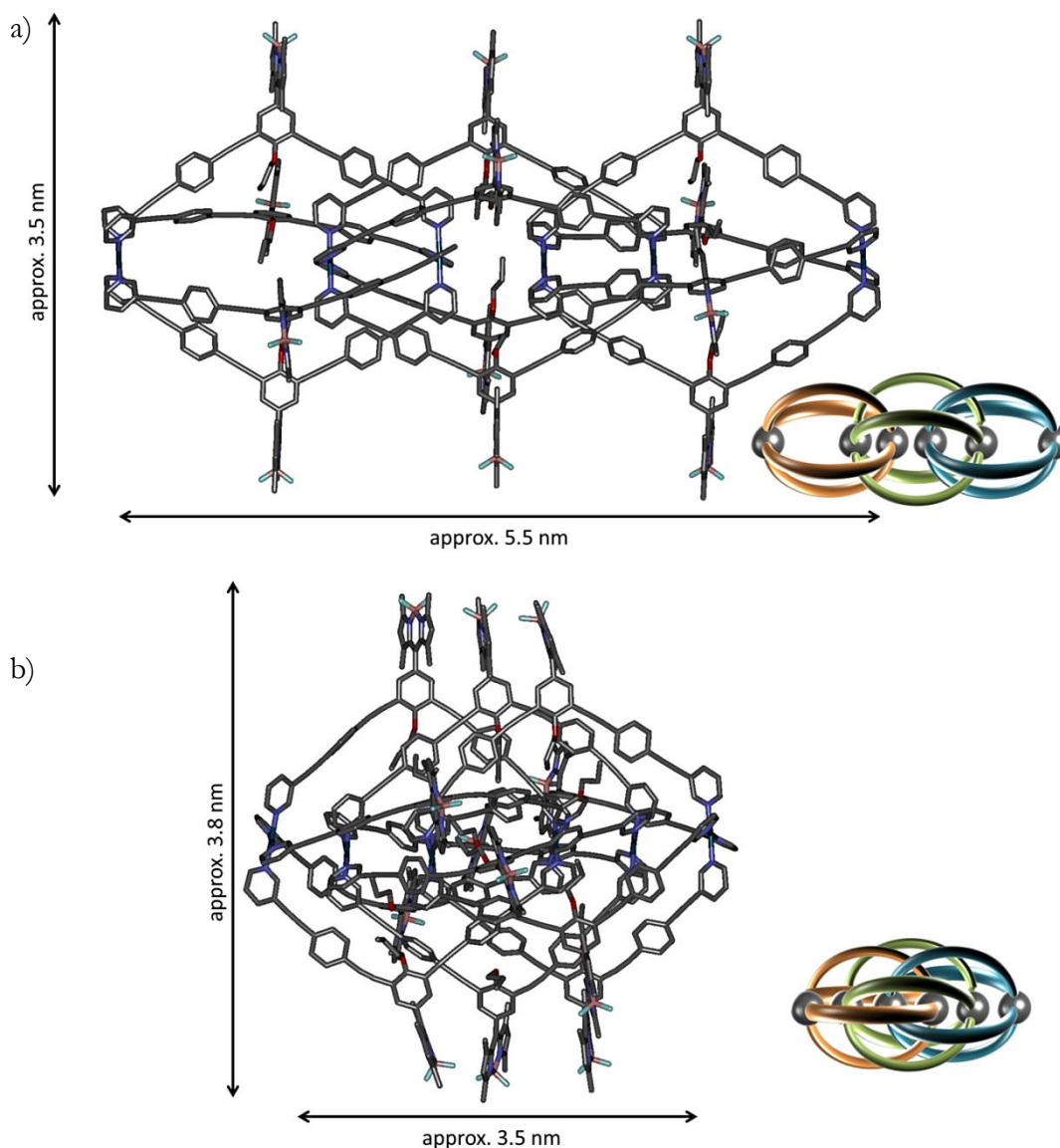


Abbildung 3.45 Mittels *Spartan* (MMFF) berechnete Größenstrukturen der isomeren dreifach-catenierten Pd_6L_{12} -Aggregate. a) Das [3]Catenan hat eine berechnete Größe von ca. 3,5 x 5,5 nm, b) das gestauchte und deutlich kompaktere [3]Catenan b) eine Größe von 3,5 x 3,8 nm. Die C_{16} -Ketten wurden durch C_3 -Ketten substituiert.

An dieser Stelle müssen wir konstatieren, dass keine der angedachten Strukturvorschläge mit den experimentellen Befunden im Einklang standen. Unser neues Aggregat musste also eine andere bis *dato* ebenfalls unbekannte Anordnung der einzelnen Komponenten haben.

Erfreulicher gelang es durch langsame Diffusion von Benzol in die Komplexlösungen über einen Zeitraum von zwölf Tagen Einkristalle zu züchten. Als Komplexlösungsmittel wurden zum einen das bereits diskutierte und häufig verwendete Gemisch aus Acetonitril und

Dichlormethan und zum anderen Dimethylformamid verwendet. Aus beiden Lösungsmitteln wurde dasselbe Strukturmotiv erhalten, wobei die Kristalle aus Dimethylformamid eine deutlich bessere Qualität lieferten und im Folgenden ausführlicher besprochen werden. Bereits jetzt muss jedoch angemerkt werden, dass es eine starke Lösungsmittelabhängigkeit bei der Bildung des Pd₆MK₁₂-Aggregates beobachtet wurde, die später diskutiert wird.

In einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe *Clever* konnte *J. Holstein* die Kristallstruktur lösen. Allerdings wurde zur Analyse des Kristalls Synchrotronstrahlung benötigt mit der eine Auflösung von 1.4 Å erreicht werden konnte, so dass die Struktur mit direkten Verfahren gelöst werden konnte. Andere Strahlungsquellen wie die hauseigenen Molybdän- oder Kupferquelle waren nicht ausreichend. Das Ergebnis war für uns eine Überraschung. Bei der Struktur handelt es sich tatsächlich um keine der bisher postulierten Vorschläge, sondern um einen völlig neuartigen Strukturtyp. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 3.46 und Abbildung 3.47 zu sehen und kann als eine rotaxanartige Struktur mit der Summenformel Pd₂MK₁₂@Pd₄MK₁₂ beschrieben werden. Das Aggregat besteht dabei aus insgesamt 1662 Atomen, wovon 588 Atome auf die C₁₆-Ketten zurückzuführen sind. Die Alkylketten konnten aufgrund ihrer vielen Konformationsmöglichkeiten nicht aufgelöst werden, weshalb sie nicht in der Struktur gezeigt werden.

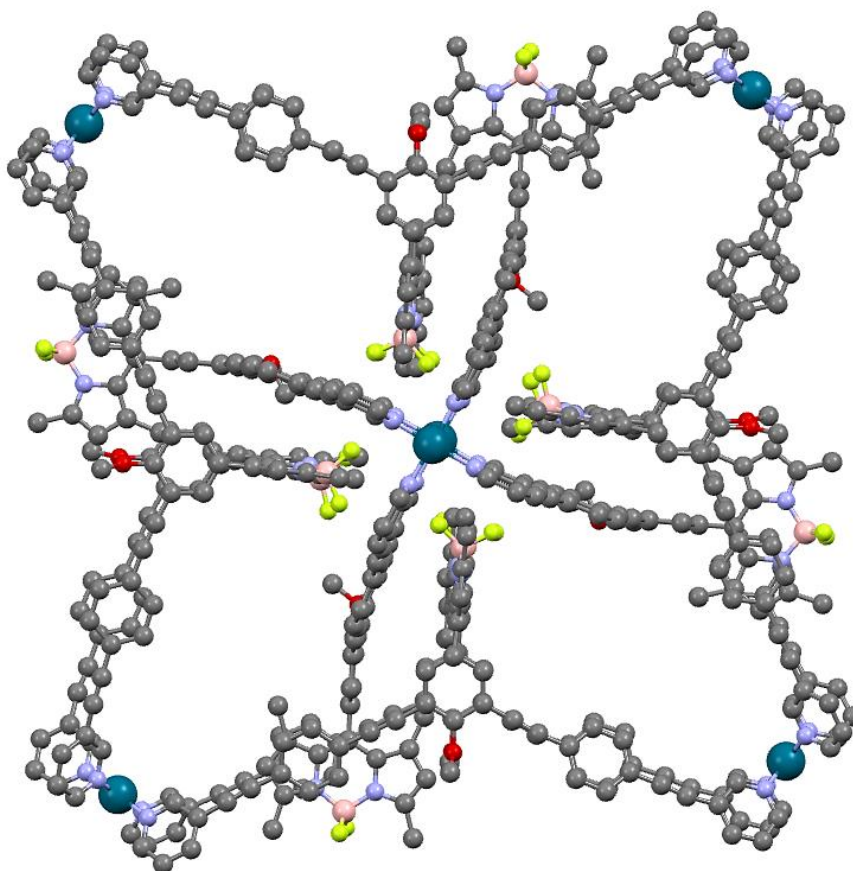


Abbildung 3.46 Kristallstruktur des $\{[Pd_2MK12_4]@[Pd_4MK12_8]\}$ -Rotaxans. Sicht entlang der Pd-Pd-Achse des Pd_2MK12_4 -Aggregates. Kohlenstoff: grau, Stickstoff: lila, Sauerstoff: rot, Bor: rosa, Fluor: hellgrün, Palladium: dunkelgrün. Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und C_{16} -Ketten wurden zur besseren Übersicht ausgeblendet.

Diese Struktur ist insofern besonders bemerkenswert, da sie im Prinzip aus zwei voneinander unabhängigen Strukturen besteht. Zum einen aus dem in der Mitte sitzenden (und eigentlich erwarteten) Pd_2MK12_4 -Käfig und zum anderen aus einem Pd_4MK12_8 -Ring, der den Käfig perfekt umschließt.

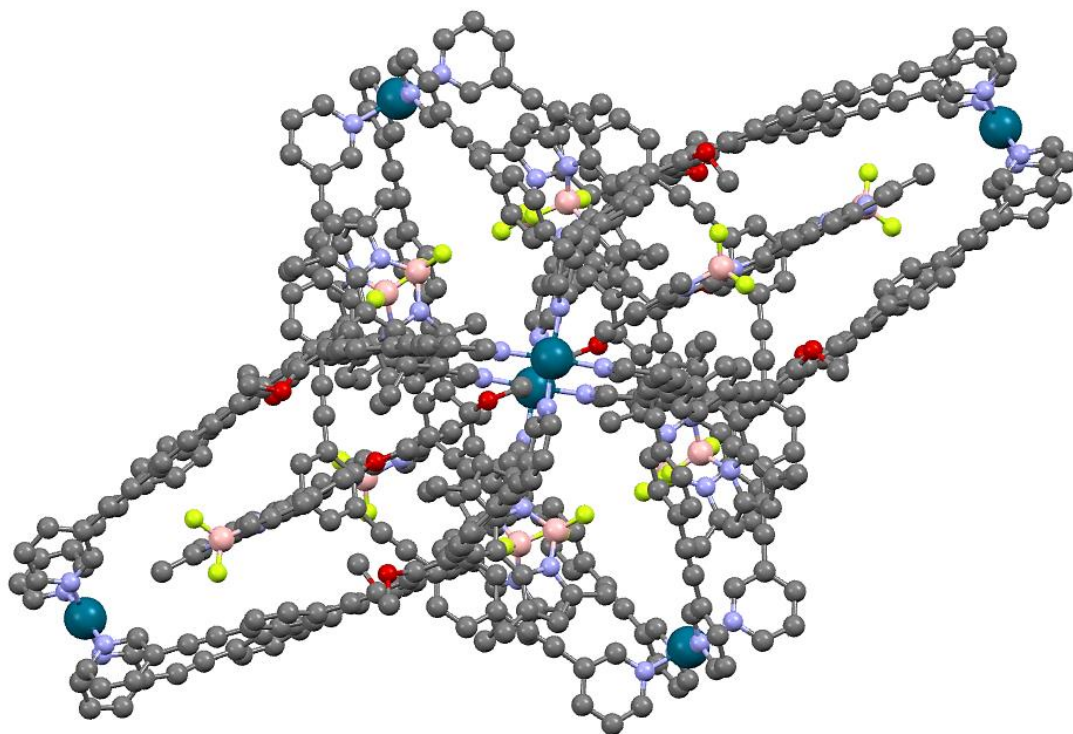


Abbildung 3.47 Kristallstruktur des $\{[Pd_2MK12_4]@[Pd_4MK12_8]\}$ -Rotaxans mit Blick auf die Pd-Pd-Achse des Pd_4MK12_8 -Rings.

Bei näherer Betrachtung der Kristallstruktur fällt auf, dass der Ligand in dem Rotaxan in zwei unterschiedlichen Konformationen vorliegt. Ein Phänomen, das in der Literatur bisher nur selten beschrieben wurde.^[59,138,139] In dem innenliegenden Pd_2MK12_4 -Aggregat ist der Ligand C-förmig (oder wie zuvor auch beschrieben bananenförmig) angeordnet und die BODIPY-Chromophore liegen in der *exo*-Position des gebildeten Aggregates. Die Alkylketten, die in der Kristallstruktur nicht aufgelöst werden konnten, ragen in den gebildeten Komplex. In dem Pd_4MK12_8 -Ring, der den Pd_2MK12_4 -Käfig umschließt, nimmt der Ligand hingegen eine W-förmige Struktur an. Dadurch stehen die BODIPY-Einheiten in *endo*-Position und die Alkoxyketten zeigen folglich aus dem Aggregat hinaus. In Abbildung 3.48 ist der Ligand in beiden Konformationen gezeigt, die Pfeile beschreiben die Koordinationsrichtung der Pyridine.

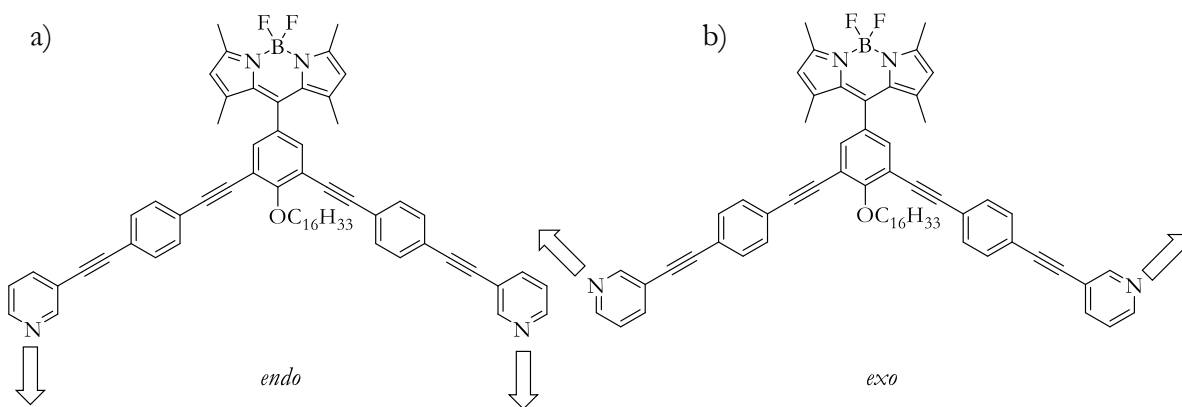


Abbildung 3.48 Beide Konformere des Liganden mit angegebener Koordinationsrichtung der Pyridine, a) bananenförmiger Ligand führt zu *exo*-BODIPY, b) W-förmiger Ligand führt zu *endo*-BODIPY.

Ring und Käfig bilden so ein komplementäres, perfekt zueinander passendes Paar, das keine Catenierung eingeht, jedoch durch die Interkalation der BODIPY-Chromophore ein extrem stabiles Aggregat bildet. Die Stabilität des $\{[\text{Pd}_2\text{MK12}_4]@[\text{Pd}_4\text{MK12}_8]\}$ -Rotaxans kommt zum einen durch die optimale sterische Passform, die BODIPY-Einheiten des Käfigs können die von den Liganden des Rings aufgespannten Furchen optimal ausfüllen, zum anderen werden diese Prozesse durch attraktive π - π -Wechselwirkungen überhaupt erst ermöglicht. Zur besseren Veranschaulichung sind die Aggregate mit eingefärbten „Teilaggregaten“ in Abbildung 3.49 dargestellt, dabei ist der äußere $\text{Pd}_4\text{MK12}_8$ -Ring blau und der $\text{Pd}_2\text{MK12}_4$ -Käfig rot gefärbt.

Der $\text{Pd}_2\text{MK12}_4$ -Käfig wird in die, von den $\text{Pd}_4\text{MK12}_8$ -BODIPY-Einheiten des sternförmigen Rings aufgespannten X-förmigen, Hohlräume einbettet. Die Abstände zwischen $\text{Ligand}_{\text{Ring}}$ - $\text{BODIPY}_{\text{Käfig}}$ - $\text{Ligand}_{\text{Ring}}$ (Abbildung 3.49, blau-rot-blau) liegen zwischen 3.5 Å und 4.0 Å, einer optimalen Distanz für π - π -Wechselwirkungen, die das Aggregat stabilisieren.

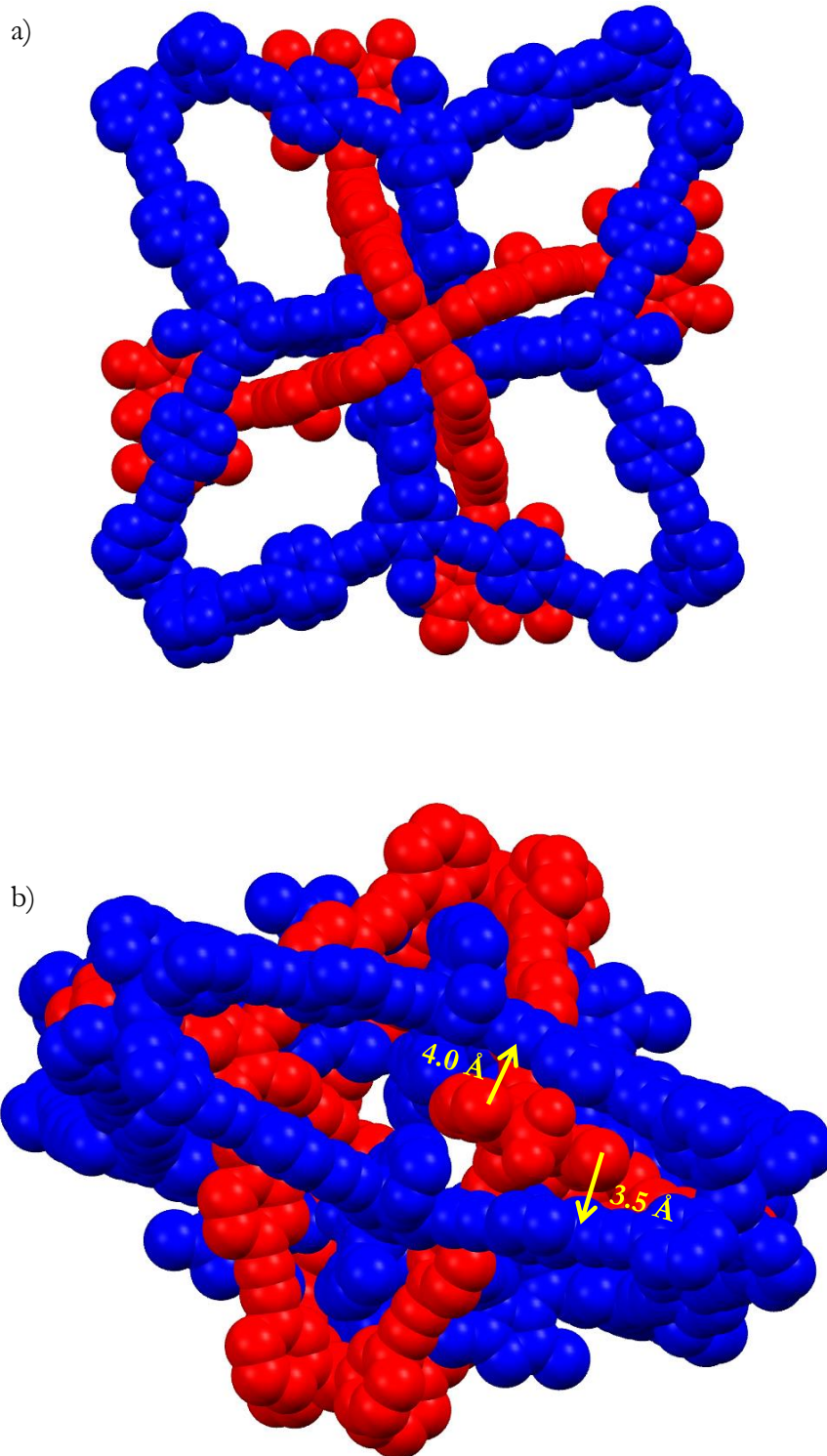


Abbildung 3.49 Kristallstruktur des $\{[\text{Pd}_2\text{MK12}_4]@[\text{Pd}_4\text{MK12}_8]\}$ -Rotaxans mit Blick auf a) die Pd-Pd-Achse des $\text{Pd}_2\text{MK12}_4$ -Käfig, b) die Pd-Pd-Achse des $\text{Pd}_4\text{MK12}_8$ -Rings. Eingefärbte Bereiche für den äußeren $\text{Pd}_4\text{MK12}_8$ -Ring (blau) und den inneren $\text{Pd}_2\text{MK12}_4$ -Käfig (rot). Die durch gelbe Pfeile vom äußeren Ligandengerüst zum inneren BODIPY-Käfig angezeigt Abstände liegen zwischen 3.5 und 4.0 Å.

Durch die Blockierung der Ligandenmitte des Pd₄MK12₈-Rings durch die *endo*-ständigen BODIPY-Einheiten werden die Ligandenrückgrate des innenliegenden Pd₂MK12₄-Rings verdreht und lagern sich, ebenfalls durch π - π -Wechselwirkungen, an das BODIPY an (Abbildung 3.49 a)). Dabei penetrieren die *exo*-ständigen BODIPY-Gruppen des Pd₂MK12₄-Rings die Tasche zwischen den verbrückenden Ligandenrückgraten des Pd₄MK12₈-Rings.

Die Kristallstruktur aus dem Lösungsmittelgemisch Acetonitril: Dichlormethan ist in Abbildung 3.50 zusehen. Hierbei ist ersichtlich, dass eine leichte Verzwilligung der Rotaxane stattgefunden hat. Aufgrund der schlechteren Qualität der Kristalle wurde hier auf eine weitere Optimierung verzichtet.

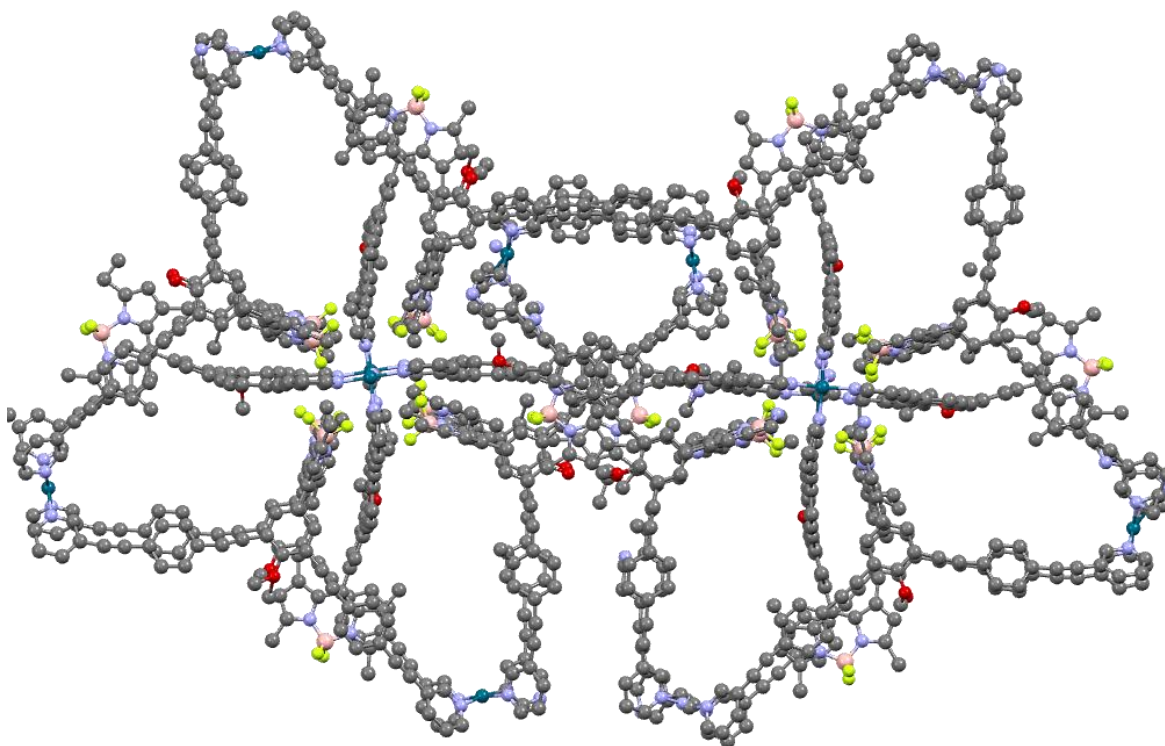


Abbildung 3.50 Kristallstruktur des {[Pd₂MK12₄]@[Pd₄MK12₈]}-Rotaxans kristallisiert aus CD₃CN:CD₂Cl₂ (4:1) als Lösungsmittel mit Benzol als Antisolvens. Kohlenstoff: grau, Stickstoff: lila, Sauerstoff: rot, Bor: rosa, Fluor: hellgrün, Palladium: dunkelgrün, Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht ausgeblendet. Die C₁₆-Ketten konnten nicht vollständig aufgelöst werden und sind durch Methoxyfunktionen angedeutet.

In Anbetracht des sehr ungewöhnlichen Strukturaufbaus stellt sich konsequenterweise die Frage wie sich das Aggregat bildet. Entsteht zuerst der Käfig und der Ring organisiert sich darum herum, oder ist es umgekehrt? Wie lange dauert es bis sich diese komplizierte Struktur gebildet hat? Um diese Fragestellungen zu lösen, wurden zeit- und temperaturabhängige NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen durchgeführt. Zunächst wurde eine Serie von NMR-Spektren aufgenommen, die bei 60 °C ab 10 Minuten nach Zusammengabe der Einzelkomponenten durchgeführt wurde. Diese Serie ist in Abbildung 3.51 zu sehen. Unter der Annahme, dass das Rotaxan eine gewisse Zeit und Energie benötigt, damit es vollständig gebildet wird, wurde die Messreihe bei einer konstanten Temperatur von 60 °C aufgenommen.

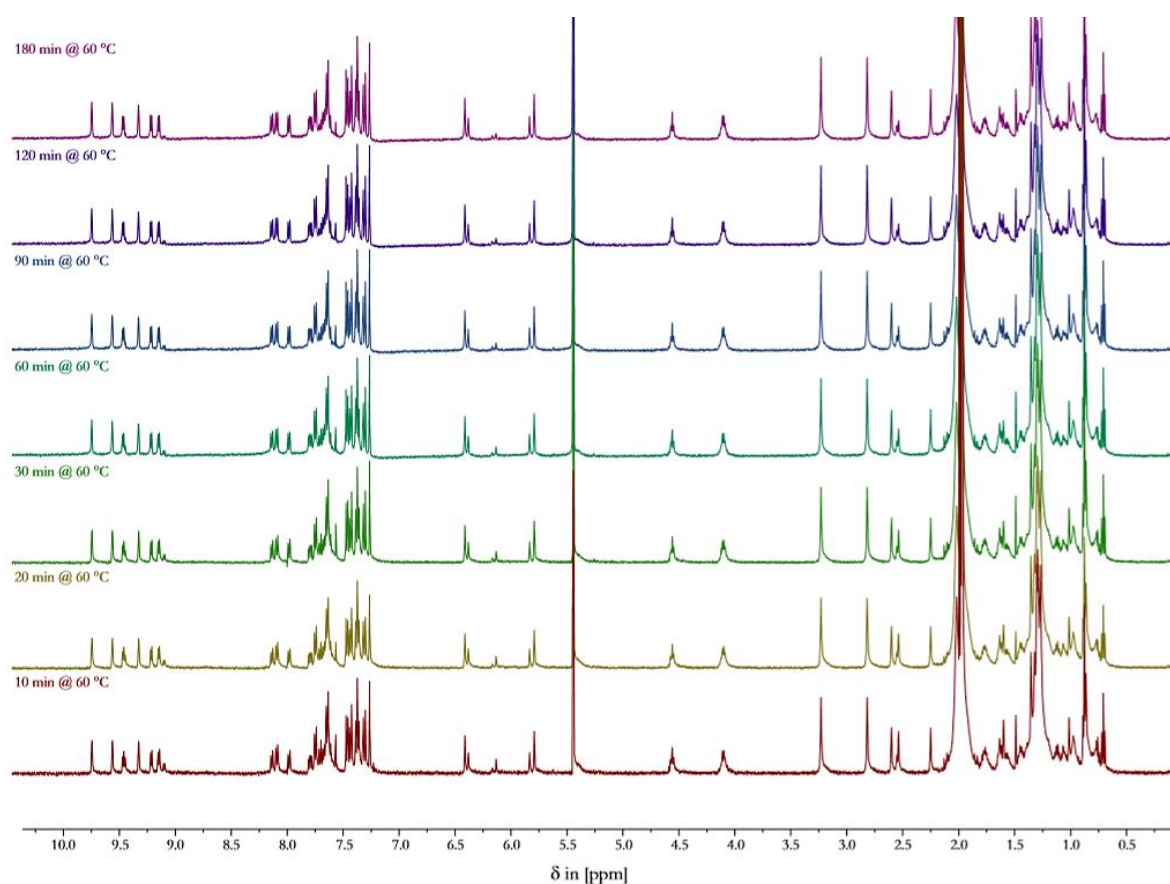


Abbildung 3.51 ¹H-NMR-Spektren (500 MHz, 333 K) einer 2:1-Mischung von Ligand MK12 und [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ in CD₃CN:CD₂Cl₂ (4:1) bei 60 °C. Die Messzeitpunkte sind in den jeweiligen Teilabbildungen angegeben.

Bereits nach zehn Minuten konnten kaum noch Signale von Nebenspezies ausgemacht werden, so dass offensichtlich die Bildung des Rotaxans bei dieser Temperatur so schnell verläuft, dass

sie bereits nach zehn Minuten annähernd quantitativ abgeschlossen ist. Dementsprechend wurde die Messung nochmals bei Raumtemperatur wiederholt. Auch hier wurde die erste Messung nach zehn Minuten durchgeführt. Wie zuvor bei einer Temperatur von 60 °C war bereits im ersten aufgenommenen Spektrum (nicht gezeigt) nach zehn Minuten zu sehen, dass der Selbstorganisationsprozess nahezu quantitativ abgeschlossen ist. Das ist besonders erstaunlich, da vergleichbar komplizierte Strukturen häufig mehrere Tage unter erhöhter Temperatur benötigen, um den Selbstassemblierungsprozess abzuschließen.^[59,130,139]

Entsprechend wurden weitere Versuche bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt. Dazu wurde der Ligand in deuteriertem Dichlormethan und das Palladium(II)-Salz in deuteriertem Acetonitril gelöst und mit Eis gekühlt. Die entsprechende NMR-Messeinheit wurde vorher auf 10 °C herabgekühlt. Die kalten Lösungen wurden zusammengegeben und direkt vermessen. Der limitierende Faktor einer NMR-spektroskopischen Untersuchung liegt in der Homogenisierung des Magnetfeldes, die für unsere Messung auch hier sieben Minuten in Anspruch nahm. Dementsprechend wurde das erste NMR-Spektrum nach circa zehn Minuten erhalten.

Abbildung 3.52 stellt das Ergebnis der Messreihe als übereinander gelegte Spektren dar. Die Temperatur wurde nach 150 Minuten auf 15 °C und nach 190 Minuten auf Raumtemperatur erhöht. Gezeigt ist jedes zweite Spektrum, die Lösungsmittelsignale sind zur besseren Übersicht herausgeschnitten worden. Als Referenz ist als letztes Spektrum ein ¹H-NMR des fertigen Komplexes gezeigt. Der aliphatische Bereich ist aufgrund der langen Alkoxyketten unspezifisch und eignet sich nicht für eine entsprechende NMR-Analyse. Jedoch kann die sukzessive Bildung des Rotaxans besonders im aromatischen Bereich beobachtet werden.

Bereits nach zehn Minuten ist eine starke Tieffeldverschiebung aller Pyridinsignale zu beobachten, angezeigt durch die Signale zwischen 9.0 und 9.5 ppm. Bemerkenswerterweise scheint es so, dass sich anfangs eine symmetrische Hauptspezies bildet. Die Form der Signale lässt hierbei auf ein Pd₂MK₁₂₄-Aggregat oder zumindest auf eine damit verwandte Spezies schließen. Zusätzlich sind einige nicht spezifische Signale zu erkennen. Diese verändern allerdings nach einiger Zeit ihre Form und es treten deutlich definierte Signale hervor, die auf die Bildung des Rotaxans schließen lassen. Es scheint, dass das Pd₂MK₁₂₄-Aggregat, bereits kurz nach seiner Bildung in das {[Pd₂MK₁₂₄]@[Pd₄MK₁₂₈]}-Rotaxan umgewandelt wird. Die NMR-

Experimente indizieren dabei keine weiteren Aggregate wie zum Beispiel den Pd₄MK12₈-Ring, der den Käfig umschließt.

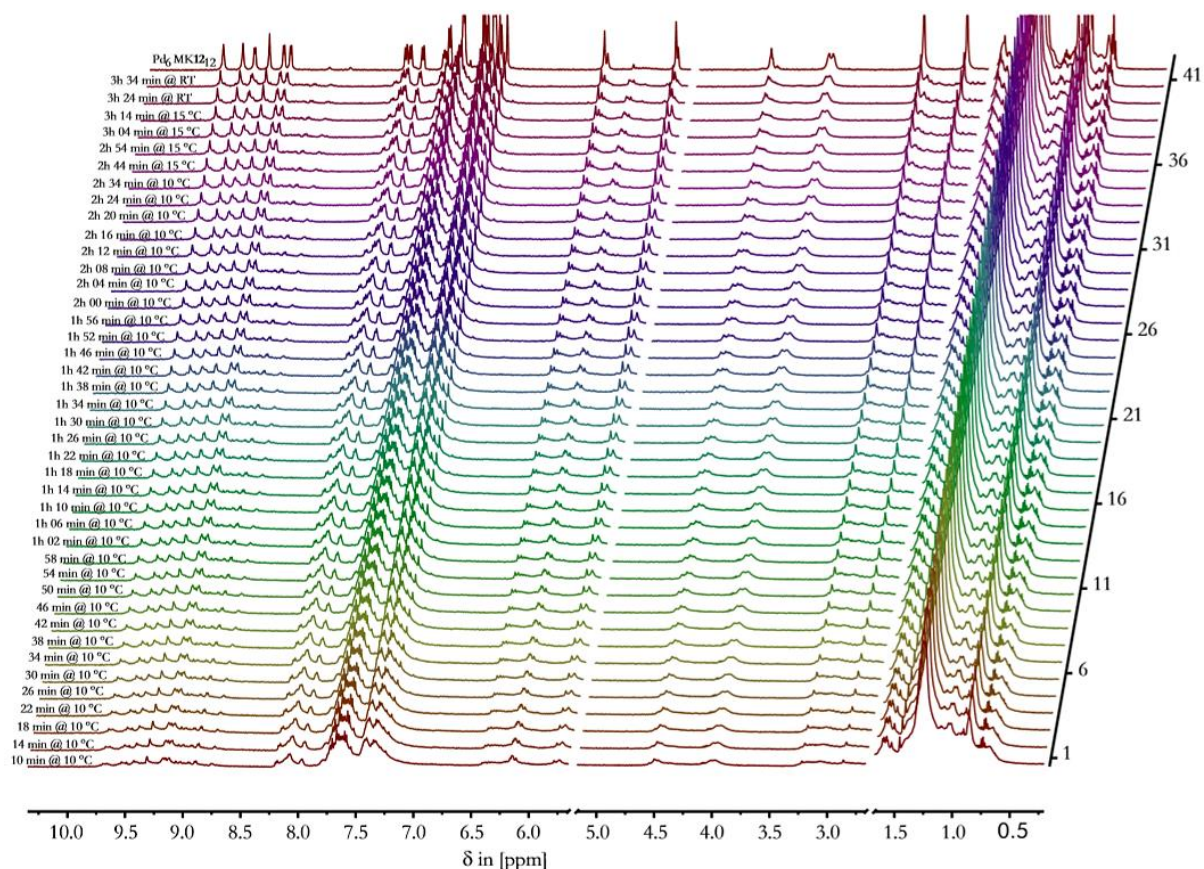


Abbildung 3.52 ¹H-NMR-Spektren (500 MHz, 283 - 293 K) einer 2:1-Mischung von Ligand MK12 und [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ in CD₃CN:CD₂Cl₂ (4:1) gemessen bei den angegebenen Zeitpunkten.

Besonders gut erkennbar ist die Bildung des Aggregates auch anhand der BODIPY-Signale im Bereich von 6.5 bis 5.8 ppm. Aus dem zunächst dominierenden Signal bei 6.20 ppm wachsen sukzessiv die beiden äußeren Signale des Rotaxans in dem Maße an, wie das Signal bei 6.20 ppm abnimmt. Daher nehmen wir an, dass sich zunächst zwar ein Pd₂L₄-Aggregat bildet, die Umsetzung zum Rotaxan scheint jedoch, aufgrund der schieren Anzahl von zusätzlichen attraktiven Wechselwirkungen, eine so hohe Triebkraft zu besitzen, dass dieses auch bei tieferen Temperaturen erfolgt und bereits bei Raumtemperatur beinahe spontan abläuft.

Um diese Hypothesen belegen zu können, wurden im Rahmen dieser Arbeiten zusätzlich zeitaufgelöste massenspektrometrische Untersuchungen durchgeführt, bei denen die gleiche Konzentration verwendet wie in den NMR-Experimenten verwendet wurde. Hierzu wurde, auch

analog zu den NMR-Experimenten, der Ligand in deuteriertem Dichlormethan und das Palladium(II)-Salz in deuteriertem Acetonitril unabhängig voneinander gelöst, auf Eis gelagert und erst kurz vor der Messung zusammengegeben. Die Lösungen wurden bei 10 °C in dem Spektrometer gelagert. Das erste Spektrum konnte nach 24 Minuten erhalten werden, ist also mit dem fünften NMR-Spektrum in Zusammenhang zu setzen und in Abbildung 3.53 gezeigt. Ein weiteres Spektrum wurde nach 35 Minuten gemessen, welches aufgrund ähnlicher Ergebnisse zum ersten Spektrum hier nicht gezeigt wird. Eine noch schnellere Vermessung konnte leider nicht erfolgen.

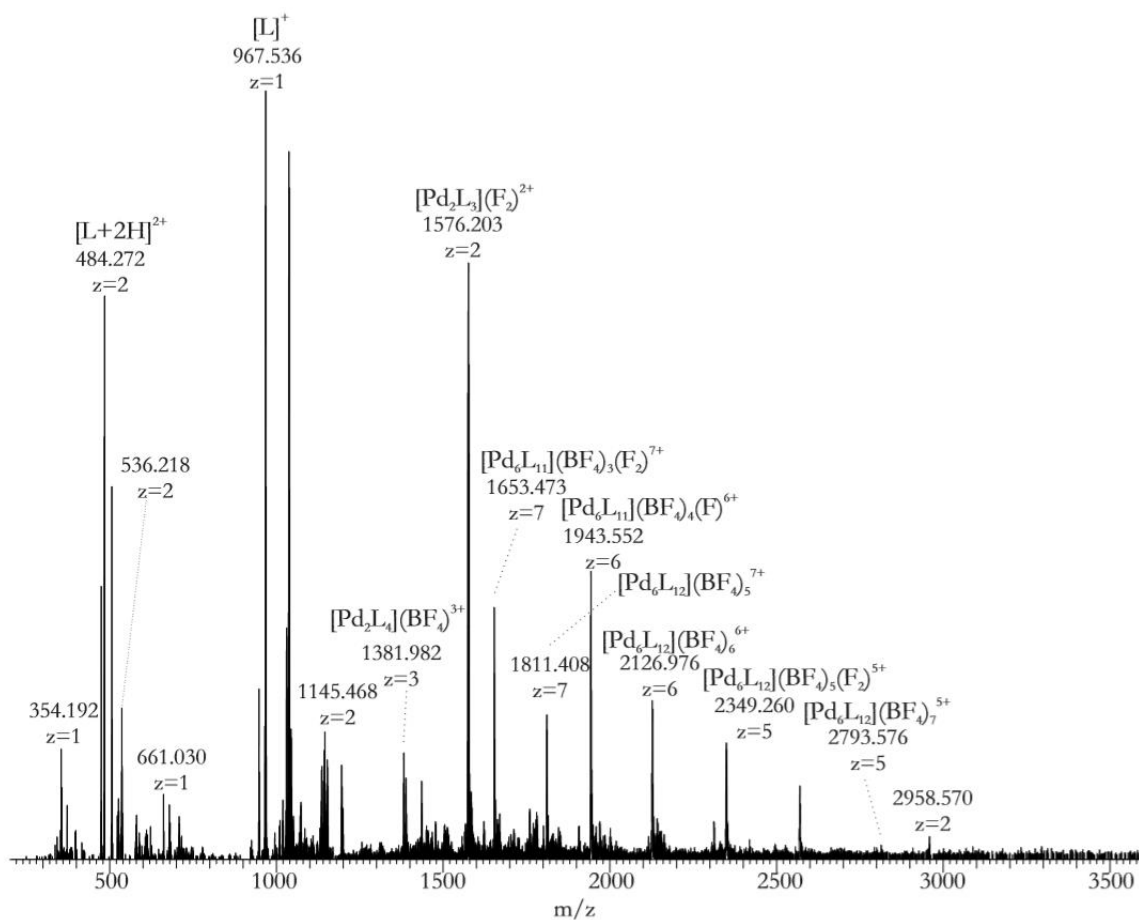


Abbildung 3.53 ESI(+)-Spektrum einer 2:1-Mischung von Ligand MK12 und Pd(CH₃CN)₄(BF₄)₂ in einer Mischung aus CD₃CN:CD₂Cl₂ (4:1) nach 24 Minuten bei 10 °C gemessen.

Neben den bereits bekannten Signalen für den freien Liganden bei $m/z = 967.536$ und 484.272 sind die intensivsten Signale der Summenformel Pd₂MK12₃, mit verschiedenen Gegenionen, zuzuordnen. Außerdem sind bereits viele Signale mit einer Zusammensetzung von Pd₆MK12₁₂

vorhanden. Zusätzlich sind in dem Spektrum weitere Signale vorhanden, die sich mit Vorläufern des Rotaxans erklären lassen. Zum Beispiel können einige Signale als Aggregate der Zusammensetzung Pd₆MK12₁₁ charakterisiert werden. Aggregate mit der Zusammensetzung Pd₂MK12₄, also dem Käfig, sind nur mit geringer Intensität nachzuweisen, was für eine schnelle Weiterreaktion des Aggregates zum Rotaxan spricht. Zusammensetzungen des Typus Pd₄MK12₈ sind im Spektrum gar nicht vorhanden. Dies steht soweit in Einklang mit den NMR-spektroskopischen Befunden.

Wir gehen daher davon aus, dass sich zunächst der ursprünglich erwartete Pd₂MK12₄-Käfig bildet, der dann jedoch ein effektives Templat für die bemerkenswert schnelle Bildung des Pd₂MK12₄@Pd₄MK12₈-Komplexes bildet. Dies ist nur möglich, da es sich sowohl bei dem Ligandenrückgrat, das die Pyridinkoordinationseinheiten trägt, als auch dem BODIPY-Chromophor um zwei ausgedehnte π -Elektronensysteme handelt. Dadurch können ausgesprochen viele π - π -Wechselwirkungen stattfinden. Zusätzlich sind die Liganden trotz des konjugierten Systems flexibel genug, um die Rotation der Pyridine zu ermöglichen woraus zwei konformere Liganden entstehen können. Besonders interessant ist, dass die langen Alkoxyketten offensichtlich einen elementaren Beitrag zur Stabilisierung des Rotaxans leisten oder andersherum gesagt durch die fehlenden Alkoxyketten des Ligand MK11 der Pd₂MK11₄-Käfig stabil ist. Entropisch gesehen ist die Bildung mehrere kleiner Aggregat gegenüber der Bildung eines großen Aggregates bevorzugt. Entsprechend muss der enthalpische Beitrag deutlich zunehmen. Der Einfluss der Ketten führt offenbar zu viel komplexeren Strukturen, als analoge Liganden ohne Ketten.

Dass sich ein solch komplexes Aggregat bildet, ist also das Resultat perfekter Komplementarität von sterischen und interaktionellen Eigenschaften. Der Palladiumkäfig, der wie ein Schlüssel aussieht, templatiert die Bildung des dazu passenden Schlosses. Das Beispiel zeigt eindrucksvoll, dass trotz aller Fortschritte noch nicht alle Prozesse der Selbstorganisation verstanden, beziehungsweise vorhersagbar sind.

Im Anschluss sollten weitere Experimente durchgeführt werden, in denen die Eignung anderer Lösungsmittel getestet werden sollte. Hierzu wurde der Ligand MK12 in deuteriertem Dimethylsulfoxid und deuteriertem Nitromethan mit Palladium(II)-kationen umgesetzt. Interessanterweise wurden in diesen polaren Lösungsmitteln keine definierten Aggregate

erhalten. Einzig in dem Lösungsmittel Dimethylformamid wurde ein definiertes Spektrum erhalten, welches die Bildung eines supramolekularen Aggregates bestätigt. Dies mag, angesichts der eben diskutierten Kristallstruktur wenig überraschen, allerdings wurde zum Züchten des Einkristalls Benzol zu der Lösung hinzugegeben. In der reinen DMF-Lösung kann hingegen ausschließlich der zweikernige Pd₂MK12₄-Käfig eindeutig beobachtet werden, wie mittels NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Methoden nachgewiesen wurde. Wie in Abbildung 3.54 zu sehen ist, bildet sich aus dem freien Liganden und dem Palladiumsalz innerhalb von 16 Stunden bei 60 °C ein definierter Komplex mit einem definierten NMR-Signalsatz aus, dessen Anzahl der Signale dem des Satzes von dem Liganden entspricht.

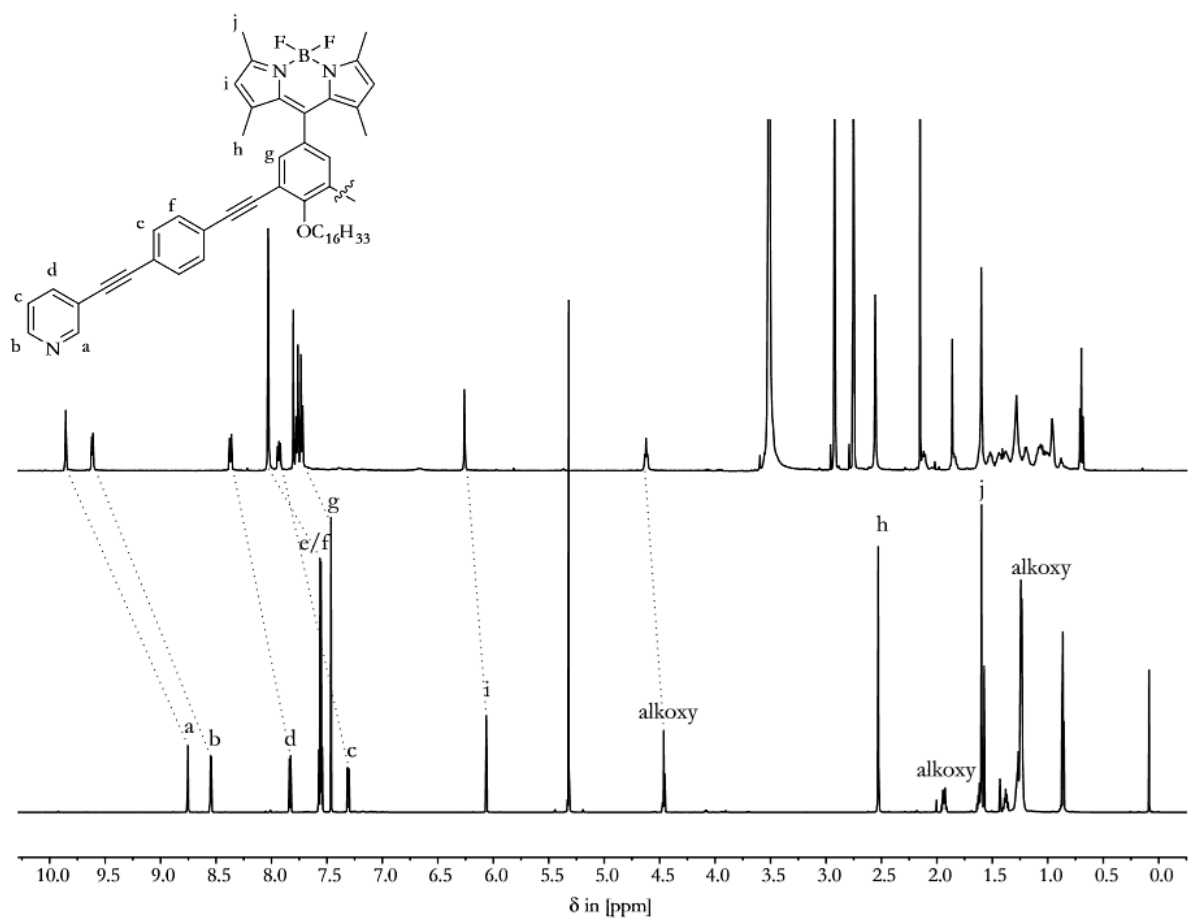


Abbildung 3.54 ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, 293 K) a) einer 2:1-Mischung von Ligand MK12 und [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ in C₃D₇NO nach 16 Stunden bei 60 °C und b) freier Ligand MK12 in CD₂Cl₂.

Auch die anschließenden DOSY-Experimente bestätigen die Bildung eines einzelnen, definierten Aggregates (Abbildung 3.55), dessen hydrodynamischer Radius 13.2 Å beträgt. Dieser Wert

stimmt sehr gut mit den Werten für den Pd₂MK12₄-Käfig aus der Kristallstruktur des Pd₂MK12₄@Pd₄MK12₈-Rotaxan überein (Abbildung 3.46), der einen Durchmesser von 27.7 Å ($r_{\text{Käfig}} = 13.9 \text{ \AA}$) hat.

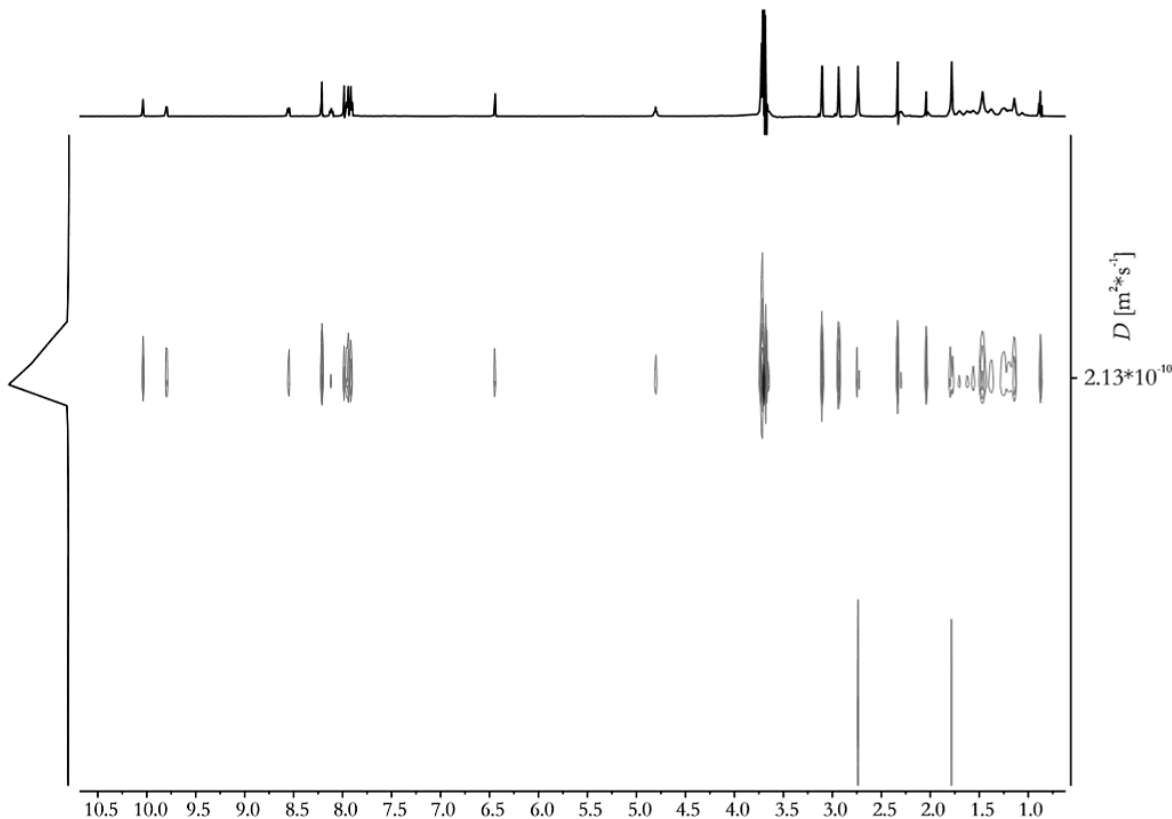


Abbildung 3.55 ¹H-DOSY-NMR-Spektrum (500 MHz, 293 K) von einer 2:1-Mischung von Ligand MK12 und [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ in C₃D₇NO nach 16 Stunden bei 60 °C.

Auch die Massenspektren (Abbildung 3.56) bestätigten die Bildung des erwarteten Pd₂MK12₄-Aggregates. Allerdings sind hier auch Aggregate höherer Stöchiometrie zu erkennen, was für die hohe Affinität des dinuklearen Käfigs zum Liganden und die Tendenz zur Bildung des hexanuklearen Aggregates spricht, wenn die Komplexlösung mit dem unpolarem Dichlormethan verdünnt wird. Diese Beobachtung ist dem Umstand geschuldet, dass für die massenspektrometrischen Untersuchungen die Komplexlösung mit unpolarem Dichlormethan verdünnt wurde.

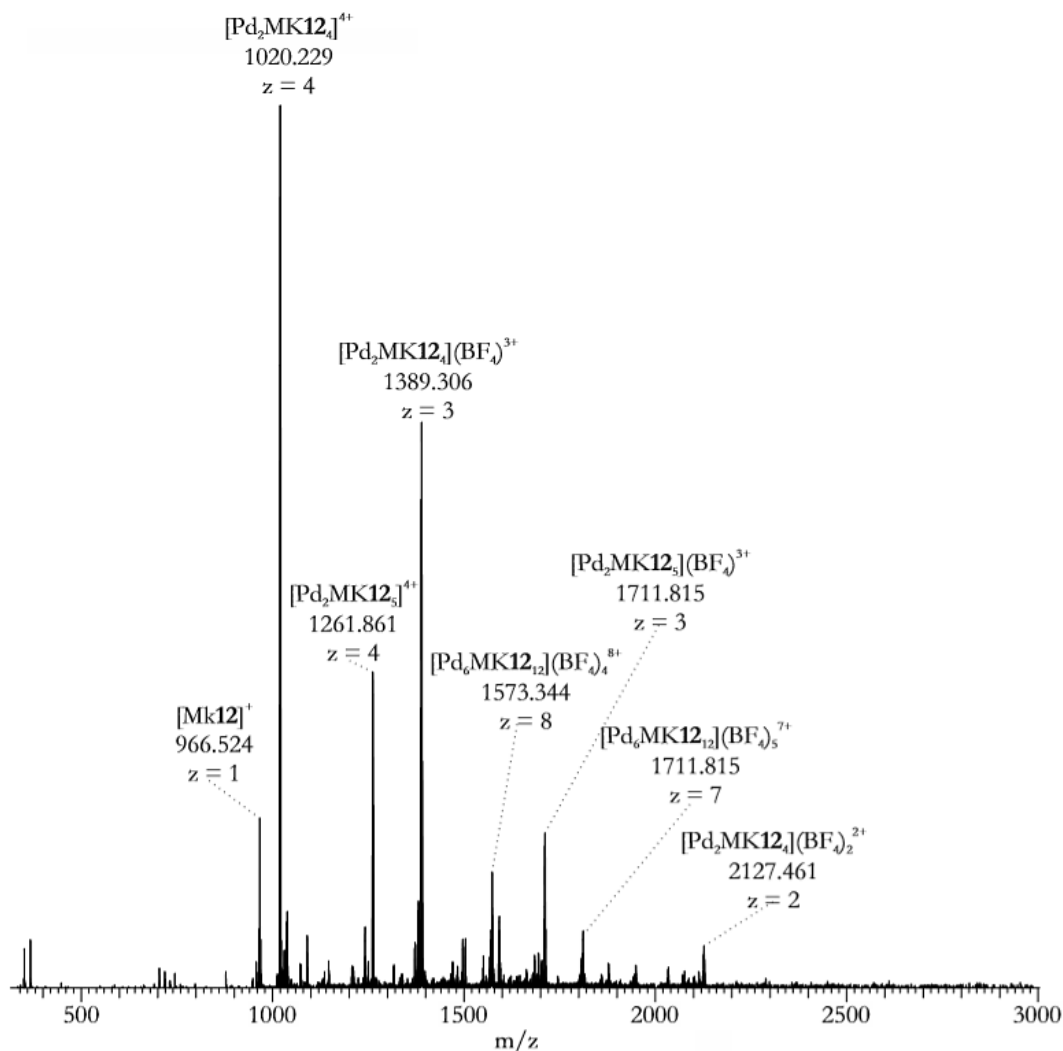


Abbildung 3.56 ESI(+)-Spektrum des $\text{Pd}_2\text{MK12}_4$ -Aggregates in $\text{C}_3\text{D}_7\text{NO}$ nach 16 Stunden bei $60\text{ }^\circ\text{C}$.

Es ist also eine starke Lösungsmittelabhängigkeit der Aggregatbildung zu beobachten. Wie zu erkennen ist, wird in Acetonitril und Benzol das $\{[\text{Pd}_2\text{MK12}_4]@[\text{Pd}_4\text{MK12}_8]\}$ -Rotaxan gebildet. Um diesen Aspekt weiter zu untersuchen, wurde der Lösungsmittelanteil des Acetonitrils im Lösungsmittelgemisch Acetonitril: Dichlormethan im Vergleich zu den vorherigen Experimenten deutlich verringert. Anstatt ein Mischungsverhältnis von 4:1 oder 1:1 zu verwenden, wurde nun ein Mischungsverhältnis von 1:10 verwendet (Acetonitril: Dichlormethan). Hierbei kam heraus, dass sich nur ein geringer Anteil des Rotaxans und zusätzlich das $\text{Pd}_2\text{MK12}_4$ -Aggregat als Hauptspezies bildet. Durch Erwärmen und des damit einhergehenden Verdampfens des Lösungsmittels Dichlormethan veränderte sich wieder das

Volumenverhältnis der beiden Lösungsmittel und dadurch konnte der Anteil der Pd₂MK12₄-Käfigspezies reduziert und der Anteil des Rotaxans erhöht werden (Abbildung 3.57). Wurde ausreichend lange erwärmt, konnte eine vollständige Umsetzung des Käfigs zum Rotaxan erreicht werden.

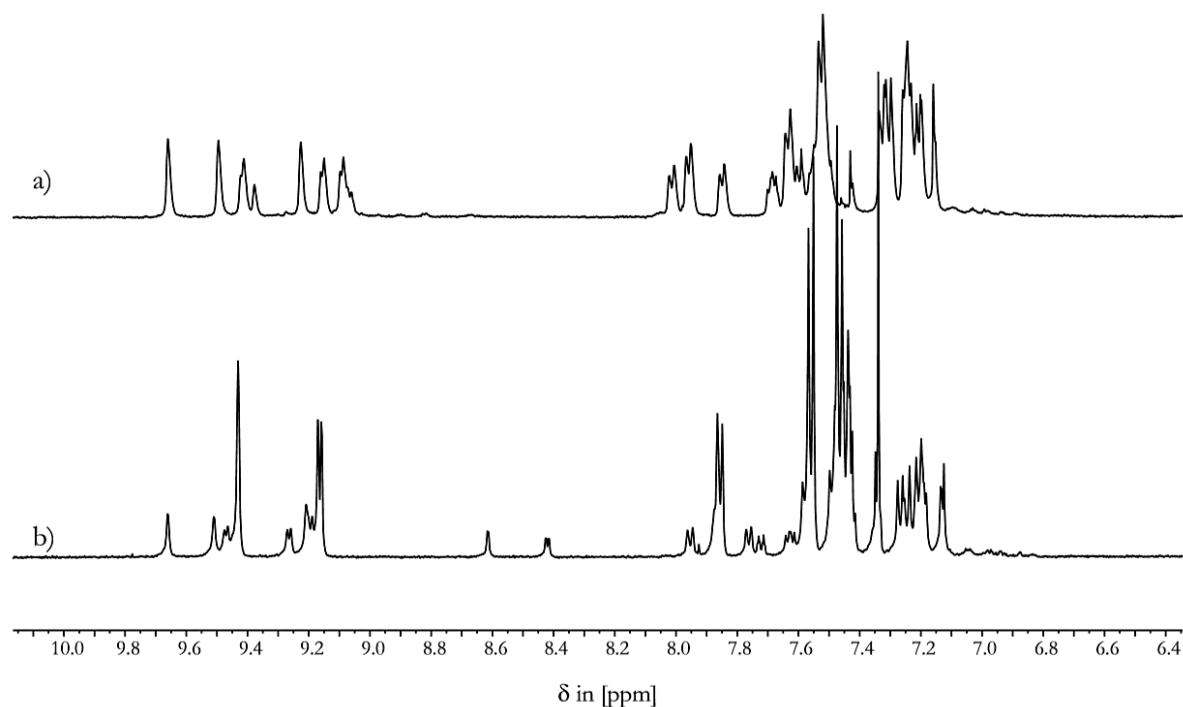


Abbildung 3.57 Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, 293 K) von a) 2:1-Mischung von Ligand MK12 und [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ in einer 1:10-Mischung von CD₃CN:CD₂Cl₂ nach 3 Stunden bei 30 °C, b) 2:1-Mischung von Ligand MK12 und [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ in einer 1:10-Mischung von CD₃CN:CD₂Cl₂ nach 72 Stunden bei 60 °C.

Allerdings ist noch nicht abschließend geklärt, wieso sich in diesen vier Lösungsmitteln unterschiedliche Aggregate bilden. Dichlormethan und Benzol koordinieren Palladium(II)-kationen, wenn überhaupt, nur sehr schwach. Dimethylformamid hingegen koordiniert sogar noch stärker als Acetonitril, weshalb über den Einfluss der Lösungsmittel nur Vermutungen angestellt werden können.

Im Hinblick auf die Entwicklung photoaktiver Systeme sind natürlich die elektronischen Eigenschaften dieses {[Pd₂MK12₄]@[Pd₄MK12₈]}-Rotaxans besonders interessant, gerade weil die Chromophore so extrem dicht gepackt sind. Der Ligand selber weist, wie alle anderen Liganden auch, eine hohe Photoaktivität auf. Nach der Komplexierung mit Palladium(II)-

kationen kann wie bei den bereits vorgestellten *meso*-funktionalisierten BODIPY-Chromophoren, trotz der starken π - π -Wechselwirkungen in dem Aggregat, keine Veränderung des Absorption- beziehungsweise des Emissionsspektrums beobachtet werden. Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren sind in Abbildung 3.58 zu sehen. Außerdem ist in der Abbildung die Photoaktivität des Liganden und des Komplexes im Feststoff und in Lösung zu sehen.

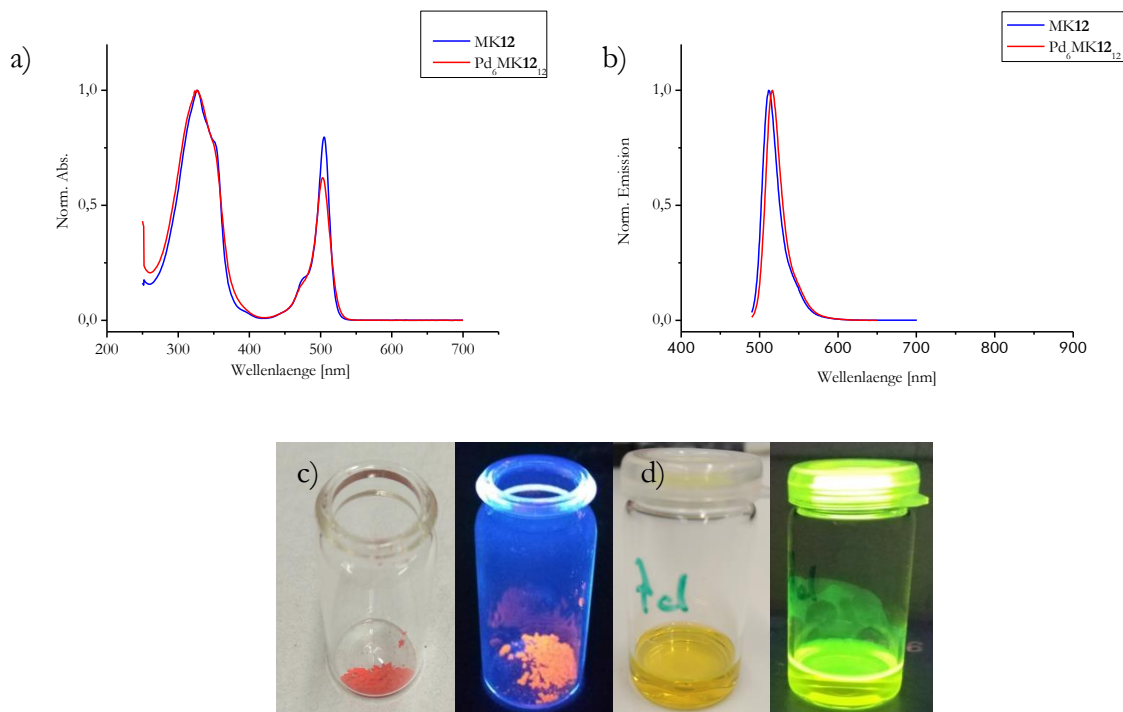


Abbildung 3.58 Vergleich der a) UV-Vis-Spektren des Liganden MK12 und des $\{[Pd_2MK12_4]@[Pd_4MK12_8]\}$ -Rotaxans in Dichlormethan $c_{\text{Komplex}} = 5,00 \cdot 10^{-6}$ mol/L, $c_{\text{Ligand}} = 6,56 \cdot 10^{-6}$ mol/L, b) Fluoreszenzspektrum des Liganden MK12 im Vergleich mit dem Palladium Aggregat $c_{\text{Komplex}} = 9,50 \cdot 10^{-8}$ mol/L, $c_{\text{Ligand}} = 2,25 \cdot 10^{-7}$ mol/L, c) Farbe des freien Liganden unter Tageslicht und unter UV-Licht, d) Farbe des Aggregates in Lösung unter Tageslicht und unter UV-Licht.

Hier wurden zusätzliche Experimente durchgeführt, in denen der Einfluss der Komplexbildung auf die Chromophore geprüft werden sollte. Dazu wurden UV-Vis- und Fluoreszenz-Spektren mit definierten Konzentrationen aufgenommen und anschließend nicht normiert, um vergleichbare Werte für Absorption und Emission zu erhalten. Zusätzlich wurden auch hier die bereits vorgestellten Spezialküvetten verwendet. Die Konzentrationen wurden so gewählt, dass diese zum einen vergleichbar mit den NMR-spektroskopischen Experimenten und zum anderen

mit den massenspektrometrischen Untersuchungen waren, wodurch sichergestellt werden konnte, dass der intakte hexanukleare Komplex vermessen wurde.

Schön zu erkennen ist, dass in den UV-Vis-Spektren die absolute Absorption des Rotaxans deutlich höher als die des freien Liganden ist. Das ist bei gleicher Konzentration sofort einleuchtend, wenn bedacht wird, dass sich in der Komplexlösung zwölfmal mehr Chromophore befinden als in der Lösung des freien Liganden (Abbildung 3.59). Das Absorptionsverhalten der BODIPY-Chromophore im Komplex scheint also nicht massiv beeinflusst zu werden.

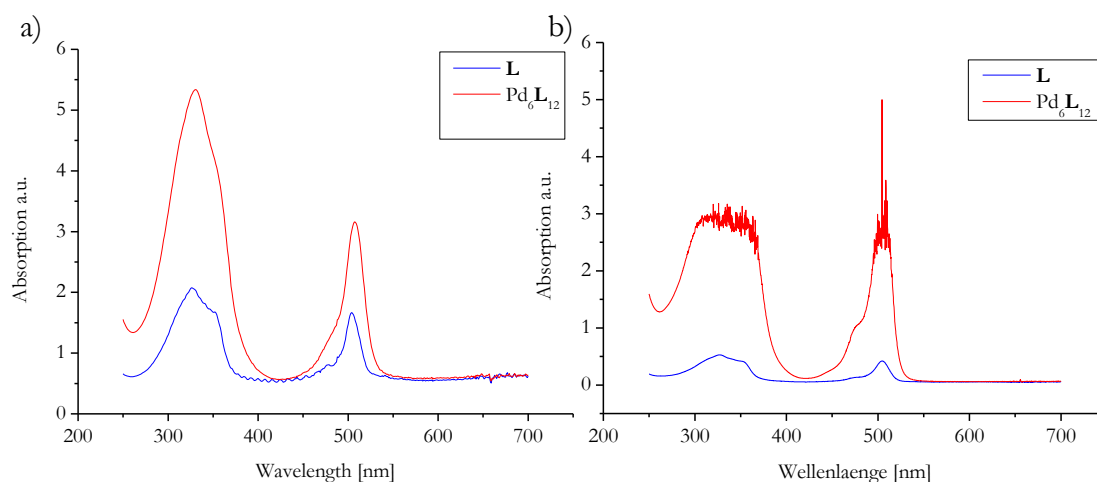


Abbildung 3.59 Nichtnormiertes UV-Vis-Spektrum des $\{[\text{Pd}_2\text{MK12}_4]@[\text{Pd}_4\text{MK12}_8]\}$ -Rotaxans, und des freien Liganden mit a) NMR-Konzentration ($4.34 \cdot 10^{-4}$ mol/L) b) MS-Konzentration ($4.36 \cdot 10^{-6}$ mol/L).

Im Gegensatz zu der Annahme, dass gar kein Effekt durch die Komplexierung auf die Fluoreszenzeigenschaften auszumachen ist, zeigen die Fluoreszenzspektren einen deutlich geringeren Unterschied zwischen dem freien Liganden und dem Rotaxan. Ein Indiz, dass die Fluoreszenz durch das Palladium – zu weiten Teilen – gequenched wird. Dennoch ist auch nach der Komplexierung ein starkes Fluoreszenzsignal vorhanden (Abbildung 3.60 a)). Zusätzlich wurde noch ein weiteres Fluoreszenzspektrum bei sehr starker Verdünnung ($1.0 \cdot 10^{-8}$ mol/L) durchgeführt. Hierbei stellte sich heraus, dass der Komplex zerbrach, da die absolute Fluoreszenz wieder auf das zehnfache anstieg (Abbildung 3.60 b)).

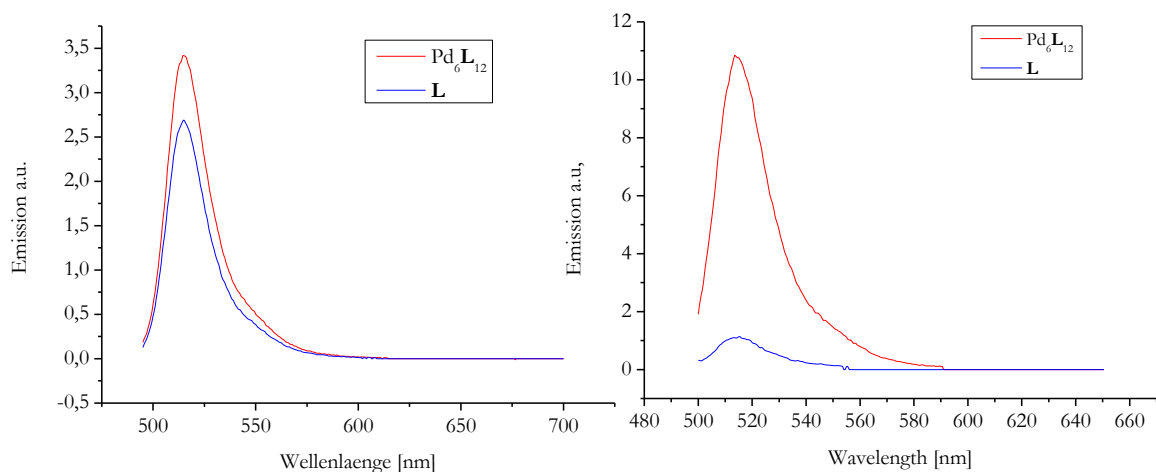


Abbildung 3.60 Nichtnormiertes Fluoreszenz-Spektrum des {[Pd₂MK12₄]@[Pd₄MK12₈]}-Rotaxans, und des freien Liganden mit a) (4.34·10⁻⁸ mol/L) b) MS-Konzentration (1.00·10⁻⁸ mol/L).

Weiterführende Studien sollen quantifizieren wie sich die absolute Fluoreszenzquantenausbeute sowie der Extinktionskoeffizient bei der Bildung des Komplexes ändern.

In diesem Kapitel stellt die Bildung des Rotaxans ein beeindruckendes Beispiel für den Einfluss weiterer sekundärer Wechselwirkungen wie π - π -Wechselwirkungen, *van-der-Waals*-Wechselwirkungen sowie Lösungsmittelabhängigkeit im Zusammenspiel mit den primären koordinativen Wechselwirkungen dar. Besonders der Aufbau supramolekularer Strukturen auf Basis von zusätzlichen π - π -Wechselwirkungen ist ein sehr spannendes und vielversprechendes Thema. Besonders im Hinblick auf die exakte Anordnung von Chromophoren, da diese das benötigte π -Elektronensystem zwangsläufig besitzen.

Inwiefern die Länge der Alkylketten Einfluss auf die Bildung der Rotaxanstruktur oder anderer Strukturen nehmen konnte im Rahmen dieser Arbeiten nicht abschließend geklärt werden. Die Variation der Kettenlänge, um eine „kritische Kettenlänge“ bezüglich der Rotaxanbildung zu finden, muss in weitergehenden Studien erfolgen. Allerdings kann bereits die Aussage getroffen werden, dass ein Einfluss der Alkylketten definitiv vorhanden ist, denn sonst würde sich der Ligand MK11 nicht so signifikant anders verhalten. Interessant könnte sein, anstatt der Alkylkette noch ein weiteres π -Elektronensystem in das Aggregat einzubauen (Analog Kapitel 5.4).

4. Metallosupramolekulare Sphären

4.1 *Exo*-funktionalisierte metallosupramolekulare Sphären

In diesem Teil der Arbeit wird die Selbstorganisation von größeren, sphärenförmigen metallosupramolekularen Aggregaten thematisiert. Hierzu werden Liganden auf BODIPY-Basis mit Palladium(II)-kationen umgesetzt.

In der Literatur sind mittlerweile eine Reihe von Strukturen bekannt, die aus insgesamt 36 Einzelkomponenten in einem Selbstorganisationsprozess selektiv kuboktaedrische $M_{12}L_{24}$ -Sphären bilden. Besonders hervorzuheben hat sich in diesem Forschungsbereich die Arbeitsgruppe um *Fujita*. Nachdem 2004 die Struktur der ersten $Pd_{12}L_{24}$ -Sphäre veröffentlicht wurde, wurde das Potential dieser geometrisch hochsymmetrischen Struktur direkt erkannt und es folgten viele Publikationen, in denen dieses Strukturmotiv aufgegriffen wurde.^[45,140] Die molekularen Sphären werden genutzt, um geometrisch definierte Strukturen aufzubauen, die eine beeindruckende Größe von mehreren Nanometern aufweisen und vergleichbar groß wie einige Proteine sind. Es ist sogar möglich, mit molekularen Sphären DNS-, Zucker- oder Peptid-Nanobälle herzustellen und somit die Sphären in der Peripherie zu funktionalisieren.^[141–143] Auf der anderen Seite ist es auch möglich, die Aggregate in ihrem Hohlraum zu funktionalisieren. Durch Einbau von Kohlenwasserstoff- oder Polyethylenglykolketten werden nanoskalige Räume gebildet, in denen Farbstoffe oder Metallkationen absorbiert werden können.^[144,145] Durch selbstassemblierte Nanokäfige können sogar Reaktionen hinsichtlich ihrer Geschwindigkeit und ihres Produktspektrums beeinflusst werden.^[146] In Abbildung 4.1 sind beispielhaft vier *endo*- und *exo*-funktionalisierte $M_{12}L_{24}$ -Aggregate dargestellt.

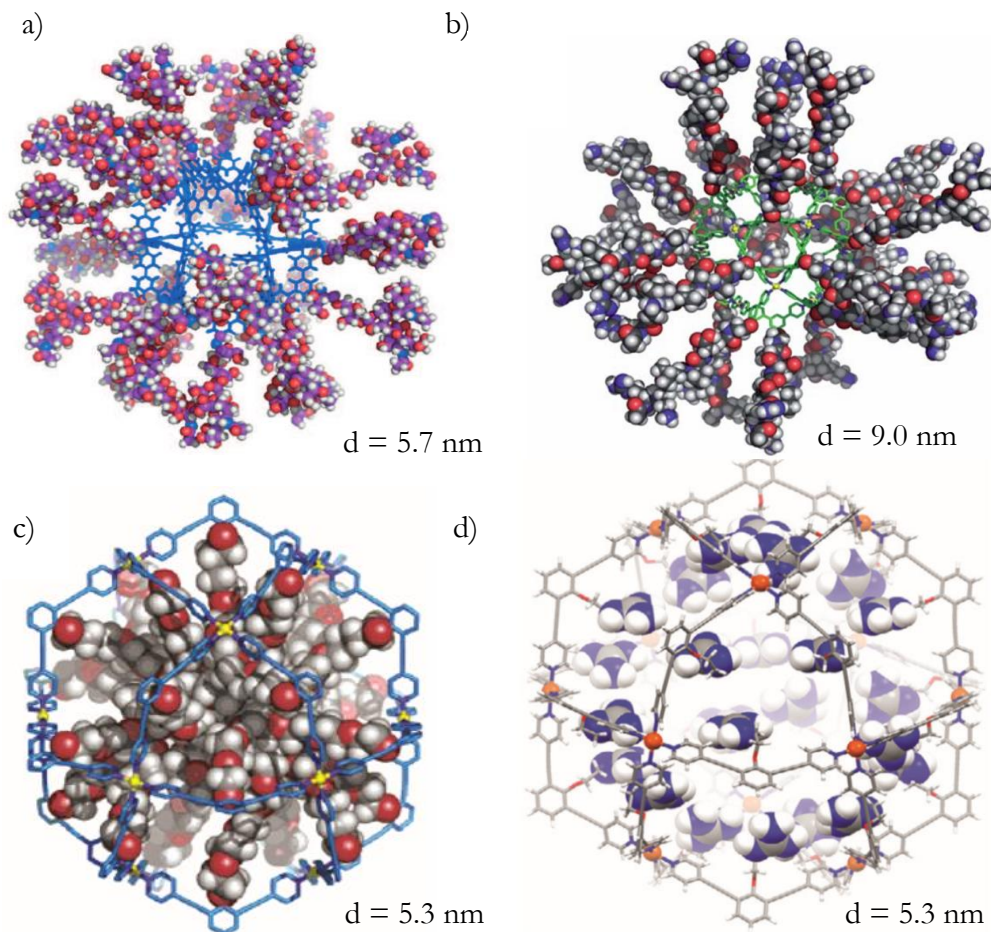


Abbildung 4.1 Veranschaulichung mehrerer funktionalisierter Pd₁₂L₂₄-Sphären mit Größenangaben. a) Mit Oligosacchariden funktionalisiertes Pd₁₂L₂₄-Aggregat. Adaptiert und abgebildet mit freundlicher Genehmigung von *Wiley and Sons*, © 2015.^[141] b) Peptid-funktionalisiertes Pd₁₂L₂₄-Aggregat. Adaptiert und abgebildet mit freundlicher Genehmigung der *Royal Society of Chemistry*, 2010.^[143] c) Mit Polyethylenglykol *endo*-funktionalisierte Pd₁₂L₂₄-Sphäre. Adaptiert und abgebildet mit freundlicher Genehmigung der *American Chemical Society*, © 2005.^[145] d) *Endo*-funktionalisierte, katalytisch-aktive Pd₁₂L₂₄-Sphäre. Adaptiert und abgebildet mit freundlicher Genehmigung von *Springer Nature*, © 2016.^[146]

Die beschriebenen, fertig assemblierten Sphären werden durch insgesamt 48 Palladium(II)-Pyridin-Bindungen zusammengehalten. Durch die Summe der Wechselwirkungen sind die Strukturen von der Stabilität her mit kovalenten Substanzen zu vergleichen.^[147] Andere quadratisch-planar koordinierende Metallzentren wie zum Beispiel Platin(II)-kationen bilden zu starke koordinative Bindungen zu den Pyridinliganden aus, so dass große Aggregate nur durch temporäre Labilisierung der Platin-Stickstoff-Bindung zugänglich sind.^[148] Je nachdem, ob in den Liganden Spacer implementiert sind und wie groß die Funktionalisierung ist, besitzen die M₁₂L₂₄-Sphären einen Durchmesser von circa 3.6 bis 9.0 nm.^[140,143] All diesen Aggregaten ist

gemein, dass Sie auf Liganden basieren, die erstens einen Koordinationswinkel von $120^\circ - 134^\circ$ und zweitens als Koordinationseinheit das 4-Pyridinmotiv besitzen.^[149] Ist der Koordinationswinkel größer als 134° werden $M_{24}L_{48}$ -Aggregate gebildet.^[149,150]

Die bereits angesprochenen Lichtsammelkomplexe (LHC II) besitzen, je nach Art, Ausmaße von 6.0 bis 9.0 nm in der Breite und 4.0 bis 6.0 nm in der Höhe.^[151,152] Diese in der Natur vorkommenden Aggregate sind entsprechend ihrer Größe vergleichbar mit den hier vorgestellten synthetischen metallosupramolekularen Komplexen. Auf Grundlage der oben genannten Literaturbeispiele und vorherigen Ergebnissen sollten Liganden entwickelt und synthetisiert werden, die in der Lage sind, vergleichbar große supramolekulare Sphären aufzubauen, die mit Chromophoren in *exo*- oder *endo*-Position dekoriert sind.

Mittels *Spartan* (MMFF-Methode) wurden dazu zunächst zwei Liganden entworfen, die in Abbildung 4.2 zu sehen sind. Die mit 4-Pyridinkoordinationsstellen versehenen Liganden MK19 und MK20 unterscheiden sich in ihrer Größe. Sie sollen aus dem bereits bekannten BODIPY-Derivat MK2 und 4-Pyridinboronsäure **21**, beziehungsweise 4-Ethynylpyridin MK27, über palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen synthetisiert werden.

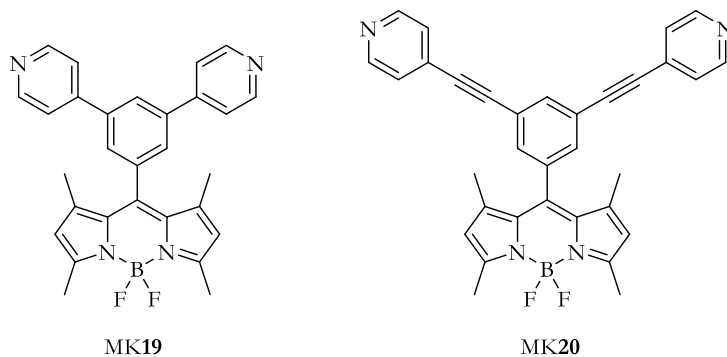


Abbildung 4.2 Mittels Literaturbeispielen und *Spartan*-Rechnungen entwickelte Liganden MK19 und MK20 auf Basis von BODIPY und 4-Pyridinkoordinationsstellen.

21 ist kommerziell erhältlich und konnte in einer palladiumkatalysierten *Suzuki*-Kreuzkupplung mit MK2 zum Liganden MK19 mit einer Ausbeute von 65 % umgesetzt werden (Abbildung 4.3).

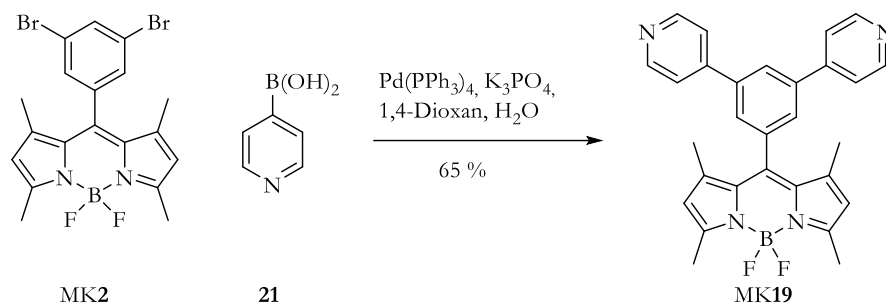


Abbildung 4.3 Darstellung des Liganden MK19 über eine *Suzuki*-Kupplung.

4-Ethynylpyridin (MK22) ist in drei Stufen ausgehend von 4-Aminopyridin zugänglich. Der erste Schritt ist eine *Sandmeyer* analoge Reaktion, in der das Aminopyridin zu 4-Iodpyridin umgesetzt wird.^[153] 4-Iodpyridin konnte säulenchromatographisch nicht vollständig gereinigt werden. Gütz nutzte deshalb die Sublimation zur Reinigung. Mit dem so gereinigten Produkt konnten quantitative Ausbeuten in der folgenden *Sonogashira*-Kupplung mit Trimethylsilylacetylen zu 4-(Trimethylsilyl)ethynylpyridin (MK26) erzielt werden.^[62] Die Entschützung von MK26 mittels Kaliumfluorid erfolgte quantitativ. Allerdings ist die Lagerung des entschützten 4-Ethynylpyridins (MK27) schwierig, da es sehr instabil ist. Bereits bei einer Lagerung über einen längeren Zeitraum als 24 Stunden bei - 20 °C und unter Argonatmosphäre kommt es zur Zersetzung des Produktes. Lediglich als Hydrochlorid ist es stabil. Da in den nachfolgenden *Sonogashira*-Kupplungen keine Unterschiede in den Ausbeuten bei Verwendung des 4-Ethynylpyridins oder des entsprechenden Hydrochlorids festgestellt wurden, sollte daher Letzteres verwendet werden (Abbildung 4.4).

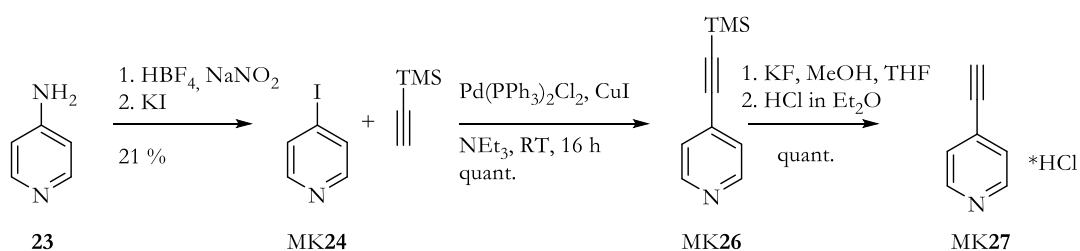


Abbildung 4.4 Synthese des 4-Ethynylpyridinhydrochlorids MK27 ausgehend von 4-Aminopyridin.

Die abschließende Kupplung des BODIPY-Derivates MK2 mit MK27 erfolgte mit einer Ausbeute von 51 %. Die Reaktionsbedingungen wurden dahingehend optimiert, dass die Reaktion drei Tage bei 60 °C rührte und nach 24 Stunden erneut eine Charge Palladiumkomplex,

Phosphanligand und MK27 zugesetzt wurden. Anfangs wurde der Ligand MK20 unter Verwendung des günstigeren Pd(PPh₃)₂Cl₂-Katalysators hergestellt. Allerdings war hier oft problematisch, dass Triphenylphosphanoxid als Nebenprodukt entstand, welches nicht über Säulenchromatographie, Umkristallisieren, Fällung oder HPLC-Trennungen entfernt werden konnte. Lediglich das „Herauskochen“ mit Methanol führte zu einer Verringerung der Triphenylphosphanoxid-Konzentration, aber damit einhergehend einem hohen Produktverlust von bis zu 60 %. Daher wurde auf den teureren Pd(dppf)Cl₂-Katalysator zurückgegriffen, mit dem dieses Problem beseitigt werden konnte (Abbildung 4.5). Erfreulicherweise konnte hierdurch auch die Ausbeute verbessert werden.

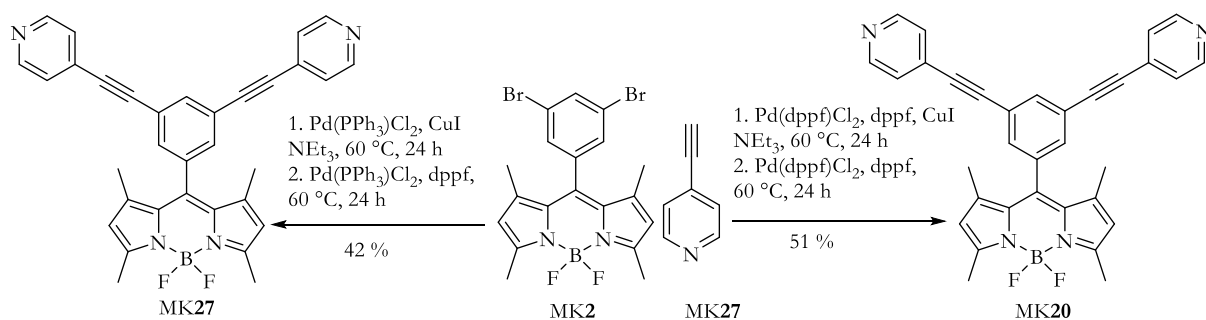


Abbildung 4.5 Synthese des Liganden MK20 über eine *Sonogashira*-Kupplung mittels der Katalysatorsysteme Pd(dppf)Cl₂ beziehungsweise Pd(PPh₃)₂Cl₂.

Die mittels *Spartan* (PM6) berechnete Struktur von MK19 ist in Abbildung 4.6 a) zu sehen, in der der Koordinationswinkel 123° beträgt. Erfreulicherweise konnte von dem Liganden MK20 ein vermessbarer Einkristall erhalten werden. Durch die Röntgenkristallstruktur (Abbildung 4.6 b)) konnte der Koordinationswinkel zwischen den beiden Pyridinkoordinationseinheiten auf 122° gemessen werden. Beide Liganden sollten somit geeignet sein, um Pd₁₂L₂₄-Aggregate aufzubauen. Im nachfolgenden Kapitel wird das Aggregationsverhalten beider Liganden untersucht.

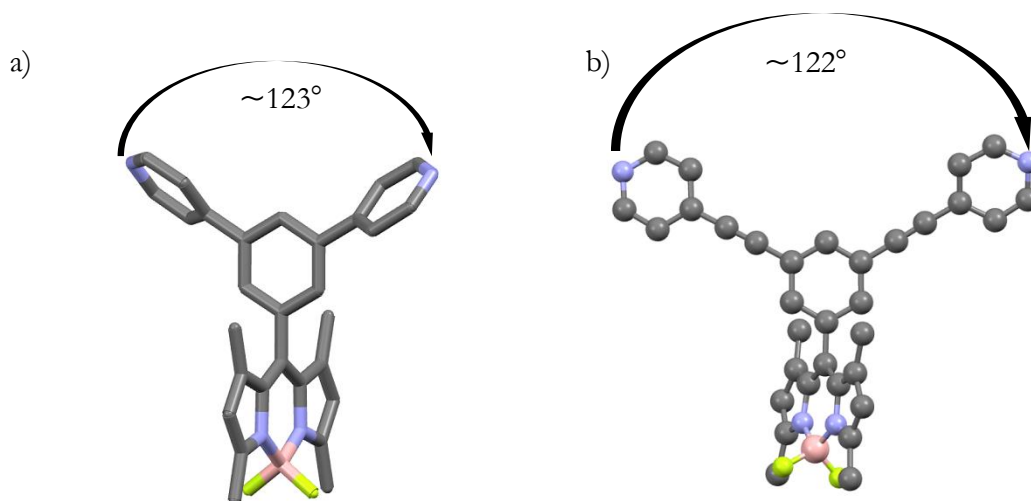


Abbildung 4.6 a) Mittels *Spartan* (PM6) berechnete Struktur des Liganden MK19 mit einem berechneten Koordinationswinkel von 123° , b) Kristallstruktur des Liganden MK20, der Bisswinkel zwischen den beiden Pyridinkoordinationsstellen beträgt 122° .

4.2 Aggregationsverhalten *exo*-funktionalisierter Sphären

Zur Bildung des kleinen Komplexes wurden zwei Äquivalente des Liganden MK19 mit einem Äquivalent $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in einer 1:1-Mischung aus deuteriertem Acetonitril und deuteriertem Dichlormethan vermischt. Dieses Lösungsmittelgemisch wurde, wie bereits beschrieben, verwendet um Löslichkeitsprobleme zu umgehen. Das vorher mittels *Spartan* berechnete Modell ist in Abbildung 4.7 zu sehen und besitzt einen berechneten Bor-Bor-Abstand von circa 4.25 nm und einen Palladium-Palladium-Abstand von circa 2.69 nm. Der Abstand der auf der *exo*-Position des Aggregates befindlichen Chromophore beträgt gemittelt 0.85 nm zu den nächsten Chromophoren. Diese metallo-supramolekulare Sphäre wäre die kleinste Möglichkeit ein $\text{Pd}_{12}\text{L}_{24}$ -Aggregat mit BODIPY-Funktionalisierung zu bilden und hat mit einem Durchmesser von 4.25 nm vergleichbare Dimensionen wie die kleinsten Lichtsammelkomplexe.

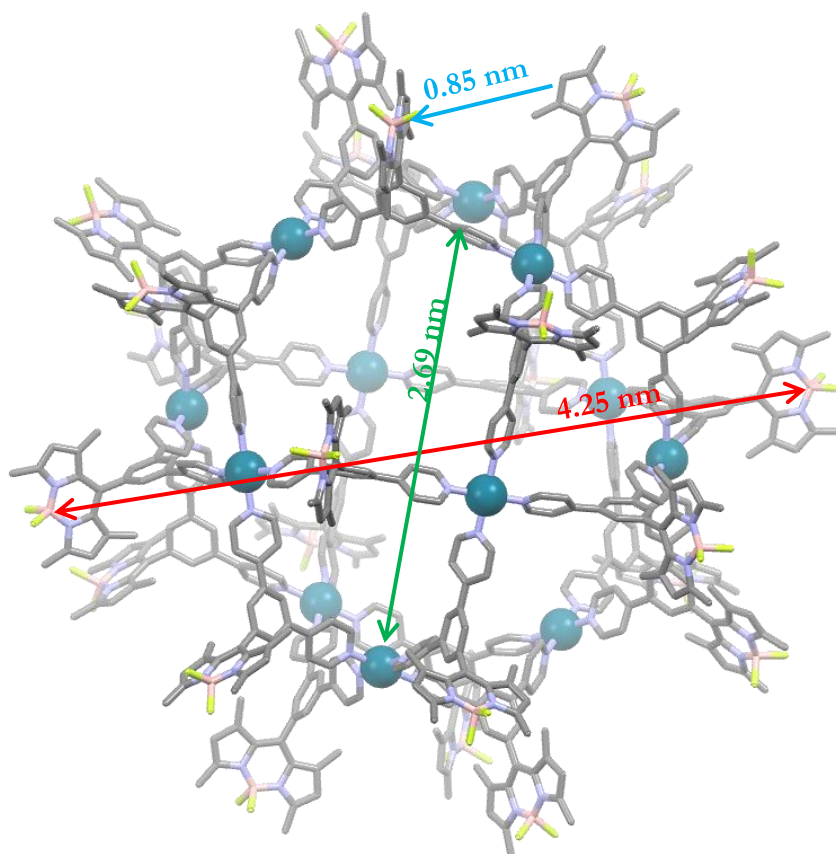


Abbildung 4.7 MMFF-optimierte Struktur des Pd₁₂MK₁₉₂₄-Aggregates. Der Bor-Bor-Abstand beträgt rund 4.25 nm (roter Pfeil), der Palladium-Palladium-Abstand beträgt ca. 2.69 nm (grüner Pfeil), der Chromophor-Chromophor-Abstand beträgt circa 0.85 nm (blauer Pfeil).

Um einen ersten Eindruck des Aggregationsverhaltens zu erhalten, wurden jeweils drei und 16 Stunden nach Zusammengabe der einzelnen gelösten Komponenten und Rühren bei 30 °C ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen. Diese sind in Abbildung 4.8 im Vergleich zu dem freien Liganden MK19 gezeigt. Auf den ersten Blick ist erkennbar, dass sich offensichtlich unter diesen Bedingungen kein diskretes Aggregat bildet. Die extreme Linienverbreiterung nach 16 Stunden könnte auf eine Polymerisation hindeuten. Auch das DOSY-NMR-Spektrum des Komplexansatzes (Anhang Abbildung 8.9) bestätigt, dass sich hier kein diskretes Aggregat mit einer definieren Struktur gebildet hat. Stattdessen können in diesem Spektrum mindestens vier verschiedene Spezies identifiziert werden.

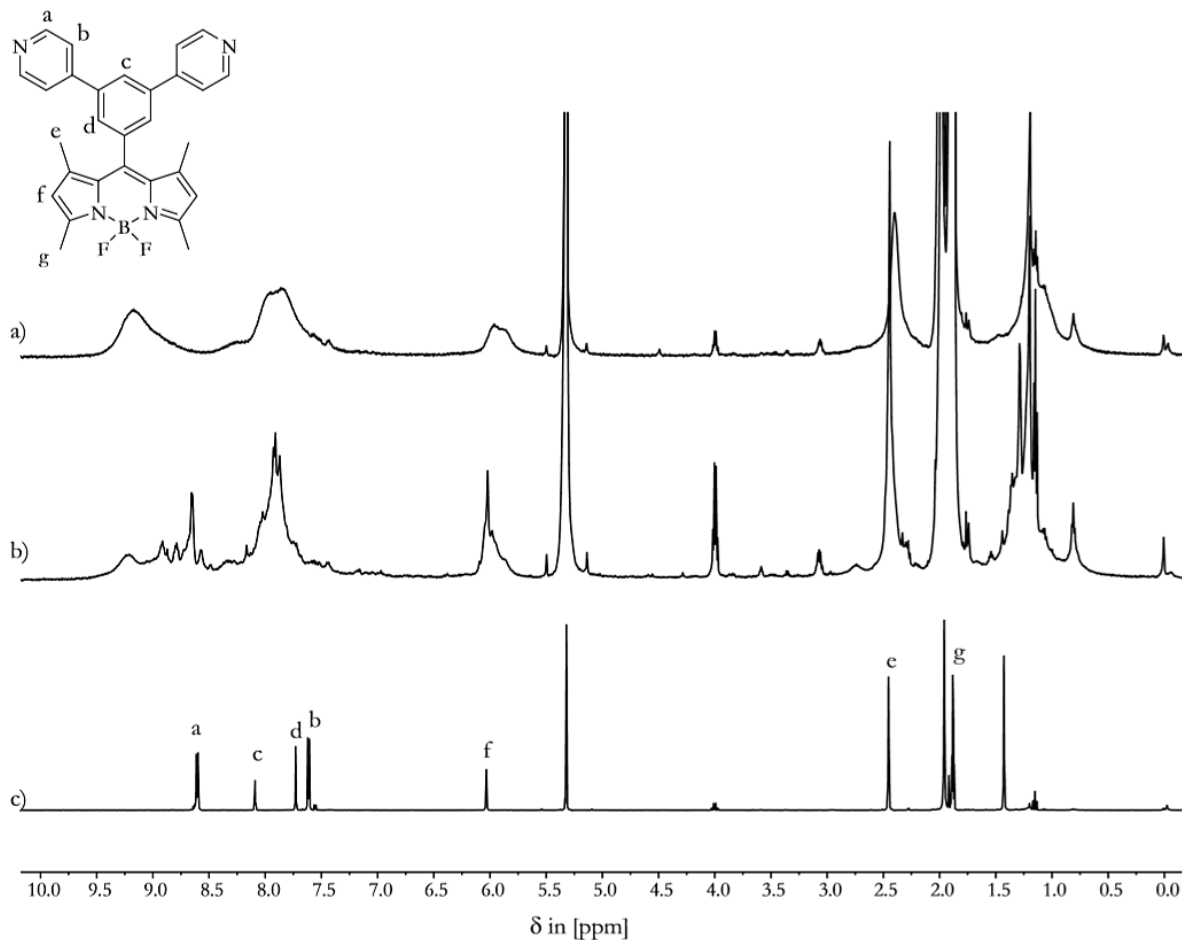


Abbildung 4.8 ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, 293 K) von a) 2:1-Mischung von Ligand MK19 und [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ in CD₃CN:CD₂Cl₂ (1:1) nach 16 Stunden bei 30 °C, b) nach 3 Stunden bei 30 °C und c) freier Ligand MK19 in CD₂Cl₂.

Lösungsmittel-, Reaktionslaufzeit- und Temperaturvariationen hatten dabei auf die Bildung des Komplexes keinerlei Einfluss. Daher muss davon ausgegangen werden, dass der Ligand MK19 unter den gewählten Bedingungen nicht für die Bildung eines Pd₁₂MK19₁₂-Aggregates geeignet ist. Dies kann mehrere Gründe haben: zum einen die Coulomb-Abstoßung der Palladium(II)-kationen – die Kationen sind durch den kleinen Liganden verhältnismäßig nah beieinander und es könnte dadurch zu einer elektrostatischen Abstoßung kommen. Zum anderen ist es möglich, dass sich die BODIPY-Chromophore sterisch abstoßen und die Peripherie des Komplexes schlicht zu überfüllt ist. Weiteren Einfluss auf das Aggregationsverhalten könnte auch in der Struktur des Liganden zu finden sein. Durch die direkte Aryl-Aryl-Bindung kommt es zu einer starken Verkippung zwischen den beiden aromatischen Ringen, um die Abstoßung zwischen den

vorhandenen Wasserstoffatomen zu minimieren. Hierdurch ist die Bewegungsfreiheit der Pyridinringe stark eingeschränkt und sie können nicht den benötigten Winkel einnehmen, um das Palladium(II)-kation zu koordinieren und den Komplex zu bilden. Über ein weiteres Experiment sollte das allgemeine Aggregationsverhalten überprüft werden. Dazu wurde in Analogie zum kleinen Pd₂MK1₄-Aggregat MK2 mit 3-Pyridinboronsäure (**61**) in einer *Suzuki*-Kupplung umgesetzt und überprüft, ob sich das kleinstmögliche Pd₂L₄-Aggregat bildet (Abbildung 4.9). Die Synthese verlief dabei mit einer Ausbeute von 57 %. Tatsächlich konnte auch bei der Reaktion des Liganden mit zweiwertigem Palladium, keine Selbstorganisation zu einem spezifischen Pd₂MK60₄-Aggregat beobachtet werden.

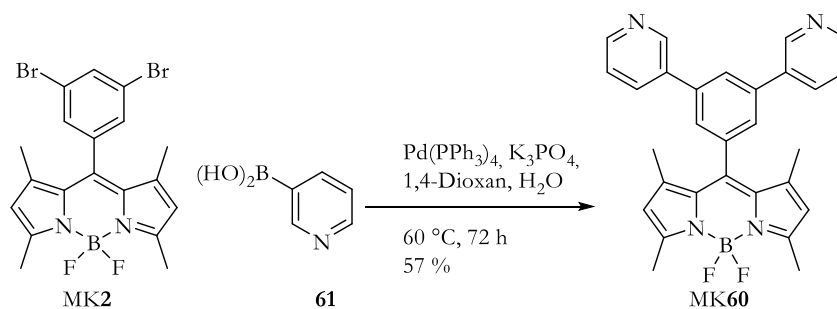


Abbildung 4.9 Synthese des Referenzliganden MK60 über eine *Suzuki*-Kupplung.

Bei Ligand MK20 sollten diese Probleme bei der Bildung einer supramolekularen Sphäre nicht auftreten. Der zusätzliche Ethinylspacer sollte dabei die notwendige Konformation stabilisieren und den sterischen Stress reduzieren, wie bereits bei den oben erwähnten literaturbekannten Beispielen für *exo*-funktionalisierte Sphären (Abbildung 4.1) gezeigt wurde. Das Ergebnis der theoretischen Berechnungen mit *Spartan* (MMFF) ist in Abbildung 4.10 abgebildet. Durch die zusätzlichen Ethinylspacer vergrößert sich der Palladium-Palladium-Abstand auf 3.65 nm, der Bor-Bor-Abstand auf 5.32 nm und der mittlere Chromophor-Chromophor-Abstand auf 1.52 nm.

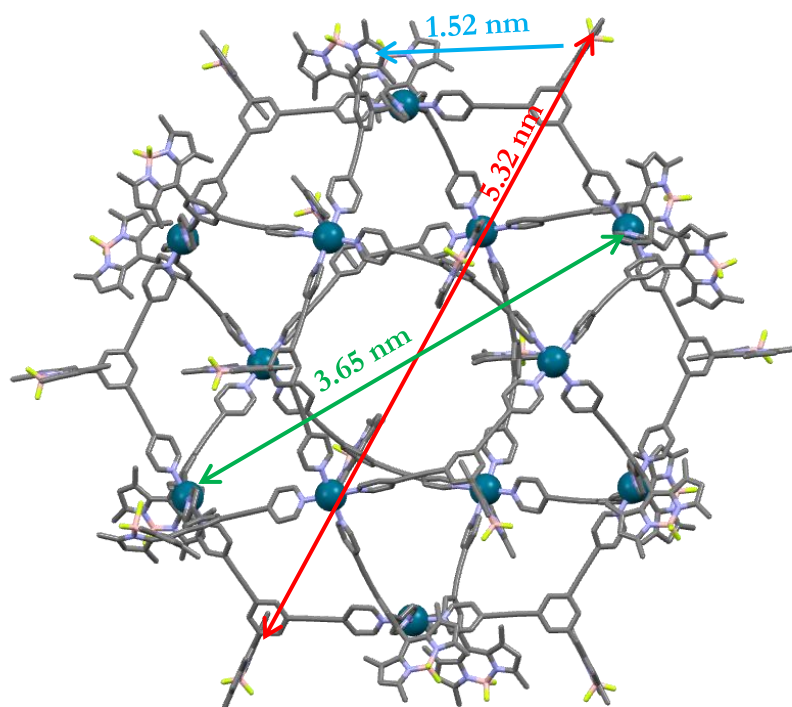


Abbildung 4.10 *MMFF*-optimierte Struktur des Pd₁₂MK₂₀₂₄-Aggregates. Der Bor-Bor-Abstand beträgt rund 5.32 nm (roter Pfeil), der Palladium-Palladium-Abstand beträgt ca. 3.65 nm (grüner Pfeil), der Chromophor-Chromophor-Abstand beträgt ca. 1.52 nm (blauer Pfeil).

Das ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 4.11) zeigt nach drei Stunden bei 30 °C einen einzelnen, relativ einfach definierten Signalsatz. Dieser weist die typischen Tieffeldverschiebungen für die koordinierenden Pyridine auf. Eine leichte Verbreiterung der Signale ist durch die mit der Größe verbundenen Veränderung des Relaxationsverhaltens und der Dynamik des Systems zu erklären.

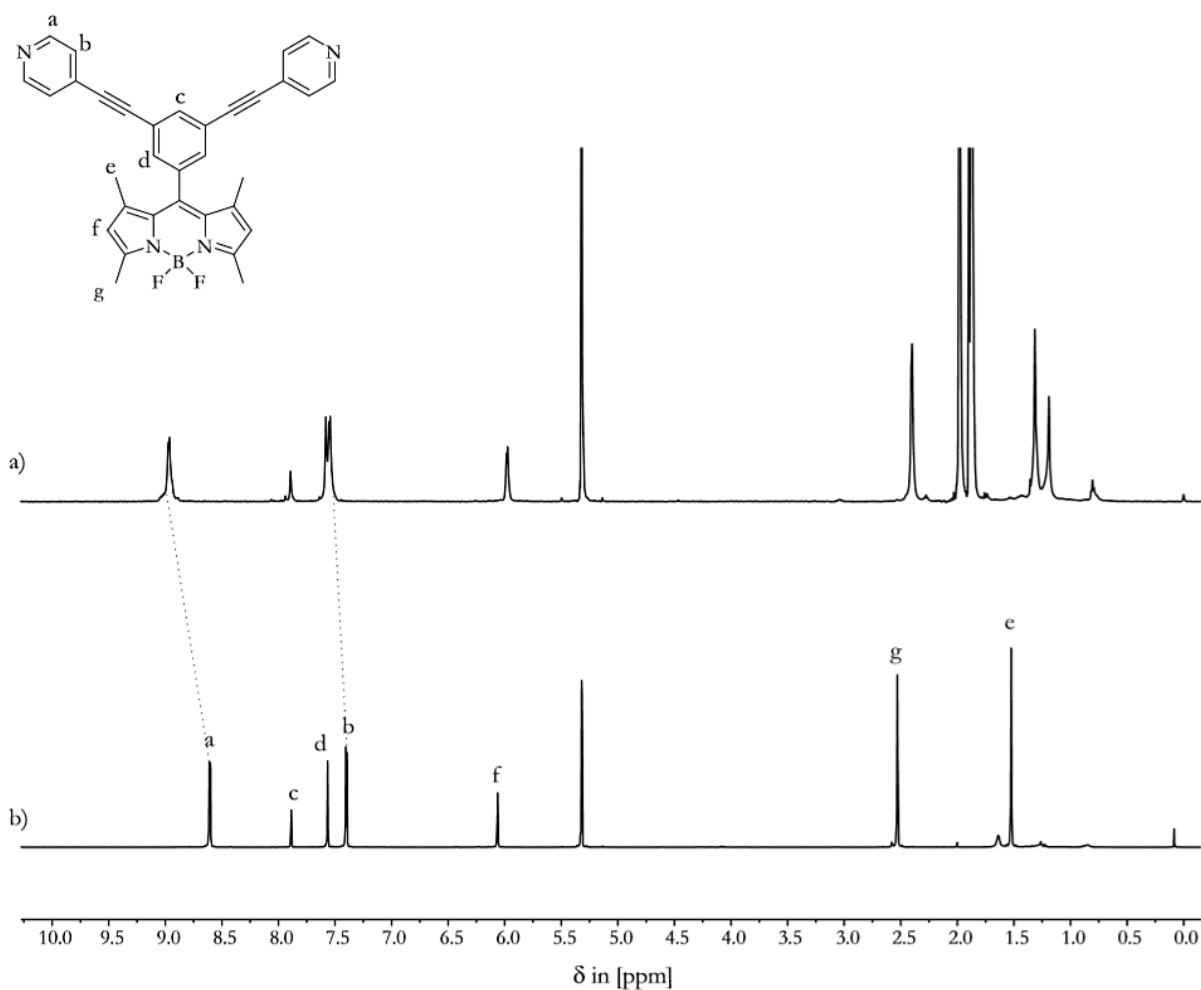


Abbildung 4.11 ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, 293 K) von a) 2:1-Mischung von Ligand **MK20** und $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:1) nach 3 Stunden bei 30 °C und b) freier Ligand **MK20** in CD_2Cl_2 .

Das ^{19}F -NMR-Spektrum bestätigt diese Deutung, da auch hier nur jeweils ein Signal für die BF_2 -Gruppen der BODIPY-Chromophore und der Tetrafluoroborat anionen beobachtet wurde. Ein Nebenprodukt oder eine besondere Komplexierung der Tetrafluoroborat gegenionen war somit nicht erkennbar (Abbildung 4.12).

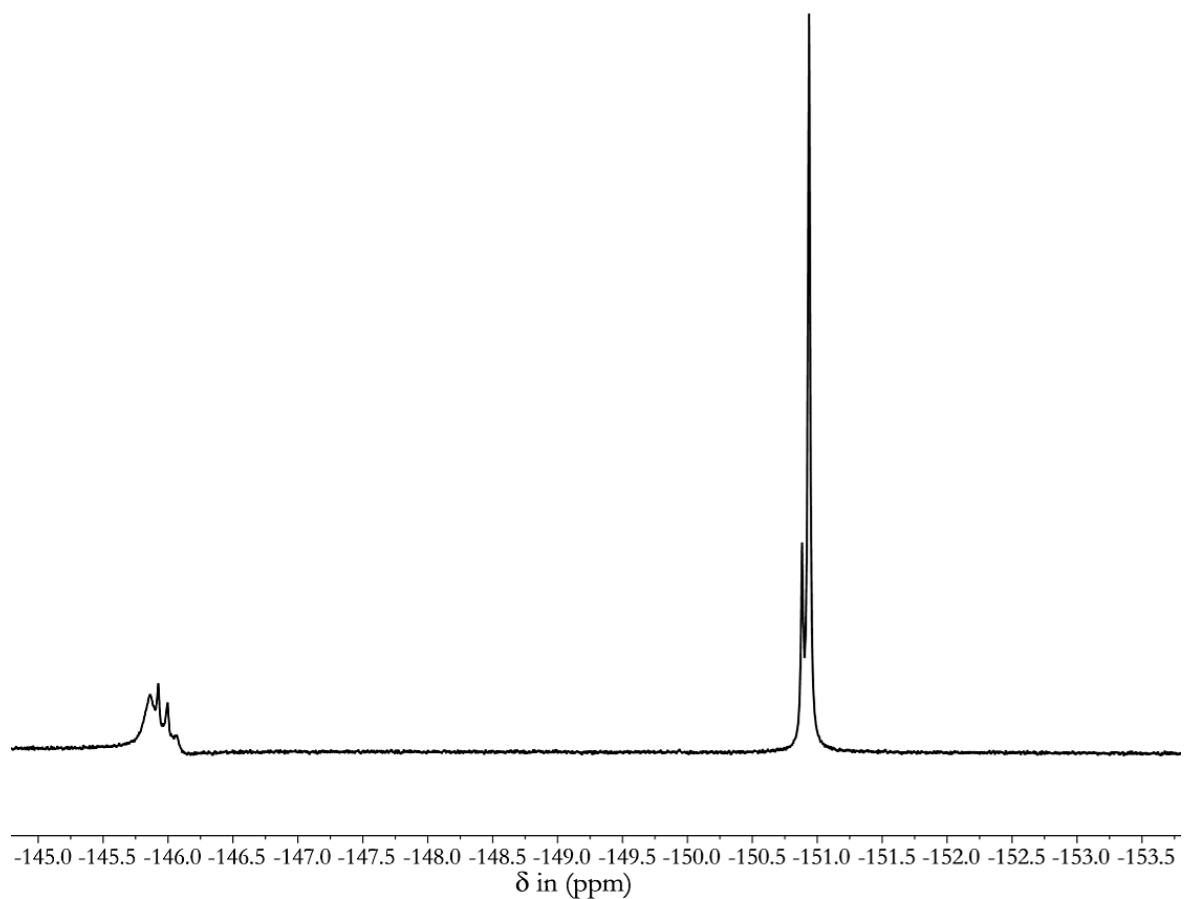


Abbildung 4.12 ^{19}F -NMR-Spektrum (500 MHz, 293 K) von 2:1-Mischung Ligand MK20 und $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:1) nach 3 Stunden bei 30 °C.

Um einen Hinweis auf die Größe zu erhalten und um eine vollständige Komplexbildung zu verifizieren, wurden wieder ^1H -DOSY-Experimente durchgeführt.

Das in Abbildung 4.13 gezeigte DOSY-Spektrum lässt keine weiteren Spezies neben dem erwarteten Komplex erkennen. Durch den ermittelten Diffusionskoeffizienten von $D = 1.90 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ kann diesem nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung ein hydrodynamischer Radius $R_{\text{H}} = 26.7 \text{ \AA}$ zugewiesen werden. Der Durchmesser beträgt dementsprechend 53.3 \AA , was nahezu perfekt mit den Werten der berechneten Struktur übereinstimmt. Allerdings muss hier wieder darauf hingewiesen werden, dass es sich bei dem Lösungsmittel um ein Lösungsmittelgemisch handelt, das natürlich Einfluss auf die Viskosität hat.

Alle diese NMR-spektroskopischen Hinweise sind ein klares Indiz für die Bildung des gewünschten Komplexes.

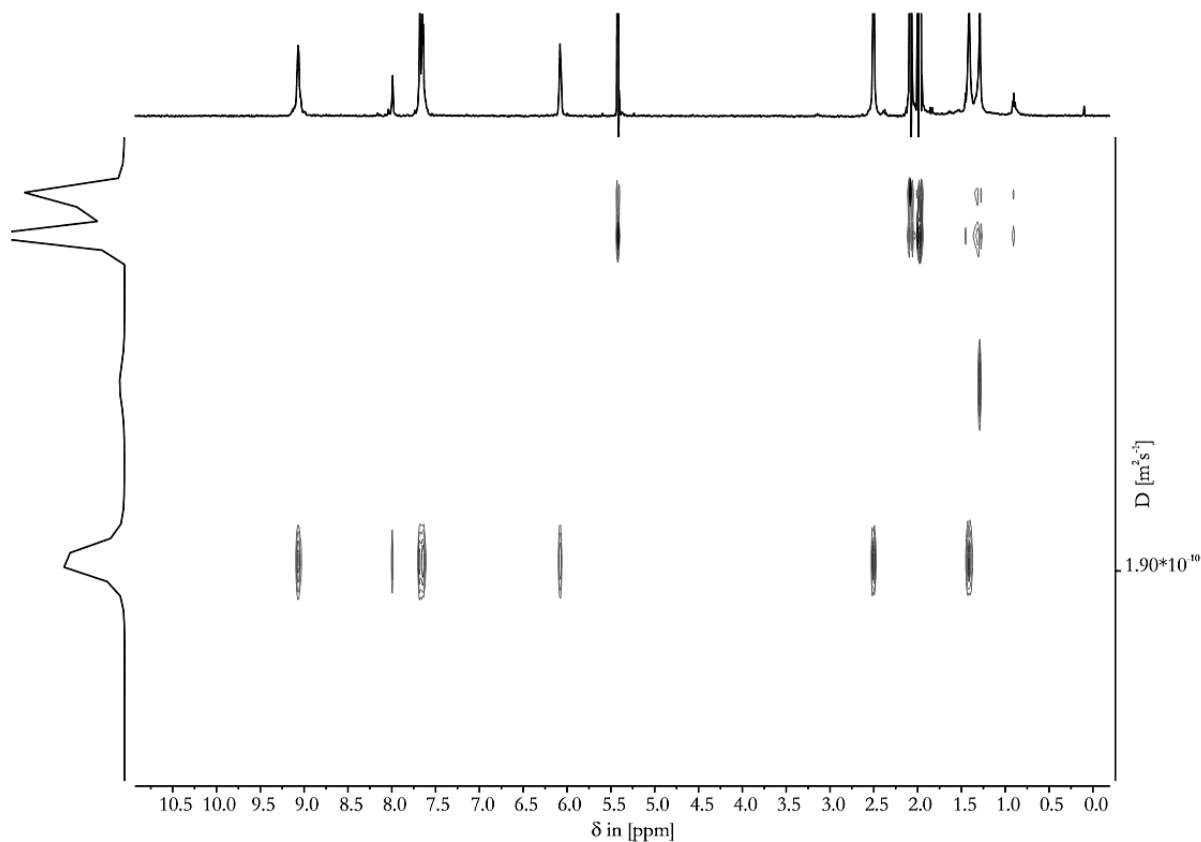


Abbildung 4.13 ^1H -DOSY-NMR-Spektrum (500 MHz, 293 K) von 2:1-Mischung Ligand **MK20** und $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:1) nach 3 Stunden bei 30 °C.

Allerdings sind auch massenspektrometrische Untersuchungen notwendig, um die Zusammensetzung des Komplexes zu bestimmen. Bereits am Anfang dieser Arbeiten wurde darauf hingewiesen, dass es üblicherweise schwierig ist, solche großen Aggregate massenspektrometrisch eindeutig zu charakterisieren. *Y. Lorenz* gelang es trotzdem diese Sphäre zu untersuchen. Hierzu war es jedoch notwendig, hochkonzentrierte Lösungen zu verwenden und sehr sanft zu ionisieren. Der Aufwand ist dementsprechend nicht zu unterschätzen und es hat viele Versuche benötigt, die Sphäre massenspektrometrisch nachzuweisen. In dem Spektrum erscheint ein Signal für den freien Liganden bei $m/z = 526.21$ als intensivstes Signal des Spektrums. Dies überrascht nicht, da die Sphäre im Ionisierungsprozess teilweise zerfällt. Dennoch war es möglich, einige Signale zu beobachten, die der $\text{Pd}_{12}\text{MK}_{20}_{24}$ -Sphäre eindeutig zugeordnet werden können. In Abbildung 4.14 ist das Übersichtsspektrum zu sehen, die entsprechenden Signale sind im Spektrum blau markiert. Hier kann dem gewünschten Aggregat

eine Serie von Signalen mit den Ladungen $z = 7, 8, 9$ und 10 zugeordnet werden. Dementsprechend variiert die Anzahl der Tetrafluoroboratgegenionen von $14 - 17$. Es ergibt sich für den Komplex eine molare Masse von $13910.28 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

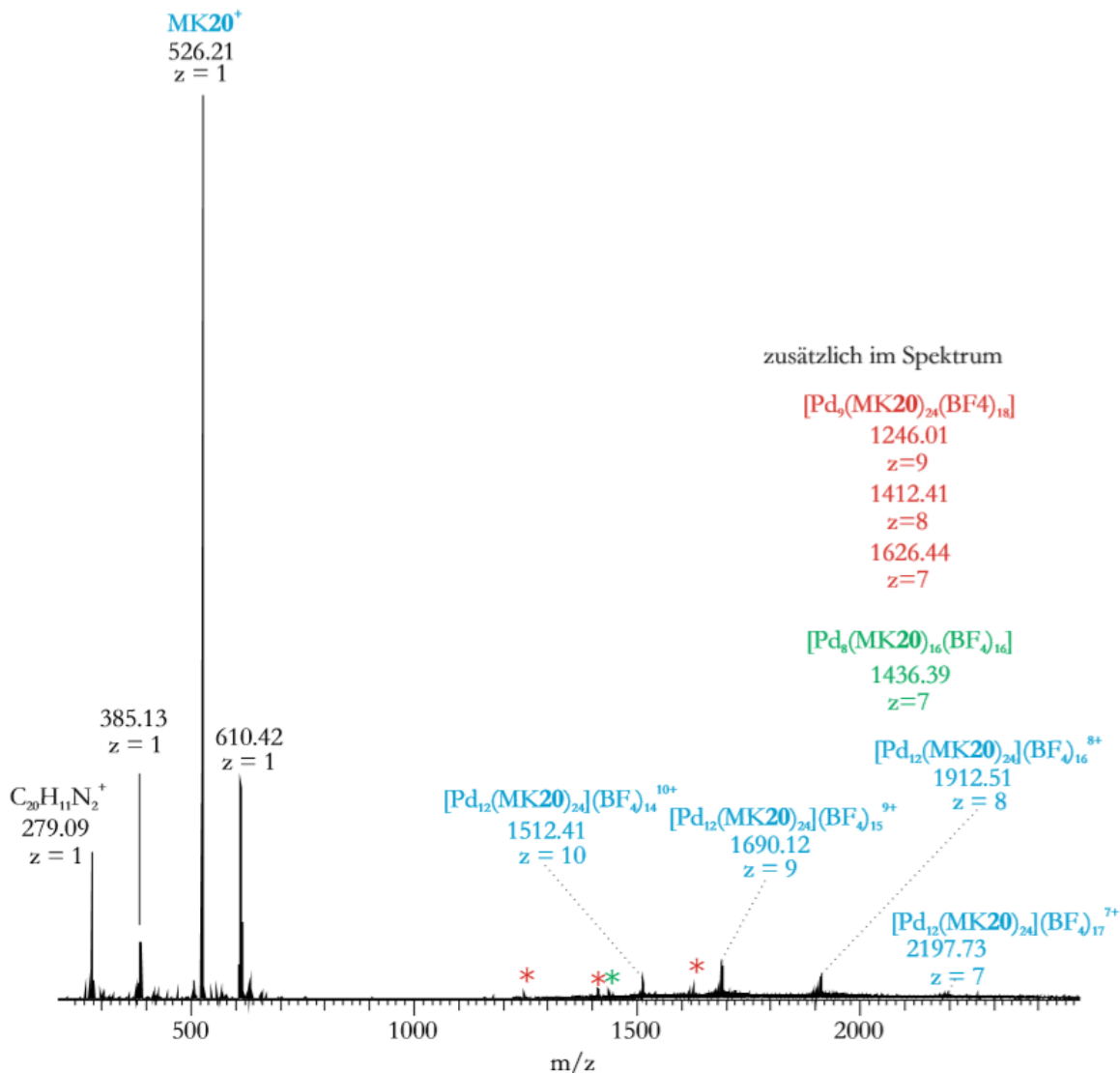


Abbildung 4.14 ESI(+)-Spektrum einer 2:1-Mischung von Ligand MK20 und $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:1) nach drei Stunden bei 30°C .

Es war außerdem möglich, die exakten Massen und Isotopenmuster der Signale bei $m/z = 1690$, 1515 und 1912 zu ermitteln und mit berechneten Werten zu vergleichen (Abbildung 4.15, Anhang Abbildung 8.10). Auf diese Weise konnte für das postulierte Aggregat zweifelsfrei die Summenformel $\text{Pd}_{12}\text{MK20}_{24}$ bewiesen werden.

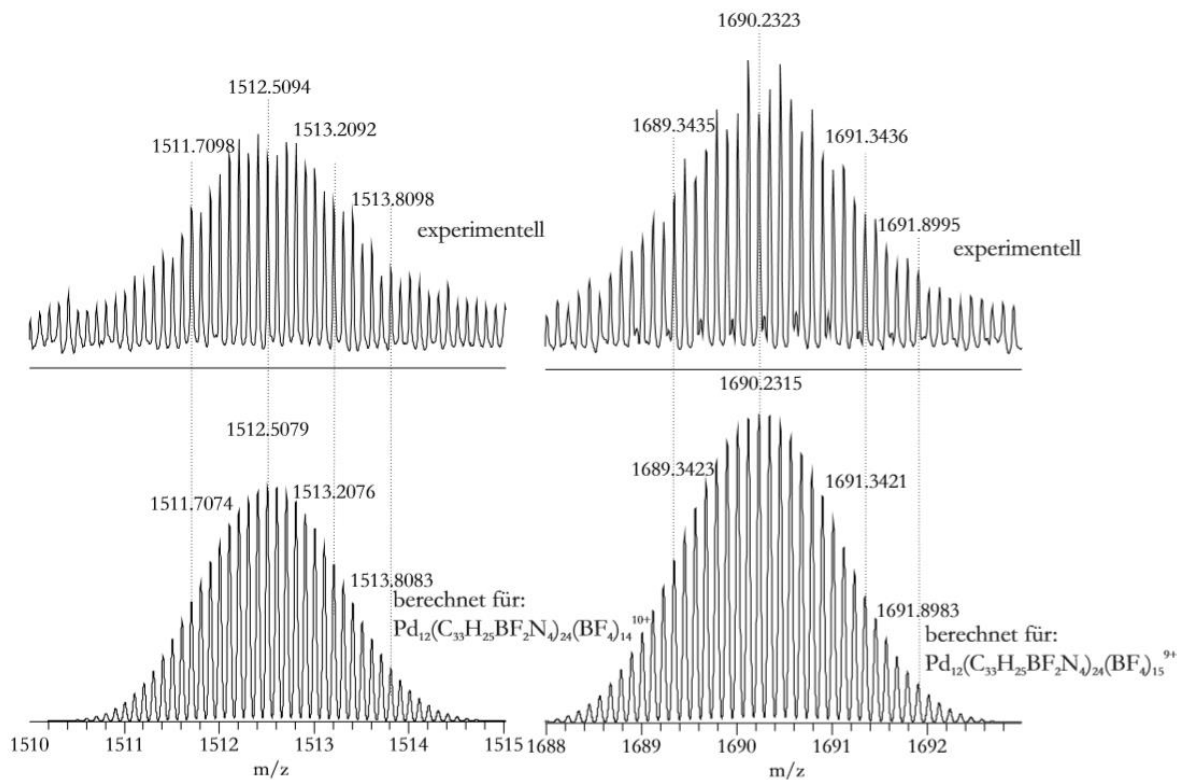


Abbildung 4.15 HR-ESI-(+)-Spektren von Pd₁₂MK₂₀₂₄, a) Zusammensetzung: Pd₁₂MK₂₀₂₄(BF₄)₁₄¹⁰⁺ b) Zusammensetzung: Pd₁₂MK₂₀₂₄(BF₄)₁₅⁹⁺. Beide Spektren verglichen mit den berechneten Spektren.

Zusätzlich konnten Zerfallsprodukte des Aggregates identifiziert werden. Auch diese Aggregate besitzen das Ligand-Palladium Verhältnis von Pd_nL_{2n}. Bei genauerer Betrachtung können für die Zerfallsprodukte die Summenformeln Pd₉MK₂₀₁₈ und Pd₈MK₂₀₁₆ mit jeweils unterschiedlicher Anzahl an Gegenionen bestimmt werden – eine Beobachtung über die auch schon *Yoneya et al.* bei der Bildung vergleichbarer Pd₁₂L₂₄-Aggregate berichtet haben. Die Aggregate mit der Zusammensetzung mit 6, 8, oder 9 Palladiumzentren sind als kinetische Falle zu verstehen.^[59]

Idealerweise wäre für eine vollständige Analyse des Aggregates eine Kristallstruktur erstrebenswert gewesen. Während dieser Arbeiten wurden alleine zu diesem Projekt über 250 Kristallisationsansätze gemacht. Zwar kristallisierten die Aggregate bei langsamer Diffusion von Xylol oder Benzol in die NMR-Lösung, die Datensätze der hauseigenen Röntgenquellen waren jedoch nie von ausreichender Qualität, um daraus eine Struktur zu erhalten. Demnach wurde auch hier versucht, die Kristalle mit Synchrotronstrahlung im Rahmen einer Kooperation mit *T. Ronson* aus der Arbeitsgruppe *Nitschke* zu untersuchen. Dies blieb jedoch erfolglos, da die

Kristalle, vieler Versuche zum Trotz, aufgrund ihrer Empfindlichkeit beim Transport zerstört wurden.

Um einen weiteren strukturellen Beweis zu erbringen, anhand dessen sowohl die Größe als auch die Geometrie verifiziert werden kann, sollte eine weitere Methode genutzt werden, die nach unserem Wissensstand noch nie zuvor für die Charakterisierung von metallosupramolekularen Aggregaten in organischen Lösungsmitteln genutzt wurde: die Kryo-(Trans-)Elektronenmikroskopie (Kryo-(T)EM). Diese Methode wurde 2015 von *Nature* zur Methode des Jahres gewählt und 2017 erhielten *Dubochet, Frank* und *Henderson* den Nobelpreis „for developing cryo-electron microscopy for high-resolution structure determination of biomolecules in solution“.^[154,155] Seit der Entwicklung der (Trans-)Elektronenmikroskopie (TEM) von *Ruska* und *Knoll* in den 1930er Jahren wurden die Hürden, die die ursprüngliche Methode mit sich brachte, durch die Weiterentwicklung zur Kryo-TEM genommen.^[156–158] Die Kryo-TEM besitzt einige signifikante Vorteile gegenüber der klassischen Röntgenstrukturanalyse. So muss die Probe nicht erst in eine einkristalline Form geeigneter Qualität überführt werden. Das kann, wie bereits oben erwähnt, auch bei den hier vorliegenden Systemen schwierig und bei biologischen Systemen noch diffiziler sein. Zusätzlich können durch die Kryo-TEM-Methode Systeme in ihrem „natürlichen“ Milieu untersucht werden.^[159] Die Proben behalten dort ihre „native“ Struktur, die sie gegebenenfalls durch solvophobe Effekte in anderen Lösungsmitteln, die als Antisolvents bei der Kristallisation verwendet werden, oder durch Packungseffekte im Kristall verlieren.^[160,161] Um mittels Kryo-TEM untersucht zu werden, ist eine Fixierung der Proben in einem vitrifizierten Lösungsmittel notwendig, denn in dem Elektronenmikroskop herrscht Hochvakuum, andernfalls würde die Elektronenstrahlung von Luftmolekülen abgelenkt werden. Proben die nicht vitrifiziert sind, würden zwangsläufig verdampfen und damit würde in vielen Fällen die Struktur der darin gelösten (Supra-)Moleküle verändert und die Probe zerstört werden. Durch die geringe Wellenlänge der Elektronenstrahlung können sehr hohe Auflösungen erreicht werden, allerdings kommt es durch die beschleunigten Elektronen zu Strahlungsschäden.^[162] Im Falle von Wasser werden für die Untersuchungen die Proben mit $10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ sehr schnell abgekühlt, so dass statt Eis, glasartiges „vitrifiziertes“ Wasser entsteht, das im Gegensatz zu Eis, eine ungeordnete atomare Struktur aufweist.^[163–165] Geordnetes Eis hingegen macht die Proben unbrauchbar.^[166] Für wässrige Proben hat sich für die Vitrifizierung des Wassers flüssiges Ethen als besonders geeignet erwiesen. Flüssiger Stickstoff funktioniert aufgrund des *Leidenfrost-*

Effektes nicht.^[167] Die Proben werden auf ein Metallgitter aufgebracht und mit einer Art Guillotine in das bis zu -196 °C kalte Medium geschossen. Anschließend dürfen sie nicht mehr auf Temperaturen größer -130 °C aufgewärmt werden. Durch Verbesserungen in der Detektor- und Kameratechnik können mittlerweile Auflösungen von 2 Å erreicht werden.^[168-170] Diese, in der Biologie mittlerweile weitverbreitete Technik, sollte auf die metallosupramolekularen Aggregate angewandt werden.

Hierzu wurden in einer Kooperation mit *C. Böttcher* von der Freien Universität Berlin verschiedene Experimente durchgeführt. Zunächst musste grundlegend überprüft werden, ob die Kryo-TEM Methode überhaupt mit organischen Lösungsmitteln durchführbar ist. Dazu setzten wir zunächst Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid ein. Wir haben uns bewusst für diese Lösungsmittel entschieden, da diese eine höhere Viskosität und einen deutlich höheren Siedepunkt besitzen als zum Beispiel Dichlormethan oder Acetonitril. Dadurch haben wir zum einen eine höhere Stabilität der Proben im Hochvakuum erwartet, zum anderen erhofften wir uns wegen ihrer hohen Schmelzpunkte eine bessere Vitrifizierung. Da flüssiges Ethen im Prinzip auch ein organisches Lösungsmittel ist, stand dies für uns nicht zur Verfügung und es musste auf flüssigen Stickstoff zurückgegriffen werden. Hiermit gingen wir bewusst das Risiko des *Leidenfrost*-Effektes ein. Als Probenhalter wurden spezielle Metallgitter verwendet, die zusätzlich mit einer Graphenschicht zur besseren Haftung beschichtet waren. Von den Komplexansätzen des Pd₁₂MK20₂₄-Aggregates in Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid wurde ein Tropfen der Komplexlösungen auf die Beschichtung aufgebracht und mittels eines Saugpapiers wurde eine dünne Schicht erzeugt. Anschließend wurde das so präparierte Gitter mit einer Guillotine in flüssigen Stickstoff geschossen und in ein Kryo-TEM-Gerät der Marke Philips *CM12 transmission electron microscope* der Firma *FEI, Oregon* überführt. Die Messung wurde bei 94 K durchgeführt. Das überhaupt vermessbare Proben erhalten werden konnten, ist bereits ein fundamental wichtiges Ergebnis, welches zeigt, dass die Kryo-TEM-Methode auch für organische Lösungsmittel geeignet ist. Die Kryo-TEM-Aufnahmen sind in Abbildung 4.16 zu sehen. Sie zeigen das Pd₁₂MK20₂₄-Aggregat bei ca. 57'000-facher Vergrößerung. Ein solches Aggregat in Echtzeit beobachten zu können und nicht durch Auswertung von Spektren zu beschreiben, ist eine bemerkenswerte analytische Leistung. Das besondere bei der Kryo-TEM ist, dass sich durch das Einfrieren viele verschiedene Partikel in unterschiedlichen räumlichen Anordnungen befinden. Durch ein mathematisches Modell kann dann aus vielen zweidimensionalen Bildern

mit demselben Strukturmotiv ein dreidimensionales Bild erzeugt werden.^[171] Dies setzt jedoch voraus, dass ausreichend viele Aggregate zu erkennen und auswertbar sind um eine aussagefähige Statistik zu erhalten. Dies war bei unseren Messungen jedoch bislang leider noch nicht der Fall. Zwar konnte die Aggregate in Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid abgebildet werden, was für sich genommen schon ein großer Erfolg ist, jedoch konnte noch keine dreidimensionale Struktur aus dem Datensatz rekonstruiert werden.

Über die Kryo-TEM-Methode konnte der Durchmesser der Sphären auf 5 nm bestimmt werden. Ein zusätzlicher struktureller Beweis für die Bildung der supramolekularen Pd₁₂MK₂₀₂₄-Sphäre (Abbildung 4.16, Abbildung 4.17).

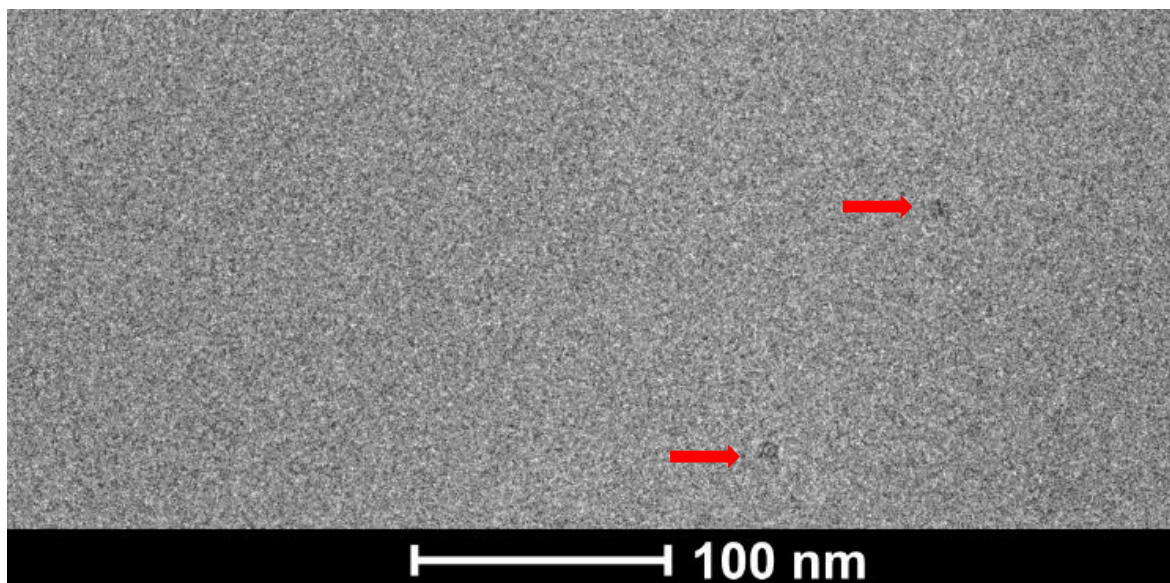


Abbildung 4.16 Kryo-TEM Aufnahme des Pd₁₂MK₂₀₂₄-Aggregates aus deuteriertem Dimethylformamid. Der Durchmesser der Sphären wurde mittels TEM auf 5 nm bestimmt.

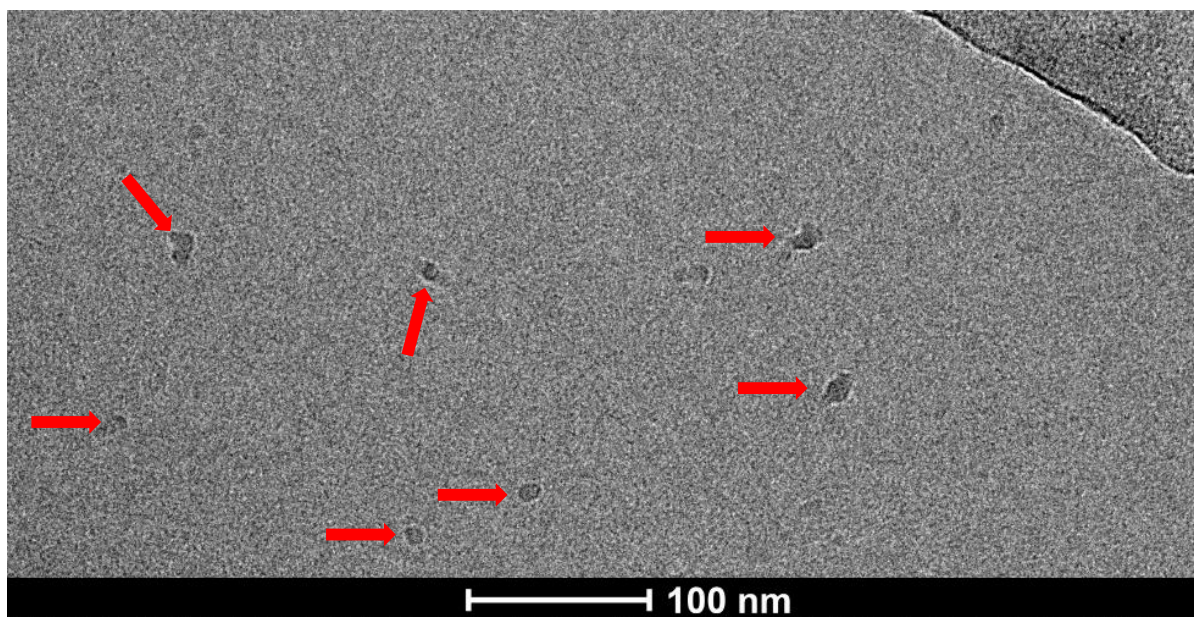


Abbildung 4.17 Kryo-TEM-Aufnahme des Pd₁₂MK₂₀₂₄-Aggregates aus deuteriertem Dimethylsulfoxid.

Neben der Strukturaufklärung der Pd₁₂MK₂₀₂₄-Sphäre über spektroskopische, spektrometrische sowie bildgebende Verfahren, spielen auch die photooptischen Eigenschaften des supramolekularen Aggregates eine Rolle. Auch hier wurde wie zuvor überprüft, ob beziehungsweise wie sich die Absorptions- und Emissionsmaxima des Liganden durch Komplexierung mit Palladium ändern. In

Abbildung 4.18 sind die entsprechenden Fluoreszenz- und Absorptionsspektren gezeigt. Im kurzwelligen Bereich bei circa 300-350 nm ist eine Ausbildung von Metall-Ligand-*Charge-Transfer*-Effekten (MLCT) zu beobachten. Auch das Fluoreszenzmaximum wird geringfügig von 508 auf 513 nm in den roten Wellenlängenbereich verschoben. Es kann jedoch, wie bei den vorherigen Komplexen, keine Aussage über eine mögliche Fluoreszenzauslöschung oder Veränderung der Absorptionseigenschaften durch die Komplexierung des Palladiums getroffen werden.

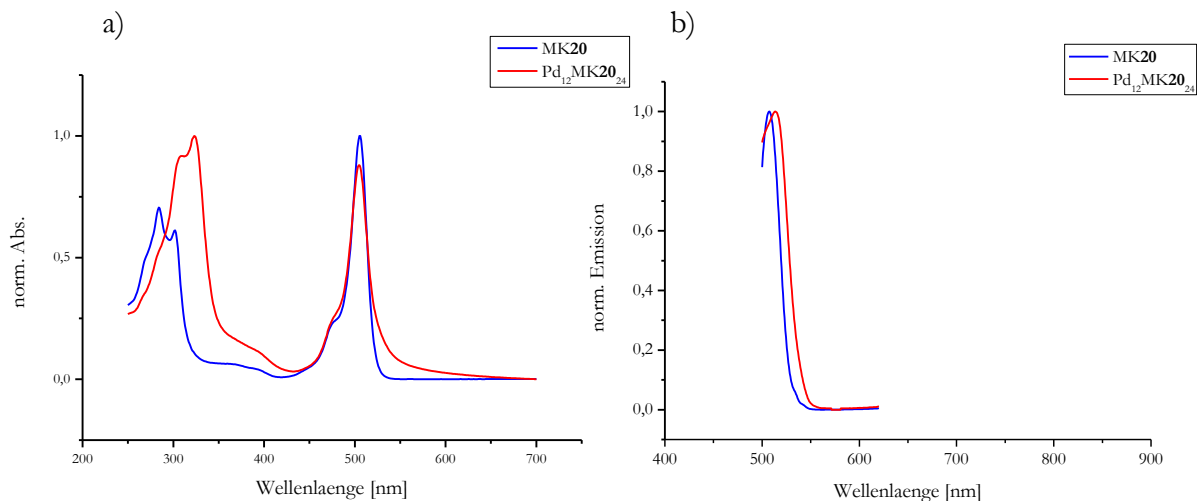


Abbildung 4.18 a) UV-Vis-Spektrum des Pd₁₂MK₂₀₂₄-Aggregates im Vergleich mit dem freien Liganden MK₂₀ und b) Fluoreszenzspektrum des Pd₁₂MK₂₀₂₄-Aggregates im Vergleich mit dem freien Liganden MK₂₀.

4.3 *Endo*-funktionalisierte metallo-supramolekulare Sphären

In Anbetracht der erfolgreichen Synthese von MK₂₀ und dessen Selbstorganisation zu *exo*-funktionalisierten Pd₁₂L₂₄-Aggregaten, war es naheliegend weitere Liganden zu synthetisieren, bei denen jedoch im Gegensatz zu MK₂₀ die Innenseite der Koordinationseinheit mit π -konjugierten Systemen funktionalisiert ist. Dazu sollte das bei Ligand MK₂₀ erfolgreich verwendete Grundgerüst aufgegriffen und modifiziert werden. Aus den entsprechenden Liganden MK₃₈, MK₃₉ und MK₄₀ (

Abbildung 4.19) sollten anschließend durch Umsetzung mit Palladium(II)-kationen *endo*-funktionalisierte Aggregate erhalten werden. Die drei Aggregate unterscheiden sich substantiell in der Entfernung der Koordinationseinheit zum Chromophor. Entsprechend unterschiedlich gestalten sich die Synthesen der Liganden.

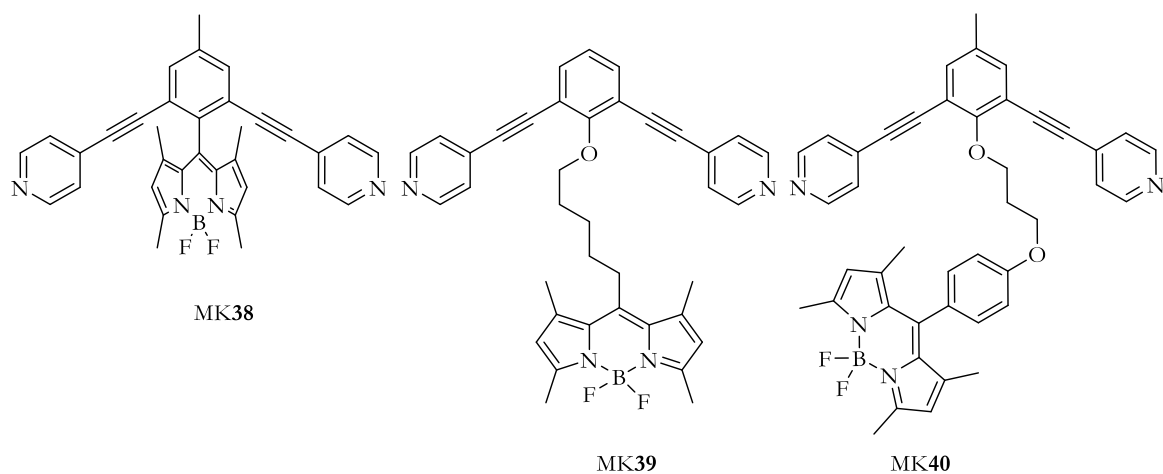


Abbildung 4.19 Ligand- für den Aufbau *endo*-funktionalisierter Pd₁₂L₂₄-Aggregate.

Ligand **MK38**, der synthetisch vermeintlich am einfachsten zugängliche Ligand, sollte ausgehend von dem kommerziell erhältlichen Vorläuferbaustein 2,6-Dihalogen-4-methylbenzaldehyd (**41**) aufgebaut werden. **41** wurde in einer Lithiumvermittelten Formylierung zum entsprechenden Aldehyd **MK42** in einer adäquanten Ausbeute von 24 % umgesetzt (Abbildung 4.20). Die anschließende Eintopf-Reaktion zum BODIPY-Derivat **MK43** wurde mit einer guten Ausbeute von 21 % umgesetzt. Die Struktur von **MK43** lässt allerdings direkt erkennen, dass die Bromatome durch das BODIPY-Chromophor sterisch gehindert und damit gegebenenfalls reaktionsträge sind. Diese Vermutung wurde in der abschließenden *Sonogashira*-Kupplung mit 4-Ethynylpyridin (**MK27**) zum gewünschten Liganden **MK38** bestätigt. Hier konnte der Ligand **MK38** nur in Spuren erhalten werden und eine Auswertung mittels ¹H-NMR war hier nicht möglich.

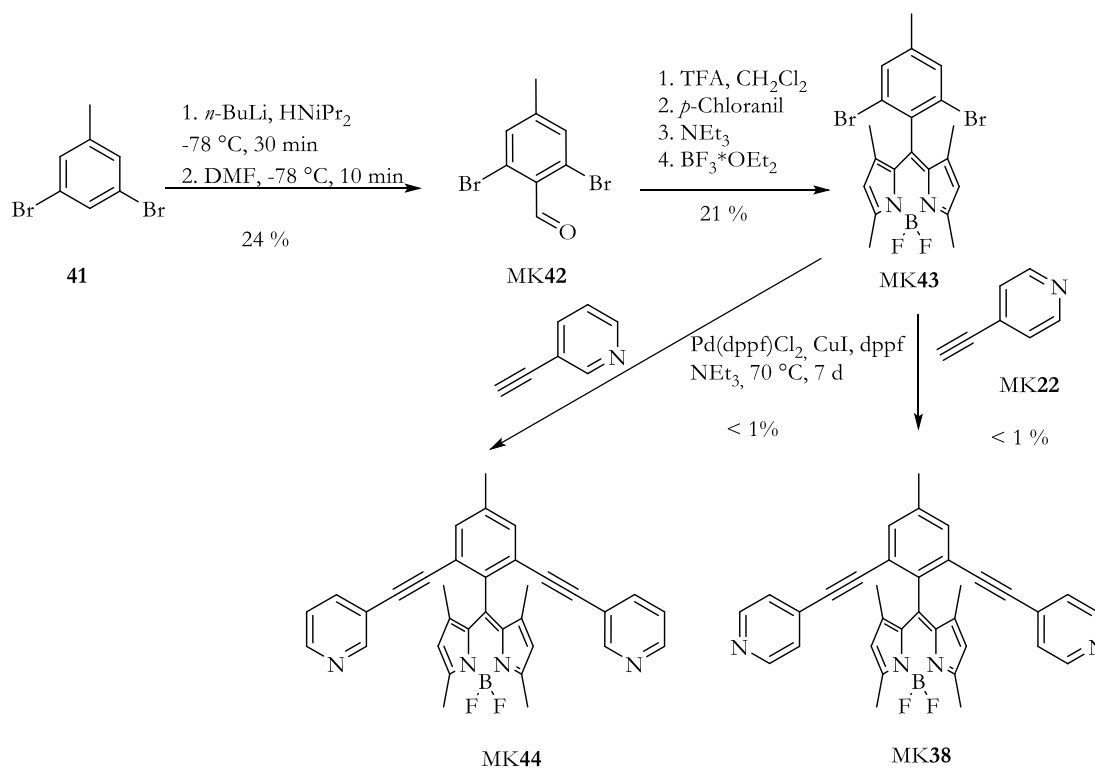


Abbildung 4.20 Synthese des BODIPY-Liganden **MK38** ausgehend von kommerziell erhältlichen 1,3-Dibrom-4-methylbenzol **41**.

Weitere Optimierungsversuche der *Sonogashira*-Kupplung schlugen fehl. Auch die Synthese zu dem analogen Baustein **MK44** für das entsprechende Pd₂L₄-Aggregat mit 3-Ethynylpyridin konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden. Es ist anzunehmen, dass die sterische Hinderung der Bromatome durch die Methylgruppen der BODIPY-Untereinheit so stark ist, dass schon der erste Schritt des Kreuzkupplungskatalysezyklusses – die oxidative Addition – nicht stattfindet. Dementsprechend würde wohl auch eine Substitution des Bromatoms gegen das reaktivere Iod keine Auswirkungen zeigen. Somit war der Ligand **MK38** über diese Syntheseroute nicht zugänglich.

Ähnliche sterische Hinderungen sind bei Ligand **MK39** nicht zu erwarten. Allerdings müssen zusätzliche Syntheseschritte in Kauf genommen werden, um den aliphatischen Aldehyd **MK45** ausgehend von 1,5-Pentandiol **46** zu synthetisieren (Abbildung 4.21). Zunächst wurde mittels Bromwasserstoff der Alkohol **MK47** hergestellt. Die Synthese erfolgte mit einer adäquanten Ausbeute von 40 % nach einer Vorschrift von *Saidbaredy* und *Shaw*.^[172] Die anschließende Oxidation wurde über eine *Svern*-Oxidation durchgeführt, um die toxischen

Chromverbindungen der alternativen Oxidation mittels Pyridiniumchlorochromat zu umgehen, die deutlich bekannter für diese Systeme ist.^[172,173] Diese Oxidation zum Aldehyd **MK45** erfolgte mit einer zufriedenstellenden Ausbeute von 62 %. Allerdings war der Aldehyd noch zu circa 10 % (ermittelt durch NMR) verunreinigt. Eine weitergehende Reinigung mittels Destillation blieb leider erfolglos. Dennoch wurde der Aldehyd in der Hoffnung, dass die Nebenprodukte nicht stören, weiter zum BODIPY-Derivat **MK48** umgesetzt.

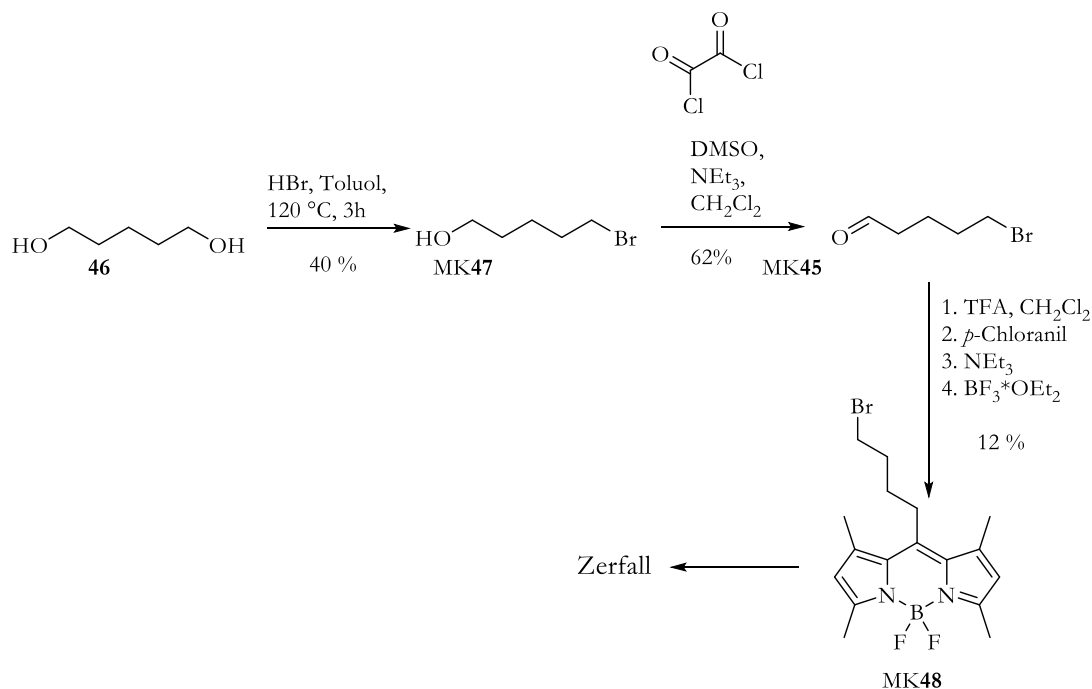


Abbildung 4.21 Synthese des BODIPY-Derivates **MK48** ausgehend von 1,5-Pentandiol **46**.

Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte das gewünschte Produkt in einer Ausbeute von 12 % erhalten werden. Jedoch war dieses sehr instabil und zerfiel über Nacht. Weitere Testreaktionen, in der die Temperatur oder die Äquivalentverhältnisse der Reaktion variiert wurden, brachten keine Verbesserung und somit musste auch die Synthese dieses Liganden *ad acta* gelegt werden.

Der letzte Ligand **MK40** wurde so ausgewählt, dass es bei der Synthese weder zu sterischen Hinderungen kommen sollte, noch instabile langkettige aliphatische Aldehyde eingesetzt werden mussten. Aromatische Aldehyde liefern in der BODIPY-Synthese, unabhängig von den zusätzlichen funktionellen Gruppen, verlässlich das entsprechende BODIPY-Derivat. Diese

Tatsache wurde für die Synthese von MK40 ausgenutzt. Ausgehend von 4-Hydroxybenzaldehyd **49** wurde zunächst mit 1,3-Dibrompropan **50** eine *Williamson*'sche Ethersynthese nach einer Vorschrift von *Kumar et al.* erfolgreich durchgeführt.^[174] Hierbei ist auf ein korrektes Verhältnis der Edukte zueinander zu achten, da sonst eine zweifache Umsetzung erfolgt. Das Produkt MK51 konnte mit einer Ausbeute von 90 % erhalten werden. Es folgte die BODIPY-Synthese zu Derivat MK52, die mit einer erfreulichen Ausbeute von 20 % durchgeführt werden konnte. Anschließend erfolgte erneut eine *Williamson*'sche Ethersynthese mit 2,6-Dibromphenol **53** zu der Zwischenstufe MK54, welche mit einer Ausbeute von 66 % synthetisiert wurde (Abbildung 4.22).

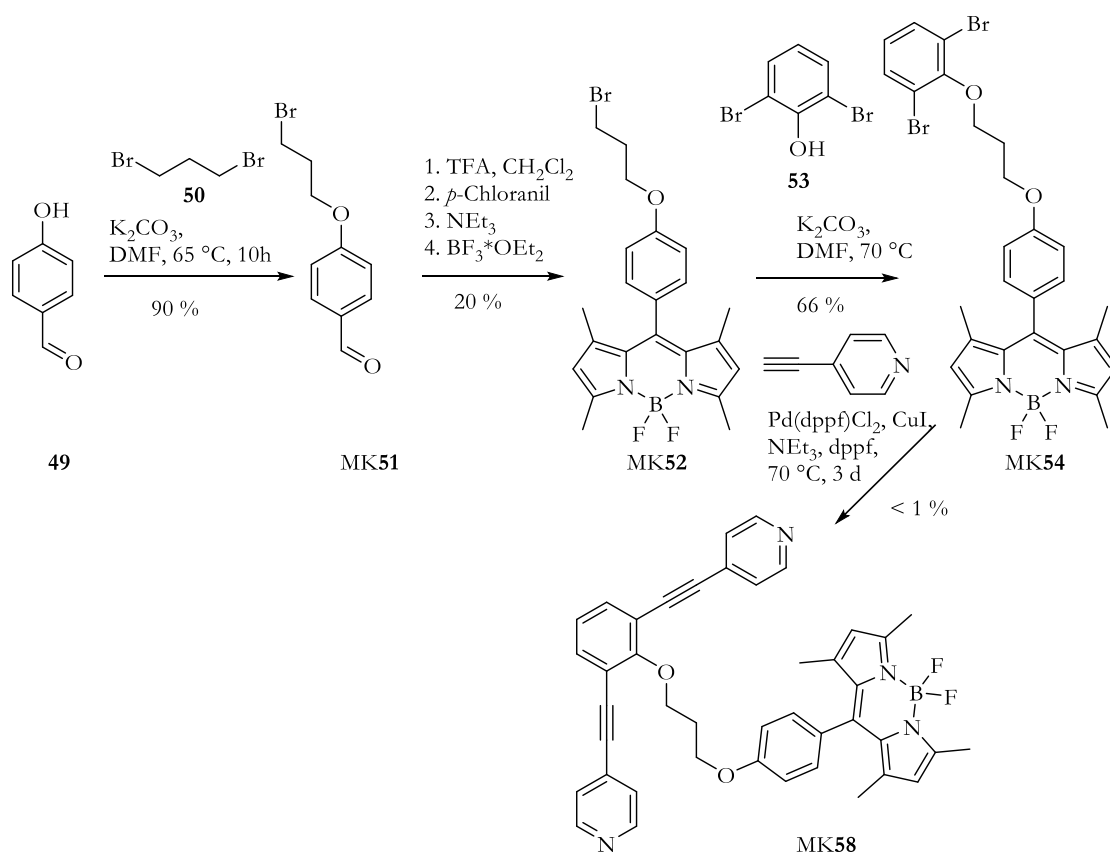


Abbildung 4.22 Synthese des BODIPY-Derivates MK54 ausgehend von 4-Hydroxybenzaldehyd **49**.

Allerdings führte die anschließende *Sonogashira*-Kupplung von MK54 mit 4-Ethynylpyridin MK22 erneut zu nur kaum nachweisbaren Mengen des gewünschten Liganden MK40. Unter der Annahme, dass in diesem Fall die sterische Hinderung kein nennenswertes Problem darstellte – gerade in Anbetracht, dass die Kreuzkupplung zu Ligand MK12 zwar lange Reaktionszeiten

benötigte, aber mit einer sehr guten Ausbeute verlief – wurden die Bromatome der Zwischenstufe MK54 durch das reaktivere Iod substituiert. Theoretisch hätte das fertige BODIPY-Derivat MK54 auch in einer organischen *Finkelstein*-Reaktion zum doppelt iodierten Produkt umgesetzt werden können.^[175] Jedoch war dieses nach der oben erwähnten Kupplungsreaktion nur noch in geringen Mengen vorhanden, sodass keine weiteren Synthesen mit dem Baustein durchgeführt werden konnten. Entsprechend wurde bei der erneuten Synthese statt des kommerziell erhältlichen 2,6-Dibromphenol **53** das doppelt iodierte Analogon MK55 eingesetzt. MK55 konnte aus 4-Methoxyphenol **56** mit Iod und Wasserstoffperoxid nach einer Vorschrift von *Moreira* et al. mit einer mäßigen Ausbeute von 28 % synthetisiert werden.^[176] Die anschließende nukleophile aromatische Substitutionsreaktion zu MK57 erfolgte zwar lediglich mit einer Ausbeute von 35 %, aber in der folgenden *Sonogashira*-Kupplung mit 4-Ethynylpyridin MK22 wurde der fertige Ligand MK40 mit einer hervorragenden Ausbeute von 93 % (Abbildung 4.23) erhalten.

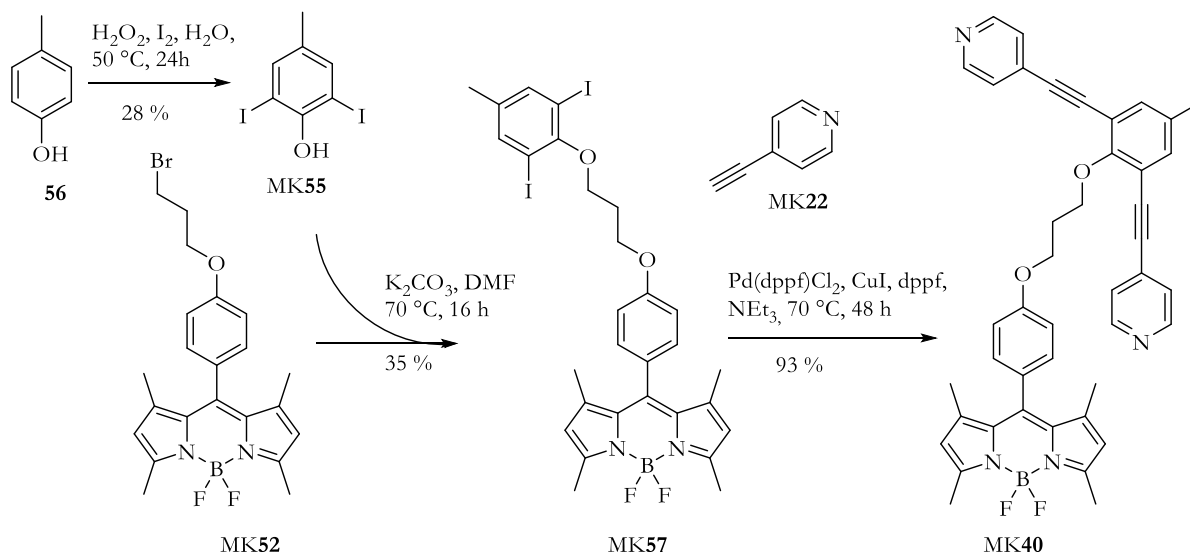


Abbildung 4.23 Synthese des Liganden MK40 ausgehend von MK52 und 4-Methylphenol **56**.

Der Ansatz, den dibromierten Baustein **53** gegen das entsprechende Iod-Analogon zu substituieren, war absolut erfolgreich. Damit ist es gelungen, über fünf Stufen einen Liganden zu synthetisieren, der ausschließlich zu *endo*-funktionalisierten Sphären führen sollte. In der Kristallstruktur von MK57 ist die Flexibilität der Alkoxyketten zu erkennen. Durch diese können

sich die aromatischen Systeme des Moleküls so anordnen, dass viele attraktive π - π -Wechselwirkungen genutzt werden können, um den Komplex zu stabilisieren. An dieser Struktur ist besonders, dass hier zwei Arten von π - π -Wechselwirkungen auftreten. Zum einen die parallel verschobene Wechselwirkung zwischen dem elektronenarmen, in Abbildung 4.24 rot markierten, iodierten Aromaten und dem elektronenreichen Chromophor. Zum anderen kommt es zwischen den beiden Chromophoren (blau beziehungsweise grün markiert) zu T-förmigen, senkrechten Wechselwirkungen.

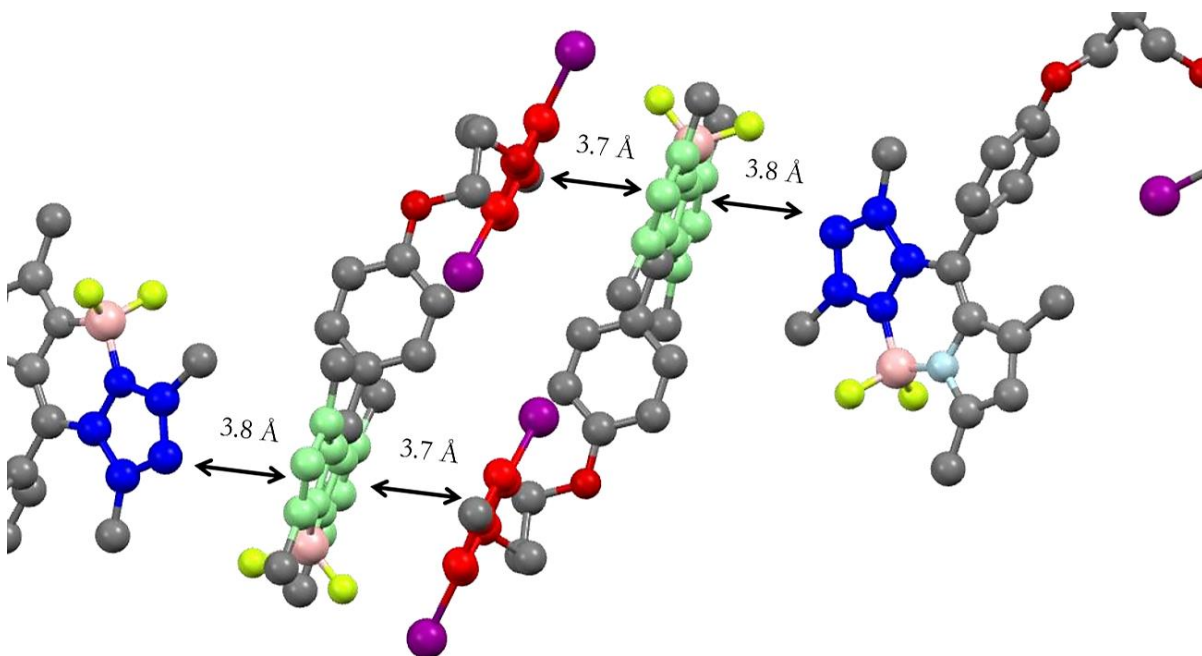


Abbildung 4.24 Röntgenkristallstruktur von BODIPY-Derivat MK57 mit verschiedenen Möglichkeiten der π - π -Interaktionen. Zwischen den beiden Chromophoren (grün und blau) sowie zwischen dem Chromophor und dem iodierten Aromaten (grün und rot).

Um das Selbstorganisationsverhalten von MK40 zu untersuchen, wurde dieser mit Palladium(II)-kationen im Standardlösungsmittelgemisch Acetonitril:Dichlormethan 1:1 bei 30 °C für 16 Stunden gerührt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte nach dieser Zeit leider keine selektive Komplexbildung beobachtet werden. In der berechneten Struktur des $\text{Pd}_{12}\text{MK40}_{24}^-$ -Aggregates ist der mögliche Grund zu sehen (Abbildung 4.25): zwar sind die C_3 -Ketten flexibel, das Chromophor selber mit der zusätzlichen Phenyleinheit ist jedoch schlichtweg zu groß, um 24 mal in dem Aggregat Platz zu finden.

Analoge Coronen-funktionalisierte Sphären sind von *Fujita* bekannt. Die innenliegenden Coroneneinheiten können jedoch hervorragend π - π -Wechselwirkungen aufbauen.^[177] Aufgrund der orthogonalen Anordnung vom Chromophor zum Phenylring werden bei unserem Liganden vergleichbare attraktive Wechselwirkungen jedoch verhindert.

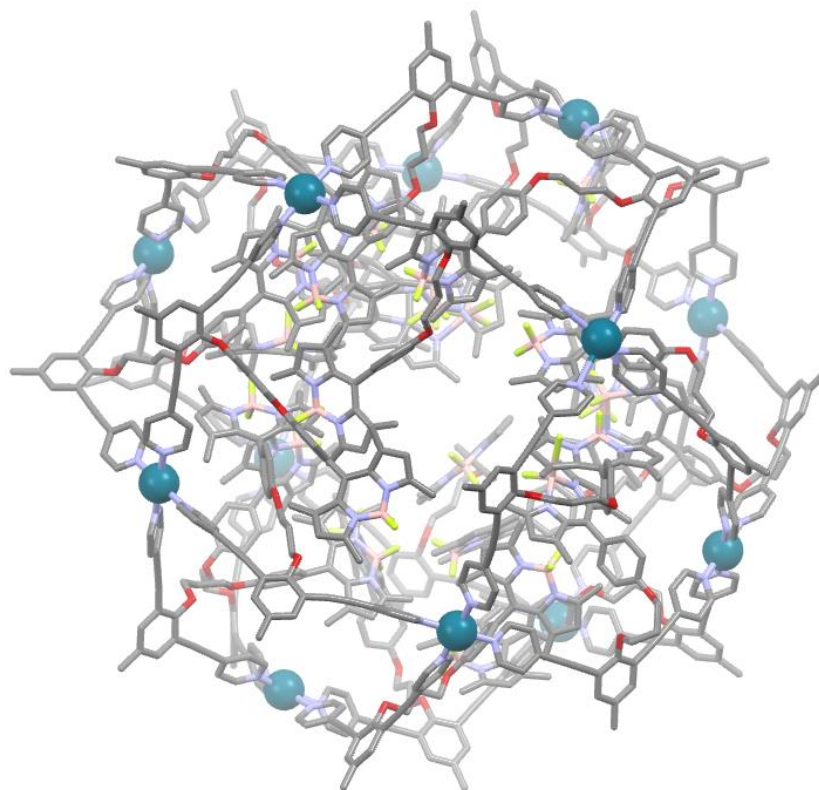


Abbildung 4.25 Mittels *Spartan* (MMFF) berechnete Struktur des Pd₁₂MK40₂₄-Aggregates.

Somit war es nicht möglich *endo*-funktionalisierte Pd₁₂L₂₄-Aggregate, bestehend aus nur einer Ligandensorte zu synthetisieren. Trotz allem birgt dieser Ansatz weiterhin großes Potential, denn durch gemischte Aggregate der Form Pd₁₂MK40_xL_{24-x} (mit $x < 24$) könnten metallosupramolekulare Sphären aufgebaut werden, die deutlich weniger Chromophore benötigen, aber dennoch photoaktiv sind (Abbildung 4.26). In weiterführenden Arbeiten sollen solche gemischte Aggregate untersucht werden.

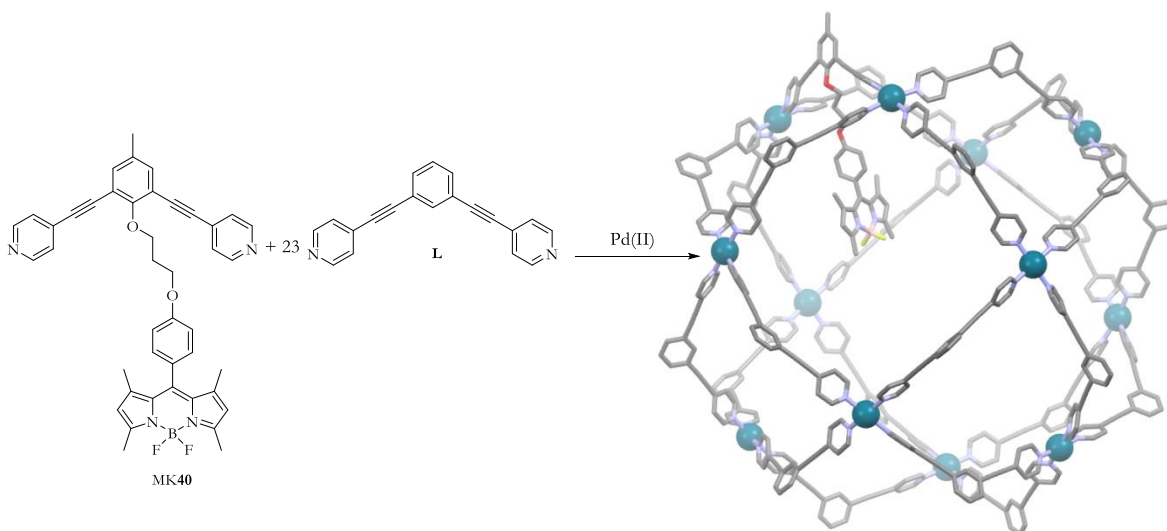


Abbildung 4.26 Geplante statistische Selbstorganisation von Ligand MK40 und 23 nicht-funktionalisierten Liganden **L** mit Palladium(II)-kationen zu einem Pd₁₂L₂₃MK40-Aggregat. Das Pd₁₂L₂₃MK40-Aggregat wurde mittels *Spartan* (MMFF) berechnet.

4.4 *Endo*- und *exo*-funktionalisierte metallosupramolekulare Sphären

Die in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Liganden sollten zu Aggregaten führen, die ausschließlich in *exo*- beziehungsweise *endo*-Position funktionalisiert sind. Anschließend sollte dieses Konzept dahingehend erweitert werden, dass Liganden hergestellt werden sollten, die an beiden Positionen Funktionalitäten tragen. Hierfür sollte zunächst der bereits in Kapitel 3 beschriebene diiodierte Aldehyd MK7 als Edukt dienen. Der Vorteil dieses Bausteins liegt darin, dass prinzipiell durch eine *Williamson*'sche Ethersynthese jede beliebige Funktionalitäten in das Aggregat integriert werden kann.

Zunächst sollten auch hier das verwendete BODIPY-Derivat MK9 mit 4-Ethynylpyridin MK22 zum fertigen Liganden MK28 gekuppelt werden (Abbildung 4.27). Die C₁₆-Ketten des Liganden sollten zusätzliche stabilisierende Effekte liefern. Der Ligand MK28 konnte durch die bereits weitestgehend optimierte *Sonogashira*-Kupplung mit Pd(dppf)Cl₂ und 4-Ethynylpyridin nach

sieben Tagen Reaktionszeit bei 60 °C in einer Ausbeute von 47 % erhalten werden (Abbildung 4.27). Die lange Reaktionszeit von einer Woche war essentiell, die Gründe sind noch unklar.

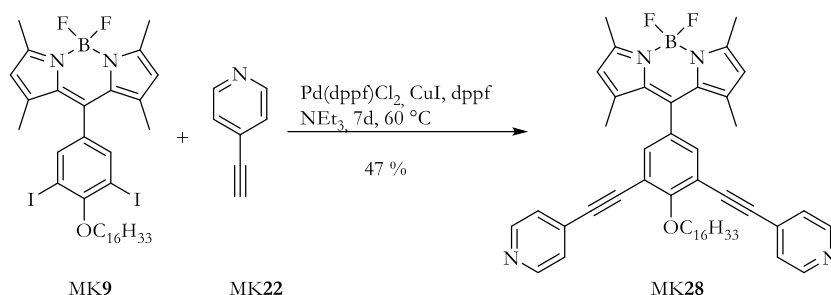


Abbildung 4.27 Synthese des Liganden MK28 durch eine *Sonogashira*-Kupplung aus MK7 und MK22.

Die abschließende Reinigung erfolgte in diesem Falle mittels HPLC und wurde von *A. Schneider* durchgeführt. Um einen vielseitigen Baustein zu erhalten, der gegebenenfalls auch Zugriff auf weitere Funktionen zulässt, wurde im nächsten Schritt die Hydroxyfunktion mit diversen Schutzgruppen versehen (

Abbildung 4.28). Dazu wurden drei gängige Hydroxyschutzgruppen ausgewählt: die Methoxy- (Me), die Trimethylsilyl- (TMS) und die Methoxymethoxyschutzgruppe (MOM).

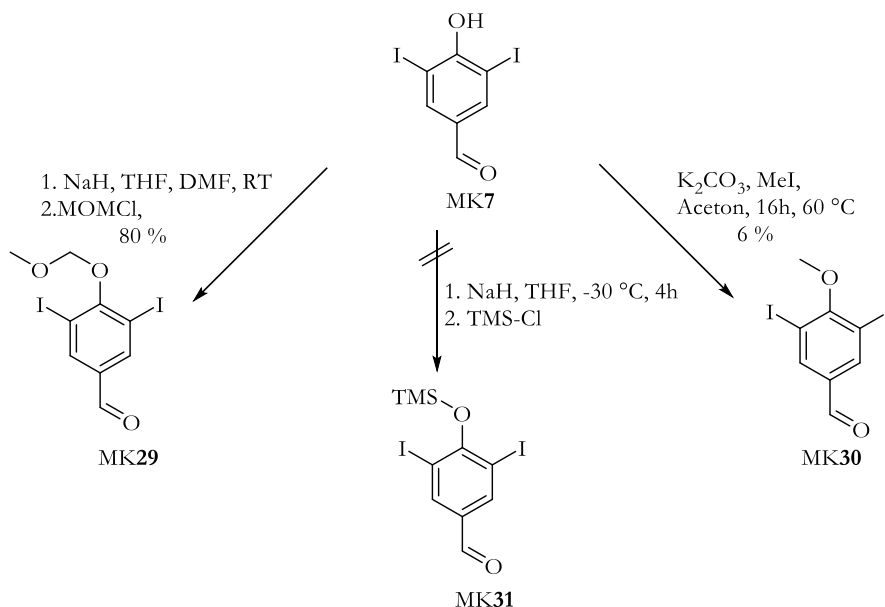


Abbildung 4.28 Synthese unterschiedlich geschützter Aldehyde.

Leider lieferte lediglich die Einführung der MOM-Schutzgruppe eine zufriedenstellende Ausbeute. Durch Optimierung der Syntheseführung wären möglicherweise auch die anderen Verbindungen (MK30 und MK31) zugänglich, dies wurde aber im Rahmen der Arbeiten nicht weiter untersucht.

Um den entsprechenden Liganden MK33 zu synthetisieren, wurde auf die bewährte Eintopf-Methode zurückgegriffen und es wurde zunächst das BODIPY-Derivat MK32 aus dem Aldehyd MK29 in einer Ausbeute von 8 % synthetisiert. Die anschließende Kupplung zum fertigen Liganden MK33 erfolgte über die Palladium-katalysierte *Sonogashira*-Kupplung mit einer Ausbeute von 30 % (Abbildung 4.29).

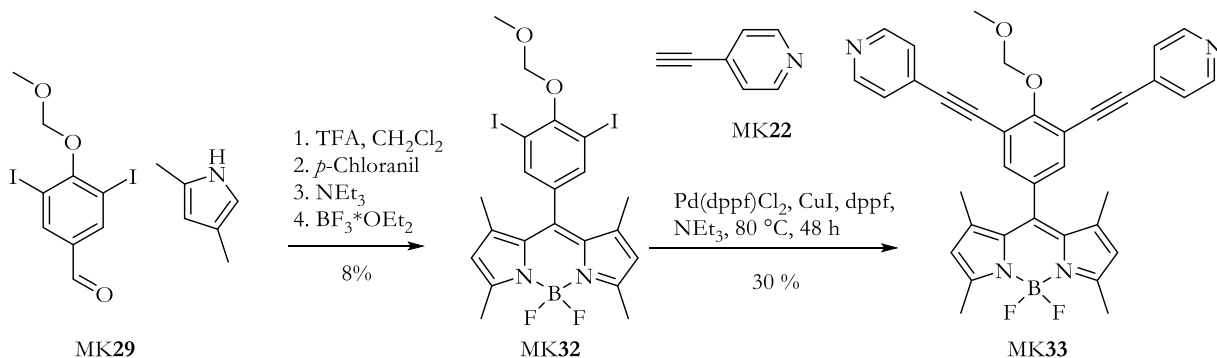


Abbildung 4.29 Synthese des BODIPY-Derivates MK32 aus MK29 und 2,4-Dimethylpyrrol. *Sonogashira*-Kupplung von MK32 mit 4-Ethynylpyridin MK22 zum fertigen Liganden MK33.

Abschließend soll in diesem Teilkapitel ein letzter Ligand vorgestellt werden, der für die Bildung von *endo*- und *exo*-funktionalisierten Aggregaten genutzt werden soll. Ligand MK37 besitzt auf der späteren Innenseite des Liganden eine einfache aromatische Funktionalität, die mit einer C₃-Kette an den Aldehyd MK7 angebracht werden soll. Im ersten Schritt der Synthese wurde kommerziell erhältliches 1-Iod-3-phenylpropan **34** in einer *Williamson*'schen Ethersynthese mit dem Aldehyd MK7 umgesetzt. Dabei konnte der entsprechende Aldehyd MK35 mit einer Ausbeute von 66 % erhalten werden. Die folgende Eintopfreaktion zum BODIPY-Derivat MK36 war mit 11 % ebenso erfolgreich wie die abschließende *Sonogashira*-Kupplung zum Produkt MK37 (Ausbeute 27 %). Die Phenylreste in dem Aggregat sollten dem System die Möglichkeit geben zusätzliche attraktive π - π -Wechselwirkungen einzugehen und dadurch das

Aggregat zusätzlich zu stabilisieren. Außerdem stellen diese Phenylreste die erste Stufe einer *endo*- und *exo*-Funktionalisierung durch (zugegeben sehr kleine) konjugierte π -Elektronensysteme dar (Abbildung 4.30).

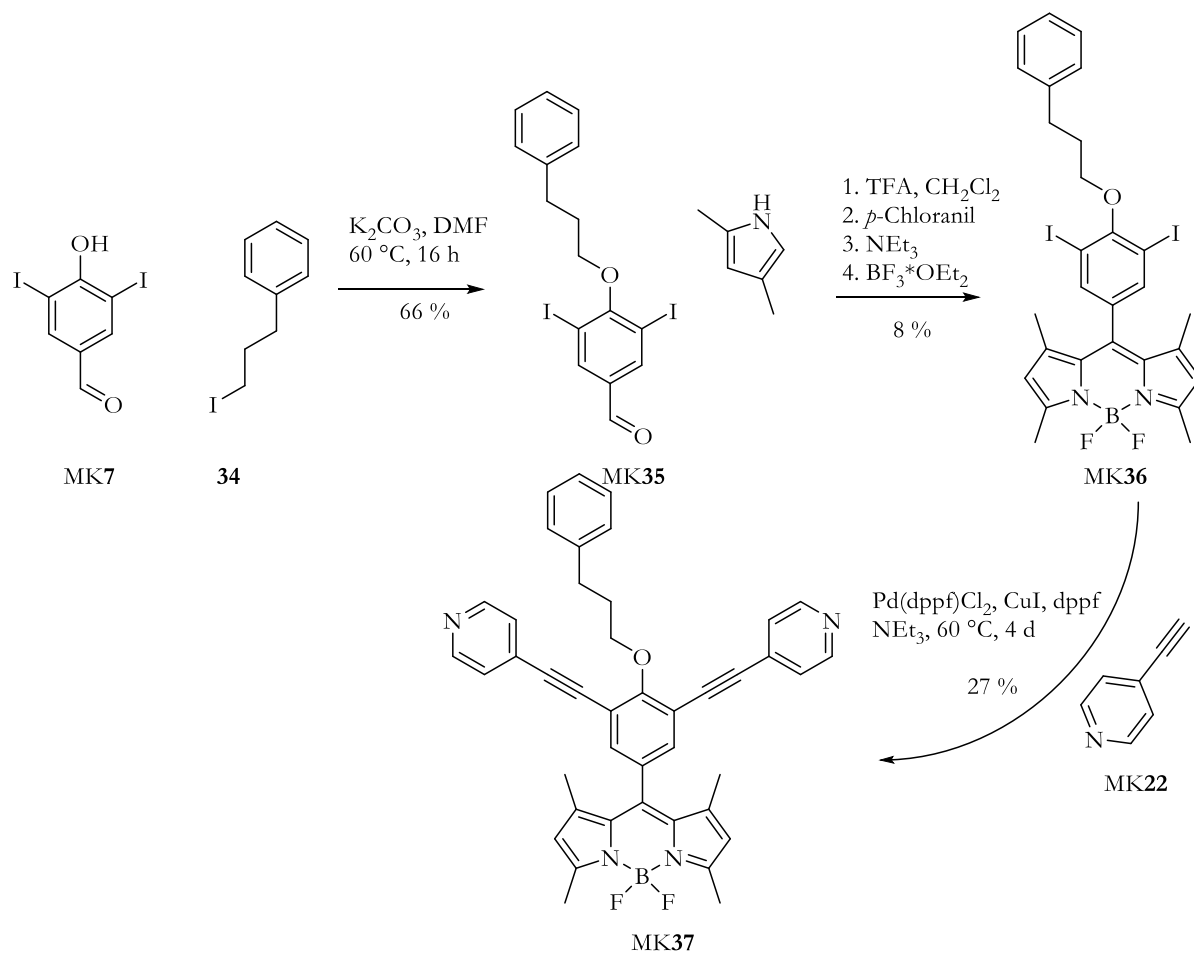


Abbildung 4.30 Synthese des BODIPY-Liganden MK37 aus dem kommerziell erhältlichen 1-Iod-3-phenylpropan 34 und MK7 zu MK35, anschließende BODIPY Bildung zu MK26 und abschließende *Sonogashira*-Kupplung.

Alle erfolgreich synthetisierten Liganden konnten mit den bereits etablierten Methoden synthetisiert und charakterisiert werden. Erfreulicherweise konnten die Synthesen in einem so großen Maßstab durchgeführt werden, dass von den Liganden zum Schluss dieser Arbeiten mehr als 100 mg pro Ligand zur Verfügung standen. Der Aufbau der metallosupramolekularen Sphären ist Thema des nächsten Kapitels.

4.5 Aggregationsverhalten *endo*- und *exo*-funktionalisierter Sphären

Alle drei Liganden MK28, MK33 und MK37 wurden nach bewährter Methode in einem 2:1-Verhältnis mit tetravalenten Palladium(II)-kationen im 1:1-Lösungsmittelgemisch aus deuteriertem Acetonitril und deuteriertem Dichlormethan umgesetzt.

Im Folgenden wird zunächst das Selbstorganisationsverhalten des Liganden MK33 beschrieben. Erwartet wurde eine Pd₁₂MK33₂₄-Sphäre, deren mittels *Spartan* berechnete Struktur (MMFF) in Abbildung 4.31 zu sehen ist. Alle MOM-Schutzgruppen zeigen in den Hohlraum der Struktur.

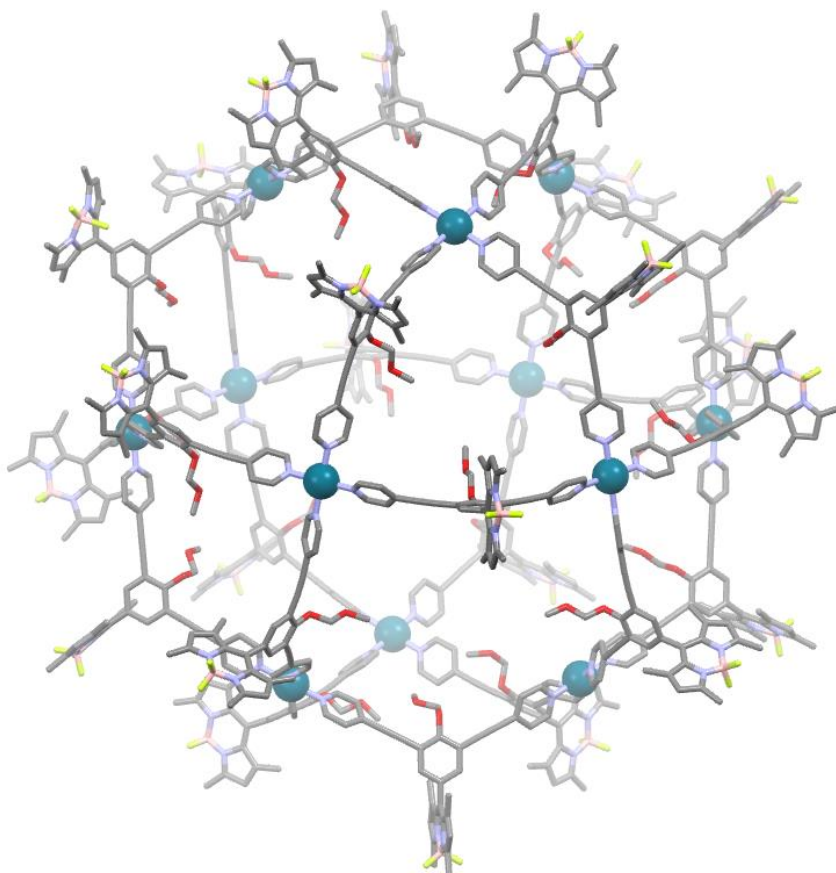


Abbildung 4.31 MMFF-berechnete Struktur des Pd₁₂MK33₂₄-Komplexes. Pd-Pd-Abstand = 3.64 nm, B-B-Abstand = 5.35 nm.

Der Palladium-Palladium-Abstand wurde auf 3.64 nm und der Bor-Bor-Abstand auf 5.35 nm berechnet. Im Vergleich zum nicht *endo*-funktionalisierten Pd₁₂MK20₂₄-Aggregat vergrößert sich der berechnete Durchmesser minimal. Zunächst wurde die Komplexlösung NMR-

spektroskopisch untersucht. Das ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 4.32) weist auf eine selektive Komplexierung mit Palladium hin. Es können die typischen Tieffeldverschiebungen der Pyridinprotonen ausgemacht werden. Ein verlässliches Indiz für die Koordination des Liganden an die Palladium(II)-zentren. Weiter kann beobachtet werden, dass das Spektrum auffällig gut definiert ist. Es wird nur ein einzelner, vergleichsweise einfacher Signalsatz beobachtet, was auf eine vollständige und selektive Komplexierung und keinerlei Nebenprodukte hinweist. Ein derart „aufgeräumtes“ Spektrum ist eine Seltenheit für solch große sphärische Aggregate und stellt für uns ein besonders gutes Ergebnis dar.

Auch die anderen NMR-spektroskopischen Untersuchungen wie ^1H -DOSY-NMR und ^{19}F -NMR weisen auf die erfolgreiche Bildung eines Komplexes hin (Anhang Abbildung 8.16).

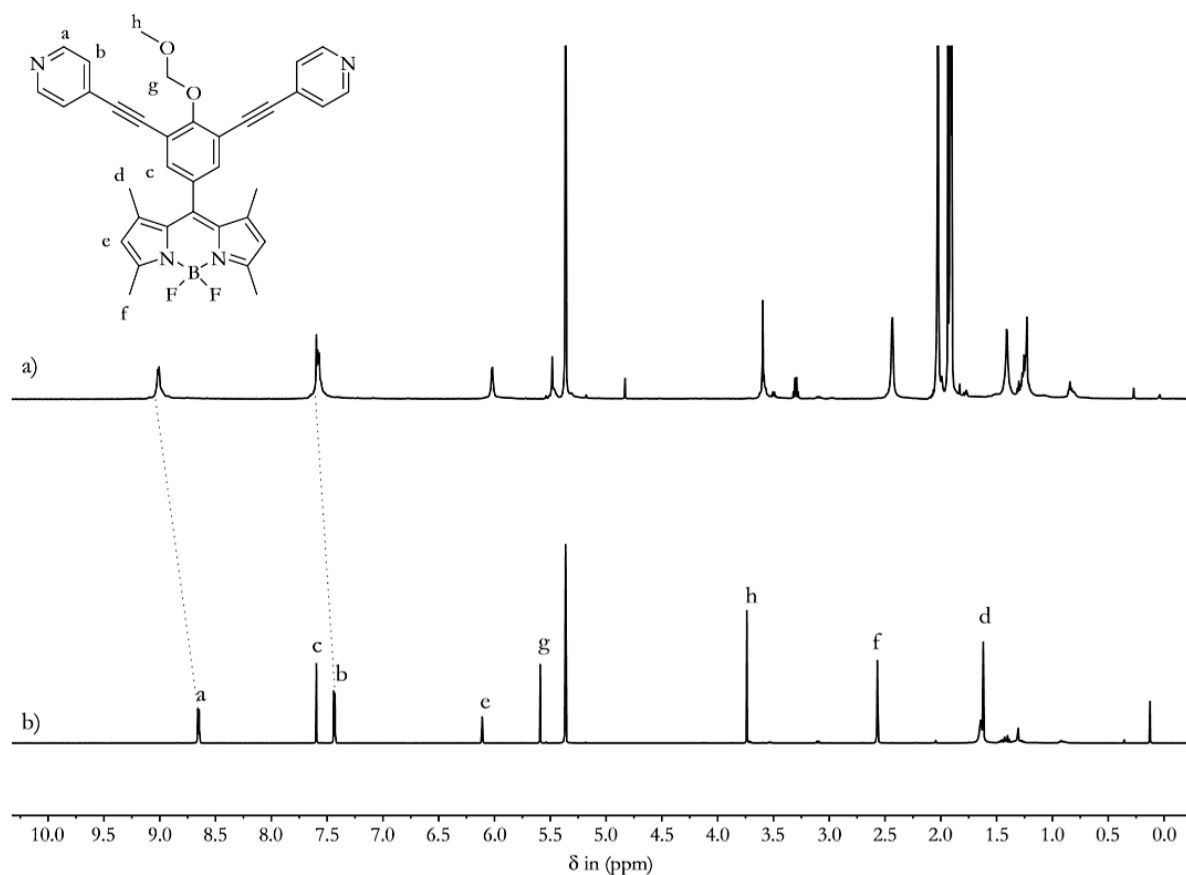


Abbildung 4.32 ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, 293 K) von a) 2:1-Mischung des Liganden MK33 mit $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:1) nach drei Stunden bei 30 °C und b) freier Ligand MK33 in CD_2Cl_2 .

Leider war es nicht möglich für diesen Komplex, ein aussagekräftiges Massenspektrum zu erhalten, da sich hier die MOM-Gruppen wegen ihrer Fragmentierungstendenz als hinderlich erwiesen. Diese waren unter den gegebenen Ionisierungsmethoden zu labil und durch die entstehenden, zusätzlichen Ladungen konnte keine brauchbare Messung durchgeführt werden. Im Zusammenhang mit den folgenden Ergebnissen kann aber dennoch die selektive Bildung eines supramolekularen Aggregates postuliert werden, jedoch kann nicht mit entgültiger Sicherheit von der Bildung des Pd₁₂MK33₂₄-Aggregates gesprochen werden. Zusätzlich wurde versucht Komplexe des entschützten Liganden zu erhalten, die hohe Acidität des resultierenden Phenolderivats führt jedoch zur Protonierung der Pyridine. Eine mögliche Komplexierung wurde so massiv behindert und eine entsprechende Sphäre konnte nicht erhalten werden. Eine Entschützung nach erfolgreicher Komplexierung war ebenfalls erfolglos. Zur weiteren Untersuchung der *endo*- und *exo*-funktionalisierten sphärischen Aggregate wurde der Ligand MK37 mit Palladium(II)-kationen zu dem entsprechenden Komplex umgesetzt. Wie bereits beschrieben, sollten zusätzliche π - π -Wechselwirkungen durch die Phenyleinheiten das Aggregat stabilisieren. Zusätzlich sollte diese Sphäre als Modellsystem dienen, in der π -konjugierte Systeme sowohl in *endo*- als auch *exo*-Position des Aggregates integriert sind. Die mittels *Spartan* (MMFF) berechnete Struktur ist in Abbildung 4.33 zu sehen. Das Aggregat besitzt mit einem Durchmesser von 55.5 Å vergleichbare Dimensionen wie das zuvor gezeigte Pd₁₂L₂₄-Aggregate.

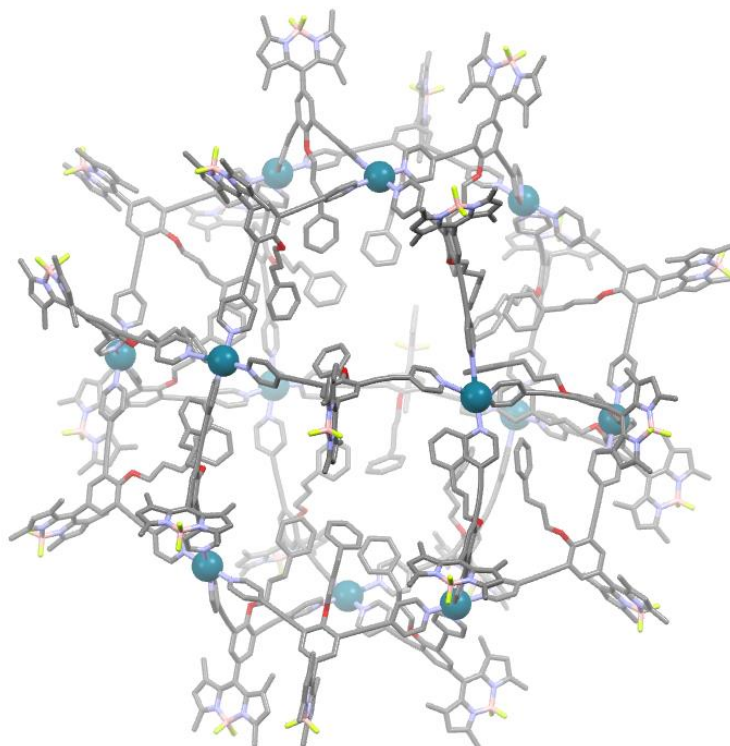


Abbildung 4.33 Mittels *Spartan* (MMFF) berechnete Struktur des Pd₁₂MK37₂₄-Aggregates. Pd-Pd-Abstand = 35.8 Å, Bor-Bor-Abstand = 55.5 Å.

Erfreulicherweise konnte auch dieses Aggregat mit den üblichen NMR-Analysemethoden charakterisiert werden. ¹H-, ¹H-DOSY-NMR und ¹⁹F-NMR weisen alle eindeutig auf die Bildung eines spezifischen Aggregates hin. Zusätzlich konnte durch das ¹H-DOSY-NMR eine Diffusionskonstante von $D = 2.25 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ermittelt werden, was einem hydrodynamischen Radius $R_H = 24.92 \text{ Å}$ und einem Durchmesser von 49.84 Å entspricht. Auch diese Daten sind wieder in Einklang mit den zuvor berechneten Werten. Das ¹H-NMR-Spektrum ist in Abbildung 4.34 zu sehen, die Spektren des ¹H-DOSY-NMRs und ¹⁹F-NMRs befinden sich im Anhang (Anhang Abbildung 8.17, Anhang Abbildung 8.18).

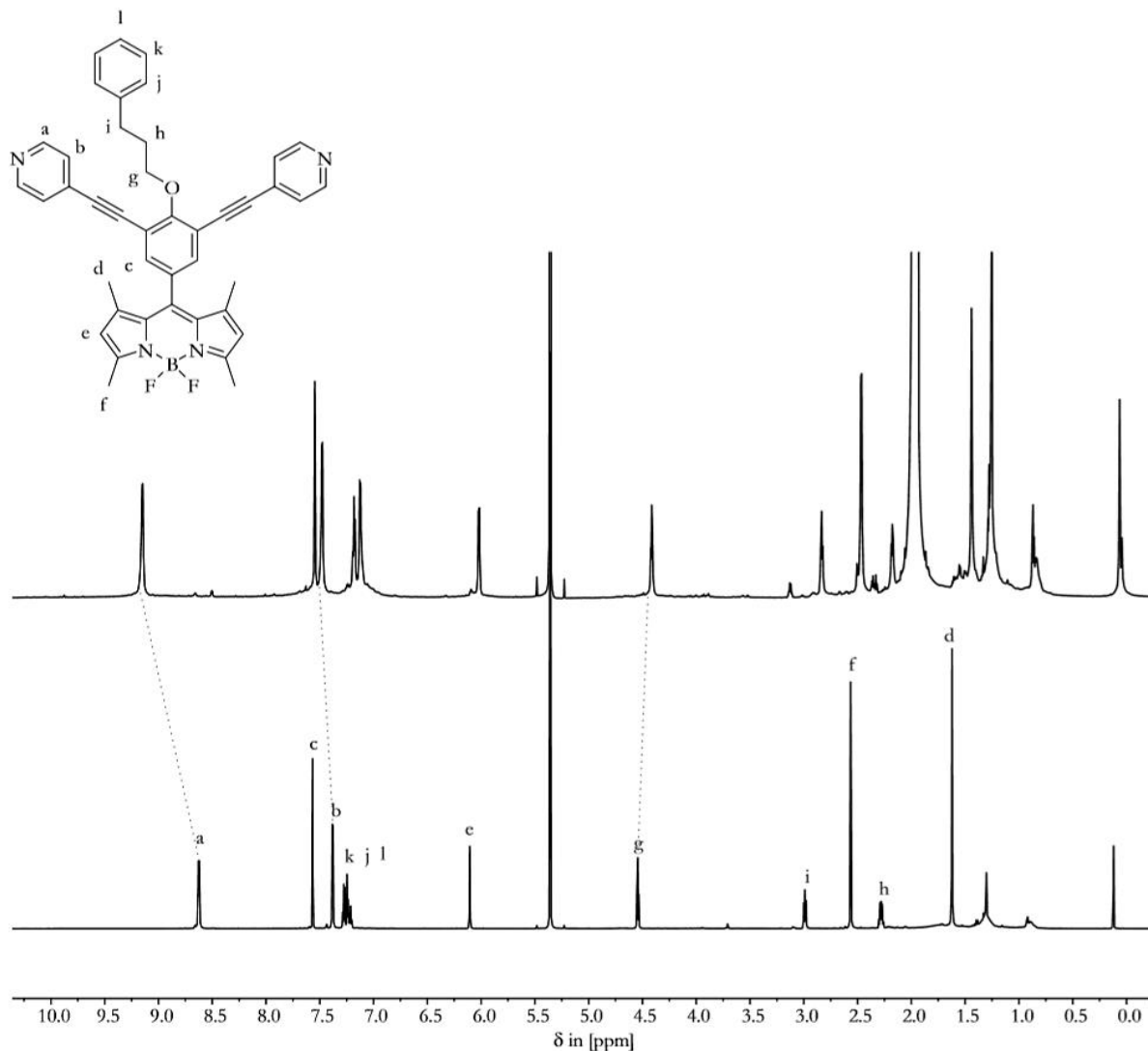


Abbildung 4.34 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (700 MHz, 293 K) von a) 2:1-Mischung des Liganden MK37 mit $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:1) nach 16 Stunden bei 30 °C und b) freier Ligand MK37 in CD_2Cl_2 .

Bis *dato* konnte allerdings auch von diesem Komplex noch kein Massenspektrum aufgenommen werden, in dem sich Signale einer vollständig intakten Sphäre finden ließen. Somit konnte auf diesem Wege die Summenformel noch nicht eindeutig bestätigt werden.

Im letzten Schritt zur Untersuchung der *endo*- und *exo*-funktionalisierten sphärischen Aggregate sollte Ligand MK28 mit tetravalenten Palladium(II)-kationen umgesetzt werden. Erwartet wurde eine $\text{Pd}_{12}\text{MK28}_{24}$ -Sphäre, deren mittels *Spartan* (MMFF) berechnete Struktur in Abbildung 4.35 zu sehen ist. Wie bereits erwähnt, erhofften wir uns eine bessere Stabilität des supramolekularen

Aggregates durch die bessere Raumauffüllung des Aggregates und zusätzliche attraktive *van-der-Waals*-Wechselwirkungen zwischen den C_{16} -Ketten.

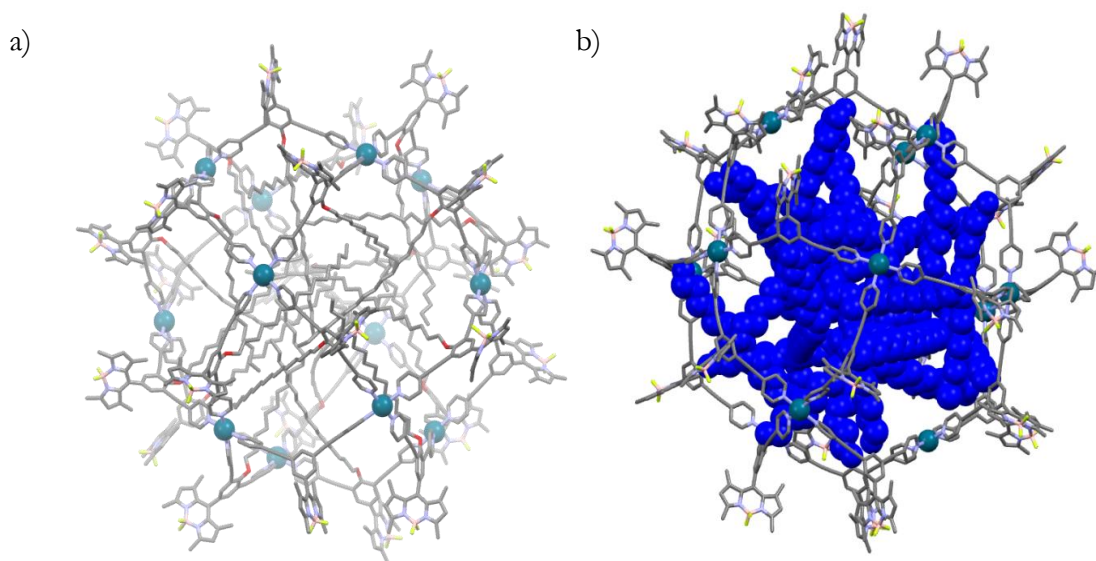


Abbildung 4.35 a) Mittels *Spartan* (MMFF) berechnete Struktur des $Pd_{12}MK_{28}24$ -Aggregates, Pd-Pd-Abstand = 3.84 nm, B-B-Abstand = 5.45 nm. b) Struktur mit raumausfüllenden C_{16} -Ketten.

Der Palladium-Palladium-Abstand beträgt in dieser berechneten Struktur 3.84 nm und der Bor-Bor-Abstand 5.45 nm und ist damit mit den bereits vorgestellten Sphären vergleichbar.

Das in Abbildung 4.36 gezeigte 1H -NMR-Spektrum gibt Aufschluss über eine erfolgreiche Komplexierung. Auch hier wird nur ein einzelner, vergleichsweise einfacher Signalsatz beobachtet, was auf eine vollständige und selektive Komplexierung ohne Nebenprodukte hinweist. Zur weiteren Identifikation des Aggregates wurden 1H -DOSY-Experimente durchgeführt (Abbildung 4.37).

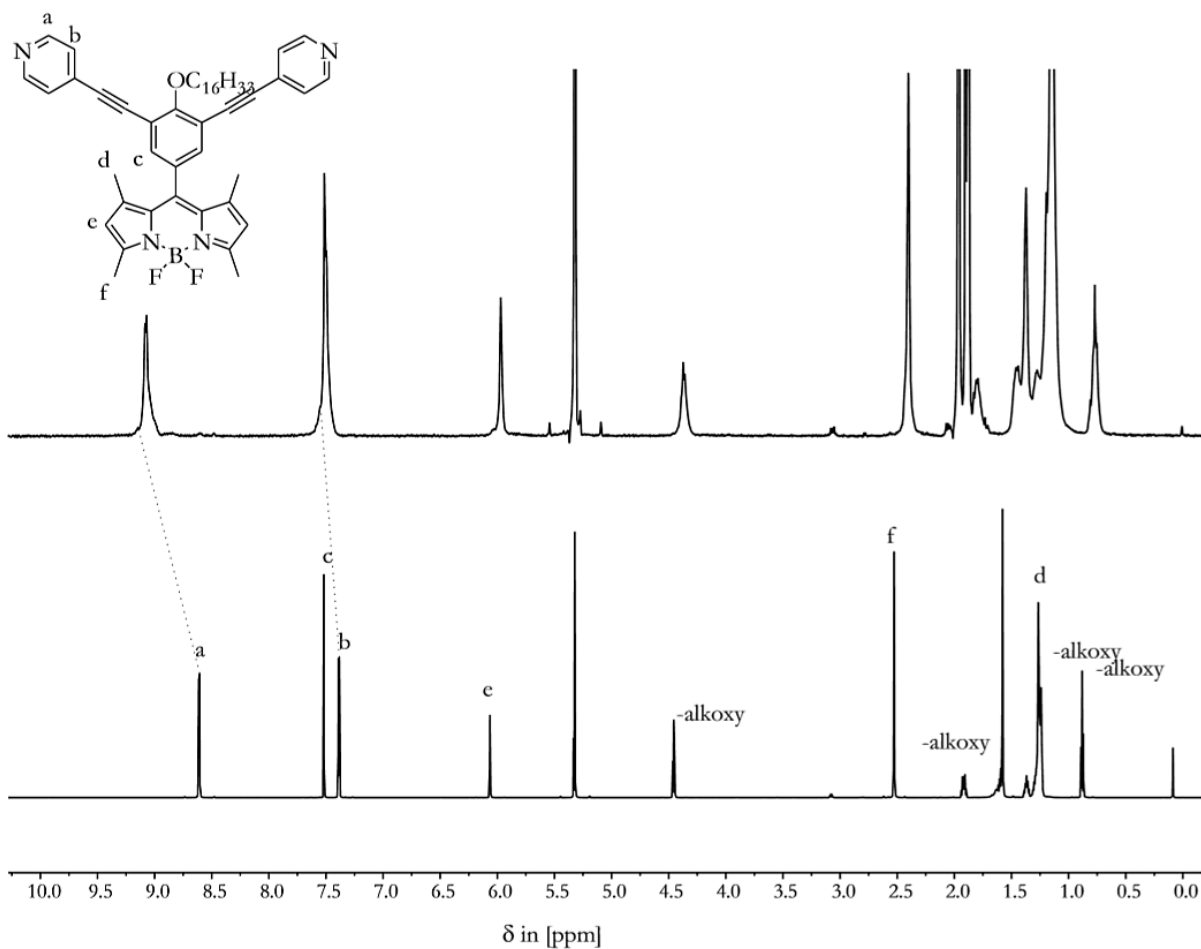


Abbildung 4.36 ¹H-NMR-Spektrum (a) 500 MHz, bzw. b) 700 MHz, 293 K), von a) 2:1-Mischung von Ligand MK28 und [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ in CD₃CN:CD₂Cl₂ (1:1) nach 3 Stunden bei 30 °C und b) freier Ligand MK28 in CD₂Cl₂.

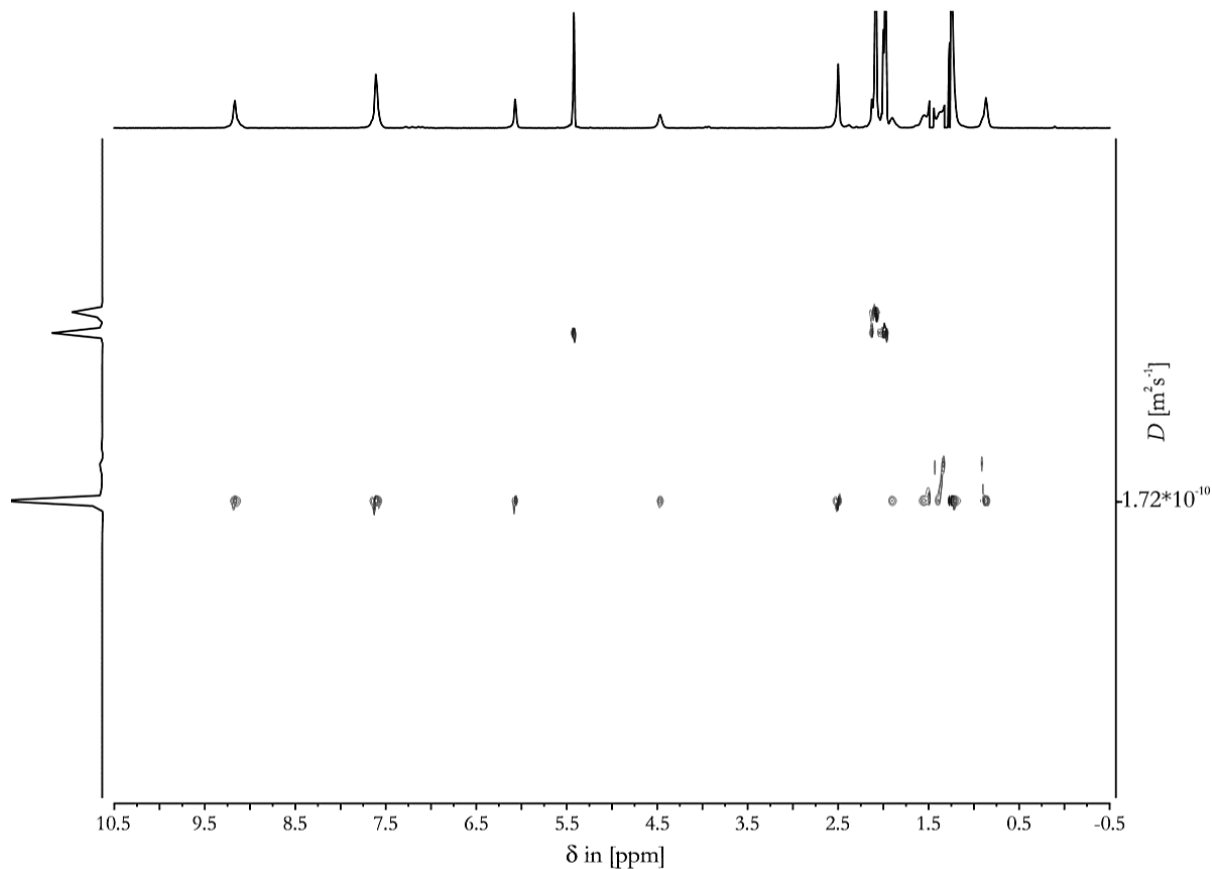


Abbildung 4.37 ^1H -DOSY-Spektrum (500 MHz, 293 K) von einer 2:1-Mischung von Ligand MK28 und $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:1) nach drei Stunden bei 30 °C.

Auch das entsprechende DOSY-Spektrum ist außergewöhnlich gut aufgelöst und zeigt ausschließlich ein einziges Aggregat, welches eine Diffusionskoeffizienten von $D = 1.72 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ besitzt. Damit lässt sich ein hydrodynamischer Radius von $R_{\text{H}} = 29.4 \text{ \AA}$ ermitteln, woraus sich ein Durchmesser von $D = 58.9 \text{ \AA}$ (vergleich $D_{\text{berechnet}} = 54.5 \text{ \AA}$) ergibt. Der berechnete Durchmesser weicht um ca. 8 % vom experimentell erhaltenen Wert ab. Wenn jedoch die Tatsache berücksichtigt wird, dass bei den DOSY-Experimenten anstelle eines reinen Lösungsmittels ein Gemisch verwendet wurde, stimmen die Werte gut überein und bestätigen die Bildung der $\text{Pd}_{12}\text{MK28}_{24}$ -Sphäre. Auch das ^{19}F -NMR-Spektrum untermauert diese Schlussfolgerung, da jeweils nur ein Signal für die BODIPY-Gruppe und das Tetrafluorborat erhalten wurde (Anhang Abbildung 8.11). Erfreulicherweise konnte *M. Engeser* mit einigem Aufwand auch Massenspektren von dem Komplex aufnehmen. Die ESI-(+)-Spektren liefern eine Serie von Signalen, die sieben- bis elffach positiv geladenen Ionen entsprechen, die jeweils 13 bis 17 Tetrafluorborat-Gegenionen besitzen. Ihnen gegenüber gestellt sind die berechneten

Summenformeln (Abbildung 4.38). Es war sogar möglich die entsprechenden exakten Massen zu erhalten, die die Summenformel $\text{Pd}_{12}\text{MK28}_{24}$ eindeutig bestätigen. Dies ist eine beeindruckende Leistung in Anbetracht der Tatsache, dass das Aggregat eine molare Masse von über $20.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ aufweist und somit ein klares Indiz für die große Stabilität des Aggregates ist.

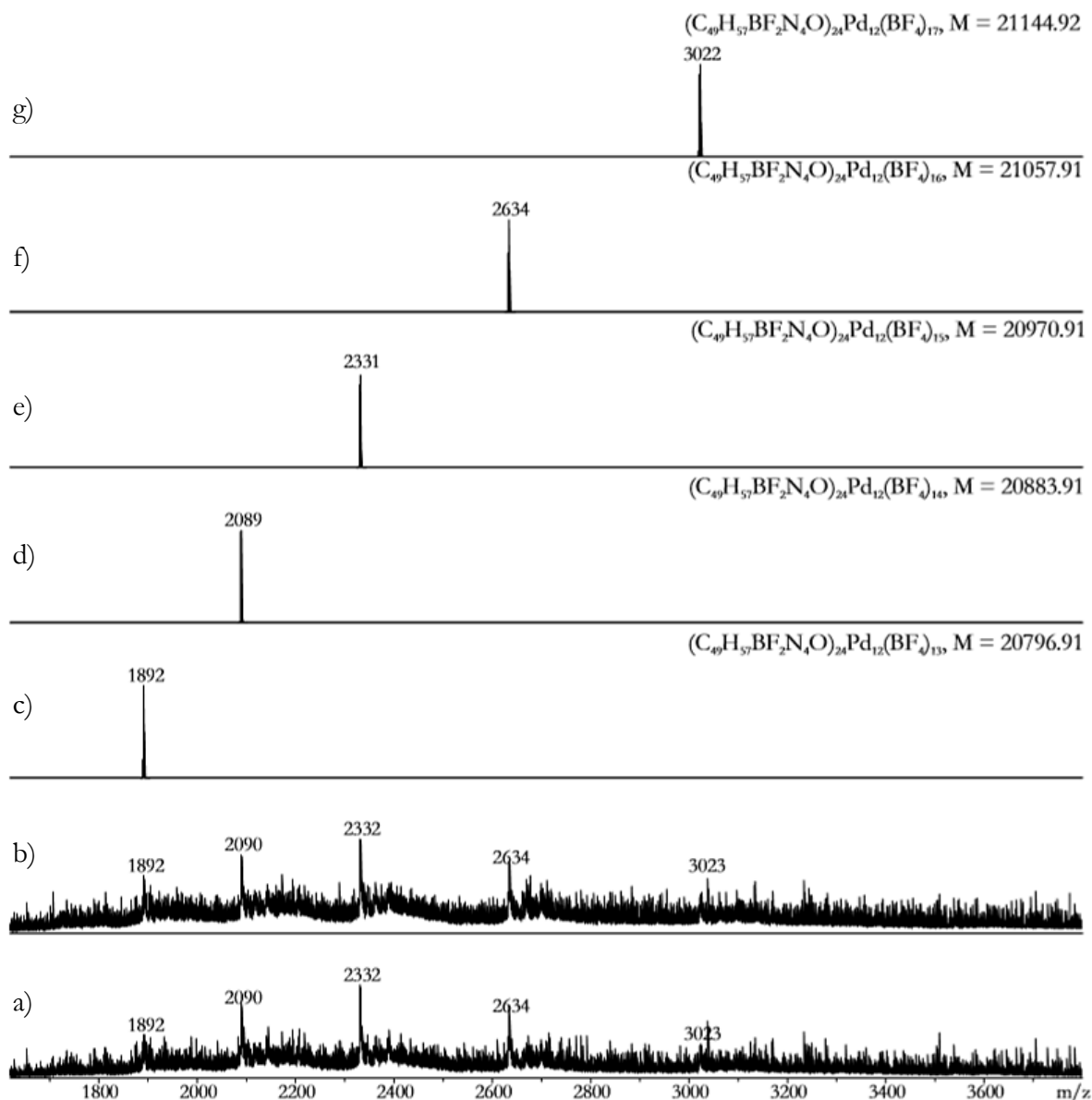


Abbildung 4.38 ESI(+)-Spektrum einer 2:1-Mischung von Ligand MK28 und $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:1) nach drei Stunden bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$. a) und b) experimentell erhaltene Spektren, c)-g) berechnete Spektren mit angegebener Summenformel.

Auch von diesem Aggregat konnten in Kooperation mit *C. Böttcher* Kryo-TEM-Aufnahmen erhalten werden. In Abbildung 4.39 sind bei 57.000-facher Vergrößerung vier sphärische Aggregate zu erkennen, die aus Dimethylformamid präpariert werden konnten.

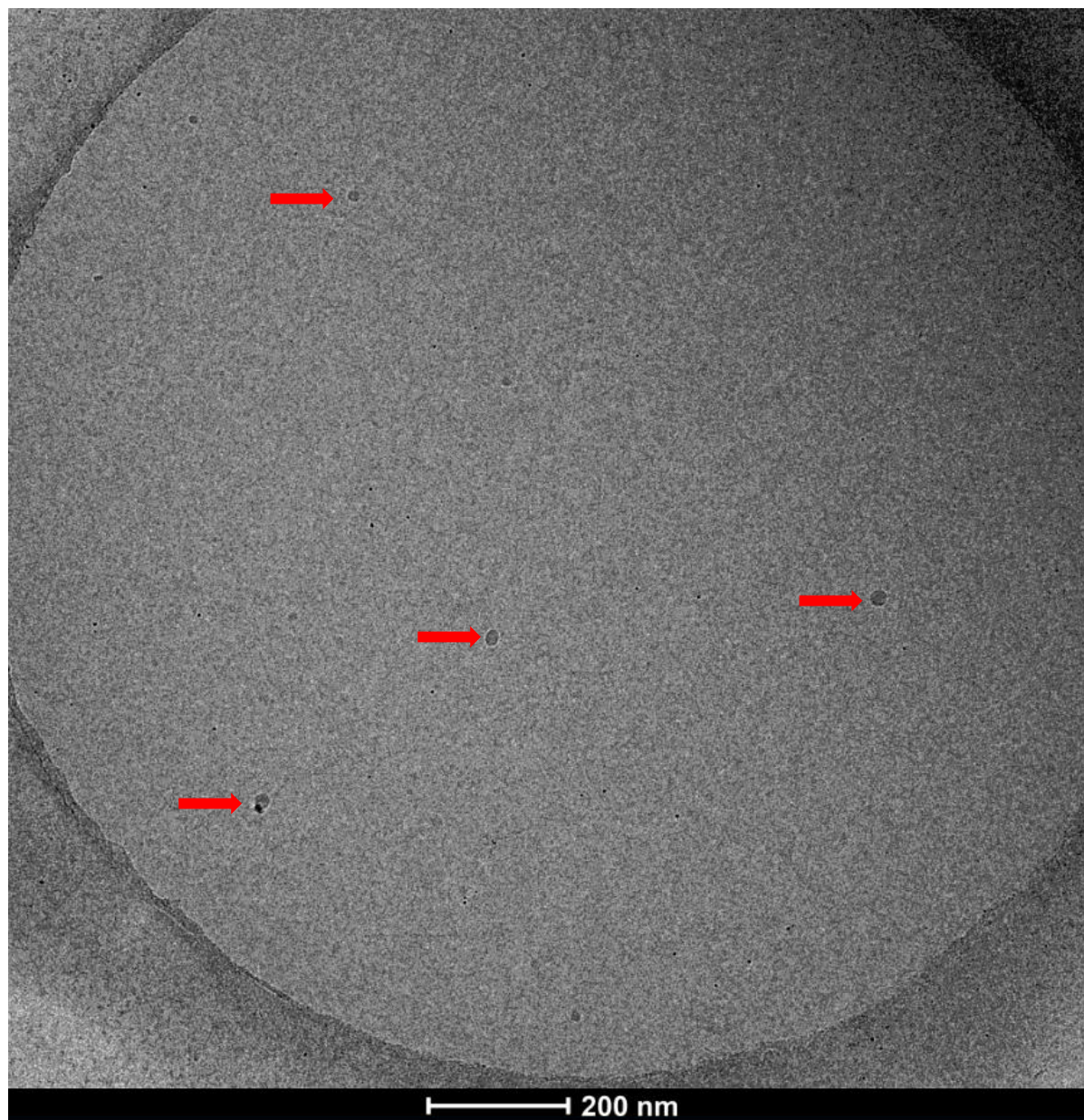


Abbildung 4.39 Kryo-TEM-Aufnahmen des Pd₁₂MK₂₈₂₄-Komplexes bei 57000-facher Vergrößerung aus dem Lösungsmittel C₃D₇NO.

Jedoch reichte auch hier die Anzahl der Sphären in den Aufnahmen nicht aus, um eine dreidimensionale Struktur rekonstruieren zu können. Für eine Größenidentifikation hingegen

waren die Aufnahmen ausreichend. Die berechneten Größen betragen auch hier circa 5 nm und liegen damit in sehr guter Übereinstimmung mit den zuvor ermittelten Daten.

Für alle sphärischen Aggregate wurden ebenfalls die Absorptions- und Fluoreszenzspektren aufgenommen. In Übereinstimmung mit den vorherigen Ergebnissen ändert die Koordination des Liganden am Palladiumzentrum nichts an den Emissions- beziehungsweise Absorptionsmaxima (Anhang Abbildung 8.12 – Anhang Abbildung 8.20). Über ein gegebenenfalls auftretendes Quenchen kann keine eindeutige Aussage getroffen werden, wir vermuten allerdings, dass auch hier eine Reduzierung der Fluoreszenz (analog Kapitel 3) auftritt. Um diesen Effekt zu quantifizieren sollen weiterführende Studien durchgeführt werden.

Dementsprechend konnten drei verschiedene *endo*- und *exo*-funktionalisierte Pd₁₂L₂₄-Sphären erfolgreich synthetisiert und charakterisiert werden. Diese Aggregate konnten mittels NMR-spektroskopischen Untersuchungen und im Fall der Pd₁₂MK28₂₄-Sphäre mittels Massenspektrometrie und Kryo-TEM Untersuchungen nachgewiesen werden.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, metallosupramolekulare Systeme auf Basis von tetravalenten Palladium(II)-kationen aufzubauen, die mit Chromophoren dekoriert sind. Als chromophore Einheit wurde BODIPY verwendet, da es sich sehr gut funktionalisieren lässt, über gute Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften verfügt und stabil gegenüber vielen Umwelteinflüssen ist – und prinzipiell auch für den Einsatz in optischen Bauteilen geeignet ist.

In Kapitel 3 wurde die erfolgreiche Synthese kleiner, zweikerniger metallosupramolekularer Aggregate in Form von käfigartigen Pd_2L_4 -Komplexen beschrieben. Diese sollten als erste Modellsysteme dienen, um zu zeigen, ob und wie sich BODIPY-Chromophore am besten in solche Komplexe einbringen lassen. Die kleinen Pd_2L_4 -Aggregate (Abbildung 5.1) wurden mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie untersucht und verifiziert. Erfreulicherweise konnte im Fall des $\text{Pd}_2\text{MK1}_4$ -Aggregates eine Kristallstruktur erhalten werden. Diese weist interessante Eigenschaften auf: durch π - π -Wechselwirkungen der Chromophore entsteht eine ausgeprägte Fernordnung im Kristall, wodurch eine Energieübertragung möglich gemacht werden könnte.

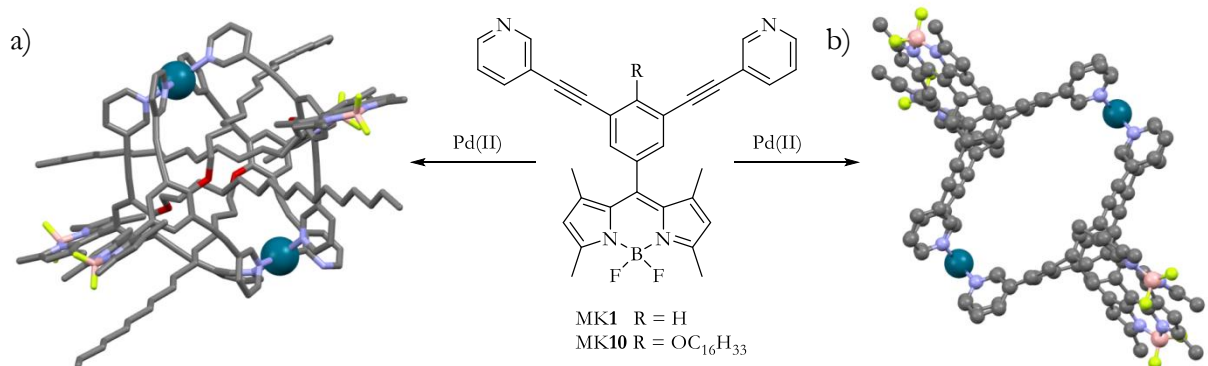


Abbildung 5.1 In Kapitel 3 vorgestellte und synthetisierte Ligandstrukturen und die daraus resultierenden Pd_2L_4 -Aggregate. a) Mittels *Spartan* (PM3) berechnete Struktur des $\text{Pd}_2\text{MK10}_4$ -Käfigs und b) Röntgenkristallstruktur des $\text{Pd}_2\text{MK1}_4$ -Aggregates.

Besonders hervorzuheben ist, dass sich bei der Selbstorganisation der Liganden mit den Palladiumzentren die Absorptions- und Emissionsmaxima der BODIPY-Chromophore, die mittels UV-Vis und Fluoreszenz-Spektroskopie untersucht wurden, nur gering oder gar nicht beeinflusst werden. Ein fundamentales Ergebnis, denn so sind wir in der Lage die Chromophore unabhängig von dem restlichen System zu untersuchen und gegebenenfalls auf unsere Bedürfnisse anzupassen. Diese positive Eigenschaft kann auf den orthogonalen Stand der Chromophore zum Ligandenrückgrat und der damit einhergehenden Unterbrechung des π -Elektronensystems zurückgeführt werden.

Ob jedoch die Koordination an das Palladium zu einer geringeren Fluoreszenzquantenausbeute oder einem geringeren Extinktionskoeffizienten führen, ist bislang aktuelles Forschungsthema, die nachfolgenden Ergebnisse legen dies jedoch nahe. Nach erfolgreicher Synthese und Charakterisierung der Pd_2L_4 -Aggregate steht nun die Anwendung in optischen Bauteilen an.

Auf dem Weg zu größeren zweikernigen Aggregaten mit deutlich ausgedehnteren Chromophor-Chromophor-Abständen erlebten wir zwei große Überraschungen: statt eines erwarteten Pd_2L_4 -Aggregates erhielten wir für Ligand **MK11** ein $\text{Pd}_2\text{MK11}_{5-7}$ -Aggregat.

In diesem Aggregat werden aufgrund zusätzlicher π - π -Wechselwirkungen ein oder mehrere Liganden an oder in dem gebildeten $\text{Pd}_2\text{MK11}_4$ -Aggregat gebunden (Abbildung 5.2).

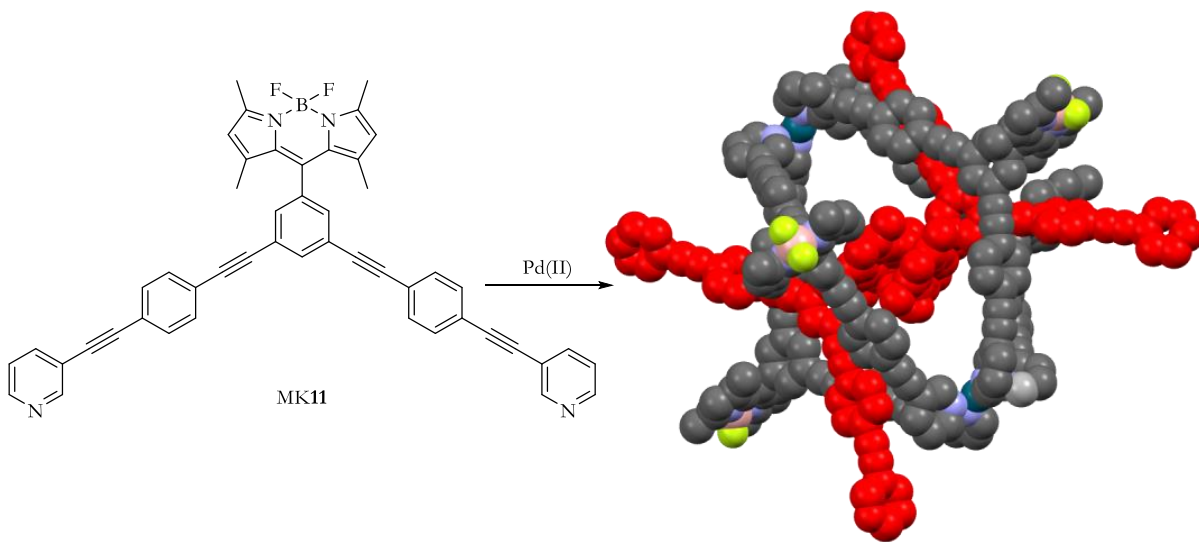


Abbildung 5.2 Ligand **MK11** und das daraus entstehende $\text{Pd}_2\text{MK11}_{5-7}$ -Aggregat ($\text{MK11}@Pd_2\text{MK11}_4$).

Die zweite große Überraschung erlebten wir, als wir Ligand **MK12** mit Palladium(II)-kationen umsetzten und anstatt des erwarteten $\text{Pd}_2\text{MK12}_4$ -Aggregates ein $\text{Pd}_6\text{MK12}_{12}$ -Aggregat mit einem *dato* völlig unbekanntem Strukturmotiv erhielten. An dieser Stelle soll noch einmal die hervorragende Kooperation mit der Arbeitsgruppe *Clever* von der TU Dortmund und insbesondere mit *J. Holstein* gelobt werden. Diese Struktur kann als das erste rotaxanartige metallosupramolekulare Aggregat mit einer Käfig-in-Ring-Struktur bezeichnet werden. Tatsächlich wird diese komplizierte, molekulare Architektur aus lediglich zwei Bausteinen aufgebaut (Abbildung 5.3). Das diese einzigartige Struktur überhaupt sehr schnell und vollständig selektiv gebildet werden kann, liegt an mehreren Gründen:

- die Verwendung eines geeigneten Lösungsmittelgemisches;
- die Länge des π -Elektronensystems des Liganden und die damit einhergehenden Interaktionsmöglichkeiten;
- die Tatsache, dass der Ligand zwei verschiedene Konformere ausbilden kann;
- die perfekte geometrisch und interaktionelle Komplementarität der beiden unabhängigen Aggregate;
- dem bis jetzt noch nicht vollständig geklärten Einfluss der Alkylketten.

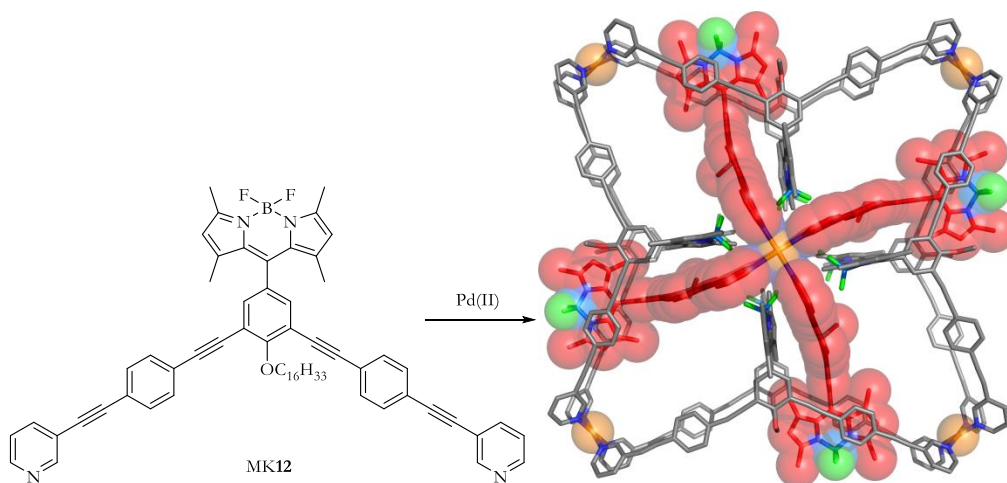


Abbildung 5.3 Ligand **MK12** und die daraus resultierende Kristallstruktur des $\{[\text{Pd}_2\text{MK12}_4]@[\text{Pd}_4\text{MK12}_8]\}$ -Rotaxans.^[124]

Erste Untersuchungen im Hinblick auf den Bildungsmechanismus dieser einzigartigen Struktur wurden bereits durchgeführt. Tiefergehende Untersuchungen im Bezug auf die Bildung und auf Ligandenaustauschreaktionen werden in einer weiterführenden Kooperation mit der Arbeitsgruppe *Clever* erfolgen. Hierzu werden die, in dieser Arbeit entwickelten Liganden und Aggregate als Modellsysteme verwendet. In Anbetracht der leichten Funktionalisierung durch *Williamson'sche* Ethersynthesen ist es möglich, über eine sukzessive Veränderungen der Kettenlänge die kritische Länge für den Übergang von Pd₂L₄- zu Pd₆L₁₂-Aggregat zu finden. Zum anderen kann durch Variation der Kettenlänge und damit einhergehend der molekularen Masse, ein Massenlabel in das Aggregat implementiert werden, wodurch der Bildungsmechanismus genauer untersucht werden kann.

Da die Chromophore im supramolekularen Rotaxan extrem dicht gepackt sind, ist es hier natürlich besonders vielversprechend, weiter zu forschen. Wäre es zum Beispiel möglich ein gemischtes M₆L₁₂-Aggregat aus mehreren unterschiedlichen Chromophoren zu entwickeln? Wenn die Chromophore noch zusätzlich sich überlappende spektrale Eigenschaften besitzen würden, wäre das sicherlich ein großer Schritt bezüglich der Entwicklung neuer optoelektronischer Materialien. Die optischen Eigenschaften von BODIPY können durch Vergrößerung des π-Elektronensystems oder durch Einführung auxochromer Gruppen bathochrom verschoben werden.^[178,179] Dadurch könnte sich sogar ein anderes BODIPY-Derivat eignen, um ein gemischtes Chromophorenpaar zu bilden. Andererseits könnten auch andere Chromophore mit ausgedehnten π-Systemen erprobt werden. In Abbildung 5.4 ist ein möglicher Energietransfer von dem äußeren Ring zu einem innen liegenden Reaktionszentrum schematisch dargestellt.

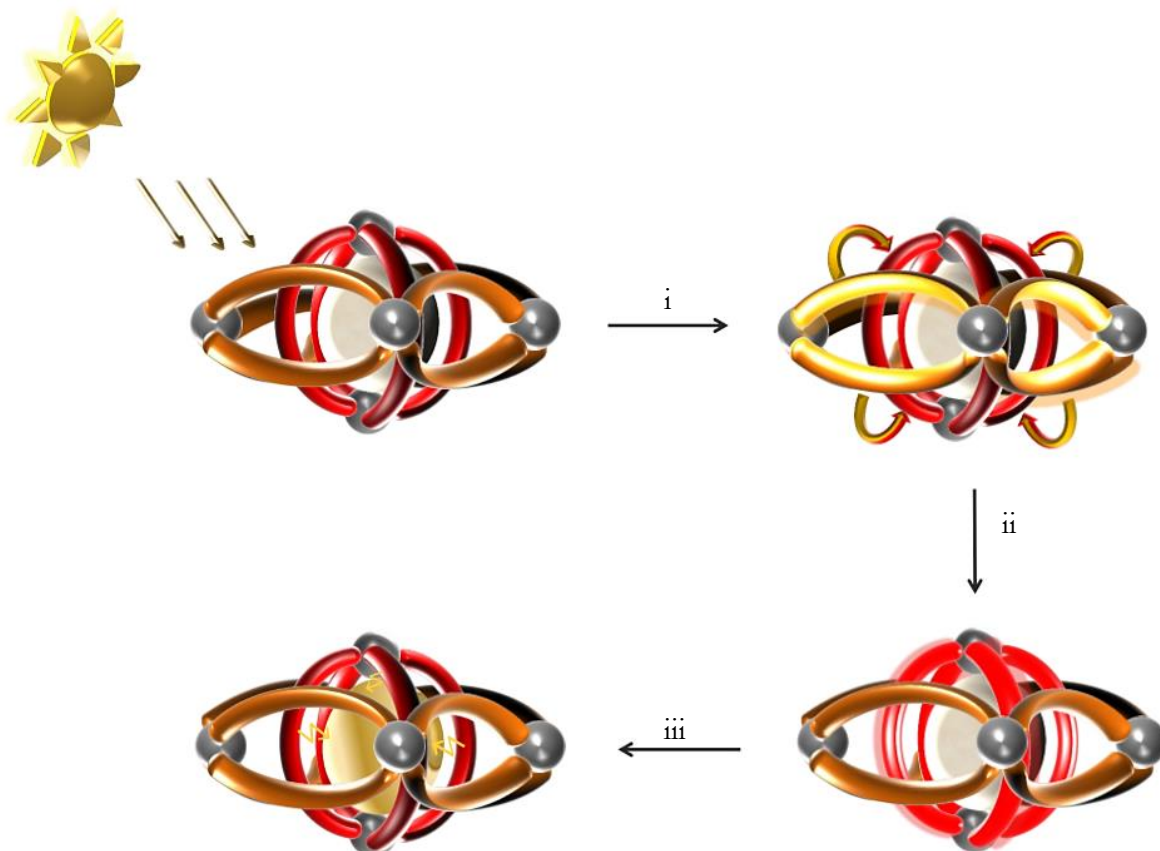


Abbildung 5.4 Schematische Darstellung des Energietransfers in einem metallocupramolekularen $\{[\text{Pd}_2\text{L}_4]@[\text{Pd}_4\text{L}^*_8]\}$ -Rotaxan. Es werden jeweils unterschiedliche Chromophore für den inneren Käfig (rot) und den äußeren Ring verwendet (orange). Beide Chromophore besitzen sich überlappende spektrale Eigenschaften. Anregung des äußeren Rings durch externe Lichtquelle (i), Energieübertragung vom äußeren Ring zum inneren Käfig, Anregung des inneren Käfigs (ii), Abregung des inneren Käfigs durch zentrierte Energieemission auf ein nach innen gerichtetes Reaktionszentrum (iii).

Im Bereich der metallocupramolekularen Rotaxane wurden einige sehr schöne und grundlegende Ergebnisse erzielt. Die Fortsetzung dieser Arbeiten ist sicherlich ein extrem spannender und erfolgsversprechender Ansatz, der auf Basis der Ergebnisse dieser Arbeit verfolgt werden kann.

In dem nächsten Teilkapitel haben wir Lichtsammelkomplexe aus dem Photosystem II von zum Beispiel höheren Pflanzen als Inspiration genommen, um ähnlich große Systeme mit definierten Anordnungen von Chromophoren herzustellen. Konkret wurden sphärische, circa 5 nm große $\text{Pd}_{12}\text{L}_{24}$ -Aggregate mit nach außen gerichteten BODIPY-Gerüsten ins Visier genommen. In diesem Zusammenhang konnten insgesamt sechs Liganden erfolgreich synthetisiert werden (Abbildung 5.5). Dabei wurden die Liganden derart synthetisiert, dass die daraus resultierenden Aggregate *endo-* oder *exo-* beziehungsweise *endo-* und *exo-*funktionalisiert sind.

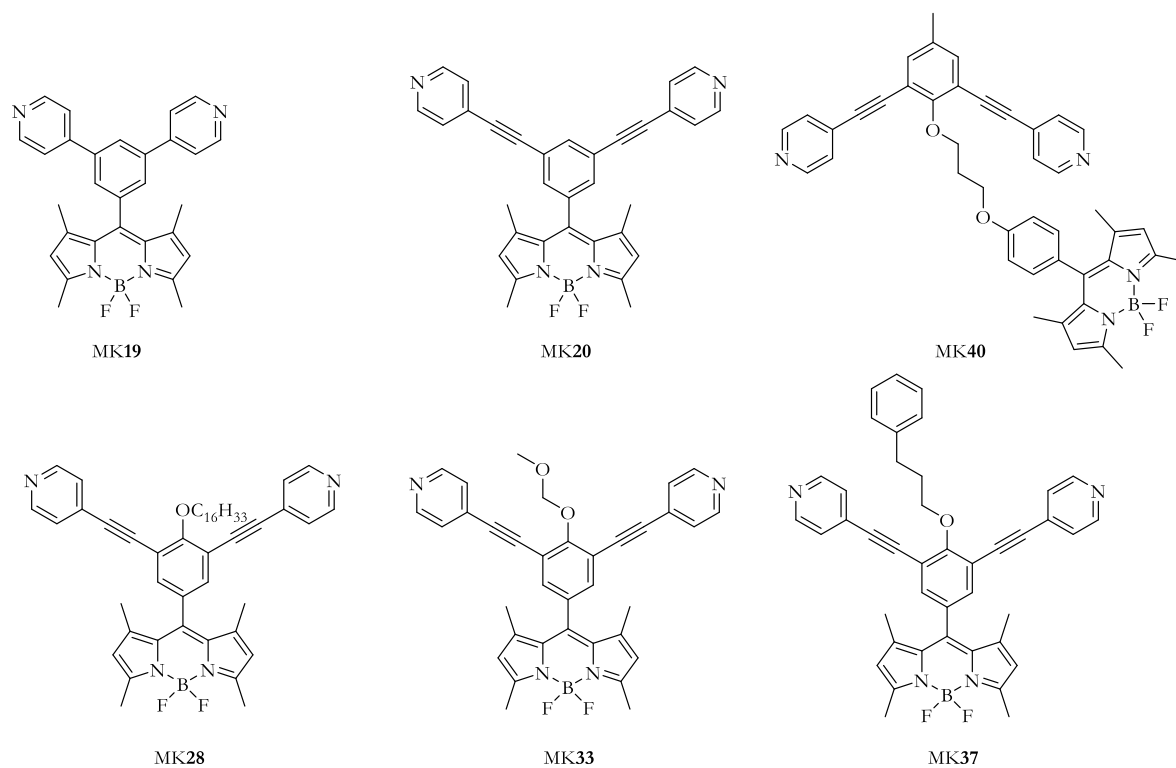


Abbildung 5.5 Erfolgreich entwickelte Liganden für sphärische Aggregate. MK19 und MK20 für *exo*-funktionalisierte, MK40 für *endo*-funktionalisierte, MK28, MK33 und MK37 für *endo*- und *exo*-funktionalisierte Aggregate.

Erfreulicherweise konnten mit vier der gezeigten Liganden (MK20, MK28, MK33 und MK37) bei der Umsetzung mit Palladium(II)-kationen selektiv und quantitativ die gewünschten Pd₁₂L₂₄-Aggregate erhalten werden. Zur Charakterisierung der Aggregate dienten in erster Linie (mehrdimensionale) NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen. Zusätzlich dienten die, in einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe *Böttcher* der FU Berlin, durchgeführten Kryo-Translektronenmikroskopischen Untersuchungen als Nachweismethode für die Bildung der metallocupramolekularen Aggregate. Diese Methode wurde zuvor noch nie bei metallocupramolekulare Systeme angewendet und eröffnet eine völlig neue Methode zur Charakterisierung solcher Systeme. Somit ist auch diese Kooperation als großer Erfolg zu werten. In Abbildung 5.6 ist repräsentativ für die Pd₁₂L₂₄-Aggregate das Pd₁₂MK20₂₄-Aggregat dargestellt.

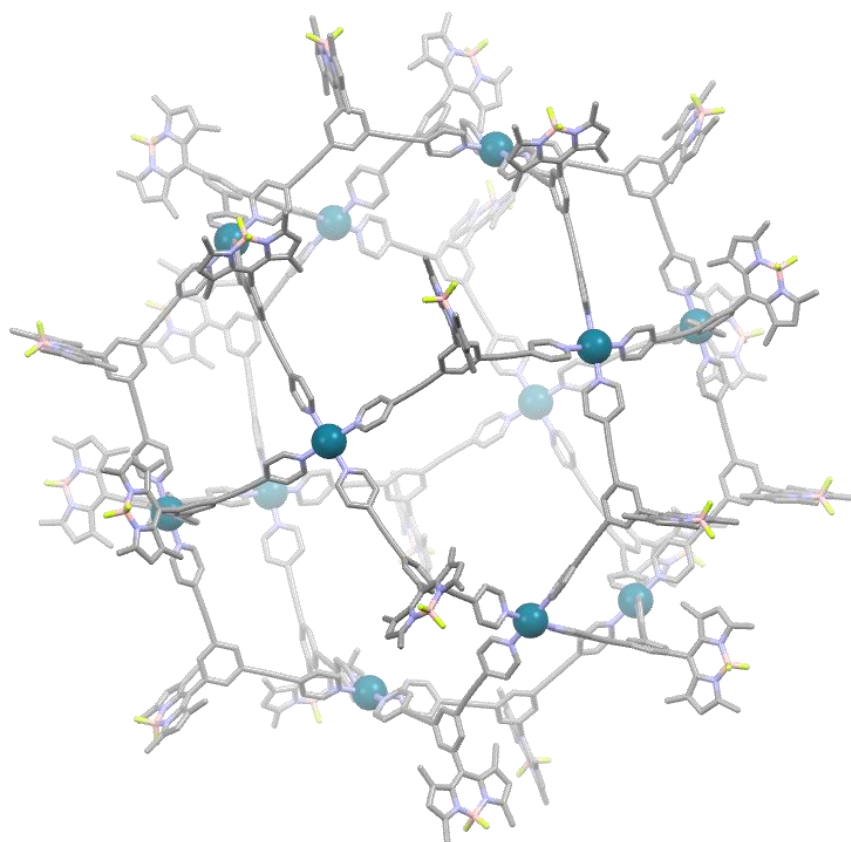


Abbildung 5.6 Mittels *Spartan* (MMFF) berechnete Struktur des Pd₁₂MK₂₀₂₄-Aggregates.

Für diese Strukturen ist natürlich ebenfalls, wie schon zuvor bei dem supramolekularen Rotaxan erwähnt, der Aspekt des intramolekularen Energietransfers interessant. Hierbei könnte durch die bestehende *exo*-Funktionalisierung mit BODIPY und durch ein elektronisch passendes Chromophor in *endo*-Position ein *exo*- zu *endo*- oder ein *endo*- zu *exo*- Energietransfer wie in Abbildung 5.7 schematisch dargestellt ist, durchgeführt werden.

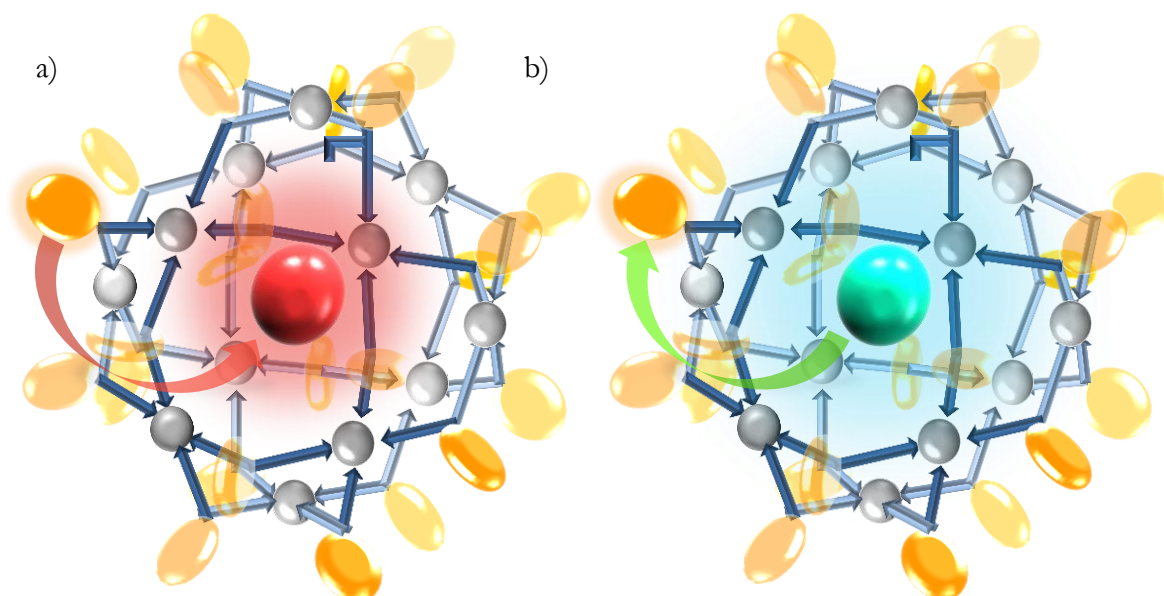


Abbildung 5.7 Schematischer Aufbau von a) *exo-* zu *endo-* und b) *endo-* zu *exo-* Energietransfer bei Funktionalisierung des Pd₁₂L₂₄-Aggregates mit passenden Chromophoren. Zur Übersicht ist nur ein Energietransfer angedeutet.

Durch die mit Ligand **MK40** durchgeführten Komplexierungsversuche wissen wir, dass die sterische Hinderung solcher funktionalisierter Liganden nicht zu unterschätzen ist. Dadurch bietet es sich an, gemischte Aggregate der Form Pd₁₂L_xL_{24-x} zu verwenden. Solche Systeme müssen jedoch zunächst bezüglich etwaiger auftretender Selbstsortierungseffekte untersucht werden.

Insgesamt wurden im Rahmen dieser Arbeiten zehn BODIPY-basierte Liganden entwickelt. Durch die orthogonale Anordnung des BODIPY-Chromophors zum restlichen Ligandengerüst bleibt dieses, bei Koordination an Palladium(II)-kationen, von den Metall-Ligand-Wechselwirkungen weitestgehend unbehelligt und die Absorptionseigenschaften ändern sich, wenn überhaupt, nur marginal. Die Fluoreszenzeigenschaften hingegen werden beeinflusst. Zwar ändert sich die Lage des Emissionsmaximums nicht, jedoch wird die Intensität der Fluoreszenz durch die Palladium(II)-kationen zumindest teilweise reduziert. In Experimenten konnte gezeigt werden, dass dies nicht vollständig geschieht, so dass Energietransportprozesse möglich sein sollten. Dies soll in weiterführenden Studien noch quantifiziert werden. Sollte sich jedoch herausstellen, dass die Fluoreszenz des BODIPY-Chromophors stark gequenched wird,

dass es für optoelektronische Bauteile nicht mehr geeignet wäre, würden sich andere Komplexe wie zum Beispiel die angesprochenen Ruthenium-Komplexe von *Elliott* et al. dazu eignen, photoaktive metallosupramolekulare Aggregate aufzubauen – die Strukturen sind vorhanden.

6. Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Angaben zur Analytik und Aufreinigung von Substanzen

NMR-Spektroskopie

^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -, ^{19}F -, 2D-H,H-COSY-, HMBC-, HMQC-, DOSY- und NOESY-Experimente wurden an den Spektrometern *Avance 300*, *400*, *500* oder *Avance 700* der Firma *Bruker* durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit der Software *TopSpin 3.0* oder *MestReNova 8.0*. Die Zuordnung erfolgte zum Teil mit den oben genannten 2D-NMR-Messungen, Diffusionskonstanten aus DOSY-NMR-Messungen wurden mittels der *Stokes-Einstein*-Gleichung (Gleichung 1) für sphärische Aggregate berechnet.

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

Gleichung 1: *Stokes-Einstein*-Gleichung für sphärische Aggregate. D = Diffusionskonstante, k_B = Boltzmannkonstante, T = Temperatur, η = Viskosität des Lösungsmittels, R_h = Hydrodynamischer Radius.

Für nicht-sphärische Aggregate wurde ein Korrekturfaktor genutzt, woraus sich die korrigierte Version der Gleichung ergibt (Gleichung 2).

$$R_h = \frac{k_B T}{4.94248743\pi\eta D}$$

Gleichung 2: Modifizierte *Stokes-Einstein*-Gleichung mit Korrekturfaktor mit D = Diffusionskoeffizient [m^2s^{-1}], k_B = Boltzmannkonstante [JK^{-1}], T = Temperatur [K], η = Viskosität des Lösungsmittels [$\text{kg}\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$], R_h = Hydrodynamischer Radius [m].^[122]

Massenspektrometrie

EI-Messungen erfolgten an einem *MAT 95 XL* Sektorfeldgerät der Firma *Thermo Finnigan*, APCI- und ESI-Messungen erfolgten an einem *micrOTOF-Q* Flugzeitspektrometer der Firma

Bruker Daltonik oder einem *Orbitrap XL* Massenspektrometer der Firma *Thermo Fisher Scientific*. Komplexierungsversuche wurden an einem *FT-ICR APEX IV* Massenspektrometer der Firma *Bruker* oder der oben genannten *Orbitrap XL* untersucht.

UV/VIS-Spektroskopie

Messungen von UV/VIS-Spektren wurden an einem *Specord 200* der Firma *Analytik Jena* durchgeführt. Die Schichtdicke der Küvetten betrug 0.1 mm oder 1 cm. Die Auswertung erfolgte mit der Software *WinASPECT 1.7.2.0*.

Fluoreszenz-Spektroskopie

Fluoreszenz-Spektren wurden durch Messungen an einem *Perkin Elmer Luminescence Spektrometer LS50B* aufgenommen. Die Auswertung erfolgte mit der Software *WinLab 4.00.03*.

Chemikalien

Kommerzielle Reagenzien wurden von *ABCR*, *Acros*, *Alfa Aesar*, *BASF*, *Deutero*, *Fluka*, *Fluorochem*, *Merck*, *Roth*, *Sigma-Aldrich*, *TCI* oder *VWR* bezogen und ohne weitere Aufarbeitung genutzt.

Lösungsmittel

Alle genutzten Lösungs- und Laufmittel wurden entweder in reiner Form gekauft und wie vom Hersteller geliefert verwendet oder nach Standardmethoden gereinigt und gegebenenfalls getrocknet. Eine Lagerung erfolgte unter Argon und über 3 Å- beziehungsweise 4 Å-Molsieb.

Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre

Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre wurden in zuvor unter Vakuum ausgeheizten Glasgeräten unter getrocknetem Argon nach Schlenktechniken durchgeführt.

Säulenchromatographie

Die säulenchromatographische Reinigung der Rohprodukte erfolgte, wenn nicht explizit anders angemerkt, an Kieselgel (40-63 nm oder 61-200 nm) der Firma *Macherey-Nagel*.

Mittelleistungsflüssigkeitschromatographie (MPLC)

Die MPLC-Trennungen wurden an der *puriFlash*[®] *Minibox* der Firma *Interchim* durchgeführt. Als Säulenmaterial wurden die kommerziell erhältlichen Kartuschen (25 g mit Korngröße 30 µm, 12 g mit Korngröße 50 µm) der Firma *Interchim* verwendet.

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Die HPLC-Messungen und Trennungen wurden im HPLC-POOL der Universität Bonn von *A. Schneider* durchgeführt. Die genutzten Anlagen von der Firma *KNAUER Wissenschaftliche Geräte GmbH* wurden separat angegeben. Als mobile Phasen wurden Lösungsmittel mit HPLC-Qualität verwendet, welche zuvor entgast wurden.

Folgende Chemikalien wurden gemäß Literaturvorschriften hergestellt:

(1,3-Bis(diphenylphosphino)propan)palladium(II)-chlorid ^[180]

(1,3-Bis(diphenylphosphino)propan)palladium(II)-trifluormethansulfonat ^[48]

Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) ^[181]

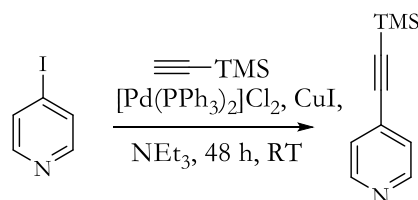
Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-chlorid ^[181]

4-Iodpyridin ^[153]

Chlormethylmethylether ^[62,182]

6.2 Synthese der Pyridin-Koordinationseinheiten

4-(Trimethylsilyl)ethinylpyridin^[183]

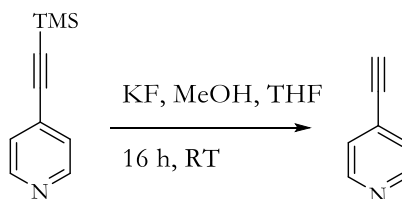


3.50 g (17.10 mmol, 1.0 Äq.) 4-Iodpyridin, 240 mg (0.34 mmol, 2 mol-%) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-chlorid und 64 mg (0.34 mmol, 2 mol-%) Kupfer(I)-iodid wurden in einem Schlenkcolben unter Argon vorgelegt, dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Anschließend wurden 100 mL trockenes Triethylamin und 3.6 mL (25.60 mmol, 1.5 Äq.) Trimethylsilylacetylen hinzugegeben und für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die organische Phase je zweimal mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wurde anschließend mit Natriumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde anschließend an Kieselgel mit Cyclohexan: Ethylacetat im Volumenverhältnis 3:1 mit 0.5 Vol.-% Triethylamin als Eluent gereinigt. Das Produkt konnte in einer quantitativen Ausbeute, als braunes Öl, welches im Eisfach stabil und lagerfähig war, erhalten werden.

Ausbeute: 2.98 g (17.1 mmol, 100 %, Lit. 100 %)^[183]

Die analytischen Daten sprechen mit den Literaturdaten überein.^[183]

4-Ethinylpyridin^[62] (MK27)

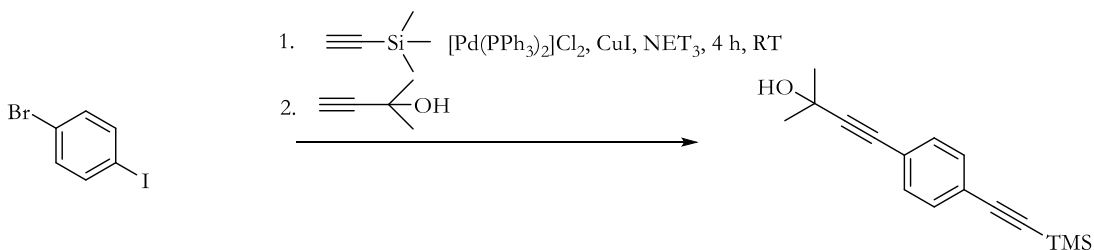


Zu einer Lösung von 500 mg (2.86 mmol, 1.0 Äq.) 4-(Trimethylsilyl)ethinylpyridin in 6 mL Tetrahydrofuran und 3 mL Methanol wurden 198 mg (3.42 mmol, 1.2 Äq.) Kaliumfluorid hinzugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck vorsichtig entfernt. Hierzu wurde sukzessiv Diethylether hinzugegeben, um das Methanol zu entfernen, da das entstehende Produkt äußerst flüchtig ist. Anschließend wurde das Rohprodukt in Diethylether gelöst und dreimal mit gesättigter Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde in einer quantitativen Ausbeute als weißer Feststoff erhalten. Aufgrund der Instabilität muss das Produkt im Eisfach gelagert werden und sofort verbraucht werden, da es sonst zerfällt. Zur längeren Lagerung wurde der Feststoff in Diethylether gelöst und mit 2M HCl in Diethylether versetzt. Der daraufhin ausfallende Feststoff wurde abfiltriert, getrocknet und im Eisfach gelagert.

Ausbeute: 294 mg (2.84 mmol, 100 %, Lit. 100 %)^[62]

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[62]

2-Methyl-4-{4-[(trimethylsilyl)ethinyl]phenyl}but-3-in-2-ol (MK17)



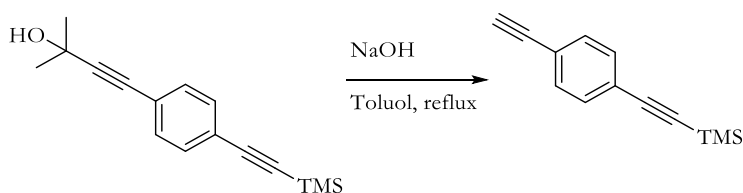
In einem Schlenkkolben wurden unter Argon 4.00 g (14.1 mmol, 1.0 Äq.) 1-Brom-4-iodbenzol, 627 mg (0.86 mmol, 6 mol-%) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-chlorid und 162 mg (0.86 mmol, 6 mol-%) Kupfer(I)-iodid vorgelegt. Der Reaktionskolben wurde fünfmal evakuiert und mit Argon belüftet. Anschließend wurden 20 mL trockenes entgastes Triethylamin und 2.0 mL (14.1 mmol, 1.0 Äq.) Trimethylsilylacetylen hinzugegeben und bei Raumtemperatur für vier Stunden gerührt. Anschließend wurden 2.1 mL (28.3 mmol, 2.0 Äq.) 2-Methyl-3-butin-2-ol zugegeben und für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden 50 mL

Dichlormethan zugegeben und die organische Phase mit gesättigter Dinatriummethyldiamintetraessigsäurelösung versetzt. Die organische Phase wurde einmal mit Dinatriummethyldiamintetraessigsäurelösung und je zweimal mit gesättigter Natriumcarbonatlösung und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit dem Eluenten Cyclohexan:Dichlormethan im Volumenverhältnis 7:3 als Eluent gereinigt, Reste des Produktes wurden mit reinem Dichlormethan von der Säule gespült. Das Produkt wurde als weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 83 % erhalten.

Ausbeute: 3.00 g (11.7 mmol, 83 %, Lit. 78 %)^[125]

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[125]

[(4-Ethynylphenyl)ethynyl]trimethylsilan (MK16)

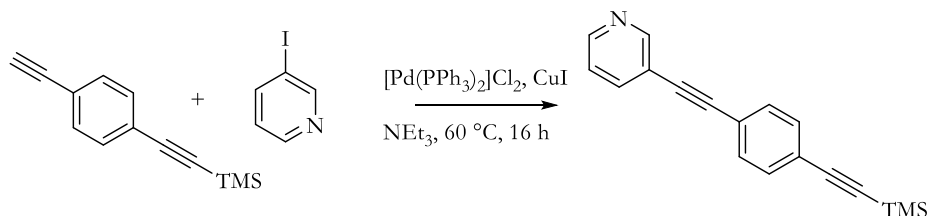


In einem 250 mL Zweihalskolben mit Rückflußkühler wurden unter Argon 45 mL trockenes Toluol vorgelegt. Hierzu wurden 2.80 g (10.9 mmol, 1.0 Äq.) 2-Methyl-4-{4-[(trimethylsilyl)ethynyl]phenyl}but-3-in-2-ol und 480 mg (12.0 mmol, 1.1 Äq.) Natriumhydroxid gegeben und für zwei Stunden refluxiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und mit gesättigter Ammoniumchloridlösung neutralisiert. Die Lösung wurde zweimal gewaschen und anschließend je zweimal mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan: Ethylacetat im Volumenverhältnis 10:1 als Eluent gereinigt. Das Produkt konnte als gelb-braunes Öl mit einer Ausbeute von 69 % erhalten werden.

Ausbeute: 1.51 g (7.61 mmol, 69 %, Lit. 73 %)^[125]

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[125]

3-{4-[(Trimethylsilyl)ethynyl]phenyl}ethynyl}pyridin (MK14)

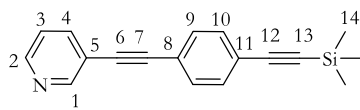


Unter Schlenkbedingungen wurden in einem Zweihalskolben mit Rückflußkühler 700 mg (3.53 mmol, 1.0 Äq.) [(4-Ethynylphenyl)ethynyl]trimethylsilan, 796 mg (3.88 mmol, 1.1 Äq.) 3-Iodpyridin, 155 mg (0.21 mmol, 6 mol-%) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-chlorid und 42 mg (0.21 mmol, 6 mol-%) Kupfer(I)-iodid vorgelegt. Der Reaktionskolben wurde fünfmal evakuiert und mit Argon belüftet. Anschließend wurden 20 mL trockenes zuvor entgastes Triethylamin zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 60 °C erhitzt und für 16 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 50 mL Dichlormethan und gesättigte Dinatriummethyldiamintetraessigsäurelösung zugegeben und für 15 Minuten gerührt. Die organische Phase wurde je zweimal mit Wasser und Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan: Ethylacetat im Volumenverhältnis 4:1 mit 0.5 Vol.-% Triethylamin und anschließend reinem Ethylacetat mit 0.5 Vol.-% Triethylamin als Eluent gereinigt. Das Produkt konnte als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 98 % erhalten werden.

Ausbeute: 953 mg (3.46 mmol, 98 %)

R_f-Wert = 0.1 (Cyclohexan:Ethylacetat (4:1) + 0.5% Triethylamin)

Analytik:



$C_{18}H_{17}NSi$
Exakte Masse = 275.1130
M = 275.43

1H -NMR (500.1 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ in [ppm] =

8.79 (d, 1 H, $^4J_{1,4} = 1.2$ Hz, H-1), 8.59 (dd, 1 H, $^3J_{2,3} = 4.9$ Hz, $^4J_{2,4} = 1.8$ Hz, H-2), 7.88 (ddd, 1 H, $^3J_{4,3} = 7.9$ Hz, $^4J_{4,1} = 1.2$ Hz, $^4J_{4,2} = 1.8$ Hz, H-4), 7.49 (m, 4 H, H-9, H-10), 7.38 (ddd, 1 H, $^3J_{3,4} = 7.9$ Hz, $^3J_{3,2} = 4.9$ Hz, $^5J_{3,1} = 0.9$ Hz, H-3), 0.28 (s, 9 H, H-14).

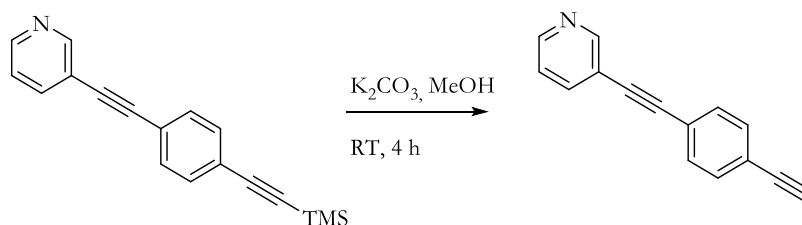
^{13}C -NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ in [ppm] =

151.6 (C-1), 148.0 (C-2), 139.3 (C-4), 132.1 (C-9), 131.7 (C-10), 123.7 (C-8), 123.5 (C-3), 122.4 (C-11), 120.7 (C-5), 104.5 (C-13), 97.0 (C-12), 92.9 (C-7), 87.5 (C-6), 0.0 (C-14).

HR-MS (EI): m/z berechnet für $(C_{18}H_{17}NSi)^{+}$: 275.1130, gefunden: 275.1129.

MS (EI): m/z (%) = 275.1 (44) $(C_{18}H_{17}NSi)^{+}$, 260.1 (100) $(C_{17}H_{14}NSi-CH_3)^{+}$.

3-[(4-Ethynylphenyl)ethynyl]pyridin (MK13)

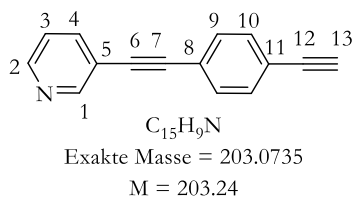


700 mg (2.54 mmol, 1.0 Äq.) 3-[(4-[(Trimethylsilyl)ethynyl]phenyl)ethynyl]pyridin und 491 mg (3.56 mmol, 1.4 Äq.) Kaliumcarbonat wurden in 75 mL Methanol für vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in Diethylether gelöst. Die organische Phase wurde je zweimal mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend mit Natriumsulfat getrocknet. Nach

Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Produkt mit einer Ausbeute von 98 % als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 505 mg (2.49 mmol, 98 %)

Analytik:



1H -NMR (500.1 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ in [ppm] =

8.77 (d, 1 H, $^4J_{1,4} = 1.2$ Hz, H-1), 8.57 (dd, 1 H, $^3J_{2,3} = 5.0$ Hz, $^4J_{2,4} = 1.7$ Hz, H-2), 7.86 (ddd, 1 H, $^3J_{4,3} = 7.9$ Hz, $^4J_{4,1} = 1.2$ Hz, $^4J_{4,2} = 1.7$ Hz, H-4), 7.49 (m, 4 H, H-9, H-10), 7.38 (m, 1 H, H-3), 3.20 (s, 1 H, H-13).

^{13}C -NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ in [ppm] =

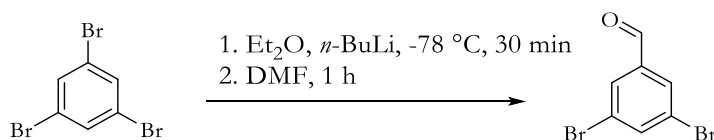
151.6 (C-1), 148.1 (C-2), 139.3 (C-4), 132.3 (C-9), 131.7 (C-10), 123.5 (C-3), 122.9 (C-8), 122.8 (C-11), 120.6 (C-5), 92.7 (C-7), 87.6 (C-6), 83.2 (C-12), 79.5 (C-13).

HR-MS (ESI-(+)): m/z berechnet für $C_{15}H_9NH^+$: 204.0808, gefunden: 204.0810.

ESI (positiv) m/z : 204.081 $[M+H]^+$.

6.3 Synthese der BODIPY-Derivate

3,5-Dibrombenzaldehyd (MK3)

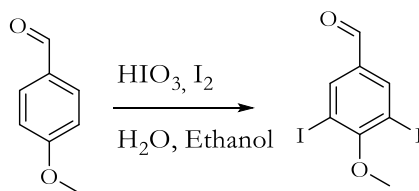


In einem Schlenkkolben wurden unter Argon 6.02 g (19.1 mmol, 1.0 Äq.) 1,3,5-Tribrombenzol in 160 mL trockenem Diethylether vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Anschließend wurden 12.0 mL (1.6 M in Hexan, 19.1 mmol, 1.0 Äq.) *n*-Butyllithium per Spritze über einen Zeitraum von 30 Minuten hinzuge tropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 Minuten gerührt. Anschließend wurden 1.48 mL (21.1 mmol, 1.1 Äq.) Dimethylformamid tropfenweise über einen Zeitraum von 30 Minuten hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei -78 °C für eine Stunde gerührt und anschließend auf 0 °C erwärmt, erneut für 30 Minuten gerührt und anschließend mit 200 mL 10 %-iger Salzsäure versetzt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan: Ethylacetat im Volumenverhältnis 10:1 als Eluent gereinigt. Das Produkt konnte als weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 77 % erhalten werden.

Ausbeute: 3.89 g (14.8 mmol, 77 %, Lit. 92 %)^[184]

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[184]

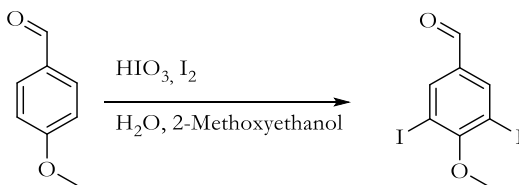
Versuch zur Darstellung von **4-Methoxy-3,5-diiodbenzaldehyd (MK30)**



Eine Mischung aus 3.40 g (24.97 mmol, 1.0 Äq.) 4-Methoxybenzaldehyd und 5.07 g (20.0 mmol, 0.8 Äq.) Iod wurden in 12.5 mL Ethanol gelöst. Unter Rühren wurden 1.76 g (10.0 mmol, 0.4 Äq.) Iodsäure in 0.8 mL Wasser zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für acht Minuten refluxiert. Es fiel ein weißer Feststoff aus, der jedoch nicht dem gewünschten Produkt entsprach.

Ausbeute: 0.00 g (0 mmol, 0 %, Lit. 80 %)^[185]

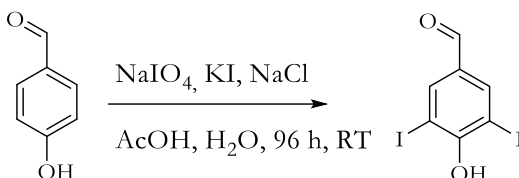
Versuch zur Darstellung von **4-Methoxy-3,5-diiodbenzaldehyd (MK30)**



Eine Mischung aus 3.40 g (25.0 mmol, 1.0 Äq.) 4-Methoxybenzaldehyd und 5.07 g (20.0 mmol, 0.8 Äq.) Iod wurden in 2.5 mL 2-Methoxyethanol gelöst. Unter Rühren wurden 1.76 g (10.00 mmol, 0.4 Äq.) Iodsäure in 0.8 mL Wasser zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für acht Minuten refluxiert. Es fiel ein weißer Feststoff aus, der jedoch nicht dem gewünschten Produkt entsprach.

Ausbeute: 0.00 g (0 mmol, 0 %, Lit. 80 %) ^[185]

4-Hydroxy-3,5-diiodbenzaldehyd (MK7)

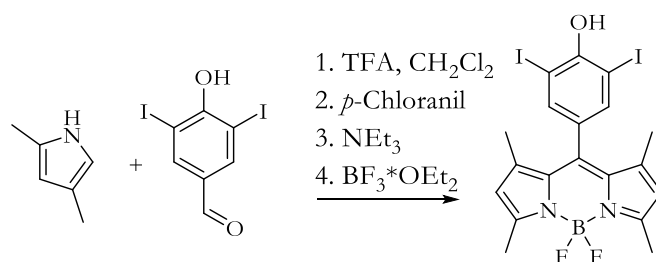


Zu einer Lösung aus 3.51 g (28.7 mmol, 1.0 Äq.) 4-Hydroxybenzaldehyd, 6.16 g (28.8 mmol, 1.0 Äq.) Natriumperodat und 3.36 g (57.5 mmol, 2.0 Äq.) Natriumchlorid in 100 mL einer 9:1-Mischung aus Essigsäure und Wasser wurden 9.55 g (57.5 mmol, 2.0 Äq.) Kaliumiodid in kleinen Portionen über vier Stunden zugegeben und anschließend für 96 Stunden gerührt. Anschließend wurden 500 mL Ethylacetat und 500 mL einer 10 %-igen Natriumthiosulfatlösung hinzugegeben, und für weitere vier Stunden gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase noch dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit gesättigter Natriumthiosulfatlösung und zweimal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan: Ethylacetat im Volumenverhältnis 5:1 als Eluent gereinigt und das Produkt konnte als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 97 % erhalten werden.

Ausbeute: 10.45 g (28.0 mmol, 98 %, Lit. 98 %)^[121]

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[121]

5,5-Difluor-10-[4-(hydroxy)-3,5-diiodphenyl]-1,3,7,9-tetramethyl-5H-4 λ^4 ,5 λ^4 -dipyrrolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin (MK59)

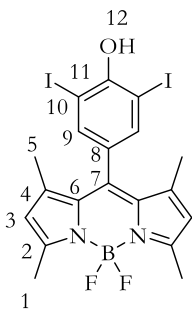


In einem 250 mL Schlenkkolben wurden 50 mL trockenes Dichlormethan unter Argon vorgelegt. Dazu wurden nacheinander 0.62 mL (6.02 mmol, 2.0 Äq.) 2,4-Dimethylpyrrol, 1.12 g (2.99 mmol, 1.0 Äq.) 4-(Hydroxy)-3,5-diiodbenzaldehyd und 0.10 mL Trifluoressigsäure gegeben und für 16 Stunden gerührt. Die Lösung färbte sich dunkelrot. Anschließend wurden 740 mg (3.01 mmol, 1.0 Äq.) *p*-Chloranil hinzugefügt und eine Stunde gerührt. Anschließend wurden 6.00 mL (44.0 mmol, 14.7 Äq.) trockenes Triethylamin zugetropft und für eine weitere Stunde gerührt. Anschließend wurden 3.50 mL (27.6 mmol, 9.3 Äq.) Bortrifluoridethyletherat zugegeben und für weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung schwarz verfärbte. Die Lösung wurde mit Wasser versetzt und für eine Stunde gerührt. Anschließend wurde die organische Phase je zweimal mit Wasser, Natriumcarbonatlösung und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der schwarze Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel, mit Dichlormethan: Cyclohexan im Volumenverhältnis 3:2 als Eluent gereinigt. Das verunreinigte Produkt wurde nach Entfernen des Lösungsmittels nur in Spuren (Ausbeute < 1%) und immer noch stark verunreinigt erhalten werden. Weitere Versuche einer chromatographischen Reinigung schlugen fehl.

Ausbeute: 6 mg (1 μ mol, < 1 %)

R_f = 0.3 (Dichlormethan:Cyclohexan (3:2))

Analytik:



$C_{19}H_{17}BF_2I_2N_2O$
 Exakte Masse = 591.9491
 M = 591.97

1H -NMR (500.1 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ in [ppm] =

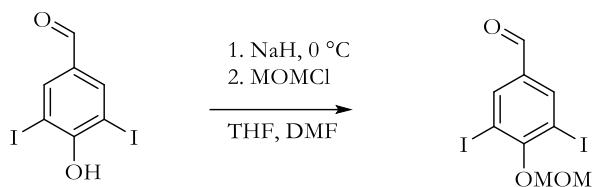
7.63 (s, 2 H, H-9), 6.03 (s, 2 H, H-3), 2.53 (s, 6 H, H-1), 1.52 (s, 6 H, H-5).

^{13}C -NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ in [ppm] =

Konnte aufgrund der geringen Menge nicht durchgeführt werden.

HR-MS (APCI): m/z berechnet für $C_{19}H_{17}BF_2I_2N_2O_2$ (M-F) $^+$: 572.9502, gefunden: 572.9499.

4-Methoxymethoxy-3,5-diiodbenzaldehyd (MK29)



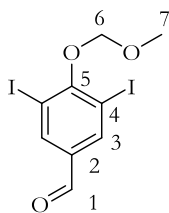
Unter Argonatmosphäre wurden 1.20 g (30.0 mmol, 1.5 Äq.) Natriumhydrid in 60 mL trockenem Tetrahydrofuran und 15 mL trockenem Dimethylformamid suspendiert. Unter Eiskühlung wurden 11.2 g (20.0 mmol, 1.0 Äq.) 4-Hydroxy-3,5-diiodobenzaldehyd hinzugegeben. Nach einer Stunde Rühren bei 0 °C wurden 5.3 mL (5.8 mmol·mL $^{-1}$, 30.5 mmol, 1.5 Äq.) Chlormethylmethylether hinzugegeben und für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 100 mL Wasser zugegeben und für vier Stunden gerührt. Es wurde dreimal mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das

Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan: Ethylacetat im Volumenverhältnis 5:1 als Eluent gereinigt. Das Produkt konnte als weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 80 % erhalten werden.

Ausbeute: 6.60 g (15.8 mmol, 80 %)

R_f-Wert = 0.5 (Cyclohexan:Ethylacetat (5:1))

Analytik:



$C_9H_8I_2O_3$
Exakte Masse = 417.8563
M = 417.97

1H -NMR (500.1 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ in [ppm] =

9.81 (s, 1 H, H-1), 8.29 (s, 2 H, H-3), 5.23 (s, 2 H, H-6), 3.76 (s, 3 H, H-7).

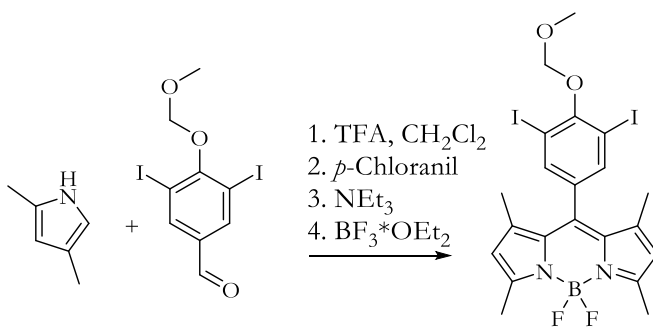
^{13}C -NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ in [ppm] =

188.2 (C-1), 161.7 (C-5), 141.5 (C-3), 135.5 (C-2), 100.8 (C-6), 92.1 (C-4), 59.2 (C-7).

HR-MS (EI): m/z berechnet für $C_9H_8I_2O_3^{*+}$: 417.8563, gefunden: 417.8561.

MS (EI): m/z (%) = 417.9 ($C_9H_8I_2O_3^{*+}$) (100), 402.9 ($C_9H_8I_2O_3-CH_3^+$) (5), 387.9 ($C_9H_8I_2O_3-CH_2O^+$) (15), 373.8 ($C_9H_8I_2O_3-C_2H_4O^+$) (52), 244.9 ($C_9H_8I_2O_3-I^+-C_2H_4O^+$) (31), 230.9 ($C_7H_4IO^+$) (11), 217.9 ($C_6H_3IO^+$) (23), 181.0 ($C_3H_2IO^+$), 126.8 (I⁺), 102.9 ($C_7H_2O^+$) (10), 90.9 ($C_6H_2O^+$) (11), 74.9 ($C_6H_3^+$) (21), 63.0 ($C_5H_3^+$) (43).

5,5-Difluor-10-[4-(methoxymethoxy)-3,5-diiodphenyl]-1,3,7,9-tetramethyl-5H-4 λ^4 ,5 λ^4 -dipyrrolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin (MK32)

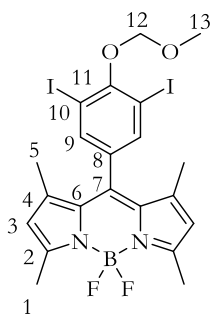


In einem 250 mL Schlenkkolben wurden 60 mL trockenes Dichlormethan unter Argon vorgelegt. Dazu wurden nacheinander 0.43 mL (4.18 mmol, 2.3 Äq.) 2,4-Dimethylpyrrol, 750 mg (1.8 mmol, 1.0 Äq.) 4-Methoxymethoxy-3,5-diiodbenzaldehyd und 0.10 mL Trifluoressigsäure gegeben und für 16 Stunden gerührt. Die Lösung färbte sich dunkelrot. Daraufhin wurden 1.03 g (4.18 mmol, 2.3 Äq.) *p*-Chloranil hinzugefügt und eine Stunde gerührt. Anschließend wurden 12.0 mL (85.43 mmol, 47.5 Äq.) trockenes Triethylamin zugetropft und eine Stunde gerührt. Es wurden 4.5 mL (35.5 mmol, 19.7 Äq.) Bortrifluoridethyletherat zugegeben und für weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde mit Wasser versetzt und für eine Stunde gerührt, dabei färbte sich die Reaktionslösung schwarz. Anschließend wurde die organische Phase je zweimal mit Wasser, Natriumcarbonatlösung und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der schwarze Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel, mit Dichlormethan: Cyclohexan im Volumenverhältnis 1:1 als Eluent vorgereinigt. Eine zweite säulenchromatische Reinigung mit Cyclohexan: Dichlormethan im Volumenverhältnis 3:2 als Eluent lieferte das Produkt mit einer Ausbeute von 8 % als orangenen Feststoff.

Ausbeute: 92 mg (0.14 mmol, 8 %)

R_f -Wert = 0.2 (Dichlormethan:Cyclohexan (1:1))

Analytik:



$C_{21}H_{21}BF_2I_2N_2O_2$
 Exakte Masse = 635.9754
 M = 636.03

1H -NMR (500.1 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ in [ppm] =

7.76 (s, 2 H, H-9), 6.00 (s, 2 H, H-3), 5.21 (s, 2 H, H-13), 3.76 (s, 3 H, H-14), 2.53 (s, 6 H, H-1),
 1.49 (s, 6 H, H-5).

^{13}C -NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ in [ppm] =

157.4 (C-11), 156.3 (C-2), 142.6 (C-6), 139.5 (C-7), 136.8 (C-8), 134.5 (C-9), 131.0 (C-4), 121.6
 (C-3), 100.5 (C-12), 91.4 (C-10), 58.9 (C-13), 14.99 (C-5), 14.5 (C-1).

^{19}F -NMR (470.6 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ in [ppm] =

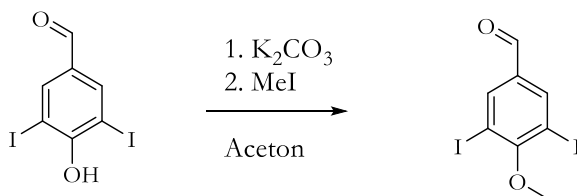
= -146.30 (dd, 2 F, $^1J_{B,F} = -32.6$ Hz).

HR-MS (ESI-+): m/z berechnet für $(C_{21}H_{21}BF_2I_2N_2O_2Na)^+$: 658.9649, gefunden: 658.9643.

ESI-(+) $m/z = 1295.0$ (2M+Na) $^+$, 659.0 (M+Na) $^+$.

Die Daten aus der Kristallstrukturanalyse befindet sich im Anhang (Tabelle 8.1).

4-Methoxy-3,5-diiodbenzaldehyd (MK30)

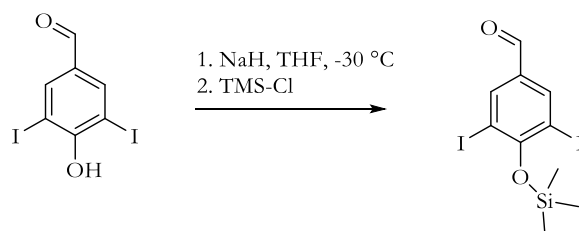


Unter Argonatmosphäre wurden 1.86 g (4.85 mmol, 1.0 Äq.) 4-Hydroxy-3,5-diiodbenzaldehyd und 1.04 g (7.53 mmol, 1.6 Äq.) Kaliumcarbonat in 25 mL trockenem Aceton suspendiert und für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 1.26 mL (20.2 mmol, 2.0 Äq.) Iodmethan in zwei Portionen im Abstand von vier Stunden hinzugegeben. Anschließend wurde für 16 Stunden bei 65 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt der Rückstand mit Ethylacetat aufgenommen und mit Wasser versetzt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Ethylacetat gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurden säulenchromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan: Ethylacetat im Volumenverhältnis 10:1 als Eluent reinigt. Das Produkt konnte in einer Ausbeute von 6 % als beiger Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 115 mg (0.30 mmol, 6 %, Lit.: 80%)

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[186]

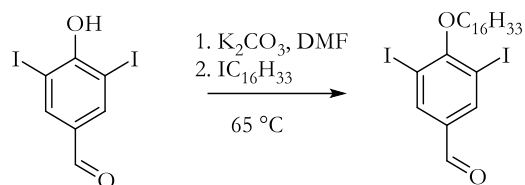
Versuch zur Herstellung von **4-Trimethylsilyloxy-3,5-diiodbenzaldehyd (MK31)**



Unter Argonatmosphäre wurden 1.86 g (4.85 mmol, 1.0 Äq.) 4-Hydroxy-3,5-diiodbenzaldehyd 15 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst und auf -30 °C gekühlt. In drei Portionen wurden 240 mg (10.0 mmol, 2.1 Äq.) Natriumhydrid hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch innerhalb von drei Stunden auf Raumtemperatur gebracht. Anschließend wurden 1.55 mL (12.6 mmol, 2.6 Äq.) Trimethylsilylchlorid hinzugegeben und für 16 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand in Hexan suspendiert. Das Reaktionsprodukt wurde über Celite filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittel konnte das Produkt nicht erhalten werden.

Ausbeute: 0 g (0.0 mmol, 0 %)

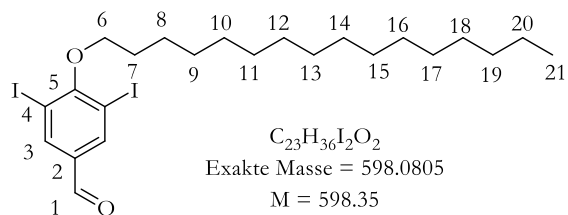
4-Hexadecyloxy-3,5-diiodbenzaldehyd (MK8)



In einem Schlenkcolben unter Argon wurden 4.44 g (32.1 mmol, 6.00 Äq.) Kaliumcarbonat in 15 mL trockenem Dimethylformamid suspendiert und für eine Stunde mit Argon gespült. Anschließend wurden 2.00 g (5.35 mmol, 1.0 Äq.) 4-Hydroxy-3,5-diiodbenzaldehyd hinzugegeben und für eine Stunde bei $65\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. 3.4 mL (10.8 mmol, 2.0 Äq.) 1-Iodhexadecan wurden hinzugegeben und für 18 Stunden bei $65\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, anschließend wurde Wasser hinzugegeben, wobei das Rohprodukt ausfiel. Umkristallisieren aus Ethanol lieferte das Produkt als weißen Feststoff mit einer Ausbeute von 81 %.

Ausbeute: 2.59 g (4.33 mmol, 81 %)

Analytik:



$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ in [ppm] =

9.80 (s, 1 H, H-1), 8.27 (s, 1 H, H-3), 4.03 (t, 2 H, $^3J_{6,7} = 6.5$ Hz, H-6), 1.94 (q, 2 H, $^3J_{7,8} = 6.5$ Hz, $^3J_{7,6} = 6.5$ Hz, H-7), 1.56 (m, 2 H, H-8), 1.40 (m, 2 H, H-9), 1.33-1.24 (m, 22 H, H-10 – H-20), 0.88 (t, 2 H, $^3J_{21,20} = 6.5$ Hz, H-21).

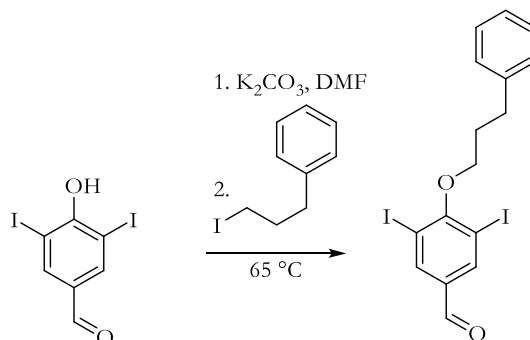
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ in [ppm] =

188.2 (C-1), 163.2 (C-5), 141.4 (C-3), 135.3 (C-2), 91.8 (C-4), 74.1 (C-6), 32.1 (C-19), 30.2 (C-7), 29.9 – 29.5 (C-9 - C-18), 26.0 (C-8), 22.9 (C-20), 14.3 (C-21).

HR-MS (EI): m/z berechnet für $(C_{23}H_{36}I_2O_2)^{+}$: 598.0805, gefunden: 598.0812.

MS (EI): m/z (%) = 597.9 (15) ($C_{23}H_{36}I_2O_2$)⁺, 374.7 (100) ($C_{23}H_{36}I_2O_2-C_{16}H_{33}$)⁺, 248.9 (10) ($C_7H_6IO_2$)⁺, 224.2 (10) ($C_{16}H_{32}$)⁺, 111.1 (9) (C_8H_{15})⁺, 97.0 (11) (C_7H_{13})⁺, 71.0 (10) (C_5H_{11})⁺, 57.0 (12) (C_4H_9)⁺.

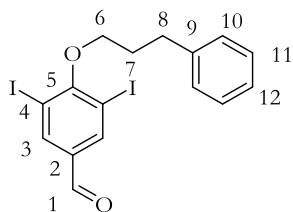
4-(3-Phenylpropoxy)-3,5-diiodbenzaldehyd (MK35)



In einem Schlenkkolben unter Argon wurden 1.53 g (11.1 mmol, 1.2 Äq.) Kaliumcarbonat in 15 mL trockenem Dimethylformamid suspendiert und für eine Stunde mit Argon gespült. Anschließend wurden 3.44 g (9.23 mmol, 1.0 Äq.) 4-Hydroxy-3,5-diiodobenzaldehyd hinzugegeben und für eine Stunde bei 65 °C gerührt. 3.4 mL (10.2 mmol, 1.1 Äq.) 1-Iod-3-phenylpropan wurden hinzugegeben und für weitere 18 Stunden bei 65 °C gerührt. Anschließend wurde Wasser hinzugegeben, wobei das Rohprodukt ausfiel. Umkristallisieren aus Ethanol lieferte das Produkt als weißen Feststoff mit einer Ausbeute von 66 %.

Ausbeute: 3.00 g (6.10 mmol, 66 %)

Analytik:



$C_{16}H_{14}I_2O_2$
Exakte Masse = 491.9083
M = 492.10

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ in [ppm] =

9.80 (s, 1 H, H-1), 8.27 (s, 2 H, H-3), 7.34 – 7.27 (m, 4 H, H-10, H-11), 7.23 – 7.2.0 (m, 1 H, H-12), 4.10 (t, 2 H, $^3J_{6,7} = 6.4$ Hz, H-6), 2.94 (m, 2 H, H-8), 2.29 (m, 2 H, H-7).

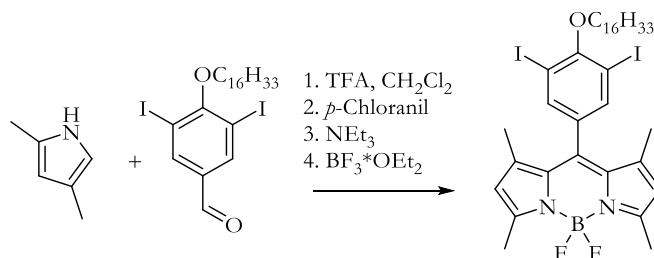
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ in [ppm] =

188.2 (C-1), 163.1 (C-5), 141.6 (C-9), 141.4 (C-3), 135.3 (C-2), 128.6 (C-10, C-11), 126.2 (C-12), 91.8 (C-4), 73.4 (C-6), 32.4 (C-8), 31.9 (C-7).

HR-MS (EI): m/z berechnet für $(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{I}_2\text{O}_2)^{+}$: 491.9083, gefunden: 491.9077.

MS (EI): m/z (%) = 491.9 (12) $(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{I}_2\text{O}_2)^{+}$, 373.8 (8) $(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{I}_2\text{O}_2\text{-C}_9\text{H}_{10})^{+}$, 246.9 (5) $(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{I}_2\text{O}_2\text{-C}_9\text{H}_{10}\text{-I})^{+}$, 118.1 (75) $(\text{C}_9\text{H}_{10})^{+}$, 91.0 (100) $(\text{C}_7\text{H}_7)^{+}$.

5,5-Difluor-10-[4-(hexadecyloxy)-3,5-diiodphenyl]-1,3,7,9-tetramethyl-5H-4 λ^4 ,5 λ^4 -dipyrrolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin (MK9)



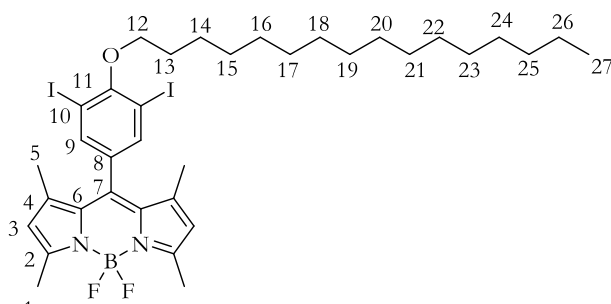
In einem 250 mL Schlenkkolben wurden 50 mL trockenes Dichlormethan unter Argon vorgelegt. Dazu wurden nacheinander 0.91 mL (8.78 mmol, 2.1 Äq.) 2,4-Dimethylpyrrol, 2.50 g (4.18 mmol, 1.0 Äq.) 4-Hexadecyloxy-3,5-diiodbenzaldehyd und 0.1 mL Trifluoressigsäure gegeben und für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung färbte sich dunkelrot. Anschließend wurden 1.03 g (4.18 mmol, 1.0 Äq.) *p*-Chloranil hinzugefügt und für eine weitere Stunde gerührt. Daraufhin wurden 5.8 mL (41.8 mmol, 10.0 Äq.) trockenes Triethylamin zu getropft und für eine weitere Stunde gerührt. Anschließend wurden 4.2 mL (33.5 mmol, 8.0 Äq.) Bortrifluoridethyletherat zugegeben und für weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dabei färbte sich die Reaktionslösung schwarz. Die Lösung wurde mit Wasser versetzt und für eine Stunde gerührt. Die organische Phase je zweimal mit Wasser, Natriumcarbonatlösung und

gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der schwarze Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan: Cyclohexan als Eluent im Volumenverhältnis 1:1 gereinigt. Eine zweite säulenchromatographische Reinigung erfolgte an Kieselgel mit Cyclohexan: Dichlormethan im Volumenverhältnis 3:2 als Laufmittel. Das Produkt wurde nach Entfernen des Lösungsmittels mit einer Ausbeute von 15 % als orangener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 511 mg (0.63 mmol, 15 %)

R_f -Wert = 0.4 (Dichlormethan:Cyclohexan (1:1))

Analytik:



$C_{35}H_{49}BF_2I_2N_2O$
 Exakte Masse = 816.1995
 M = 816.41

1H -NMR (500.1 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ in [ppm] =

7.73 (s, 2 H, H-9), 6.00 (s, 2 H, H-3), 4.05 (t, 2 H, $^3J_{12,13} = 7.0$ Hz, H-12), 2.54 (s, 6 H, H-1), 1.95 (m, 2 H, $^3J_{13,12} = ^3J_{13,14} = 7.0$ Hz, H-13), 1.49 (s, 6 H, H-5), 1.42 (m, 2 H, $^3J_{14,15} = ^3J_{13,14} = 7.0$ Hz, H-14), 1.36-1.24 (m, 24 H, H-15 - H-26), 0.88 (t, 2 H, $^3J_{27,26} = 7.0$ Hz, H-27).

^{13}C -NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ in [ppm] =

159.2 (C-11), 156.4 (C-2), 142.6 (C-6), 139.5 (C-9), 137.3 (C-7), 134.3 (C-8), 131.3 (C-4), 121.8 (C-3), 91.3 (C-10), 74.1 (C-12), 32.1 (C-25), 30.2 (C-13), 29.9 – 29.5 (C-16 - C-24), 29.8 (C-15), 26.1 (C-14), 22.8 (C-26), 15.2 (C-1), 14.8 (C-5), 14.3 (C-27).

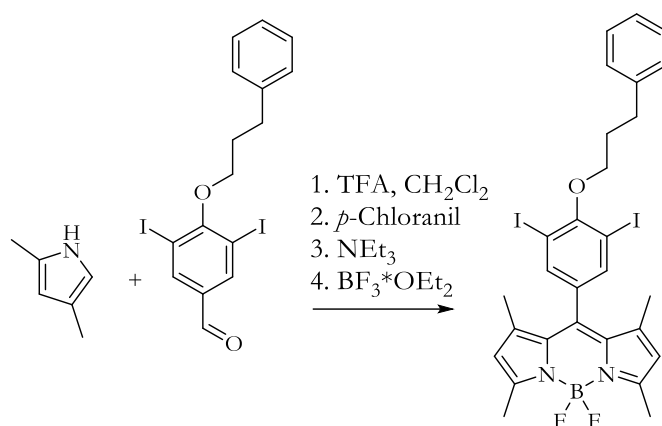
^{19}F -NMR (470.1 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ in [ppm] =

= -146.30 (dd, 2 F, $^1J_{\text{B,F}} = -32.6$ Hz)

HR-MS (ESI): m/z berechnet für $(\text{C}_{35}\text{H}_{49}\text{BF}_2\text{I}_2\text{N}_2\text{O})^+$: 816.1996 gefunden: 816.2011

MS (EI) m/z (%) = 816.2 (100) $(\text{C}_{35}\text{H}_{49}\text{BF}_2\text{I}_2\text{N}_2\text{O})^{*+}$, 690.4 (10) $(\text{C}_{35}\text{H}_{49}\text{BF}_2\text{I}_2\text{N}_2\text{O}-\text{I})^+$, 529.0 (20) $(\text{C}_{35}\text{H}_{49}\text{BF}_2\text{I}_2\text{N}_2\text{O}-\text{C}_{16}\text{H}_{33})^+$, 149.0 (13) $(\text{C}_{11}\text{H}_{17})^+$, 111.1 (21) $(\text{C}_8\text{H}_{15})^+$, 97.0 (35) $(\text{C}_7\text{H}_{13})^+$, 83.1 (38) $(\text{C}_6\text{H}_{11})^+$, 57.1 (42) $(\text{C}_4\text{H}_9)^+$.

5,5-Difluor-10-[4-(3-phenylpropyl)-3,5-diiodophenyl]-1,3,7,9-tetramethyl-5H-4 λ^4 ,5 λ^4 -dipyrrolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin (MK36)



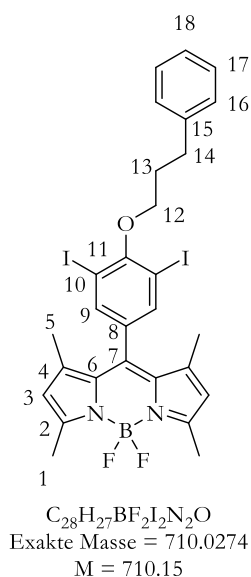
In einem 250 mL Schlenkkolben wurden 50 mL trockenes Dichlormethan unter Argon vorgelegt. Dazu wurden nacheinander 0.40 mL (3.57 mmol, 2.1 Äq.) 2,4-Dimethylpyrrol, 0.84 g (1.71 mmol, 1.0 Äq.) 4-(3-Phenylpropyl)-3,5-diiodbenzaldehyd und 0.10 mL Trifluoressigsäure gegeben und für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung färbte sich dunkelrot. Anschließend wurden 0.44 g (1.77 mmol, 1.0 Äq.) *p*-Chloranil hinzugefügt und für eine weitere Stunde gerührt. Anschließend wurden 2.4 mL (17.0 mmol, 10.0 Äq.) trockenes Triethylamin zugetropft und für eine weitere Stunde gerührt. Anschließend wurden 1.7 mL (13.62 mmol, 8.0 Äq.) Bortrifluoridethyletherat zugegeben und für weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde mit Wasser versetzt und für eine Stunde gerührt, dabei färbte sich die Reaktionslösung schwarz. Anschließend wurde die organische Phase je zweimal mit Wasser, Natriumcarbonatlösung und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, mit Natriumsulfat

getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der schwarze Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel, mit Dichlormethan: Cyclohexan im Volumenverhältnis 3:2 als Eluent gereinigt. Das Produkt wurde nach Entfernen des Lösungsmittels mit einer Ausbeute von 12 % als orangener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 148 mg (0.21 mmol, 12 %)

R_f-Wert = 0.3 (Dichlormethan: Cyclohexan (1:1))

Analytik:



¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 298 K): δ in [ppm] =

7.74 (s, 2 H, H-9), 7.31 (m, 4 H, H-16, H-17), 7.22 (m, 1 H, H-18), 6.01 (s, 2 H, H-3), 4.12 (t, 2 H, ³J_{12,13} = 6.3 Hz, H-12), 2.96 (m, 2 H, H-14), 2.55 (s, 6 H, H-1), 2.30 (m, 2 H, H-13), 1.49 (s, 6 H, H-5).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 298 K): δ in [ppm] =

159.1 (C-11), 156.4 (C-2), 142.9 (C-6), 141.7 (C-15), 139.6 (C-9), 137.2 (C-7), 134.5 (C-8), 131.3 (C-4), 128.6 (C-16, C-17), 168.2 (C-18), 121.8 (C-3), 91.2 (C-10), 73.5 (C-12), 32.5 (C-14), 31.9 (C-13), 15.2 (C-5), 14.8 (C-1).

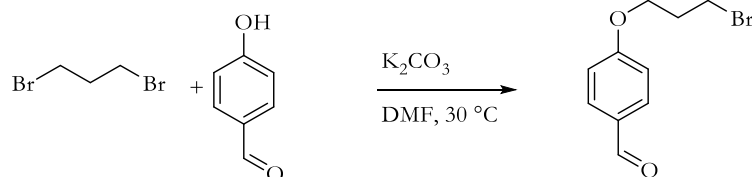
¹⁹F-NMR (470.6 MHz, CDCl₃, 298 K): δ in [ppm] =

-146.17 (dd, 2 F, ¹J_{B,F} = -32.4 Hz)

HR-MS (ESI-(+)): m/z berechnet für $C_{28}H_{27}BF_2I_2N_2O^+$: 710.0273, gefunden: 710.0280.

MS (ESI-(+)) $m/z = 743.026 [M+O_2+H]^+$, 710.028 $[M]^+$, 691.029 $[M-F]^+$.

4-(3-Brompropoxy)benzaldehyd (MK51)

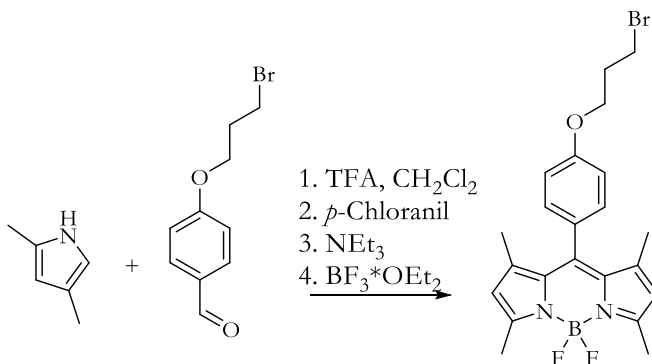


In einem Schlenkcolben unter Argon wurde eine Mischung aus 5.00 g (40.9 mmol, 1.0 Äq.) 4-Hydroxybenzaldehyd, 12.6 mL (24.8 g, 123 mmol, 3.0 Äq.) 1,3-Dibrompropan und 16.9 g (99.0 mmol, 2.5 Äq.) Kaliumcarbonat in trockenem Dimethylformamid suspendiert und bei 30 °C für 16 Stunden gerührt. Anschließend wurde Chloroform hinzugegeben und mehrfach mit kaltem Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurden säulenchromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan: Ethylacetat im Volumenverhältnis 3:1 als Eluent gereinigt. Das Produkt konnte in einer Ausbeute von 90 % als braunes Öl erhalten werden.

Ausbeute: 8.96 g (36.8 mmol, 90 %, Lit. 65 %)^[187]

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[187]

5,5-Difluor-10-[4-(3-Brompropyloxy)phenyl]-1,3,7,9-tetramethyl-5*H*-4 λ^4 ,5 λ^4 -dipyrrolo[1,2-*c*:2',1'-*f'*][1,3,2]diazaborinin (MK52)

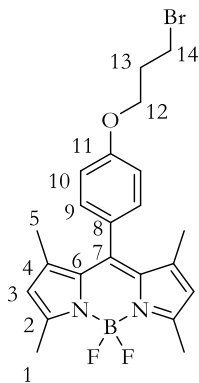


In einem 250 mL Schlenkkolben wurden 50 mL trockenes Dichlormethan unter Argon vorgelegt. Dazu wurden nacheinander 1.3 mL (12.5 mmol, 2.2 Äq.) 2,4-Dimethylpyrrol, 1.45 g (5.96 mmol, 1.0 Äq.) 4-(3-Brompropyl)-benzaldehyd und 0.1 mL Trifluoressigsäure gegeben und für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung färbte sich dunkelrot. Es wurden 1.47 g (5.96 mmol, 1.0 Äq.) *p*-Chloranil hinzugefügt und für eine weitere Stunde gerührt. Anschließend wurden 8.4 mL (59.6 mmol, 10.0 Äq.) Triethylamin zu getropft und eine Stunde gerührt. Daraufhin wurden 6.0 mL (47.7 mmol, 8.0 Äq.) Bortrifluoridethyletherat zugegeben und für weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dabei färbte sich die Reaktionslösung schwarz. Die Lösung wurde mit Wasser versetzt und für eine Stunde gerührt. Anschließend wurde die organische Phase je zweimal mit Wasser, gesättigter Natriumcarbonatlösung und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der schwarze Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel, mit Dichlormethan: Cyclohexan im Volumenverhältnis 1:1 als Eluent gereinigt. Eine zweite säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit dem Laufmittel Cyclohexan: Dichlormethan im Volumenverhältnis 3:2. Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 19 % als orangener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 552 mg (1.13 mmol, 19 %)

R_F-Wert = 0.4 (Dichlormethan: Cyclohexan (1:1))

Analytik:



$C_{22}H_{24}BBrF_2N_2O$
 Exakte Masse = 460.1133
 M = 461.16

1H -NMR (500.1 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ in [ppm] =

7.18 - 7.16 (m, 2H, H-9), 7.02 - 7.00 (m, 2 H, H-10), 5.98 (s, 2 H, H-3), 4.16 (t, 2 H, $^3J_{12,13} = 5.8$ Hz, H-12), 3.64 (t, 2 H, $^3J_{14,13} = 6.0$ Hz, H-14), 2.55 (s, 6 H, H-1), 2.37 (*pseudo* quint. 2 H, $^3J_{13,14} = ^3J_{13,12} = 5.8$ Hz, H-13), 1.43 (s, 6 H, H-5).

^{13}C -NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ in [ppm] =

159.4 (C-11), 155.5 (C-2), 143.3 (C-7), 141.9 (C-6), 131.9 (C-4), 129.4 (C-9), 127.5 (C-8), 121.3 (C-3), 115.5 (C-10), 65.7 (C-12), 32.5 (C-13), 30.0 (C-14), 14.7 (C-1), 14.7 (C-5).

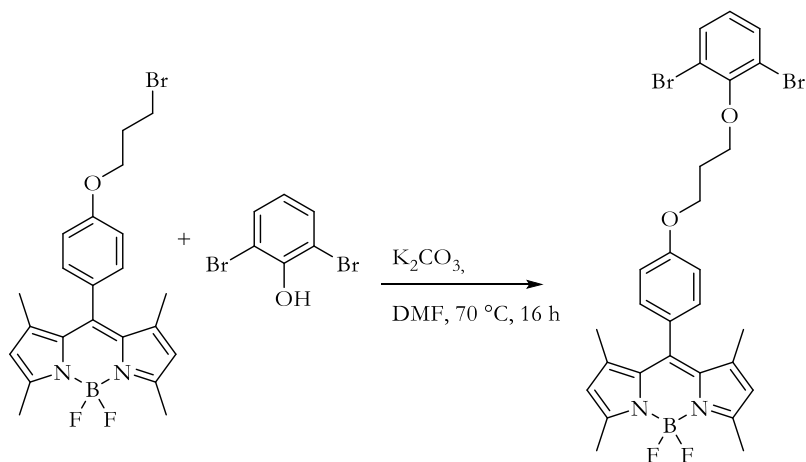
^{19}F -NMR (470.6 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ in [ppm] =

-146.33 (dd, 2 F, $^1J_{B,F} = -33.4$ Hz).

HR-MS (EI): m/z berechnet für $(C_{22}H_{24}BBrF_2N_2O)^{+}$: 460.1133, gefunden: 460.1135.

MS (EI) m/z (%) = 460.1 $(C_{22}H_{24}BBrF_2N_2O)^{+}$ (100), $(C_{22}H_{24}BBrF_2N_2O-H_2-CH_3)^{+}$ (20), $(C_{22}H_{24}BBrF_2N_2O-Br)^{+}$ (35).

**5,5-Difluor-10-{4-(3-(2,6-Dibromphenoxy)propoxy)}-phenyl}-1,3,7,9-tetramethyl-5*H*-
4 λ^4 ,5 λ^4 -dipyrrolo[1,2-*c*:2',1'-*f*][1,3,2]diazaborinin (MK54)**

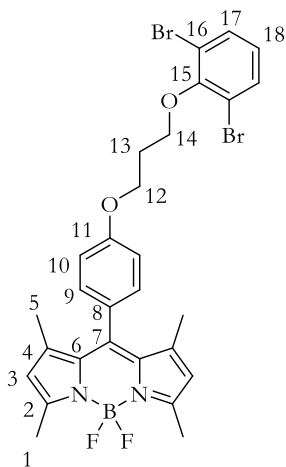


In einem Schlenkkolben unter Argon wurden 552 mg (3.99 mmol, 6.0 Äq.) Kaliumcarbonat in 5 mL trockenem Dimethylformamid suspendiert und eine Stunde mit Argon gespült. Anschließend wurden 126 mg (0.50 mmol, 1.0 Äq.) 2,6-Dibromphenol hinzugegeben und erneut für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurden 230 mg (0.50 mmol, 1.0 Äq.) 5,5-Difluor-10-[4-(3-Brompropyloxy)phenyl]-1,3,7,9-tetramethyl-5*H*-4 λ^4 ,5 λ^4 -dipyrrolo[1,2-*c*:2',1'-*f*][1,3,2]diazaborinin hinzugegeben und für 16 Stunden bei 70 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan aufgenommen. Die vereinigten organischen Phasen wurden je zweimal mit gesättigter Natriumcarbonatlösung, Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde erneut unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde zweimal säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan: Cyclohexan im Volumenverhältnis 1:1 als Eluent gereinigt. Das Produkt konnte als roter Feststoff mit einer Ausbeute von 66 % erhalten werden.

Ausbeute: 552 mg (1.13 mmol, 66 %)

R_f Wert = 0.5 (Dichlormethan: Cyclohexan (1:1))

Analytik:



$C_{28}H_{27}BBr_2F_2N_2O_2$
 Exakte Masse = 630.0500
 M = 632.15

1H -NMR (500.1 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ in [ppm] =

7.49 (d, 2 H, $^3J_{17,18} = 8.0$ Hz, H-17), 7.18 - 7.16 (m, 2 H, H-9), 7.06 - 7.04 (m, 2 H, H-10), 6.87 (pseudo t, 1 H, $^3J_{18,17} = 8.0$ Hz, H-18), 5.95 (s, 2 H, H-3), 4.36 (t, 2 H, $^3J_{12,13} = 5.8$ Hz, H-12), 4.24 (t, 2 H, $^3J_{14,13} = 6.0$ Hz, H-14), 2.55 (s, 6 H, H-1), 2.37 (pseudo quint., 2 H, $^3J_{13,14} = 6.0$ Hz, $^3J_{13,12} = 5.8$ Hz, H-13), 1.44 (s, 6 H, H-5).

^{13}C -NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ in [ppm] =

159.7 (C-11), 155.4 (C-2), 153.2 (C-15), 143.3 (C-8), 142.1 (C-7), 132.9 (C-17), 132.0 (C-4), 129.3 (C-9), 127.1 (C-6), 126.6 (C-18), 121.2 (C-3), 118.6 (C-16), 115.3 (C-10), 69.5 (C-14), 64.4 (C-12), 30.1 (C-13), 14.7 (C-1, C-5).

^{19}F -NMR (470.1 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ in [ppm] =

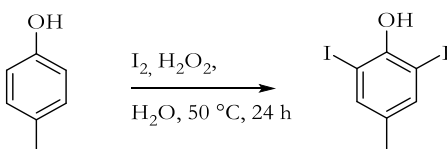
-146.33 (dd, 2 F, $1J_{B,F} = -32.8$ Hz)

HR-MS (ESI-(+)): m/z berechnet für $(C_{28}H_{27}BBr_2F_2N_2O_2H)^+$: 633.0560, gefunden: 633.0535.

MS (ESI-(+)) m/z = 1287.085 $(2M+Na)^+$, 655.036 $(M+Na)^+$, 633.056 $(M+H)^+$, 632.045 $(M)^+$.

Die Daten aus der Kristallstrukturanalyse befinden sich im Anhang (Tabelle 8.2).

2,6-Diiod-4-methyl-phenol (MK55)

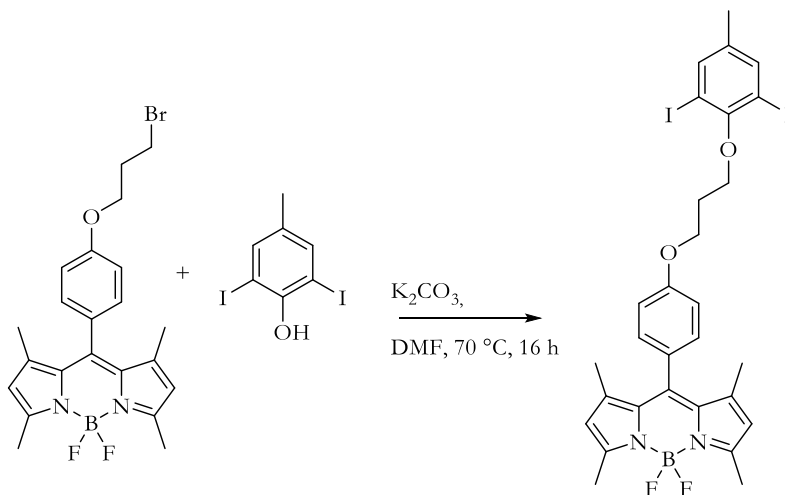


Zu einer Suspension aus 1.08 g (10.0 mmol, 1.0 Äq.) 2-Methylphenol und 3.82 g (15.1 mmol, 1.5 Äq.) Iod in 50 mL Wasser wurden 3.1 mL (30 %, 30.0 mmol, 3.0 Äq.) Wasserstoffperoxid hinzugegeben und 24 Stunden bei 50 °C gerührt. Anschließend wurde gesättigte Natriumthiosulfatlösung hinzugegeben und für weitere 30 Minuten gerührt. Daraufhin wurde das Gemisch dreimal mit Ethylacetat extrahiert und die vereinigten organische Phasen mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan: Dichlormethan im Volumenverhältnis 5:1 als Eluent gereinigt. Das Produkt konnte als weißer kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 28 % erhalten werden.

Ausbeute: 1.00 g (2.78 mmol, 28 %, Lit. 77 %)^[176]

Die analytischen Daten stimmen mit den Literatur Daten überein.^[176]

5,5-Difluor-10-{4-[3-(2,6-diiod-4-methyl-phenoxy)propoxy]-phenyl}-1,3,7,9-tetramethyl-5H-4λ⁴,5λ⁴-dipyrrolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin (MK57)

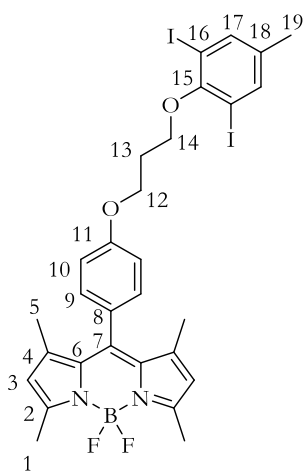


In einem Schlenkkolben unter Argon wurden 360 mg (2.61 mmol, 4.0 Äq.) Kaliumcarbonat in 10 mL trockenem Dimethylformamid suspendiert und eine Stunde mit Argon gespült. Anschließend wurden 235 mg (0.65 mmol, 1.0 Äq.) 2,6-Diiod-4-methylphenol hinzugegeben und erneut für eine Stunde gerührt. Daraufhin wurden 300 mg (0.65 mmol, 1.0 Äq.) 5,5-Difluor-10-[4-(3-Brompropyloxy)phenyl]-1,3,7,9-tetramethyl-5*H*-4λ⁴,5λ⁴-dipyrrolo[1,2-*c*:2',1'-*f*][1,3,2]diazaborinin hinzugegeben und für 16 Stunden bei 70 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wurde je zweimal mit gesättigter Natriumcarbonatlösung, Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde erneut unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan:Cyclohexan im Volumenverhältnis 1:2 als Eluent gereinigt. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 35 % als orangefarbiger Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 108 mg (0.15 mmol, 35 %)

R_f-Wert = 0.2 (Dichlormethan:Cyclohexan (1:2))

Analytik:



C₂₈H₂₇BF₂I₂N₂O₂
 Exakte Masse = 740.0380
 M = 740.18

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ in [ppm] =

7.26 (s, 2 H, H-17), 7.23 - 7.18 (m, 2 H, H-9), 7.10 – 7.07 (m, 2 H, H-10), 6.00 (s, 2 H, H-3), 4.39 (t, 2 H, $^3J_{12,13} = 6.0$ Hz, H-12), 4.20 (t, 2 H, $^3J_{14,13} = 6.0$ Hz, H-14), 2.58 (s, 6 H, H-1), 2.26 (s, 3 H, H-19), 2.23 (*p* quint., 2 H, $^3J_{13,14} = 6.0$ Hz, $^3J_{13,12} = 5.9$ Hz, H-13), 1.44 (s, 6 H, H-5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ in [ppm] =

159.5 (C-11), 155.2 (C-15), 155.2 (C-2), 143.1 (C-6), 141.9 (C-7), 140.3 (C-17), 137.9 (C-18), 131.9 (C-4), 129.2 (C-9), 129.2 (C-8), 121.1 (C-3), 115.2 (C-10), 90.4 (C-16), 69.2 (C-14), 64.2 (C-12), 29.9 (C-13), 19.7 (C-19), 14.6 (C-1, C-5).

$^{19}\text{F-NMR}$ (470.1 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ in [ppm] =

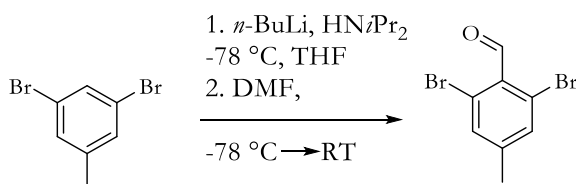
-146.37 (dd, 2 F, $^1J_{\text{B,F}} = -32.8$ Hz)

HR-MS (EI): m/z berechnet für $(\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{BBF}_2\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_2)^+$: 739.0380, gefunden: 739.0396.

MS (EI) m/z (%) = 740.1 (M)⁺ (100), 380.2 (M-C₇H₆I₂O)⁺ (10).

Die Daten aus der Kristallstrukturanalyse befinden sich im Anhang (Tabelle 8.3).

2,6-Dibrom-4-methylbenzaldehyd (MK42)



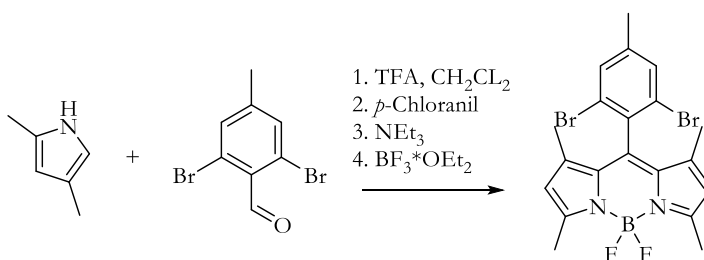
In einem Schlenkkolben unter Argon wurden 1.70 mL (12.24 mmol, 1.2 Äq.) Diisopropylamin in trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Hierzu wurden 4.8 mL (2.5 M, 12.1 mmol, 1.2 Äq.) *n*-Butyllithium hinzugegeben und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ für 30 Minuten gerührt. Anschließend wurden 2.5 g (10.1 mmol, 1.0 Äq.) 1,3-Dibrom-5-methylbenzol hinzugefügt und für 30 Minuten bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Danach wurden 1.5 mL (20.0 mmol, 2.0 Äq.) Dimethylformamid hinzugegeben und für weitere zehn Minuten bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur erwärmt und mit 50 mL verdünnter Schwefelsäure

(10 %) die Reaktion beendet. Es wurde dreimal mit Diethylether extrahiert und die organische Phase je zweimal mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert und das Produkt als weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 24 % werden.

Ausbeute: 660 mg (2.37 mmol, 24 %, Lit. 65 %)^[188]

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[188]

5,5-Difluor-10-(2,6-dibrom-4-methyl-phenyl)-1,3,7,9-tetramethyl-5H-4λ⁴,5λ⁴-dipyrrolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin (MK43)



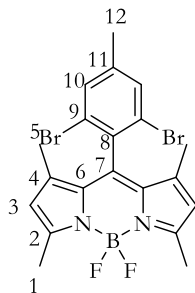
In einem 250 mL Schlenkkolben wurden 30 mL trockenes Dichlormethan unter Argon vorgelegt. Dazu wurden nacheinander 0.6 mL (6.02 mmol, 2.2 Äq.) 2,4-Dimethylpyrrol, 750 mg (2.70 mmol, 1.0 Äq.) 2,6-Dibrom-4-methylbenzaldehyd und 0.1 mL Trifluoressigsäure gegeben und für 16 Stunden gerührt. Die Lösung färbte sich dunkelrot. Anschließend wurden 664 mg (2.70 mmol, 1.0 Äq.) *p*-Chloranil hinzugefügt und für eine weitere Stunde gerührt. Danach wurden 3.8 mL (27.0 mmol, 10.0 Äq.) Triethylamin zu getropft und eine Stunde gerührt. Anschließend wurden 2.7 mL (21.6 mmol, 8.0 Äq.) Bortrifluoridethyletherat zugegeben und für weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dabei färbte sich die Reaktionslösung schwarz. Die Lösung wurde mit Wasser versetzt und für eine Stunde gerührt. Anschließend wurde die organische Phase je zweimal mit Wasser, gesättigter Natriumcarbonatlösung und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der schwarze Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel, mit Dichlormethan: Cyclohexan im Volumenverhältnis 3:2 als Eluent gereinigt, eine zweite säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit dem Laufmittel Cyclohexan: Etylacetat

im Volumenverhältnis 10:1. Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 21 % als roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 285 mg (0.58 mmol, 21 %)

R_f -Wert = 0.5 (Cylohexan:Dichlormethan (3:2))

Analytik:



$C_{20}H_{19}BBr_2F_2N_2$
 Exakte Masse = 493.9976
 M = 496.00

1H -NMR (500.1 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ in [ppm] =

7.50 (d, 2 H, $^4J_{10,10} = 0.9$ Hz, H-10), 6.00 (s, 2 H, H-3), 2.57 (s, 6 H, H-1), 2.40 (s, 3 H, H-12),
 1.50 (s, 6 H, H-5).

^{13}C -NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ in [ppm] =

156.2 (C-2), 142.3 (C-9), 141.6 (C-6), 138.5 (C-7), 133.1 (C-8), 133.0 (C-10), 130.3 (C-4), 123.2
 (C-11), 121.1 (C-3), 20.9 (C-12), 14.9 (C-5), 13.7 (C-1).

^{19}F -NMR (470.1 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ in [ppm] =

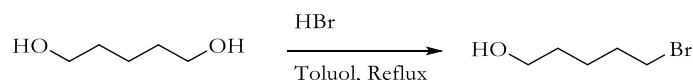
-146.44 (dd, 2 F, $^1J_{B,F} = -33.0$ Hz)

HR-MS (ESI-+): m/z berechnet für $C_{20}H_{19}BBr_2F_2N_2H$: 497.0033, gefunden: 497.0033.

MS (ESI-+) $m/z = 497.004$ (M+H) $^+$, 449.006 (M+H-BF $_2$) $^+$.

Die Daten aus der Kristallstrukturanalyse befinden sich im Anhang (Tabelle 8.4).

5-Brom-1-pentanol (MK47)

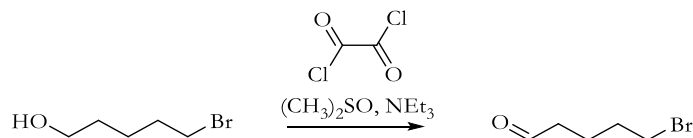


In einem 250 mL Rundkolben wurden 17.0 g (163 mmol, 1.0 Äq.) 1,5-Pentandiol mit 80 mL Toluol versetzt. Hierzu wurden 10.7 mL (48 %, 190 mmol, 1.2 Äq.) Bromwasserstoff hinzugegeben und mit einem Wasserabscheider refluxiert. Nach drei Stunden wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und für 16 Stunden gerührt. Anschließend wurde mit 1 M Natriumhydroxidlösung bei 0 °C die Reaktion beendet. Beide Phasen wurden separiert und die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurden säulenchromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan: Ethylacetat im Volumenverhältnis 4:1 als Eluent gereinigt. Das Produkt konnte in einer Ausbeute von 39 % als gelbes Öl erhalten werden.

Ausbeute: 10.71 g (64.13 mmol, 39 %, Lit. 85 %)^[172]

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[172]

5-Brom-1-pentanal (MK45)



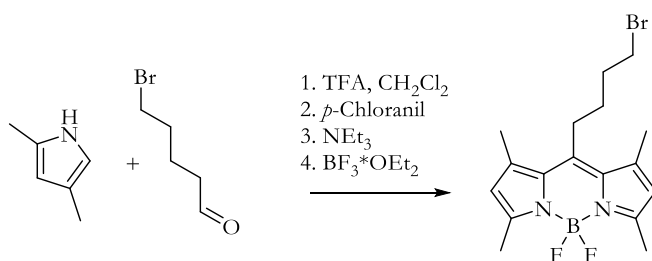
In einem Schlenkkolben unter Argon wurden 2.4 mL (28.22 mmol, 1.4 Äq.) Oxalylchlorid mit 40 mL trockenem Dichlormethan versetzt, für 30 Minuten entgast und anschließend auf -78 °C gekühlt. Anschließend wurden 3.40 mL (47.88 mmol, 2.4 Äq.) Dimethylsulfoxid langsam zugegeben. Zu der Reaktionslösung wurden 3.34 g (20.0 mmol, 1.0 Äq.) 5-Brom-1-pentanol zugegeben und für 15 Minuten gerührt. Anschließend wurden 14.0 mL (100 mmol, 5.0 Äq.)

Triethylamin zugegeben, auf Raumtemperatur erwärmt und für 18 Stunden gerührt. Anschließend wurden 100 mL Wasser hinzugegeben und für zehn Minuten gerührt. Es wurde mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 100 mL 1-%iger Salzsäure, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt wurde nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck als braunes Öl mit einer Ausbeute von 62 % erhalten. Die im Produkt enthaltene Verunreinigung (10 %) konnte leider nicht vollständig entfernt werden (bestimmt über $^1\text{H-NMR}$).

Ausbeute: 2.32 g (14.1 mmol, 62%, 10 % Verunreinigung, Lit. 85 %)^[189]

Die analytischen Daten sprechen mit den Literaturdaten überein.^[189,190]

Versuch zur Darstellung von **5,5-Difluor-10-(3,5-dibromphenyl)-1,3,7,9-tetramethyl-5H-4 λ^4 ,5 λ^4 -dipyrrolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin (MK48)**



In einem 250 mL Schlenkkolben wurden 100 mL trockenes Dichlormethan unter Argon vorgelegt. Dazu wurden nacheinander 2.01 g (22.9 mmol, 2.1 Äq.) 2,4-Dimethylpyrrol, 2.00 g (10 % Verunreinigung, 10.9 mmol, 1.0 Äq.) 5-Brom-1-pentanal und 0.10 mL Trifluoressigsäure gegeben und für 16 Stunden gerührt. Die Lösung färbte sich dunkelrot. Anschließend wurden 2.95 g (12.0 mmol, 1.2 Äq.) *p*-Chloranil hinzugefügt und für eine weitere Stunde gerührt. Danach wurden 15.1 mL (109 mmol, 10.0 Äq.) Triethylamin zugetropft und eine Stunde gerührt. Anschließend wurden 10.8 mL (87.2 mmol, 8.0 Äq.) Bortrifluoridethyletherat zugegeben und für weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dabei färbte sich die Reaktionslösung schwarz. Die Lösung wurde mit Wasser versetzt und für eine Stunde gerührt. Anschließend wurde die organische Phase je zweimal mit Wasser, Natriumcarbonatlösung und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter

vermindertem Druck entfernt. Der schwarze Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan: Cyclohexan im Volumenverhältnis 1:1 als Eluent gereinigt, eine zweite Säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit dem Laufmittel Cyclohexan: Dichlormethan im Volumenverhältnis 2:1. Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 12 % als orangener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 520 mg (1.36 mmol, 12 %)

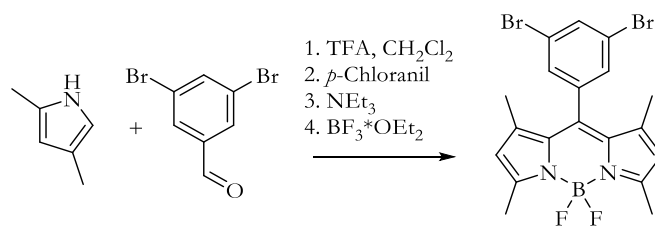
R_f -Wert = 0.4 (Cyclohexan:Dichlormethan (1:1))

Das Produkt zersetzte sich leider innerhalb weniger Stunden im Eisfach und war so für weitere Reaktionen nicht zugänglich. Für die Charakterisierung konnte lediglich ein ^{19}F -NMR gemessen werden.

^{19}F -NMR (470.1 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ in [ppm] =

-146.59 (dd, 2 F, $1J_{\text{B,F}} = -33.0$ Hz).

5,5-Difluor-10-(3,5-dibromphenyl)-1,3,7,9-tetramethyl-5*H*-4 λ^4 ,5 λ^4 -dipyrrolo[1,2-*c*:2',1'-*f*][1,3,2]diazaborinin (MK2)



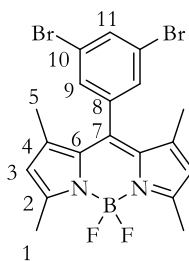
In einem 250 mL Schlenkkolben wurden 100 mL trockenes Dichlormethan unter Argon vorgelegt. Dazu wurden nacheinander 2.2 mL (21.0 mmol, 2.1 Äq.) 2,4-Dimethylpyrrol, 2.65 g (10.0 mmol, 1.0 Äq.) 3,5-Dibrombenzaldehyd und 0.1 mL Trifluoressigsäure gegeben und für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung färbte sich dunkelrot. Anschließend wurden 2.46 g (10.0 mmol, 1.0 Äq.) *p*-Chloranil hinzugefügt und für eine weitere Stunde gerührt. Danach wurden 14.0 mL (100 mmol, 10.0 Äq.) Triethylamin zugetropft und eine Stunde gerührt. Daraufhin wurden 10.2 mL (80.5 mmol, 8.0 Äq.) Bortrifluoridethyletherat zugegeben und für weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dabei färbte sich die Reaktionslösung

schwarz. Die Lösung wurde mit Wasser versetzt und für eine Stunde gerührt. Anschließend wurde die organische Phase je zweimal mit Wasser, gesättigter Natriumcarbonatlösung und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der schwarze Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan: Cyclohexan im Volumenverhältnis 3:2 als Eluent gereinigt, eine zweite säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit dem Laufmittel Cyclohexan: Dichlormethan im Volumenverhältnis 1:1. Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 22 % als orangener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.06 g (2.21 mmol, 22 %).

R_f -Wert = 0.4 (Cyclohexan: Dichlormethan (1:1))

Analytik:



$C_{19}H_{17}BBr_2F_2N_2$
 Exakte Masse = 479.9820
 M = 481.97

1H -NMR (700.1 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ in [ppm] =

7.81 (*pseudot*, 1 H, $^4J_{11,9} = 2.0$ Hz, H-11), 7.44 (d, 2 H, $^4J_{9,11} = 2.0$ Hz, H-9), 6.01 (s, 1 H, H-3), 2.55 (s, 6 H, H-1), 1.49 (s, 6 H, H-5).

^{13}C -NMR (176.0 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ in [ppm] =

156.5 (C-2), 142.7 (C-6), 138.4 (C-10), 137.4 (C-7), 134.7 (C-8), 130.9 (C-4), 130.1 (C-9), 123.6 (C-11), 121.7 (C-3), 14.9 (C-1), 14.7 (C-5).

HR-MS (ESI-+): m/z berechnet für $C_{19}H_{17}BBr_2F_2N_2H$: 482.9876, gefunden: 482.9862.

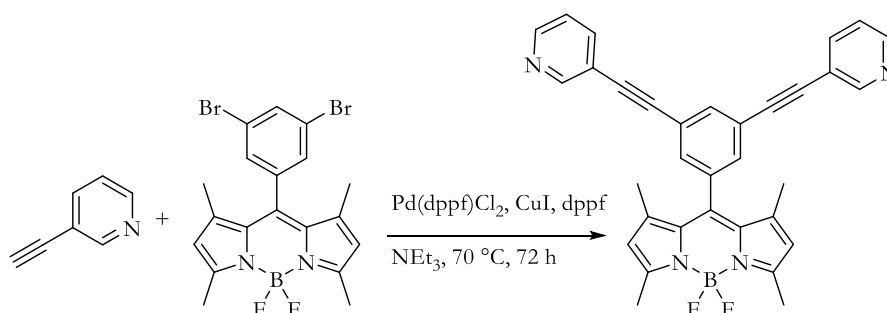
(ESI-+): $m/z = 987.0$ ($2M+Na$)⁺, 483.0 ($M+H$)⁺.

Die Daten aus der Kristallstrukturanalyse befinden sich im Anhang (Tabelle 8.5)

6.4 Synthese der Liganden

6.4.1 Synthese der Liganden für Pd₂L₄-Aggregate

5,5-Difluor-10-[3,5-bis(3-ethinylpyridin)]-1,3,7,9-tetramethyl-5*H*-4λ⁴,5λ⁴-dipyrrolo[1,2-*c*:2',1'-*f*][1,3,2]diazaborinin (MK1)



In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden 100 mg (0.21 mmol, 1.0 Äq.) 5,5-Difluor-10-(3,5-dibromphenyl)-1,3,7,9-tetramethyl-5*H*-4λ⁴,5λ⁴-dipyrrolo[1,2-*c*:2',1'-*f*][1,3,2]diazaborinin, 64 mg (0.62 mmol, 2.4 Äq.) 3-Ethinylpyridin, 4 mg (21 μmol, 10 mol-%) Kupfer(I)-Iodid, 15 mg (21 μmol, 10 mol-%) [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]palladium(II)-chlorid und 12 mg (21 μmol, 10 mol-%) 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen zusammen gegeben, dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Hierzu wurden anschließend 10 mL trockenes und zuvor entgastes Triethylamin gegeben. Es wurde für 72 Stunden bei 70 °C gerührt und anschließend das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan versetzt. Die organische Phase wurde je zweimal mit gesättigter Dinatriummethylenamintetraessigsäurelösung, gesättigter Natriumcarbonatlösung und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan: Ethylacetat im Volumenverhältnis 1:1 mit 0.5 Vol.-% Triethylamin als Eluent gereinigt. Das Produkt wurde als roter Feststoff erhalten und mittels HPLC weiter aufgereinigt wurde.

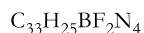
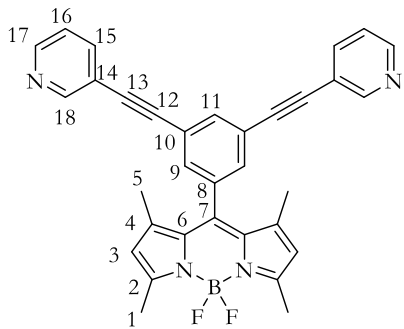
Analytische HPLC: *Knauer Eurospher* II 100-5 C18, 5 μ m; 4.0 mm x 250 mm mit integrierter Vorsäule, Flußrate: 1.0 mL/min, Acetonitril:Wasser (90:10) $t_R = 13.42$ min.

Präparative HPLC: *Knauer Eurospher* II 100-5 C18, 5 μ m; 250 mm x 16 mm + 30mm x 16 mm Vorsäule, Flußrate: 16.0 mL/min, Acetonitril:Wasser (90:10) $t_R = 12.61$ min.

Ausbeute: 55 mg (0.11 mmol, 49 %).

R_f -Wert = 0.1 (Cyclohexan:Ethylacetat (1:1) + 0.5 Vol.% Triethylamin).

Analytik:



Exakte Masse = 526.2140

M = 526.21

1H -NMR (700.1 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ in [ppm] =

8.80 (dd, 2 H, $^4J_{18,15} = 1.9$ Hz, $^5J_{18,16} = 0.9$ Hz, H-18), 8.60 (dd, 2 H, $^3J_{17,16} = 4.9$ Hz, $^4J_{17,15} = 1.6$ Hz, H-17), 7.91 (*pseudot*, 1 H, $^4J_{11,9} = 1.6$ Hz, H-11), 7.88 (ddd, $^3J_{15,16} = 7.9$ Hz, $^4J_{15,18} = 1.9$ Hz, $^4J_{15,17} = 1.6$ Hz, H-15), 7.57 (d, 2 H, $^4J_{9,11} = 1.6$ Hz, H-9), 7.36 (ddd, 2 H, $^3J_{16,15} = 7.9$ Hz, $^3J_{16,17} = 4.9$ Hz, $^5J_{16,18} = 0.9$ Hz, H-16), 6.11 (s, 2 H, H-3), 2.57 (s, 6 H, H-1), 1.59 (s, 6 H, H-5).

^{13}C -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ in [ppm] =

156.7 (C-2), 152.8 (C-18), 149.7 (C-17), 143.6 (C-6), 139.6 (C-7), 139.0 (C-15), 136.4 (C-8), 135.5 (C-11), 131.9 (C-9), 131.7 (C-4), 125.0 (C-10), 123.7 (C-16), 122.1 (C-3), 120.2 (C-14), 91.0 (C-12), 88.5 (C-13), 15.3 (C-5), 15.0 (C-1).

^{19}F -NMR (470.6 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ in [ppm] =

-146.23 (dd, 2 F, $^1J_{\text{B,F}} = -32.6$).

HR-MS (ESI-(+)) = m/z berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{BF}_2\text{N}_4\text{H}$: 527.2219, gefunden: 527.2206.

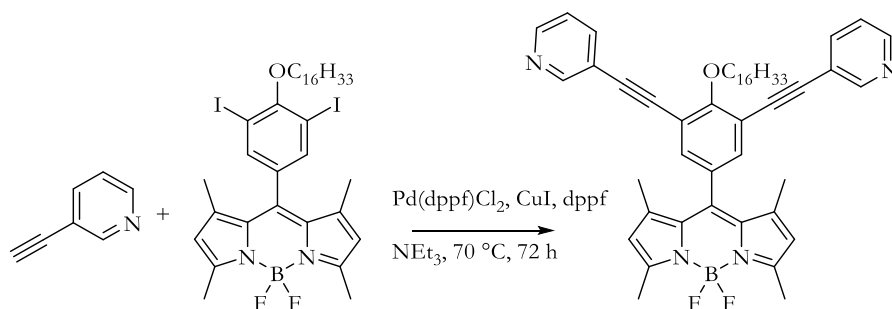
MS (ESI-(+)) m/z = 527.218 (M+H) $^+$, 1053.0 (2M+H) $^+$.

Absorption = $\lambda_{\text{max, Abs.}}$ = 505 nm

Emission = $\lambda_{\text{max, Em.}}$ = 515 nm

Die Daten aus der Kristallstrukturanalyse befinden sich im Anhang (Tabelle 8.6)

5,5-Difluor-10-{4-(hexadecyloxy)-3,5-bis[(4-(3-ethinylpyridin)]-phenyl}-1,3,7,9-tetramethyl-5H-4 λ^4 ,5 λ^4 -dipyrrolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin (MK10)



In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden 200 mg (245 μmol , 1.0 Äq.) 5,5-Difluor-10-[4-(hexadecyloxy)-3,5-diiodphenyl]-1,3,7,9-tetramethyl-5H-4 λ^4 ,5 λ^4 -dipyrrolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin, 76 mg (738 μmol , 3.0 Äq.) 3-Ethinylpyridin, 5 mg (26 μmol , 11 mol-%) Kupfer(I)-iodid, 19 mg (26 μmol , 11 mol-%) [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]palladium(II)-chlorid und 15 mg (27 μmol , 10 mol-%) 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen zusammen gegeben und dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Hierzu wurden anschließend 22 mL trockenes und zuvor entgastes Triethylamin gegeben. Es wurde für 16 Stunden gerührt bei 70 °C gerührt. Daraufhin wurden 20 mg (27 μmol , 11 mol-%) [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]palladium(II)-chlorid und 50 mg (480 μmol , 2.0 Äq.) 3-Ethinylpyridin zugegeben. Nach 24 Stunden wurden erneut 20 mg (27 μmol , 11 mol-%) [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]palladium(II)-chlorid und 50 mg

(480 μmol , 2.0 $\text{\AA}\text{q}$.) 3-Ethynylpyridin zugegeben. Nach 24 Stunden wurde das Reaktionsgemisch mit 100 mL Dichlormethan versetzt und die organische Phase wurde mit gesättigter Dinatriummethylen-diamintetraessigsäurelösung, Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan: Ethylacetat im Volumenverhältnis 1:1 mit 0.5 Vol.-% Triethylamin als Eluent gereinigt. Das erhaltene rote Produkt wurde mittels HPLC weiter gereinigt.

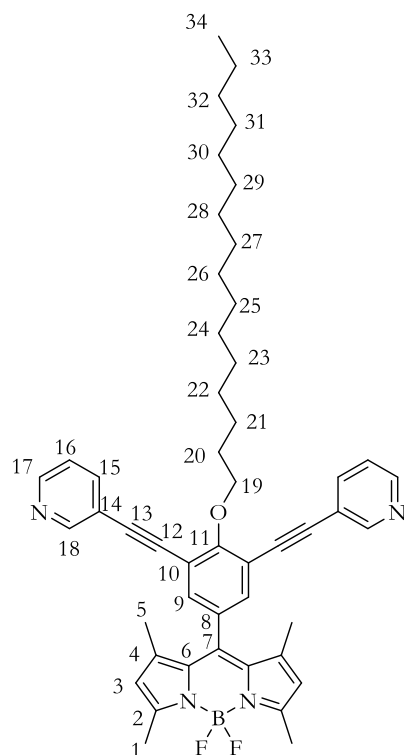
Analytische HPLC: *Knauer Eurospher II 100-5 C18*, 5 μm ; 4.0 mm x 250 mm mit integrierter Vorsäule, Flußrate: 1.0 mL/min, Methanol:Chloroform (75:25), $t_{\text{R}} = 5.46$ min.

Präparative HPLC: : Peakrecyclingaufbau 4 Cyclen, 20.66 min., *Knauer Eurospher II 100-5 C18*, 5 μm ; 250 mm x 16 mm ohne Vorsäule, Flußrate: 16.0 mL/min, Methanol:Wasser (75:25), $t_{\text{R}} = 20.66$ min .

Ausbeute: 129 mg (0.17 mmol, 68 %)

R_{f} -Wert = 0.1 (Cyclohexan:Ethylacetat (1:1) + 0.5 Vol.% Triethylamin).

Analytik:



$C_{49}H_{57}BF_2N_4O$
Exakte Masse = 766.4593
M = 766.83

1H -NMR (500.1 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ in [ppm] =

8.75 (dd, 2 H, $^4J_{18,15} = 1.9$ Hz, $^5J_{18,16} = 0.9$ Hz, H-18); 8.56 (dd, 2 H, $^3J_{17,16} = 4.9$ Hz, $^4J_{17,15} = 1.7$ Hz, H-17); 7.82 (ddd, 2 H, $^3J_{15,16} = 7.9$ Hz, $^4J_{15,18} = 1.9$ Hz, $^4J_{15,17} = 1.7$ Hz, H-15), 7.49 (s, 2 H, H-9), 7.31 (ddd, 2 H, $^3J_{16,15} = 7.9$ Hz, $^3J_{16,17} = 4.9$ Hz, $^5J_{16,18} = 0.9$ Hz, H-16), 6.06 (s, 2 H, H-3), 4.45 (t, 2 H, $^3J_{19,20} = 6.4$ Hz, H-19), 2.52 (s, 6 H, H-1), 1.94 - 1.89 (m, 2 H, H-20), 1.61-1.55 (m, 8 H, H-21, H-5), 1.38 - 1.32 (m, 2 H, H-22), 1.30 - 1.18 (m, 22 H, H-23 - H-33), 0.86 (t, 3 H, $^3J_{34,33} = 6.8$ Hz, H-34).

^{13}C -NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ in [ppm] =

161.9 (C-11), 156.0 (C-2), 152.1 (C-18), 149.1 (C-17), 143.0 (C-6), 139.2 (C-7), 138.2 (C-15), 133.5 (C-9), 131.3 (C-4), 130.1 (C-8), 123.1 (C-16), 121.4 (C-3), 119.9 (C-14), 118.2 (C-10), 91.5 (C-13), 87.6 (C-12), 75.1 (C-19), 31.9 (C-33), 30.5 (C-20), 29.7 - 29.4 (C-23 - C-32), 26.3 (C-21), 22.7 (C-22), 14.8 (C-5), 14.8 (C-1), 13.9 (C-34).

^{19}F -NMR (470.6 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ in [ppm] =

-146.23 (dd, 2 F, $^1J_{\text{B,F}} = -32.6$).

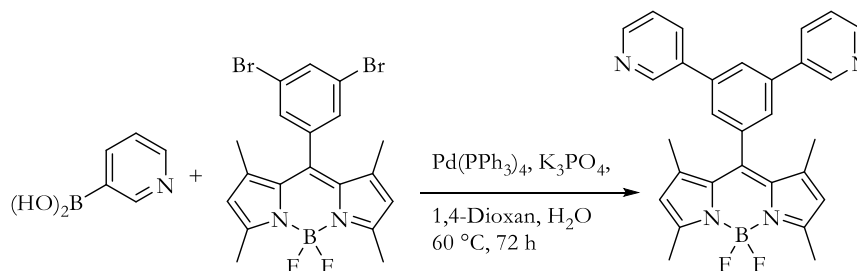
HR-MS (ESI) m/z = berechnet für $\text{C}_{49}\text{H}_{57}\text{BF}_2\text{N}_4\text{OH}$: 767.4675, gefunden: 767.4675.

MS (ESI-(+)) m/z = 767.467 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$, 384.237 ($\text{M}+2\text{H}$) $^{2+}$.

Absorption = $\lambda_{\text{max, Abs.}}$ = 505 nm

Emission = $\lambda_{\text{max, Em.}}$ = 515 nm

5,5-Difluor-10-[3,5-bis-3-pyridin-phenyl]-1,3,7,9-tetramethyl-5H-4 λ^4 ,5 λ^4 -dipyrrolo[1,2-*c*:2',1'-*f'*][1,3,2]diazaborinin (MK60)

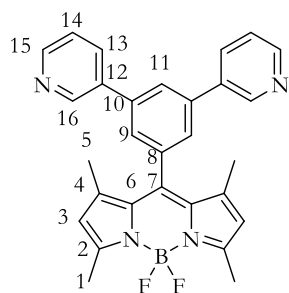


In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden 101 mg (21 μmol , 1.0 Äq.) 5,5-Difluor-10-(3,5-dibromphenyl)-1,3,7,9-tetramethyl-5H-4 λ^4 ,5 λ^4 -dipyrrolo[1,2-*c*:2',1'-*f'*][1,3,2]diazaborinin, 106 mg (0.86 mmol, 4.1 Äq.) 3-Pyridinboronsäure, 24 mg (21 μmol , 10 mol-%) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 270 mg (1.27 mmol, 6.1 Äq.) Kaliumphosphat in 3 mL Wasser und 0.75 mL 1,4-Dioxan gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde dreimal entgast und anschließend bei 60 °C für 72 Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde Dichlormethan versetzt, je zweimal mit gesättigter Dinatriumethyldiamintetraessigsäurelösung, Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan: Ethylacetat im Volumenverhältnis 1:1 mit 0.5 Vol.-% Triethylamin als Eluent gereinigt. Das Produkt wurde als roter Feststoff in einer Ausbeute von 57 % erhalten.

Ausbeute: 57 mg (0.11 mmol, 49 %).

R_f-Wert = 0.1 (Cyclohexan:Ethylacetat (1:1) + 0.5 Vol.% Triethylamin).

Analytik:



C₃₃H₂₅BF₂N₄
Exakte Masse = 478.2140
M = 478.35

¹H-NMR (700.1 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ in [ppm] =

8.93 (dd, 2 H, ⁴J_{16,12} = 2.4 Hz, ⁵J_{16,14} = 0.9 Hz, H-16), 8.63 (dd, 2 H, ³J_{15,14} = 4.8 Hz, ⁴J_{15,13} = 1.6 Hz, H-15), 8.01 – 7.94 (m, 3 H, H-11, H-13), 7.64 (d, 2 H, ³J_{9,11} = 1.8 Hz), 7.42 (ddd, 2 H, ³J_{14,13} = 8.0 Hz, ³J_{14,15} = 4.8 Hz, ⁵J_{14,16} = 0.9 Hz, H-14), 6.06 (s, 2 H, H-3), 2.54 (s, 6 H, H-1), 1.53 (s, 6 H, H-5).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ in [ppm] =

156.0 (C-2), 149.2 (C-15), 148.1 (C-16), 143.1 (C-6), 140.6 (C-7), 140.0 (C-10), 135.2 (C-12), 134.2 (C-14), 131.2 (C-4), 126.3 (C-11), 123.6 (C-9, C-14), 121.7 (C-3), 14.8 (C-5), 14.4 (C-1).

¹⁹F-NMR (470.6 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ in [ppm] =

-146.23 (dd, 2 F, ¹J_{B,F} = -32.6).

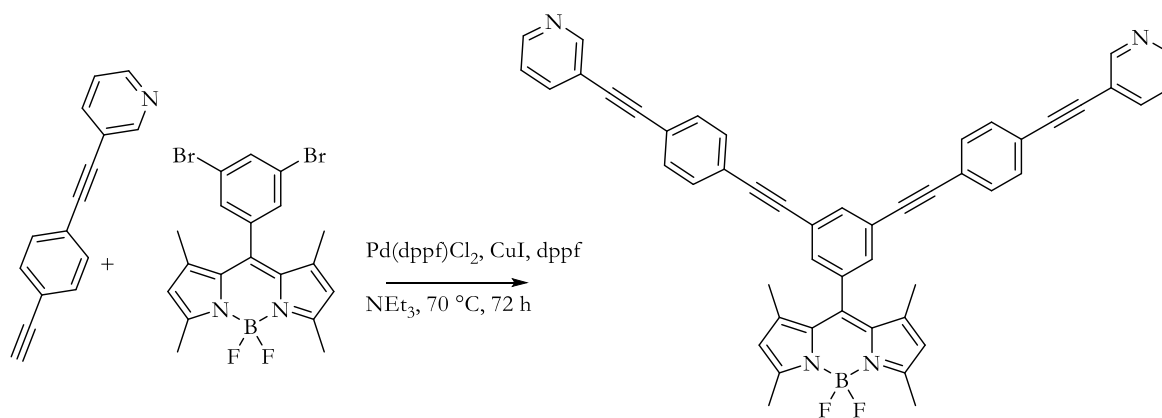
HR-MS (ESI-(+)) = *m/z* berechnet für C₃₃H₂₅BF₂N₄H: 479.2215, gefunden: 479.2218.

MS (ESI-(+)) *m/z* = 479.222 (M+H)⁺.

Absorption = λ_{max, Abs.} = 504 nm

Emission = λ_{max, Em.} = 515 nm

5,5-Difluor-10-{-3,5-bis[(4-{pyridin-3-ylethynyl}phenyl)ethynyl]-phenyl}ethynyl)-phenyl}-1,3,7,9-tetramethyl-5*H*-4 λ^4 ,5 λ^4 -dipyrrolo[1,2-*c*:2',1'-*f*][1,3,2]diazaborinin (MK11)

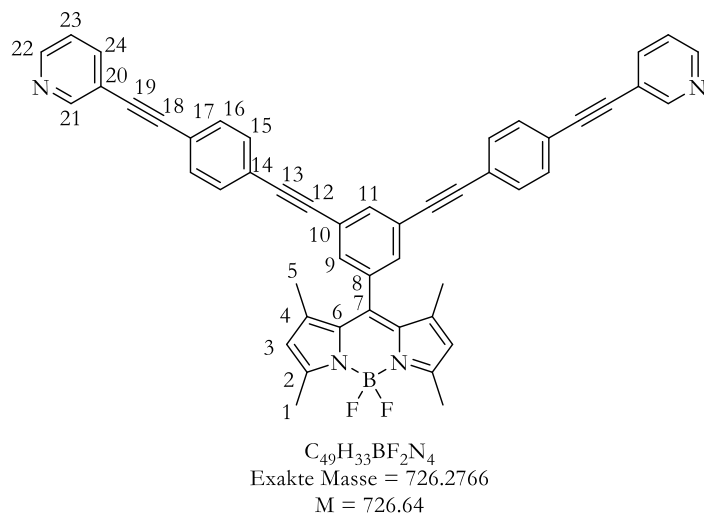


In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden 81 mg (168 μmol , 1.0 Äq.) 5,5-Difluor-10-(3,5-dibromphenyl)-1,3,7,9-tetramethyl-5*H*-4 λ^4 ,5 λ^4 -dipyrrolo[1,2-*c*:2',1'-*f*][1,3,2]diazaborinin, 75 mg (370 μmol , 2.2 Äq.) 3-[(4-Ethynylphenyl)ethynyl]pyridin, 3 mg (17 μmol , 10 mol-%) Kupfer(I)-iodid, 14 mg (17 μmol , 10 mol-%) [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene]palladium(II)-chlorid und 9 mg (17 μmol , 10 mol-%) 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen zusammen gegeben und fünfmal evakuiert und mit Argon belüftet. Hierzu wurden anschließend 5 mL trockenes und zuvor entgastes Triethylamin gegeben. Es wurde für 16 Stunden gerührt. Danach wurden nochmals 14 mg (17 μmol , 10 mol-%) [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene]palladium(II)-chlorid und 38 mg (190 μmol , 1.1 Äq.) 3-[(4-Ethynylphenyl)ethynyl]pyridin zugegeben. Nach insgesamt 40 Stunden wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan versetzt und die organische Phase je zweimal mit gesättigter Dinatriummethylenamintetraessigsäurelösung, Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan: Ethylacetat im Volumenverhältnis 2:1 mit 0.5 Vol.-% Triethylamin als Eluent gereinigt. Das Produkt konnte als roter Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 50 mg (68 μmol , 41 %)

R_f -Wert = 0.1 (Cyclohexan:Ethylacetat (2:1) + 0.5 Vol.-% Triethylamin).

Analytik:



1H -NMR (500.1 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ in [ppm] =

8.75 (dd, 2 H, $^4J_{21,24} = 2.1$ Hz, $^5J_{21,23} = 0.9$ Hz, H-21), 8.55 (dd, 2 H, $^3J_{22,23} = 4.9$ Hz, $^4J_{22,24} = 1.7$ Hz, H-22), 7.85 (m, 2 H, H-24), 7.83 (pt, 1 H, $^4J_{11,9} = 1.9$ Hz, H-11), 7.56 (m, 8 H, H-15, H-16), 7.51 (d, 2 H, $^4J_{9,11} = 1.9$ Hz, H-9), 7.31 (ddd, 2 H, $^3J_{23,24} = 7.9$ Hz, $^3J_{23,22} = 4.9$ Hz, $^5J_{23,21} = 0.9$ Hz, H-23), 6.06 (s, 2 H, H-3), 2.54 (s, 6 H, H-1), 1.55 (s, 6 H, H-5).

^{13}C -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ in [ppm] =

156.6 (C-2), 152.8 (C-21), 149.5 (C-22), 143.7 (C-6) 139.8 (C-7), 138.9 (C-11), 136.3 (C-4), 135.4 (C-24), 132.3 (C-15), 132.3 (C-16), 131.6 (C-9), 125.3 (C-10), 123.7 (C-23), 123.6 (C-14*), 123.4 (C-17*) 122.1 (C-3), 120.6 (C-20), 92.4 (C-13*), 91.3 (C-18*), 90.13 (C-19), 88.7 (C-12), 15.3 (C-5), 15.0 (C-1).

^{19}F -NMR (470.6 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ in [ppm] =

-146.17 (q, 2 F, $J = -16.6$).

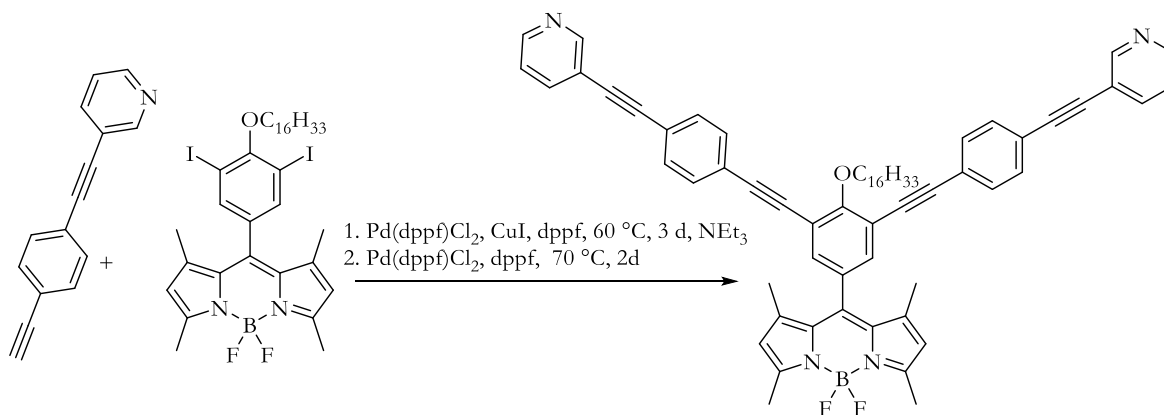
HR-MS (ESI-(+)) = m/z berechnet für $C_{49}H_{33}BF_2N_4H$: 726.2847, gefunden: 726.2856.

MS (ESI-(+)) $m/z = 727.287 (M+H)^+$, $364.147 (M+2H)^{2+}$.

* Signale konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

6.4.2 Synthese des Liganden für Metallrotaxane

5,5-Difluor-10-{4-(hexadecyloxy)-3,5-bis[(4-{pyridin-3-ylethynyl}phenyl)ethynyl]-phenyl}-1,3,7,9-tetramethyl-5*H*-4 λ^4 ,5 λ^4 -dipyrrolo[1,2-*c*:2',1'-*f*][1,3,2]diazaborinin (MK12)

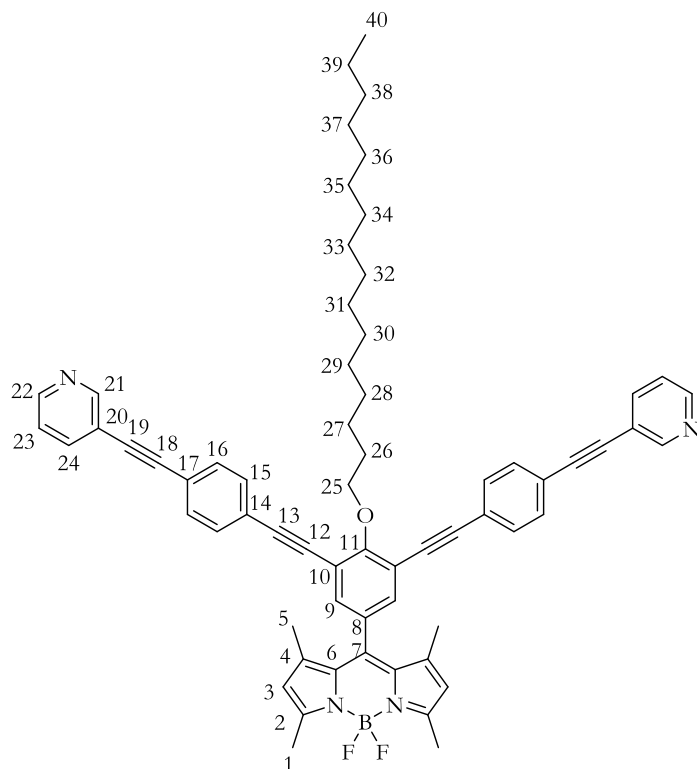


In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden 112 mg (550 μmol , 2.2 Äq.) 3-[(4-Ethynylphenyl)ethynyl]pyridin, 204 mg (250 μmol , 1.0 Äq.) 5,5-Difluor-10-[4-(hexadecyloxy)-3,5-diiodophenyl]-1,3,7,9-tetramethyl-5*H*-4 λ^4 ,5 λ^4 -dipyrrolo[1,2-*c*:2',1'-*f*][1,3,2]diazaborinin 21 mg (25 μmol , 10 mol-%) [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene]palladium(II)-chlorid 5 mg (25 μmol , 10 mol-%) Kupfer(I)-iodid und 14 mg (25 μmol , 10 mol-%) Diphenylphosphinoferrocen befüllt und dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Anschließend wurden 20 mL trockenes und zuvor entgastes Triethylamin hinzugegeben und für 48 Stunden bei 60 °C gerührt. Anschließend wurden erneut 60 mg (250 μmol , 1.0 Äq.) 3-[(4-Ethynylphenyl)ethynyl]pyridin und 15 mg (21 μmol , 8 mol-%) [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene]palladium(II)-chlorid hinzugegeben, die Temperatur auf 70 °C erhöht und es wurde für drei weitere Tage gerührt. Hiernach wurde gesättigte Dinatriummethylen-diamintetraessigsäurelösung hinzugegeben und für 30 Minuten gerührt. Dichlormethan wurde hinzugegeben und die organische Phase wurde erneut mit gesättigter Dinatriummethylen-diamintetraessigsäurelösung und je zweimal mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan: Ethylacetat im Volumenverhältnis 2:1 mit 0.5 Vol.-% Triethylamin als Eluent gereinigt. Das Produkt konnte in einer Ausbeute von 72 % als roter Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 175 mg (181 μmol , 72 %)

R_f-Wert = 0.1 (Cyclohexan:Ethylacetat (2:1) + 0.5 Vol.% Triethylamin).

Analytik:



$\text{C}_{65}\text{H}_{65}\text{BF}_2\text{N}_4\text{O}$
Exakte Masse = 966.5219
M = 967.07

$^1\text{H-NMR}$ (700.1 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ in [ppm] =

8.75 (dd, 2 H, $^4J_{21,24} = 1.9$ Hz, $^5J_{21,23} = 0.9$ Hz, H-21); 8.55 (dd, 2 H, $^3J_{22,23} = 4.9$ Hz, $^4J_{22,24} = 1.7$ Hz, H-22); 7.83 (ddd, 2 H, $^3J_{24,23} = 7.9$ Hz, $^4J_{24,21} = 1.9$ Hz, $^4J_{24,22} = 1.7$ Hz, H-24), 7.58-7.53 (m, 8 H, H-15, H-16), 7.46 (s, 2 H, H-9), 7.31 (ddd, 2 H, $^3J_{23,24} = 7.9$ Hz, $^3J_{23,22} = 4.9$ Hz, $^5J_{23,21} = 0.93$ Hz, H-23), 6.06 (s, 2 H, H-3), 4.46 (t, 2 H, $^3J_{25,26} = 6.5$ Hz, H-25), 2.53 (s, 6 H, H-1), 1.94 (q, 2 H, $^3J_{26,25} = ^3J_{26,27} = 6.5$ Hz, H-26), 1.64-1.59 (m, 8 H, H-27, H-5), 1.38 (*pseudo*q, 2 H, $^3J_{28,29} = ^3J_{28,27} = 6.5$ Hz, H-28), 1.30-1.22 (m, 22 H, H-29-H-39), 0.86 (t, 3 H, $^3J_{40,39} = 7.1$ Hz, H-40).

^{13}C -NMR (176.0 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ in [ppm] =

162.3 (C-11), 156.5 (C-2), 152.8 (C-21), 149.5 (C-22), 143.7 (C-6), 139.8 (C-7), 138.9 (C-24), 133.8 (C-9), 132.3 (C-15), 132.1 (C-16), 131.9 (C-4), 130.6 (C-8), 123.7 (C-14*), 123.6 (C-23), 123.5 (C-17*), 122.0 (C-3), 120.6 (C-20), 119.1 (C-10), 94.9 (C-13*), 92.4 (C-18*), 88.7 (C-19), 87.4 (C-12), 75.6 (C-25), 32.5 (C-38), 31.7 (C-26), 30.3 (C-28), 30.3 - 27.5 (C-29 - C-37), 26.9 (C-27), 23.3 (C-39), 22.7 (C-39), 15.4 (C-5), 14.9 (C-1), 14.5 (C-40).

^{19}F -NMR (470.6 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ in [ppm] =

-146.22 (dd, 2 F, $^1J_{\text{B,F}} = -31.2$ Hz).

HR-MS (ESI-(+)) = m/z berechnet für $\text{C}_{65}\text{H}_{65}\text{BF}_2\text{N}_4\text{OH}^+$, 968.5303 gefunden: 967.5325.

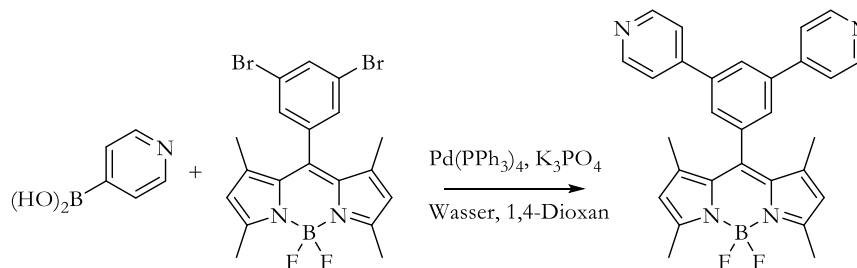
MS (ESI-(+)) $m/z = 967.537$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, 1451.304 $[3\text{M}+2\text{H}]^{2+}$, 919.539 $[\text{M}-\text{BF}_2+\text{H}]^+$, 749.416 $[(\text{M}-\text{OC}_{16}\text{H}_{33})+\text{Na}]^+$, 484.273 $[\text{M}+2\text{H}]^{2+}$.

* Signale konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

Die Daten aus der Kristallstrukturanalyse befinden sich im Anhang (Tabelle 8.7)

6.4.2 Synthese der Liganden für $\text{Pd}_{12}\text{L}_{24}$ -Aggregate

5,5-Difluor-10-[3,5-bis-(4-pyridin)]-1,3,7,9-tetramethyl-5*H*-4 λ^4 ,5 λ^4 -dipyrrolo[1,2-*c*:2',1'-*f*][1,3,2]diazaborinin (MK19)



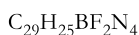
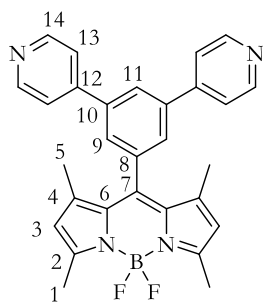
In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden 100 mg (0.21 mmol, 1.0 Äq.) 5,5-Difluor-10-(3,5-dibromphenyl)-1,3,7,9-tetramethyl-5*H*-4 λ^4 ,5 λ^4 -dipyrrolo[1,2-*c*:2',1'-*f*][1,3,2]diazaborinin, 62 mg (0.50 mmol, 2.4 Äq.) 4-Pyridinboronsäure, 264 mg (1.24 mmol, 6.0 Äq.) Kaliumphosphat

und 23 mg (0.02 mmol, 10 mol-%) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) vorgelegt und dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Hierzu wurde anschließend ein Gemisch aus 0.75 mL Wasser und 3.00 mL 1,4-Dioxan gegeben, welches zuvor eine Stunde entgast wurde. Es wurde auf 60 °C erwärmt und für 36 Stunden erwärmt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Dichlormethan versetzt und die organische Phase je zweimal mit Wasser, gesättigter Natriumcarbonatlösung und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan: Ethylacetat im Volumenverhältnis 1:1 mit 0.5 Vol.-% Triethylamin als Eluent gereinigt. Das Produkt wurde als roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 62 mg (0.13 mmol, 62 %).

R_f-Wert = 0.1 (Cyclohexan: Ethylacetat (1:1) + 0.5 Vol.% Triethylamin).

Analytik:



Exakte Masse = 478.2140

M = 478.35

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ in [ppm] =

8.70 (m, 2 H, H-14), 8.07 (*pseudot.*, 1 H, ⁴J_{11,9} = 1.9 Hz, H-11), 7.73 (d, 2 H, ⁴J_{9,11} = 1.9 Hz, H-9), 7.59 (m, 2 H, H-13), 6.06 (s, 2 H, H-3), 2.54 (s, 6 H, H-1), 1.49 (s, 6 H, H-5).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ in [ppm] =

156.7 (C-2), 151.1 (C-14), 147.2 (C-12), 143.6 (C-6) 140.9 (C-10), 140.6 (C-8), 137.4 (C-8), 131.8 (C-4), 127.8 (C-9), 126.8 (C-11), 122.1 (C-13), 122.0 (C-3), 15.2 (C-1), 15.0 (C-5).

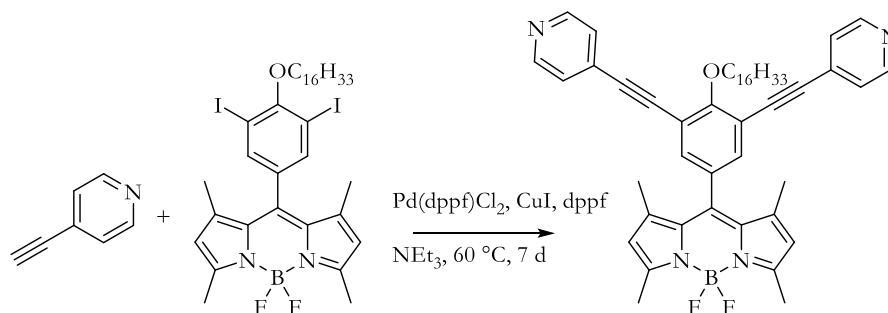
^{19}F -NMR (470.6 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ in [ppm] =

-146.24 (dd, 2 F, $^1J_{\text{B,F}} = -32.7$).

HR-MS (ESI(+)) = m/z berechnet für $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{BF}_2\text{N}_4\text{H}$: 479.2218, gefunden: 479.2223.

(ESI(+)) $m/z = 979.4$ ($2\text{M}+\text{Na}$) $^+$, 479.2 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$.

5,5-Difluor-10-{4-(hexadecyloxy)-3,5-bis[(4-ethinylpyridin)-phenyl]}-1,3,7,9-tetramethyl-5H-4 λ^4 ,5 λ^4 -dipyrrolo[1,2- c :2',1'- f][1,3,2]diazaborinin (MK28)



In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler unter Argon wurden 200 mg (245 μmol , 1.0 Äq.) 5,5-Difluor-10-[4-(hexadecyloxy)-3,5-diiodophenyl]-1,3,7,9-tetramethyl-5H-4 λ^4 ,5 λ^4 -dipyrrolo[1,2- c :2',1'- f][1,3,2]diazaborinin, 61 mg (592 μmol , 2.4 Äq.) 4-Ethinylpyridin, 5 mg (26 μmol , 11 mol-%) Kupfer(I)-iodid, 20 mg (26 μmol , 11 mol-%) [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]palladium(II)-chlorid und 15 mg (27 μmol , 10 mol-%) 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen zusammen gegeben und dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Hierzu wurden anschließend 10 mL trockenes und zuvor entgastes Triethylamin gegeben. Es wurde für 16 Stunden bei 60 °C gerührt. Daraufhin wurden erneut 10 mg (14 μmol , 6 mol-%) [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]palladium(II)-chlorid und 40 mg (388 μmol , 1.6 Äq.) 4-Ethinylpyridin zugegeben. Nach 24 Stunden wurde erneut 10 mg (14 μmol , 6 mol-%) [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]palladium(II)-chlorid und 40 mg (388 μmol , 1.6 Äq.) 4-Ethinylpyridin zugegeben. Nach insgesamt sieben Tagen wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan versetzt und die organische Phase wurde je zweimal mit gesättigter Dinatriummethylen-diamintetraessigsäurelösung, Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die vereinigten organische Phasen wurde mit Natriumsulfat getrocknet, das

Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan: Ethylacetat im Volumenverhältnis 1:1 mit 0.5 Vol.-% Triethylamin als Eluent gereinigt. Das erhaltene rote Produkt wurde mittels HPLC weiter gereinigt.

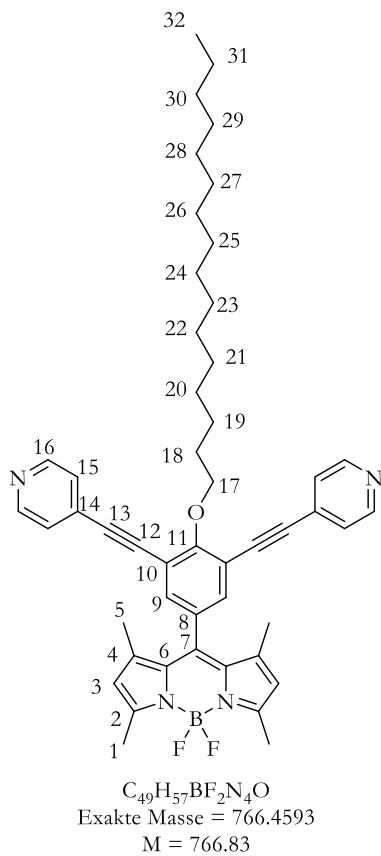
Analytische HPLC: *Knauer Eurospher II 100-5 C18*, 5µm; 4.0 mm x 250 mm mit integrierter Vorsäule, Flußrate: 1.0 mL/min, 124 Bar, Methanol : Chloroform 85 : 15, 9.63 Min..

Semipräparative HPLC: *Knauer Eurospher II 100-5 C18*, 5µm; 250 mm x 16 mm + 30x16 mm Vorsäule, Flußrate: 15.0 mL/min, 177 Bar, Methanol: Chloroform (85:15) $t_R = 9.54$ min.

Ausbeute: 75 mg (97 µmol, 40 %).

R_f -Wert = 0.1 (Cyclohexan:Ethylacetat (1:1) + 0.5 Vol.% Triethylamin).

Analytik:



$^1\text{H-NMR}$ (700.1 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ in [ppm] =

8.61 (m, 4 H, H-16), 7.52 (s, 2 H, H-9), 7.38 (m, 4 H, H-15), 6.06 (s, 2 H, H-3), 4.45 (t, 2 H, $^3J_{17,18}$ = 6.3 Hz, H-17), 2.53 (s, 6 H, H-1), 1.94 - 1.90 (m, 2 H, H-18), 1.63 – 1.57 (m, 8 H, H-5, H-19), 1.39 -1.35 (m, 2 H, H-20), 1.29 – 1.23 (m, 22 H, H-21 – H-31), 0.88 (t, 3 H, $^3J_{32,31}$ = 7.0 Hz H-32).

$^{13}\text{C-NMR}$ (176.0 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ in [ppm] =

162.8 (C-11), 156.7 (C-2), 150.5 (C-16), 143.6 (C-6), 139.3 (C-7), 134.8 (C-9), 131.9 (C-14), 131.2 (C-4), 130.7 (C-8), 125.8 (C-15), 122.0 (C-3), 118.4 (C-10), 92.6 (C-13), 86.3 (C-12), 75.9 (C-17), 32.5 (C-20), 31.1 (C-18), 30.3 – 29.9 (C-21 - C-30), 26.8 (C-19), 23.3 (C-31), 15.4 (C-5), 15.0 (C-1), 14.5 (C-32).

$^{19}\text{F-NMR}$ (470.6 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ in [ppm] =

-146.25 (dd, 2 F, J = -32.6).

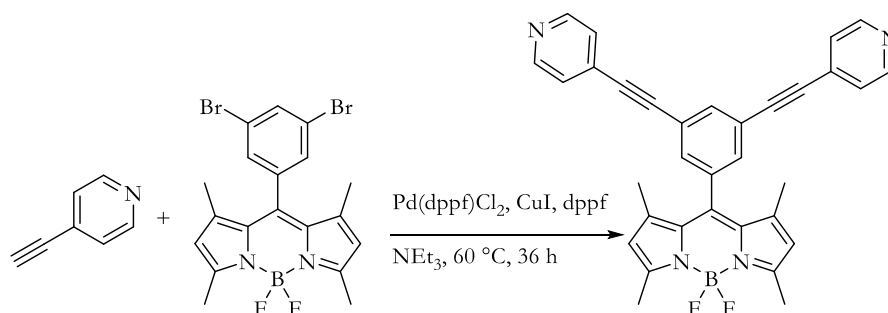
HR-MS (ESI-(+)): m/z berechnet für $\text{C}_{49}\text{H}_{57}\text{BF}_2\text{N}_4\text{OH}$: 767.4675, gefunden: 767.4678.

MS (ESI-(+)) m/z = 767.468 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$, 384.237 ($\text{M}+2\text{H}$) $^{2+}$.

Absorption = $\lambda_{\text{max, Abs.}}$ = 505 nm

Emission = $\lambda_{\text{max, Em.}}$ = 515 nm

5,5-Difluor-10-[3,5-bis(4-ethinylpyridyl)-phenyl]-1,3,7,9-tetramethyl-5H-4 λ^4 ,5 λ^4 -dipyrrolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin (MK20)

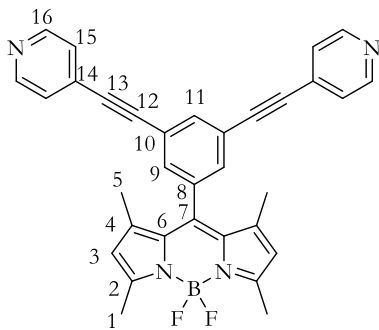


In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden 200 mg (414 μmol , 1.0 Äq.) 5,5-Difluor-10-(3,5-dibromphenyl)-1,3,7,9-tetramethyl-5*H*-4 λ^4 ,5 λ^4 -dipyrrolo[1,2-*c*:2',1'-*f*][1,3,2]diazaborinin, 61 mg (1.66 mmol, 4.0 Äq.) 4-Ethynylpyridin, 8 mg (41 μmol , 10 mol-%) Kupfer(I)-Iodid, 30 mg (41 μmol , 10 mol-%) [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]palladium(II)-chlorid und 23 mg (41 μmol , 10 mol-%) 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen zusammen gegeben und dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Hierzu wurden anschließend 10 mL trockenes und zuvor entgastes Triethylamin gegeben. Es wurde für 16 Stunden gerührt und es wurden weitere 15 mg (20 μmol , 5 mol-%) [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]palladium(II)-chlorid und 32 mg (388 μmol , 2.0 Äq.) 4-Ethynylpyridin zugegeben. Nach 20 Stunden wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan versetzt und die organische Phase wurde je zweimal mit gesättigter Dinatriummethyldiamintetraessigsäurelösung, Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan:Ethylacetat im Volumenverhältnis 3:1 mit 0.5 Vol.-% Triethylamin als Eluent gereinigt. Nach einer zweiten säulenchromatographischen Reinigung an Kieselgel wurde Cyclohexan: Ethylacetat im Volumenverhältnis 1:1 mit 0.5 Vol.-% Triethylamin als Eluent wurde das Produkt erhalten, das schließlich durch Fällung aus einer hochkonzentrierten Lösung des Liganden in Dichlormethan mit Cyclohexan als rot-goldener, hochreiner Feststoff erhalten wurde.

Ausbeute: 103 mg (194 μmol , 49 %).

$R_f = 0.2$ (Cyclohexan:Ethylacetat (1:1) + 0.5 Vol.% Triethylamin).

Analytik:



$C_{33}H_{25}BF_2N_4$
Exakte Masse = 526.2140
M = 526.40

1H -NMR (700.1 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ in [ppm] =

8.80 (m, 4 H, H-16), 7.89 (*pseudot.*, 1 H, $^4J_{11,9} = 1.6$ Hz, H-11), 7.57 (d, 2 H, $^4J_{9,11} = 1.6$ Hz, H-9),
7.40 (m, 2 H, H-15), 6.06 (s, 2 H, H-3), 2.53 (s, 6 H, H-1), 1.53 (s, 6 H, H-5).

^{13}C -NMR (176.1 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ in [ppm] =

156.8 (C-2), 150.5 (C-16), 143.5 (C-6), 139.3 (C-7), 136.5 (C-8), 135.9 (C-11), 132.5 (C-9), 131.7
(C-4), 131.0 (C-14), 126.0 (C-15), 125.6 (C-10), 122.61 (C-3), 91.9 (C-12), 89.1 (C-13), 15.3 (C-5),
15.0 (C-1).

^{19}F -NMR (470.6 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ in [ppm] =

-146.21 (q, 2 F, $J = -16.1$).

HR-MS (ESI-(+)) = m/z berechnet für $C_{33}H_{25}BF_2N_4H$: 527.2219, gefunden: 527.2218.

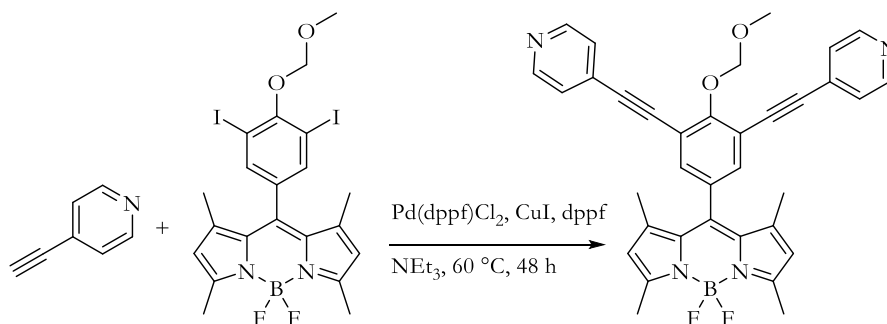
(ESI-(+)) $m/z = 527.222$ (M+H)⁺.

Die Daten aus der Kristallstrukturanalyse befinden sich im Anhang (Tabelle 8.8)

$\lambda_{\max, \text{Abs.}}$ = 506 nm

$\lambda_{\max, \text{Em.}}$ = 508 nm

5,5-Difluor-10-{4-(methoxymethoxy)-3,5-bis[(4-ethinylpyridyl)-phenyl]}-1,3,7,9-tetramethyl-5*H*-4 λ^4 ,5 λ^4 -dipyrrolo[1,2-*c*:2',1'-*f*][1,3,2]diazaborinin (MK33)

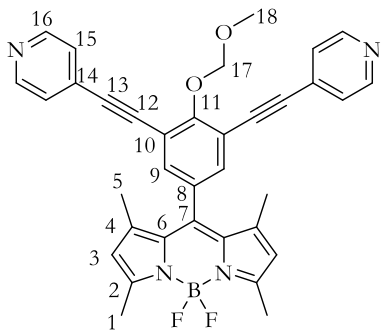


In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden 250 mg (393 μmol , 1.0 Äq.) 5,5-Difluor-10-[4-(methoxymethoxy)-3,5-diiodophenyl]-1,3,7,9-tetramethyl-5*H*-4 λ^4 ,5 λ^4 -dipyrrolo[1,2-*c*:2',1'-*f*][1,3,2]diazaborinin, 90 mg (873 μmol , 2.2 Äq.) 4-Ethynylpyridin, 7 mg (39 μmol , 10 mol-%) Kupfer(I)-iodid, 28 mg (39 μmol , 10 mol-%) [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]palladium(II)-chlorid und 21 mg (39 μmol , 10 mol-%) 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen zusammen gegeben und dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Hierzu wurden anschließend 10 mL trockenes und zuvor entgastes Triethylamin gegeben und bei 60 °C für 48 Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Dichlormethan versetzt und die organische Phase je zweimal mit gesättigter Dinatriummethylenamintetraessigsäurelösung, Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan: Ethylacetat im Volumenverhältnis 1:1 mit 0.5 Vol.-% Triethylamin als Eluent gereinigt. Das Produkt konnte als roter Feststoff in einer Ausbeute von 31 % erhalten werden.

Ausbeute: 72 mg (194 μmol , 31 %).

$R_f = 0.2$ (Cyclohexan: Ethylacetat (1:1) + 0.5 Vol.-% Triethylamin).

Analytik:



$C_{35}H_{29}BF_2N_4O_2$
 Exakte Masse = 586.2352
 M = 586.45

1H -NMR (500.1 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ in [ppm] =

8.62 (m, 4 H, H-16), 7.55 (s, 4 H, H-9), 7.39 (m, 2 H, H-15), 6.07 (s, 2 H, H-3), 5.55 (s, 2 H, H-17), 3.69 (s, 3 H, H-18), 2.53 (s, 6 H, H-1), 1.58 (s, 6 H, H-5).

^{13}C -NMR (125.1 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ in [ppm] =

160.5 (C-11), 156.8 (C-2), 150.5 (C-16), 143.6 (C-6), 139.0 (C-7), 134.9 (C-9), 131.9 (C-8), 131.4 (C-4), 131.0 (C-14), 125.8 (C-15), 122.1 (C-3), 118.8 (C-10), 100.7 (C-17), 92.7 (C-13), 89.2 (C-12), 58.4 (C-18), 15.4 (C-5), 14.96 (C-1).

^{19}F -NMR (470.6 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ in [ppm] =

-146.23 (dd, 2 F, $^1J_{B,F} = -32.2$).

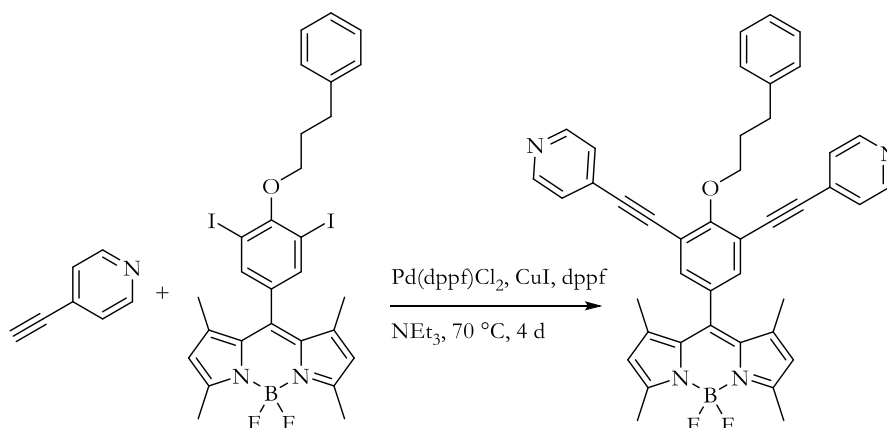
HR-MS (ESI-(+)) = m/z berechnet für $C_{35}H_{29}BF_2N_4O_2H$: 587.2430, gefunden: 527.2422.

MS (ESI-(+)) $m/z = 587.241$ (M+H) $^+$.

Absorption $\lambda_{max, Abs.} = 506$ nm

Emission $\lambda_{max, Em.} = 516$ nm

5,5-Difluor-10-{4-(3-phenylpropoxy)-3,5-bis[4-(3-ethynylpyridin)]-phenyl}-1,3,7,9-tetramethyl-5*H*-4 λ^4 ,5 λ^4 -dipyrrolo[1,2-*c*:2',1'-*f*][1,3,2]diazaborinin (MK37)

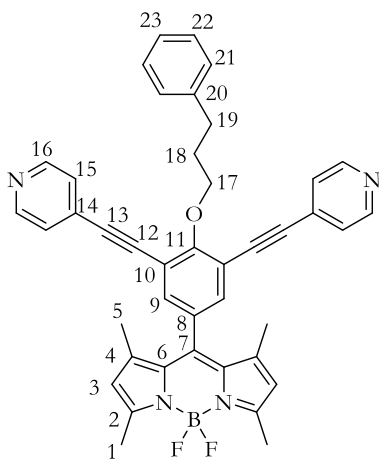


In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler unter Argon wurden 102 mg (143 μ mol, 1.0 Äq.) 5,5-Difluor-10-[4-(3-phenylpropoxy)-3,5-diiodphenyl]-1,3,7,9-tetramethyl-5*H*-4 λ^4 ,5 λ^4 -dipyrrolo[1,2-*c*:2',1'-*f*][1,3,2]diazaborinin, 47 mg (458 μ mol, 3.0 Äq.) 4-Ethynylpyridin, 4 mg (21 μ mol, 15 mol-%) Kupfer(I)-iodid, 11 mg (16 μ mol, 11 mol-%) [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]palladium(II)-chlorid und 9 mg (15 μ mol, 11 mol-%) 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen zusammen gegeben und dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Hierzu wurden anschließend 5 mL trockenes und zuvor entgastes Triethylamin gegeben. Es wurde für 16 Stunden bei 70 °C gerührt daraufhin wurden nochmals 11 mg (16 μ mol, 11 mol-%) [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]palladium(II)-chlorid und 47 mg (458 μ mol, 3.0 Äq.) 4-Ethynylpyridin zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend für drei Tage bei 70 °C gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch mit 20 mL Dichlormethan versetzt und die organische Phase mit gesättigter Dinatriummethyldiamintetraessigsäurelösung, Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan: Ethylacetat im Volumenverhältnis 1:1 mit 0.5 Vol.-% Triethylamin als Eluent gereinigt. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 27 % erhalten werden.

Ausbeute: 25 mg (38 μ mol, 27 %)

R_f-Wert = 0.1 (Cyclohexan: Ethylacetat (1:1) + 0.5 Vol.% Triethylamin).

Analytik:



$C_{42}H_{35}BF_2N_4O$
 Exakte Masse = 660.2872
 M = 660.58

1H -NMR (700.1 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ in [ppm] =

8.60 – 8.57 (m, 4 H, H-16), 7.53 (s, 2 H, H-9); 7.37 - 7.32 (m, 4 H, H-15), 7.26 – 7.16 (m, 5 H, H-21 - H-23), 6.07 (s, 2 H, H-3), 4.51 (t, 2 H, $^3J_{17,18} = 6.2$ Hz, H-17), 2.95 (t, 2 H, $^3J_{17,18} = 6.8$ Hz H-19), 2.53 (s, 6 H, H-1), 2.24 (m, 2 H, H-18), 1.58 (s, 6 H, H-5).

^{13}C -NMR (175.3 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ in [ppm] =

162.1 (C-11), 156.1 (C-2), 149.8 (C-16), 143.0 (C-6), 141.5 (C-20), 138.6 (C-7), 134.3 (C-9), 131.1 (C-8), 130.6 (C-4), 130.1 (C-14), 128.4 (C-21, C-22), 126.0 (C-23), 125.3 (C-15), 121.5 (C-3), 117.5 (C-10), 92.2 (C-13), 88.8 (C-12), 74.3 (C-17), 32.1 (C-18, C-19), 14.8 (C-1), (C-5).

^{19}F -NMR (470.6 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ in [ppm] =

-146.25 (dd, 2 F, $^1J_{B,F} = -32.6$).

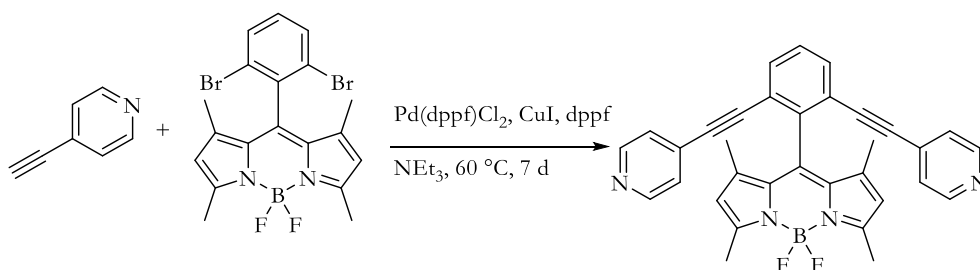
HR-MS (ESI-(+)) = m/z berechnet für $C_{42}H_{35}BF_2N_4OH$: 661.2952, gefunden: 661.2951.

MS (ESI-(+)) $m/z = 331.151 (M+2H)^{2+}$, 661.295 (M+H) $^+$.

Absorption $\lambda_{max, Abs.}$ 505 nm

Emission $\lambda_{max, Em.}$ 518 nm

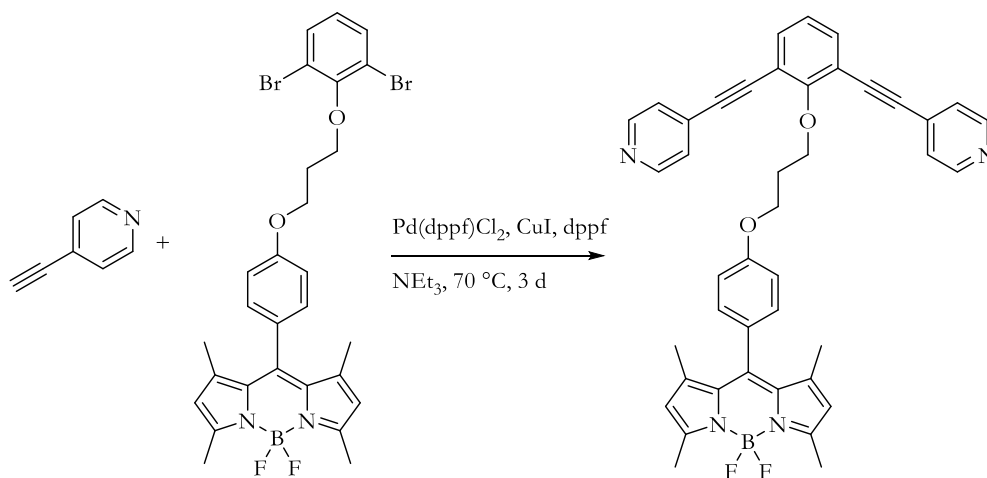
Versuch zur Darstellung von **5,5-Difluor-10-[2,6-bis(4-ethinylpyridyl)-4-methylphenyl]-1,3,7,9-tetramethyl-5H-4 λ^4 ,5 λ^4 -dipyrrolo[1,2-*c*:2',1'-*f*][1,3,2]diazaborinin (MK38)**



In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler unter Argon wurden 150 mg (302 μ mol, 1.0 Äq.) 5,5-Difluor-10-[2,6-dibrom-4-methylphenyl]-1,3,7,9-tetramethyl-5H-4 λ^4 ,5 λ^4 -dipyrrolo[1,2-*c*:2',1'-*f*][1,3,2]diazaborinin, 82 mg (796 μ mol, 2.6 Äq.) 4-Ethinylpyridin, 6 mg (30 μ mol, 10 mol-%) Kupfer(I)-iodid, 22 mg (30 μ mol, 10 mol-%) [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]palladium(II)-chlorid und 17 mg (39 μ mol, 10 mol-%) 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen zusammen gegeben und dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Hierzu wurden anschließend 20 mL trockenes und zuvor entgastes Triethylamin gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für sieben Tage bei 70 °C gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan versetzt und die organische Phase wurde je zweimal mit gesättigter Dinatriumethylendiamintetraessigsäurelösung, Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan: Ethylacetat im Volumenverhältnis 1:1 mit 0.5 Vol.-% Triethylamin als Eluent gereinigt. Das Produkt konnte nicht erhalten werden.

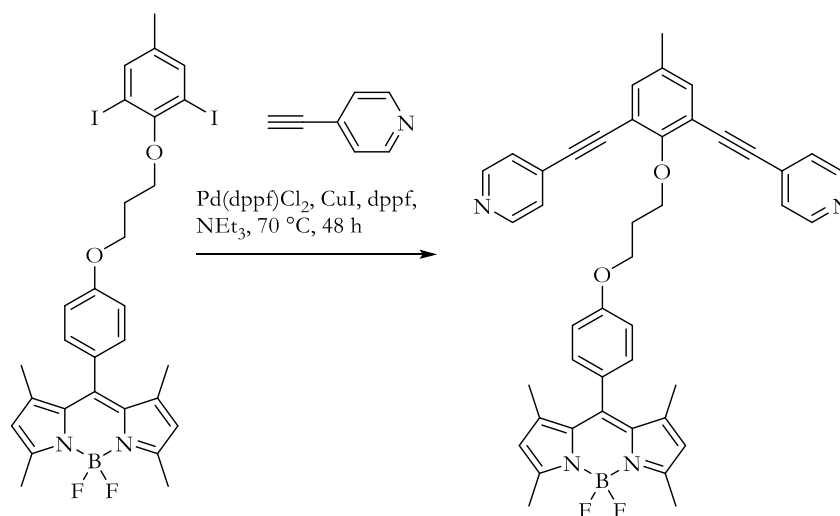
Ausbeute: 0 mg (0 μ mol, 0 %).

Versuch zur Darstellung von **5,5-Difluor-10-{4-[3-(2,6-bis(4-ethinylpyridyl)propoxy)]phenyl}-1,3,7,9-tetramethyl-5*H*-4 λ^4 ,5 λ^4 -dipyrrolo[1,2-*c*:2',1'-*f*][1,3,2]diazaborinin (MK58)**



In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler unter Argon wurden 100 mg (159 μ mol, 1.0 Äq.) 5,5-Difluor-10-{4-(3-(2,6-Dibromphenoxy)propoxy)]phenyl}-1,3,7,9-tetramethyl-5*H*-4 λ^4 ,5 λ^4 -dipyrrolo[1,2-*c*:2',1'-*f*][1,3,2]diazaborinin, 65 mg (636 μ mol, 2.6 Äq.) 4-Ethinylpyridin, 3 mg (16 μ mol, 10 mol-%) Kupfer(I)-iodid, 12 mg (16 μ mol, 10 mol-%) [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]palladium(II)-chlorid und 8 mg (16 μ mol, 10 mol-%) 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen zusammen gegeben, dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Hierzu wurden anschließend 5 mL trockenes und zuvor entgastes Triethylamin gegeben. Es wurde auf 70 °C erwärmt und für drei Tage bei dieser Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Dichlormethan versetzt und die organische Phase wurde je zweimal mit gesättigter Dinatriummethylenamintetraessigsäurelösung, Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan: Ethylacetat im Volumenverhältnis 1:1 mit 0.5 Vol.-% Triethylamin als Eluent gereinigt. Das Produkt konnte nicht erhalten werden. Das Edukt wurde reisoliert.

5,5-Difluor-10-{4-(3-(2,6-bis(4-ethinylpyridin)-4-methoxy)propoxy)phenyl}-1,3,7,9-tetramethyl-5H-4 λ^4 ,5 λ^4 -dipyrrolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin (MK40)

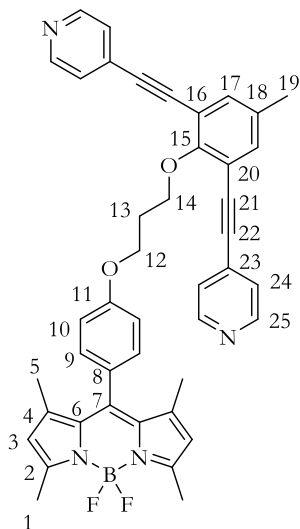


In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden 64 mg (88 μ mol, 1.0 Äq.) 5,5-Difluor-10-{4-(3-(2,6-diiod-4-methoxy)propoxy)phenyl}-1,3,7,9-tetramethyl-5H-4 λ^4 ,5 λ^4 -dipyrrolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin, 29 mg (288 μ mol, 3.2 Äq.) 4-Ethynylpyridin, 2 mg (10 μ mol, 11 mol-%) Kupfer(I)-iodid, 6 mg (8.8 μ mol, 10 mol-%) [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]palladium(II)-chlorid und 4 mg (8.8 μ mol, 10 mol-%) 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen zusammen gegeben und dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Hierzu wurden anschließend 5 mL trockenes und zuvor entgastes Triethylamin gegeben. Es wurde für 24 Stunden bei 70 °C gerührt und anschließend wurden erneut 6 mg (8.8 μ mol, 10 mol-%) [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]palladium(II)-chlorid, 4 mg (8.8 μ mol, 10 mol-%) 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen und 29 mg (288 μ mol, 3.2 Äq.) 4-Ethynylpyridin zugegen und für weitere für 24 Stunden bei 70 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan versetzt. Die organische Phase wurde je zweimal mit gesättigter Dinatriummethylen-diamintetraessigsäurelösung, gesättigter Natriumcarbonatlösung und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan: Ethylacetat im Volumenverhältnis 1:1 mit 0.5 Vol.-% Triethylamin als Eluent gereinigt. Das Produkt wurde als roter Feststoff in einer Ausbeute von 93 % erhalten.

R_f-Wert = 0.1 (Cyclohexan: Ethylacetat (1:1) + 0.5 Vol.% Triethylamin).

Ausbeute: 51 mg (74 μmol, 93 %).

Analytik:



C₄₃H₃₇BF₂N₄O₂
 Exakte Masse = 690.2978
 M = 690.60

¹H NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 298 K): δ in [ppm] =

8.65-8.59 (m, 4 H, H-25), 7.49-7.39 (m, 6 H, H-24, H-17), 7.20-7.13 (m, 2 H, H-9), 7.00-6.92 (m, 2 H, H-10), 6.05 (s, 2 H, H-3), 4.58 (t, 2 H, ³J_{12,13} = 6.4 Hz, H-12), 4.37 (t, 2 H, ³J_{14,13} = 6.4 Hz, H-13), 2.54 (s, 6 H, H-1), 2.43 (*pseudo*quint. 2 H, ³J_{13,12} = ³J_{13,14} = 6.4 Hz, H-12), 2.38 (s, 3 H, H-19), 1.44 (s, 6 H, H-5).

¹³C NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 298 K): δ in [ppm] =

159.5 (C-11), 159.4 (C-15), 155.2 (C-2), 149.9 (C-25), 143.3 (C-6) 142.0 (C-7), 135.2 (C-17), 133.7 (C-18), 131.7 (C-4), 130.9 (C-8), 129.2 (C-9), 129.1 (C-23), 126.9 (C-16), 126.0 (C-24), 125.3 (C-20), 121.0 (C-3), 115.0 (C-10), 90.9 (C-21), 89.7 (C-22), 71.5 (C-12), 65.0 (C-14), 30.4 (C-13), 20.1 (C-19), 14.3 (C-5, C-1).

¹⁹F NMR (470.1 MHz, CDCl₃, 298 K): δ in [ppm] =

-146.26 (dd, 2 F, ¹J_{B,F} = - 32.9 Hz)

HR-MS (ESI) = *m/z* berechnet für C₄₃H₃₈BF₂N₄O₂: 690.2978, gefunden: 690.3051.

MS (ESI-(+)) $m/z = 671.298 (M-F)^+$, $691.305 (M+H)^+$.

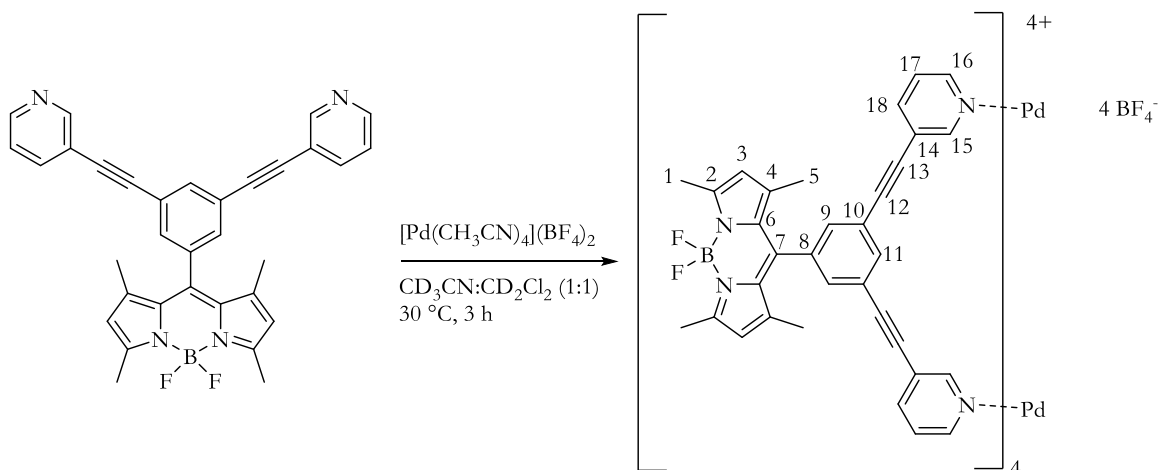
Absorption $\lambda_{\max, \text{Abs.}}$ 505 nm

Emission $\lambda_{\max, \text{Em.}}$ 511 nm

6.5 Synthese der metallocupramolekularen Aggregate

6.5.1 Metallocupramolekulare Pd₂L₄-Käfigstrukturen

Pd₂(MK1)₄-Aggregat



5.00 mg (9.51 μmol , 2.0 Äq.) 5,5-Difluor-10-[3,5-bis-(3-ethinylpyridin)]-1,3,7,9-tetramethyl-5*H*-4*λ*⁴,5*λ*⁴-dipyrrolo[1,2-*c*:2',1'-*f*][1,3,2]diazaborin wurden in 0.4 mL deuteriertem Dichlormethan gelöst. 2.11 mg (4.74 μmol , 1.0 Äq.) Tetrakisacetonitrilpalladium(II)tetrafluoroborat wurden in 0.4 mL deuteriertem Acetonitril gelöst. Beide Lösungen wurden zusammen gegeben und für drei Stunden bei 30 °C gerührt. Die Lösung wurde filtriert, in ein NMR-Röhrchen überführt und NMR-spektroskopisch untersucht. Zu Kristallisationsversuchen wurden 0.2 mL der Komplexlösung in ein Schnappdeckelgefäß gefüllt, dessen Deckel punktiert wurde. Dies wurde in ein mit Diethylether gefülltes Schnappdeckelgläschen eingesetzt und verschlossen. Nach drei Tagen konnten die roten Kristalle gesammelt werden.

Massenspektrometrische Untersuchungen erfolgten aus der NMR-Komplexlösung und wurden mit Acetonitril verdünnt.

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2:\text{CD}_3\text{CN}$ (1:1), 298 K): δ in [ppm] =

9.46 (s, 8 H, H-15), 9.17 (d, 8 H, $^3J_{16,17} = 5.4$ Hz, H-16), 8.10 (s, 4 H, H-11), 7.96 (dd, 8 H, $^3J_{18,17} = 7.9$ Hz, $^4J_{18,15} = 1.5$ Hz, H-18), 7.55 (dd, 8 H, $^3J_{17,18} = 7.9$ Hz, $^3J_{17,16} = 5.8$ Hz, H-18), 6.01 (s, 8 H, H-3), 2.42 (s, 24 H, H-1), 1.90 (s, 24 H, H-5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2:\text{CD}_3\text{CN}$ (1:1), 298 K): δ in [ppm] =

156.5 (C-2), 153.1 (C-18), 150.6 (C-17), 143.2 (C-6), 143.1 (C-7), 138.4 (C-15), 135.1 (C-8), 133.0 (C-11), 131.1 (C-9), 127.7 (C-4), 125.0 (C-10), 123.7 (C-16), 123.7 (C-3), 122.0 (C-14), 94.0 (C-12), 85.6 (C-13), 15.0 (C-5), 15.2 (C-1).

$^{19}\text{F-NMR}$ (470.6 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2:\text{CD}_3\text{CN}$ (1:1), 298 K): δ in [ppm] =

-146.08 (dd, 2 F, $^1J_{\text{B,F}} = -32.2$ Hz, BF_2), -150.60 (s, BF_4^-).

$^1\text{H-DOSY-NMR}$ (500.1 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2:\text{CD}_3\text{CN}$ (1:1), 298 K):

D [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$] = $7.44 \cdot 10^{-10}$, R_H [\AA] = 8.3

HR-MS (ESI-(+)) = m/z berechnet für $\text{C}_{132}\text{H}_{100}\text{B}_4\text{F}_8\text{N}_{16}\text{Pd}_2(\text{BF}_4) = 801.5578$, gemessen 801.5594; berechnet für $\text{C}_{132}\text{H}_{100}\text{B}_4\text{F}_8\text{N}_{16}\text{Pd}_2(\text{BF}_4)_2 = 1245.8384$, gemessen 1245.8408;

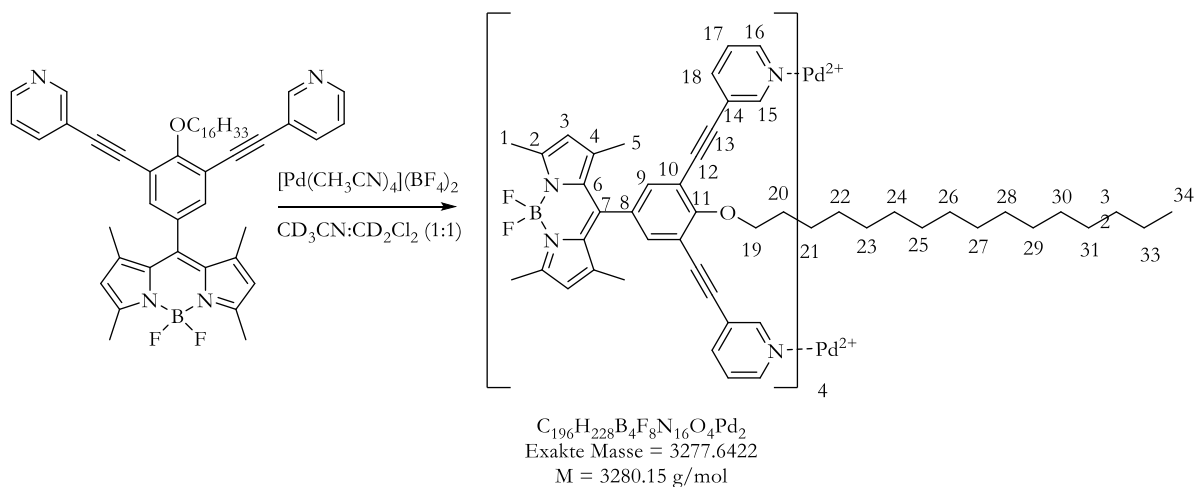
MS (ESI-(+)) = m/z 526.215 $[\text{MK1}+\text{H}]^+$, 801.559 $\{[\text{Pd}_2\text{MK1}_4](\text{BF}_4)\}^{3+}$, 1245.541 $\{[\text{Pd}_2\text{MK1}_4](\text{BF}_4)_2\}^{2+}$

Die Daten aus der Kristallstrukturanalyse befinden sich im Anhang (Tabelle 8.9).

Absorption = $\lambda_{\text{max, Abs.}}$ = 505 nm

Emission = $\lambda_{\text{max, Em.}}$ = 517 nm

Pd₂(MK10)₄-Aggregat



5.00 mg (9.51 μ mol, 2.0 Äq.) 5,5-Difluor-10-{4-(hexadecyloxy)-3,5-bis[4-(3-ethinylpyridin)]-phenyl}-1,3,7,9-tetramethyl-5*H*-4 λ^4 ,5 λ^4 -dipyrrolo[1,2-*c*:2',1'-*f*][1,3,2]diazaborinin wurden in 0.4 mL deuteriertem Dichlormethan gelöst. 1.46 mg (3.29 μ mol, 1.0 Äq.) Tetrakisacetonitrilpalladium(II)tetrafluoroborat wurden in 0.4 mL deuteriertem Acetonitril gelöst. Beide Lösungen wurden zusammen gegeben und für drei Stunden bei 30 °C gerührt. Die Lösung wurde filtriert, in ein NMR-Röhrchen überführt und NMR-spektroskopisch untersucht. Anschließend wurde das NMR-Röhrchen für weitere 16 Stunden bei 30 °C erwärmt und erneut untersucht.

Massenspektrometrische Untersuchungen erfolgten aus der NMR-Komplexlösung und wurden mit Acetonitril verdünnt.

Analytik:

¹H NMR nach 16 Stunden (500.1 MHz, CD₃CN:CD₂Cl₂ (1:1), 298 K): δ in [ppm] =

9.85 – 9.38 (m, 8 H, H-15), 9.34 – 9.03 (m, 8 H, H-16), 8.00 – 7.84 (m, 8 H, H-18), 7.69 – 7.44 (m, 16 H, H-9, H-17), 5.99 (m, 8 H, H-3), 5.21 – 4.77 (m, 8 H, H-19), 2.47 (s, 24 H, H-1), 1.94 - 1.89 (m, 8 H, H-20), 1.49 (m, 24 H, H-5), 1.52 – 0.51 (m, 116 H, H-21 – H-34).

¹⁹F NMR (470.6 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ in [ppm] =

-151.13 (BF₄), -146.02 (m, BF₂).

¹H-DOSY-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂ / CD₃CN (1:1), 298 K):

D [m²·s⁻¹] = 3.93 · 10⁻¹⁰, R_H [Å] = 12.3

HR-MS (ESI-(+)): m/z

berechnet für Pd₂(C₄₉H₅₇BF₂N₄O)₄(BF₄)³⁺: 1122.2194, gefunden: 1122.2200,

berechnet für Pd₂(C₄₉H₅₇BF₂N₄O)₄ClH: 1105.2098, gefunden: 1105.2087,

berechnet für Pd₂(C₄₉H₅₇BF₂N₄O)₄Cl: 1292.0645, gefunden: 1292.0657,

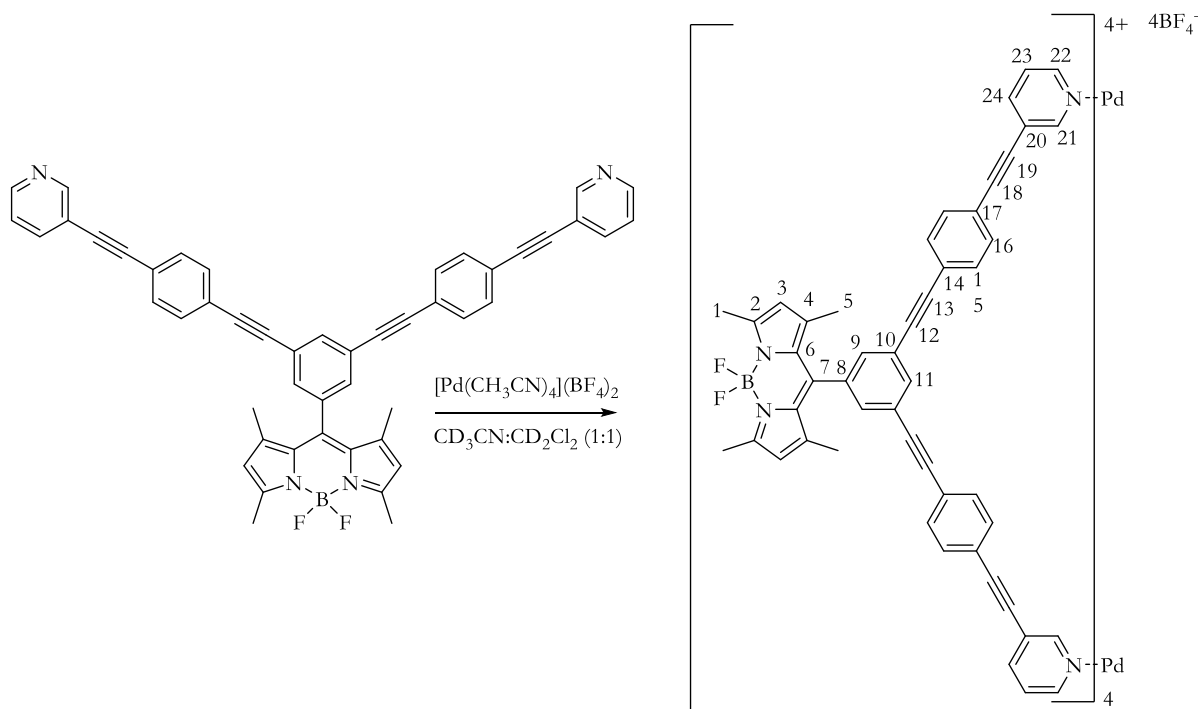
berechnet für Pd₂(C₄₉H₅₇BF₂N₄O)₄Cl₂²⁺: 1675.2971, gefunden: 1675.2955.

(ESI +) m/z = 2111.083 (Pd₂MK**10**₅)(BF₄)₂²⁺, 1726.846 (Pd₂MK**10**₄)(BF₄)²⁺, 1375.052 (Pd₂MK**10**₅)(BF₄)³⁺, 1122.562 (Pd₂MK**10**₄)(BF₄)³⁺.

Absorption = $\lambda_{\max, \text{Abs.}}$ = 505 nm

Emission = $\lambda_{\max, \text{Em.}}$ = 517 nm

MK11@Pd₂(MK-11)₄-Aggregat



5.00 mg (9.51 μmol , 2.0 \AA q.) 5,5-Difluor-10-{4-(hexadecyloxy)-3,5-bis[4-(3-ethynylpyridinyl)]-phenyl}-1,3,7,9-tetramethyl-5*H*-4 λ^4 ,5 λ^4 -dipyrrolo[1,2-*c*:2',1'-*f*][1,3,2]diazaborinin wurden in 0.4 mL deuteriertem Dichlormethan gelöst. 1.46 mg (3.29 μmol , 1.0 \AA q.) Tetrakisacetonitrilpalladium(II)tetrafluoroborat wurden in 0.4 mL deuteriertem Acetonitril gelöst. Beide Lösungen wurden zusammen gegeben und für drei Stunden bei 30 °C gerührt. Die Lösung wurde filtriert, in ein NMR-Röhrchen überführt und NMR-spektroskopisch untersucht. Anschließend wurde das NMR-Röhrchen für weitere 16 Stunden bei 30 °C erwärmt und erneut untersucht.

Massenspektrometrische Untersuchungen erfolgten aus der NMR-Komplexlösung und wurden gegebenenfalls mit Acetonitril oder Dichlormethan verdünnt.

Analytik:

¹H-NMR nach 16 Stunden (500.1 MHz, (CD₃)₂SO, 298 K): δ in [ppm] =

9.53 (bs, 8 H, H-21), 9.33 (bs, 8 H, H-22), 8.27 (s, 8 H, H-24), 8.00 (bs, 8 H, H-23), 7.91 - 7.58 (m, 32 H, H-9, H-11, H-15, H-16), 6.23 (s, 8 H, H-3), 2.51 (m, 24 H, H-1), 1.48 (s, 24 H, H-5).

^{19}F -NMR (470.6 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 298 K): δ in [ppm] =

-151.13 (BF_4^-), -146.48 (BF_2).

^1H -DOSY-NMR (500.1 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2 / \text{CD}_3\text{CN}$ (1:1), 298 K) =

D [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$] = $5.39\cdot 10^{-10}$, R_H [\AA] = 17.09 \AA

HR-MS (ESI-(+)) = m/z

berechnet für $\text{Pd}_2(\text{C}_{49}\text{H}_{33}\text{BF}_2\text{N}_4)_5^{4+}$: 961.5683, gefunden: 961.5497,

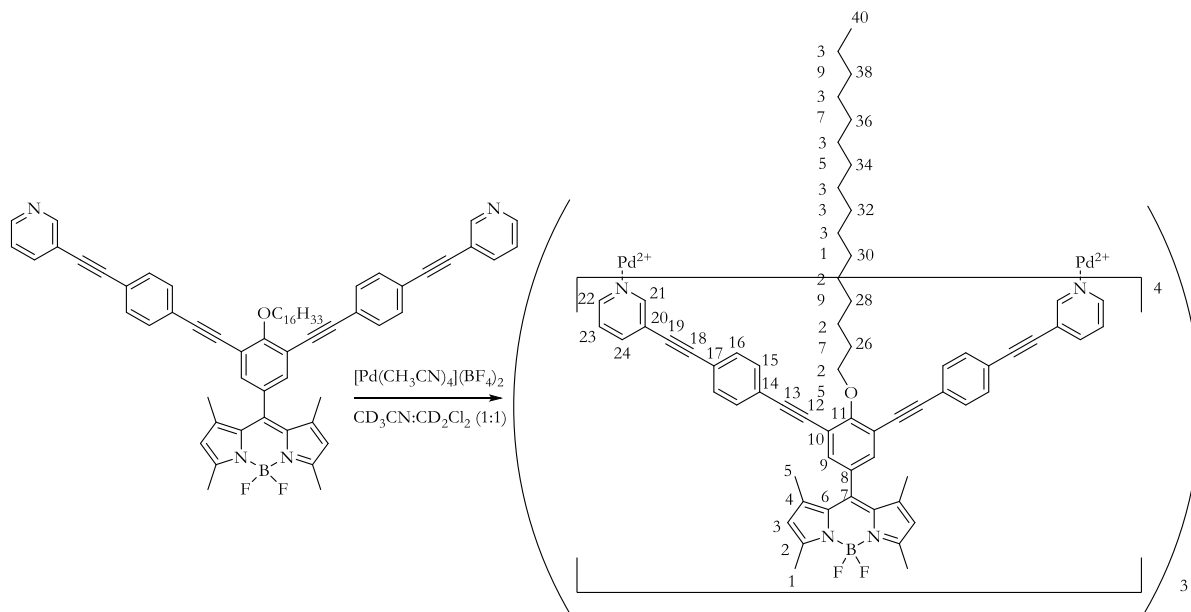
berechnet für $\text{Pd}_2(\text{C}_{49}\text{H}_{33}\text{BF}_2\text{N}_4)_6(\text{BF}_4)^{3+}$: 1553.5183, gefunden: 1553.4943,

MS (ESI-(+)) m/z = 1795.947 ($\text{Pd}_2\text{MK11}_7$)(BF_4) $^{3+}$, 1553.851 ($\text{Pd}_2\text{MK11}_6$)(BF_4) $^{3+}$, 1311.087 ($\text{Pd}_2\text{MK11}_4$)(BF_4) $^{3+}$, 1143.387 ($\text{Pd}_2\text{MK11}_6$) $^{4+}$, 961.565 ($\text{Pd}_2\text{MK11}_5$) $^{4+}$, 797.224 ($\text{Pd}_2\text{MK11}_3$) $^{3+}$.

$\lambda_{\text{max, Abs}}$ 506 nm

$\lambda_{\text{max, Em}}$ 507 nm

6.4.2 Rotaxanartige hexanukleare Käfig-in-Ring Komplexe



10.00 mg (10.34 μmol , 2.0 Äq.) 5,5-Difluor-10-{4-(hexadecyloxy)-3,5-bis[(4-(pyridin-3-ylethynyl)phenyl)ethynyl]phenyl}-1,3,7,9-tetramethyl-5*H*-4 λ^4 ,5 λ^4 -dipyrrolo[1,2-*c*:2',1'- β][1,3,2]diazaborinin wurden in 0.4 mL deuteriertem Dichlormethan gelöst. 2.30 mg (5.17 μmol , 1.0 Äq.) Tetrakisacetonitrilpalladium(II)tetrafluoroborat wurden in 0.4 mL deuteriertem Acetonitril gelöst. Beide Lösungen wurden zusammen gegeben und für drei Stunden bei 30 °C gerührt. Die Lösung wurde filtriert, in ein NMR-Röhrchen überführt und NMR-spektroskopisch untersucht. Für Einkristalle wurden 0.2 mL der NMR-Lösung in ein Schnappdeckelgefäß überführt, das wiederum in ein größeres Schnappdeckelgefäß gestellt wurde. Dabei wurde der Deckel des inneren Gläschens punktiert. In das äußere Gefäß wurde Benzol als Antisolvents gegeben und Luftdicht verschlossen. Nach zwölf Tagen konnten Kristalle erhalten werden.

Massenspektrometrische Untersuchungen erfolgten direkt, unverdünnt aus der Komplexlösung.

Analytik:

Anmerkung: Da es sich bei der gezeigten Rotaxanstruktur um ein Aggregat handelt, das einen sehr umfangreichen Signalsätze besitzt, sind die einzelnen Signale, soweit unterscheid-

beziehungsweise zuordbar mit °,* und ´ gekennzeichnet. Es kann jedoch nicht gesagt werden, welches der NMR-Signal zu welchem Teil des Aggregates gehört. Soweit möglich erfolgte die Zuordnung unter Zuhilfenahme von mehrdimensionalen NMR-Spektren.

¹H-NMR (700.1 MHz, CD₃CN:CD₂Cl₂ (1:1), 298 K): δ in [ppm] =

9.54 (m, 8 H, H-21*), 9.38 (m, 8 H, H-21°), 9.28 (m, 8 H, H-22*), 9.17 (m, 8H, H-21 ´), 9.04 (m, 8 H, H-22°), 8.99 (m, 8 H, H-22 ´), 7.99 (m, 8 H, H-24*) 7.96 (m, 8 H, H-24°), 7.85 (m, 8 H, H-24 ´), 7.66 (m, 8 H, H-23 *), 7.61 (m, 16 H, H-aromat.), 7.54 (m, 8 H, H-23 ´), 7.49 (m, 24 H, H-aromat. H-23°), 7.32 (m, 16 H, H-aromat.), 7.28 (m, 16 H, H-aromat.), 7.22 (m, 32 H, H-aromat.), 7.18 (m, 32 H, H-aromat.), 7.15 (m, 32 H, H-aromat.), 7.10 (m, 8 H, H-aromat.), 6.28 (s, 4 H, H-3), 6.24 (s, 2 H, H-3), 5.66 (s, 4 H, H-3), 5.63 (s, 2 H, H-3), 4.42 (m, 8 H, H-25), 3.91 (m, 8 H, H-25), 3.87 (m, 8 H, H-25), 3.01 (s, 24 H, H-1), 2.72 (s, 24 H, H-1), 2.44 (s, 24 H, H-1), 1.53 - 0.47 (m, 376 H, H-1, H-26 – H-40).

¹⁹F-NMR (470.6 MHz, CD₃CN:CD₂Cl₂ (1:1), 298 K): δ in [ppm] =

150.54 (BF₄⁻), -145.98 (BF₂), -143.35 (BF₂), -140.60 (BF₂).

¹H-DOSY-NMR (500.1 MHz, CD₃CN:CD₂Cl₂ (1:1) 298 K):

D [m²·s⁻¹] = 2.48 · 10⁻¹⁰, R_H [Å] = 22.3 Å

HR-MS (ESI-(+)):

m/z berechnet für Pd₆(C₆₅H₆₅BF₂N₄O)₁₂(BF₄)₇⁵⁺: 2569.5507, gefunden: 2569.5547.

berechnet für Pd₆(C₆₅H₆₅BF₂N₄O)₁₂(BF₄)₅⁷⁺: 1810.9623, gefunden: 1810.9685.

MS (ESI-(+)) m/z = 2569.793 [(Pd₆MK**12**)₁₂(BF₄)₇]⁵⁺, 2127.154 [(Pd₆MK**12**)₁₂(BF₄)₆]⁶⁺, 1810.987 [(Pd₆MK**12**)₁₂(BF₄)₅]⁷⁺, 1573.863 [(Pd₆MK**12**)₁₂(BF₄)₄]⁸⁺, 1389.212 [(Pd₆MK**12**)₁₂(BF₄)₃]⁹⁺, 1241.691 [(Pd₆MK**12**)₁₂(BF₄)₂]¹⁰⁺, 1120.902 [(Pd₆MK**12**)₁₂(BF₄)]¹¹⁺.

Die Daten aus der Kristallstrukturanalyse befinden sich im Anhang (Tabelle 8.9).

Absorption = λ_{max, Abs.} = 504 nm

Emission = λ_{max, Em.} = 517 nm

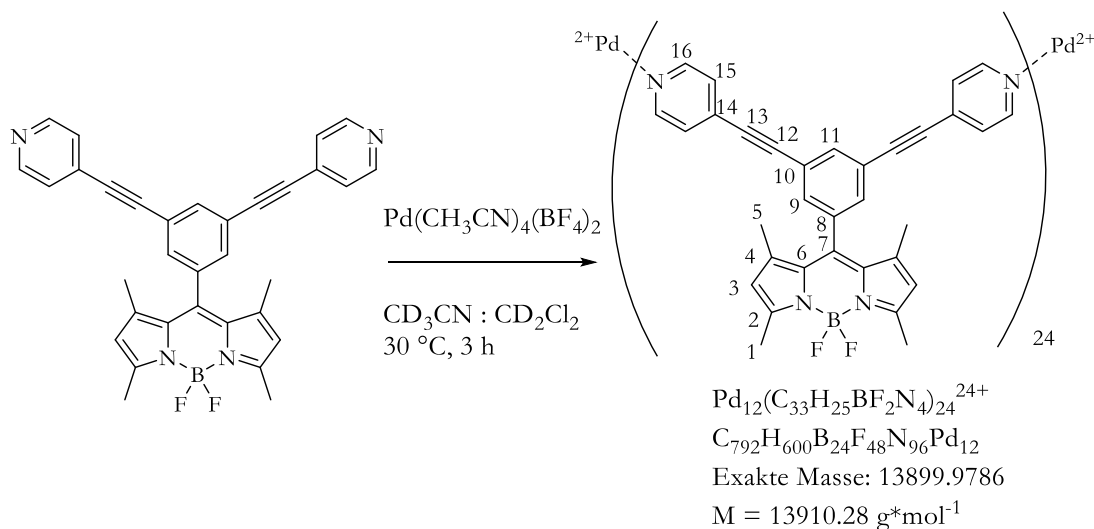
6.5.2 Metallo-supramolekulare Sphären

Standardverfahren zur Darstellung metallo-supramolekularer Sphären:

5.00 mg (2.0 Äq.) Ligand wurden in 0.4 mL deuteriertem Dichlormethan und 1.0 Äq. Tetrakisacetonitrilpalladium(II)tetrafluorborat in 0.4 mL deuteriertem Acetonitril gelöst. Beide Lösungen wurden zusammengegeben und für drei bis 16 Stunden bei 30 °C gerührt. Die Lösung wurde filtriert, in ein NMR-Röhrchen überführt und direkt im Anschluss NMR-spektroskopisch untersucht.

Massenspektrometrische Untersuchungen erfolgten direkt aus der NMR-Lösung und wurden gegebenenfalls mit Acetonitril verdünnt.

$\text{Pd}_{12}\text{MK}_{20}_{24}$



Ansatz: 5.00 mg ($9.51 \cdot 10^{-6}$ mol, 2.0 Äq.) MK20, $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{BF}_4)_2$: 2.11 mg ($4.76 \cdot 10^{-6}$ mol, 1.0 Äq.)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:1), 298 K): δ in [ppm] =

9.07 (d, 96 H, $^3J_{16,15} = 5.2$ Hz, H-16), 7.99 (m, 24 H, H-11), 7.68 (m, 48 H, H-9), 7.65 (d, 96 H, $^3J_{15,16} = 5.2$ Hz, H-15), 6.08 (m, 48 H, H-3), 2.50 (s, 144 H, H-1), 1.41 (s, 144 H, H-5).

^{19}F -NMR (470.6 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:1), 298 K): δ in [ppm] =

-150.94 (BF_4^-), -145.93 (BF_2).

^1H -DOSY-NMR (500.1 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:1), 298 K) =

D [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$] = $1.90\cdot 10^{-10}$, R_{Hf} [\AA] = 53.33 \AA

HR-MS (ESI) =

m/z berechnet für $\text{Pd}_{12}(\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{BF}_2\text{N}_4)_{24}(\text{BF}_4)_{14}^{8+}$: 1512.5079, gefunden: 1512.5094.

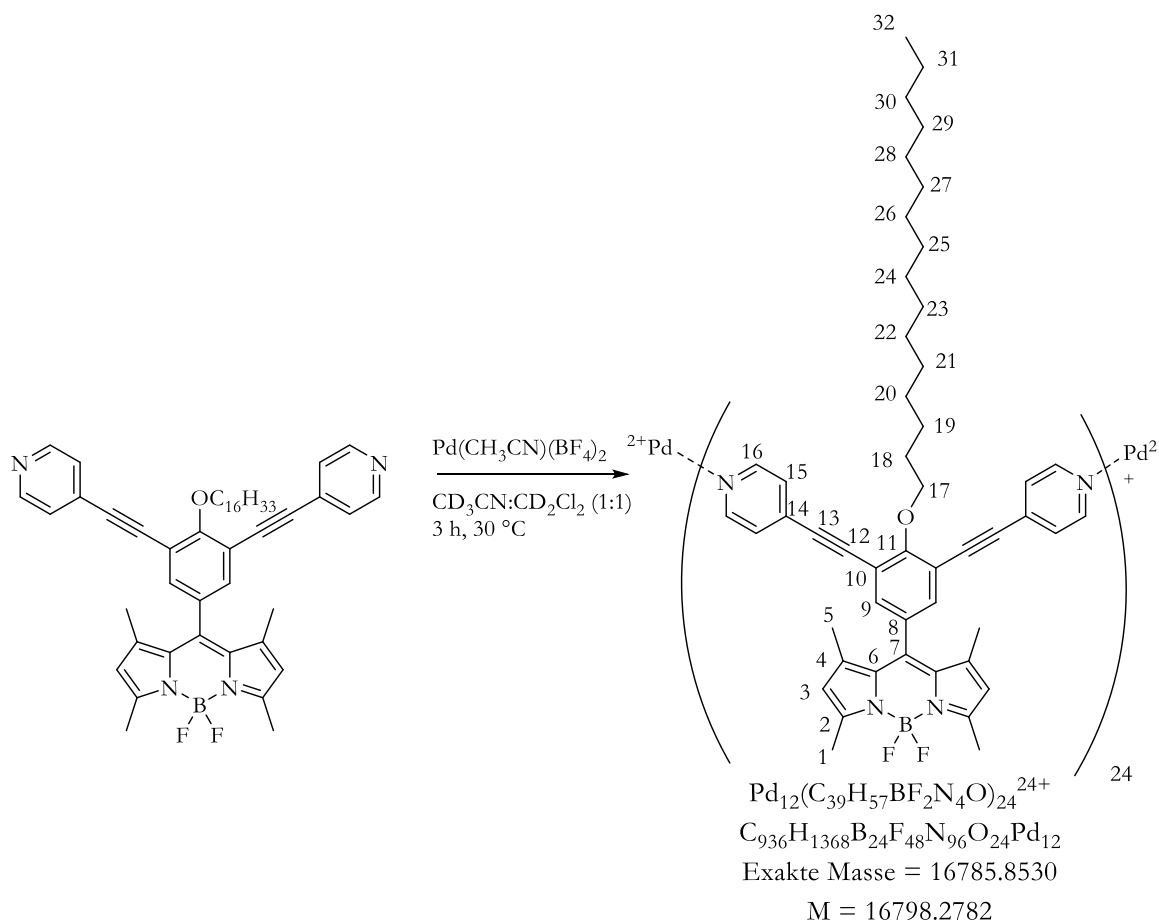
m/z berechnet für $\text{Pd}_{12}(\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{BF}_2\text{N}_4)_{24}(\text{BF}_4)_{15}^{9+}$: 1690.2315, gefunden: 1690.2323.

MS (ESI-(+)) m/z = 2197.73 [$(\text{Pd}_{12}\text{MK20}_{24})(\text{BF}_4)_{17}$] $^{7+}$, 1912.51 [$(\text{Pd}_{12}\text{MK20}_{24})(\text{BF}_4)_{16}$] $^{8+}$, 1690.12 [$(\text{Pd}_{12}\text{MK20}_{24})(\text{BF}_4)_{15}$] $^{9+}$, 1512.41 [$(\text{Pd}_{12}\text{MK20}_{24})(\text{BF}_4)_{14}$] $^{10+}$.

Absorption $\lambda_{\text{max, Abs.}}$ = 505 nm

Emission $\lambda_{\text{max, Em.}}$ = 513 nm

Pd₁₂MK28₂₄



Ansatz: 5.00 mg ($5.53 \cdot 10^{-6}$ mol, 1.0 Äq.) MK**28**, 1.45 mg ($3.26 \cdot 10^{-6}$ mol, 1.0 Äq.) $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{BF}_4)_2$.

Analytik:

¹H-NMR (500.1 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:1), 298 K): δ in [ppm] =

9.07 (d, 96 H, $^3J_{16,15} = 6.2$ Hz, H-16), 7.51 (m, 144 H, H-9, H-15), 5.97 (s, 48 H, H-3), 4.37 (t, 48 H, $^3J_{17,18} = 6.8$ Hz, H-17), 2.40 (s, 144 H, H-1), 1.80 (m, 48 H, H-20), 1.43 – 1.15 (m, 768 H, H-5, H-19 – H-31), 0.76 (t, 72 H, $^3J_{32,31} = 7.1$ Hz, H-32).

¹⁹F-NMR (470.6 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:1), 298 K): δ in [ppm] =

-150.21 (BF_4^-), -145.88 (BF_2).

¹H-DOSY-NMR (500.1 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:1), 298 K) =

$$D [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}] = 1.72 \cdot 10^{-10}, R_H = 29.43 \text{ \AA}$$

HR-MS (ESI) =

m/z berechnet für $\text{Pd}_{12}(\text{C}_{49}\text{H}_{57}\text{BF}_2\text{N}_4\text{O})_{24}(\text{BF}_4)_{15}^{9+}$: 2331.554, gefunden: 2331.568.

m/z berechnet für $\text{Pd}_{12}(\text{C}_{49}\text{H}_{57}\text{BF}_2\text{N}_4\text{O})_{24}(\text{BF}_4)_{14}^{10+}$: 2089.608, gefunden: 2089.598.

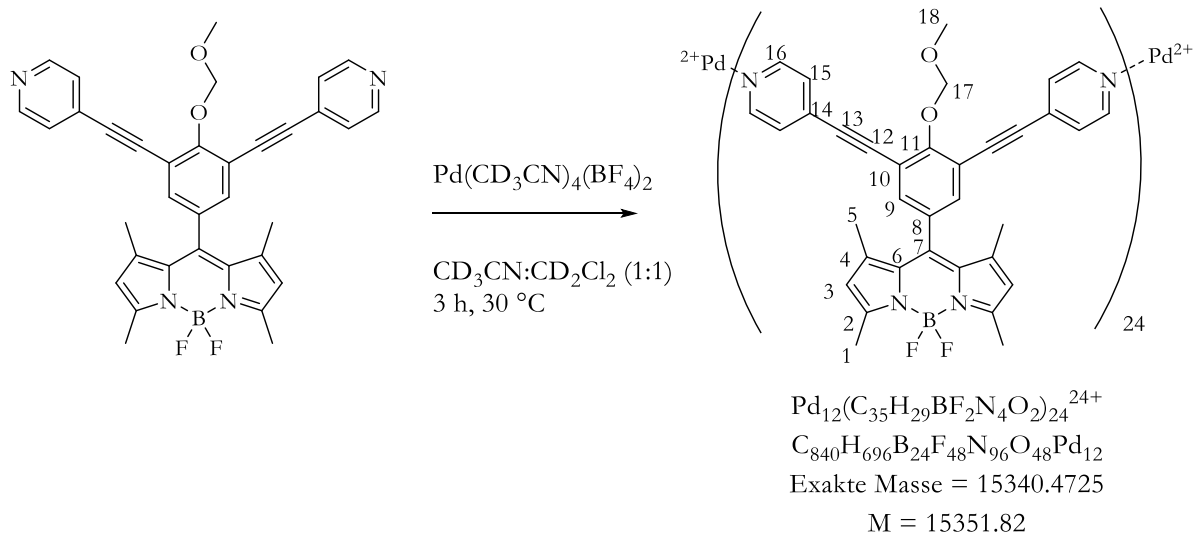
m/z berechnet für $\text{Pd}_{12}(\text{C}_{49}\text{H}_{57}\text{BF}_2\text{N}_4\text{O})_{24}(\text{BF}_4)_9^{11+}$: 1891.543, gefunden: 1891.552.

(ESI-(+)) $m/z = 1891.7$ $[(\text{Pd}_{12}\text{MK28}_{24})(\text{BF}_4^-)_{13}]^{11+}$, 2089.5 $[(\text{Pd}_{12}\text{MK28}_{24})(\text{BF}_4^-)_{14}]^{10+}$, 2331.3 $[(\text{Pd}_{12}\text{MK28}_{24})(\text{BF}_4^-)_{15}]^{9+}$, 1726.8 $[(\text{Pd}_{12}\text{MK28}_{24})(\text{BF}_4^-)_{12}]^{12+}$.

Absorption $\lambda_{\text{max, Abs.}} = 505 \text{ nm}$

Emission $\lambda_{\text{max, Em.}} = 511 \text{ nm}$

$\text{Pd}_{12}\text{MK33}_{24}$



Ansatz: 5.00 mg ($8.53 \cdot 10^{-6}$ mol, 2.0 Äq.) MK28, $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{BF}_4)_2$: 1.90 mg ($4.26 \cdot 10^{-6}$ mol, 1.0 Äq.)

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:1), 298 K): δ in [ppm] =

9.07 (d, 96 H, $^3J_{16,15} = 6.2$ Hz, H-16), 7.56 (s, 48 H, H-9), 7.54 (d, 48 H, $^3J_{15,16} = 6.2$ Hz, H-15), 5.98 (s, 48 H, H-3), 5.44 (s, 48 H, H-17), 3.56 (s, 72 H, H-18), 2.39 (s, 144 H, H-1), 1.37 (s, 144 H, H-5).

$^{19}\text{F-NMR}$ (470.6 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:1), 298 K): δ in [ppm] =

-150.69 (BF_4), -145.90 (BF_2).

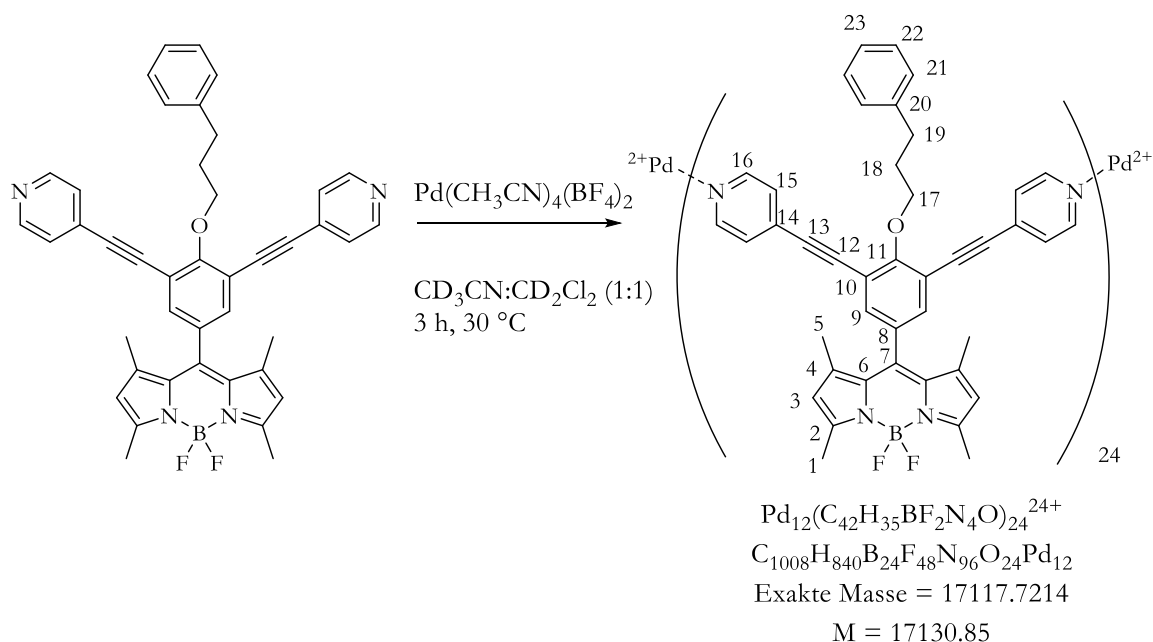
$^1\text{H-DOSY-NMR}$ (500.1 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:1), 298 K): D [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$] =

$3.2\cdot 10^{-10}$, $R_H = 1.59$ nm

Absorption $\lambda_{\text{max, Abs.}} = 508$ nm

Emission $\lambda_{\text{max, Em.}} = 520$ nm

$\text{Pd}_{12}\text{MK37}_{24}$



Ansatz: 5.00 mg ($7.57\cdot 10^{-6}$ mol, 1.0 Äq.) MK37, $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{BF}_4)_2$: 1.68 mg ($3.79\cdot 10^{-6}$ mol, 1.0 Äq.)

^1H NMR (700.1 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:1), 298 K): δ in [ppm] =

9.11 (d, 48 H, $^3J_{16,15} = 4.9$ Hz, H-16), 7.51 (s, 48 H, H-9), 7.44 (d, 96 H, $^3J_{15,16} = 4.9$ Hz, H-16), 7.14 (dd, 24 H, $^3J_{23,22} = 7.6$ Hz, H-23), 7.10 - 7.05 (m, 96 H, H-22, H-21), 5.99 (s, 24 H, H-3), 5.98 (s, 24 H, H-3), 4.38 (t, 48 H, $^3J_{17,18} = 6.5$ Hz, H-17), 2.79 (48 H, $^3J_{19,18} = 7.4$ Hz, H-19), 2.43 (s, 72 H, H-1), 2.42 (s, 72 H, H-1), 2.14 (pquint. 48 H, $^3J_{18,17} = ^3J_{18,19} = 7.0$ Hz, H-18), 1.40 (s, 144 H, H-5).

^{19}F NMR (470.6 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:1), 298 K): δ in [ppm] =

-150.21 (BF_4^-), -146.37 (BF_2).

^1H -DOSY-NMR (500.1 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:1), 298 K): D [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$] =

$2.25\cdot 10^{-10}$, $R_H = 24.92$ Å

Absorption $\lambda_{\text{max, Abs.}} = 505$ nm

Emission $\lambda_{\text{max, Em.}} = 508$ nm

7. Literatur

- [1] International Energy Agency, *World Energy Outlook 2017*, OECD Publishing, Paris, **2017**.
- [2] J. Conti, P. Holtberg, J. Diefenderfer, A. LaRose, J. T. Turnure, L. Westfall, *International Energy Outlook 2016 With Projections to 2040*, USDOE Energy Information Administration (EIA), Washington, DC (United States). Office Of Petroleum, Natural Gas, And Biofuels Analysis, United States, **2016**.
- [3] Greenpeace International, Global Wind Energy Council (GWEC), SolarPower Europe, Deutschen Luft- und Raumfahrt Zentrums (DLR), *Energy [Revolution] - a Sustainable World Energy Outlook 2015*, https://Www.Greenpeace.De/Sites/Www.Greenpeace.De/Files/Publications/Greenpeace_energy-Revolution_erneuerbare_2050_20150921.Pdf, (besucht am 20.06.2018), **2015**.
- [4] British Petrol, *BP Energy Outlook 2017 Edition*, <https://Www.Bp.Com/Content/Dam/Bp/Pdf/Energy-Economics/Energy-Outlook-2017/Bp-Energy-Outlook-2017.Pdf>, (besucht am 12.02.2018), **2017**.
- [5] N. Armaroli, V. Balzani, *Energy for a Sustainable World: From the Oil Age to a Sun-Powered Future*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, **2011**.
- [6] N. S. Lewis, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103*, 15729–15735.
- [7] K. N. Ferreira, *Science*, **2004**, *303*, 1831–1838.
- [8] M. Suga, F. Akita, K. Hirata, G. Ueno, H. Murakami, Y. Nakajima, T. Shimizu, K. Yamashita, M. Yamamoto, H. Ago, J.R. Shen, *Nature* **2015**, *517*, 99–103.
- [9] O. Sozer, *Front. Biosci.* **2011**, *16*, 619.
- [10] R. Croce, H. van Amerongen, *Nat. Chem. Biol.* **2014**, *10*, 492–501.
- [11] J. Yano, J. Kern, K. Sauer, M. J. Latimer, Y. Pushkar, J. Biesiadka, B. Loll, W. Saenger, J. Messinger, A. Zouni, V. K. Yachandra, *Science* **2006**, *314*, 821–825.
- [12] Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, *Nature* **2011**, *473*, 55–60.
- [13] J.-R. Shen, *Annu. Rev. Plant Biol.* **2015**, *66*, 23–48.
- [14] X. Wei, X. Su, P. Cao, X. Liu, W. Chang, M. Li, X. Zhang, Z. Liu, *Nature* **2016**, *534*, 69–74.
- [15] S. C. Müller, J. Parisi, Eds. , *Bottom-Up Self-Organization in Supramolecular Soft Matter*, Springer International Publishing, Cham Heidelberg New York Dordrecht London, Schweiz, **2015**.

-
- [16] W. Kühlbrandt, D. N. Wang, Y. Fujiyoshi, *Nature* **1994**, *367*, 614–621.
- [17] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789–794.
- [18] M. Frank, J. Ahrens, I. Bejenke, M. Krick, D. Schwarzer, G. H. Clever, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8279–8287.
- [19] G. D. Scholes, G. R. Fleming, A. Olaya-Castro, R. van Grondelle, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 763–774.
- [20] Z. Liu, H. Yan, K. Wang, T. Kuang, J. Zhang, L. Gui, X. An, W. Chang, *Nature* **2004**, *428*, 287–292.
- [21] J. Standfuss, A. C. Terwisscha van Scheltinga, M. Lamborghini, W. Kühlbrandt, *EMBO J.* **2005**, *24*, 919–928.
- [22] C. Battaglia, A. Cuevas, S. De Wolf, *Ener. Environ. Sci.* **2016**, *9*, 1552–1576.
- [23] D. Scheunemann, O. Kollege, S. Wilken, M. Mack, J. Parisi, M. Schulz, A. Lützen, M. Schiek, *Appl. Phys. Lett.* **2017**, *111*, 183502.
- [24] T. Ameri, G. Dennler, C. Lungenschmied, C. J. Brabec, *Ener. Environ. Sci.* **2009**, *2*, 347.
- [25] G. Li, R. Zhu, Y. Yang, *Nat. Photonics* **2012**, *6*, 153–161.
- [26] L. Dou, Y. Liu, Z. Hong, G. Li, Y. Yang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12633–12665.
- [27] A. Mishra, M. K. R. Fischer, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474–2499; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2510–2536.
- [28] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2016**, *24*, 3–11.
- [29] J. Gong, K. Sumathy, Q. Qiao, Z. Zhou, *Renew. Sustain. Ener. Rev.* **2017**, *68*, 234–246.
- [30] R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6810–6918.
- [31] B. J. G. E. Pieters, M. B. van Eldijk, R. J. M. Nolte, J. Mecinović, *Chem Soc Rev* **2016**, *45*, 24–39.
- [32] J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature* **1953**, *171*, 737–738.
- [33] “The Nobel Prize in Chemistry 1987”. *Nobelprize.Org. Nobel Media AB 2018.* <http://Www.Nobelprize.Org/Nobel_prizes/Chemistry/Laureates/1987/>, (besucht am 20.06.2018).
- [34] “The Nobel Prize in Chemistry 2016”. *Nobelprize.Org. Nobel Media AB 2018.* <http://Www.Nobelprize.Org/Nobel_prizes/Chemistry/Laureates/2016/>, (besucht am 20.06.2018).
-

-
- [35] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89–112; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91–116
- [36] M. M. Safont-Sempere, G. Fernández, F. Würthner, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 5784–5814.
- [37] B. H. Northrop, Y.-R. Zheng, K.-W. Chi, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1554–1563.
- [38] S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853–908.
- [39] N. J. Young, B. P. Hay, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1354–1379.
- [40] B. J. Holliday, C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2022–2043; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2076–2097.
- [41] M. Fujita, K. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 1471–1482.
- [42] P. J. Stang, *Chem. - Eur. J.* **1998**, *4*, 19–27.
- [43] C. J. Brown, F. D. Toste, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3012–3035.
- [44] Y.-H. Li, Y. Zhang, Y.-M. Legrand, A. van der Lee, J.-J. Jiang, C.-X. Chen, C.-Y. Su, M. Barboiu, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 15204–15207.
- [45] Y. Inokuma, M. Kawano, M. Fujita, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 349–358.
- [46] R. S. Forgan, J.-P. Sauvage, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 5434–5464.
- [47] T. R. Cook, Y.-R. Zheng, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 734–777.
- [48] P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6273–6283.
- [49] N. Kishi, Z. Li, K. Yoza, M. Akita, M. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11438–11441.
- [50] M. Kieffer, B. S. Pilgrim, T. K. Ronson, D. A. Roberts, M. Aleksanyan, J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6813–6821.
- [51] A. J. McConnell, C. S. Wood, P. P. Neelakandan, J. R. Nitschke, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7729–7793.
- [52] T. K. Ronson, S. Zarra, S. P. Black, J. R. Nitschke, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2476.
- [53] M. M. J. Smulders, I. A. Riddell, C. Browne, J. R. Nitschke, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1728–1754.
- [54] 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. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1693–1698; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1719–1724.
- [55] N. Struch, C. Bannwarth, T. K. Ronson, Y. Lorenz, B. Mienert, N. Wagner, M. Engeser, E. Bill, R. Puttreddy, K. Rissanen, J. Beck, S. Grimme, J. R. Nitschke, A. Lützen, **2017**, *Angew. Chem. Int. Ed.* 4930–4935.
-

- [56] D. Fujita, Y. Ueda, S. Sato, N. Mizuno, T. Kumasaka, M. Fujita, *Nature* **2016**, *540*, 563–566.
- [57] K. Harris, D. Fujita, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6703.
- [58] J. Bunzen, J. Iwasa, P. Bonakdarzadeh, E. Numata, K. Rissanen, S. Sato, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3161–3163; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3215–3217.
- [59] M. Yoneya, S. Tsuzuki, T. Yamaguchi, S. Sato, M. Fujita, *ACS Nano* **2014**, *8*, 1290–1296.
- [60] B. S. Pilgrim, J. R. Nitschke, *Chem.* **2016**, *1*, 19–21.
- [61] C. Gütz, R. Hovorka, C. Stobe, N. Struch, F. Topić, G. Schnakenburg, K. Rissanen, A. Lützen, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 206–216.
- [62] C. Gütz, *Synthese von Liganden mit unterschiedlichen Metallkoordinationseinheiten und deren Selbstorganisation zu metallosupramolekularen Aggregaten*, Dissertation, Universität Bonn, **2013**.
- [63] S. Grimme, C. Bannwarth, P. Shushkov, *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13*, 1989–2009.
- [64] X. Yan, T. R. Cook, P. Wang, F. Huang, P. J. Stang, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 342–348.
- [65] F. Würthner, A. Sautter, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 240–243.
- [66] A. Sobanski, R. Schmieder, F. Vögtle, *ChinZ.* **2000**, *34*, 160–169.
- [67] J.-F. Ayme, J. E. Beves, C. J. Campbell, D. A. Leigh, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1700–1712.
- [68] A. Loudet, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891–4932.
- [69] N. Menges, *Comput. Theor. Chem.* **2015**, *1068*, 117–122.
- [70] T. Pavlopoulos, *Prog. Quant. Electron.* **2002**, *26*, 193–224.
- [71] F. López Arbeloa, J. Bañuelos, V. Martínez, T. Arbeloa, I. López Arbeloa, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2005**, *24*, 339–374.
- [72] A. Treibs, F.-H. Kreuzer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *718*, 208–223.
- [73] K. Tram, H. Yan, H. A. Jenkins, S. Vassiliev, D. Bruce, *Dyes Pig.* **2009**, *82*, 392–395.
- [74] V. Leen, D. Miscoria, S. Yin, A. Filarowski, J. Molisho Ngongo, M. Van der Auweraer, N. Boens, W. Dehaen, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 8168–8176.
- [75] T.-I. Kim, B. Hwang, J. Bouffard, Y. Kim, *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 12837–12842.
- [76] A. Poirel, A. De Nicola, P. Retailleau, R. Ziessel, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 7512–7525.
- [77] G. Gupta, A. Das, K. C. Park, A. Tron, H. Kim, J. Mun, N. Mandal, K.-W. Chi, C. Y. Lee, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 4615–4621.
- [78] M. Gupta, S. Mula, M. Tyagi, T. K. Ghanty, S. Murudkar, A. K. Ray, S. Chattopadhyay, *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 17766–17772.
- [79] V. R. Donuru, G. K. Vegesna, S. Velayudham, S. Green, H. Liu, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2130–2138.

-
- [80] L. Huang, W. Yang, J. Zhao, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 10240–10255.
- [81] G.-L. Fu, H. Pan, Y.-H. Zhao, C.-H. Zhao, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 8141.
- [82] H. Usta, M. D. Yilmaz, A.-J. Avestro, D. Boudinet, M. Denti, W. Zhao, J. F. Stoddart, A. Facchetti, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 4327–4334.
- [83] H. Klifout, A. Stewart, M. Elkhalfi, H. He, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 39873–39889.
- [84] S. P. Singh, T. Gayathri, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 4689–4707.
- [85] J. Liao, H. Zhao, Y. Xu, W. Zhou, F. Peng, Y. Wang, Y. Fang, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 33975–33985.
- [86] M. Baruah, W. Qin, R. A. L. Vallée, D. Beljonne, T. Rohand, W. Dehaen, N. Boens, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4377–4380.
- [87] J.-S. Lee, N. Kang, Y. K. Kim, A. Samanta, S. Feng, H. K. Kim, M. Vendrell, J. H. Park, Y.-T. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10077–10082.
- [88] Z. Dost, S. Atilgan, E. U. Akkaya, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 8484–8488.
- [89] S. Kolemen, O. A. Bozdemir, Y. Cakmak, G. Barin, S. Erten-Ela, M. Marszalek, J.-H. Yum, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, et al., *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 949.
- [90] S. Zhang, Y. Wang, F. Meng, C. Dai, Y. Cheng, C. Zhu, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9014–9017.
- [91] I. Roy, J.-Y. Shin, D. Shetty, J. K. Khedkar, J. H. Park, K. Kim, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2016**, *331*, 233–239.
- [92] C. Goze, G. Ulrich, L. J. Mallon, B. D. Allen, A. Harriman, R. Ziessel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10231–10239.
- [93] I. S. Turan, G. Gunaydin, S. Ayan, E. U. Akkaya, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 805, DOI 10.1038/s41467-018-03259-z.
- [94] A. Zampetti, A. Minotto, B. M. Squeo, V. G. Gregoriou, S. Allard, U. Scherf, C. L. Chochos, F. Cacialli, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1611, DOI 10.1038/s41598-017-01785-2.
- [95] J.-F. Lefebvre, X.-Z. Sun, J. A. Calladine, M. W. George, E. A. Gibson, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5258–5260.
- [96] A. M. Kosswattaarachchi, A. E. Friedman, T. R. Cook, *Chem. Sus. Chem.* **2016**, *9*, 3317–3323.
- [97] T. Kowada, H. Maeda, K. Kikuchi, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 4953–4972.

- [98] G. L. Futia, I. R. Schlaepfer, L. Qamar, K. Behbakht, E. A. Gibson, *Cytometry A* **2017**, *91*, 662–674.
- [99] P. G. Waddell, X. Liu, T. Zhao, J. M. Cole, *Dyes Pig.* **2015**, *116*, 74–81.
- [100] Y. Hama, Y. Urano, Y. Koyama, P. L. Choyke, H. Kobayashi, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2006**, *348*, 807–813.
- [101] R. Gotor, P. Ashokkumar, M. Hecht, K. Keil, K. Rurack, *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 8437–8444.
- [102] Y. Ooyama, M. Hato, T. Enoki, S. Aoyama, K. Furue, N. Tsunoji, J. Ohshita, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 7278–7281.
- [103] J. Andréasson, U. Pischel, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1053–1069.
- [104] L. Huang, W. Yang, J. Zhao, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 10240–10255.
- [105] M. Galletta, S. Campagna, M. Quesada, G. Ulrich, R. Ziessel, *Chem. Commun.* **2005**, 4222.
- [106] A. V. Bobrov, S. D. Usoltsev, Y. S. Marfin, E. V. Rummyantsev, *J. Fluoresc.* **2018**, *28*, 277–284.
- [107] S. Erten-Ela, M. D. Yilmaz, B. Icli, Y. Dede, S. Icli, E. U. Akkaya, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3299–3302.
- [108] I. Gonzalez-Valls, A. Mirloup, T. Le Bahers, N. Keller, T. Cottineau, P. Sautet, V. Keller, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 91529–91540.
- [109] T. Jadhav, R. Misra, S. Biswas, G. D. Sharma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 26580–26588.
- [110] C. Gütz, R. Hovorka, G. Schnakenburg, A. Lützen, *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 10890–10894.
- [111] A. M. Johnson, O. Moshe, A. S. Gamboa, B. W. Langloss, J. F. K. Limtiaco, C. K. Larive, R. J. Hooley, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9430–9442.
- [112] M. Han, D. M. Engelhard, G. H. Clever, *Chem Soc Rev* **2014**, *43*, 1848–1860.
- [113] A. Schmidt, A. Casini, F. E. Kühn, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *275*, 19–36.
- [114] J. E. M. Lewis, J. D. Crowley, *Supramol. Chem.* **2014**, *26*, 173–181.
- [115] F. E. Kühn, A. Schmidt, *ChinZ* **2017**, *51*, 86–95.
- [116] A. Schmidt, V. Molano, M. Hollering, A. Pöthig, A. Casini, F. E. Kühn, *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 2253–2256.
- [117] S. Pradhan, A. Bhattacharyya, R. P. John, *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 1532–1536.
- [118] J. E. M. Lewis, E. L. Gavey, S. A. Cameron, J. D. Crowley, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 778–784.
- [119] A. Ahmedova, D. Momekova, M. Yamashina, P. Shestakova, G. Momekov, M. Akita, M. Yoshizawa, *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 474–477.

-
- [120] A. B. S. Elliott, J. E. M. Lewis, H. van der Salm, C. J. McAdam, J. D. Crowley, K. C. Gordon, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 3440–3447.
- [121] T. M. Beale, R. M. Myers, J. W. Shearman, D. S. Charnock-Jones, J. D. Brenton, F. V. Gergely, S. V. Ley, *Med. Chem. Comm.* **2010**, *1*, 202.
- [122] A. Macchioni, G. Ciancaleoni, C. Zuccaccia, D. Zuccaccia, *Chem Soc Rev* **2008**, *37*, 479–489.
- [123] M. J. Keith-Roach, *Anal. Chim. Acta* **2010**, *678*, 140–148.
- [124] M. Käseborn, J. J. Holstein, G. H. Clever, A. Lützen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12171–12175; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 12349–12353. Anmerkung: für alle Abbildungen die diesen Veröffentlichungen entnommen wurden, liegt eine Genehmigung vor.
- [125] S. Marqués-González, M. Parthey, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, M. Kaupp, P. J. Low, *Organomet.* **2014**, *33*, 4947–4963.
- [126] G. H. Clever, S. Tashiro, M. Shionoya, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7010–7012; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7144–7146.
- [127] W. Meng, B. Breiner, K. Rissanen, J. D. Thoburn, J. K. Clegg, J. R. Nitschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3479–3483; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3541–3545.
- [128] G. H. Clever, W. Kawamura, M. Shionoya, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4689–4691.
- [129] K. Yamaguchi, *J. Mass Spectrom.* **2003**, *38*, 473–490.
- [130] K. Suzuki, M. Tominaga, M. Kawano, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2009**, 1638.
- [131] M. D. Wise, J. J. Holstein, P. Pattison, C. Besnard, E. Solari, R. Scopelliti, G. Bricogne, K. Severin, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1004–1010.
- [132] T. Zhang, L.-P. Zhou, X.-Q. Guo, L.-X. Cai, Q.-F. Sun, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15898.
- [133] R. Zhu, J. Lübben, B. Dittrich, G. H. Clever, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2796–2800; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2838–2842.
- [134] M. Frank, M. D. Johnstone, G. H. Clever, *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 14104–14125.
- [135] R. Zhu, I. Regeni, J. J. Holstein, B. Dittrich, M. Simon, S. Prévost, M. Gradzielski, G. H. Clever, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 13652–13656; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 13840–13844.
- [136] S. Löffler, J. Lübben, L. Krause, D. Stalke, B. Dittrich, G. H. Clever, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1060–1063.
- [137] M. Han, D. M. Engelhard, G. H. Clever, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1848–1860.
- [138] P. Howlander, S. Mukherjee, R. Saha, P. S. Mukherjee, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 20493–20501.
- [139] M. Yoneya, T. Yamaguchi, S. Sato, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14401–14407.

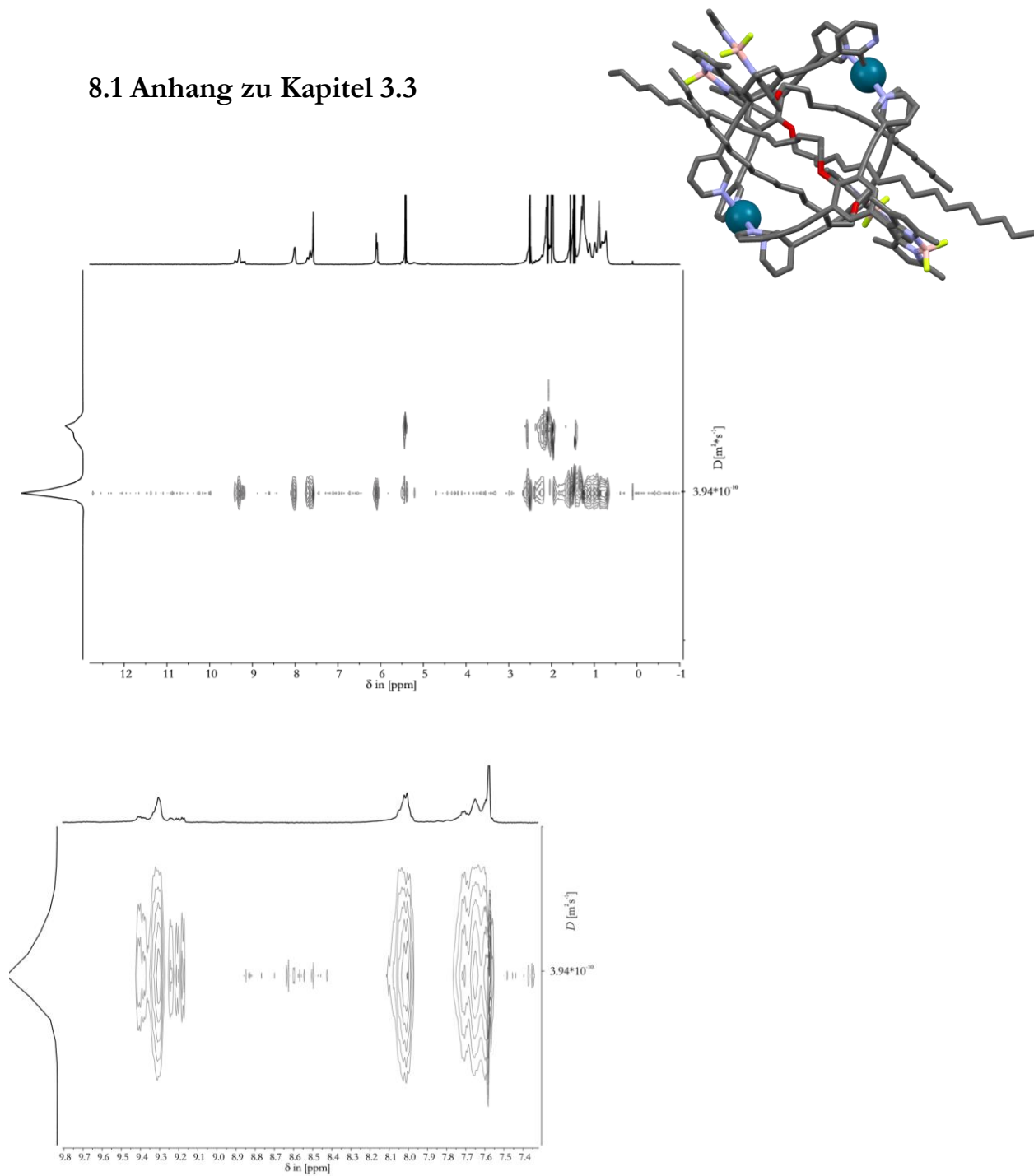
- [140] M. Tominaga, K. Suzuki, M. Kawano, T. Kusukawa, T. Ozeki, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5621–5625; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5739–5743.
- [141] S. Sato, Y. Yoshimasa, D. Fujita, M. Yagi-Utsumi, T. Yamaguchi, K. Kato, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8435–8439; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 8555–8559.
- [142] T. Kikuchi, S. Sato, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15930–15932.
- [143] M. Ikemi, T. Kikuchi, S. Matsumura, K. Shiba, S. Sato, M. Fujita, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 68.
- [144] K. Suzuki, J. Iida, S. Sato, M. Kawano, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5780–5782; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5864–5866.
- [145] M. Tominaga, K. Suzuki, T. Murase, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11950–11951.
- [146] Q.-Q. Wang, S. Gonell, S. H. A. M. Leenders, M. Dürr, I. Ivanović-Burmazović, J. N. H. Reek, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 225–230.
- [147] S. Sato, Y. Ishido, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6064–6065.
- [148] D. Fujita, A. Takahashi, S. Sato, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13317–13319.
- [149] J. Bunzen, J. Iwasa, P. Bonakdarzadeh, E. Numata, K. Rissanen, S. Sato, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3161–3163; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3215–3217.
- [150] Q.-F. Sun, J. Iwasa, D. Ogawa, Y. Ishido, S. Sato, T. Ozeki, Y. Sei, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Science* **2010**, *328*, 1144–1147.
- [151] S. Scheuring, J. Seguin, S. Marco, D. Lévy, C. Breyton, B. Robert, J.-L. Rigaud, *J. Mol. Biol.* **2003**, *325*, 569–580.
- [152] J. Koepke, X. Hu, C. Muenke, K. Schulten, H. Michel, *Structure* **1996**, *4*, 581–597.
- [153] A. C. Spivey, L. Shukla, J. F. Hayler, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 891–894.
- [154] “The Nobel Prize in Chemistry 2017”. *Nobelprize.Org. Nobel Media AB 2014*. <http://Www.Nobelprize.Org/Nobel_prizes/Chemistry/Laureates/2017/>, **2018**, (besucht am 20.06.2018).
- [155] M. Eisenstein, *Nat. Methods* **2016**, *13*, 19–22.
- [156] K. Welter, *ChinZ* **2017**, *51*, 366–368.
- [157] Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014, “The Nobel Prize in Physics 1986”. *Nobelprize.Org. Nobel Media AB 2014*. <http://Www.Nobelprize.Org/Nobel_prizes/Physics/Laureates/1986/>, (besucht am 20.06.2018).
- [158] M. Knoll, E. Ruska, *Z. Phys.* **1932**, *78*, 318–339.
- [159] J. Dubochet, A. W. McDowell, *J. Microsc.* **1981**, *124*, 3–4.

-
- [160] K. Murata, M. Wolf, *Biochim. Biophys. Acta BBA - Gen. Subj.* **2018**, *1862*, 324–334.
- [161] R. Fernandez-Leiro, S. H. W. Scheres, *Nature* **2016**, *537*, 339–346.
- [162] L. A. Baker, J. L. Rubinstein, in N. Scrutton, G. J. Jensen, *Methods Enzymol.* Elsevier, **2010**, S. 371–388.
- [163] P. Brüggeller, E. Mayer, *Nature* **1980**, *288*, 569–571.
- [164] V. Cabra, M. Samsó, *J. Vis. Exp.* **2015**, 52311.
- [165] J. Dubochet, M. Adrian, J.-J. Chang, J.-C. Homo, J. Lepault, A. W. McDowell, P. Schultz, *Q. Rev. Biophys.* **1988**, *21*, 129.
- [166] R. F. Thompson, M. Walker, C. A. Siebert, S. P. Muench, N. A. Ranson, *Methods* **2016**, *100*, 3–15.
- [167] J. Dubochet, J. Lepault, R. Freeman, J. A. Berriman, J.-C. Homo, *J. Microsc.* **1982**, *128*, 219–237.
- [168] J. Vonck, D. J. Mills, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2017**, *46*, 48–54.
- [169] A. Bartesaghi, A. Merk, S. Banerjee, D. Matthies, X. Wu, J. L. S. Milne, S. Subramaniam, *Science* **2015**, *348*, 1147–1151.
- [170] A. R. Faruqi, D. M. Cattermole, C. Raeburn, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* **2003**, *513*, 317–321.
- [171] J. Frank, B. Shimkin, H. Dowse, *Ultramicroscopy* **1981**, *6*, 343–357.
- [172] P. Saidhareddy, A. K. Shaw, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 29114–29120.
- [173] B. Malek, W. Fang, I. Abramova, N. Walalawela, A. A. Ghogare, A. Greer, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 6395–6401.
- [174] D. Kumar, Beena, G. Khare, S. Kidwai, A. K. Tyagi, R. Singh, D. S. Rawat, *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, *81*, 301–313.
- [175] G. Meyer-Eppler, L. Küchler, C. Tenten, C. Benkhäuser, S. Brück, A. Lützen, *Synthesis* **2014**, *46*, 1085–1090.
- [176] B. Moreira, A. Muraca, C. Raminelli, *Synthesis* **2016**, *49*, 1093–1102.
- [177] K. Suzuki, K. Takao, S. Sato, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2544–2545.
- [178] A. M. Bittel, A. M. Davis, L. Wang, M. A. Nederlof, J. O. Escobedo, R. M. Strongin, S. L. Gibbs, *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 4590.
- [179] H. Lu, J. Mack, Y. Yang, Z. Shen, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4778–4823.
- [180] T. G. Appleton, M. A. Bennett, I. B. Tomkins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 439.

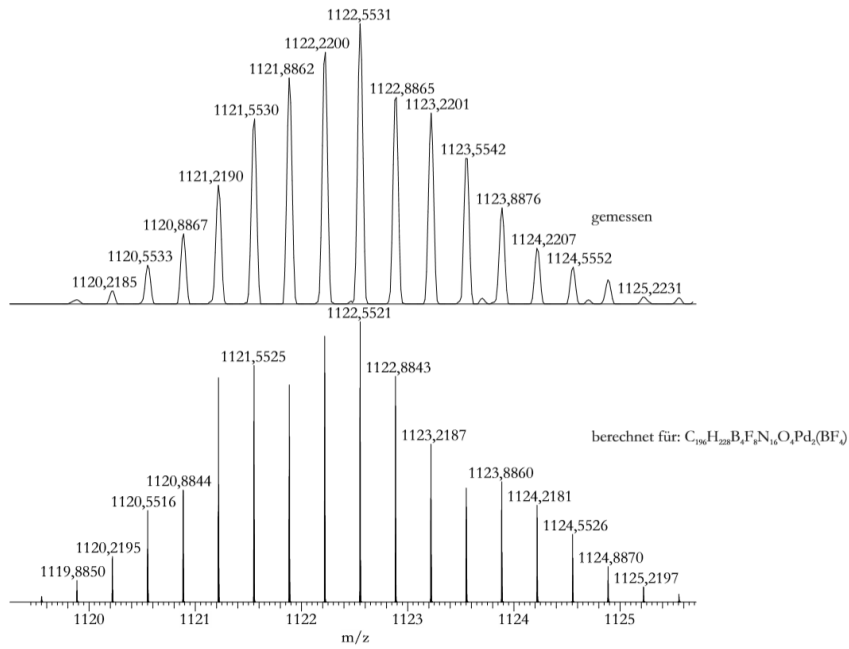
- [181] M. Schlosser, Ed. , *Organometallics in Synthesis: A Manual: Schlosser/Organometallics in Synthesis A Manual*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2001**.
- [182] J. S. Amato, S. Karady, M. Sletzing, L. M. Weinstock, *Synthesis* **1979**, 970–971.
- [183] S. Grunder, R. Huber, V. Horhoiu, M. T. González, C. Schönenberger, M. Calame, M. Mayor, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 8337–8344.
- [184] L. S. Chen, G. J. Chen, C. Tamborski, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 215, 281–291.
- [185] A. M. Patil, S. B. Zangade, Y. B. Vibhute, S. N. Kalyankar, *Orbital Elec J Chem Campo Gd.* **2012**, 4, 288–296.
- [186] G. R. Pettit, H. J. Rosenberg, R. Dixon, J. C. Knight, E. Hamel, J.-C. Chapuis, R. K. Pettit, F. Hogan, B. Sumner, K. B. Ain, B. Trickey-Platt, *J. Nat. Prod.* **2012**, 75, 385–393.
- [187] X. Wu, W. Shi, X. Li, H. Ma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 15319–15323; *Angew. Chem.* **2017**, 129, 15521–15525.
- [188] S. Luliński, J. Serwatowski, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 5384–5387.
- [189] D. S. Clyne, L. Weiler, *Tetrahedron* **1999**, 55, 13659–13682.
- [190] B. C. Bales, B. A. Hay, B. I. I. Kandapallil, **2011**.

8. Anhang

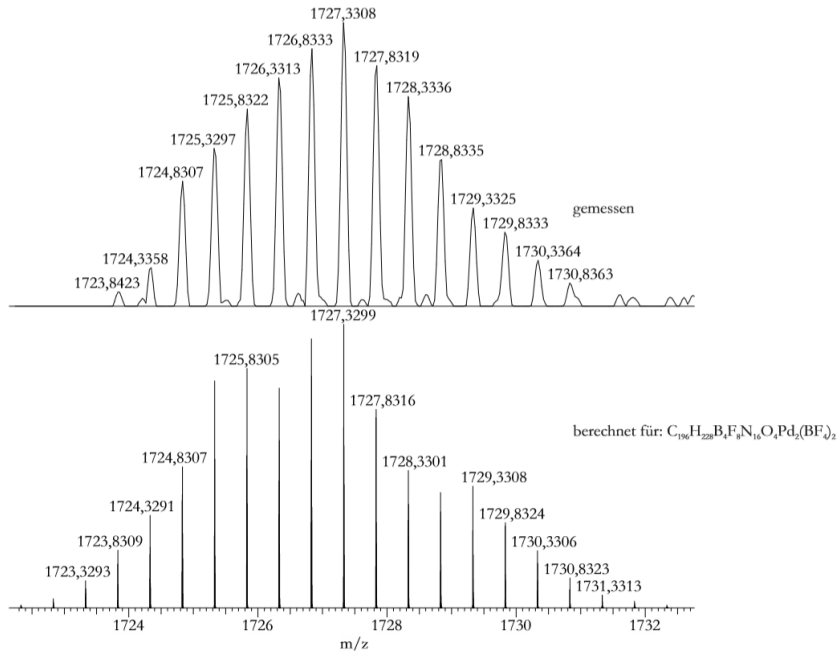
8.1 Anhang zu Kapitel 3.3



Anhang Abbildung 8.1 DOSY-NMR-Spektrum von Pd₂MK10₄. Gemessen bei 500 MHz, (293 K), 2:1 Mischung MK10 und Pd(CH₃CN)₄(BF₄)₂ nach 120 h bei 50 °C und Vergrößerung des aromatischen Bereichs. Oben rechts

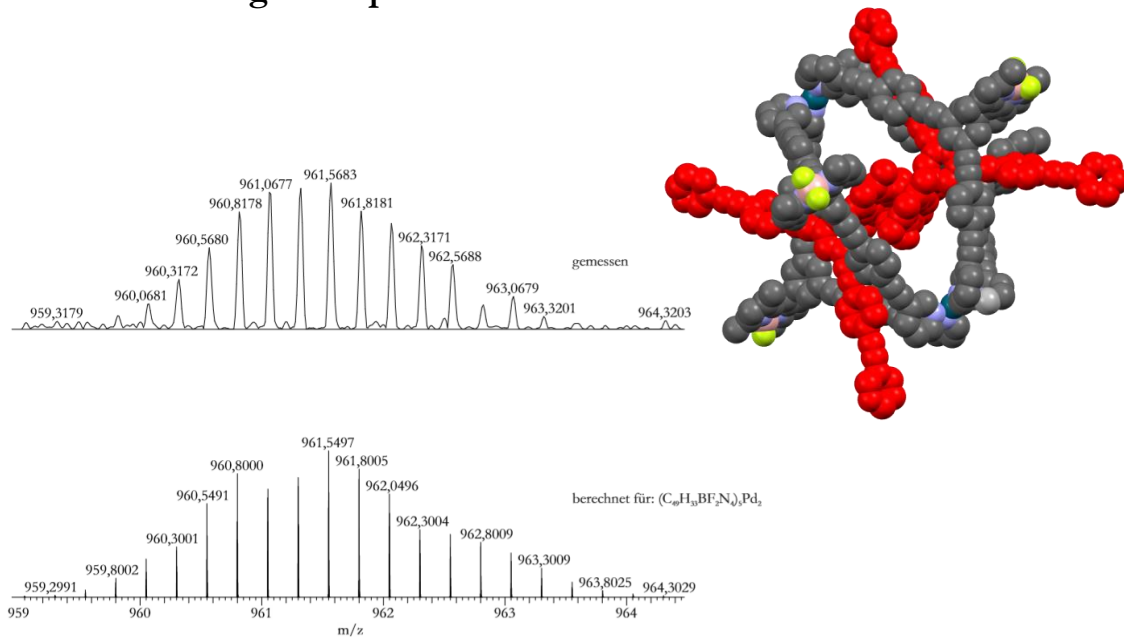


Anhang Abbildung 8.2 ESI(+)-Hochauflösung von $\text{Pd}_2\text{MK}_{104}(\text{BF}_4)^{3+}$.

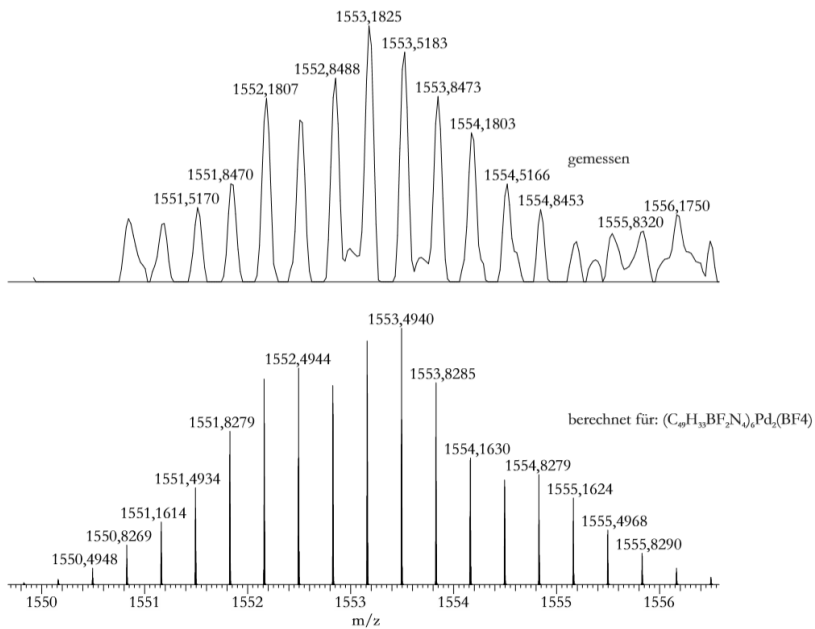


Anhang Abbildung 8.3 ESI(+)-Hochauflösung von $\text{Pd}_2\text{MK}_{104}(\text{BF}_4)^{22+}$.

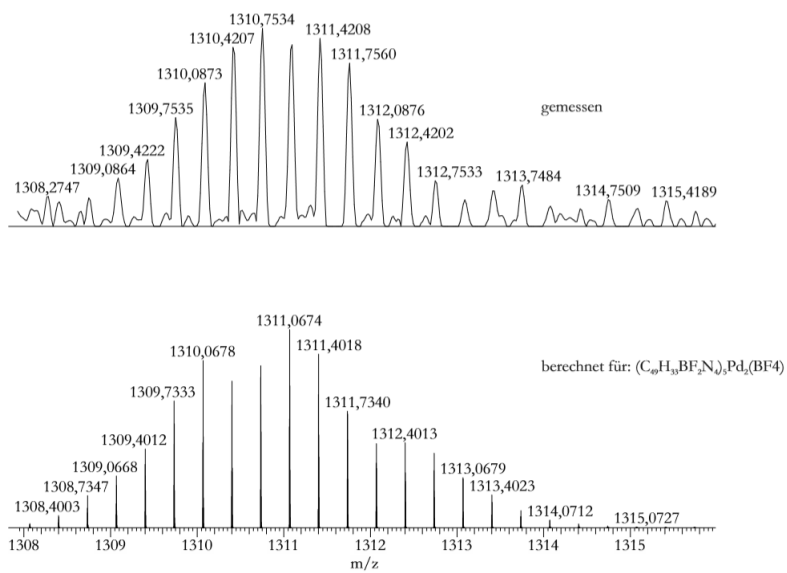
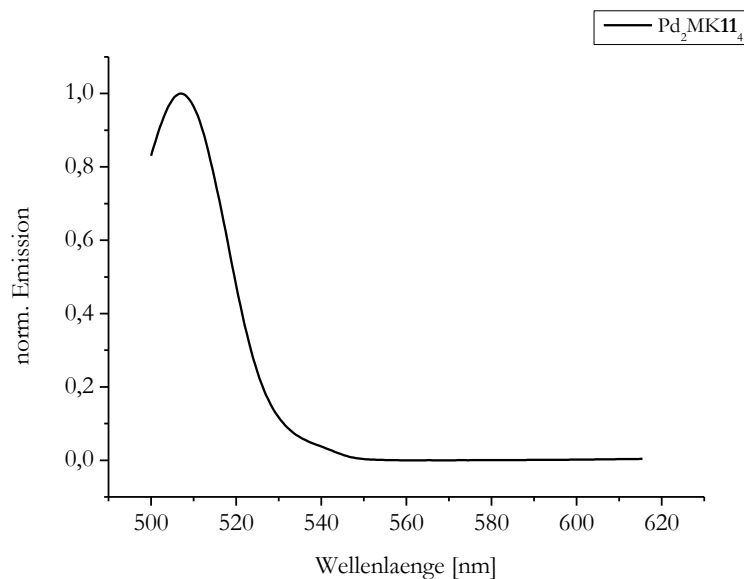
8.2 Anhang zu Kapitel 3.5

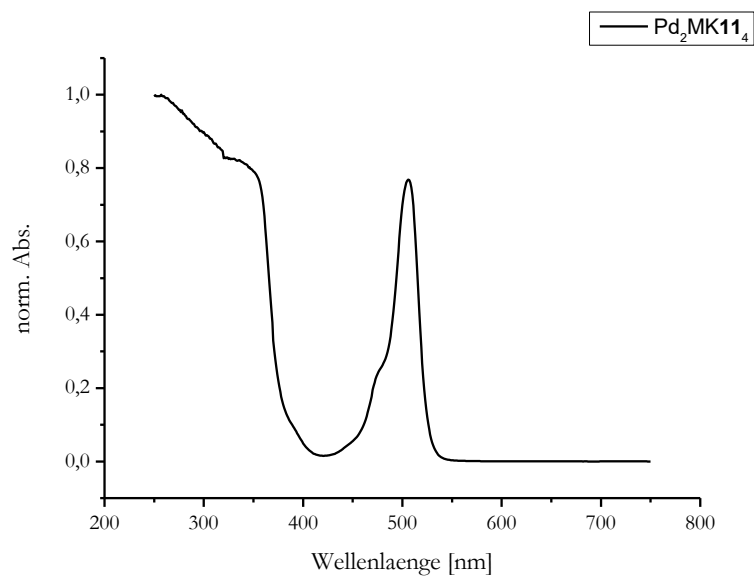


Anhang Abbildung 8.4 HR-ESI(+)-Massenspektrum des [Pd₂MK11₅]-Komplexes.



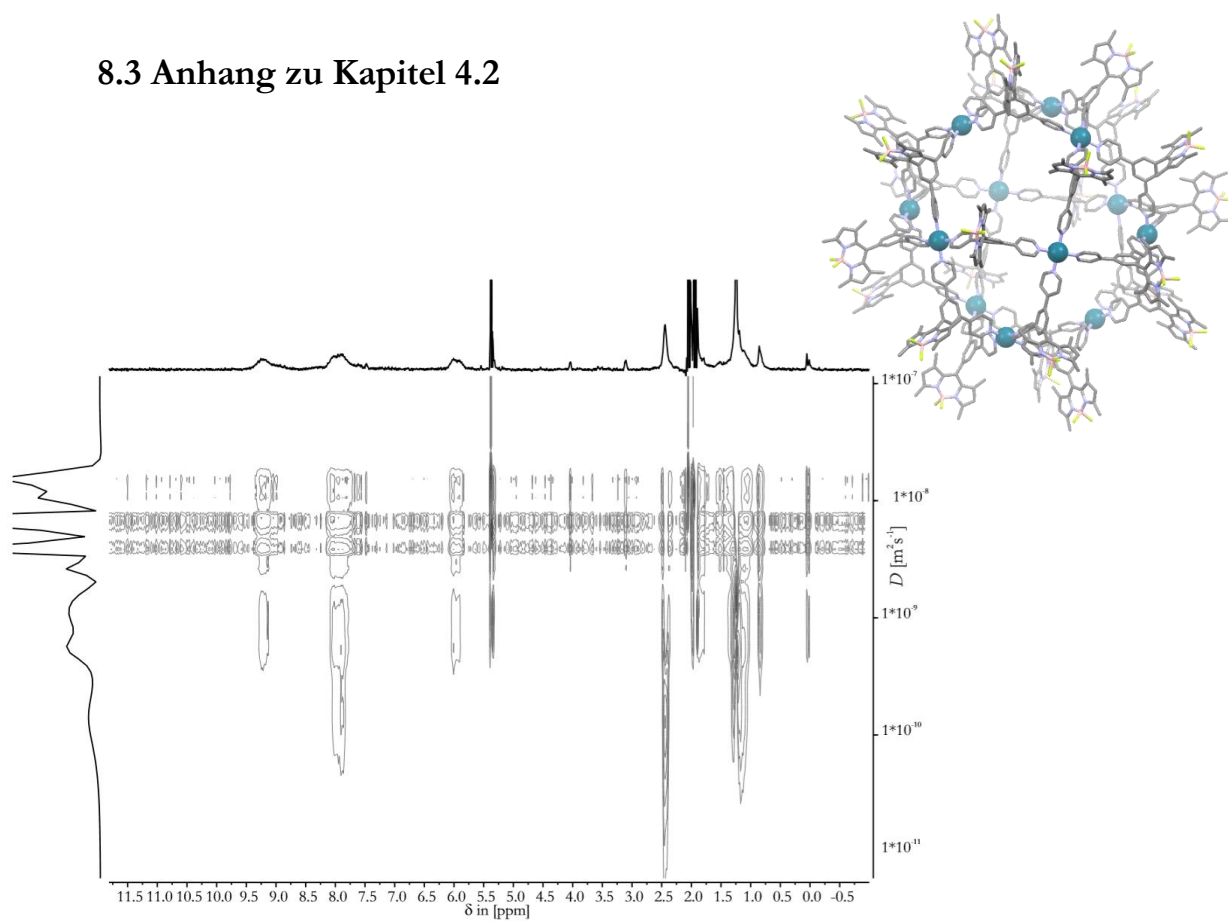
Anhang Abbildung 8.5 HR-ESI(+)-Massenspektrum des [Pd₂MK11₆](BF₄)-Komplexes.

Anhang Abbildung 8.6 HR-ESI-(+)-Massenspektrum des $[Pd_2MK11_5](BF_4)$ -Komplexes.Anhang Abbildung 8.7 Fluoreszenzspektrum des Pd_2MK11_4 -Aggregates.



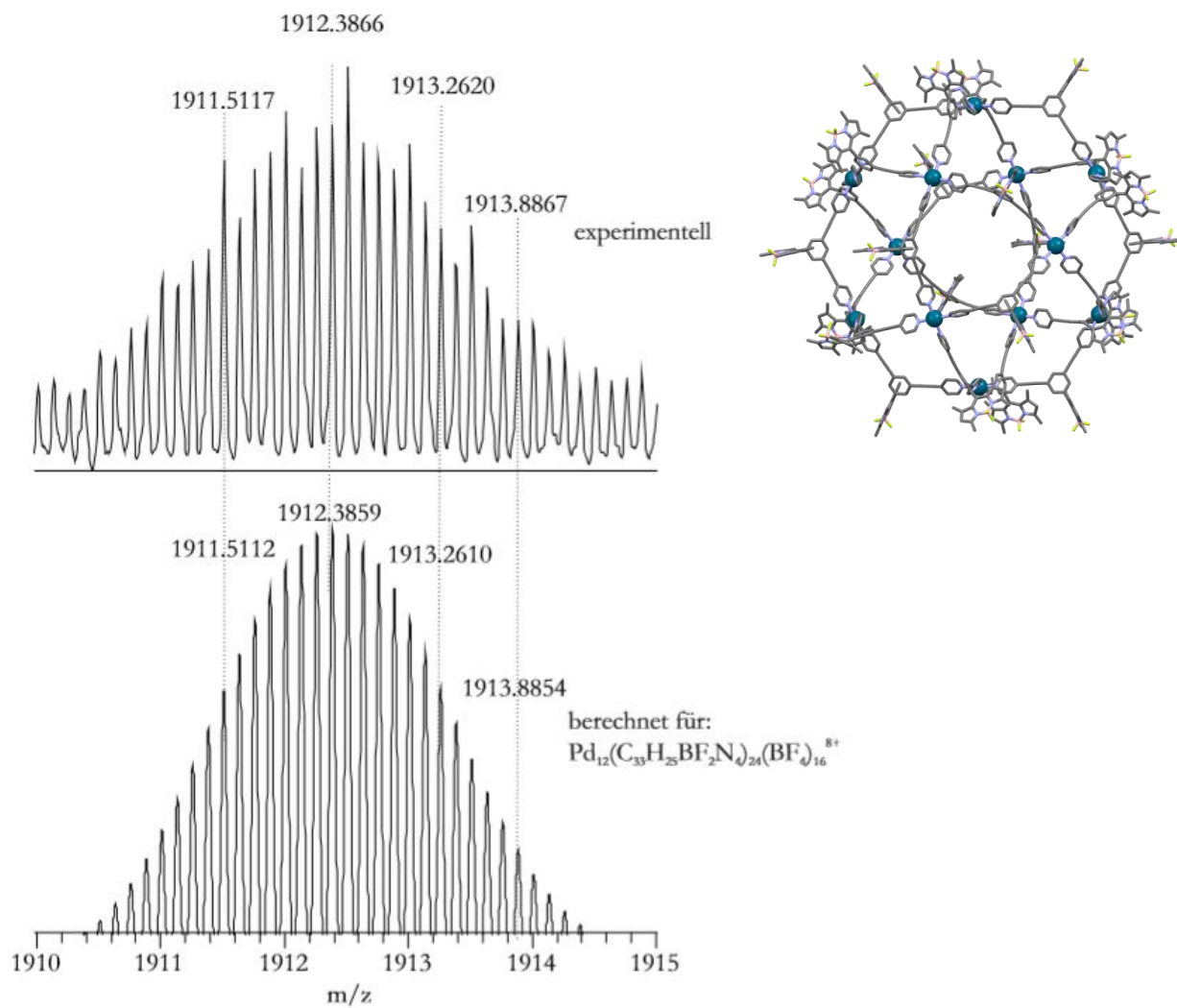
Anhang Abbildung 8.8 UV-Vis-Spektrum des Pd₂MK₁₁₄-Aggregates.

8.3 Anhang zu Kapitel 4.2



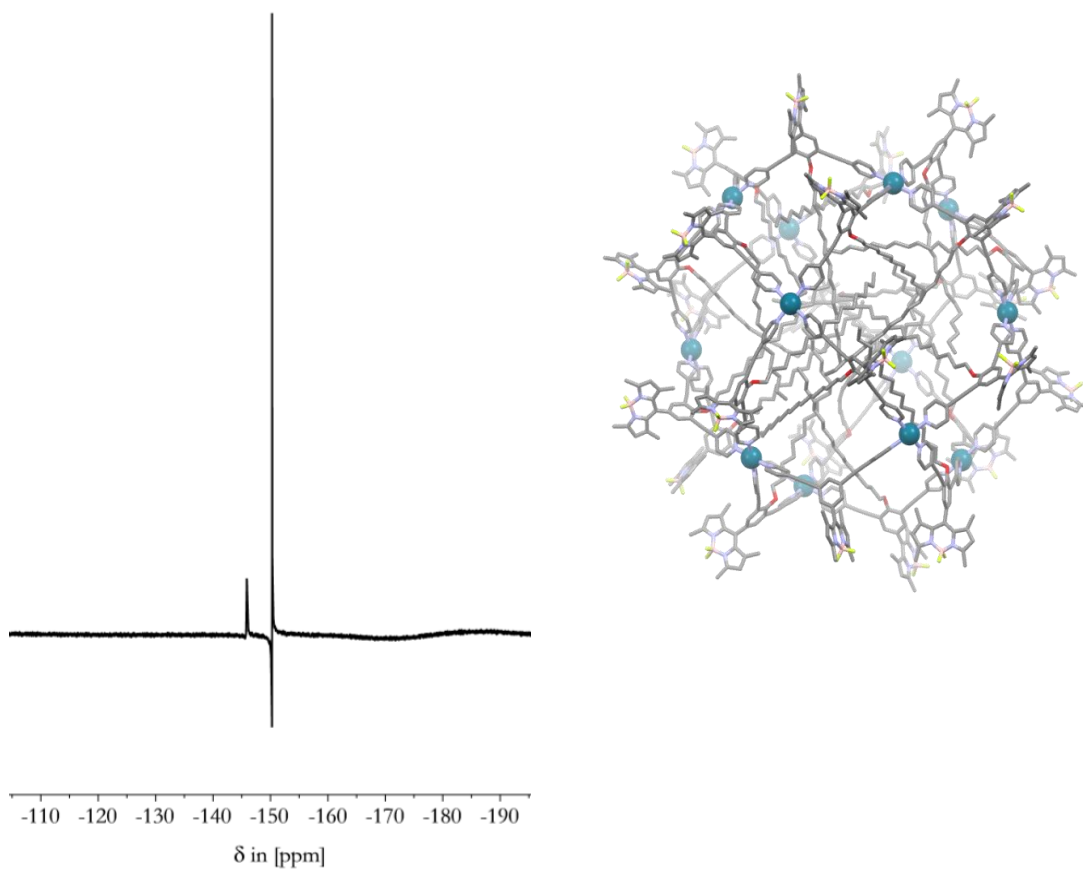
Anhang Abbildung 8.9 DOSY-NMR-Spektrum von $\text{Pd}_{12}\text{MK19}_{24}$. Gemessen bei 500 MHz, (293 K), 2:1-Mischung von MK19 und $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{BF}_4)_2$ nach 16 h bei 30 °C.

8.4 Anhang zu Kapitel 4.2

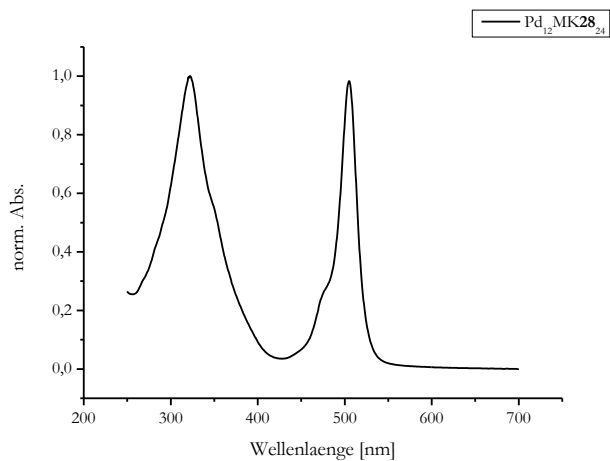


Anhang Abbildung 8.10 HR-ESI-(+)-Spektren von $\text{Pd}_{12}\text{MK20}_{24}$, Zusammensetzung: $\text{Pd}_{12}\text{MK20}_{24}(\text{BF}_4)_{16}^{8+}$.

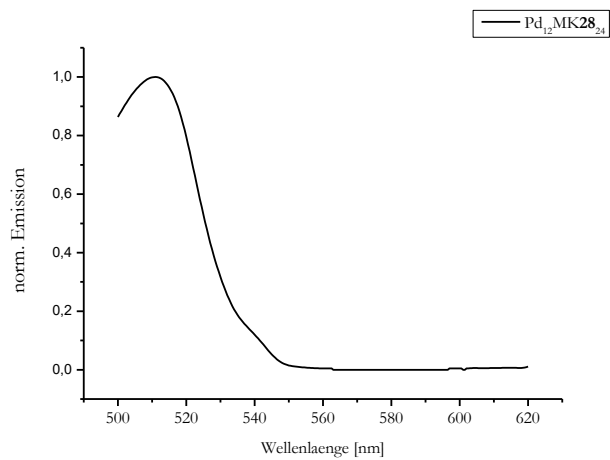
8.5 Anhang zu Kapitel 4.5



Anhang Abbildung 8.11 ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{Pd}_{12}\text{MK}_{28}\text{24}$. Gemessen bei 470 MHz, (293 K), 2:1-Mischung aus MK_{28} und $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{BF}_4)_2$ nach 16 h bei 30 °C in $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:1).



Anhang Abbildung 8.12 UV-Vis-Spektrum des Pd₁₂MK28₂₄-Aggregates.



Anhang Abbildung 8.13 Fluoreszenz-Spektrum des Pd₁₂MK28₂₄-Aggregates.

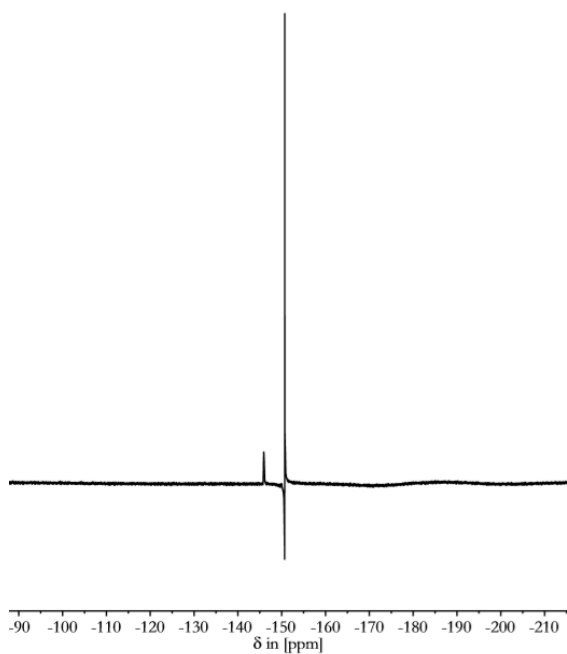
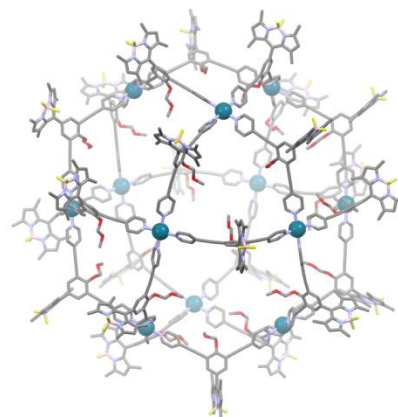
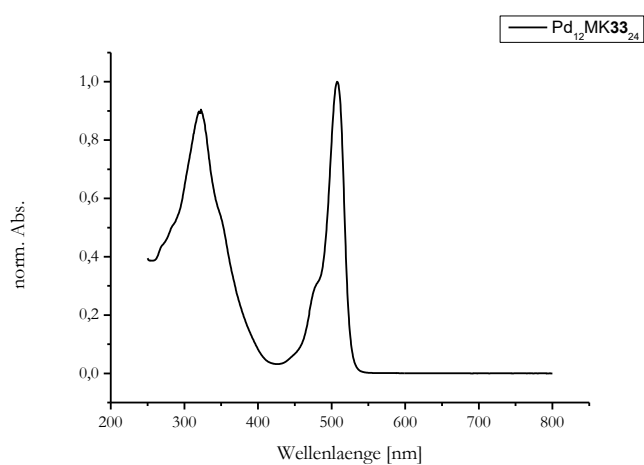
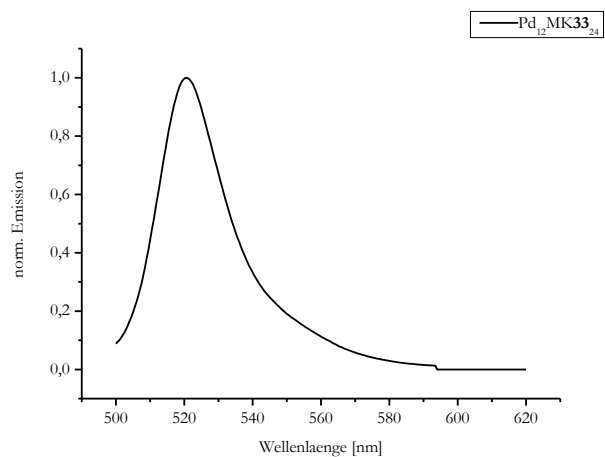


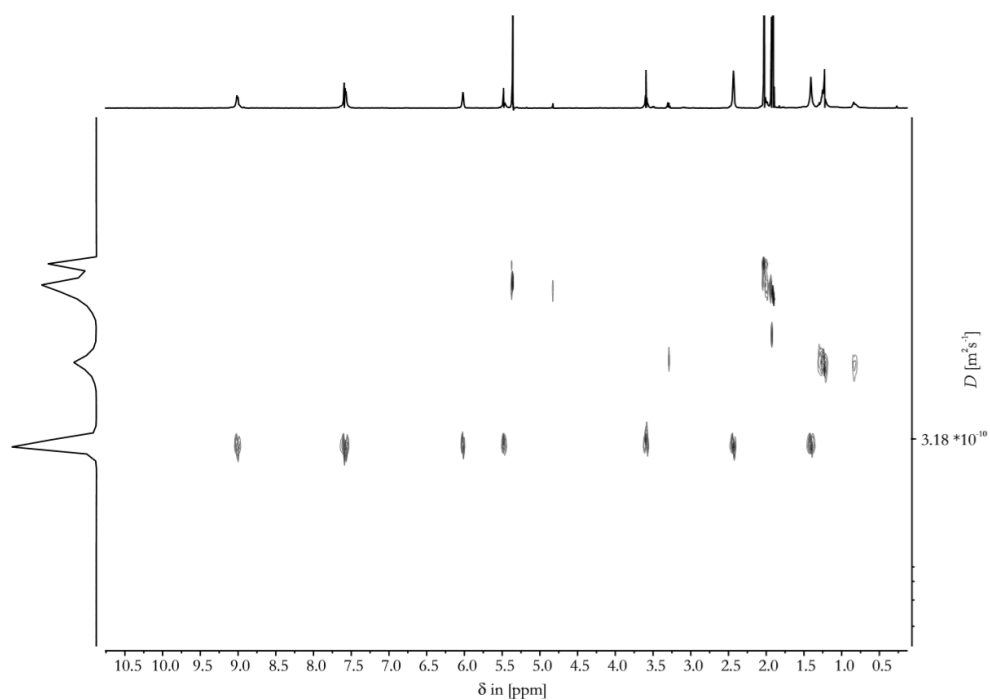
Abbildung 8.1 ^{19}F -NMR-Spektrum (500 MHz, 293 K) von 2:1 Mischung Ligand MK33 und $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in $\text{CD}_3\text{CN} : \text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:1) nach 16 Stunden bei 30 °C.



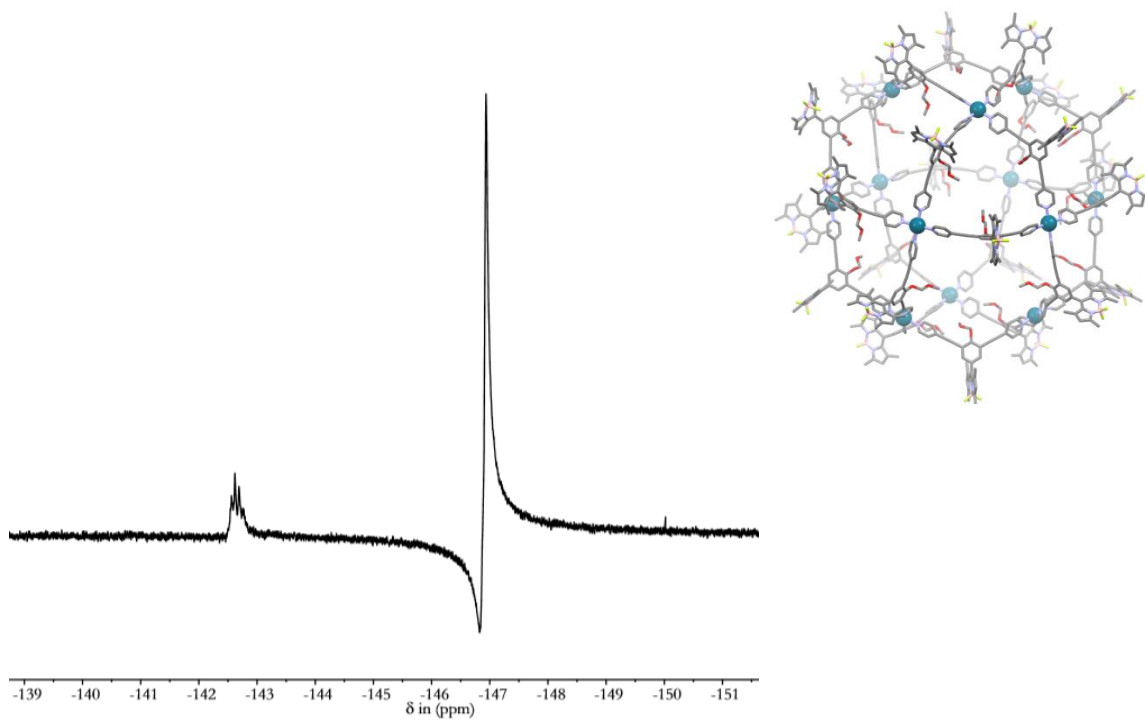
Anhang Abbildung 8.14 UV-Vis-Spektrum des $\text{Pd}_{12}\text{MK33}_{24}$ -Aggregates.



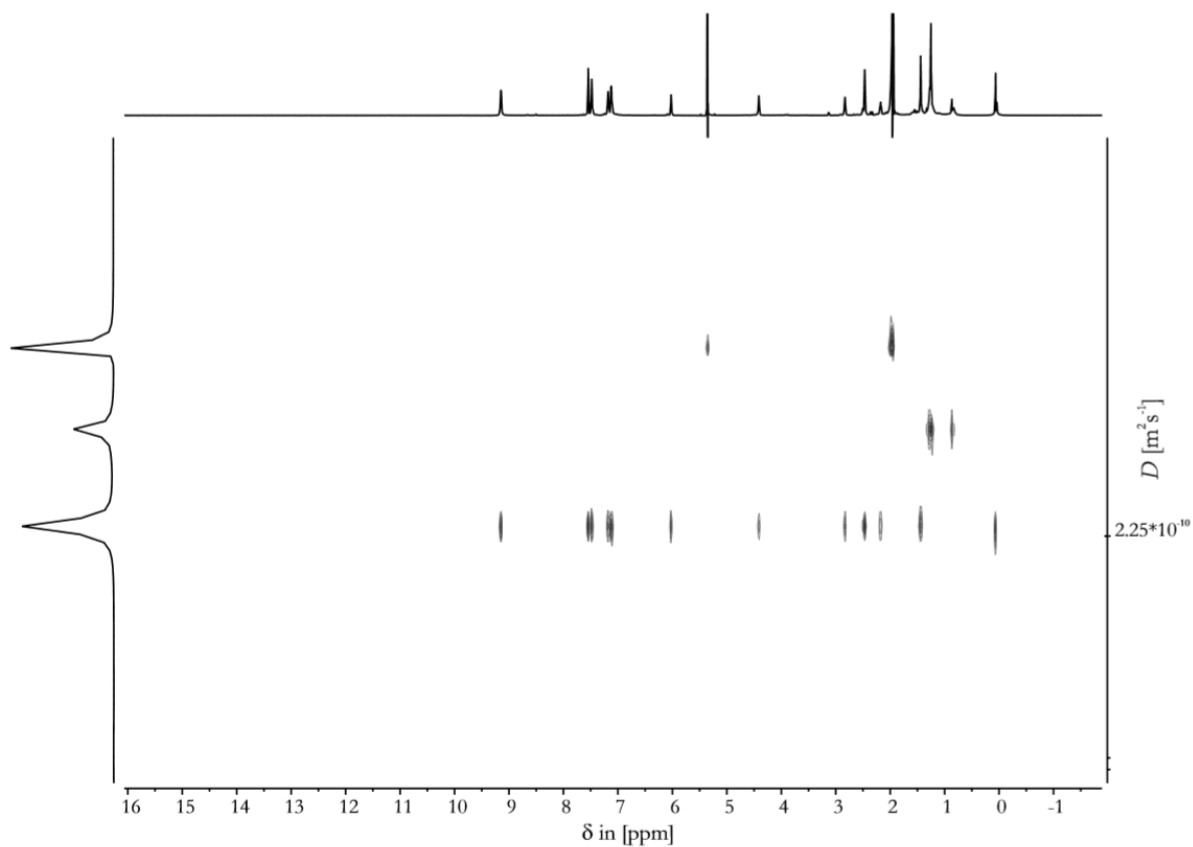
Anhang Abbildung 8.15 Fluoreszenz-Spektrum des Pd₁₂MK33₂₄-Aggregates.



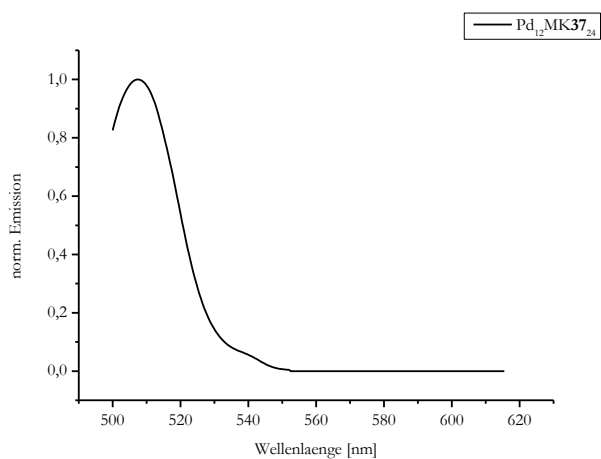
Anhang Abbildung 8.16 DOSY-NMR-Spektrum von Pd₁₂MK33₂₄. Gemessen bei 500 MHz, (293 K), 2:1 MK33:Pd(CH₃CN)₄(BF₄)₂ nach 16 h bei 30 °C in CD₂Cl₂:CD₃CN (1:1).



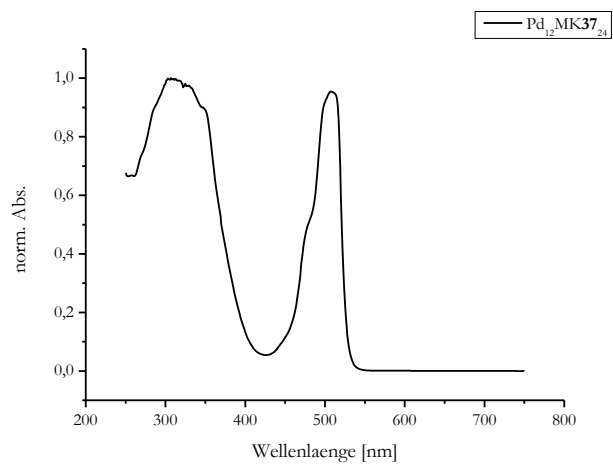
Anhang Abbildung 8.17 ^{19}F -NMR-Spektrum (500 MHz, 293 K) von 2:1 Mischung Ligand MK37 und $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in $\text{CD}_3\text{CN} : \text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:1) nach 16 Stunden bei 30 °C.



Anhang Abbildung 8.18 DOSY-NMR-Spektrum von Pd₁₂MK37₂₄. Gemessen bei 700 MHz, (293 K), 2:1 MK37/Pd(CH₃CN)₄(BF₄)₂ nach 16 h bei 30 °C.



Anhang Abbildung 8.19 Fluoreszenz-Spektrum des Pd₁₂MK37₂₄-Aggregates.



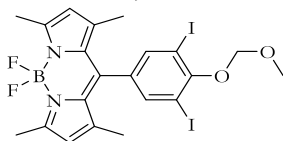
Anhang Abbildung 8.20 Emissions-Spektrum des Pd₁₂MK₃₇-Aggregates.

8.6 Kristallographische Daten

MK32

GLUE191, MK-96-240517-2 // GXraymo_5191f

Identifikationscode



Kristallverhalten

klare orangefarbene Nadeln

Summenformel

$C_{21}H_{21}BN_2O_2F_2I_2$

Molekulargewicht [$g \cdot mol^{-1}$]

636.01

Temperatur [K]

99.99

Kristallsystem

tetragonal

Raumgruppe

$I4_1/a$

Einheitszellenparameter

a [Å]	26.003(4)	α [°]	90
b [Å]	26.003(4)	β [°]	90
c [Å]	13.4287(16)	γ [°]	90

Zellvolumen [Å³]

9080(3)

Z

16

ber. Dichte [g/cm^3]

1.861

Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]

2.807

F(000)

4896.0

Kristallgröße mm^3

$0.18 \times 0.06 \times 0.05$

Strahlung

MoK α ($\lambda = 0.71073$)

2Θ -Bereich für Datenaufnahme [°]

4.43 - 55.996°

Limitierende Indices

$-34 \leq h \leq 34, -34 \leq k \leq 34, -17 \leq l \leq 17$

Vollständigkeit von Θ [%]

1.000

Absorptionskorrektur

empirisch

Gesammelte Reflexe

228010

Unabhängige Reflexe

5485 [$R_{int} = 0.0938, R_{sigma} = 0.0191$]

Daten, Einschränkungen, Parameter

5485/0/282

Güte des Fits F^2

1.082

Finale R Indices [$I \geq 2\sigma(I)$]

$R_1 = 0.0228, wR_2 = 0.0420$

R Indices [alle Daten]

$R_1 = 0.0363, wR_2 = 0.0465$

Max. diff. Peak and hole [$e \text{ Å}^{-3}$]

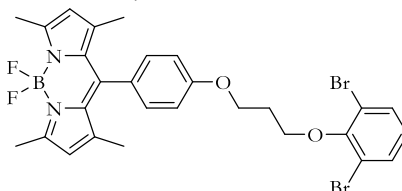
1.09/-0.87

Tabelle 8.1 Kristallographische Daten von 5,5-Difluor-10-[4-(methoxymethoxy)-3,5-diiodphenyl]-1,3,7,9-tetramethyl-5H-4 λ^4 ,5 λ^4 -dipyrolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin.

MK54

GLUE189, MK-127/62 // GXraymo_5153f

Identifikationscode



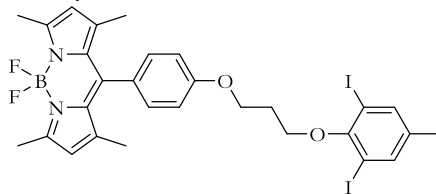
Kristallverhalten	klare orangefarbene Plättchen		
Summenformel	$C_{28}H_{27}BBr_2F_2N_2O_2$		
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	632.14		
Temperatur [K]	100		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	P2 ₁ /c		
Einheitszellenparameter	a [Å]	16.5238(14) α [°]	90
	b [Å]	7.0212(5) β [°]	100.079(3)
	c [Å]	22.978(2) γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	2624.7(4)		
Z	4		
ber. Dichte [g/cm ³]	1.600		
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	3.132		
F(000)	1272.0		
Kristallgröße mm ³	0.22 × 0.18 × 0.1		
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)		
2Θ-Bereich für Datenaufnahme [°]	4.732 - 55.992°		
Limitierende Indices	-21 ≤ h ≤ 21, -9 ≤ k ≤ 9, -30 ≤ l ≤ 30		
Vollständigkeit von Θ [%]	0.999		
Absorptionskorrektur	empirisch		
Gesammelte Reflexe	77301		
Unabhängige Reflexe	6341 [R _{int} = 0.0442, R _{sigma} = 0.0202]		
Daten, Einschränkungen, Parameter	6341/0/338		
Güte des Fits F ²	1.032		
Finale R Indices [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0256, wR ₂ = 0.0561		
R Indices [alle Daten]	R ₁ = 0.0356, wR ₂ = 0.0599		
Max. diff. Peak and hole [e Å ⁻³]	0.71/-1.05		

Tabelle 8.2 Kristallographische Daten von 5,5-Difluor-10-{4-(3-(2,6-Dibromphenoxy)propoxy)}-phenyl}-1,3,7,9-tetramethyl-5H-4λ²,5λ⁴-dipyrrolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin

MK57

GLUE210, MK-169 CH₂Cl₂vsCH //
GXray5569

Identifikationscode



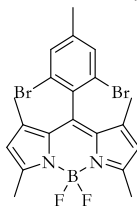
Kristallverhalten	klare orangefarbene Plättchen		
Summenformel	C ₂₉ H ₂₉ BI ₂ N ₂ O ₂ F ₂		
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	740.15		
Temperatur [K]	123		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	P2 ₁ /n		
Einheitszellenparameter	a [Å]	13.0901(9) α [°]	90
	b [Å]	7.0169(3) β [°]	92.416(5)
	c [Å]	31.1718(17) γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	2860.6(3)		
Z	4		
ber. Dichte [g/cm ³]	1.719		
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.241		
F(000)	1448.0		
Kristallgröße mm ³	0.3 × 0.09 × 0.03		
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)		
2θ-Bereich für Datenaufnahme [°]	5.952 - 50.496°		
Limitierende Indices	-9 ≤ h ≤ 15, -7 ≤ k ≤ 8, -37 ≤ l ≤ 37		
Vollständigkeit von Θ [%]	0.910		
Absorptionskorrektur	Integration		
Gesammelte Reflexe	7923		
Unabhängige Reflexe	4718 [R _{int} = 0.1035, R _{sigma} = 0.0840]		
Daten, Einschränkungen, Parameter	4718/0/349		
Güte des Fits F ²	0.958		
Finale R Indices [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0585, wR ₂ = 0.1452		
R Indices [alle Daten]	R ₁ = 0.0777, wR ₂ = 0.1544		
Max. diff. Peak and hole [e Å ⁻³]	1.84/-1.53		

Tabelle 8.3 Kristallographische Daten von 5,5-Difluor-10-{4-[(3-(2,6-diiod-4-methyl-phenoxy)propoxy)]-phenyl}-1,3,7,9-tetramethyl-5H-4λ⁴,5λ⁴-dipyrrolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin.

MK43

GLUE190, MK-142-3 // GXraymo_5221f

Identifikationscode



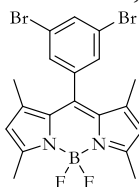
Kristallverhalten	klare orangefarbene Blöcke		
Summenformel	$C_{20}H_{19}BN_2F_2Br_2$		
Molekulargewicht [$g \cdot mol^{-1}$]	496.00		
Temperatur [K]	100.01		
Kristallsystem	tetragonal		
Raumgruppe	$P4_32_12$		
Einheitszellenparameter	a [Å]	11.6392(6)	α [°] 90
	b [Å]	11.6392(6)	β [°] 90
	c [Å]	14.8038(12)	γ [°] 90
Zellvolumen [Å ³]	2005.5(3)		
Z	4		
ber. Dichte [g/cm^3]	1.643		
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	4.067		
F(000)	984.0		
Kristallgröße mm ³	0.16 × 0.14 × 0.08		
Strahlung	MoK α ($\lambda = 0.71073$)		
2 Θ -Bereich für Datenaufnahme [°]	4.452 - 55.98°		
Limitierende Indices	$-15 \leq h \leq 15, -15 \leq k \leq 15, -19 \leq l \leq 19$		
Vollständigkeit von Θ [%]	1.000		
Absorptionskorrektur	empirisch		
Gesammelte Reflexe	40014		
Unabhängige Reflexe	2429 [$R_{int} = 0.0869, R_{sigma} = 0.0317$]		
Daten, Einschränkungen, Parameter	2429/18/125		
Güte des Fits F^2	1.101		
Finale R Indices [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0332, wR_2 = 0.0874$		
R Indices [alle Daten]	$R_1 = 0.0430, wR_2 = 0.0937$		
Max. diff. Peak and hole [$e \text{ \AA}^{-3}$]	0.88/-0.85		
Flackparameter	0.022(6)		

Tabelle 8.4 Kristallographische Daten von 5,5-Difluor-10-(2,6-dibrom-4-methyl-phenyl)-1,3,7,9-tetramethyl-5H-4 λ^4 ,5 λ^4 -dipyrrolo[1,2-c:2',1'-][1,3,2]diazaborinin

MK2

GLUE167, MK-89 // GXraycu_4783f

Identifikationscode



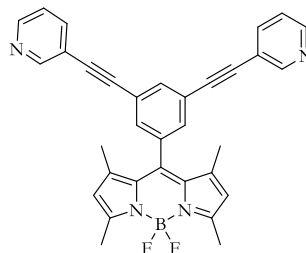
Kristallverhalten	rote Plättchen		
Summenformel	C ₁₉ H ₁₇ BN ₂ F ₂ Br ₂		
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	481.97		
Temperatur [K]	100.01		
Kristallsystem	orthorhombisch		
Raumgruppe	Pca2 ₁		
Einheitszellenparameter	a [Å]	24.1269(15) α [°]	90
	b [Å]	11.4096(7) β [°]	90
	c [Å]	6.7065(4) γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	1846.2(2)		
Z	4		
ber. Dichte [g/cm ³]	1.734		
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	5.786		
F(000)	952.0		
Kristallgröße mm ³	0.16 × 0.11 × 0.08		
Strahlung	CuKα (λ = 1.54178)		
2Θ-Bereich für Datenaufnahme [°]	7.328 - 135.276°		
Limitierende Indices	-25 ≤ h ≤ 28, -13 ≤ k ≤ 13, -7 ≤ l ≤ 8		
Vollständigkeit von Θ [%]	0.996		
Absorptionskorrektur	empirisch		
Gesammelte Reflexe	14145		
Unabhängige Reflexe	3204 [R _{int} = 0.0370, R _{sigma} = 0.0352]		
Daten, Einschränkungen, Parameter	3204/1/240		
Güte des Fits F ²	1.091		
Finale R Indices [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0308, wR ₂ = 0.0799		
R Indices [alle Daten]	R ₁ = 0.0313, wR ₂ = 0.0803		
Max. diff. Peak and hole [e Å ⁻³]	0.46/-0.93		
Flackparameter	0.08(4)		

Tabelle 8.5 Kristallographische Daten von 5,5-Difluor-10-(3,5-dibromphenyl)-1,3,7,9-tetramethyl-5H-4λ⁴,5λ⁴-dipyrrolo[1,2-c:2',1'-][1,3,2]diazaborinin

MK1

GLUE187, MK130/200317/DE1 //

Identifikationscode

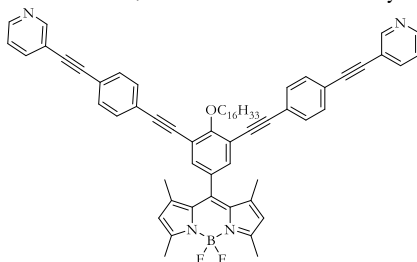


GXraycu_5095ah

Kristallverhalten	klare orangefarbene Blöcke			
Summenformel	$C_{33}H_{25}BN_4F_2$			
Molekulargewicht [$g \cdot mol^{-1}$]	526.38			
Temperatur [K]	100.01			
Kristallsystem	monoklin			
Raumgruppe	$P2_1/c$			
Einheitszellenparameter	a [Å]	6.6861(7)	α [°]	90
	b [Å]	11.8765(12)	β [°]	90.479(6)
	c [Å]	33.110(3)	γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	2629.1(5)			
Z	4			
ber. Dichte [g/cm^3]	1.330			
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.717			
F(000)	1096.0			
Kristallgröße mm ³	0.32 × 0.1 × 0.05			
Strahlung	CuK α ($\lambda = 1.54178$)			
2 Θ -Bereich für Datenaufnahme [°]	5.338 - 135.48°			
Limitierende Indices	$-8 \leq h \leq 7, -14 \leq k \leq 14, -38 \leq l \leq 39$			
Vollständigkeit von Θ [%]	1.000			
Absorptionskorrektur	empirisch			
Gesammelte Reflexe	59313			
Unabhängige Reflexe	4743 [$R_{int} = 0.1139, R_{sigma} = 0.0431$]			
Daten, Einschränkungen, Parameter	4743/0/366			
Güte des Fits F^2	1.057			
Finale R Indices [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0679, wR_2 = 0.1799$			
R Indices [alle Daten]	$R_1 = 0.0797, wR_2 = 0.1922$			
Max. diff. Peak and hole [$e \text{ \AA}^{-3}$]	0.40/-0.35			

Tabelle 8.6 Daten aus der Kristallstrukturanalyse von 5,5-Difluor-10-[3,5-bis(3-ethynylpyridin)]-1,3,7,9-tetramethyl-5H-4 λ^4 ,5 λ^4 -dipyrrolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin

GLUE201, MK167 // GXraycu_5345_0m



Identifikationscode

Kristallverhalten	klare orangefarbene Nadeln			
Summenformel	$C_{65}H_{65}BN_4OF_2$			
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	967.02			
Temperatur [K]	100.03			
Kristallsystem	triklin			
Raumgruppe	P-1			
Einheitszellenparameter	a [Å]	6.5197(7)	α [°]	72.251(8)
	b [Å]	18.7655(18)	β [°]	83.778(9)
	c [Å]	23.410(3)	γ [°]	84.011(8)
Zellvolumen [Å ³]	2704.0(5)			
Z	2			
ber. Dichte [g/cm ³]	1.188			
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.586			
F(000)	1028.0			
Kristallgröße mm ³	0.13 × 0.02 × 0.01			
Strahlung	CuK α (λ = 1.54178)			
2 Θ -Bereich für Datenaufnahme [°]	4.958 to 117.992°			
Limitierende Indices	-7 ≤ h ≤ 5, -20 ≤ k ≤ 19, -26 ≤ l ≤ 25			
Vollständigkeit von Θ [%]	0.992			
Absorptionskorrektur	empirisch			
Gesammelte Reflexe	25601			
Unabhängige Reflexe	7598 [R_{int} = 0.1139, R_{sigma} = 0.0431]			
Daten, Parameter, Einschränkungen,	8598/450/664			
Güte des Fits F^2	2.144			
Finale R Indices [$I \geq 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.2902, wR_2 = 0.5933			
R Indices [alle Daten]	R_1 = 0.4173, wR_2 = 0.6625			
Max. diff. Peak and hole [e Å ⁻³]	1.23/-1.18			

Tabelle 8.7 Daten aus der Kristallstrukturanalyse von 5,5-Difluor-10-{4-(hexadecyloxy)-3,5-bis[(4-pyridin-3-ylethynyl)phenyl]ethynyl}-phenyl]-1,3,7,9-tetramethyl-5H-4 λ^4 ,5 λ^4 -dipyrrolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin

MK20

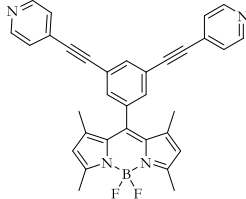
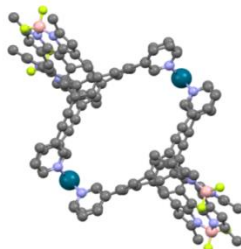
	GLUE184,	MK-L5-30.11vsDE	//
Identifikationscode			
	GXray4946-twin		
Kristallverhalten	klare rote Blöcke		
Summenformel	C ₃₃ H ₂₅ BN ₄ F ₂		
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	526.38		
Temperatur [K]	99.99		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	P2 ₁		
Einheitszellenparameter	a [Å]	7.2289(3)	α [°] 90
	b [Å]	27.4093(13)	β [°] 105.177(2)
	c [Å]	13.8058(6)	γ [°] 90
Zellvolumen [Å ³]	2640.1(2)		
Z	4		
ber. Dichte [g/cm ³]	1.324		
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.714		
F(000)	1096.0		
Kristallgröße mm ³	0.12 × 0.09 × 0.06		
Strahlung	CuKα (λ = 1.54178)		
2Θ-Bereich für Datenaufnahme [°]	6.45 - 135.496°		
Limitierende Indices	-8 ≤ h ≤ 8, 0 ≤ k ≤ 32, 0 ≤ l ≤ 16		
Vollständigkeit von Θ [%]	0.999		
Absorptionskorrektur	empirisch		
Gesammelte Reflexe	4830		
Unabhängige Reflexe	4830 [R _{int} = 0.0494, R _{sigma} = 0.0424]		
Daten, Einschränkungen, Parameter	4830/1/730		
Güte des Fits F ²	1.081		
Finale R Indices [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0437, wR ₂ = 0.1158		
R Indices [alle Daten]	R ₁ = 0.0444, wR ₂ = 0.1175		
Max. diff. Peak and hole [e Å ⁻³]	0.52/-0.30		
Flackparameter	0.03(17)		

Tabelle 8.8 Daten aus der Kristallstrukturanalyse von 5,5-Difluor-10-[3,5-bis(4-ethynylpyridyl)-phenyl]-1,3,7,9-tetramethyl-5H-4λ⁴,5λ⁴-dipyrrolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin

Kristallographische Daten des {[Pd₂MK1₄]-Käfigs}

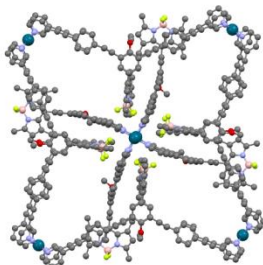
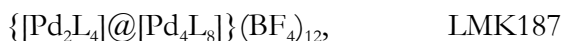
GLUE193, MK130Pd280317-3//
GXraymo_5102f

Identifikationscode



Summenformel	C ₁₃₂ H ₁₀₀ B ₅ F ₁₂ N ₁₆ Pd ₂			
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	2405.12			
Temperatur [K]	100			
Kristallsystem	triklin			
Raumgruppe	P1̄			
Einheitszellenparameter	a [Å]	16.645(3)	α [°]	99.263(4)
	b [Å]	20.767(3)	β [°]	91.141(4)
	c [Å]	26.987(4)	γ [°]	110.478(4)
Zellvolumen [Å ³]	8596(2)			
Z	2			
ber. Dichte [g/cm ³]	0.929			
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.262			
F(000)	2458.0			
Kristallgröße mm ³	0.24 × 0.18 × 0.16			
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)			
2θ-Bereich für Datenaufnahme [°]	4.204 to 56°			
Limitierende Indices	-21 ≤ h ≤ 21, -27 ≤ k ≤ 27, -35 ≤ l ≤ 35			
Vollständigkeit von Θ [%]	0.997			
Absorptionskorrektur	empirisch			
Gesammelte Reflexe	283468			
Unabhängige Reflexe	41424 [R _{int} = 0.1378, R _{sigma} = 0.1232]			
Daten, Einschränkungen, Parameter	41424/120/1548			
Güte des Fits F ²	1.284			
Finale R Indices [I ≥ 2σ (I)]	R = 0.1252, wR2 = 0.3572			
R Indices [alle Daten]	R1 = 0.1827, wR2 = 0.3887			
Max. diff. Peak and hole [e Å ⁻³]	2.47/-1.20			

Tabelle 8.9 Kristallographische Daten des {[Pd₂MK1₄]-Käfigs}

Kristallographische Daten des $\{[\text{Pd}_2\text{MK12}_4]@[\text{Pd}_4\text{MK12}_8]\}$ -Rotaxans

Identifikationscode

Summenformel	$\text{C}_{600}\text{H}_{420}\text{B}_6\text{N}_{48}\text{F}_{24}\text{O}_{12}\text{Pd}_6$			
Molekulargewicht $[\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$	4858.97			
Temperatur [K]	80(2)			
Kristallsystem	triklin			
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$			
Einheitszellenparameter	a [Å]	31.299(6)	α [°]	89.73(3)
	b [Å]	32.750(7)	β [°]	64.73(3)
	c [Å]	33.364(7)	γ [°]	65.45(3)
Zellvolumen $[\text{Å}^3]$	27506(13)			
Z	1			
ber. Dichte $[\text{Mg}/\text{m}^3]$	0.587			
Absorptionskoeffizient μ $[\text{mm}^{-1}]$	0.119			
F(000)	5004			
Kristallgröße mm^3	$0.10 \times 0.08 \times 0.04$			
Strahlung	Synchrotron-Strahlung DESY beamline P11 ($\lambda = 0.6889$)			
2Θ -Bereich für Datenaufnahme [°]	0.677 - 14.241°			
Limitierende Indices	$-22 \leq h \leq 22, -23 \leq k \leq 23, -23 \leq l \leq 22$			
Vollständigkeit von Θ [%]	0.888			
Absorptionskorrektur	keine			
Gesammelte Reflexe	31520			
Unabhängige Reflexe	18646[0.0267]			
Daten, Einschränkungen, Parameter	18646/6594/3160			
Güte des Fits F^2	1.883			
Finale R Indices [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.1361$			
R Indices [alle Daten]	$wR_2 = 0.4314$			
Max. diff. Peak and hole $[\text{e}\text{Å}^{-3}]$	0.660/-0.345			

Tabelle 8.10 Kristallographische Daten des $\{[\text{Pd}_2\text{MK12}_4]@[\text{Pd}_4\text{MK12}_8]\}$ -Rotaxans

Abkürzungsverzeichnis

ACN	Acetonitril
BINOL	1,1'-Bis-2-naphthol
BODIPY	4,4-Difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen
Chl	Chlorophyll
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNS	Desoxyribonukleinsäure
DOSY	Diffusionsaufgelöste Spektroskopie (<i>diffusion-ordered spectroscopy</i>)
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektronenspray-Ionisation
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (<i>high-performance liquid chromatography</i>)
HR-MS	Hochauflösende Massenspektrometrie (<i>high resolution mass spectrometry</i>)
m	Multipllett
MMFF	Merck Molekulare Kraftfelder (<i>Merck Molecular Force Field</i>)
NEt ₃	Triethylamin
OEC	Sauerstoff-bildendes-Zentrum (<i>Oxygen-evolving center</i>)

OLED	Organische Lichtemittierende Dioden (<i>Organic Light Emitting Diodes</i>)
psb	Photosystem b
NMR	Kernresonanzspektroskopie (<i>nuclear magnetic resonance</i>)
PS II	Photosystem II
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
t	Triplett
toe	Tonnen Öläquivalente (<i>tons of oil equivalents</i>)
PM3	Parametrisiertes Modell Nummer 3 (<i>Parameterized Model number 3</i>)
PM6	Parametrisiertes Modell Nummer 6 (<i>Parameterized Model number 6</i>)
q	Quartett
quint.	Quintett

Publikationen

„*A Rotaxane-like Cage-in-Ring Structural Motif for a Metallosupramolecular Pd₆L₁₂ Aggregate*”

M. Käseborn, J. J. Holstein, G. H. Clever, A. Lützen,

Angew. Chem. Int. Ed. **2018**, 57, 12171-12175. DOI: 10.1002/anie.201806814

„*Ein rotaxanartiges Käfig-im-Ring-Strukturmotiv für ein metallosupramolekulares Pd₆L₁₂-Aggregat*“

M. Käseborn, J. J. Holstein, G. H. Clever, A. Lützen,

Angew. Chem. **2018**, 130, 12349-12353. DOI: 10.1002/ange.201806814

Beiträge zu Tagungen

“*Endo- and exo-functionalization of M₁₂L₂₄-spheres towards photoactive metallosupramolecular aggregates*”,

EuChems, Sevilla, 11.-15.09.**2016**.

Posterbeiträge

“*From Spatial Orientation of Chromophores to New Materials*”, M. Käseborn, A. Lützen, Conjugated Oligomers and Polymers, Bad Honnef, 27.-30.08.**2017**.

“*New Chromophor Arrangement Leading to New Materials*”, M. Käseborn, A. Lützen, European Symposium on Organic Chemistry, Köln, 02.-06.07.**2017**.

“*On the Way to New Materials via Spatial Orientation of Chromophores*”, M. Käseborn, A. Lützen, Supramolecular Functional Materials - Masterclass, Mainz, 26.-28.04.**2017**.

“*Photoactive Metallosupramolecular Aggregates*”, M. Käseborn, A. Lützen, SupraChem, Aachen, 13.-14.02.**2017**.

“*Self-assembly of iron(II) helicates*”, A. Jarzebski, M. Käseborn, C. Tenten, L. Volbach, A. Lützen, Graduate Talks on Chemistry @ Spin Centers, Trier, 30.-02.10.**2015**.

“*Synthesis of fluorescent ligands leading towards self-assembled metallosupramolecular aggregates*”, M. Käseborn, A. Lützen, Conjugated Oligomers and Polymers, Würzburg, 27.-30.09.**2015**.

“*Synthesis and application of fluorescent ligands for the self-assembly of metallosupramolecular aggregates based on BODIPY scaffolds*”, M. Käseborn, A. Lützen, SupraChem, Berlin, 22.-24.02.**2015**.
