

**Synthese und Charakterisierung**  
**heterometallischer metallosupramolekularer**  
**Aggregate**

**Dissertation**

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

**Matthias Bernhard Hardy**

aus Andernach

Bonn 2020



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

1. Gutachter            Prof. Dr. Arne Lützen

2. Gutachter            Prof. Dr. Johannes Beck

Tag der Promotion:    12.02.2021

Erscheinungsjahr:    2021



Für meine Familie – Franz und Christine, Katharina, Franziska und Sabine

Do or do not. There is no try.

*- Meister Yoda -*

Es kann auch kommen, daß das gestaltlos Scheinende, sowie du schärfer es ins Auge fassst,

sich dir bald deutlich und rund darstellt.

*- E. T. A. Hoffmann -*

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all den Menschen danken, die mich auf meinem Weg auf verschiedenste Weisen unterstützt haben und ohne die diese Arbeit niemals entstanden wäre.

Zuallererst möchte ich Herrn Prof. Dr. Arne Lützen für die Möglichkeit danken, in seinem Arbeitskreis meine Doktorarbeit anfertigen zu können. Ich danke Ihnen für die spannende Themenstellung (die mir sehr viel Spaß bereitet hat), für all die Freiheiten und Möglichkeiten zur fachlichen und persönlichen Weiterbildung und die stete Unterstützung bei allen Angelegenheiten.

Herrn Prof. Dr. Johannes Beck danke ich herzlich für die engagierte Zweitbetreuung meiner Doktorarbeit, die gute Zusammenarbeit bei vielen Projekten und schließlich auch für die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit.

Frau Priv.-Doz. Dr. Marianne Engeser danke ich für die massenspektrometrische Untersuchung unzähliger und schwieriger Proben, für die große Hilfe bei der Auswertung dieser Ergebnisse und für die Teilnahme an meiner Prüfungskommission.

Herrn Prof. Dr. Rainer Manthey möchte ich herzlich für die Teilnahme an meiner Prüfungskommission als fachfremdes Mitglied danken.

Der Jürgen-Manchot Stiftung danke ich für ein Promotionsstipendium zur ideellen und finanziellen Unterstützung meiner Doktorarbeit.

Mein großer Dank gilt auch meinen Kooperationspartnern: Dr. Filip Topić und Prof. Dr. Kari Rissanen für die röntgenkristallographische Untersuchung eines Komplexes. Dr. Suzanne Jansze und Prof. Dr. Kay Severin für die gemeinsame Arbeit an sehr spannenden neuen Aggregaten. Dr. Jacopo Tessarolo, Prof. Dr. Shinnosuke Horiuchi, Prof. Dr. Guido Clever und insbesondere Dr. Julian Holstein für die ausdauernden Messungen vieler Einkristalle am Synchrotron und die anschließende Verfeinerung der riesigen Strukturen, für die vielen Erklärungen und gelernten Handgriffe bei der Präparation der Proben und für die unglaubliche Möglichkeit gleich zweimal selbst am Synchrotron arbeiten zu können.

Bei der Analytischen Abteilung der chemischen Institute, besonders bei Frau Ulrike Weyand, Frau Karin Prochnicki, Frau Karin Peters-Pflaumbaum und Frau Christine Sondag, möchte ich mich für die unzähligen NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen (Sonder-)Messungen bedanken. Frau Charlotte Rödde und Herrn Dr. Gregor Schnakenburg danke ich für die Messung vieler Einkristalle und die Verfeinerung der Strukturen. Herrn Norbert IV

Wagner danke ich für die Einführung in das Vibrating-Sample-Magnetometer, für die Messung vieler Proben und für ein Praktikum zum praktischen Erlernen dieser Technik.

Für die tatkräftige Unterstützung bei quantenchemischen Berechnungen danke ich Herrn Markus Bursch aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Stefan Grimme.

Mein besonderer Dank gilt allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Lützen für eine unvergessliche Zeit. Für all die fachlichen Diskussionen, die okayen Mittagessen, die lustigen Bier-Tastings und gemeinsamen Abende, die feucht-fröhlichen Ausflüge und die unbeschwerten Unternehmungen abseits der Uni. Besonders möchte ich mich bei meinen Laborkollegen Sven (dem wohl besten Kochpartner), Lucy, Niklas, Basti und Lukas für die vielen lustigen und unbeschwerten Stunden bei oft interessanter musikalischer Untermalung und die teambildenden Feierabendbiere bedanken.

Bei meinen Jungs aus der Heimat – Eric, Sebastian, Dominik, Stefan, Frank und Patrick – möchte ich mich für die vielen gemeinsamen Abende abseits des Laboralltags bedanken. Häufig kam das richtige Getränk zur richtigen Zeit.

Mein größter Dank gilt meiner Familie. Ich bin euch ewig dankbar für die Möglichkeiten die ihr mir eröffnet habt, für den Rückhalt den ihr mir gegeben habt, für das einmalige Vorbild das ihr mir wart und für den unerschütterlichen Glauben an mich.

Ein ganz besonderer Dank gilt Sabine Kuhlmeier – für die stete Unterstützung, das beständige Vertrauen, für die Kraft und den andauernden Rückhalt in jeder Situation und für jeden Moment an ihrer Seite.





## Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung und der Charakterisierung heterometallischer Komplexe. Zur Konstruktion der Komplexe wurden klassische Ansätze der metallosupramolekularen Chemie, wie der Molecular-Library-Ansatz, der Symmetry-Interaction-Ansatz und der Subcomponent Self-Assembly-Ansatz mit speziellen Ansätzen zum Aufbau heterobimetallischer Strukturen wie dem Complex-as-a-ligand Ansatz kombiniert.

Es konnte ein erstes System von Tren-basierten Komplexen beschrieben werden, das die zuverlässige Herstellung diamagnetischer eisen(II)- und palladium(II)haltiger heterobimetallischer trigonaler Bipyramiden und Würfel zulässt. Die benötigten organischen Bausteine waren leicht zugänglich, oder konnten sogar kommerziell bezogen werden.

Dieses erste System konnte weiterentwickelt werden, indem der sterische Anspruch des organischen Liganden erhöht wurde. Die so eingeführte sterische Spannung resultierte in der Stabilisierung des high-spin Zustandes der Eisen(II)kationen und führte zu paramagnetischen heterobimetallischen Käfigen. Die sterische Spannung konnte als Triebkraft für dynamische Komplex-zu-Komplex Umwandlungen ausgenutzt werden, indem die Komplexe sterisch weniger anspruchsvollen Bausteinen ausgesetzt wurden. Zudem gelang der Austausch ganzer Liganden.

Ein linearer Metalloligand, der zwei *trans*-ständige Pt-C<sub>sp</sub>-Bindungen enthält, konnte verwendet werden, um einen heterobimetallischen Tetraeder der formalen Zusammensetzung [Fe<sub>4</sub>Pt<sub>6</sub>L<sub>12</sub>] herzustellen.

Durch die systematische Variation der eingesetzten Aldehydkomponente zum Aufbau heterobimetallischer Würfel konnte eine Familie aus drei Komplexen der Zusammensetzung [Zn<sub>8</sub>Pt<sub>6</sub>L<sub>24</sub>] und der analogen drei Komplexe der Zusammensetzung [Fe<sub>8</sub>Pt<sub>6</sub>L<sub>24</sub>] erhalten werden. Während die zink(II)haltigen Käfige vollständig diamagnetisch vorlagen, zeigten die eisen(II)-haltigen Würfel Spin-Crossover Verhalten in Lösung. Dabei zeigte ein Komplex eine tiefe Übergangstemperatur, während die anderen beiden nahe bei Raumtemperatur schalteten.

Schließlich wurde ein völlig neues Strukturmotiv in Form von heterometallischen Kronen der allgemeinen Zusammensetzung [M<sub>4</sub>M'<sub>4</sub>M''<sub>1</sub>L<sub>12</sub>] (M = Fe<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>; M', M'' = Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>2+</sup>) gefunden. Der Einsatz von Clathrochelateneisen(II)-Liganden von der Arbeitsgruppe Severin ermöglichte sogar den gezielten Aufbau eines heterotetrametallischen Käfigs und den Aufbau von Komplexen, die sowohl inerte Eisen(II)kationen im low-spin Zustand, als auch Eisen(II)kationen im high-spin Zustand oder mit Spin-Crossover Eigenschaften enthielten.

## Publikationen, Vorträge und Posterbeiträge

### Publikationen:

„*Stepwise Construction of Heterobimetallic Cages by an Extended Molecular Library Approach*”

M. Hardy, N. Struch, F. Topić, G. Schnakenburg, K. Rissanen, A. Lützen, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 3507–3515.

„*Dynamic Complex-to-Complex Transformations of Heterobimetallic Systems Influence the Cage Structure or Spin State of Iron(II) Ions*” ; „*Dynamische Komplex-zu-Komplex-Umwandlungen von heterobimetallischen Systemen und ihr Einfluss auf die Käfigstruktur oder den Spinzustand von Eisen(II)-Ionen*“

M. Hardy, N. Struch, J. J. Holstein, G. Schnakenburg, N. Wagner, M. Engeser, J. Beck, G. H. Clever, A. Lützen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 3195–3200; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 3221–3226.

„*Better Together: Functional Heterobimetallic Macrocyclic and Cage-like Assemblies*”

M. Hardy, A. Lützen, *Chem. Eur. J.* **2020**, 10.1002/chem.202001602.

### Teile dieser Arbeit wurden in Form eines Vortrages vorgestellt:

„*Heterobimetallic Cages: Structures – Magnetic Properties – Dynamic Behaviour*”

M. Hardy, BIGS Chemistry Summer School 2018, Bonn, 24. – 26.09.2018.

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

„*Heterobimetallic Cages: Structures – Magnetic Properties – Dynamic Behaviour*”

M. Hardy, N. Struch, J. J. Holstein, J. Tessarolo, G. H. Clever, A. Lützen, 14<sup>th</sup> International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry ISMSC 2019, Lecce, 02. – 06.06.2019 und Carl-Glaser-Symposium 2019, Bad Honnef, 26. – 28.05.2019.

„*Chemical Stimuli Change the Structure or the Spin State of Iron(II) Ions in Heterobimetallic Cages*”

M. Hardy, N. Struch, J. J. Holstein, G. Schnakenburg, M. Engeser, G. H. Clever, A. Lützen, BIGS Chemistry Summer School 2019, Bonn, 10. – 12.09.2019.

„*Heterobimetallic Cages: Structures – Magnetic Properties – Dynamic Behaviour*”

M. Hardy, N. Struch, J. J. Holstein, J. Tessarolo, G. H. Clever, A. Lützen, SupraChem 2019, Würzburg, 24. – 26.02.2019.

*„Self-assembly to heterobimetallic complexes”*

M. Hardy, N. Struch, A. Lützen, SupraChem 2017, Aachen, 12. – 14.02.2017.

*„Stepwise construction of heterobimetallic complexes”*

M. Hardy, N. Struch, A. Lützen, BIGS Chemistry Summer School 2017, Bonn, 13. – 15.09.2017.



# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Ziel dieser Arbeit.....	3
3	Herstellung heterobimetallischer Komplexe .....	4
3.1	Tren-basierte Komplexe – Ein solides Konzept.....	4
3.1.1	Etablierte Konzepte in der metallosupramolekularen Chemie .....	4
3.1.2	Entwurf des Liganden und der Komplexe .....	9
3.1.3	Tren-basierte Komplexe .....	12
3.2	Sterisch gespannte Tren-basierte Komplexe – Kleine Änderung, große Wirkung.....	38
3.2.1	Sterische Spannung in metallosupramolekularen Komplexen .....	38
3.2.2	Herstellung des Ligandenbausteins und der Komplexe.....	41
3.2.3	Dynamische Komplex-zu-Komplex Umwandlungen .....	57
3.3	Heterobimetallische Tetraeder – Ein kleiner Exkurs .....	70
3.4	Spin-Crossover Würfel – Heterobimetallische Schalter .....	79
3.4.1	Das Spin-Crossover Phänomen.....	79
3.4.2	Der heterobimetallische Ansatz.....	83
3.4.3	Herstellung des Liganden und der diamagnetischen Zink(II)komplexe .....	87
3.4.4	Eisen(II)komplexe und ihr Spin-Crossover-Verhalten.....	98
3.5	Heterometallische Kronen – Eine überraschende Entdeckung.....	123
3.5.1	Strukturelle Komplexität in der metallosupramolekularen Chemie .....	123
3.5.2	Clathrochelatligenanden und der Aufbau eines heterometallischen Würfels .....	125
3.5.3	Heterometallische Kronen aus Clathrochelate-Bausteinen .....	135
3.5.4	Eine heterometallische Krone aus 4-(4'-Pyridyl)anilin .....	169
4	Rückblick und Ausblick .....	181
5	Experimenteller Teil .....	195
5.1	Allgemeine Angaben .....	195
5.2	Synthesen der organischen Bausteine .....	199

5.3	Synthesen der Metallkomplexe.....	215
5.3.1	Komplexe aus Kapitel 3.1.....	215
5.3.2	Komplexe aus Kapitel 3.2.....	226
5.3.3	Komplexe aus Kapitel 3.3.....	235
5.3.4	Komplexe aus Kapitel 3.4.....	239
5.3.5	Komplexe aus Kapitel 3.5.....	251
6	Abkürzungsverzeichnis .....	273
7	Literaturverzeichnis.....	276
8	Anhang.....	284
8.1	Molekülverzeichnis.....	284
8.2	Analytische Daten.....	287
8.2.1	Zusatz zum Kapitel 3.1 .....	287
8.2.2	Zusatz zum Kapitel 3.3 .....	298
8.2.3	Zusatz zum Kapitel 3.4 .....	298
8.2.4	Zusatz zum Kapitel 3.5 .....	299

# 1 Einleitung

Der wissenschaftliche und technologische Fortschritt des letzten Jahrhunderts ist in der Geschichte von beispiellosem Ausmaß. Anwendungen, die für uns heute selbstverständlich sind, wie etwa das mobile Internet, umfassende Medizin oder die moderne digitale Kommunikation, waren noch vor 50 Jahren in dieser Art nicht denkbar. Die Bevölkerung in weiten Teilen der Welt profitiert zunehmend von neuen Möglichkeiten in den Bereichen der Medizin, der Elektronik und auch der Chemie. Diese rasante Entwicklung im Alltagsleben aller Menschen ist nicht zuletzt auf die rapiden Fortschritte in der naturwissenschaftlichen Forschung zurückzuführen. Modernste, nie da gewesene Methoden erlauben es Forschern, immer neue und innovative Antworten und völlig neue Ansätze auf aktuelle Fragestellungen zu finden, sowie etablierte Anwendungen stetig zu verbessern. Nie zuvor waren wir den Lösungen moderner Probleme auf den Gebieten der Gesundheit, Energie, Nahrung und Trinkwasser so nahe wie heute.<sup>[1,2]</sup> In der Chemie werden kontinuierlich neue Substanzen hergestellt, ihre Eigenschaften untersucht und neue Methoden entwickelt. Manchmal mit direkten Anwendungsgebieten, jedoch immer mit neu gewonnenen Erkenntnissen. Denn nur durch engagiertes, kreatives und ausdauerndes Forschen kann der andauernde Fortschritt beibehalten werden.<sup>[3,4]</sup>

Ein schier unerschöpfliches Repertoire an komplexen Strukturen und Vorgängen bietet uns die Natur. Die Mechanismen lebendiger Systeme inspirierten Generationen von Forschern und das erfolgreiche Verständnis dieser Prozesse kann einen unermesslichen Mehrwert für die Lösung moderner Probleme liefern. Eine äußerst effektive Strategie in der Natur ist es, hochgradig komplexe und funktionelle Systeme durch die Organisation vieler kleiner Bausteine durch nicht-kovalente Bindungen zu erreichen. Diese Strategie wird im Bereich der supramolekularen Chemie adaptiert, in der sich Aggregate durch die geplante Selbstorganisation zweier oder mehrerer chemischer Bausteine auf der Grundlage von nicht-kovalenten Wechselwirkungen bilden sollen.<sup>[5]</sup> Jean-Marie Lehn beschrieb die supramolekulare Chemie in seinem Nobelvortrag demnach treffend als ‚Chemie jenseits des Moleküls‘.<sup>[5]</sup> Nicht-kovalente Wechselwirkungen, die hierbei genutzt wurden, sind unter anderem Wasserstoffbrückenbindungen, Van-der-Waals-Wechselwirkungen, dispersive Wechselwirkungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Halogenbrückenbindungen, CH- $\pi$ - und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen oder Dipol-Ion-Wechselwirkungen.<sup>[5-7]</sup> Die Selbstorganisation der Bausteine erfolgt idealerweise vollkommen spontan und reversibel, sodass durch Korrekturprozesse die Bildung des thermodynamisch stabilsten Aggregates ermöglicht wird.<sup>[8]</sup> Insbesondere koordinative Metall-Donor-

## Einleitung

Wechselwirkungen haben sich in der metallocupramolekularen Chemie als äußerst nützlich zum gezielten Aufbau von großen Aggregaten erwiesen. Die oft gut planbare Koordinationsgeometrie von Übergangsmetallkationen und die Verwendung von starren organischen Liganden mit bestimmter Anordnung und Ausrichtung der Donoratome erlaubt es, durch geometrische Komplementarität diskrete Aggregate mit verschiedenen zwei- und dreidimensionalen Geometrien aufzubauen.<sup>[9,10]</sup> So wurden in den vergangenen Jahrzehnten unzählige diskrete metallocupramolekulare Komplexe beschrieben und entsprechende Ansätze zur Planung solcher Aggregate etabliert.<sup>[11–13]</sup> Die strukturelle Komplexität kann durch die Verwendung chiraler Liganden, oder zwei unterschiedlicher Liganden in heteroleptischen Komplexen sogar noch gesteigert werden.<sup>[14]</sup> Die resultierenden Aggregate zeigen nicht selten andere oder sogar gänzlich neue Eigenschaften als die verwendeten Bausteine. Hierbei können diese Eigenschaften sowohl von den Übergangsmetallkationen, als auch von den Liganden ausgehen. Es wurden beispielsweise metallocupramolekulare Wirtssysteme zur selektiven Aufnahme von Gastmolekülen, molekulare Schalter und supramolekulare Katalysatoren beschrieben.<sup>[15]</sup>

Eine weitere Steigerung der Komplexität metallocupramolekularer Systeme wird zunehmend schwierig und die Herstellung entsprechender Liganden ist oft mit einem enormen synthetischen Aufwand verbunden. Ein weiterer Ansatz zum Erreichen höherer Komplexität ist die Herstellung heterobimetallischer Komplexe, also metallocupramolekularer Aggregate, die zwei verschiedene Sorten an Übergangsmetallen beinhalten. Die Schwierigkeit dieses Ansatzes liegt auf der Hand, denn nun werden organische Liganden benötigt, die selektiv zwischen zwei verschiedenen Übergangsmetallkationen unterscheiden können, um den Aufbau definierter diskreter Strukturen zu gewährleisten. Andererseits bieten solche Aggregate den Vorteil, die Eigenschaften zweier Metallsorten in einem Übermolekül zu verbinden, sodass kombinierte, oder sogar völlig neue Charakteristika beobachtet werden können.<sup>[16,17]</sup> So wurde nicht nur von strukturell bewundernswerten Komplexen berichtet,<sup>[18–30]</sup> sondern auch von spannenden heterobimetallischen Systemen mit katalytischer Aktivität,<sup>[31–33]</sup> interessanten photochemischen Eigenschaften,<sup>[34–39]</sup> oder auch mit regem Redoxverhalten.<sup>[34,40–43]</sup> Zwar ist die Zahl bekannter Beispiele für heterobimetallische Aggregate noch vergleichsweise begrenzt, dennoch können bereits Ansätze gefunden werden, die ein Design solcher Strukturen zuverlässig zulassen. Diese Arbeit soll nun an dieser Stelle ansetzen und ein wenig mehr Licht ins derzeitige Halbdunkel der heterobimetallischen Aggregate bringen. Denn es steht außer Frage, dass es auf dem weitreichenden Gebiet der heterobimetallischen Komplexe noch viel Spannendes zu entdecken gilt.



## 2 Ziel dieser Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung und Charakterisierung heterometallischer metallosupramolekularer Aggregate. Zum Erreichen dieses Ziels sollen insbesondere etablierte Designansätze aus der klassischen homometallischen metallosupramolekularen Chemie herangezogen werden, wie beispielsweise der Molecular-Library- oder der Symmetry-Interaction-Ansatz. Auf diese Weise sollen alle Vorteile dieser großflächig untersuchten Ansätze auf Systeme übertragen werden, die aus mehr als einer Sorte von Metallkationen bestehen. Des Weiteren soll der synthetische Aufwand zur Herstellung entsprechender Liganden so gering wie möglich gehalten werden. Dieses Ziel soll vor allem durch die Anwendung des Subcomponent Self-Assembly Ansatzes verwirklicht werden, nach welchem nicht der endgültige Ligand zur Selbstorganisation eingesetzt wird, sondern sich dieser erst im Zuge des Selbstorganisationsprozesses aus geeigneten Untereinheiten bildet. Ein besonderer Reiz der metallosupramolekularen Chemie, insbesondere der Chemie heterobimetallischer Systeme, ist es, aus sehr einfachen Baueinheiten durch sorgfältige Planung der Synthesestrategie in nur wenigen Schritten vergleichsweise große und komplexe Strukturen zu generieren. Die selektive Unterscheidung von zwei verschiedenen Metallkationen soll letztendlich durch die Anwendung des Complex-as-a-ligand Ansatzes erreicht werden.

In unserer Arbeitsgruppe wurden im Rahmen eines vorangegangenen Promotionsprojekts bereits Untersuchungen von eisen(II)haltigen Komplexen hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften vorgenommen.<sup>[44]</sup> Eisen(II)kationen können abhängig vom eingesetzten Ligandensystem im diamagnetischen low-spin oder im paramagnetischen high-spin Zustand vorliegen und unter bestimmten Voraussetzungen sogar zwischen beiden Zuständen hin- und herschalten. In dieser Arbeit soll deshalb ein zusätzliches Augenmerk auf der Verwendung von Eisen(II)kationen zum Aufbau der Aggregate liegen. Es soll getestet werden, ob sich heterobimetallische Systeme ebenfalls als magnetische Schalter eignen können und wie diese hergestellt werden können.

Der zentrale Baustein dieses Projekts ist die eingehende und breitflächige Charakterisierung der hergestellten Komplexe mittels moderner Techniken und Methoden. Es sollen zuverlässige Synthesestrategien zur Herstellung heterobimetallischer Aggregate entwickelt werden und die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften geeigneter Verbindungen soll das Potential solcher Aggregate als molekulare Schalter aufzeigen.

### 3 Herstellung heterobimetallischer Komplexe

#### 3.1 Tren-basierte Komplexe – Ein solides Konzept

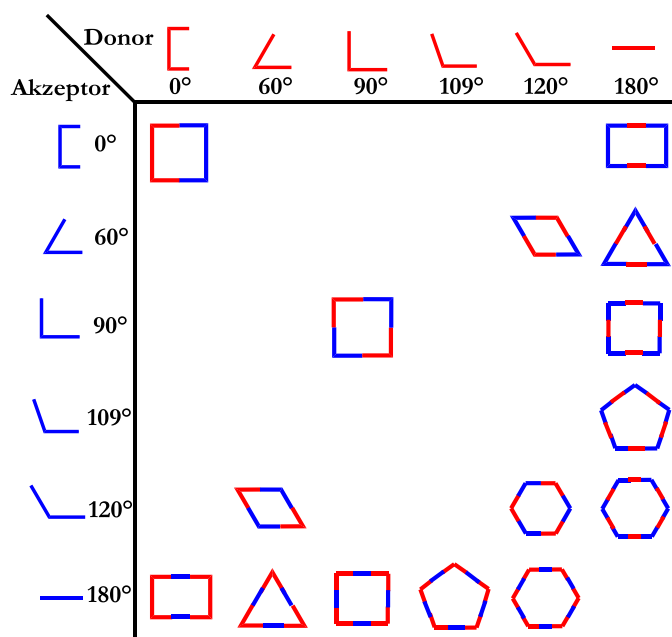
Im Folgenden soll ein erstes System entwickelt werden, welches die zuverlässige Herstellung heterobimetallischer Komplexe zulässt. Die verwendeten Metallkationen sollen hierbei Eisen(II)kationen und Palladium(II)kationen sein. Ein zentrales Bauelement des Liganden soll *Tris*(2-aminoethyl)amin (Tren) darstellen. In diesem Teil der Arbeit sollen strukturelle Aspekte im Vordergrund stehen, um ein solides Konzept zur Selbstorganisation heterobimetallischer Strukturen zur Verfügung zu haben, das später im Hinblick auf funktionelle Aspekte erweitert werden kann.

##### 3.1.1 Etablierte Konzepte in der metallosupramolekularen Chemie

Die Kombination aus Metallkationen als Akzeptorbausteine und donorsubstituierten organischen Liganden zum Aufbau supramolekularer Strukturen ist eine weit verbreitete Strategie, um Aggregate mit verschiedensten Größen, Geometrien und Eigenschaften herzustellen. Der Erfolg des Selbstorganisationsprozesses hängt maßgeblich von der Abstimmung des verwendeten organischen Liganden auf das Metallkation ab. Die elektronische und geometrische Komplementarität der Bausteine zueinander ist bei der Herstellung diskreter Komplexe entscheidend.<sup>[45]</sup> In diesem Zusammenhang sind insbesondere die bevorzugte Koordinationszahl und -geometrie des Metallkations und die relative Härte des Metallkations und der Donoratome gemäß dem HSAB-Konzept zu beachten. Die Planung metallosupramolekularer Aggregate erfolgt typischerweise gemäß einem von zwei Ansätzen: Dem Molecular-Library-Ansatz oder dem Symmetry-Interaction-Ansatz. Beide Ansätze spielen für diese Arbeit eine zentrale Rolle und sollen daher kurz näher betrachtet werden.

**Der Molecular-Library-Ansatz** nach Stang,<sup>[9]</sup> auch bekannt als Molecular-Panneling-Ansatz nach Fujita,<sup>[46,47]</sup> findet zum vorhersagbaren Aufbau großer zwei- und dreidimensionaler metallosupramolekularer Strukturen Anwendung. Aufgrund der bekannten Orbitalgeometrie der verwendeten Metallkationen (Akzeptor) dienen diese als hochgradig dirigierende Seiten- oder Eckenkomponenten der Komplexe. Als organische Liganden (Donor) dienen rigide, verzweigte oder unverzweigte Moleküle mit mindestens zwei monodentaten Koordinationsstellen. Zum Aufbau dreidimensionaler Strukturen muss mindestens ein verwendeter Baustein über

mindestens drei Koordinationsstellen verfügen. Die Verwendung von blockierenden Liganden an den Metallzentren kann die Adressierung bestimmter Koordinationsgeometrien erlauben.<sup>[11]</sup>



**Abbildung 1:** Bibliothek zweidimensionaler Strukturen in Abhängigkeit der Öffnungswinkel der Donor- und Akzeptoreinheiten gemäß dem Molecular-Library-Ansatz. Adaptierte Abbildung.<sup>[11]</sup>

Als Metallkationen für den Molecular-Library-Ansatz haben sich insbesondere Palladium(II)- und Platin(II)kationen empfohlen, da diese aufgrund ihrer  $d^8$ -Elektronenkonfiguration eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie bevorzugen. Somit können sehr einfach tetravalente Elemente mit vier Koordinationsstellen in einem Winkel von je  $90^\circ$  zueinander erhalten werden. Eine geeignete *cis*-Schützung des Metalls erlaubt außerdem die Verwendung des Metallkations als Baustein mit zwei Koordinationsstellen im Winkel von  $90^\circ$  zueinander, eine *trans*-Schützung führt zu einem  $180^\circ$  Winkel. Speziell die  $90^\circ$  Winkel sind äußerst nützlich zum Aufbau vieler Geometrien, aber mit organischen Liganden nur sehr schwer realisierbar.<sup>[9]</sup>

Der große Vorteil dieses Ansatzes ist dessen modulares Baukastensystem, wodurch sehr leicht viele verschiedene Strukturen mit unterschiedlichen Größen und Symmetrien zugänglich werden. Folglich konnte dieser Ansatz schon vielfach zum Aufbau metallosupramolekularer Komplexe von anderen Gruppen<sup>[48–52]</sup> und unserer Gruppe<sup>[53–56]</sup> genutzt werden.

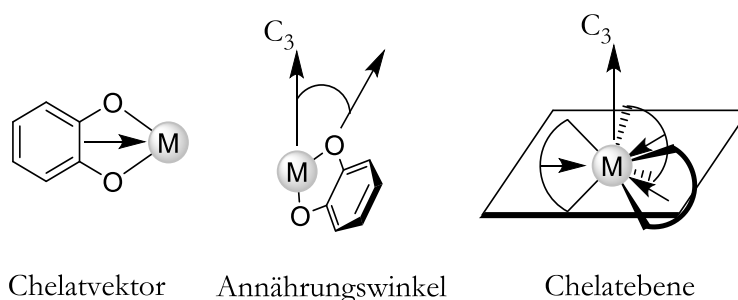
**Der Symmetry-Interaction-Ansatz** wurde insbesondere durch die Arbeiten von Lehn<sup>[57,58]</sup> und die Systematisierung durch Raymond<sup>[10,59]</sup> etabliert. In diesem Ansatz werden Hauptgruppen- oder Übergangsmetallkationen von organischen, vororganisierten Liganden koordiniert, die zur Chelatbildung befähigt sind. Somit resultieren im Allgemeinen höhere

## Tren-basierte Komplexe – Ein solides Konzept

Gesamtbildungskonstanten für die Komplexe als es mit monodentaten Liganden der Fall ist. Eine hohe Vororganisation der Liganden ist nützlich, um negative entropische Anteile der Selbstorganisation kompensieren zu können und um die Aggregation somit zu begünstigen.<sup>[10,57–59]</sup>

Die Anforderungen an die verwendeten Bausteine lassen sich demnach wie folgt zusammenfassen: a) Der Ligand ist ein Chelatligand; b) Die Orientierung der chelatisierenden Einheit im Liganden und die Koordinationseigenschaften des Metallkations sind fixiert; c) Die koordinativen Bindungen sind labiler Natur, um Korrekturprozesse zuzulassen.

Zur systematischen Planung entsprechender Komplexe führte Raymond drei zentrale Begriffe ein: den Koordinationsvektor, die Chelatebene und den Annäherungswinkel (grafische Darstellung in Abbildung 2).<sup>[59]</sup>



**Abbildung 2:** Grafische Darstellung des Chelatvektors, des Annäherungswinkels und der Chelatebene.  
Adaptierte Abbildung.<sup>[59]</sup>

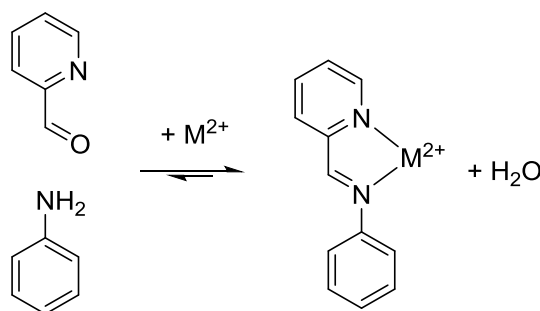
Der Koordinationsvektor kennzeichnet die Summe der Metall-Ligand-Wechselwirkungen ausgehend von einem Liganden an einem Metallzentrum. Die Chelatebene ist jene Ebene, die orthogonal zur Hauptsymmetrieachse des jeweiligen Metallzentrums verläuft und alle Koordinationsvektoren an diesem Metallkation enthält. Der Annäherungswinkel ist der Winkel zwischen der Geraden, die durch die Donoratome des Chelatliganden vorgegeben wird und der Hauptsymmetrieachse am entsprechenden Metallzentrum.<sup>[10,59]</sup>

Der Symmetry-Interaction-Ansatz bietet prinzipiell Zugang zu vielen platonischen und archimedischen Körpern und wurde bereits vielfach erfolgreich von anderen Gruppen<sup>[5,15,60–62]</sup> und unserer Gruppe<sup>[63–66]</sup> verwendet, um metallosupramolekulare Aggregate zu planen und aufzubauen.

Die beiden vorgestellten Ansätze zur Planung und zur Herstellung metallosupramolekularer Aggregate mit definierten Strukturen sind ohne Frage von enormer Wichtigkeit in der metallosupramolekularen Chemie. Unter Berücksichtigung allgemeiner enthalpischer und entropischer Beiträge, z.B. im Sinne der maximum-occupancy Regel, erlauben sie die sehr

zuverlässige Planung metallocupramolekularer Aggregate. Jedoch ist die Synthese geeigneter Liganden oftmals schwierig und zeitaufwendig, insbesondere wenn ein hohes Maß an Komplexität erreicht werden soll.<sup>[67–70]</sup>

**Der Subcomponent Self-Assembly Ansatz** ist ein äußerst effektives Werkzeug, um die Synthese der organischen Liganden zu vereinfachen. Gemäß diesem Ansatz wird für die Selbstorganisation zu metallocupramolekularen Aggregaten nicht mehr der vollständige Ligand eingesetzt, sondern zwei Ligandenbausteine (= Unterkomponenten oder Subcomponents), die erst im Zuge des Selbstorganisationsprozesses den finalen Liganden bilden. Diese *in-situ* Synthese des Liganden beruht auf der reversiblen Bildung kovalenter Bindungen. Oftmals wird hierzu die Bildung von Iminbindungen aus entsprechenden Amin- und Aldehydkomponenten genutzt. Das Schema 1 zeigt ein einfaches Beispiel für diesen Ansatz. Anilin und Pyridin-2-carbaldehyd können in Anwesenheit eines Metallkations, das zunächst als Lewis-Säure-Katalysator fungiert, reversibel kondensieren und eine chelatisierende Pyridylimineinheit bilden. Diese koordiniert schließlich das Metallkation, das jetzt als Baustein für metallocupramolekulare Aggregate genutzt werden kann. Die Iminbildung ist eine formal reversible Reaktion und kann somit Korrekturprozesse während des Selbstorganisationsprozesses unterstützen. Das Metallkation kann diese Iminbindung jedoch durch die Koordination stabilisieren, sodass die resultierenden Aggregate oft auch in Anwesenheit von Wasser stabil sind.<sup>[61]</sup>



**Schema 1:** Subcomponent Self-Assembly zu einer chelatisierenden Pyridylimin-Koordinationseinheit ausgehend von Anilin und Pyridin-2-carbaldehyd in Anwesenheit eines Metallkations  $M^{2+}$ .

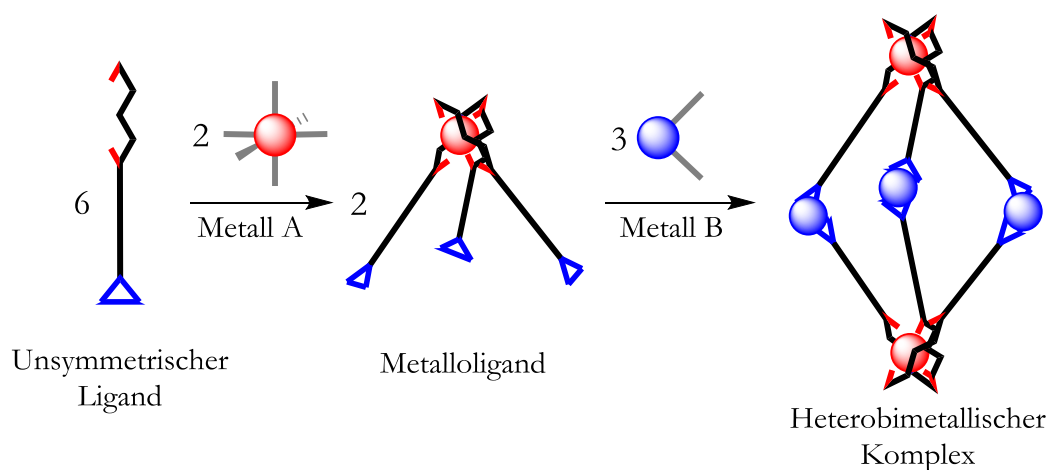
Dieser Ansatz ist zwar bereits seit Ende der 60er Jahre bekannt,<sup>[71]</sup> doch erst in den letzten Jahren konnte das Pyridylimin-Strukturmotiv als weiche chelatisierende Koordinationseinheit insbesondere durch die wegweisenden Arbeiten von Nitschke zum Aufbau mehrkerniger metallocupramolekularer Strukturen etabliert werden.<sup>[61,72–74]</sup> Neben den bereits erwähnten Vorteilen der vereinfachten Ligandensynthese und des dynamischen Charakters in Anwesenheit von Wasser bietet der Subcomponent Self-Assembly Ansatz noch einen zusätzlichen enormen Vorteil. Aufgrund des modularen Konzepts können sowohl die Aminkomponente, als auch die

## Tren-basierte Komplexe – Ein solides Konzept

Aldehydkomponente durch geeignete Derivate ausgetauscht werden. Somit entsteht auf einfache und effiziente Weise eine Bibliothek von Liganden, deren Einfluss auf das supramolekulare Aggregat schließlich systematisch untersucht werden kann.

Die vorgestellten Konzepte wurden weitgehend für die Herstellung homometallischer Komplexe basierend auf symmetrischen Liganden (oder chiralen asymmetrischen Liganden mit Symmetriezentren) entwickelt und für diese genutzt. Gleichwohl können alle diese Ansätze in unveränderter Weise auch auf heterobimetallische Systeme übertragen werden. Die zusätzliche Schwierigkeit besteht bei diesen Mehrkomponentensystemen dann allerdings in der Entwicklung und Synthese der erforderlichen unsymmetrischen Liganden, die in der Lage sein müssen zwischen zwei unterschiedlichen Arten von Metallkationen unterscheiden zu können. Trotz der vergleichsweise kleinen Anzahl bekannter heterobimetallischer Aggregate konnten bereits erste Ansätze zur effektiven Unterscheidung von Metallkationen formuliert werden.

Dem **Complex-as-a-ligand** Ansatz liegt der stufenweise Aufbau heterobimetallischer Strukturen zugrunde. In einem ersten Schritt wird der unsymmetrische organische Ligand mit einer Sorte an Metallkationen so organisiert, dass ein oftmals einkerniger Komplex entsteht, der Metalloligand. Dieser Metalloligand trägt noch zusätzliche unbesetzte Koordinationsstellen, die dann in einem zweiten Schritt genutzt werden können, um ein zweites Metallkation zu koordinieren, sodass ein heterobimetallischer Komplex entsteht. Idealerweise weist der Metalloligand eine hohe Stabilität und Vororganisation auf, sodass der zweite Selbstorganisationsschritt zu einem diskreten und definierten heterobimetallischen Komplex erleichtert wird. In Schema 2 wird dieser zweistufige Aufbau veranschaulicht.



**Schema 2:** Veranschaulichung des Complex-as-a-ligand Ansatzes. Sechs unsymmetrische Liganden werden in einem ersten Schritt mit zwei Äquivalenten des Metalls A (sechs freie oktaedrisch angeordnete Koordinationsstellen) zu zwei Metalloliganden umgesetzt, die dann mit drei Äquivalenten des zweiten Metalls B (zwei freie Koordinationsstellen in einem Winkel von  $90^\circ$  zueinander) den heterobimetallischen Komplex bilden. Die freien Koordinationsstellen der Metalle A und B sind jeweils in grau dargestellt.

Dieser Ansatz konnte bereits in einigen Beispielen erfolgreich genutzt werden, um heterobimetallische Strukturen mit unterschiedlichen Geometrien selektiv und mit sehr hohen Ausbeuten aufzubauen.<sup>[16,17,35,73,75,76]</sup>

Ein weiterer Ansatz zur Herstellung heterobimetallischer Strukturen ist die Verwendung von unsymmetrischen Liganden, die harte und weiche Donoreinheiten besitzen, sodass zwei unterschiedliche Metallkationen auf der Grundlage ihrer unterschiedlichen relativen Härte nach dem HSAB Konzept unterschieden werden können.<sup>[77,78]</sup> Außerdem können unsymmetrische Liganden zum Aufbau heterobimetallischer Aggregate verwendet werden, welche zwei unterschiedliche Koordinationssphären generieren, die eine unterschiedliche Koordinationsgeometrie oder -zahl aufweisen.<sup>[75,79,80]</sup> Nicht selten greifen mehrere dieser Ansätze ineinander, um erfolgreich heterobimetallische Komplexe assemblieren zu können. Es ist jedoch offensichtlich, dass die Herstellung von Komplexen die noch mehr als zwei Sorten verschiedener Metallkationen enthalten zunehmend schwierig wird, da Strategien entwickelt werden müssten, um drei oder mehr unterschiedliche Metallkationen unterscheiden zu können.

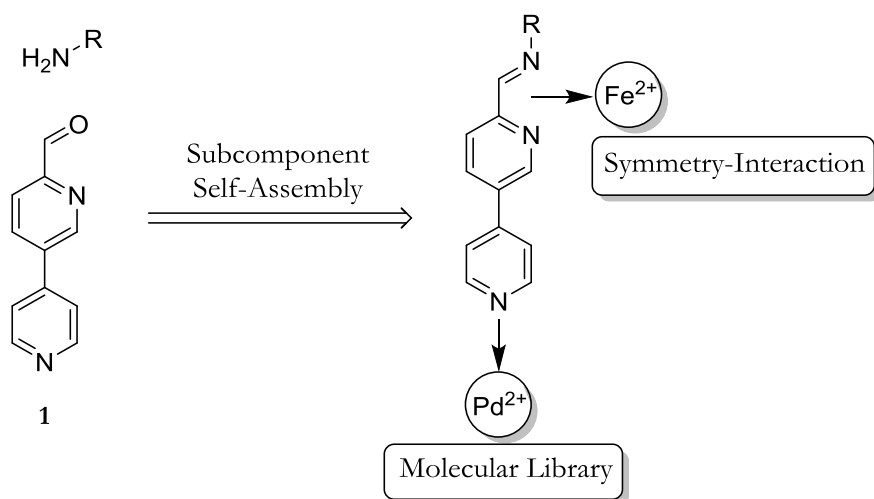
### 3.1.2 Entwurf des Liganden und der Komplexe

Im vorangegangenen Abschnitt wurden grundlegende, etablierte und vielfach verwendete Konzepte in der metallosupramolekularen Chemie vorgestellt. Diese Ansätze erlauben nach sorgfältiger Planung den Aufbau äußerst komplexer Strukturen aus einfachen organischen Bausteinen und geeigneten Metallkationen. Dieser Charme der scheinbar mühelosen Konstruktion supramolekularer Komplexe soll nun auf heterobimetallische Systeme angewendet werden.

Zum Aufbau dieser Komplexe sollen zwei Sorten von Metallkationen verwendet werden, die sich hinsichtlich ihrer bevorzugten Koordinationszahl und -geometrie unterscheiden. Hierzu eignen sich insbesondere Metalle, die eine oktaedrische Koordinationssphäre bevorzugen und solche, die eine quadratisch-planare Koordinationssphäre erzeugen. Da oktaedrisch koordinierende Metallkationen vor allem im Symmetry-Interaction-Ansatz Verwendung finden, während quadratisch-planar koordinierende Metallkationen sehr häufig im Molecular-Library-Ansatz eingesetzt werden, können somit verschiedene Designansätze ausgenutzt werden, was die Unterscheidung der Metallkationen erleichtern sollte. In diesem Fall fiel die Wahl auf oktaedrisch koordinierte Eisen(II)kationen, die eine  $d^6$ -Elektronenkonfiguration aufweisen und

Palladium(II)kationen, die aufgrund ihrer  $d^8$ -Elektronenkonfiguration sehr zuverlässig eine quadratisch-planare Koordination bevorzugen. Hieraus ergab sich direkt eine weitere konzeptionelle Bedingung bei der Planung des Liganden, denn dieser musste nun so entworfen werden, dass er zwei unterschiedliche Koordinationsgeometrien erzeugen kann. Diese Überlegungen und erste Ergebnisse konnten bereits in meiner Masterarbeit vorgestellt werden und sollen zur Einführung noch einmal aufgegriffen werden.<sup>[81]</sup>

Zur Erzeugung oktaedrischer Koordinationssphären eignen sich insbesondere Chelatliganden, die nach dem Symmetry-Interaction-Ansatz geplant werden können und schließlich mit Hilfe des Subcomponent Self-Assembly Ansatzes aufgebaut werden können. Die Planung quadratisch-planarer Motive kann hingegen problemlos nach dem Molecular-Library-Ansatz erfolgen, in welchem Palladium(II)kationen routiniert und mit großem Erfolg eingesetzt werden. Hierzu wird eine monodentate Koordinationseinheit am Liganden benötigt. In Abbildung 3 sind die bisherigen Überlegungen auf ein konkretes Ligandensystem angewendet worden, das alle Anforderungen zur Unterscheidung von zwei verschiedenen Metallkationen erfüllt. Die Aldehydkomponente **1** verfügt über eine monodentate 4-Pyridyleinheit zur Koordination von Palladium(II)kationen und lässt außerdem die Bildung einer chelatisierenden Pyridylimineinheit durch Subcomponent Self-Assembly zu, die letztendlich die Koordination von Eisen(II)kationen ermöglichen sollte.



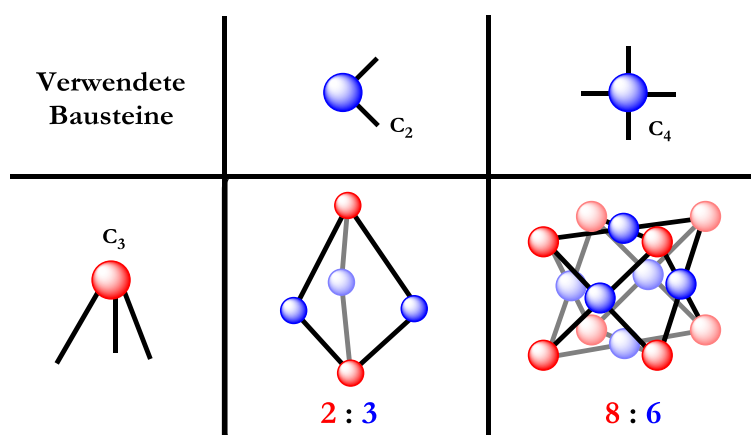
**Abbildung 3:** Planung eines ditopen Ligandensystems, das in der Lage ist Eisen(II)- und Palladium(II)kationen effizient zu unterscheiden.

Generell sollte die Kombination aus einem stabilen und weitestgehend inerten Metalloliganden, der basierend auf chelatisierten Eisen(II)kationen aufgebaut werden könnte, mit Palladium(II)kationen und entsprechenden Pyridyldonoren äußerst attraktiv sein. Nicht ohne



Grund ist die Verwendung von Palladium(II)kationen mit Pyridinliganden in der metallocupramolekularen Chemie äußerst weit verbreitet, denn die Palladium-Stickstoff Bindung bietet in der Regel eine ausreichende thermodynamische Stabilität, die die Bildung von diskreten Aggregaten stark begünstigt und zeitgleich eine ausreichende kinetische Labilität, um Korrekturprozesse im Zuge der Selbstorganisation problemlos zuzulassen.<sup>[49]</sup> Daher sollte die Kombination eines inerten Metallfragments mit einem kinetisch labileren Metallfragment im Rahmen des Complex-as-a-Ligand Ansatzes nach gründlicher Planung zuverlässig zu thermodynamisch stabilen Käfigen führen.

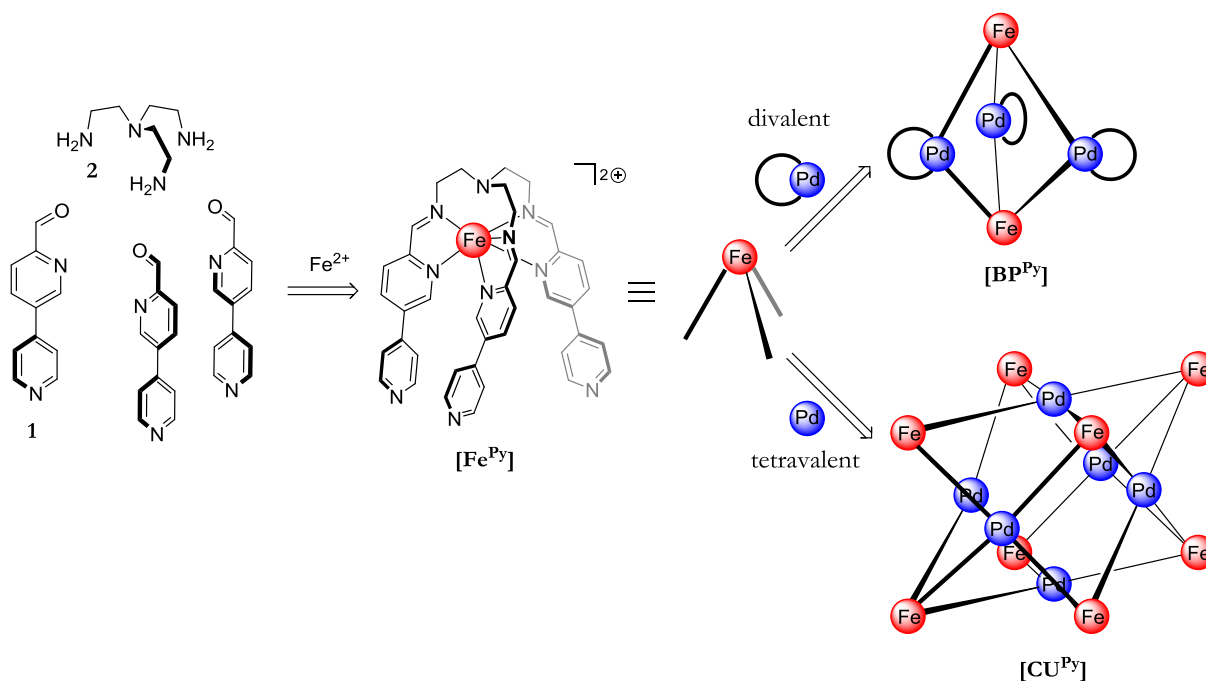
Mit dem geplanten Ligandensystem lassen sich nun geometrische Überlegungen anstellen, die die konkrete Planung der Strukturen der heterobimetallischen Komplexe zulassen (Abbildung 4). Dem Complex-as-a-Ligand Ansatz folgend soll zunächst ein einkerniger Metalloligand aufgebaut werden. Idealerweise sollte dieser Metalloligand stabil und hochgradig vororganisiert sein, um die nachfolgende Assemblierung zu heterobimetallischen Komplexen zu begünstigen.



**Abbildung 4:** Schematische Darstellung der in diesem Kapitel geplanten molekularen Bibliothek. Ein vororganisierter  $C_3$ -symmetrischer Metalloligand soll mit  $C_2$ - und  $C_4$ -symmetrischen Bausteinen zu einer heterobimetallischen Bipyramide und einem heterobimetallischen Würfel umgesetzt werden.

Zu diesem Zweck sollen im ersten Schritt aus der Aldehydkomponente **1** und der Aminkomponente Tren **2** in Anwesenheit von Eisen(II)kationen chelatisierende Pyridylimineinheiten generiert werden, welche die Eisen(II)kationen oktaedrisch koordinieren können. Die Wahl von Tren als Aminbaustein hat eine Reihe von Vorteilen. Zum einen ist Tren kommerziell ohne weiteres erhältlich. Zum anderen führt die Verwendung von Tren zu einem kovalent verbrückten Ligandensystem, sodass ein formal siebenzähliger Chelatligand generiert wird. Der resultierende Metalloligand  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$  sollte demnach, wie gefordert, sehr stabil sein. Außerdem zwingt diese kovalente Verbrückung das Ligandensystem, ausschließlich das faciale (*fac*) Isomer des Metalloliganden zu bilden. Somit wird ein  $C_3$ -symmetrischer Baustein generiert,

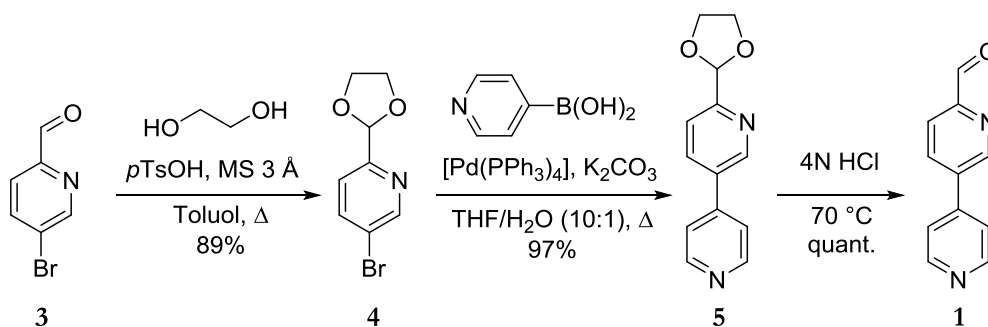
der im zweiten Schritt zur Konstruktion heterobimetallischer Komplexe eingesetzt werden kann. Wird der Metalloligand  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$  mit *cis*-geschützten Palladium(II)kationen kombiniert, die lediglich über zwei freie Koordinationsstellen in einem Winkel von  $90^\circ$  verfügen, sollte die Bildung einer trigonalen Bipyramide  $[\text{BP}^{\text{Py}}]$  beobachtet werden, bei der zwei Eisenzentren die axialen Positionen und drei Palladiumkationen die trigonale äquatoriale Ebene definieren. Wird der Metalloligand hingegen mit tetravalenten Palladium(II)kationen umgesetzt, wird die Bildung eines heterobimetallischen Würfels  $[\text{CU}^{\text{Py}}]$  erwartet, in welchem die  $C_3$ -symmetrischen Eiseneinheiten die Ecken und die  $C_4$ -symmetrischen Palladiumeinheiten die Flächen des Komplexes besetzen (Schema 3).



**Schema 3:** *Stufenweiser Aufbau des Metalloliganden  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$  aus **1**, Tren **2** und einem Eisen(II)kation und die nachfolgende Assemblierung zu einer heterobimetallischen Bipyramide  $[\text{BP}^{\text{Py}}]$  und einem heterobimetallischen Würfel  $[\text{CU}^{\text{Py}}]$ .*

### 3.1.3 Tren-basierte Komplexe

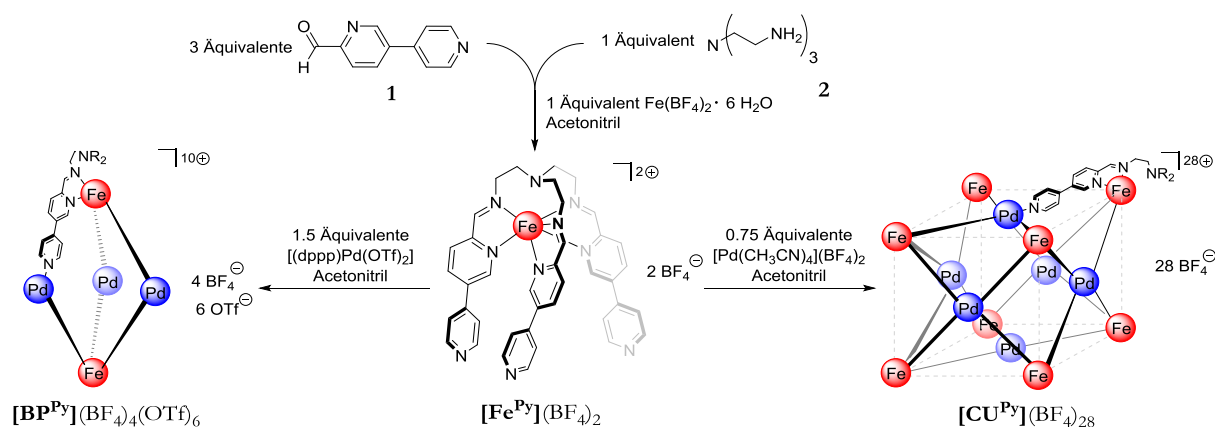
Nach der abgeschlossenen Planung des ersten Systems zur Herstellung heterobimetallischer Komplexe galt es nun, den entworfenen Liganden auch zu synthetisieren. Während Tren kommerziell erworben werden kann, musste die Aldehydkomponente des Liganden hergestellt werden. Das Schema 4 zeigt die dreistufige Syntheseroute zum Ligandenbaustein **1**.<sup>[82]</sup>



**Schema 4:** Synthese von 5-(4'-Pyridyl)pyridin-2-carbaldehyd **1** ausgehend von 5-Brompyridin-2-carbaldehyd **3**.

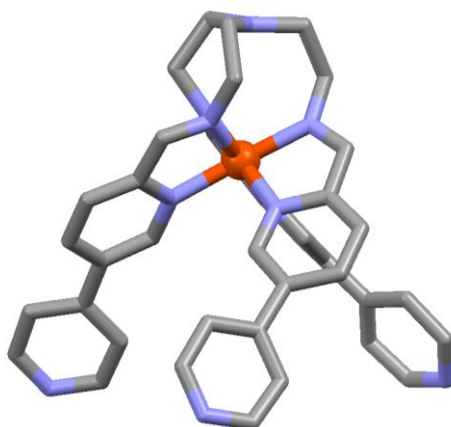
Der kommerziell erhältliche Aldehyd 5-Brompyridin-2-carbaldehyd **3** konnte mit Ethylenglykol in hoher Ausbeute als Acetal geschützt werden. Das Acetal **4** konnte dann in einer Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion mit 4-Pyridinboronsäure umgesetzt werden und schließlich konnte mit Hilfe von viernormaler Salzsäure das Acetal wieder gespalten werden um 5-(4'-Pyridyl)pyridin-2-carbaldehyd **1** zu erhalten. Auf diese Weise wurde der Ligandenbaustein in einer sehr guten Gesamtausbeute von 86% über drei Stufen erhalten. An dieser Stelle ist anzumerken, dass der ungeschützte Baustein **3** auch direkt in einer Kreuzkupplungsreaktion mit 4-Pyridinboronsäure effizient umgesetzt werden konnte, allerdings war dann die Trennung des Produkts von Triphenylphosphinoxid, welches durch die Oxidation des eingesetzten Phosphanliganden in dieser Reaktion entstand, nicht mehr möglich. Daher waren die zusätzlichen Stufen zum Schützen und schließlich zum Entschützen der Aldehydfunktion notwendig, um den Baustein **1** in reiner Form zu erhalten.

Mit dem Baustein **1** konnte nun begonnen werden, die heterobimetallischen Komplexe aufzubauen. Das Schema 5 zeigt, wie zunächst der einkernige Metalloligand  $[\text{Fe}^{\text{Py}}](\text{BF}_4)_2$  aus den Ligandenbausteinen **1** und **2** sowie Eisen(II)tetrafluoroborat-Hexahydrat assembliert wurde, welcher dann in einem zweiten Schritt zu der heterobimetallischen trigonalen Bipyramide  $[\text{BP}^{\text{Py}}](\text{BF}_4)_4(\text{OTf})_6$  oder dem heterobimetallischen Würfel  $[\text{CU}^{\text{Py}}](\text{BF}_4)_{28}$  umgesetzt werden konnte.<sup>[82]</sup> Da Eisen(II)kationen prinzipiell oxidationsempfindlich sein können, wurden alle folgenden Reaktionen in Abwesenheit von Sauerstoff durchgeführt.



**Schema 5:** Reaktionsschema zum Aufbau der heterobimetallischen Bipyramide  $[\text{BP}^{\text{Py}}]$  und des heterobimetallischen Würfels  $[\text{CU}^{\text{Py}}]$  aus demselben Metalloliganden  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$ .

Der einkernige Metalloligand  $[\text{Fe}^{\text{Py}}](\text{BF}_4)_2$  wurde in einer guten Ausbeute von 86% als dunkelvioletter Feststoff erhalten. Die Verbindung konnte vollständig mittels NMR- und UV-Vis-Spektroskopie, sowie ESI Massenspektrometrie charakterisiert werden.<sup>[82]</sup> Hierbei konnte insbesondere  $^1\text{H}$ -NMR spektroskopisch gezeigt werden, dass lediglich das  $C_3$ -symmetrische *fac*-Isomer der Verbindung entstanden ist, da nur ein Signalsatz mit der entsprechend der Symmetrie erwarteten Anzahl von Signalen beobachtet wurde (Abbildung 6). Durch die langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung des Metalloliganden in Acetonitril konnten nach wenigen Tagen Einkristalle des Komplexes erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse zur Bestimmung der Festkörperstruktur verwendet werden konnten (Abbildung 5).



**Abbildung 5:** Mittels Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmte Kristallstruktur eines Enantiomers von  $[\text{Fe}^{\text{Py}}](\text{BF}_4)_2$ . Die Wasserstoffatome, Gegenanionen und Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersicht halber weggelassen. Farbcode: rot – Eisen, blau – Stickstoff, grau – Kohlenstoff.

Der Metalloligand kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  und in jeder Elementarzelle können vier kationische Einheiten gefunden werden. Hierbei tritt der Kristall als racemische Mischung der ( $\Delta$ )- und ( $\Lambda$ )-konfigurierten *fac*-Isomere des Komplexes auf. Die oktaedrische Koordinationssphäre um die Eisen(II)kationen wird durch drei Pyridylimin-Motive aufgebaut und die durchschnittliche Fe-N-Bindungslänge beträgt 1.97 Å, welche für diamagnetische Eisen(II)komplexe erwartet werden kann.<sup>[83]</sup> In Abbildung 5 ist zudem schön erkennbar, dass der Komplex eine dreizählige Symmetrieachse aufweist, welche durch das Stickstoffatom des tertiärenamins und das Eisenzentrum verläuft. Die 4-Pyridyleinheiten sind in diesem Komplex nicht koordiniert, da die Eisen(II)kationen die formal heptadentate Bindungstasche stark bevorzugen, und stehen demnach zur Koordination eines zweiten Metallkations zur Verfügung.

Die Verbindung  $[\text{Fe}^{\text{Py}}](\text{BF}_4)_2$  konnte problemlos im 500 mg Maßstab hergestellt werden, ohne Einbußen in der Ausbeute hinnehmen zu müssen, und konnte zudem für einige Monate als Feststoff an Luft und bei Raumtemperatur gelagert werden. Zudem war es durch eine analoge Reaktionsführung unter Verwendung von Eisen(II)triflat-Hexahydrat als Metallsalz möglich, das entsprechende Triflat-Salz des Metalloliganden herzustellen und zu charakterisieren. Prinzipiell verhält sich das Triflat-Derivat vollkommen analog zum Tetrafluoroborat-Salz, sodass die Wahl des Gegenanions ohne weiteres an die Bedürfnisse des jeweiligen Folgeexperiments angepasst werden kann. Im Folgenden wurde stets das Tetrafluoroborat-Derivat verwendet, wenn von  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$  die Rede ist.

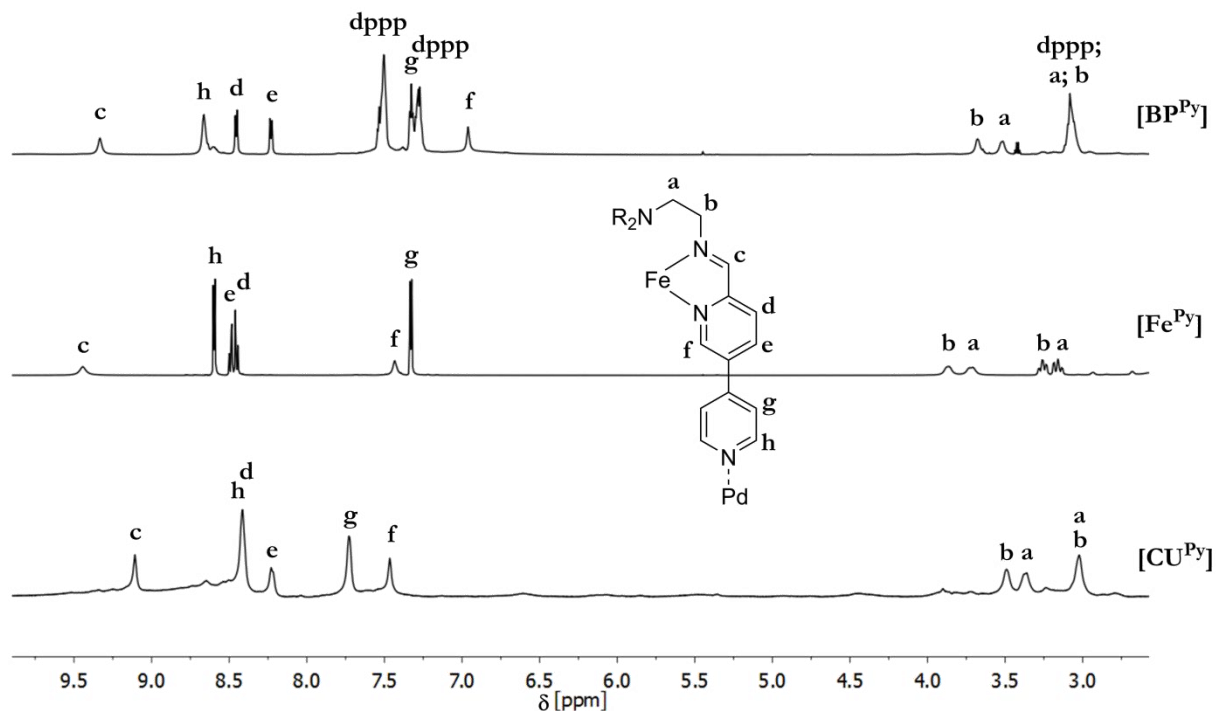
### Die heterobimetallische trigonale Bipyramide

Gemäß Schema 5 sollte eine heterobimetallische trigonale Bipyramide zugänglich sein, wenn zwei Äquivalente des Metalloliganden  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$  mit drei Äquivalenten des *cis*-geschützten Bausteins  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2]$  kombiniert werden. 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan (dppp) ist hierbei ein zweizähniger Chelatligand, welcher insbesondere durch die umfangreichen Arbeiten von Stang<sup>[11,13,49]</sup> heute routinemäßig zur *cis*-selektiven Blockierung von zwei Koordinationsstellen an Palladium(II)kationen verwendet wird. Diese Blockierung stellt einen Akzeptor-Baustein zur Verfügung, der lediglich zwei freie Koordinationsstellen in einem Winkel von 90° zueinander aufweist und daher gelegentlich auch als Stang-Ecke bezeichnet wird.

Die heterobimetallische Bipyramide  $[\text{BP}^{\text{Py}}]$  konnte nach erfolgter Assemblierung der Bausteine in Acetonitril unter Ausschluss von Sauerstoff als dunkelblauer Feststoff in einer guten Ausbeute von 83% isoliert werden. Der Komplex ist luftstabil und ließ die vollständige NMR- und UV-Vis-

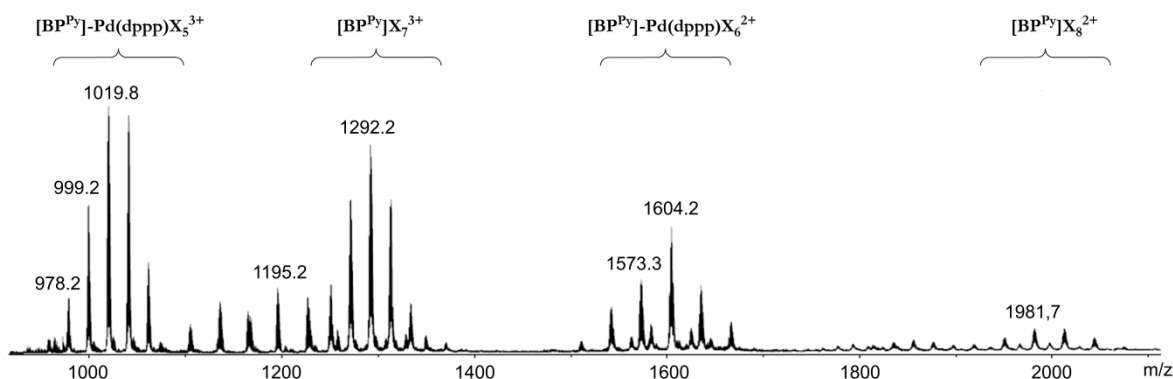
spektroskopische, sowie ESI massenspektrometrische Charakterisierung der Verbindung zu.<sup>[82]</sup> Die <sup>1</sup>H-NMR spektroskopische Reaktionskontrolle zeigte, dass nach nur etwa 30 Minuten bei 50 °C lediglich der trigonal bipyramidale Komplex beobachtet werden konnte, jedoch wurde eine höhere Ausbeute bei der Isolierung des Komplexes erhalten, wenn die Reaktionslösung für 16 Stunden erhitzt wurde. Eine mögliche Erklärung für diesen Befund wäre das Vorliegen eines geringen Anteils oligomerer Spezies nach 30 Minuten, die <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisch nicht detektiert werden konnten. Die Bildung des strukturell anspruchsvollen Aggregates erfolgt demnach bemerkenswert schnell und äußerst zuverlässig. Hierbei sind insbesondere die sehr hohe Vororganisation des Metalloliganden, welcher bereits die nötige  $C_3$ -Symmetrie vorgibt, sowie die kinetische Labilität der neu gebildeten Palladium(II)-Stickstoffbindungen zu erwähnen, die eine entscheidende Rolle in der schnellen Bildung des Käfigs spielen dürften. Ein Versuch die Bipyramide in einer einstufigen Synthese aus den Bausteinen **1** und **2**, sowie Eisen(II)tetrafluoroborat-Hexahydrat und [Pd(dppp)(OTf)<sub>2</sub>] herzustellen scheiterte hingegen, was die Annahme, dass die Vororganisation des Metalloliganden notwendig für den Erfolg der Synthese ist, bekräftigt.<sup>[82]</sup>

Im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum der Verbindung (Abbildung 6) wurde nur ein einziger, im Vergleich zum Spektrum des Metalloliganden verschobener Signalsatz beobachtet, was die abgeschlossene und vollständige Selbstorganisation beweist und zudem Rückschlüsse bezüglich der Symmetrie des Komplexes in Lösung zulässt. Der Käfig sollte entlang der Eisen(II)-Eisen(II)-Achse  $C_3$ -Symmetrie und orthogonal zu dieser Achse  $C_2$ -Symmetrie aufweisen. Zudem kann aus dieser Beobachtung geschlossen werden, dass die Selbstorganisation unter diesen Bedingungen unter narzisstischer Selbstsortierung verläuft und zu einer racemischen Mischung der homochiralen ( $\Delta,\Delta$ )- und ( $\Lambda,\Lambda$ )-konfigurierten Enantiomere führt.



**Abbildung 6:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektren von  $[\text{BP}^{\text{Py}}]$  (700 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K) (oben);  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$  (500 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K) (mittig);  $[\text{Cu}^{\text{Py}}]$  (700 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K) (unten).

Der Nachweis des trigonal bipyramidalen Käfigs gelang zudem ESI massenspektrometrisch. Abbildung 7 zeigt einen Ausschnitt des Massenspektrums, welcher die Schwierigkeiten bei der Detektion der Verbindung verdeutlicht. Zum einen liegt der Käfig als Spezies mit gemischten Anionen vor, sodass Signale in verschiedenen Ladungszuständen und innerhalb dieser mit unterschiedlichen Kombinationen an Gegenanionen beobachtet werden, was zu einer signifikanten Abnahme der Signalintensitäten führt. Zum anderen neigt die Bipyramide dazu in der Gasphase eine  $[\text{Pd}(\text{dppp})]^{2+}$ -Einheit abzuspalten, was zu zusätzlichen Signalserien dieser Fragmente führt, welche wiederum die Schwierigkeiten der unterschiedlichen Gegenionen mit sich bringen. Die leichte Abspaltung eines Palladium(II)-Bausteins unterstreicht nochmals die kinetische Labilität dieses Käfigs, welche bereits aus der raschen Bildung in den NMR-spektroskopischen Experimenten ersichtlich wurde.



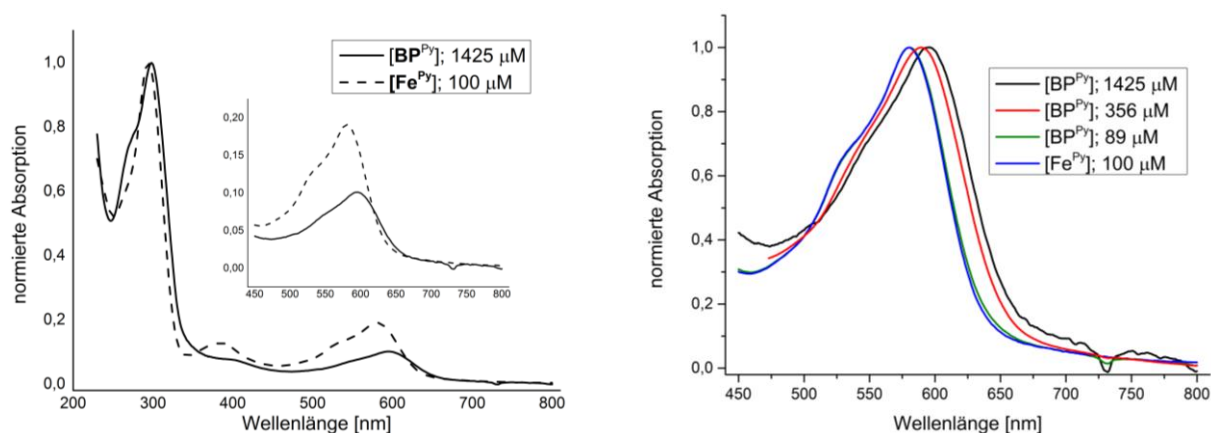
**Abbildung 7:** Ausschnitt aus dem ESI(+) Massenspektrum von  $[\text{BP}^{\text{Py}}]$ . Das Gegenanion  $X$  ist jeweils entweder Triflat oder Tetrafluorborat und es wurden Signalserien mit unterschiedlichen Verhältnissen der Gegenanionen zueinander beobachtet.

Während der Metalloligand  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$  eine dunkelviolette Farbe in Lösung zeigt, wurde bei der Zugabe von  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2]$  zu einer Lösung des Metalloliganden in Acetonitril eine rapide Änderung der Farbe zu dunkelblau beobachtet. Für die intensive und charakteristische Farbe diamagnetischer Eisen(II)-Komplexe ist typischerweise der Eisen(II)-zentrierte  ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{T}_1$  Übergang verantwortlich, welcher ein Absorptionsmaximum im Bereich von 570 – 620 nm aufweist und somit zu der entsprechenden Färbung der Komplexe führt.<sup>[84]</sup> Daher ist anzunehmen, dass die Änderung der Komplexfarbe auf eine Verschiebung dieses Absorptionsmaximums zurückzuführen ist. Um diese Beobachtung weitergehend zu untersuchen wurden UV-Vis spektroskopische Experimente mit dem Metalloliganden und der heterobimetallischen Bipyramide durchgeführt (Abbildung 8).

Sowohl der Metalloligand, als auch die trigonale Bipyramide zeigen das charakteristische Absorptionsmaximum im erwarteten Bereich von 570 – 620 nm. Im direkten Vergleich der beiden UV-Vis Spektren fällt jedoch auf, dass dieses Absorptionsmaximum nicht identisch ist, sondern ausgehend von  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$  ( $\lambda({}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{T}_1) = 580 \text{ nm}$ ) zu  $[\text{BP}^{\text{Py}}]$  ( $\lambda({}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{T}_1) = 594 \text{ nm}$ ) eine bathochrome Verschiebung um 14 nm erfolgte, welche die Farbänderung von violett zu blau verursacht (Abbildung 8; links). Wahrscheinlich ist dies auf die zusätzliche Koordination von Palladium(II)-kationen in  $[\text{BP}^{\text{Py}}]$  zurückzuführen. Die lewissauren Palladium(II)-kationen verringern durch die Ausbildung einer  $\sigma$ -Hinbindung des 4-Pyridins zum Metallkation die Elektronendichte der aromatischen Systeme des organischen Liganden, sodass folglich auch die Elektronendichte in der Koordinationssphäre der Eisen(II)-kationen abnimmt. Diese veränderte elektronische Situation resultiert in der beobachteten Verschiebung des entsprechenden Absorptionsmaximums. Ähnliche Verschiebungen des Absorptionsmaximums konnten in



unserer Arbeitsgruppe bereits mit anderen elektronenarmen Pyridyliminliganden in Kombination mit Eisen(II)kationen gezeigt werden.<sup>[85]</sup>

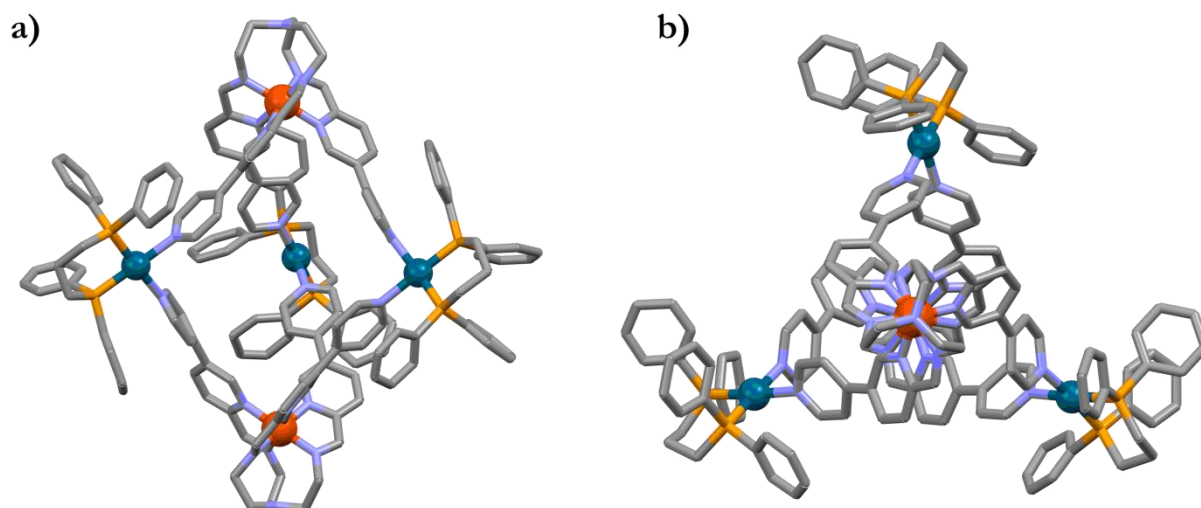


**Abbildung 8:** Links: Überlagerte normierte UV-Vis Spektren von  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$  (Acetonitril,  $100 \mu\text{M}$ ,  $10 \text{ mm}$  Küvette) und  $[\text{BP}^{\text{Py}}]$  (Acetonitril,  $1425 \mu\text{M}$ ,  $0.01 \text{ mm}$  Küvette); Rechts: Normiertes Maximum des  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$  Übergangs von  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$  und  $[\text{BP}^{\text{Py}}]$ , letzteres mit verschiedenen Konzentrationen gemessen.

Neben der Verschiebung des Maximums des  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$  Übergangs konnte UV-Vis spektroskopisch eine weitere interessante Entdeckung gemacht werden. Das Maximum dieses Übergangs scheint für  $[\text{BP}^{\text{Py}}]$  konzentrationsabhängig zu sein, denn mit abnehmender Komplexkonzentration verschiebt sich das Maximum zu kleineren Wellenlängen (Abbildung 8; rechts). Diese Beobachtung kann unter Berücksichtigung thermodynamischer Aspekte der Selbstorganisation leicht erklärt werden. Im Allgemeinen muss eine gewisse Konzentration der Bausteine überschritten werden, um überhaupt supramolekulare Aggregate beobachten zu können. Unterhalb dieser kritischen Selbstorganisationskonzentration werden lediglich die Bausteine selbst beobachtet. Eine hohe kritische Selbstorganisationskonzentration spricht demnach für ein thermodynamisch labiles Aggregat. Die konzentrationsabhängigen UV-Vis Spektren von  $[\text{BP}^{\text{Py}}]$  zeigen, dass sich das beobachtete Absorptionsmaximum mit abnehmender Konzentration immer mehr dem Absorptionsmaximum des Metalloliganden annähert, bis die Maxima von  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$  und einer Lösung von  $[\text{BP}^{\text{Py}}]$  mit einer Konzentration von  $89 \mu\text{M}$  schließlich identisch sind. Somit kann davon ausgegangen werden, dass bei dieser Konzentration nicht mehr die Bipyramide existiert, sondern nur noch der freie Metalloligand und  $[\text{Pd}(\text{dppp})]^{2+}$  nebeneinander vorliegen. Folglich wurde bei dieser Konzentration die kritische Selbstorganisationskonzentration der trigonalen Bipyramide unterschritten, was auf eine hohe thermodynamische Labilität von  $[\text{BP}^{\text{Py}}]$  schließen lässt.

Erfreulicherweise konnte der Käfig  $[\text{BP}^{\text{Py}}](\text{OTf})_6(\text{BF}_4)_4$  durch die langsame Diffusion von Diethylether in eine konzentrierte Lösung des Komplexes in Acetonitril kristallisiert werden und

die erhaltenen Einkristalle konnten zur Bestimmung der Festkörperstruktur mittels Röntgenkristallstrukturanalyse verwendet werden (Abbildung 9)



**Abbildung 9:** Mittels Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmte Kristallstruktur eines Enantiomers von  $[\text{BP}^{\text{Py}}](\text{OTf})_6(\text{BF}_4)_4$ . a) Ansicht entlang der äquatorialen Ebene; b) Ansicht entlang der Eisen(II)-Eisen(II)-Achse. Die Wasserstoffatome, Gegenanionen und Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersicht halber weggelassen. Farbcode: rot – Eisen, blau – Stickstoff, grau – Kohlenstoff, petrol – Palladium, orange – Phosphor.

Der heterobimetallische Käfig  $[\text{BP}^{\text{Py}}](\text{OTf})_6(\text{BF}_4)_4$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und in der Elementarzelle finden sich zwei zueinander enantiomere Käfige, sodass die Verbindung als racemisches Gemisch kristallisiert. Die gefundenen  $(\Delta, \Delta)$ - und  $(\Lambda, \Lambda)$ -konfigurierten Käfige sind homochiral und somit bestätigt die Kristallstruktur die bereits zuvor aus dem  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum abgeleitete Symmetrie und das narzisstische Selbstsortierungsverhalten. Die kationische Einheit wird am besten als trigonale Bipyramide oder als Helikat<sup>[86]</sup> beschrieben. Der Begriff ‚Helikat‘ wurde von Lehn eingeführt und ist ein Kunstwort aus den Begriffen Helix (griech. Windung) und der Endung –at, welche für Aggregate aus vororganisierten organischen Liganden und Metallkationen verwendet wird.<sup>[86–89]</sup> Ein Helikat ist also ein Komplex, in welchem sich ein oder mehrere organische Liganden helikal um zwei oder mehr Metallzentren winden, wie es in  $[\text{BP}^{\text{Py}}]$  der Fall ist. Die Eisen(II)kationen besetzen in dieser Struktur die Ecken an den axialen Enden oben und unten, während die Palladium(II)kationen die Ecken der äquatorialen Ebene besetzen.

Wie bereits bei dem Metalloliganden gefunden wurde, werden die Eisenkationen oktaedrisch von jeweils sechs Stickstoffatomen der *Tris*(pyridylimin)-Bindungstaschen koordiniert und die durchschnittliche Eisen-Stickstoff-Bindungslänge beträgt  $1.96 \text{ \AA}$ , wie es für diamagnetische Eisen(II)komplexe erwartet wird.<sup>[83]</sup>

Die Palladium(II)kationen befinden sich hingegen in einer quadratisch-planaren Koordinationssphäre, in welcher sie von jeweils zwei 4-Pyridyldonoren aus  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$  und zwei Phosphoratomen eines chelatisierenden dppp Liganden koordiniert werden. Der Käfig wird zusätzlich durch attraktive  $\pi$ - $\pi$  Wechselwirkungen zwischen je zwei elektronenreichen Phenylringen eines dppp Liganden und den beiden elektronenarmen 4-Pyridylringen, die das entsprechende Palladium(II)kation koordinieren, stabilisiert.

Die Kavität des hochgeladenen Käfigs wäre prinzipiell groß genug, um ein Tetrafluoroboratanion einzuschließen, jedoch zeigt die Kristallstruktur in Einklang mit dem  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum der Substanz, dass die Kavität lediglich mit fehlgeordnetem Lösungsmittel gefüllt ist. Der Versuch ein Hexafluorophosphatanion einzuschließen scheiterte ebenfalls, wie kristallographisch und NMR-spektroskopisch gezeigt werden konnte.

Interessanterweise kristallisiert der Komplex nicht wie erwartet mit einer  $C_3$ -Symmetrieachse, da die Phenylringe eines dppp Liganden in eine andere Richtung zeigen, als die Phenylringe der anderen beiden dppp Liganden. Auf diese Weise wird die  $C_3$ -Symmetrie in der Peripherie des Käfigs gebrochen (Abbildung 9b). Dennoch erfüllt der Kern des Käfigs, bestehend aus den beiden Metalloliganden und den drei Palladium(II)kationen, die  $C_3$ -Symmetrie sehr gut. In Lösung ist anzunehmen, dass die Phenylreste der dppp Liganden ihre Richtung schnell ändern können, sodass der Käfig im Mittel  $C_3$ -symmetrisch vorliegen sollte und im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum entsprechend ein vergleichsweise einfacher Signalsatz mit wenigen Signalen beobachtet wird.

Ein Vergleich der Kristallstrukturen des Metalloliganden und der Bipyramide zeigt, dass die Vororganisation von  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$  nahezu ideal ist, um den heterobimetallischen Käfig  $[\text{BP}^{\text{Py}}]$  zu bilden. In Tabelle 1 sind einige wichtige Strukturdaten der beiden Kristallstrukturen zusammengefasst und gegenübergestellt. Es ist schnell ersichtlich, dass sich weder die Eisen-Stickstoff-Bindungslängen, noch die entsprechenden Bindungswinkel signifikant ändern müssen, um das heterobimetallische Aggregat aufzubauen. Diese äußerst hochgradige Vororganisation des Metalloliganden könnte ein zusätzlicher Grund für die schnelle Bildung des heterobimetallischen Komplexes sein. Die kleinen Abweichungen sollten durch die Beweglichkeit der Komplexe in Lösung leicht realisiert werden können.

**Tabelle 1:** Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel aus den Kristallstrukturdaten von  $[\text{Fe}^{\text{Py}}](\text{BF}_4)_2$  und  $[\text{BP}^{\text{Py}}](\text{OTf})_6(\text{BF}_4)_4$ .

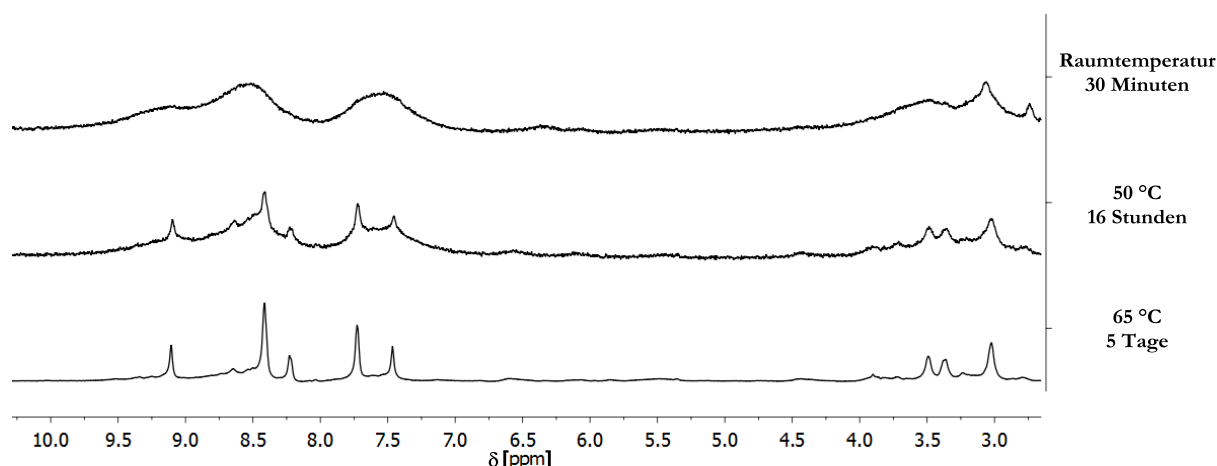
$[\text{Fe}^{\text{Py}}](\text{BF}_4)_2$		$[\text{BP}^{\text{Py}}](\text{OTf})_6(\text{BF}_4)_4$	
Fe1 – N1	1.987 Å	Fe1 – N1	1.958 Å
Fe1 – N3	1.967 Å	Fe1 – N3	1.955 Å
Fe1 – N5	1.972 Å	Fe1 – N5	1.983 Å
Fe1 – N7	1.954 Å	Fe1 – N7	1.955 Å
Fe1 – N8	1.976 Å	Fe1 – N8	1.971 Å
Fe1 – N10	1.948 Å	Fe1 – N10	1.950 Å
N1 – Fe – N3	81.42°	N1 – Fe – N3	81.47°
N1 – Fe – N5	94.94°	N1 – Fe – N5	94.07°
N3 – Fe – N10	95.25°	N3 – Fe – N10	97.75°

### Der heterobimetallische Würfel

Neben der Möglichkeit, aus  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$  eine heterobimetallische trigonale Bipyramide herzustellen, wird aus Schema 5 ersichtlich, dass mit diesem Metalloliganden außerdem auch ein vierzehnkerniger heterobimetallischer Würfel zugänglich sein sollte, der acht Eisen(II)kationen und sechs Palladium(II)kationen enthält. Hierzu sollten acht Äquivalente des Metalloliganden  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$  mit sechs Äquivalenten eines Palladium(II)salzes, welches tetravalente Palladium(II)kationen für die Selbstorganisation zur Verfügung stellt, kombiniert werden. Als ein solches Salz hat sich insbesondere *Tetrakis*(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  bewährt, welches kommerziell erhältlich und lagerstabil ist und zudem bereits vielfach in der metallosupramolekularen Chemie eingesetzt wurde.<sup>[53,55,69,90]</sup> Die schwach gebundenen Acetonitril-Liganden können in der Regel leicht durch bessere Stickstoffdonoren verdrängt werden, sodass im Endeffekt vier freie Koordinationsstellen im Winkel von jeweils 90° zueinander zum Aufbau der Aggregate zur Verfügung stehen.

Diesem Ansatz folgend wurden acht Äquivalente des Metalloliganden  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$  und sechs Äquivalente  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  in Acetonitril zur Reaktion gebracht. Der Fortschritt des Selbstorganisationsprozesses wurde <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisch verfolgt, indem nach gewissen Reaktionszeiten entsprechende Spektren aufgenommen wurden. Hierbei zeigte sich, dass der

Aufbau des Würfels signifikant mehr Zeit bei deutlich höheren Temperaturen beanspruchte, als es zuvor für den bipyramidalen Komplex gefunden wurde.



**Abbildung 10:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektren einer 8:6-Mischung aus  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$  und  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  in Acetonitril- $d_3$ , nach: 30 Minuten bei Raumtemperatur (300 MHz, 298 K) (oben); 16 Stunden bei 50 °C (400 MHz, 298 K) (mittig) und 5 Tagen bei 65 °C (700 MHz, 298 K) (unten).

Abbildung 10 zeigt, dass 30 Minuten nach dem Zusammengeben der Bausteine lediglich stark verbreiterte Signale im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum detektiert werden konnten, die wahrscheinlich auf undefinierte Oligomere oder viele verschiedene Stereoisomere zurückzuführen sind. Wurde die Mischung hingegen 16 Stunden lang auf 50 °C erhitzt (was den optimalen Reaktionsbedingungen des bipyramidalen Komplexes  $[\text{BP}^{\text{Py}}]$  entspricht) können erste schärfere Signale erkannt werden. Jedoch ist der Anteil undefinierter Spezies immer noch sehr hoch. Erst wenn die Mischung fünf Tage lang auf 65 °C erhitzt wurde, konnte ein  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum gemessen werden, das eindeutig Signale einer diskreten und definierten neuen Substanz zeigt, wobei noch immer kleinere Hintergrundsignale undefinierter Spezies erkannt werden können. Diese Reaktionszeit ist deutlich länger, als sie für andere würfelförmige Aggregate gefunden wurde.<sup>[78,80]</sup>

Im Vergleich mit dem  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Metalloliganden (Abbildung 6, S. 17) zeigt sich, dass die Anzahl der Signale unverändert bleibt und lediglich Verschiebungen dieser Signale beobachtet werden. Daher kann von einer abgeschlossenen Selbstorganisation zum thermodynamisch günstigsten Produkt nach fünf Tagen bei 65 °C ausgegangen werden. Die Tatsache, dass lediglich ein einfacher Signalsatz vorhanden ist, deutet auf das Vorliegen homochiraler Aggregate hin. Dies würde also bedeuten, dass der heterobimetallische Würfel  $[\text{CU}^{\text{Py}}]$  in Lösung  $O$ -Symmetrie aufweist und eine racemische Mischung der (all- $\Delta$ )- und (all- $\Lambda$ )-konfigurierten Enantiomere vorliegt.

In der (metallo)supramolekularen Chemie ist es nicht immer leicht, Hinweise auf das Vorliegen eines bestimmten Aggregates zu erhalten. Klassische 1D-NMR Spektren geben zwar gute Hinweise auf den Erfolg eines Selbstorganisationsprozesses und die Symmetrie des entstandenen Komplexes, jedoch können auf dieser Grundlage keine fundierten Aussagen über die Größe und Gestalt des Komplexes getroffen werden. Eine sehr schnelle und zuverlässige Methode um NMR spektroskopisch Informationen über die Größe der Spezies in Lösung zu erhalten, ist die  $^1\text{H}$ -2D-DOSY-NMR Spektroskopie. Hierbei werden Feldgradientenpuls-Spin-Echo-Experimente durchgeführt, um daraus die Diffusionskoeffizienten aller Spezies in der Probe zu ermitteln. Mithilfe dieser Diffusionskoeffizienten und unter Anwendung der Stokes-Einstein-Gleichung (Gleichung 1) kann schließlich der hydrodynamische Radius und somit die Größe der Spezies in Lösung berechnet werden.

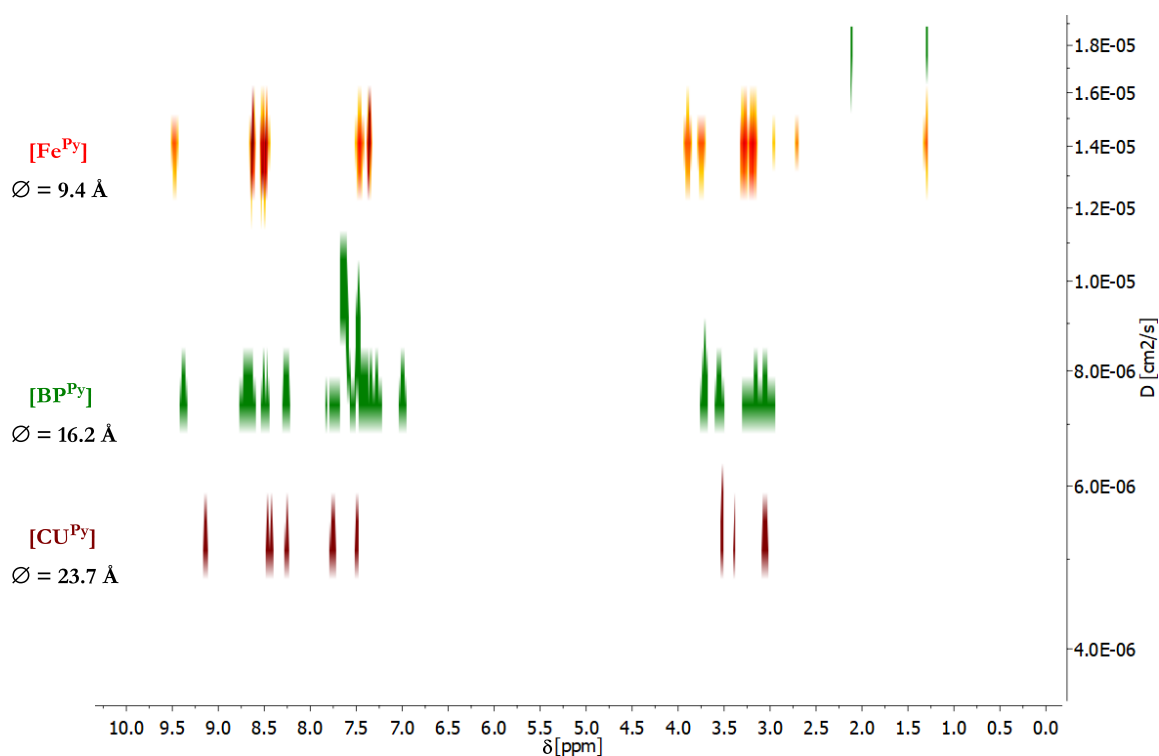
$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_h}$$

**Gleichung 1:** Stokes-Einstein-Gleichung.  $D$  = Diffusionskonstante;  $k_B$  = Boltzmannkonstante;  $T$  = Temperatur;  $\eta$  = Viskosität des Lösungsmittels;  $r_h$  = hydrodynamischer Radius.

Bei der Anwendung der Stokes-Einstein-Gleichung gilt es jedoch einige Dinge zu beachten. Die Gleichung 1 ist in dieser Form streng genommen nur für geschlossene sphärische Partikel gültig, somit führt das Vorhandensein von ‚Löchern‘ in den Komplexen, ebenso wie die Abweichung von der Kugelform zu Ungenauigkeiten bei der Berechnung des hydrodynamischen Radius. Außerdem muss die Viskosität des Lösungsmittels bei der Messtemperatur bekannt sein. Dies ist in der Regel für Reinsubstanzen gegeben, bei der Verwendung von Lösungsmittelgemischen müssen jedoch oft entsprechende Ungenauigkeiten bei der Berechnung hingenommen werden.

Nachdem das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von  $[\text{CU}^{\text{Py}}]$  bereits auf eine erfolgreiche Selbstorganisation zu einem homochiralen, hochsymmetrischen Aggregat hingewiesen hatte, sollte nun also ein DOSY-NMR Aufschluss über die tatsächliche Größe des gebildeten Komplexes geben. Die Abbildung 11 zeigt die überlagerten  $^1\text{H}$ -2D-DOSY-NMR Spektren der relevanten Spezies  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$ ,  $[\text{BP}^{\text{Py}}]$  und der nun als heterobimetallischen Würfel identifizierbaren Verbindung  $[\text{CU}^{\text{Py}}]$ . Die berechneten hydrodynamischen Durchmesser für den Metalloliganden (9.4 Å) und die heterobimetallische trigonale Bipyramide (16.2 Å) stimmen gut mit den in den Kristallstrukturen gemessenen Abständen ( $[\text{Fe}^{\text{Py}}] = 10.9 \text{ Å}$ ;  $[\text{BP}^{\text{Py}}] = 21.2 \text{ Å}$ ) überein, wobei im Fall der Bipyramide zu beachten ist, dass die geometrische Form signifikant von einer Kugelform abweicht, sodass mit einer gewissen Abweichung gerechnet wurde. Das DOSY Spektrum von  $[\text{CU}^{\text{Py}}]$  zeigt zum einen, dass tatsächlich nur eine einzige diskrete Spezies gebildet wurde und

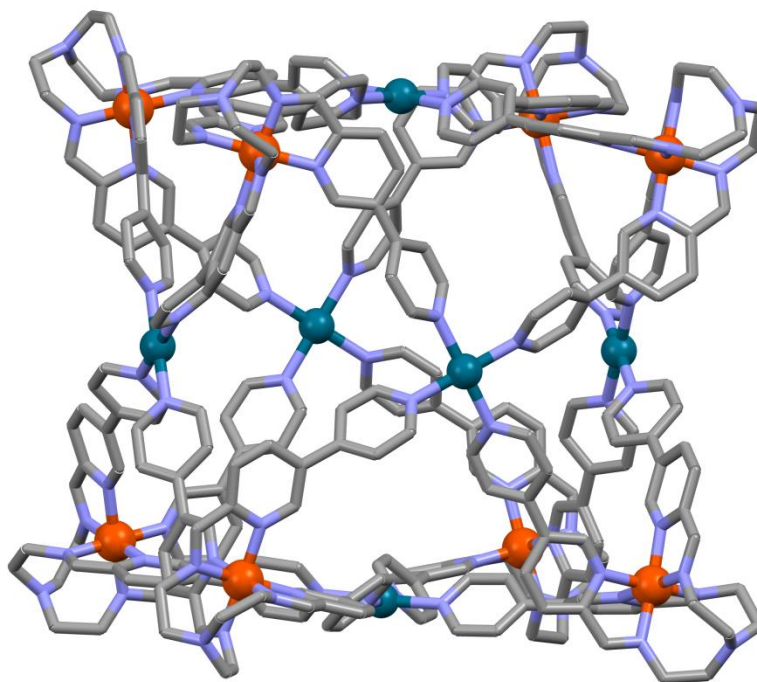
zum anderen, dass diese Spezies mit einem hydrodynamischen Durchmesser von 23.7 Å signifikant größer ist, als die trigonale Bipyramide. Dieser Größenunterschied wurde bei der Bildung des heterobimetallischen Würfels erwartet. Um den berechneten hydrodynamischen Durchmesser besser einordnen zu können, wurde eine energieminierte Struktur des heterobimetallischen Würfels  $[\text{Cu}^{\text{Py}}]$  berechnet (Abbildung 12). Die Rechnung dieser Struktur erfolgte mit GFN2-xTB in der Gasphase.<sup>[91–93]</sup> Der Versuch eine entsprechende Rechnung mit Lösungsmittel durchzuführen scheiterte vermutlich aufgrund der enormen Größe und hohen Ladung des Käfigs.



**Abbildung 11:** Überlagerte  $^1\text{H}$ -2D-DOSY-NMR Spektren von  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$  (500 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K, rot-orange),  $[\text{BP}^{\text{Py}}]$  (700 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K, grün) und  $[\text{Cu}^{\text{Py}}]$  (700 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K, dunkelrot) mit den entsprechenden hydrodynamischen Radien, basierend auf der Stokes-Einstein-Gleichung (Gleichung 1).

Die in Abbildung 12 gezeigte Struktur von  $[\text{Cu}^{\text{Py}}]$  wurde auf der Grundlage des  $^1\text{H}$ -NMR Spektrums als O-symmetrischer, homochiraler Käfig minimiert. Der gemessene Durchmesser beträgt 24.3 Å und ist demnach in sehr guter Übereinstimmung mit dem berechneten Durchmesser aus dem DOSY-Experiment (23.7 Å). Diese gute Übereinstimmung kann damit erklärt werden, dass der würfelförmige Käfig in Lösung rotieren sollte und demnach der geforderten Kugelform sehr nahe kommt. Somit lieferte das DOSY-Experiment an dieser Stelle

einen sehr guten Hinweis darauf, dass das Selbstorganisationsexperiment tatsächlich zu der Bildung des heterobimetallischen Würfels geführt hat.



**Abbildung 12:** GFN2- $\alpha$ TB minimierte Struktur<sup>[91–93]</sup> einer homochiralen kationischen Einheit des heterobimetallischen Würfels  $[CU^{Py}]$  in der Gasphase. Farbcode: rot – Eisen, blau – Stickstoff, grau – Kohlenstoff, petrol – Palladium.

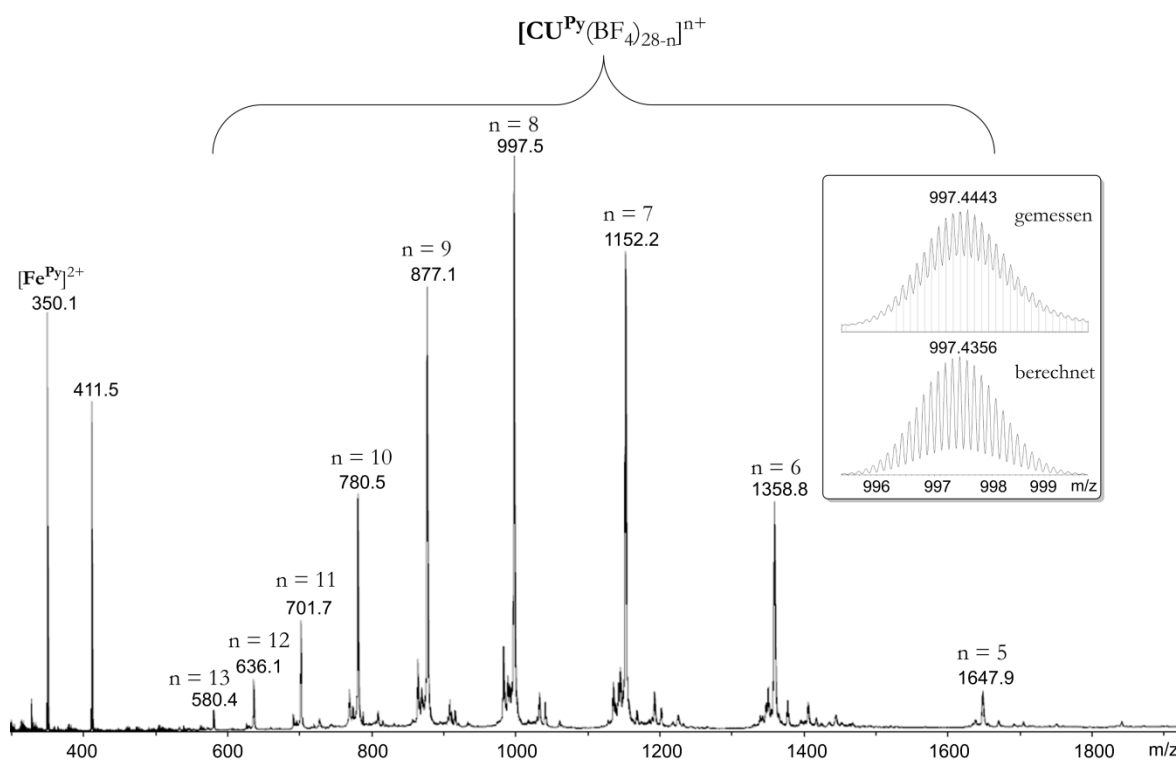
Die energieminierte Struktur zeigt außerdem schön, dass in diesem Komplex die Eisen(II)kationen auf den  $C_3$ -Symmetrieachsen liegend alle Ecken des Würfels besetzen sollten und von den *Tris*(pyridylimin)-Bindungstaschen oktaedrisch koordiniert werden, während die Palladium(II)kationen auf den  $C_4$ -Symmetrieachsen liegend alle sechs Flächen des Würfels besetzen sollten, auf denen sie von vier 4-Pyridyldonoren quadratisch-planar koordiniert werden.

Erfreulicherweise gelang zudem der massenspektrometrische Nachweis des kubischen Käfigs in der Gasphase, sodass anhand der gemessenen exakten Masse des Käfigs auch dessen chemische Zusammensetzung zweifelsfrei bewiesen werden konnte. An dieser Stelle sei erwähnt, dass die massenspektrometrische Charakterisierung von solch enorm großen und hochgeladenen Spezies keineswegs selbstverständlich ist. Die Messungen solcher Aggregate gestalten sich aufgrund der Größe, der Ladung und der kinetisch labilen Bindungen, von denen heterobimetallische Komplexe oft noch einmal deutlich mehr aufweisen, als homometallische Komplexe, häufig sehr

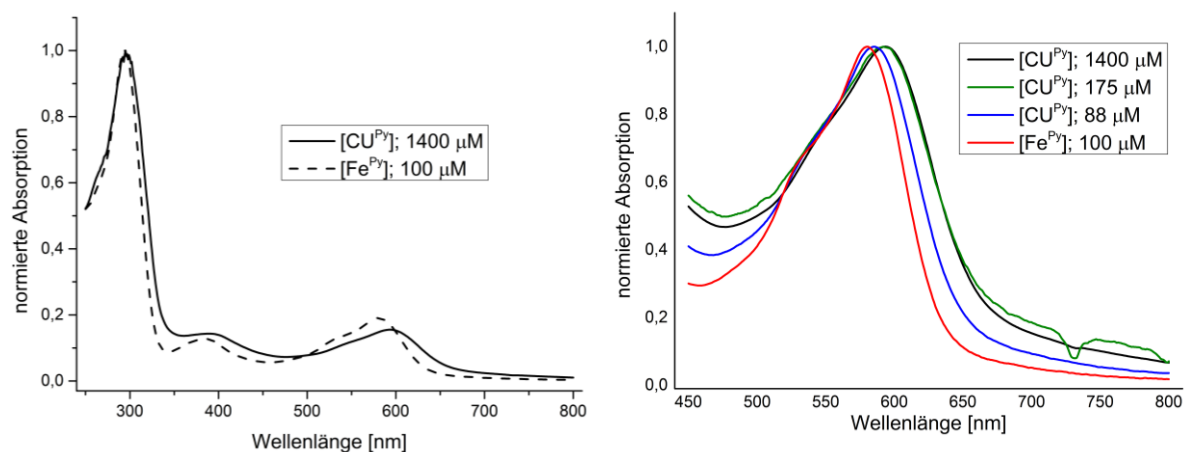


schwierig. Nur unter sehr milden Messbedingungen lassen sich auch tatsächlich intakte Käfige beobachten.

Die Abbildung 13 zeigt das ESI Massenspektrum des Würfels  $[\text{Cu}^{\text{Py}}]$ , sowie die gemessene und berechnete exakte Masse der achtfach positiv geladenen Spezies des Käfigs. Das Spektrum zeigt eine schöne Signalserie des kationischen Würfels mit unterschiedlich vielen Tetrafluoroboratanionen, sowie ein Signal mit  $m/z = 350.1$ , welches dem freien Metalloliganden zugeordnet werden kann und vermutlich aus der teilweisen Fragmentierung des Würfels in der Gasphase entsteht. Dennoch ist der Grad der Fragmentierung deutlich geringer, als es für den trigonal bipyramidalen Komplex  $[\text{BP}^{\text{Py}}]$  gefunden wurde, sodass an dieser Stelle vermutet werden kann, dass der Würfel thermodynamisch stabiler sein könnte als die Bipyramide.



**Abbildung 13:** ESI(+) Massenspektrum von  $[\text{Cu}^{\text{Py}}]$ . Der Kasten zeigt die berechnete exakte Masse von  $[[\text{Cu}^{\text{Py}}](\text{BF}_4)_{20}]^{8+}$  (unten) und die entsprechende gemessene exakte Masse (oben).



**Abbildung 14:** Links: Überlagerte normierte UV-Vis Spektren von  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$  (Acetonitril, 100  $\mu\text{M}$ , 10 mm Küvette) und  $[\text{CU}^{\text{Py}}]$  (Acetonitril, 1152  $\mu\text{M}$ , 0.01 mm Küvette); Rechts: Normiertes Maximum des  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$  Übergangs von  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$  und  $[\text{CU}^{\text{Py}}]$ , letzteres mit verschiedenen Konzentrationen.

Wie bereits bei der Synthese von  $[\text{BP}^{\text{Py}}]$  beobachtet wurde, zeigte auch die Herstellung des Würfels, dass die Farbe des heterobimetallischen Käfigs nicht mehr violett, wie die Farbe des Metalloliganden, war, sondern sich zu dunkelblau veränderte. Aus diesem Grund sollten auch mit  $[\text{CU}^{\text{Py}}]$  UV-Vis spektroskopische Experimente durchgeführt werden, um das photochemische Verhalten bewerten zu können (Abbildung 14).

Der für die intensive Farbe der Verbindung verantwortliche  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$  Übergang wird auch im UV-Vis Spektrum des heterobimetallischen Würfels  $[\text{CU}^{\text{Py}}]$  beobachtet und verursacht ein Absorptionsmaximum bei 594 nm. Im Vergleich zum Metalloliganden ( $\lambda({}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1) = 580 \text{ nm}$ ) ist dieses Maximum erneut bathochrom um 14 nm verschoben. Wie im Fall von  $[\text{BP}^{\text{Py}}]$  ist diese Verschiebung vermutlich das Resultat der verminderten Elektronendichte der aromatischen Systeme aufgrund der zusätzlichen Koordination von Palladium(II)kationen im heterobimetallischen Komplex und die somit veränderte elektronische Situation der Koordinationssphäre der Eisen(II)kationen. Diese Verschiebung verursacht letztendlich die Farbänderung von violett zu blau bei der Zugabe des Palladiumsalzes zum Metalloliganden.

Zur Untersuchung der thermodynamischen Stabilität des Käfigs wurden zusätzlich konzentrationsabhängige UV-Vis Messungen durchgeführt (Abbildung 14, rechts). Bei der Betrachtung des Maximums bei 594 nm zeigte sich, dass eine Verringerung der Konzentration auf bis zu 175  $\mu\text{M}$  keine signifikanten Auswirkungen auf die Lage des Maximums hatte. Daher kann davon ausgegangen werden, dass der heterobimetallische Käfig  $[\text{CU}^{\text{Py}}]$  bis zu dieser Konzentration intakt und stabil war. Wurde die Konzentration noch weiter auf 88  $\mu\text{M}$  reduziert verschob sich das Maximum hin zu kleineren Wellenlängen. Bei dieser Konzentration lag das beobachtete Maximum zwischen dem Maximum des freien Metalloliganden und dem des

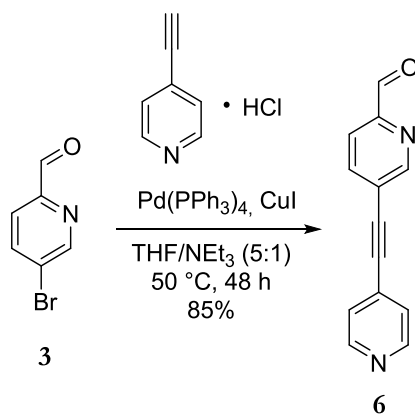
heterobimetallischen Käfigs. In Lösung sollten demnach keine intakten Würfel mehr vorgelegen haben, aber auch keine freien Metalloliganden, sondern wahrscheinlich Komplexfragmente unbekannter Zusammensetzung. Daraus kann geschlossen werden, dass die kritische Selbstorganisationskonzentration bei  $88 \mu\text{M}$  noch nicht unterschritten ist. Im Fall des bipyramidalen Komplexes  $[\text{BP}^{\text{Py}}]$  wurde bei  $89 \mu\text{M}$  die kritische Selbstorganisationskonzentration bereits unterschritten und es lagen nur noch die eingesetzten Bausteine nebeneinander vor. Somit zeigen diese Experimente, dass der Würfel  $[\text{CU}^{\text{Py}}]$  eine niedrigere kritische Selbstorganisationskonzentration aufweist als die Bipyramide  $[\text{BP}^{\text{Py}}]$  und somit thermodynamisch stabiler sein sollte. Diese Annahme wurde zuvor bereits aufgrund des unterschiedlichen Fragmentierungsverhaltens in der Gasphase getroffen.

Leider konnten keine Einkristalle der Verbindung  $[\text{CU}^{\text{Py}}](\text{BF}_4)_{28}$  erhalten werden, die für die röntgenkristallographische Untersuchung geeignet waren. Daher konnte die Festkörperstruktur des Käfigs nicht untersucht werden und es können keine Aussagen über die geometrische Vororganisation des Metalloliganden für den Aufbau des Würfels getroffen werden. Aufgrund der sehr langen Reaktionszeit bis zur vollständigen Assemblierung des Komplexes ist es jedoch wahrscheinlich, dass die geometrische Vororganisation des Metalloliganden signifikant schlechter für den Aufbau des Würfels, als für den Aufbau der Bipyramide ist. Aufgrund geometrischer Überlegungen sollte der benötigte Öffnungswinkel des Metalloliganden zum Aufbau des Würfels größer sein, als zum Aufbau der Bipyramide. Dieser Faktor ist wahrscheinlich entscheidend für die dramatisch unterschiedlichen Selbstorganisationszeiten der heterobimetallischen Komplexe.

Die vorgestellten heterobimetallischen Käfige auf der Basis eines Tren-verbrückten Metalloliganden konnten letztendlich zuverlässig hergestellt und gut charakterisiert werden, sodass die angestellten Überlegungen und angewandten Konzepte ein hervorragendes Fundament für die Entwicklung weiterer heterobimetallischer Käfige mit anderen Eigenschaften sein sollten.

### **Die Einführung eines Acetylenpacers**

Nun sollte getestet werden, ob das bewährte Konzept zum Aufbau einer heterobimetallischen Bipyramide oder eines heterobimetallischen Würfels ohne weiteres auf einen vergrößerten Ligandenbaustein angewendet werden kann. Hierzu wurde ein zu **1** analoger Ligandenbaustein synthetisiert, welcher sich lediglich in einem zusätzlichen Acetylenspacer zwischen den Pyridinringen unterscheidet. Das Schema 6 zeigt die Synthese dieses Aldehyds **6** ausgehend von kommerziell erhältlichen Substraten.

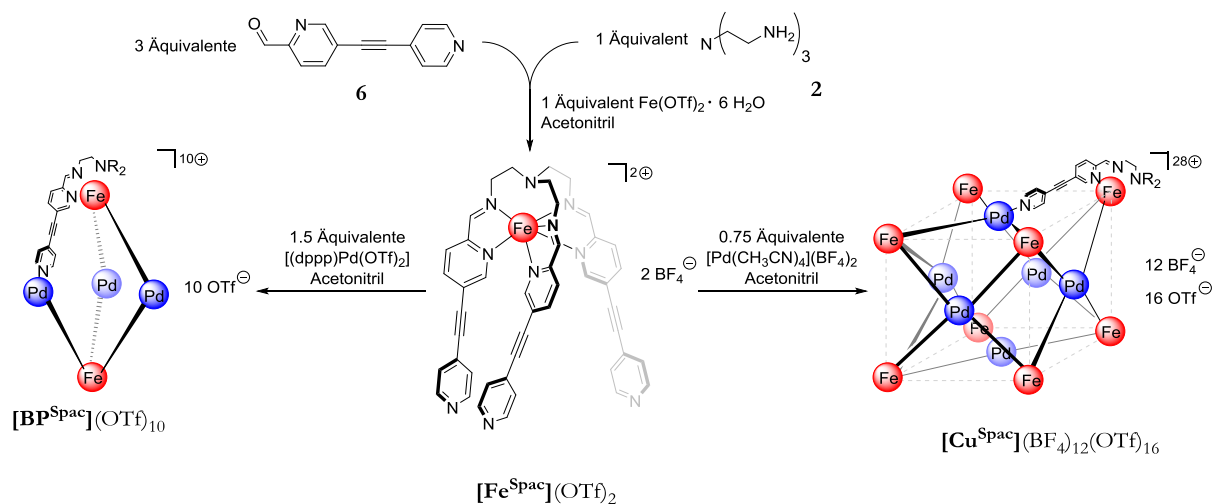


**Schema 6:** Synthese der Aldehydkomponente **6** aus den kommerziell erhältlichen Substraten 5-Brompyridin-2-carbaldehyd **3** und 4-Ethynylpyridin-Hydrochlorid.

Der vergrößerte Ligandenbaustein **6** konnte in einer einstufigen Synthese mittels einer Sonogashira-Kreuzkupplungsreaktion mit 5-Brompyridin-2-carbaldehyd **3** und 4-Ethynylpyridin-Hydrochlorid in einer guten Ausbeute von 85% erhalten werden. Im Gegensatz zum kleineren Analogon **1** konnte der erhaltene Aldehyd **6** jedoch nicht länger als zwei Wochen im Kühlschrank aufbewahrt werden, da sich die Verbindung langsam zersetzte.

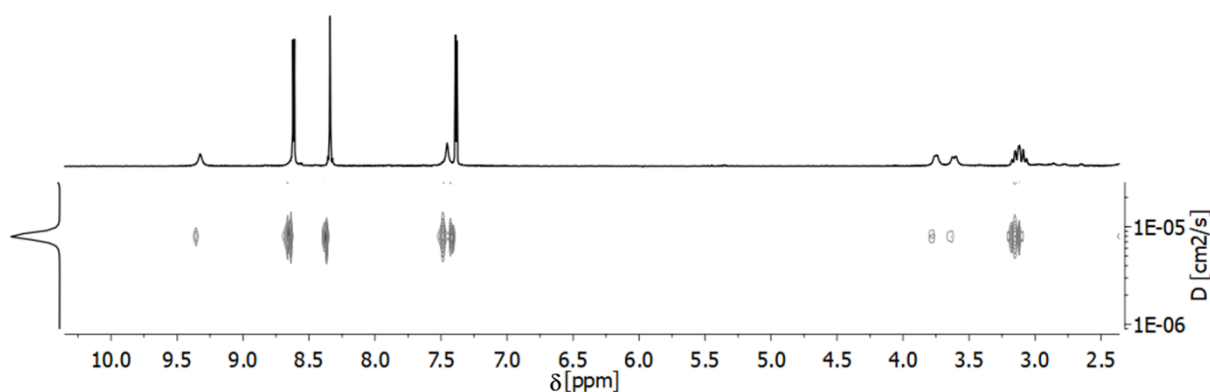
Werden nun die gleichen Überlegungen angestellt wie zuvor, so sollte mit dem Baustein **6**, Tren **1** und einem Eisen(II)salz ein C<sub>3</sub>-symmetrischer Metalloligand zugänglich sein, welcher schließlich zum Aufbau einer heterobimetallischen trigonalen Bipyramide oder eines heterobimetallischen Würfels verwendet werden könnte. Diese Überlegungen sind in Schema 7 grafisch zusammengefasst.

Die Reaktion von drei Äquivalenten **6** mit einem Äquivalent Tren **2** und einem Äquivalent Eisen(II)triflat-Hexahydrat in Acetonitril lieferte den vergrößerten Metalloliganden [Fe<sup>Spac</sup>](OTf)<sub>2</sub> in einer guten Ausbeute von 86%. Die Verbindung wurde als dunkelblauer Feststoff erhalten und konnte im Kühlschrank unter Luft nur wenige Tage lang gelagert werden, bevor sich der Komplex unter Bildung eines braunen Feststoffes zersetzte.



**Schema 7:** Reaktionsschema zum schrittweisen Aufbau der heterobimetallicen Bipyramide  $[\text{BP}^{\text{Spac}}](\text{OTf})_{10}$  und des heterobimetallicen Würfels  $[\text{Cu}^{\text{Spac}}](\text{BF}_4)_{12}(\text{OTf})_{16}$  aus demselben  $C_3$ -symmetrischen Metalloliganden  $[\text{Fe}^{\text{Spac}}](\text{OTf})_2$ .

NMR spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass sich der gewünschte Metalloligand als  $C_3$ -symmetrisches *fac*-Isomer gebildet hatte, da im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum der Verbindung lediglich ein definierter Signalsatz mit der erwarteten Anzahl an Signalen beobachtet wurde und zudem ein DOSY-NMR Spektrum das Vorliegen von nur einer diskreten Spezies anzeigte (Abbildung 15).



**Abbildung 15:**  $^1\text{H}$ -NMR und  $^1\text{H}$ -2D-DOSY-NMR Spektren (500 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K) des Metalloliganden  $[\text{Fe}^{\text{Spac}}](\text{OTf})_2$ .

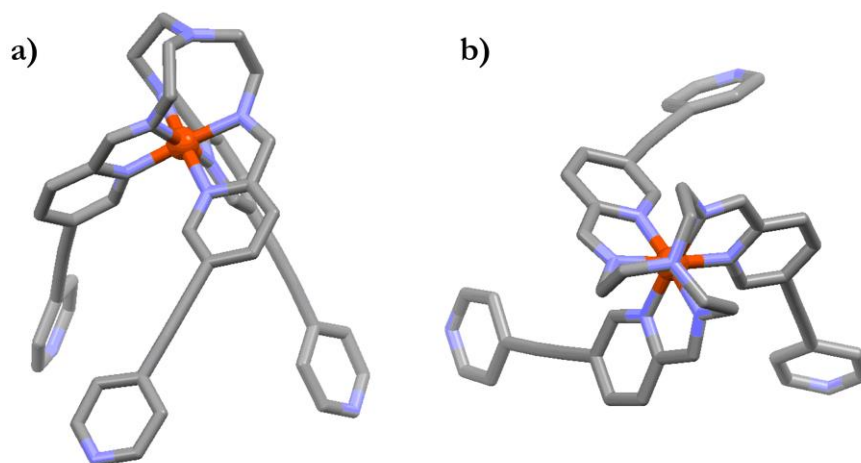
Es gelang zudem die ESI massenspektrometrische Charakterisierung des einkernigen Metalloliganden  $[\text{Fe}^{\text{Spac}}](\text{OTf})_2$ .

Außerdem gelang es, durch die Verwendung von Eisen(II)tetrafluoroborat-Hexahydrat als Eisen(II)salz das entsprechende Tetrafluoroborat-Analogon herzustellen und zu isolieren. Dieses verhält sich spektroskopisch vollkommen analog und ist ähnlich instabil, wie das vorgestellte

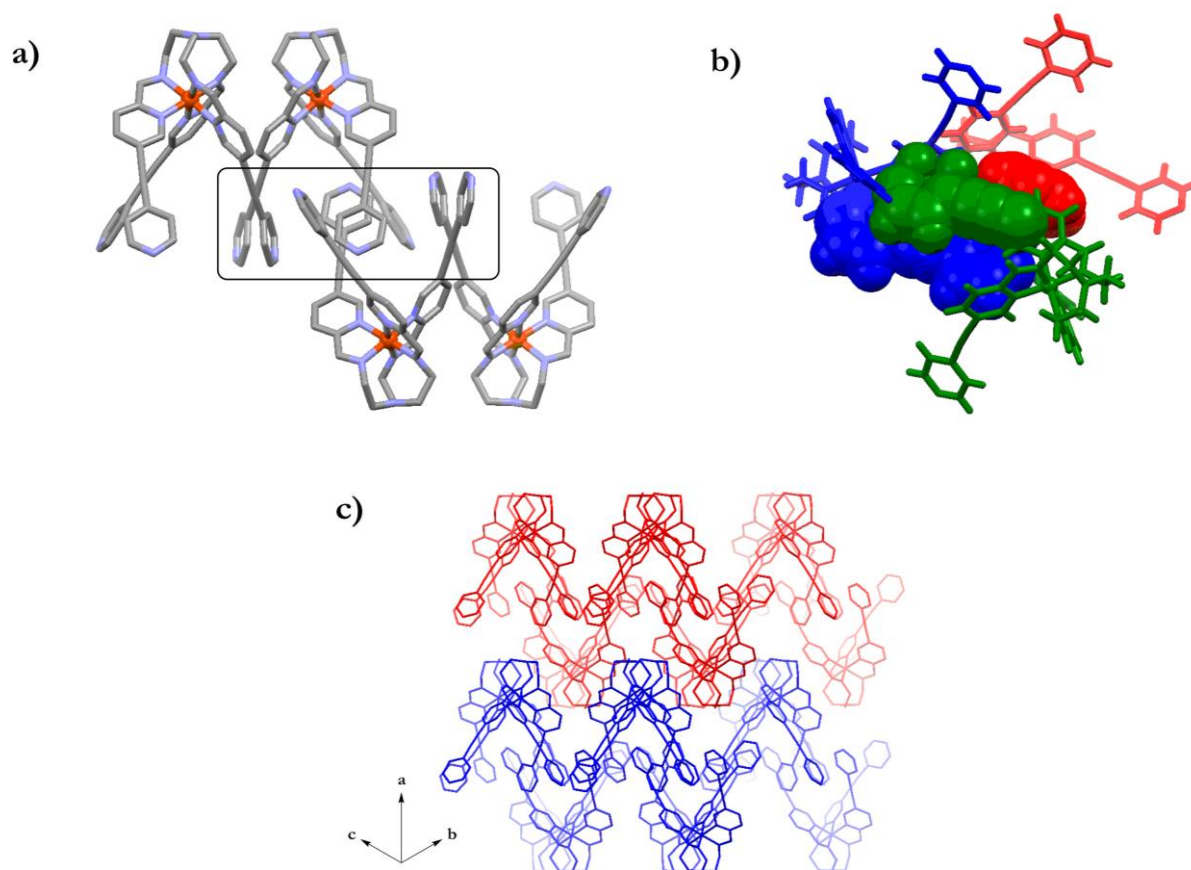
Triflat-Derivat. Die Wahl des Gegenanions kann dementsprechend an die Bedürfnisse des jeweiligen Folgeexperiments angepasst werden. Im Folgenden ist, wenn nicht anders erwähnt, stets das Triflat-Derivat  $[\text{Fe}^{\text{Spac}}](\text{OTf})_2$  gemeint, wenn von  $[\text{Fe}^{\text{Spac}}]$  die Rede ist.

Die zügige Diffusion von Diethylether in eine konzentrierte Lösung von  $[\text{Fe}^{\text{Spac}}]$  in Acetonitril lieferte nach einer Nacht dunkelviolette Kristalle, die bei baldiger Präparation für die röntgenkristallographische Strukturanalyse geeignet waren. Die gefundene Struktur ist in Abbildung 16 gezeigt.

Der Metalloligand  $[\text{Fe}^{\text{Spac}}](\text{OTf})_2$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier kationischen Einheiten in jeder Elementarzelle, je zwei ( $\Delta$ )- und zwei ( $\Lambda$ )-konfigurierte Komplexe. Somit liegt der Komplex als racemische Mischung vor. Die Eisen(II)kationen werden von sechs Stickstoffatomen der *Tris*(pyridylimin)-Bindungstasche oktaedrisch koordiniert und die durchschnittliche Eisen-Stickstoff-Bindungslänge entspricht 1.97 Å, was für diamagnetische Eisen(II)komplexe auch erwartet werden kann.<sup>[83]</sup> In Abbildung 16 (rechts) ist zudem die  $C_3$ -Symmetrie des einkernigen Komplexes gut erkennbar.



**Abbildung 16:** Mittels Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmte Kristallstruktur eines Enantiomers von  $[\text{Fe}^{\text{Spac}}](\text{OTf})_2$  in seitlicher Ansicht (a) und mit Blick entlang der  $C_3$ -Drehachse (b). Die Wasserstoffatome, Gegenanionen und Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersicht halber weggelassen. Farbcode: rot – Eisen, blau – Stickstoff, grau – Kohlenstoff.



**Abbildung 17:** (a) Kristallographische Elementarzelle mit Blick entlang der *c*-Achse. Der Kasten markiert den in (b) (zur besseren Darstellung gedreht) dargestellten Bereich; (b) Veranschaulichung der  $\pi$ - $\pi$ - und CH- $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen drei kationischen Einheiten. Jede der beteiligten Einheiten ist der Übersicht halber in einer eigenen Farbe dargestellt; (c) Darstellung der Schichtstruktur.

Die Festkörperstruktur von  $[\text{Fe}^{\text{Spac}}](\text{OTf})_2$  ist zudem wegen des auffälligen Packungsmusters interessant. Die Abbildung 17 zeigt zum einen die Elementarzelle der Kristallstruktur und zum anderen einen Ausschnitt, der die wichtigsten Wechselwirkungen in der Kristallpackung veranschaulicht.

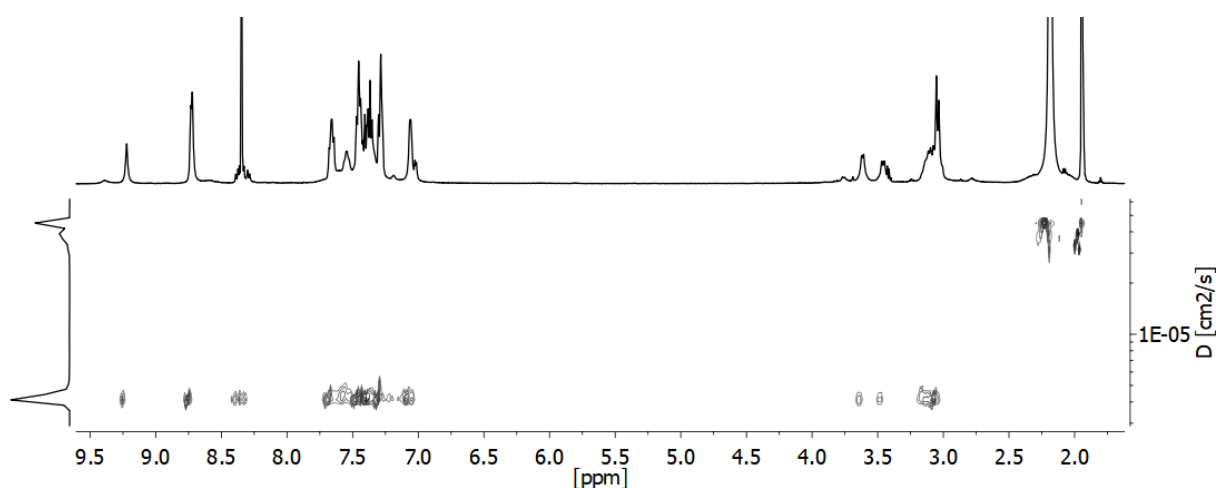
In Abbildung 17a sind alle kationischen Einheiten innerhalb einer Elementarzelle gezeigt. Es ist gut erkennbar, dass jeweils zwei zueinander enantiomere Metalloliganden nebeneinander vorliegen und mit einem weiteren, gedrehten Enantiomerenpaar ‚verzahnt‘ sind. Diese ‚Verzahnung‘ der Metalloliganden ist die Folge aus verschiedenen Wechselwirkungen zwischen den langen Armen der Verbindung, welche in Abbildung 17b farblich veranschaulicht sind. Jeweils ein Arm des grünen und des blauen Metalloliganden gehen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den jeweiligen 4-Pyridylringen und den Ethinyleinheiten der anderen Formeleinheit ein. Zusätzlich kann ein 4-Pyridylrest des roten Metalloliganden attraktive CH- $\pi$ -Wechselwirkungen mit dem Wasserstoffatomen des 4-Pyridylrings des blauen Metalloliganden eingehen, der gleichzeitig an der Ausbildung der besagten  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen beteiligt ist. Auf diese Weise

wird in zwei Dimensionen ein hohes Maß an intermolekularen Wechselwirkungen innerhalb der Kristallpackung erreicht, die letztendlich, bei der Betrachtung mehrerer Elementarzellen, zum Aufbau einer Schichtstruktur führt. Hierbei besteht jede zweidimensionale Schicht aus ineinander verzahnten Metalloliganden und jede Schicht wird von zueinander zeigenden Tren-Brücken begrenzt (Abbildung 17c).

### Die heterobimetallische trigonale Bipyramide

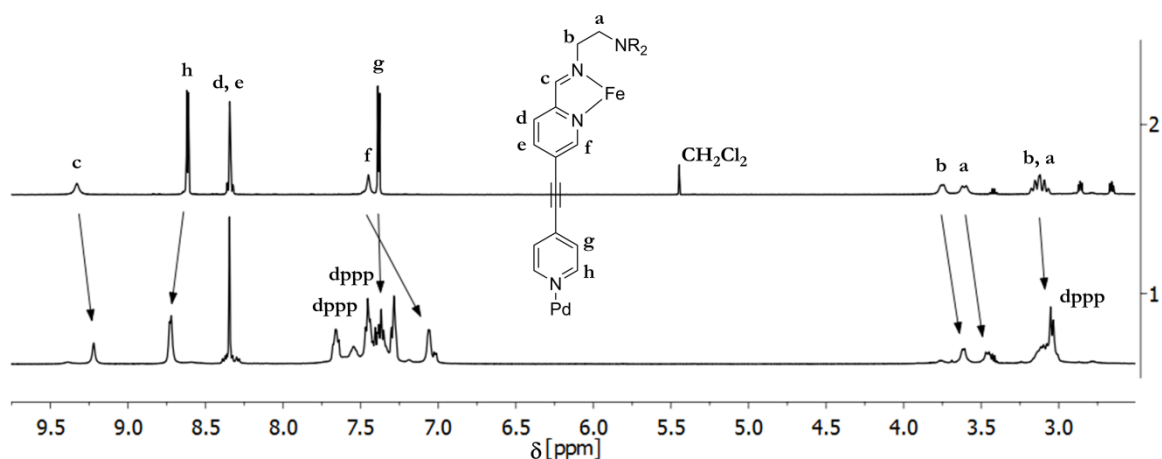
Die Ergebnisse die bei der Verwendung des Ligandenbausteins **1** erhalten wurden legen nahe, dass auch mit der vergrößerten Aldehydkomponente **6** das trigonal bipyramidale Aggregat  $[\text{BP}^{\text{Spac}}]$  zugänglich sein sollte. Gemäß Schema 7 wurden hierzu zwei Äquivalente des einkernigen Metalloliganden  $[\text{Fe}^{\text{Spac}}]$  mit drei Äquivalenten  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2]$  in entgastem Acetonitril zur Reaktion gebracht. Nach fünf Stunden bei 50 °C wurde die Reaktion beendet und die heterobimetallische Bipyramide konnte als blauer Feststoff in einer Ausbeute von 62% erhalten werden. Diese vergleichsweise geringe Ausbeute ist vermutlich ein Resultat der geringen Stabilität des Metalloliganden. Diese Annahme konnte untermauert werden, indem gezeigt wurde, dass die Ausbeute bei längeren Reaktionszeiten zunehmend abnahm. Nach 24 Stunden bei 50 °C konnte schließlich nur noch amorpher, brauner Feststoff isoliert werden, welcher nicht näher identifiziert werden konnte.

Nach erfolgter Isolierung des Komplexes zeigte sich, dass die Stabilität der Verbindung in Lösung nur wenige Stunden, als Feststoff an Luft nur etwa einen Tag lang gewährleistet war. Die Stabilität des Komplexes  $[\text{BP}^{\text{Spac}}]$  war jedoch ausreichend, um die Verbindung NMR spektroskopisch zu untersuchen. Die Abbildung 18 zeigt das gemessene  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum und das DOSY-NMR Spektrum von  $[\text{BP}^{\text{Spac}}]$ .



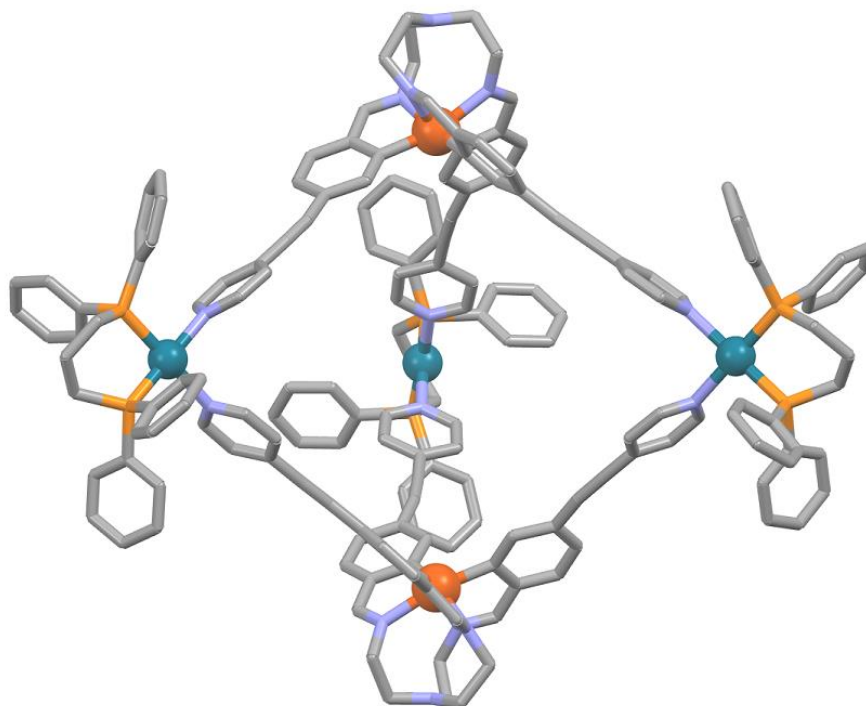
**Abbildung 18:**  $^1\text{H}$ -NMR und  $^1\text{H}$ -2D-DOSY Spektrum (500 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K) von  $[\text{BP}^{\text{Spac}}]$ .





**Abbildung 19:** Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR Spektren von [Fe<sup>Spac</sup>] (500 MHz<sub>3</sub>, Acetonitril-d<sub>3</sub>, 298 K) (oben) und [BP<sup>Spac</sup>] (500 MHz<sub>3</sub>, Acetonitril-d<sub>3</sub>, 298 K) (unten).

Das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von [BP<sup>Spac</sup>] zeigt einen definierten und einzelnen Signalsatz, der im Vergleich zum Spektrum des Metalloliganden verschoben ist (Abbildung 19). Hieraus kann geschlossen werden, dass der Selbstorganisationsprozess nach fünf Stunden bei 50 °C beendet war und sich lediglich die homochiralen (Δ,Δ)- und (Λ,Λ)-konfigurierten Käfige gebildet hatten. Die Selbstorganisation sollte also unter narzisstischer Selbstsortierung verlaufen sein. Das DOSY-NMR Spektrum zeigt außerdem, dass alle beobachteten Signale einer diskreten Spezies angehören, die einen hydrodynamischen Durchmesser von 27.2 Å aufweist. Dieser Durchmesser passt gut zum Durchmesser von 25.1 Å, der in einer energieminierten Struktur des Käfigs gemessen werden konnte (Abbildung 20).





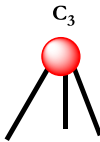
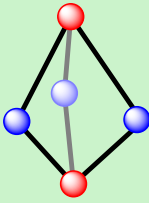
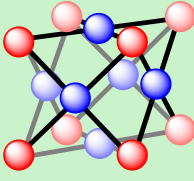
**Abbildung 20:** GFN2- $\alpha$ TB minimierte Struktur<sup>[91–93]</sup> eines homochiralen Enantiomers der trigonalen Bipyramide  $[\text{BP}^{\text{Spac}}]$  in der Gasphase. Farbcode: rot – Eisen, petrol – Palladium, blau – Stickstoff, grau – Kohlenstoff, orange – Phosphor.

Leider scheiterten alle Versuche den Käfig zu kristallisieren, um die Verbindung auch als Kristallstruktur zu charakterisieren. Die Zersetzung von  $[\text{BP}^{\text{Spac}}]$  in Lösung war stets schneller als die Bildung geeigneter Einkristalle.

Die hohe Instabilität der Aldehydkomponente **6** und des Metalloliganden  $[\text{Fe}^{\text{Spac}}]$  bedingte auch, dass die Synthese des zu  $[\text{CU}^{\text{Py}}]$  analogen heterobimetallischen Würfels nicht möglich war. Zur Assemblierung des erwarteten Käfigs  $[\text{CU}^{\text{Spac}}]$  war eine zu lange Reaktionszeit nötig, sodass sich die Komponenten sogar unter Inertgas schneller zersetzten, als das Produkt isoliert werden konnte.

Trotz der hohen Instabilität der Komplexe auf Basis der Aldehydkomponente **6** und der daraus resultierenden begrenzten Möglichkeiten in der Synthese und Charakterisierung der Verbindungen, konnte in diesem Kapitel sehr wohl gezeigt werden, dass ein fundierter Ansatz zur Planung und zur Herstellung heterobimetallischer Komplexe in Form von Würfeln und trigonalen Bipyramiden gefunden wurde. Sowohl der Metalloligand  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$ , als auch die heterobimetallischen Käfige  $[\text{BP}^{\text{Py}}]$  und  $[\text{CU}^{\text{Py}}]$  konnten durch die Anwendung etablierter Konzepte aus der klassischen metallosupramolekularen Chemie nachvollziehbar und zielorientiert geplant werden und die entsprechenden Synthesen konnten zuverlässig mit hohen

Ausbeuten durchgeführt werden (Abbildung 21). Die eingehende Charakterisierung dieser Komplexe war dank der Stabilität und guten Löslichkeit der Aggregate gut möglich. Daher kann und soll dieses erste System für die weiteren in dieser Arbeit geplanten Komplexe als solides Konzept dienen.

Verwendete Bausteine	 $[Pd(dppp)]^{2+}$	 $Pd^{2+}$
 $[Fe^{Py}]$ $[Fe^{Spac}]$	 <b>2 : 3</b>	 <b>8 : 6</b>
	$[BP^{Py}]$ ✓ $[BP^{Spac}]$ ✓	$[CU^{Py}]$ ✓ $[CU^{Spac}]$ ✗

**Abbildung 21:** Schematische Übersicht der in Kapitel 3.1 hergestellten heterobimetallischen Komplexe.

## 3.2 Sterisch gespannte Tren-basierte Komplexe – Kleine Änderung, große Wirkung

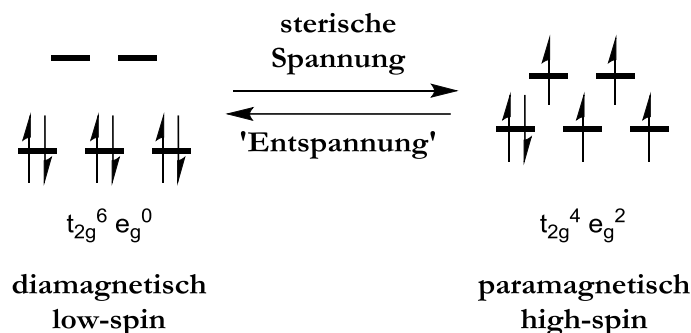
Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der gezielten Einführung von sterischer Spannung in heterobimetallische supramolekulare Komplexe und den Auswirkungen, die diese Situation auf die Eigenschaften der Aggregate hat. Ferner soll untersucht werden, ob und wofür diese sterische Spannung genutzt werden kann. Der Aufbau der folgenden Strukturen soll sich hierbei nahe an dem unter 3.1 vorgestellten System orientieren.

### 3.2.1 Sterische Spannung in metallosupramolekularen Komplexen

Üblicherweise werden in der metallosupramolekularen Chemie die eingesetzten organischen Liganden und verwendeten Metallkationen so gewählt, dass sie geometrisch komplementär sind und, unter Beachtung des Molecular Library- oder Symmetry-Interaction-Ansatzes, zu thermodynamisch günstigen, spannungsfreien Aggregaten führen. Es kann jedoch interessant sein, die geometrisch optimale Situation absichtlich nicht anzustreben und auf diese Weise sterische Spannung in das System einzubringen, um bestimmte Eigenschaften zu erzwingen. Ein schönes Beispiel für die Ausnutzung von sterischer Abstoßung ist die Herstellung heteroleptischer Komplexe.<sup>[94–98]</sup> Hierbei können zwei unterschiedliche Liganden – ein Ligand mit geringem sterischen Anspruch und einer mit Großem – eingesetzt werden, um gezielt Komplexe zu erhalten, die beide Liganden enthalten. Würde der sterisch weniger anspruchsvolle Ligand lediglich mit sich selbst Komplexe bilden, so würden überschüssige Metallkationen unkoordiniert bleiben und der größere Ligand wäre aus sterischen Gründen nicht in der Lage mit sich selbst Aggregate aufzubauen. Diese Situation wäre, aufgrund der maximum-occupancy-Regel, energetisch weniger günstig als die Bildung heteroleptischer Komplexe und die Besetzung aller verfügbaren Koordinationsstellen.<sup>[96]</sup>

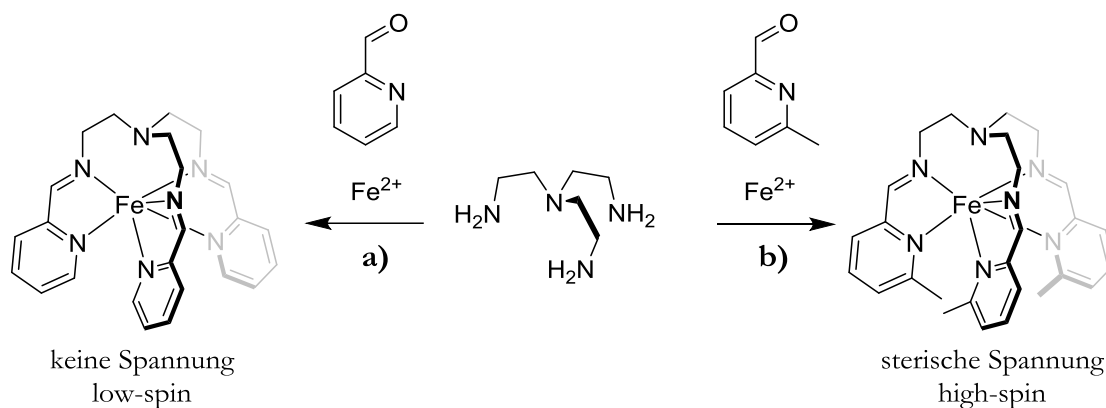
Die Verwendung von Liganden, welche verkürzt oder mit zusätzlichen Gruppen dekoriert sind, kann zudem eingesetzt werden, um Aggregate herzustellen, die in sich sterisch gespannt sind. Hierbei ist bei der Planung natürlich zu beachten, dass die sterische Spannung nicht so groß werden darf, dass die Aggregation verhindert wird. Solche gespannten Situationen sind insbesondere bei der Verwendung von Eisen(II)-Kationen spannend, da sich durch die verzerrte Geometrie häufig auch die Eisen(II)-Donor-Bindungslängen ändern. Dies kann unter Umständen einen signifikanten Einfluss auf die elektronischen und magnetischen Eigenschaften der

Eisenkationen und somit auf die Eigenschaften des gesamten Aggregats haben. Eisen(II) ist ein  $d^6$ -System, welches prinzipiell zwei unterschiedliche Spinzustände annehmen kann: den diamagnetischen low-spin Zustand, in dem alle sechs d-Elektronen gepaart sind und den paramagnetischen high-spin Zustand, in dem vier d-Elektronen ungepaart vorliegen (Abbildung 22). Mischzustände zwischen diesen beiden Zuständen sind durchaus denkbar, in der Praxis jedoch nicht isolierbar.



**Abbildung 22:** Darstellung der möglichen Spinzustände eines  $d^6$ -Systems wie Eisen(II) in Abhängigkeit von der An- oder Abwesenheit sterischer Spannung.

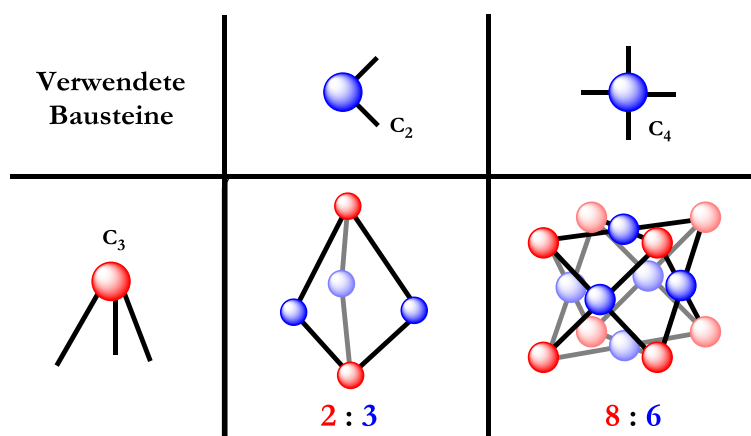
Die durch die sterische Spannung verursachte Verlängerung der Eisen(II)-Donor-Bindungslänge bewirkt häufig, dass die Population des leicht antibindenden  $e_g$ -Orbitalsatzes im oktaedrischen Ligandenfeld begünstigt wird und es so zu einer Stabilisierung des paramagnetischen high-spin Zustands kommt. Dieses Phänomen konnte beispielsweise in unserer Arbeitsgruppe anhand zweikerniger Eisen(II)helikate gezeigt werden,<sup>[99]</sup> es gibt jedoch auch bedeutend frühere Beispiele für solche Systeme.<sup>[100]</sup> Ein interessantes Beispiel ist ein von Drago et al. vorgestelltes Ligandensystem, das aus den kommerziell erhältlichen Bausteinen Tren 1, Pyridin-2-carbaldehyd und 6-Methylpyridin-2-carbaldehyd in Anwesenheit von Eisen(II)kationen hergestellt werden kann (Schema 8).<sup>[100]</sup>



**Schema 8:** Von Drago et al. vorgestelltes Ligandensystem zur Einführung sterischer Spannung in Eisen(II)komplexe.

Die Kombination aus Tren, Pyridin-2-carbaldehyd und einem Eisen(II)salz (Schema 8a) führt zu einem einkernigen Komplex, der keine nennenswerte sterische Spannung aufweist. Aus diesem Grund liegt das Eisen(II)kation in dieser Verbindung im diamagnetischen low-spin Zustand vor. Wird jedoch 6-Methylpyridin-2-carbaldehyd statt Pyridin-2-carbaldehyd zum Aufbau des Komplexes verwendet (Schema 8b), so wird ein sterisch gespannter Komplex generiert, in welchem die Eisen(II)kationen im paramagnetischen high-spin Zustand vorliegen. Diese sterische Spannung resultiert aus der Abstoßung der Methylgruppen und benachbarter Pyridinringe, die sich in einer perfekten oktaedrischen Koordinationsgeometrie zu nahe kommen würden. Um diese Abstoßung möglichst zu reduzieren, wird die Eisen-Pyridylstickstoff-Bindung verlängert, was letztendlich zu der Stabilisierung des high-spin Zustandes führt. Ähnliches Verhalten zeigten gemischte Komplexe die wenigstens einen 6-Methylpyridin-2-carbaldehyd Baustein enthalten und außerdem konnte bei diesen Komplexen Spin-Crossover Verhalten im Festkörper nachgewiesen werden.<sup>[100,101]</sup> Das Spin-Crossover Phänomen soll an dieser Stelle jedoch noch nicht weiter behandelt werden, sondern ist wesentlicher Bestandteil eines späteren Kapitels.

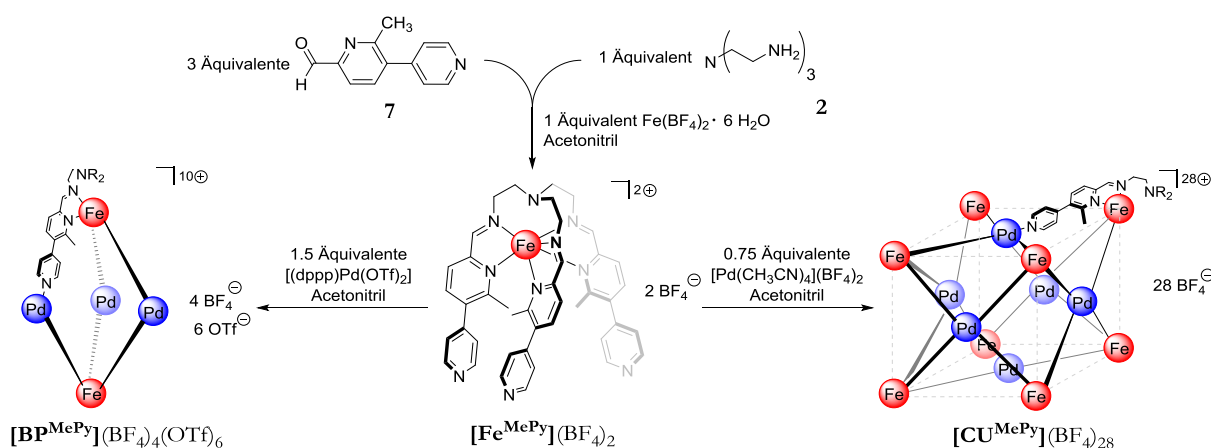
Aufbauend auf diesen Beispielen soll nun getestet werden, ob auch in heterobimetallischen Systemen solch sterische Spannungen eingeführt werden können. Nach Dragos Vorbild soll die Einführung einer Methylgruppe in der 6-Position zeigen, ob die Herstellung einer heterobimetallischen trigonalen Bipyramide, sowie eines Würfels gelingt und ob so ein paramagnetischer high-spin Zustand der Eisen(II)kationen in diesen Komplexen erreicht werden kann.



**Abbildung 23:** Schematische Darstellung der in diesem Kapitel geplanten molekularen Bibliothek. Der Ansatz zur Herstellung der heterobimetallischen Komplexe soll aus dem Kapitel 3.1 übernommen werden.

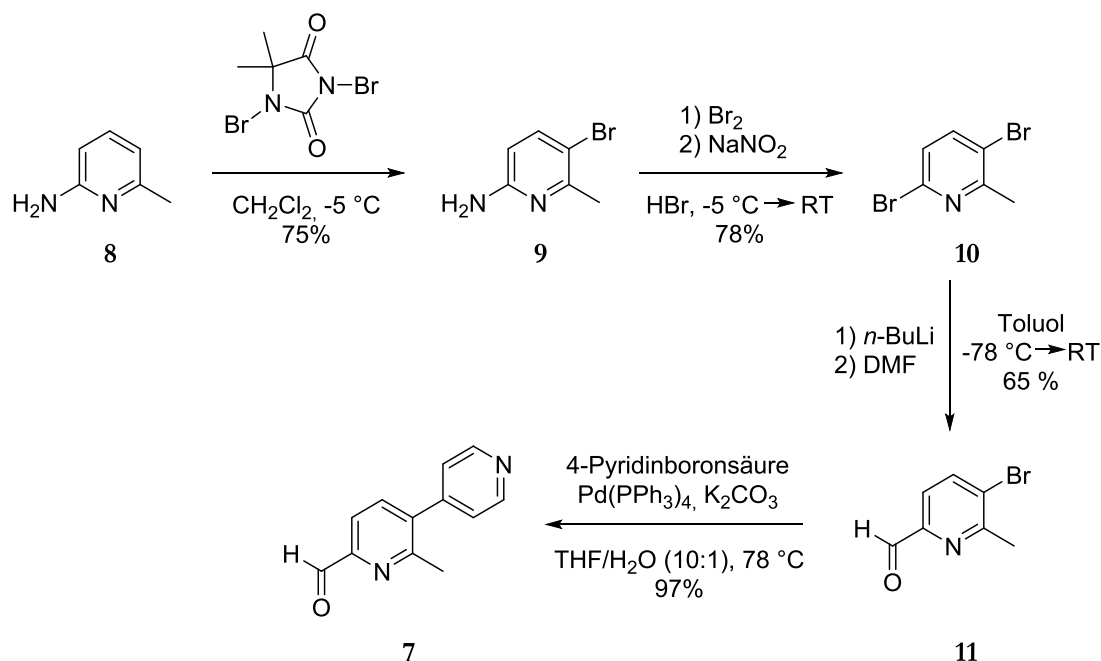
### 3.2.2 Herstellung des Ligandenbausteins und der Komplexe

Abgesehen von der zusätzlichen Methylgruppe soll das Ligandensystem identisch zum Ligandensystem aus den Bausteinen **1** und **2** sein, um die Änderung des Liganden möglichst gering zu halten. Da das System aus den Bausteinen **1** und **2** äußerst zuverlässig zu stabilen Aggregaten geführt hatte, war die Hoffnung dies so auch auf das neue System übertragen zu können. Um diese Planung nun zu visualisieren, muss im ursprünglichen Schema 5 nur eine kleine Änderung vorgenommen werden, nämlich die Ergänzung einer Methylgruppe in der 6-Position des Pyridinrings, der die Eisen(II)kationen koordiniert. Diese kleine Ergänzung wurde in Schema 9, dem Syntheseplan für die sterisch gespannten heterobimetallischen Käfige, hinzugefügt.



**Schema 9:** Reaktionsschema zum Aufbau der heterobimetallischen Bipyramide  $[\text{BP}^{\text{MePy}}]$  und des heterobimetallischen Würfels  $[\text{CU}^{\text{MePy}}]$  aus dem sterisch gespannten Metalloliganden  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$ .

Aus dem Schema 9 geht hervor, dass der Ansatz zum Aufbau heterobimetallischer Strukturen vollkommen unverändert bleibt. Um diesen Synthesepfad aber tatsächlich verfolgen zu können, musste zunächst eine Syntheseroute zur Herstellung der Aldehydkomponente **7** gefunden werden. Die hierbei verfolgte Route ist in Schema 10 dargestellt.



**Schema 10:** Syntheseroute zum Ligandenbaustein 7.

Einer Vorschrift von Sousa et al. folgend, wurde zunächst 1-Amino-6-methylpyridin **8** mittels 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin zum dreifach funktionalisierten 2-Amino-5-brom-6-methylpyridin **9** umgesetzt.<sup>[102]</sup> Eine anschließende Sandmeyer-analoge Reaktion lieferte den Baustein 3,6-Dibrom-2-methylpyridin **10** in einer guten Ausbeute von 78%.<sup>[102]</sup> Die nun folgende Lithiierung und anschließende Formylierung ist herausfordernd, da aufgrund der beiden Bromsubstituenten ein regioselektiver Brom-Lithium-Austausch angestrebt werden sollte. Bei einer statistischen Reaktion würde die Reaktion in der 3- und 5-Position zu einem Produktgemisch führen, das nur schwer aufzutrennen wäre. Aus verschiedenen Studien geht jedoch hervor, dass die Regioselektivität der Lithiierung bei 3,6-Dibrompyridinen durch die Wahl des Lösungsmittels kontrolliert werden kann.<sup>[103,104]</sup> Wird die Reaktion in Toluol durchgeführt, so wird hauptsächlich der Halogen-Lithium-Austausch in der 6-Position beobachtet, während bei der Reaktionsführung in Diethylether hauptsächlich die 3-Position lithiiert wird. Entscheidend für die Selektivität ist das unterschiedliche Aggregationsverhalten von *n*-Butyllithium in den verwendeten Lösungsmitteln. Während *n*-Butyllithium in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol in hexameren Molekülgruppen vorliegt und somit der Stickstoff des Pyridins als Donor eine *ortho*-dirigierende Wirkung hat, liegt das Reagenz in Donorsubstituierten Lösungsmitteln wie Ethern als tetramere Molekülgruppe vor und bevorzugt die Reaktion an der 3-Position.

Zur Formylierung der 6-Position wurde **10** demnach in Toluol zunächst lithiiert und anschließend mittels DMF zu 3-Brom-2-methylpyridin-6-carbaldehyd **11** formyliert. Die Reaktion lieferte wie

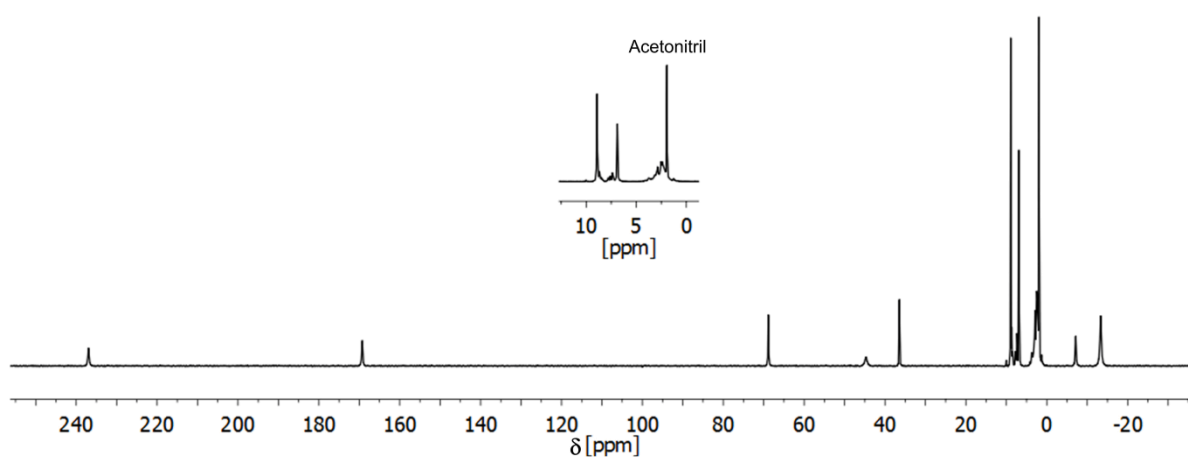


erhofft eine Ausbeute von 65%. Hierbei ist anzumerken, dass das in der 3-Position formylierte Produkt nicht beobachtet wurde. Abschließend konnte **11** in einer Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion mit 4-Pyridinboronsäure zum gewünschten Aldehydbaustein **7** in einer sehr guten Ausbeute von 97% gekuppelt werden.

Es stellte sich also heraus, dass die Einführung einer Methylgruppe in der 6-Position des Bausteins **1** in der Theorie zwar sehr simpel erscheint, in der Praxis jedoch ein größeres synthetisches Umdenken erfordert.

### Der sterisch gespannte Metalloligand und das Evans-Experiment

Dem bewährten Konzept zum stufenweisen Aufbau heterobimetallischer Strukturen folgend (Schema 9) wurden zunächst drei Äquivalente des Aldehydbausteins **7** zusammen mit je einem Äquivalent Tren **2** und Eisen(II)tetrafluoroborat-Hexahydrat in Acetonitril zur Reaktion gebracht. Nach 16 Stunden bei 50 °C konnte der Metalloligand  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}](\text{BF}_4)_2$  in 92% Ausbeute als roter Feststoff isoliert werden. Zur Vereinfachung meint im Folgenden  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$  das Tetrafluoroborat-Salz der Verbindung. Die Messung eines  $^1\text{H-NMR}$  Spektrums zeigte sofort eindeutig, dass die Eisen(II)kationen in dieser Verbindung im paramagnetischen high-spin Zustand vorlagen (Abbildung 24).



**Abbildung 24:** Wide-Sweep  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$  (300 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K).

Anders als für diamagnetische Substanzen, bei welchen typischerweise chemische Verschiebungen zwischen 15 und -4 ppm im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum erwarten werden, werden bei paramagnetischen Eisen(II)verbindungen chemische Verschiebungen von etwa 240 bis -20 ppm gefunden. Theoretischen Berechnungen zufolge wird das  $^1\text{H-NMR}$  Signal des Iminprotons von paramagnetischen Eisen(II)komplexen deren Gesamtspin 2 beträgt und die von

Sterisch gespannte Tren-basierte Komplexe – Kleine Änderung, große Wirkung

Pyridyliminliganden koordiniert werden bei etwa 237 ppm erwartet.<sup>[105]</sup> Daher ist das gemessene <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von **[Fe<sup>MePy</sup>]** ein sehr guter erster Hinweis für das Vorliegen des Eisen(II)zentrums im high-spin Zustand.

Zur weiteren quantitativen Analyse der magnetischen Eigenschaften von paramagnetischen Substanzen in Lösung eignet sich in besonderem Maße das Evans-Experiment,<sup>[106]</sup> das im Folgenden kurz vorgestellt werden soll. Die Evans-Methode ist eine äußerst einfache Methode zur Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen in einem NMR Experiment. Hierbei wird ausgenutzt, dass das paramagnetische Moment der Analysesubstanz einen messbaren Einfluss auf die chemische Verschiebung aller Substanzen in der Analysenlösung hat. Die Größe dieses Einflusses hängt dabei direkt vom magnetischen Moment der Analysesubstanz ab. Wird nun die chemische Verschiebung einer Referenzsubstanz, beispielsweise *tert*-Butanol, einmal in einer diamagnetischen Umgebung und einmal in Umgebung der paramagnetischen Analysesubstanz ermittelt, so ergibt sich eine Differenz  $\Delta f$  zwischen den beiden gemessenen Verschiebungen. Aus dieser kann schließlich, bei bekannter Konzentration der Analysesubstanz, die magnetische Suszeptibilität gemäß der Gleichung 2 berechnet werden.

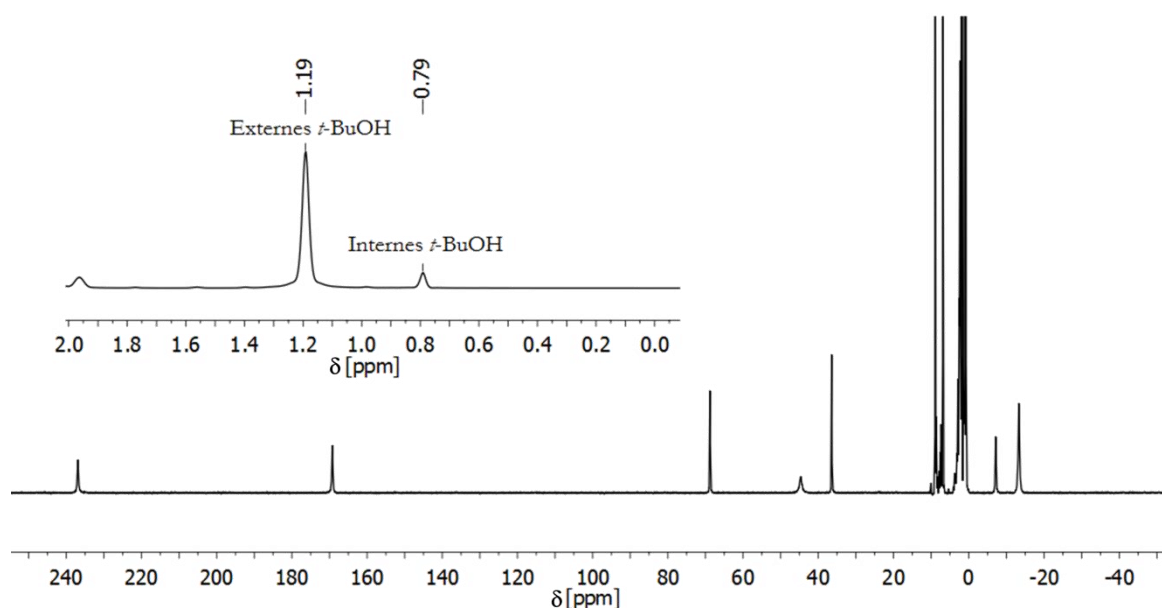
$$\chi_M = \frac{3\Delta f}{4\pi Fc}$$

**Gleichung 2:** Berechnung der molaren magnetischen Suszeptibilität  $\chi_M$  mit der Evans-Methode bei Verwendung von Hochfeld-NMR-Spektrometern.<sup>[107,108]</sup>  $\Delta f$  = Differenz der chemischen Verschiebung der Referenzsubstanz in Hz;  $F$  = Frequenz des Spektrometers in Hz;  $c$  = Konzentration der Analysesubstanz in mol/mL.

Die von Evans ursprünglich veröffentlichte Gleichung enthält zwei zentrale Korrekturterme, die das diamagnetische Moment des Lösungsmittels und der Referenzsubstanz berücksichtigen, sowie die Abhängigkeit des Volumens von der Dichteänderung der Probe beim Lösen der Analysesubstanz. Diese können aber typischerweise guten Gewissens vernachlässigt werden, da sich die beiden Korrekturterme in der Regel gegenseitig aufheben, sodass der begangene Fehler nicht signifikant ist. Der begangene Fehler wäre tatsächlich deutlich größer, wenn nur einer der beiden Korrekturterme berücksichtigt werden würde.<sup>[109]</sup>

Ein Evans-Experiment mit **[Fe<sup>MePy</sup>]** ergab schließlich eine molare magnetische Suszeptibilität multipliziert mit der Temperatur von  $\chi_M T = 3.07 \text{ cm}^3\text{K/mol}$  (Abbildung 25). Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem erwarteten Wert für ein Eisen(II)kation im high-spin Zustand von

$3.001 \text{ cm}^3\text{K/mol}$  überein,<sup>[110]</sup> sodass zweifelsfrei gezeigt werden konnte, dass der Metalloligand einen vollständig paramagnetischen Charakter aufweist. Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR Spektren bewiesen zudem, dass der paramagnetische Zustand im Temperaturbereich zwischen 233 K und 298 K unverändert vorlag.

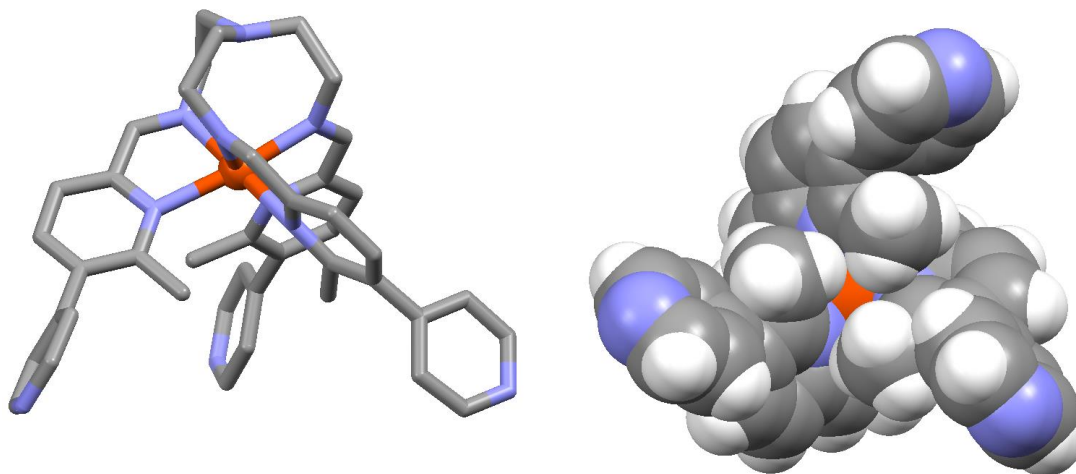


**Abbildung 25:** Evans-Experiment mit  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$  ( $300 \text{ MHz}$ ,  $\text{Acetonitril-}d_3$ ,  $298 \text{ K}$ ,  $c = 9.49 \text{ mM}$ ,  $\Delta f = 123.1 \text{ Hz}$ ,  $\chi_M T = 3.07 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ ).

Neben dem paramagnetischen Charakter von  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$  zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Metalloliganden zudem, dass nur ein einfacher Signalsatz beobachtet werden kann und der Komplex somit als  $C_3$ -symmetrisches *fac*-Isomer vorlag.

Der Nachweis des einkernigen Komplexes gelang außerdem ESI massenspektrometrisch und UV-Vis spektroskopisch (letzteres siehe Abbildung 31).<sup>[111]</sup>

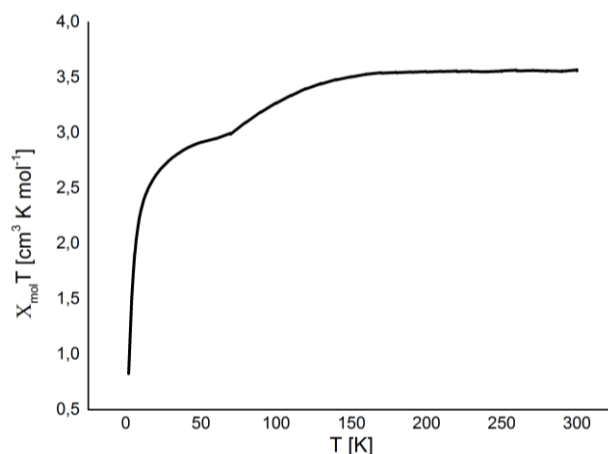
Erfreulicherweise gelang es zudem durch die langsame Diffusion von Diethylether in eine Lösung des Komplexes in Acetonitril Einkristalle des Metalloliganden zu erhalten, um somit die Kristallstruktur des Tetrafluoroborat-Salzes aufzuklären (Abbildung 26).



**Abbildung 26:** Links: Mittels Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmte Kristallstruktur eines Enantiomers von  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}](\text{BF}_4)_2$  in der Seitenansicht. Die Wasserstoffatome, Gegenanionen und Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersicht halber weggelassen. Farbcode: rot – Eisen, blau – Stickstoff, grau – Kohlenstoff; Rechts: Kalottenmodell mit Blick entlang der  $C_3$ -Symmetrieachse.

Der Metalloligand  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$  kristallisiert als racemische Mischung der *fac*-Isomere in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die gefundene durchschnittliche Eisen-Stickstoff-Bindungslänge von 2.168 Å ist konsistent mit der erwarteten Bindungslänge für paramagnetische Eisen(II)komplexe im high-spin Zustand.<sup>[83]</sup> Die Kristallstruktur zeigt schön, dass das Stickstoffatom des tertiären Amins deutlich zum Eisenzentrum zeigt, was aufgrund der veränderten elektronischen Struktur typisch für high-spin Eisen(II)komplexe mit Tren-Liganden ist. Im Kalottenmodell der Abbildung 26 ist zudem gut erkennbar, dass die zusätzlichen Methylgruppen aufgrund ihrer sterischen Wechselwirkung mit benachbarten Pyridinringen zum gespannten Komplex führen.

Da der Metalloligand in größerer Menge als kristallines Material isoliert werden konnte, sollte zusätzlich das magnetische Verhalten im Festkörper untersucht werden. Hierzu wurde eine VSM Messung (VSM = Vibrating Sample Magnetometer) mit  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$  durchgeführt (Abbildung 27). Bei der Präparation der Probe wurde jedoch festgestellt, dass die Kristalle sehr schnell Lösungsmittel verloren, sodass die exakte Probenmasse nicht ermittelt werden konnte. Diese Beobachtung ist typisch für nanoporöse und metallosupramolekulare Verbindungen und führt häufig zu Ungenauigkeiten bei magnetischen Messungen im Festkörper.<sup>[112–114]</sup> Aus diesem Grund ist die gemessene magnetische Suszeptibilität etwas höher als erwartet. Die VSM Messung zeigt jedoch eindeutig, dass der paramagnetische high-spin Zustand im Temperaturbereich zwischen 300 K und 150 K stabilisiert wird, sodass das Ergebnis aus den NMR spektroskopischen Experimenten noch einmal bestätigt werden konnte.

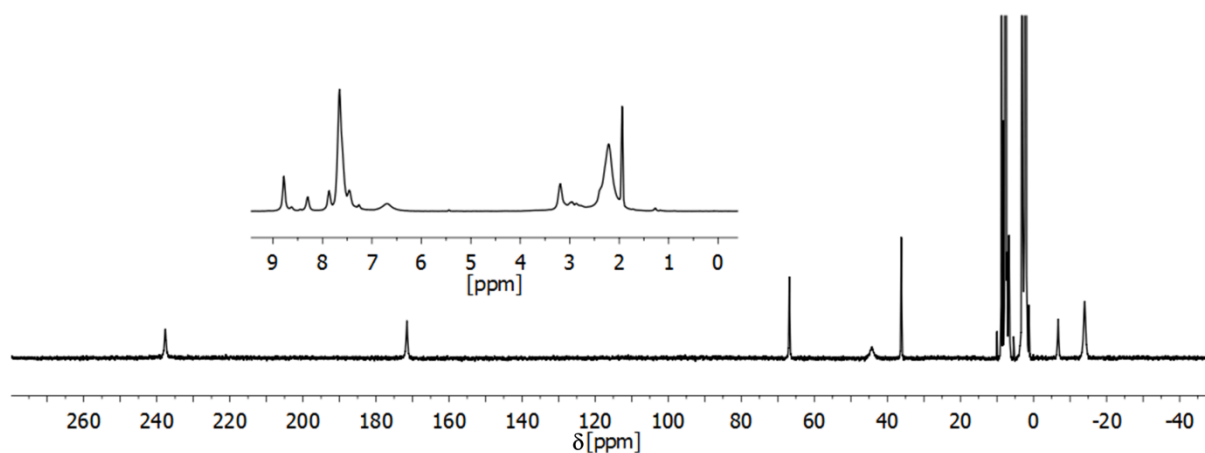


**Abbildung 27:** VSM Messung mit einer kristallinen Probe des Metalloliganden  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$ .

Da der vorgestellte Metalloligand stabil war und gut charakterisiert werden konnte, sollte  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$  nun zum Aufbau der heterobimetallischen Strukturen verwendet werden.

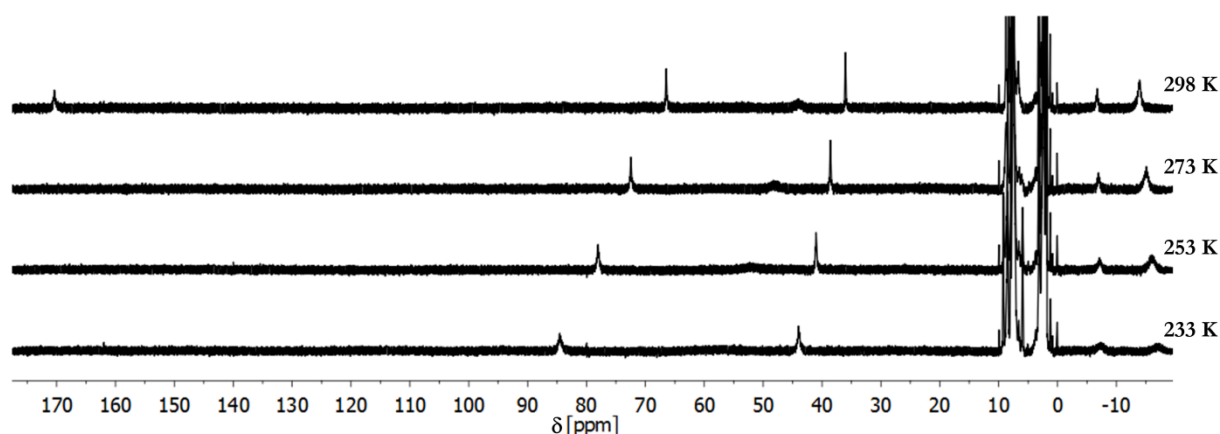
### Die sterisch gespannte heterobimetallische trigonale Bipyramide

Wie in Schema 9 gezeigt, sollte die Reaktion zwischen zwei Äquivalenten des Metalloliganden  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$  und drei Äquivalenten des  $90^\circ$  Bausteins  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2]$  zur Bildung der trigonalen Bipyramide  $[\text{BP}^{\text{MePy}}]$  führen. Wurde diese Reaktion unter Sauerstoffausschluss in Acetonitril bei  $50^\circ\text{C}$  durchgeführt, so konnte nach 16 Stunden tatsächlich der gewünschte Käfig als roter Feststoff in sehr hoher Ausbeute isoliert werden. Der Selbstorganisationsprozess zum heterobimetallischen Aggregat verlief also äußerst zuverlässig und zügig. Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum der Verbindung zeigt einen einfachen Signalsatz im Bereich von  $+240$  ppm bis  $-15$  ppm, was zum einen den erwarteten Paramagnetismus beweist<sup>[105]</sup> und zum anderen nahelegt, dass in Lösung homochirale Käfige vorliegen (Abbildung 28).



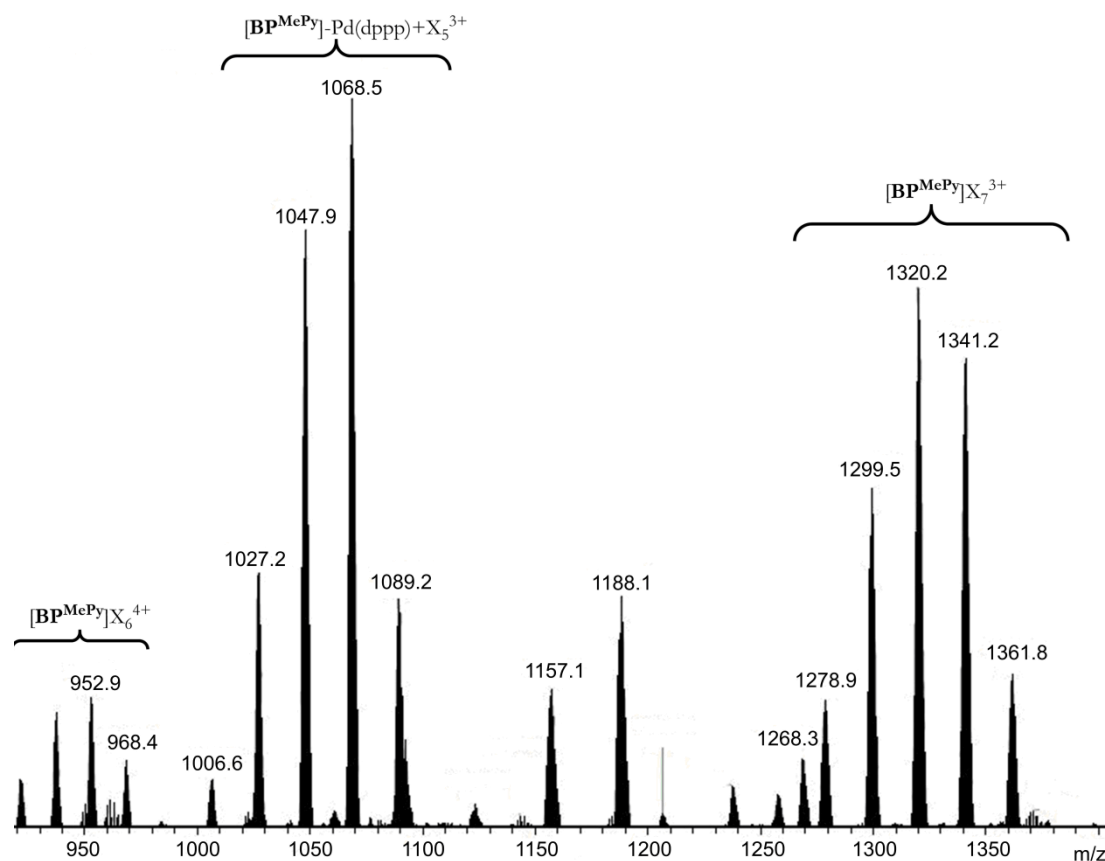
**Abbildung 28:** Wide-Sweep  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von  $[\text{BP}^{\text{MePy}}]$  ( $300\text{ MHz}$ , Acetonitril- $d_3$ ,  $298\text{ K}$ ).

Ein Evans-Experiment mit  $[\text{BP}^{\text{MePy}}]$  (300 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K,  $c = 4.79 \text{ mM}$ ,  $\Delta f = 120.1 \text{ Hz}$ ) ergab eine magnetische Suszeptibilität in Lösung von  $\chi_{\text{M}}T = 5.95 \text{ cm}^3\text{K/mol}$  und bestätigte somit, dass die beiden Eisen(II)kationen im high-spin Zustand vorlagen. Zudem konnten temperaturabhängige  $^1\text{H-NMR}$  Experimente zeigen, dass der paramagnetische high-spin Zustand im Temperaturbereich von 233 K bis 298 K stabilisiert wurde (Abbildung 29). Hierbei ist zu beachten, dass die chemischen Verschiebungen paramagnetischer Substanzen temperaturabhängig sind, wobei folgende Beziehung gilt:  $\delta T \sim \chi T$ . Tatsächlich ist das Produkt  $\delta T$  für jedes Signal konstant, sodass sich die magnetische Suszeptibilität multipliziert mit der Temperatur  $\chi T$  im untersuchten Temperaturbereich nicht änderte.



**Abbildung 29:** Temperaturabhängige Wide-Sweep  $^1\text{H-NMR}$  Spektren von  $[\text{BP}^{\text{MePy}}]$  (500 MHz, Acetonitril- $d_3$ ).

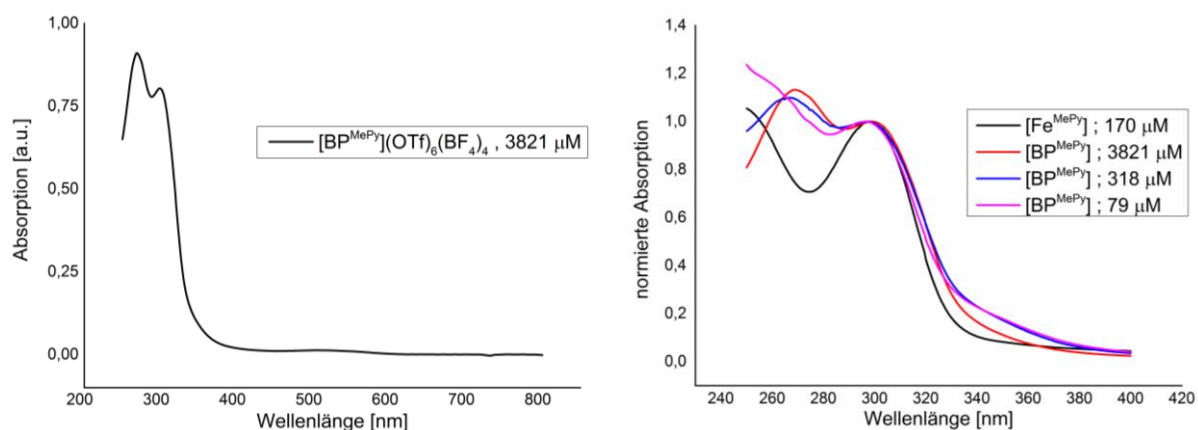
Die Zusammensetzung der trigonalen Bipyramide konnte ESI massenspektrometrisch bestätigt werden (Abbildung 30). Ähnlich wie bereits das diamagnetische Analogon  $[\text{BP}^{\text{Py}}]$  dieses Käfigs, neigte auch die sterisch gespannte Variante  $[\text{BP}^{\text{MePy}}]$  dazu in der Gasphase leicht zu fragmentieren. Im Massenspektrum ist gut erkennbar, dass zusätzliche Signalserien für die Bipyramide nach Abspaltung einer  $[\text{Pd}(\text{dppp})]^{2+}$  gemessen wurden. Diese Fragmentierungen unterstreichen die kinetische Labilität des Aggregats aufgrund der labilen Palladium-Stickstoff-Bindungen. Vermutlich ist dies mit dafür verantwortlich, dass die Selbstorganisation zum heterobimetallischen System vergleichsweise schnell verläuft. Die massenspektrometrische Untersuchung der Substanz ist aufgrund dieser Labilität, sowie dem Vorliegen von Spezies mit gemischten Gegenanionen jedoch ungleich schwieriger.



**Abbildung 30:** Ausschnitt aus dem ESI(+) Massenspektrum von  $[\text{BP}^{\text{MePy}}](\text{BF}_4)_4(\text{OTf})_6$ . Das Gegenion  $X$  ist Tetrafluorborat oder Triflat.

Im Gegensatz zu den analogen diamagnetischen Komplexen, die eine tief violette oder dunkelblaue Farbe aufwiesen, sind sowohl der Metalloligand  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$ , als auch die Bipyramide  $[\text{BP}^{\text{MePy}}]$  hellrot. Da im Wesentlichen die Eisen(II)kationen für die Farbigekeit der Komplexe verantwortlich sind, ist dieser Farbwechsel mit dem veränderten elektronischen Grundzustand der Komplexe zu erklären. Zur eingehenderen Untersuchung der optischen Eigenschaften wurden entsprechende UV-Vis Spektren aufgenommen (Abbildung 31).

Im low-spin Zustand ist der  $^1\text{A}_{1g}$  Zustand der elektronische Grundzustand und der  $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_1$  Übergang erzeugt die intensive und dunkle Farbe der entsprechenden Komplexe. Im high-spin Zustand ist jedoch der  $^5\text{T}_{2g}$  Zustand der elektronische Grundzustand der Eisen(II)kationen<sup>[83]</sup> und somit wird kein Absorptionsmaximum im Bereich von 600 nm in den UV-Vis Spektren der paramagnetischen Komplexe beobachtet. Die Abwesenheit dieses Maximums ist also ein zusätzlicher Beweis für den Spinzustand der Eisen(II)kationen in den sterisch gespannten Komplexen.



**Abbildung 31:** Links: UV-Vis Spektrum von  $[\text{BP}^{\text{MePy}}](\text{OTf})_6(\text{BF}_4)_4$  (Acetonitril,  $3821 \mu\text{M}$ ,  $0,01 \text{ mm}$  Küvette); Rechts: Normierter Ausschnitt der UV-Vis Spektren von  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$  und  $[\text{BP}^{\text{MePy}}]$ , letzteres mit verschiedenen Konzentrationen.

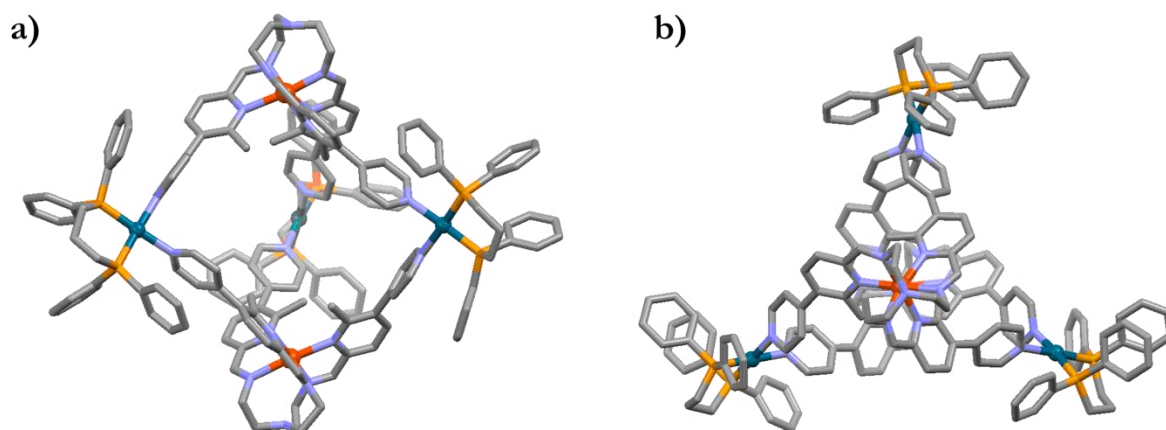
Konzentrationsabhängige UV-Vis Messungen (Abbildung 31; rechts) zeigten zudem, dass auch die sterisch gespannte Bipyramide  $[\text{BP}^{\text{MePy}}]$  eine relativ hohe kritische Selbstorganisationskonzentration aufweist. Während der intakte heterobimetallische Käfig ein Absorptionsmaximum bei  $275 \text{ nm}$  aufweist, welches im Spektrum des Metalloliganden fehlt, verschwand dieses Maximum auch, wenn eine Lösung der Bipyramide auf  $79 \mu\text{M}$  verdünnt wurde. Somit kann davon ausgegangen werden, dass bei dieser Konzentration nicht mehr  $[\text{BP}^{\text{MePy}}]$  in Lösung vorliegt, sondern lediglich die freien Bausteine. Neben der gefundenen kinetischen Labilität ist der bipyramidale Käfig also zudem auch thermodynamisch vergleichsweise labil.

Die langsame Diffusion von Diethylether in eine Acetonitrillösung von  $[\text{BP}^{\text{MePy}}]$  lieferte rote Kristalle der Verbindung, die erfreulicherweise zur Bestimmung der Festkörperstruktur mittels Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 32).

Der heterobimetallische Käfig  $[\text{BP}^{\text{MePy}}](\text{OTf})_6(\text{BF}_4)_4$  kristallisiert als racemische Mischung der homochiralen  $(\Delta, \Delta)$ - und  $(\Lambda, \Lambda)$ -Enantiomere in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ . Während die Eisen(II)kationen in den *Tris*(pyridylimin)-Bindungstaschen *pseudo*-oktaedrisch koordiniert werden, befinden sich die Palladium(II)kationen in einer quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie und werden von je einem dppp Liganden und zwei 4-Pyridylendonoren koordiniert. Die gefundene durchschnittliche Eisen-Stickstoff-Bindungslänge von  $2,179 \text{ \AA}$  ist hierbei konsistent mit der erwarteten Bindungslänge für entsprechende Eisen(II) high-spin Komplexe.<sup>[83]</sup> Auch in diesem Fall ist die NMR spektroskopisch gefundene  $C_3$ -Symmetrie des Komplexes im Festkörper gebrochen, da einer der dppp Liganden in eine andere Richtung zeigt als die anderen beiden (Abbildung 32b). Dennoch weisen die inneren Metalloliganden und die

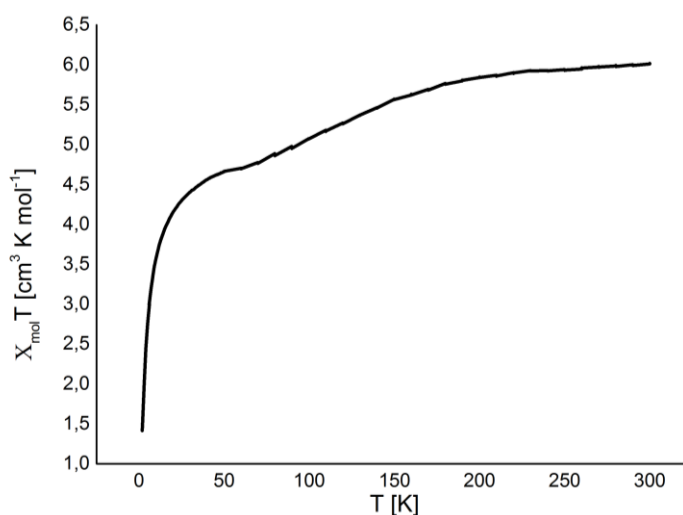


Palladium(II)kationen die entsprechende  $C_3$ -Symmetrie auf, sodass die Struktur am besten als trigonale Bipyramide oder als Helikat beschrieben werden kann.<sup>[86]</sup>



**Abbildung 32:** Mittels Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmte Kristallstruktur eines Enantiomers von  $[BP^{MePy}](OTf)_6(BF_4)_4$ . a) Ansicht entlang der äquatorialen Ebene; b) Ansicht entlang der Eisen(II)-Eisen(II)-Achse. Die Wasserstoffatome, Gegenanionen und Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersicht halber weggelassen. Farbcode: rot – Eisen, blau – Stickstoff, grau – Kohlenstoff, petrol – Palladium, orange – Phosphor.

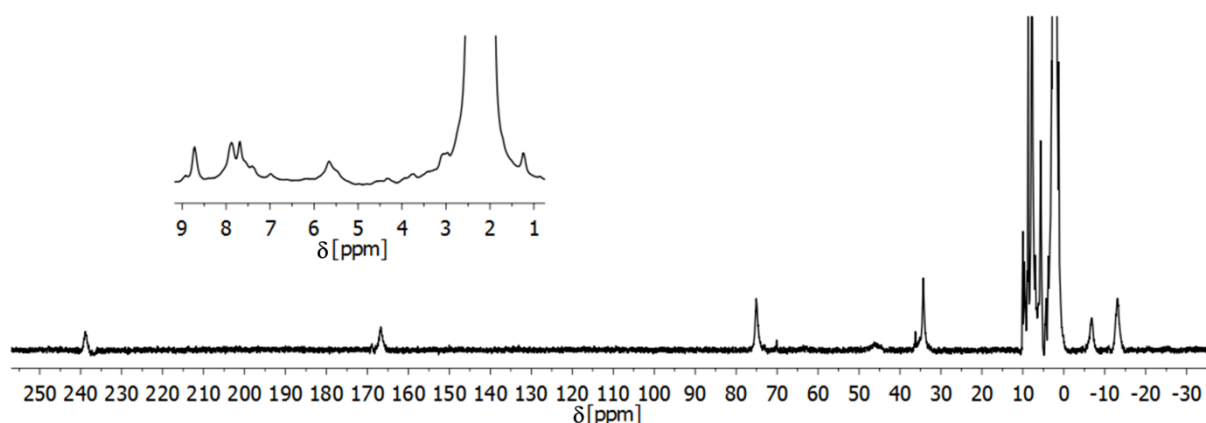
Da die Kristallisation von  $[BP^{MePy}]$  äußerst zuverlässig erfolgte, wurde außerdem eine kristalline Probe der Verbindung für eine VSM Messung verwendet, um das magnetische Verhalten auch im Festkörper untersuchen zu können (Abbildung 33). Diese Messung ergab eine magnetische Suszeptibilität von  $\chi_M T = 6.0 \text{ cm}^3 \text{ K/mol}$  im Temperaturbereich von 300 K bis etwa 150 K und bestätigte somit das Vorliegen von zwei entkoppelten Eisen(II)zentren im high-spin Zustand (die erwartete magnetische Suszeptibilität wäre  $\chi_M T = 6.002 \text{ cm}^3 \text{ K/mol}$ ).<sup>[110]</sup> Somit konnten durch die VSM Messung die Ergebnisse des Evans-Experiments und der temperaturabhängigen NMR spektroskopischen Untersuchungen bestätigt werden.



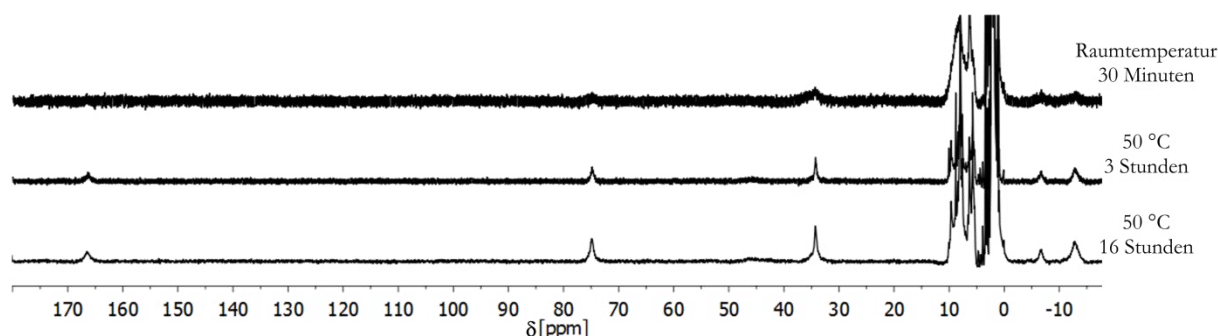
**Abbildung 33:** VSM Messung einer kristallinen Probe von  $[BP^{MePy}]$ .

### Der sterisch gespannte heterobimetallische Würfel

Der sterisch gespannte Metalloligand  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$  sollte auch in der Lage sein, einen heterobimetallischen Würfel aufzubauen (Schema 9). Hierzu sollten acht Äquivalente des Metalloliganden und sechs Äquivalente des tetravalenten Bausteins  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  in Acetonitril gemischt werden. Nach lediglich 16 Stunden bei 50 °C konnte schließlich der erwartete Würfel  $[\text{Cu}^{\text{MePy}}](\text{BF}_4)_{28}$  als hellroter Feststoff in einer guten Ausbeute von 89% isoliert werden.  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopisch konnte der Erfolg der Selbstorganisation bestätigt (Abbildung 34), sowie der Verlauf des Selbstorganisationsprozesses verfolgt werden (Abbildung 35).



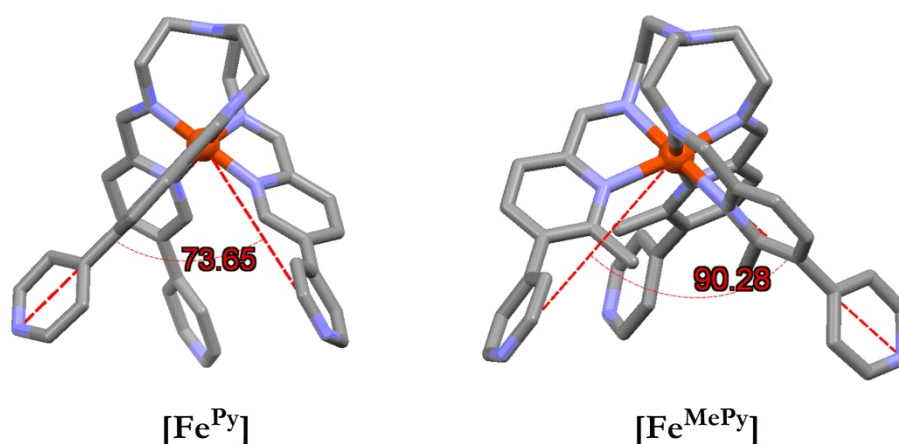
**Abbildung 34:** Wide-Sweep  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von  $[\text{Cu}^{\text{MePy}}]$  (300 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K).



**Abbildung 35:** Wide-Sweep  $^1\text{H-NMR}$  Spektren einer Mischung aus acht Äquivalenten  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$  und sechs Äquivalenten  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  nach unterschiedlichen Reaktionszeiten bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen (400 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K).

Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von  $[\text{Cu}^{\text{MePy}}]$  zeigt einen diskreten Signalsatz mit chemischen Verschiebungen zwischen -15 und +240 ppm, was auf das Vorliegen von homochiralen,  $O$ -symmetrischen Käfigen mit Eisen(II)kationen im paramagnetischen high-spin Zustand schließen lässt.<sup>[105]</sup> Aus Abbildung 35 geht zudem hervor, dass der Selbstorganisationsprozess bereits nach 16 Stunden bei 50 °C abgeschlossen war. Der Aufbau des Würfels aus dem sterisch

gespannten Metalloliganden erfolgte demnach bedeutend schneller, als der Aufbau des diamagnetischen Analogons  $[\text{Cu}^{\text{Py}}]$  aus dem entsprechenden ungespannten Metalloliganden, welcher 5 Tage bei  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  zur Assemblierung benötigte. Bereits 30 Minuten nachdem die Bausteine kombiniert wurden konnten bei Raumtemperatur erste Signale detektiert werden, die eindeutig dem kubischen Aggregat zugeordnet werden können. Da sowohl die Donoratome des Liganden, als auch die generellen Koordinationsgeometrien der Metallkationen weitestgehend unverändert blieben, ist diese enorm verkürzte Reaktionszeit wahrscheinlich auf die deutlich veränderte Geometrie der Metalloliganden zurückzuführen. Die zusätzlichen Methylgruppen in  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$  erzeugen zwar eine sterische Spannung um das Eisenzentrum, die sich in der Verlängerung der Eisen-Stickstoff-Bindungen äußert, gleichzeitig provozieren sie aber auch einen signifikant größeren Öffnungswinkel des Metalloliganden. Die Abbildung 36 zeigt die in den Kristallstrukturen gemessenen Öffnungswinkel von  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$  und  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$ .

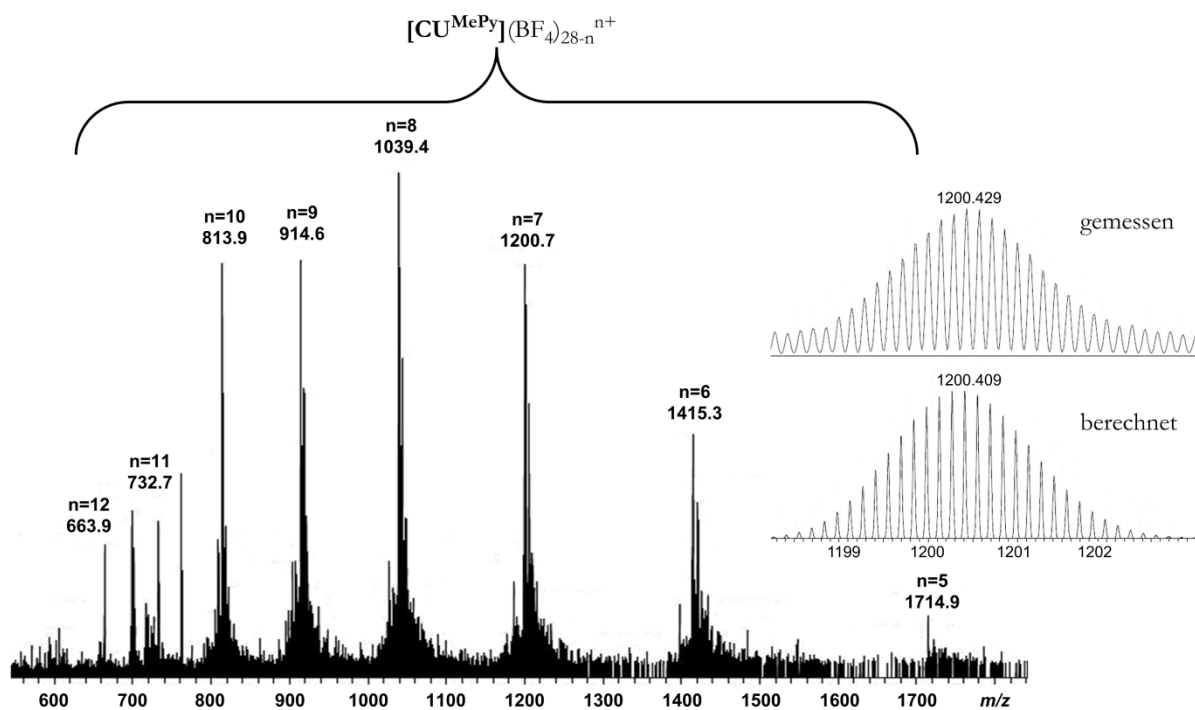


**Abbildung 36:** Vergleich der Öffnungswinkel in  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$  (links) und  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$  (rechts).

Der Vergleich der Öffnungswinkel zeigt sofort, dass die zusätzlichen Methylgruppen in  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$  einen enormen Einfluss auf die Geometrie des Metalloliganden haben. Während der Öffnungswinkel bei  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$  lediglich  $73^{\circ}$  beträgt, kann bei  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$  ein Öffnungswinkel von  $90^{\circ}$  gemessen werden. Im vorangegangenen Kapitel wurde diskutiert, dass der Metalloligand  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$  optimal vororganisiert ist, um die diamagnetische Bipyramide  $[\text{BP}^{\text{Py}}]$  aufzubauen, während der Aufbau des Würfels weniger begünstigt ist und daher deutlich mehr Zeit in Anspruch nimmt. Der optimale Öffnungswinkel zum Aufbau kubischer Strukturen sollte entsprechend größer sein und bei etwa  $90^{\circ}$  liegen. Exakt dieser Öffnungswinkel kann nun beim sterisch gespannten Metalloliganden gemessen werden, sodass dieser bestens für den Aufbau kubischer Aggregate vororganisiert sein sollte. Diese deutlich bessere Vororganisation sollte schließlich den schnelleren Aufbau von  $[\text{Cu}^{\text{MePy}}]$  bedingen.

Analog zu  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$  und  $[\text{BP}^{\text{MePy}}]$  wurde auch mit dem heterobimetallischen Würfel  $[\text{CU}^{\text{MePy}}]$  ein Evans-Experiment durchgeführt, um die elektronische Struktur der Eisen(II)kationen aufzuklären, und temperaturabhängige NMR Experimente wurden durchgeführt, um das magnetische Verhalten in Lösung bei verschiedenen Temperaturen zu untersuchen. Für einen rein paramagnetischen Käfig mit acht unabhängigen Eisen(II)kationen im high-spin Zustand wird eine magnetische Suszeptibilität von  $\chi_{\text{M}}T = 24.01 \text{ cm}^3\text{K/mol}$  erwartet.<sup>[110]</sup> Das Evans-Experiment mit  $[\text{CU}^{\text{MePy}}]$  ergab schließlich eine magnetische Suszeptibilität von  $\chi_{\text{M}}T = 24.1 \text{ cm}^3\text{K/mol}$  (300 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K,  $c = 0.62 \text{ mM}$ ,  $\Delta f = 63.0 \text{ Hz}$ ) und bestätigte somit das Vorliegen der Eisen(II)zentren im high-spin Zustand. Außerdem konnte gezeigt werden, dass der paramagnetische Zustand in Lösung im Temperaturbereich zwischen 300 K und 233 K stabilisiert wird.<sup>[111]</sup>

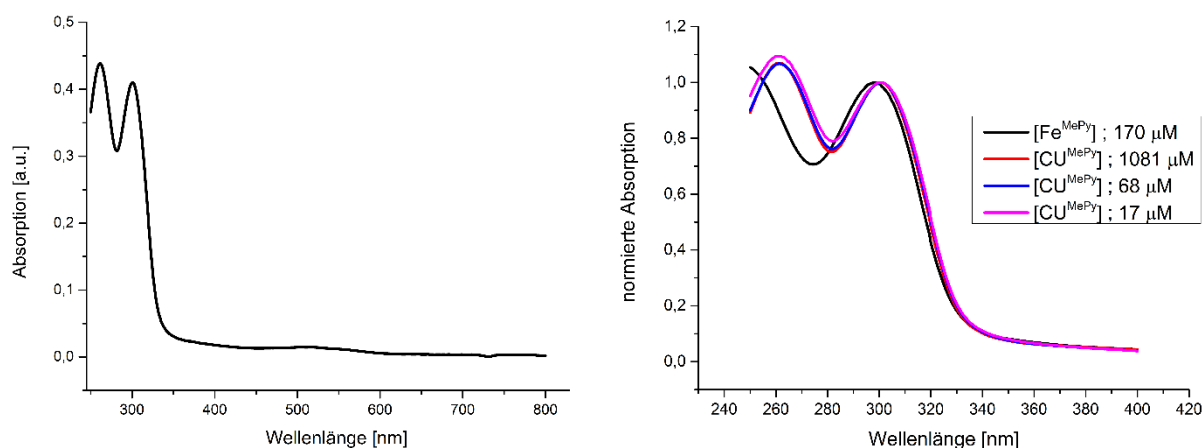
Der Nachweis des heterobimetallischen Würfels gelang zudem ESI massenspektrometrisch, wobei sich zeigte, dass das große Aggregat in der Gasphase erstaunlich stabil ist, da kaum Fragmentierungen beobachtet wurden (Abbildung 37).



**Abbildung 37:** ESI(+)-Massenspektrum von  $[\text{CU}^{\text{MePy}}]$ . Die kleine Abbildung zeigt die exakte Masse des Signals für  $[\text{CU}^{\text{MePy}}(\text{BF}_4)_{21}]^{7+}$ .

Die UV-Vis spektroskopische Untersuchung von  $[\text{CU}^{\text{MePy}}]$  zeigte, dass kein Absorptionsmaximum im Bereich von 600 nm beobachtet werden konnte und somit der high-spin Zustand der Grundzustand der Eisen(II)kationen sein sollte (Abbildung 38; links).

Konzentrationsabhängige UV-Vis Messungen zeigten zudem, dass der Würfel eine bemerkenswert geringe kritische Selbstorganisationskonzentration aufweist. Während alle anderen bis hierhin untersuchten Tren-basierten Komplexe zumindest teilweise in ihre Bausteine zerfallen sind, sobald eine gewisse Konzentration unterschritten wurde, konnte bei  $[\text{CU}^{\text{MePy}}]$  im untersuchten Bereich bis hinunter zu einer Konzentration von  $17 \mu\text{M}$  überhaupt kein Einfluss der Konzentration auf die Absorptionsmaxima des Spektrums festgestellt werden (Abbildung 38; rechts). Hierbei wurde der Konzentrationsbereich zwischen  $1081 \mu\text{M}$  und  $17 \mu\text{M}$  untersucht. Daraus kann geschlossen werden, dass der Würfel aus dem sterisch gespannten Metalloliganden vermutlich stabiler als die trigonale Bipyramide  $[\text{BP}^{\text{MePy}}]$  ist.



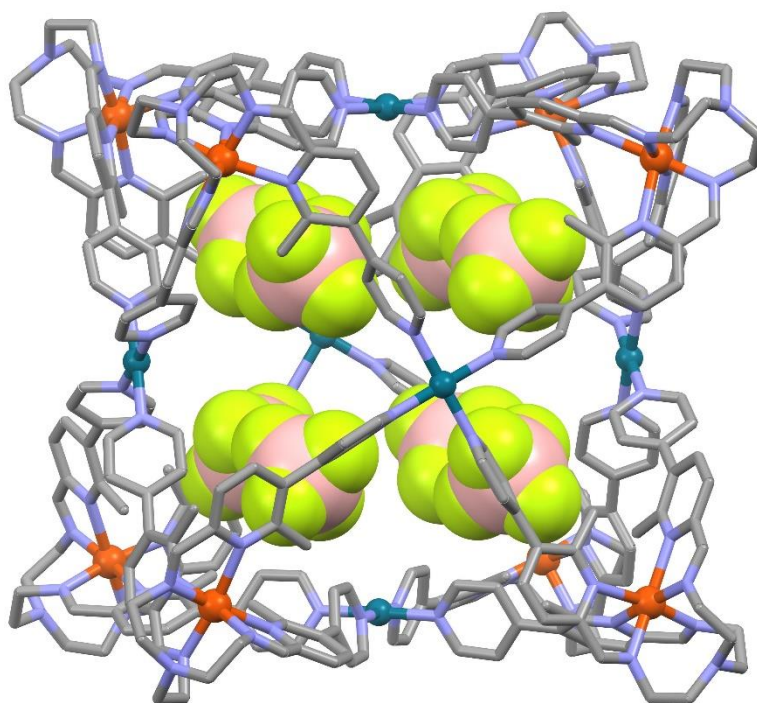
**Abbildung 38:** Links: UV-Vis Spektrum von  $[\text{CU}^{\text{MePy}}]$  (Acetonitril,  $1081 \mu\text{M}$ ,  $0,01 \text{ mm}$  Küvette); Rechts: Normierter Ausschnitt der UV-Vis Spektren von  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$  und  $[\text{CU}^{\text{MePy}}]$ , letzteres mit verschiedenen Konzentrationen.

Schließlich hatten wir gleich mehrfach Glück. Zum einen konnten durch die sehr langsame Verdunstung von Lösungsmittel aus einer Lösung des Würfels in Acetonitril über drei Monate annähernd quadratische rote kristalline Platten des Komplexes erhalten werden. Zum anderen gelang es in einer ergebnisreichen Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Clever der TU Dortmund diese Kristalle mittels Synchrotronstrahlung röntgenkristallographisch zu untersuchen. Somit konnte letztendlich die Festkörperstruktur des großen heterobimetallischen Würfels  $[\text{CU}^{\text{MePy}}](\text{BF}_4)_{28}$  zweifelsfrei aufgeklärt werden (Abbildung 39).

Der Käfig kristallisiert in der kubischen Raumgruppe  $Fm\bar{3}c$ , wobei in der Einheitszelle die (all- $\Delta$ )- und (all- $\Lambda$ )-Enantiomere in einer racemischen Mischung gefunden werden können. Aufgrund der sehr hohen  $O$ -Symmetrie des Käfigs bildet lediglich ein Drittel eines organischen Liganden und ein Eisenkation die asymmetrische Einheit. Diese hohe Symmetrie hat in hohem Maße dazu beigetragen, dass die Kristallstruktur so gut gelöst und verfeinert werden konnte. Die

## Sterisch gespannte Tren-basierte Komplexe – Kleine Änderung, große Wirkung

acht Eisenzentren befinden sich wie gewohnt in der *Tris*(pyridylimin)-Bindungstasche und sind auf den Ecken entlang der  $C_3$ -Symmetrieachsen lokalisiert. Die Palladiumkationen befinden sich dagegen auf den vierzähligen Symmetrieachsen und werden von vier 4-Pyridyldonoren auf den Würfelflächen koordiniert. Die Eisen-Stickstoff-Bindungen sind kristallographisch äquivalent und weisen eine Bindungslänge von 2.105(11) Å auf, was konsistent mit der erwarteten Bindungslänge von high-spin Komplexen ist.<sup>[83]</sup>



**Abbildung 39:** Durch Einkristallstrukturanalyse mittels Synchrotronstrahlung bestimmte Struktur eines Enantiomers des Würfels  $[\text{CU}^{\text{MePy}}](\text{BF}_4)_{28}$ . Acht Tetrafluoroboratanionen besetzen die Kavität. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und weitere Gegenionen weggelassen. Farbcode: rot – Eisen, blau – Stickstoff, grau – Kohlenstoff, petrol – Palladium, grün – Fluor, beige – Bor.

In der Kavität des Würfels wurden acht Tetrafluoroboratanionen gefunden, die ihrerseits eine kubische Anordnung annehmen.

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass die simple Einführung einer Methylgruppe in der 6-Position des Pyridincarbaldehyds zu Komplexen führt, die ein signifikantes Maß an sterischer Spannung aufweisen. Diese Spannung bewirkt die effektive Stabilisierung des paramagnetischen high-spin Zustandes von Eisen(II)kationen. Die Herstellung und Charakterisierung der heterobimetallischen Aggregate verlief äußerst zuverlässig, im Fall des heterobimetallischen Würfels erwies sich die sterische Spannung aufgrund geometrischer Veränderungen sogar als positiv für die Selbstorganisation. Im folgenden Abschnitt sollen die vorgestellten Tren-basierten

Verbindungen nun verwendet werden, um dynamische Komplex-zu-Komplex Umwandlungen durchzuführen.

### 3.2.3 Dynamische Komplex-zu-Komplex Umwandlungen

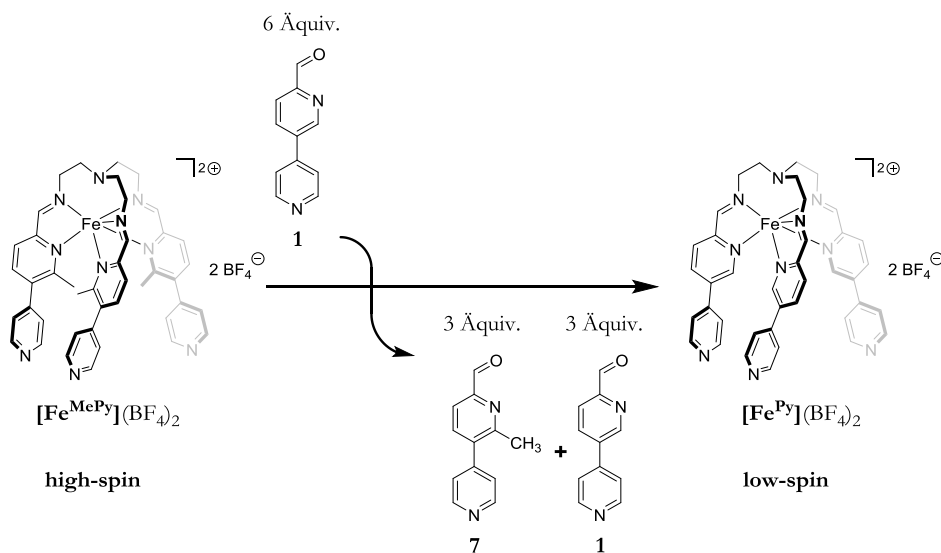
Sterische Spannung in metallosupramolekularen Aggregaten führt in der Regel zu energetisch ungünstigen Situationen, sodass die Systeme häufig bestrebt sind, einen günstigeren Zustand anzunehmen. Ein bereits diskutierter Vorteil des Subcomponent Self-Assembly Ansatzes ist es, dass Komplexe leicht durch die Variation einer der Bausteine verändert werden können. Der reversible Charakter der während des Selbstorganisationsprozesses gebildeten Iminbindungen würde es sogar erlauben, diese Variation eines Bausteins *in situ* durchzuführen, vorausgesetzt es existiert eine Triebkraft, die diesen Austausch begünstigt.<sup>[72,85,115–118]</sup> Als solche Triebkraft kann beispielsweise die sterische Spannung metallosupramolekularer Aggregate genutzt werden, genauer, der Abbau dieser Spannung.

In der Literatur wurden verschiedene zwei- und dreidimensionale Komplexe beschrieben, die 6-Methylpyridin-2-carbaldehyd enthalten und somit sterische Spannung aufweisen. Hier war es möglich, durch die Zugabe von Pyridin-2-carbaldehyd, eine Komplex-zu-Komplex Umwandlung *in situ* zu provozieren, in welcher der neue Baustein ins Aggregat integriert wurde, während 6-Methylpyridin-2-carbaldehyd freigesetzt wurde. Bei diesen Umwandlungen änderte sich der Spinzustand von Eisen(II)kationen von high- zu low-spin und die Eisen-Stickstoff-Bindungslängen wurden entsprechend kürzer. Der bevorzugte Einbau von Pyridin-2-carbaldehyd gegenüber 6-Methylpyridin-2-carbaldehyd resultiert vermutlich aus dem Abbau der sterischen Spannung.<sup>[116,119]</sup>

Neben solchen Komplextransformationen, in denen lediglich Bausteine ausgetauscht wurden, konnten auch Systeme für den Austausch ganzer Liganden,<sup>[120]</sup> lösungsmittelabhängige Komplexumwandlungen,<sup>[121,122]</sup> sowie lichtinduzierte Komplexumwandlungen<sup>[123,124]</sup> beschrieben werden.

### Abbau der sterischen Spannung

Inspiziert von den beschriebenen Komplex-zu-Komplex Umwandlungen, in denen 6-Methylpyridin-2-carbaldehyd durch Pyridin-2-carbaldehyd ausgetauscht werden konnte, sollte nun getestet werden, ob auch die sterische Spannung um die Eisenzentren in  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$ ,  $[\text{BP}^{\text{MePy}}]$  und  $[\text{CU}^{\text{MePy}}]$  ausgenutzt werden kann, um solche Komplextransformationen *in situ* zu erzielen. In diesen Transformationen soll die sterische Spannung abgebaut werden, sodass nicht gespannte und demnach diamagnetische Komplexe mit Eisen(II)kationen im low-spin Zustand entstehen. Dieser Abbau soll durch die Zugabe des sterisch weniger anspruchsvollen Aldehydbausteins **1** zu den gespannten Komplexen erreicht werden, sodass der methylierte Baustein **7** freigesetzt wird. Das Schema 11 zeigt das geplante Vorgehen am Beispiel des einkernigen Metalloliganden.



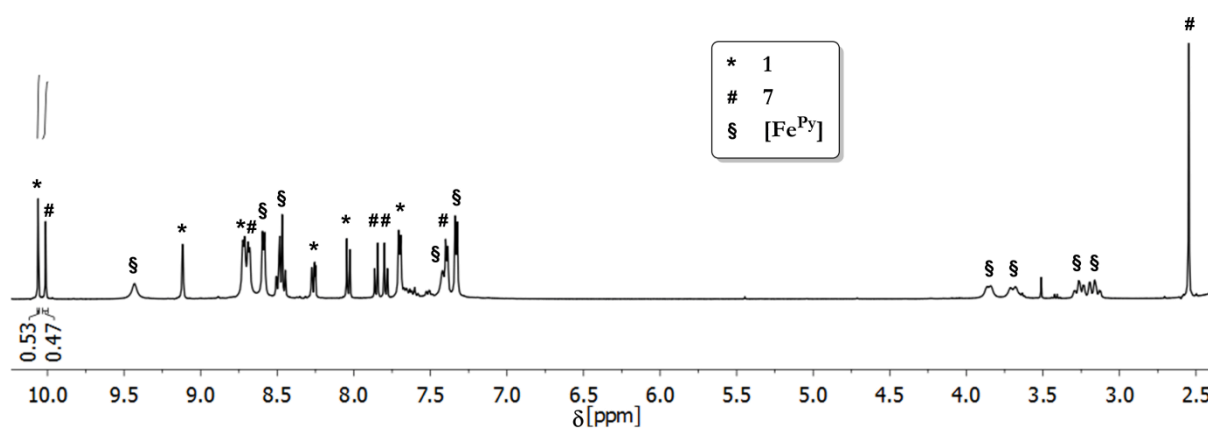
**Schema 11:** Geplantes Vorgehen zur Durchführung von Komplex-zu-Komplex Umwandlungen unter Abbau sterischer Spannung am Beispiel des Metalloliganden.

Neben dem eigentlichen Austausch eines Ligandenbausteins beinhaltet das Schema 11 zudem bereits eine zusätzliche experimentelle Bedingung, nämlich, dass pro austauschbarer Aldehydkomponente ein zweifacher Überschuss des Aldehyds **1** eingesetzt werden soll. Hinter dieser Bedingung steckt die notwendige Überlegung, wie der Erfolg der Transformationen quantitativ nachgewiesen werden sollte. Idealerweise sollte die Reaktionskontrolle NMR spektroskopisch erfolgen, da so alle Komponenten direkt in Lösung nebeneinander analysiert und durch Integration die relativen Mengenverhältnisse ermittelt werden können. Die direkte Integration der Signale von  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$ ,  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$  oder gemischten Komplexen ist jedoch unzulässig, da diese bei Spezies mit unterschiedlichem magnetischen Verhalten wegen des sehr unterschiedlichen Relaxationsverhaltens keine quantitativen Ergebnisse liefern würde. Daher soll



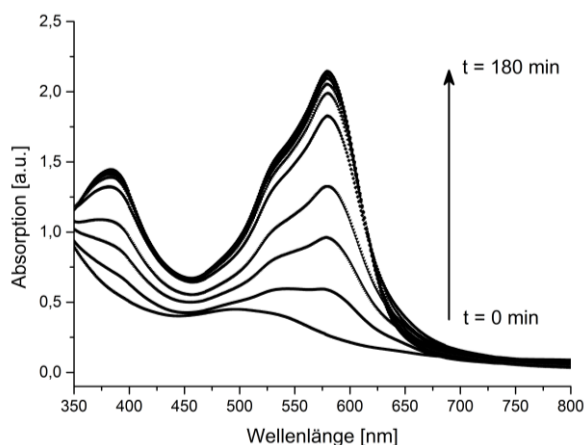
ein doppelter Überschuss der Aldehydkomponente **1** verwendet werden, sodass die beiden Aldehydbausteine **1** und **7** bei einer quantitativen Transformation im Verhältnis 1:1 vorliegen würden. Anhand der Aldehydsignale von **1** und **7** sollte dann das exakte Verhältnis ermittelt werden können, sodass dieses Verhältnis als indirekter Nachweis für den erfolgreichen Einbau von **1** in die Komplexe dienen kann.

Diesem Ansatz folgend wurden zu einer Lösung von  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$  in Acetonitril- $d_3$  sechs Äquivalente des Bausteins **1** gegeben. Innerhalb weniger Sekunden setzte ein Farbwechsel von hellrot zu dunkelviolet ein und zeigte somit die Bildung des diamagnetischen Komplexes  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$  an. Nach 16 Stunden bei 40 °C konnte ein  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum gemessen werden, das das Resultat der Reaktion zeigt (Abbildung 40).



**Abbildung 40:**  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum der Komplex-zu-Komplex Umwandlung von  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$  zu  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$  durch die Zugabe von 6 Äquivalenten **1** zu  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$  (400 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K).

Die Integration der Aldehydsignale von **1** und **7** ergab ein Verhältnis von 0.53:0.47, sodass die Komplex-zu-Komplex Umwandlung nahezu quantitativ verlaufen ist. Die folgende Isolierung des Metalloliganden  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$  lieferte eine exzellente Ausbeute von 99%. Zusätzlich konnte ein Evans-Experiment mit dem Produkt zeigen, dass keine messbare magnetische Suszeptibilität mehr vorhanden war, sodass  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$  vollständig umgewandelt wurde. Da die Transformation mit einem Farbwechsel verbunden ist, wurde der Reaktionsverlauf auch UV-Vis spektroskopisch verfolgt. Hierbei wurde insbesondere der Bereich um 600 nm beobachtet, da mit fortschreitender Reaktion das Absorptionsmaximum des  $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_1$  Übergangs von  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$  stetig größer werden sollte. Hierzu wurde alle 15 Minuten ein UV-Vis Spektrum der Reaktionslösung aufgenommen (Abbildung 41).

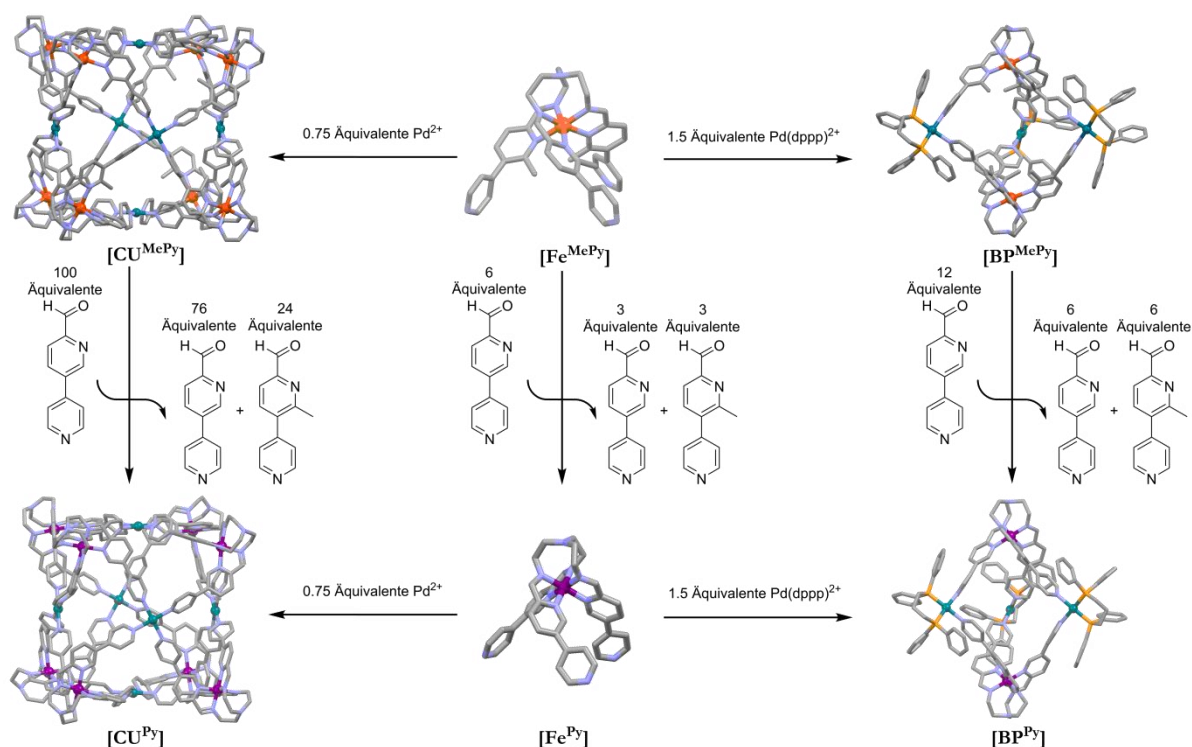


**Abbildung 41:** Ausschnitt aus den UV-Vis Spektren der Komplex-zu-Komplex Umwandlung von  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$  zu  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$  mit 6 Äquivalenten **1** (Acetonitril,  $c([\text{Fe}^{\text{MePy}}]) = 2.91 \text{ mM}$ , 1 mm Küvette).

Aus den UV-Vis Spektren geht deutlich hervor, dass die Entstehung des diamagnetischen Metalloliganden  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$  durch den signifikanten Anstieg des Absorptionsmaximums bei 590 nm eindeutig gezeigt werden konnte.

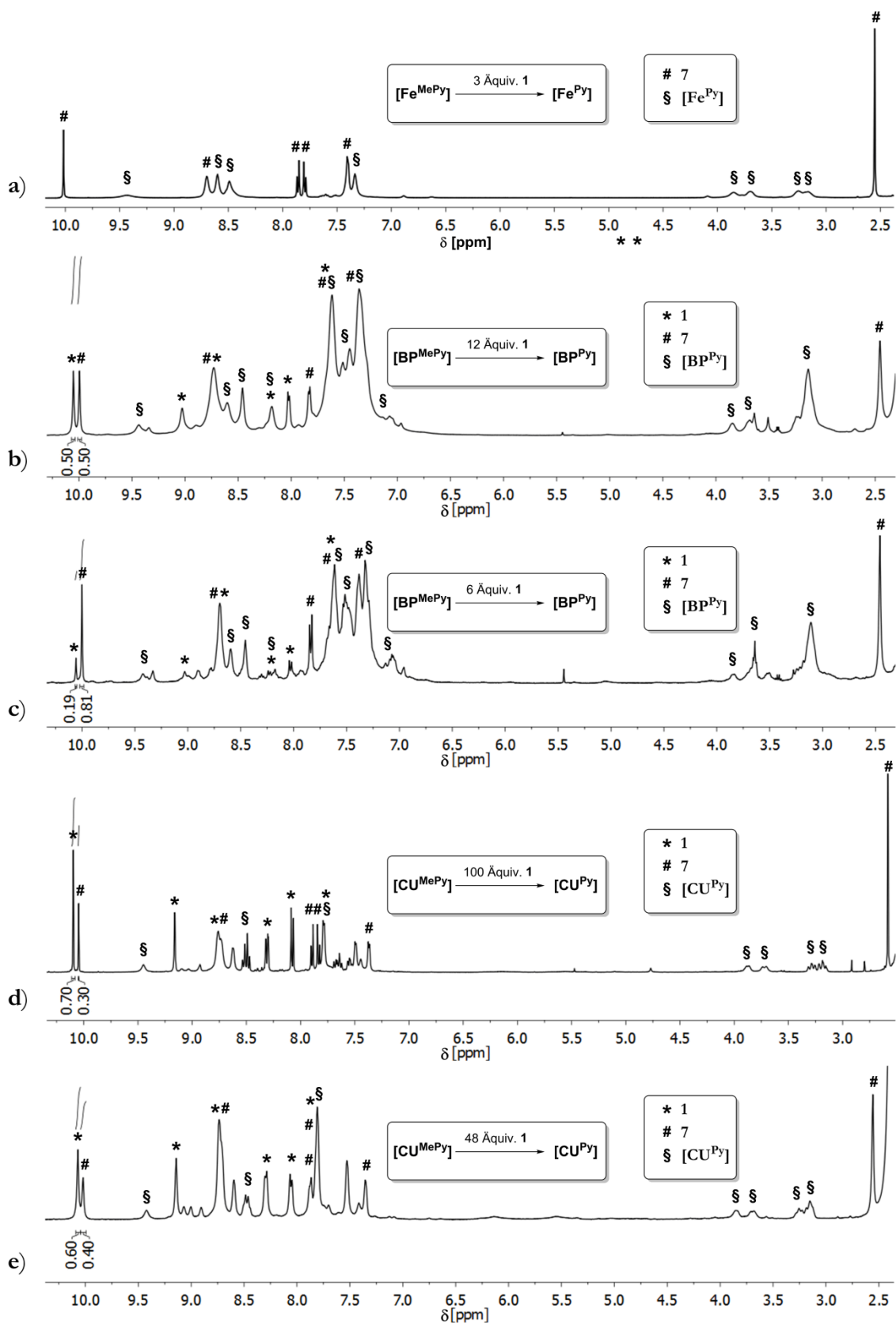
Wurde die analoge Transformation von  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$  zu  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$  mit nur drei Äquivalenten der neuen Aldehydkomponente **1** durchgeführt, so konnte ebenfalls die Bildung des diamagnetischen Metalloliganden gezeigt werden. Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum der Reaktionslösung zeigte keine Signale mehr, die dem Aldehyd **1** zugeordnet werden konnten, sodass von einem quantitativen Einbau in den Komplex ausgegangen werden kann (Abbildung 43a). Die folgende Isolierung des Komplexes ergab eine exzellente Ausbeute von 95%.

Da sich der Metalloligand  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$  hervorragend für die Komplex-zu-Komplex Umwandlungen zum Abbau der sterischen Spannung eignete, sollten nun auch die heterobimetallischen Komplexe getestet werden. Die Abbildung 42 fasst alle erfolgreich durchgeführten Komplex-zu-Komplex Umwandlungen mit dem gegebenen System und unter Abbau der sterischen Spannung zusammen. Die Abbildung 43 zeigt die gemessenen  $^1\text{H-NMR}$  Spektren nach den Transformationen, jedoch vor der Isolierung der metallosupramolekularen Komponente. Daher kann anhand der Integrale der Aldehydsignale von **1** und **7** direkt der Erfolg des jeweiligen Experiments beurteilt werden.

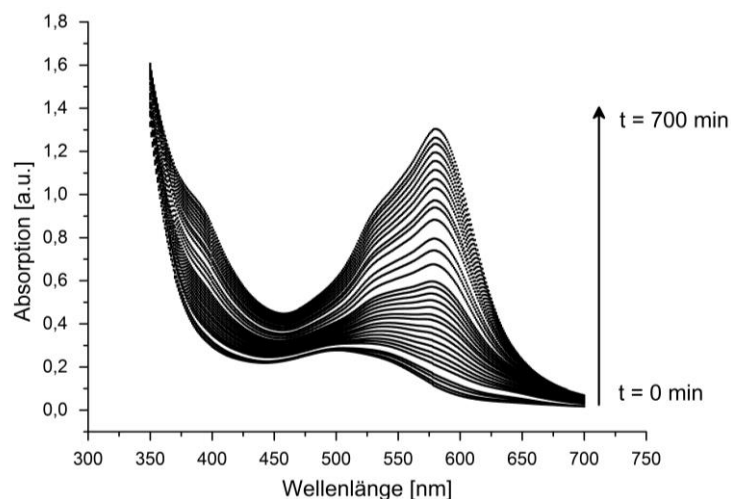


**Abbildung 42:** Zusammenfassung der erfolgreichen sterisch getriebenen Komplex-zu-Komplex Umwandlungen. Rote Atome kennzeichnen Eisen(II)kationen im high-spin Zustand und violette Atome kennzeichnen Eisen(II)kationen im low-spin Zustand.

Um den paramagnetischen bipyramidalen Käfig **[BP<sup>MePy</sup>]** in sein diamagnetisches Analogon zu überführen, wurden zu einer Lösung des Käfigs in Acetonitril 12 Äquivalente des Aldehyds **1** gegeben. Nach wenigen Minuten verfärbte sich die Lösung von hellrot zu dunkelblau, was die Bildung der diamagnetischen Bipyramide **[BP<sup>Py</sup>]** anzeigte. Nach 16 Stunden bei 40 °C wurde <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisch ein Verhältnis der freien Aldehyde **1** und **7** von exakt 1:1 ermittelt, sodass die Komplex-zu-Komplex Umwandlung quantitativ zur Bildung des diamagnetischen Komplexes geführt hatte (Abbildung 43b). Nach der Isolierung des Komplexes konnte eine Ausbeute von 97% bestimmt werden. Ein Evans-Experiment bestätigte zudem den vollständigen Verbrauch des paramagnetischen Aggregates **[BP<sup>MePy</sup>]**. Diese Transformation zeigt eindrucksvoll die hohe Triebkraft dieser Reaktion, denn um nur eine Aldehydkomponente auszutauschen muss eine kovalente Iminbindung, zwei koordinative Eisen-Stickstoff-Bindungen und eine koordinative Palladium-Stickstoff-Bindung gespalten werden, der neue Baustein muss sich richtig ausrichten und schließlich alle zuvor gespaltenen Bindungen neu formen. Der Verlauf der Transformation konnte außerdem UV-Vis spektroskopisch verfolgt werden. Wie bereits für die Umwandlung des Metalloliganden entsteht und wächst mit fortschreitender Reaktion das Absorptionsmaximum des <sup>1</sup>A<sub>1</sub> → <sup>1</sup>T<sub>1</sub> Übergangs des diamagnetischen Produkts (Abbildung 44).



**Abbildung 43:** <sup>1</sup>H-NMR Spektren aller durchgeführten Komplex-zu-Komplex Transformationen. Die Aldehydsignale von **1** (\*) und **7** (#) sind jeweils integriert (400 MHz, Acetonitril-d<sub>3</sub>, 298 K).



**Abbildung 44:** Ausschnitt aus den UV-Vis Spektren der Komplex-zu-Komplex Umwandlung von  $[BP^{MePy}]$  zu  $[BP^{Py}]$  mit 12 Äquivalenten **1** (Acetonitril,  $c([BP^{MePy}]) = 0.91 \text{ mM}$ , 1 mm Küvette).

In Abbildung 43c ist erkennbar, dass die Transformation von  $[BP^{MePy}]$  zu  $[BP^{Py}]$  kein quantitatives Ergebnis lieferte, wenn lediglich sechs Äquivalente des Aldehydbausteins **1** eingesetzt wurden. Etwa 20% der kleineren Komponente waren nach der Reaktion noch nicht in die Komplexe integriert. Dementsprechend ergab ein Evans-Experiment mit dem isolierten Produktgemisch eine verbleibende magnetische Suszeptibilität von  $\chi_M T = 1.38 \text{ cm}^3 \text{ K/mol}$ , die von Aggregaten herrührt, die noch immer den methylierten Baustein **7** enthalten.

Die Transformation des kubischen Käfigs  $[CU^{MePy}]$  zum nicht gespannten Analogon  $[CU^{Py}]$  gestaltete sich schwieriger als zuvor für den Metalloliganden und die Bipyramide. Wurde für die Komplex-zu-Komplex Umwandlung ein zweifacher Überschuss an **1** pro auszutauschender Aldehydkomponente **7** eingesetzt, so konnte nach drei Tagen bei 50 °C lediglich ein Verhältnis der Komponenten **1** und **7** von 60:40 ermittelt werden (Abbildung 43e). Statt des 1:1-Verhältnisses, das bei einer vollständigen Reaktion erwartet worden wäre, ist dieses Verhältnis nahe am erwarteten Ergebnis für eine rein statistische Reaktion ohne nennenswerte Triebkraft von 67:33. Erst als ein etwa vierfacher Überschuss von **1** pro austauschbarer Aldehydkomponente, also 100 Äquivalente des neuen Bausteins, eingesetzt wurde, erfolgte die Reaktion fast vollständig. Statt des erwarteten Verhältnisses von **1** zu **7** von 76:24 wurde immerhin ein Gleichgewichtsverhältnis von 70:30 ermittelt (Abbildung 43d). Aufgrund der schlechten Löslichkeit der kubischen Käfige konnte leider kein Evans-Experiment zur Bestimmung der verbliebenen magnetischen Suszeptibilität nach der Transformation durchgeführt werden, jedoch konnte NMR spektroskopisch nach der Isolierung der metallosupramolekularen Komponenten lediglich  $[CU^{Py}]$  als entstandenes Produkt nachgewiesen werden.

Höchstwahrscheinlich ist die Schwierigkeit der Transformation von  $[\text{Cu}^{\text{MePy}}]$  zu  $[\text{Cu}^{\text{Py}}]$  auf das Zusammenspiel zweier Effekte zurückzuführen. Einerseits bedingt die sterische Spannung um die Eisen(II)kationen in  $[\text{Cu}^{\text{MePy}}]$  längere und somit schwächere Eisen-Stickstoff-Bindungen und ist somit energetisch nachteilig. Diese Triebkraft war in den Fällen des Metalloliganden und der Bipyramide ausreichend, um die Transformationsreaktionen zu ermöglichen. Andererseits bedingt die sterische Spannung jedoch auch eine geometrische Veränderung des Metalloliganden, dessen Öffnungswinkel durch die zusätzlichen Methylgruppen signifikant größer wird. Wie bereits diskutiert ist dieser größere Öffnungswinkel ideal zum Aufbau kubischer Strukturen geeignet, da die Koordinationsgeometrie der Palladium(II)kationen weniger verzerrt vorliegen würde. Somit begünstigt die Situation an den Eisen(II)kationen den Einbau der kleineren Komponente **1**, während die Situation an den Palladiumkationen den Einbau der größeren Komponente **7** begünstigt. Wie das fast statistische Ergebnis der Transformation von  $[\text{Cu}^{\text{MePy}}]$  zu  $[\text{Cu}^{\text{Py}}]$  unter Verwendung von 48 Äquivalenten des Bausteins **1** zeigte, heben sich diese beiden Effekte nahezu auf, wobei der Abbau der sterischen Spannung leicht zu überwiegen scheint. Dies wird schließlich durch das Experiment unter Verwendung von 100 Äquivalenten von **1** bestätigt. Daher ist anzunehmen, dass der Energieunterschied  $\Delta\Delta G$  zwischen  $[\text{Cu}^{\text{MePy}}]$  und  $[\text{Cu}^{\text{Py}}]$  gering ist,  $[\text{Cu}^{\text{Py}}]$  aber tatsächlich das thermodynamisch bevorzugte Produkt ist. An dieser Stelle ist es jedoch nicht möglich zwischen kinetischen und thermodynamischen Beiträgen zu unterscheiden. Da die Bildungszeit von  $[\text{Cu}^{\text{Py}}]$  deutlich länger ist als die von  $[\text{Cu}^{\text{MePy}}]$  und außerdem beide intakten Würfel kinetisch vergleichsweise stabil sind, war es schließlich nötig die Konzentration von **1** gegenüber **7** signifikant zu erhöhen, um die Triebkraft für den Austauschprozess zu erhöhen und diesen letztlich zu beschleunigen.

Somit konnte gezeigt werden, dass die sterische Spannung in heterobimetallischen Systemen durchaus genutzt werden kann, um dynamische Komplex-zu-Komplex Umwandlungen durchzuführen. Der Austausch einer Subkomponente resultiert hierbei im effektiven Abbau der sterischen Spannung. Der Metalloligand und die Bipyramide inkorporierten den neuen Baustein sehr bereitwillig. Mit Letzterem konnten so erstmals Komplex-zu-Komplex Transformationen beschrieben werden, in denen sowohl das Edukt als auch das Produkt als heterobimetallischer Komplex vorliegen und zudem metallverbrückende Bausteine zuverlässig ausgetauscht werden konnten.

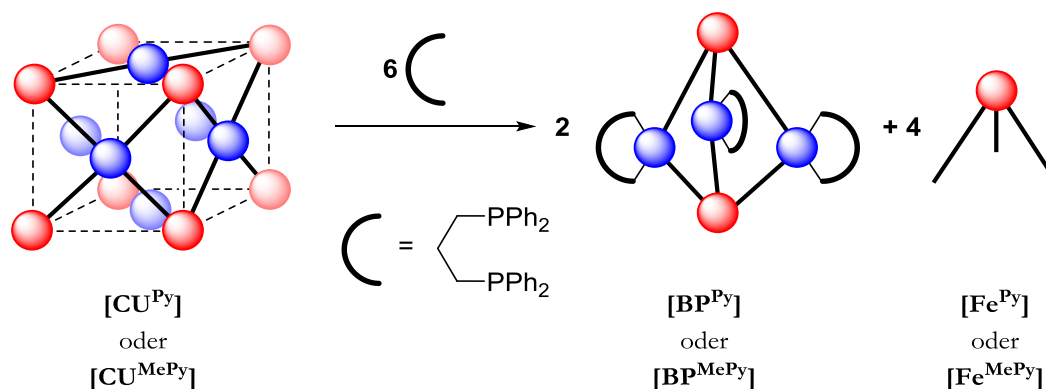
Im Folgenden soll nun außerdem noch getestet werden, ob das gefundene System auch den Austausch ganzer, intakter Liganden zulässt.

## Dynamischer Ligandenaustausch in heterobimetallischen Systemen

Der Austausch ganzer Liganden in metallosupramolekularen Systemen führt in der Regel zu signifikanten geometrischen Änderungen, da entweder die Größe der Käfige oder sogar deren Struktur maßgeblich beeinflusst werden. Natürlich muss die Situation nach erfolgtem Austausch vorteilhafter sein als zuvor, um die nötige Triebkraft für diese Reaktion zu liefern. In der Literatur finden sich Beispiele für kinetische Untersuchungen solcher Prozesse,<sup>[125,126]</sup> Größenänderungen, die aus dem Austausch von Liganden resultieren,<sup>[127,128]</sup> die kontrollierte Freisetzung von Gastmolekülen,<sup>[116,129,130]</sup> sowie Änderungen des strukturellen Motivs des Käfigs.<sup>[120,131,132]</sup>

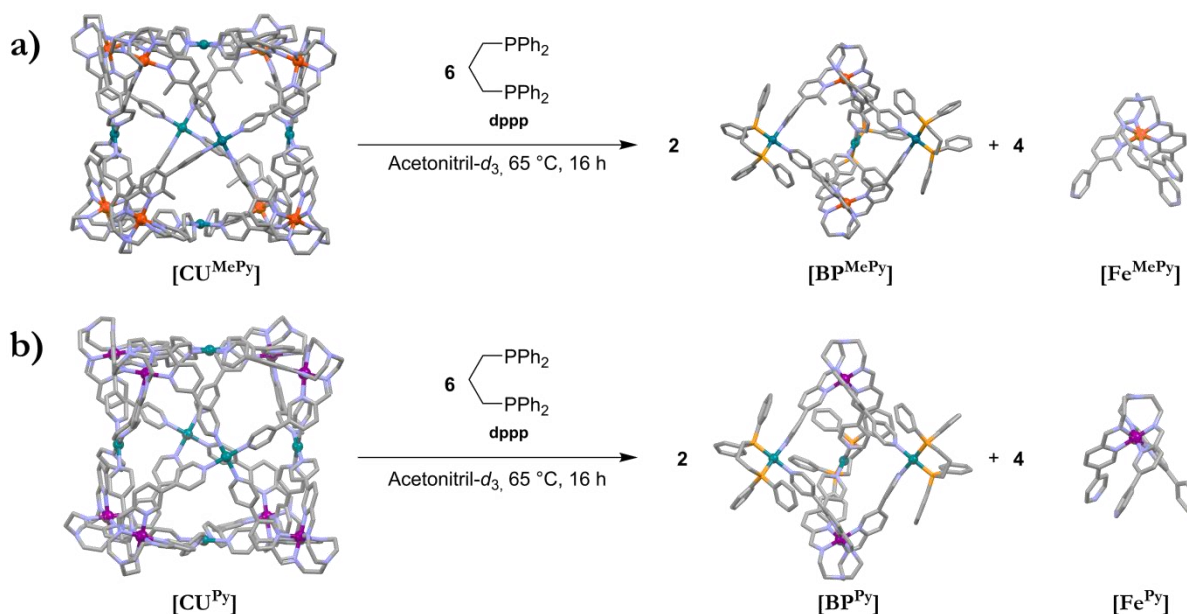
Eine geeignete Strategie für solche Transformationen kann der Austausch monodentater Liganden durch mehrzählige Chelatliganden sein. Die Triebkraft ist in diesem Fall die üblicherweise deutlich höhere Bindungskonstante von Chelatliganden gegenüber der einer entsprechenden Anzahl von ähnlichen monodentaten Liganden, da die Koordination von Chelatliganden insbesondere entropisch stark begünstigt ist.<sup>[133,134]</sup>

In den beschriebenen Tren-basierten Systemen sind die Eisen(II)kationen stets in einer formal heptadentaten Bindungstasche koordiniert, sodass ein Ligandenaustausch hier wenig sinnvoll wäre. An den Palladium(II)kationen sieht die Situation jedoch anders aus. In den kubischen Käfigen  $[\text{Cu}^{\text{Py}}]$  und  $[\text{Cu}^{\text{MePy}}]$  sind die Palladium(II)kationen von jeweils vier monodentaten 4-Pyridyl-donoren koordiniert, welche sich gegebenenfalls durch bessere Chelatliganden austauschen lassen würden. Als solcher Ligand kommt insbesondere dppp infrage, da dieser zum Aufbau der entsprechenden bipyramidalen Strukturen verwendet wurde. Als zweizähliger Ligand würde dppp zwei der 4-Pyridyl-donoren verdrängen und in diesem Szenario zur Bildung der heterobimetallischen Bipyramiden  $[\text{BP}^{\text{Py}}]$  und  $[\text{BP}^{\text{MePy}}]$  führen. Hierbei würde ein Chelatligand pro Palladium(II)kation benötigt werden, demnach würden sechs Äquivalente dppp also einen Würfel in zwei Bipyramiden überführen. Da bei dieser Umwandlung das Eisen-zu-Palladium Verhältnis abnehmen würde, würden auch vier Äquivalente der überschüssigen, freien Metalloliganden  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$  und  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$  entstehen (Abbildung 45).



**Abbildung 45:** Schematische Darstellung eines möglichen Ligandenaustausches unter Bildung der bipyramidalen Käfige und der Metalloliganden ausgehend von den kubischen Aggregaten.

Diesem Ansatz folgend sollten die Ligandenaustauschreaktionen ausgehend von  $[\text{Cu}^{\text{MePy}}]$  und  $[\text{Cu}^{\text{Py}}]$  in Acetonitril getestet werden, wie es in Schema 12 dargestellt ist.

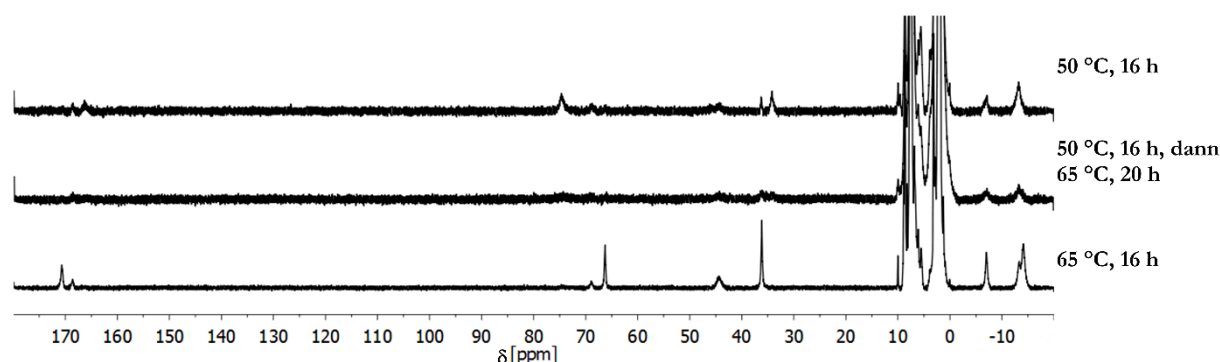


**Schema 12:** Ligandenaustauschreaktionen mit  $[\text{Cu}^{\text{MePy}}]$  (a) und  $[\text{Cu}^{\text{Py}}]$  (b) vermittelt durch die Zugabe von dppp als Chelatliganden unter Bildung der entsprechenden bipyramidalen Käfige und überschüssiger Metalloliganden.

Zu einer Lösung von  $[\text{Cu}^{\text{MePy}}]$  wurden sechs Äquivalente des Chelatliganden dppp gegeben, um die gewünschte Komplex-zu-Komplex Umwandlung zu provozieren (Schema 12a). Die Reaktion wurde zunächst bei 50 °C durchgeführt, da die Herstellung der beteiligten Käfige ebenfalls bei dieser Temperatur stattfand. Jedoch konnte beobachtet werden, dass sich ein unlöslicher Feststoff bildete, dessen Anteil bei folgender Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 65 °C noch

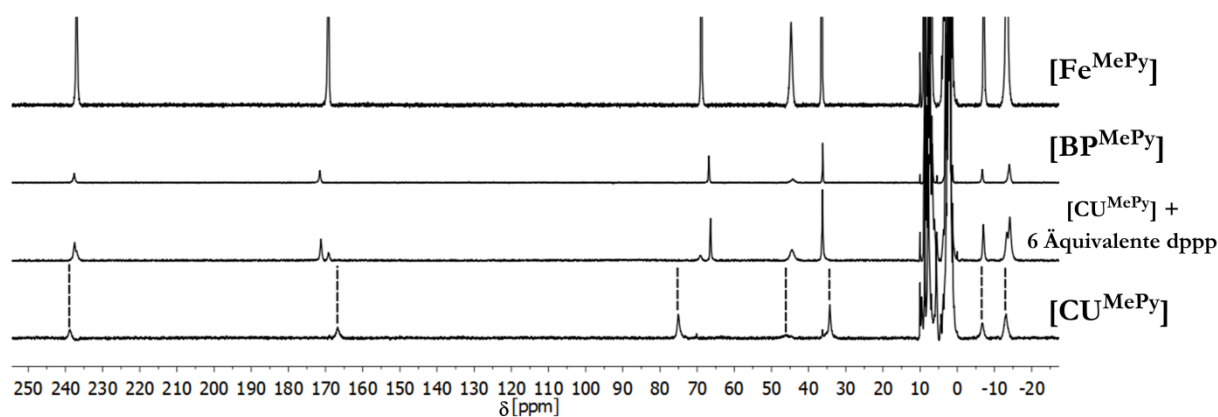


weiter zunahm. Die  $^1\text{H-NMR}$  Spektren der Reaktion zeigen, dass die Umwandlung unter diesen Bedingungen nicht erfolgreich war, da lediglich undefinierte Signale beobachtet werden konnten, die vermutlich auf die Bildung unlöslicher Oligomere zurückzuführen sind. Dieses Problem konnte umgangen werden, indem die Reaktionslösung sofort nach Zugabe von  $\text{dppp}$  zum kubischen Käfig auf  $65\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt wurde (Abbildung 46). Nach 16 Stunden konnte ein  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum gemessen werden, das der exakten Überlagerung der Spektren von  $[\text{BP}^{\text{MePy}}]$  und  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$  entspricht, wobei die Signale von  $[\text{CU}^{\text{MePy}}]$  vollständig verschwunden waren (Abbildung 47). Die enorme strukturelle Umwandlung vom kubischen Käfig zur trigonalen Bipyramide und freien Metalloliganden, ausgelöst durch die Zugabe eines Chelatliganden als chemischen Stimulus, war also erfolgreich.



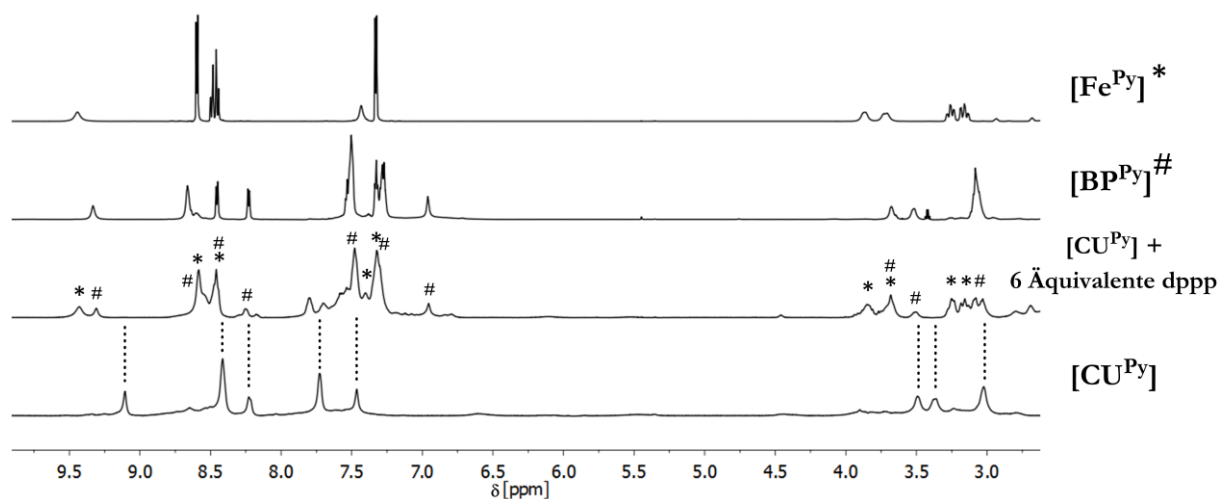
**Abbildung 46:**  $^1\text{H-NMR}$  Spektren der Ligandenaustauschreaktion von  $[\text{CU}^{\text{MePy}}]$  zu  $[\text{BP}^{\text{MePy}}]$  und  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$  durch die Zugabe von  $\text{dppp}$  bei verschiedenen Reaktionsbedingungen (400 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K).

Ein Evans-Experiment mit dem isolierten Gemisch aus  $[\text{BP}^{\text{MePy}}]$  und  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$  ergab außerdem, dass die molare magnetische Suszeptibilität  $\chi_M T$  pro Eisen(II)kation  $3.06\text{ cm}^3\text{K/mol}$  betrug, sodass diese erwartungsgemäß weiterhin im high-spin Zustand vorlagen. Anders als bei den Subkomponentenaustauschreaktionen fand hier demnach keine Änderung des Spinzustandes statt.



**Abbildung 47:**  $^1\text{H-NMR}$  Spektren von  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$  (oben),  $[\text{BP}^{\text{MePy}}]$  (zweites von oben), der Ligandenaustauschreaktion (zweites von unten) und  $[\text{Cu}^{\text{MePy}}]$  (unten) (300 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K). Die gestrichelten Linien dienen lediglich der Veranschaulichung der Abwesenheit der Signale von  $[\text{Cu}^{\text{MePy}}]$  nach der Transformation.

Die analoge Transformation sollte natürlich auch mit dem diamagnetischen System getestet werden. Auch hier wurde die Reaktionslösung nach der Zugabe von dppp zu einer Lösung von  $[\text{Cu}^{\text{Py}}]$  in Acetonitril- $d_3$  sofort auf 65 °C erhitzt, um die Bildung von Oligomeren zu vermeiden. Nach 16 Stunden konnte ein  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum aufgenommen werden, welches die überlagerten Signalsätze der trigonalen Bipyramide  $[\text{BP}^{\text{Py}}]$  und des Metalloliganden  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$  zeigt, jedoch keine Signale, die der kubischen Ausgangsstruktur zugeordnet werden konnten (Abbildung 48).

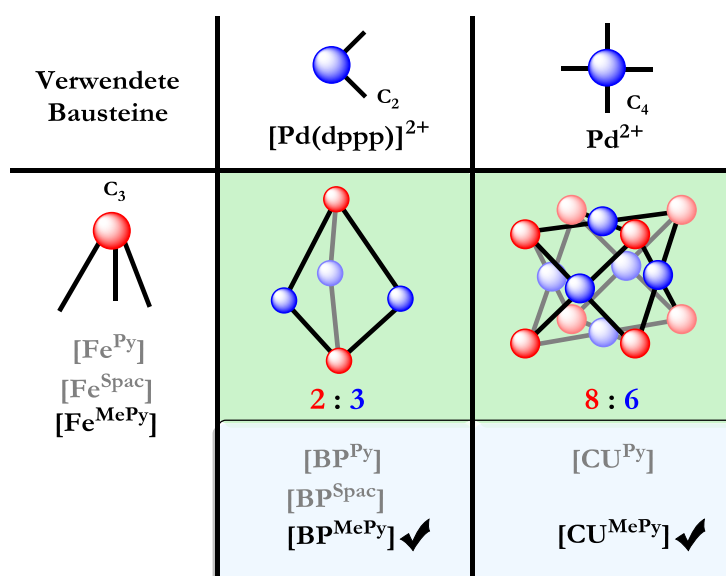


**Abbildung 48:**  $^1\text{H-NMR}$  Spektren von  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$  (oben; 500 MHz),  $[\text{BP}^{\text{Py}}]$  (zweites von oben; 700 MHz), der Ligandenaustauschreaktion (zweites von unten; 500 MHz) und  $[\text{Cu}^{\text{Py}}]$  (unten, 700 MHz) (jeweils in Acetonitril- $d_3$  bei 298 K). Die gestrichelten Linien dienen der Veranschaulichung der Abwesenheit der Signale von  $[\text{Cu}^{\text{Py}}]$  nach der Transformation. Die Kürzel \* und # dienen der Zuordnung von  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$  und  $[\text{BP}^{\text{Py}}]$  nach der Transformation.

Demnach konnte auch der diamagnetische Würfel mit dem gleichen chemischen Stimulus erfolgreich in die entsprechende Bipyramide und den freien Metalloliganden transformiert werden. Ein Evans-Experiment nach der Umwandlung bewies zudem, dass die Eisen(II)kationen nach der Reaktion noch immer im low-spin Zustand vorlagen und sich demnach auch hier der Spinzustand der Eisenzentren nicht änderte.

Ich hoffe mit diesem Kapitel gezeigt zu haben, dass selbst kleine Änderung in einem supramolekularen System enorm große Folgen für die Eigenschaften und das Verhalten der Aggregate haben können. Sind diese Folgen planbar, eröffnen sie die Möglichkeit, supramolekulare Systeme vergleichsweise leicht gezielt zu manipulieren. Hier konnte durch die Einführung einer Methylgruppe sterische Spannung in heterobimetallische Käfige eingebracht und somit der paramagnetische high-spin Zustand von Eisen(II)kationen stabilisiert werden. Die sterische Spannung um die Eisenzentren konnte genutzt werden, um dynamische Komplex-zu-Komplex Umwandlungen durchzuführen, in denen die sterisch anspruchsvollen Bausteine durch kleinere Komponenten ausgetauscht wurden. Der resultierende Abbau der Spannung hatte die Änderung des Spinzustandes der Eisen(II)kationen in den low-spin Zustand zur Folge. Außerdem konnte die bevorzugte Koordination von Chelatliganden ausgenutzt werden, um Ligandenaustauschreaktionen zu provozieren, in denen kubische Käfige in trigonal bipyramidale Aggregate überführt werden konnten.

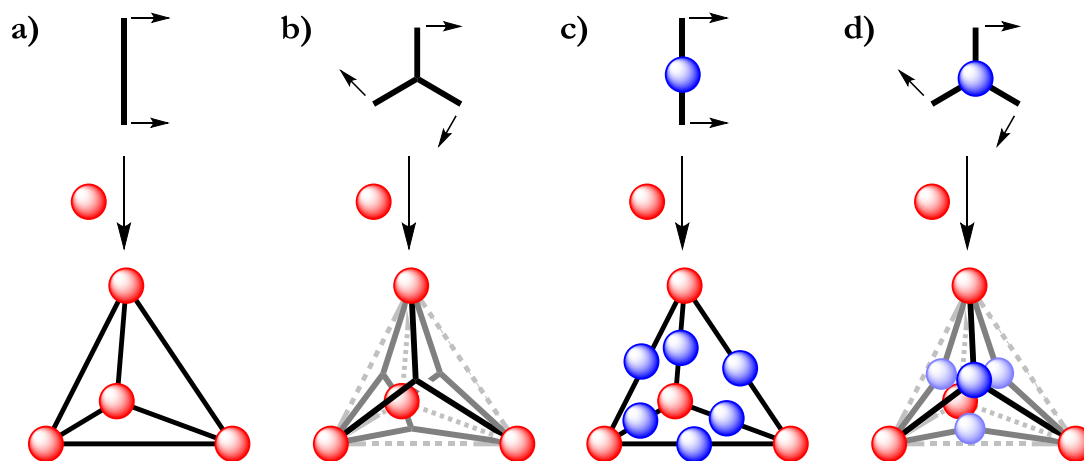
Die Abbildung 49 zeigt nun einen Überblick über die bis hierher hergestellten heterobimetallischen Aggregate, wobei die Käfige aus diesem Kapitel in der molekularen Bibliothek ergänzt wurden.



**Abbildung 49:** Schematischer Überblick über die in den Kapiteln 3.1 und 3.2 erfolgreich hergestellten heterobimetallischen Komplexe. Die Komplexe dieses Kapitels sind in schwarz aufgeführt.

### 3.3 Heterobimetallische Tetraeder – Ein kleiner Exkurs

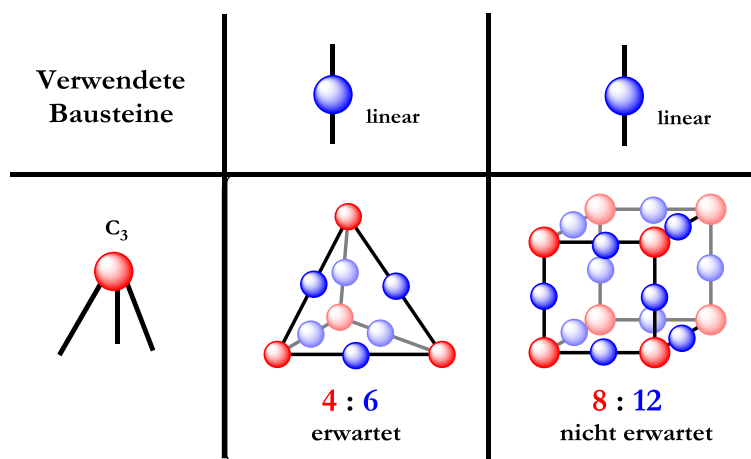
Das folgende Kapitel soll ein kleiner Exkurs in die Welt der heterobimetallischen Tetraeder sein. Während es unzählige homometallische Beispiele für tetraedrische Käfige gibt,<sup>[74,85,135–140]</sup> ist die Zahl der bekannten heterobimetallischen Tetraeder erstaunlich gering.<sup>[27,141]</sup> Dieses Phänomen kann zu einem gewissen Grad auf die Schwierigkeit in der Herstellung der entsprechenden Verbindungen zurückgeführt werden. Gemäß dem Symmetry-Interaction-Ansatz können homometallische kantenverbrückte Tetraeder erhalten werden, indem oktaedrisch koordinierende Metallkationen mit ditopen, zweizähligen Chelatliganden kombiniert werden, die einen Winkel von  $70.6^\circ$  zwischen den beiden Chelatvektoren realisieren können (Abbildung 50a).<sup>[59]</sup> Flächenverbrückte Tetraeder sind dagegen zugänglich, indem planare, tritope,  $C_3$ -symmetrische Liganden mit oktaedrisch koordinierenden Metallkationen eingesetzt werden, welche zu einem optimalen Annäherungswinkel von  $19.4^\circ$  führen (Abbildung 50b).<sup>[59]</sup> Tatsächlich sind beide Ligandenvariationen in der Regel leicht zugänglich und die Synthese entsprechender Käfige ist somit gut realisierbar. Im Fall der heterobimetallischen Tetraeder muss eine zusätzliche Überlegung angestellt werden. Wenn der Symmetry-Interaction-Ansatz, der sich für die Herstellung von Tetraedern bewährt hat, beibehalten werden soll, so muss entweder ein zweiter Metallbaustein mit einem Koordinationswinkel von  $180^\circ$  in einen ditopen Metalloliganden integriert werden, um kantenverbrückte Tetraeder zu erhalten (Abbildung 50c), oder es muss ein zweiter Metallbaustein, der eine planare,  $C_3$ -symmetrische Koordination sicherstellt, ins Symmetriezentrum des tritopen Metalloliganden eingebaut werden, um flächenverbrückte Tetraeder zu erhalten (Abbildung 50d).



**Abbildung 50:** Schematische Darstellung der Möglichkeiten zur Herstellung homo- und heterometallischer Tetraeder gemäß dem Symmetry-Interaction-Ansatz. Die kleinen Pfeile markieren die Chelatvektoren.

Als Metallbaustein für einen linearen, ditopen Metalloliganden würden sich Platin(II)- und Palladium(II)kationen eignen, da diese durch eine *trans*-selektive Koordination den geforderten  $180^\circ$  Winkel erfüllen würden. Jedoch kann es schwierig sein Liganden zu finden, die eine effektive *trans*-Blockierung zulassen, ohne in die cisoide Konfiguration zu isomerisieren. Eine solche Isomerisierung zu  $90^\circ$ -Bausteinen hätte nämlich die anschließende Bildung von trigonal bipyramidalen Käfigen zur Folge (s.  $[\text{BP}^{\text{Py}}]$  und  $[\text{BP}^{\text{MePy}}]$ ), welche entropisch sogar bevorzugt sind, da doppelt so viele bipyramidale wie tetraedrische Käfige gebildet werden würden.

Tritope Metalloliganden für flächenverbrückte heterobimetallische Tetraeder wären hingegen mit oktaedrisch koordinierenden Metallkationen und entsprechenden zweizähligen Chelatliganden zugänglich, da diese  $C_3$ -symmetrisch angeordnet wären.

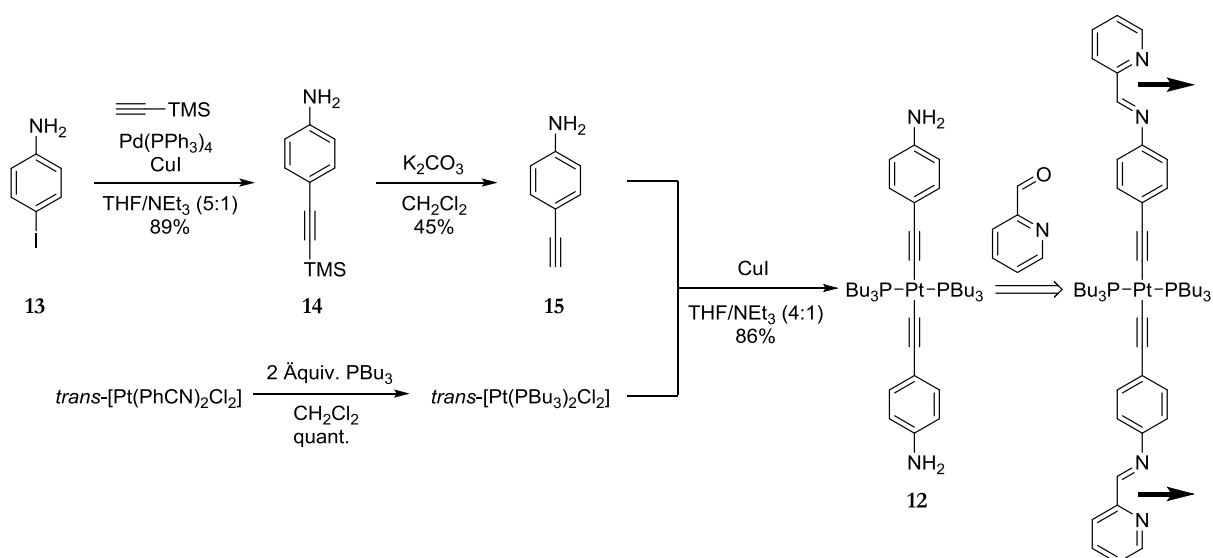


**Abbildung 51:** Schematische Darstellung der geplanten Herstellung eines heterobimetallischen Tetraeders. Die gegebenen Bausteine würden auch die Herstellung eines kantenverbrückten Würfels zulassen, dieser soll jedoch nicht gebildet werden.

Der hier gewählte Ansatz entspricht dem Ansatz des linearen Metalloliganden zum Aufbau kantenverbrückter heterobimetallischer Tetraeder (Abbildung 50c). Mit diesem System ließe sich nicht nur ein Tetraeder, sondern auch ein kantenverbrückter Würfel herstellen (Abbildung 51). Dieser wird jedoch nicht als Produkt erwartet, da die Bildung des kleineren Tetraeders entropisch stark begünstigt sein sollte. Um zu gewährleisten, dass der lineare Metalloligand tatsächlich nicht isomerisiert und somit einen Baustein mit einem  $90^\circ$  Winkel bilden würde, wurde jedoch ein kleiner Trick angewendet. Der Metalloligand wurde aus einem Platin(II)kation aufgebaut, welches von zwei *trans*-ständigen Phosphinliganden koordiniert wird und zusätzlich zwei Pt- $C_{sp}$ -Bindungen aufweist. Theoretischen Berechnungen zufolge sind die Alkynylliganden in solchen  $\eta^1$ -Alkynylplatin(II)-komplexen sehr gute  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donoren, sodass die Verbindungen eine bemerkenswert hohe Stabilität aufweisen.<sup>[142]</sup> Da in der Synthese lediglich *trans*-konfigurierte

Platin(II)kationen eingesetzt werden, kann außerdem sichergestellt werden, dass der geforderte  $180^\circ$  Winkel erfüllt wird. Die generell geringe Tendenz von Platin(II)kationen zur Isomerisierung und reduktiven Eliminierung erhöht die Stabilität solcher Systeme zusätzlich. Da die Platin-Kohlenstoff-Bindung jedoch einen signifikanten  $\sigma$ -Bindungscharakter hat, weshalb solche Komplexe auch  $\sigma$ -Alkynylplatin(II)komplexe genannt werden, wird das Konzept der Selbstorganisation von nicht-kovalent verbundenen Bausteinen an dieser Stelle ausgedrückt. Solche  $\eta^1$ -Alkynylplatin(II)komplexe finden breite Anwendung für photochemische Prozesse,<sup>[143-146]</sup> es gibt aber auch Studien, die das Potential solcher Verbindungen als Cytostatika evaluieren.<sup>[147]</sup>

Aufbauend auf den vorgestellten Überlegungen zeigt das Schema 13, wie der entwickelte Metalloligand **12** synthetisch zugänglich ist. Die endständigen Aminogruppen in **12** erlauben schließlich mit Pyridin-2-carbaldehyd, im Sinne des Subcomponent Self-Assembly, den Aufbau chelatisierender Pyridylimin-Motive zur Koordination eines oktaedrisch koordinierenden Metallkations.



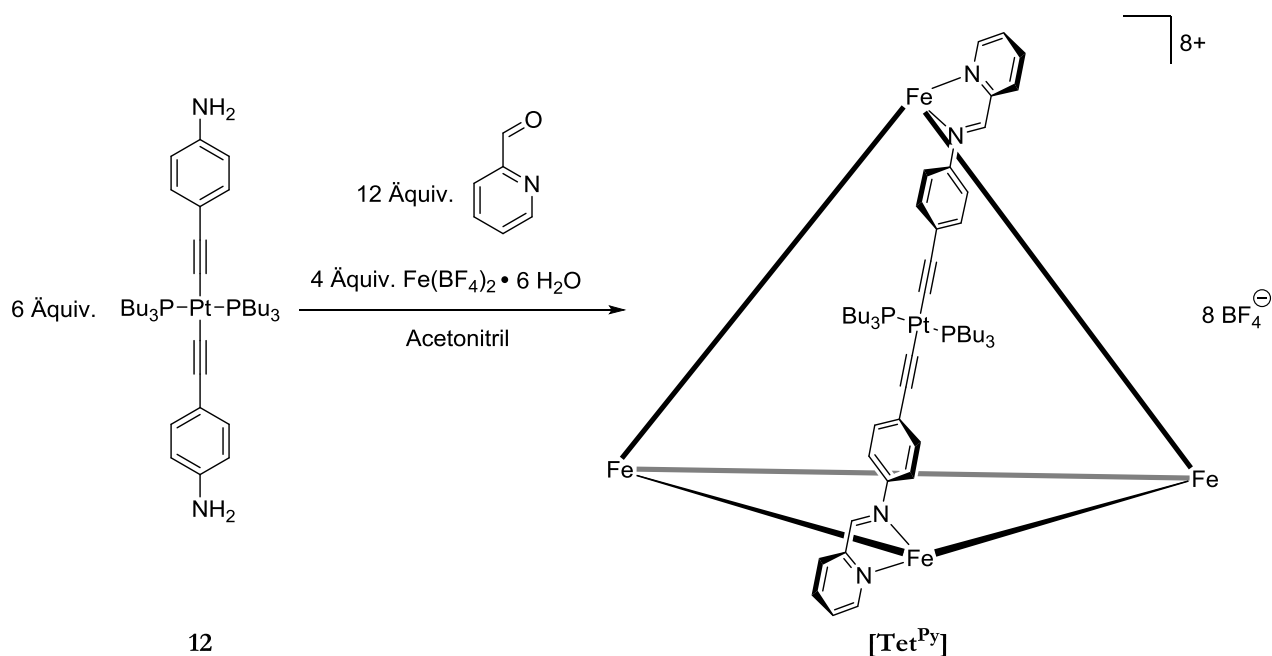
**Schema 13:** Herstellung des linearen Metalloliganden **12** ausgehend von 4-Iodanilin **13** und *trans*-Bis(benzonitril)platin(II)chlorid. Die dicken Pfeile markieren die Chelatvektoren.

Zunächst wurde 4-Iodanilin **13** in einer Sonogashira-Kreuzkupplungsreaktion mit TMS-Acetylen zum geschützten Alkin **14** umgesetzt, welches schließlich mit Kaliumcarbonat zum freien (4-Aminophenyl)ethin **15** entschützt werden konnte.<sup>[148]</sup> Die geringe Ausbeute der Entschützung von 45% ist auf die enorme Labilität des Produktes zurückzuführen. Während der säulenchromatographischen Reinigung bildete sich eine braune Fraktion, deren Anteil mit zunehmender Dauer der Säulenchromatographie weiter zunahm. Gleichzeitig sank die erreichbare

Ausbeute mit zunehmender Dauer der Chromatographie. Das isolierte Alkin muss zwingend im Eisfach aufbewahrt und alsbald verwendet werden.<sup>[149]</sup>

Eine Ligandenaustauschreaktion von *trans*-Bis(benzonitril)platin(II)chlorid mit Tributylphosphin lieferte *trans*-Bis(tributylphosphin)platin(II)chlorid in einer quantitativen Ausbeute, wobei die schwachen Nitrilliganden durch deutlich stärker bindende Phosphinliganden substituiert wurden. Schließlich wurde *trans*-Bis(tributylphosphin)platin(II) mit dem Alkin **15** im Verhältnis 1:2 unter Sonogashira-analogen Reaktionsbedingungen umgesetzt. Hierbei kam es zu einer doppelten Transmetallierung, in welcher die beiden Chloroliganden am Platin(II)kation durch die Alkynylliganden ersetzt wurden. Der resultierende neutrale Metalloligand **12** wurde in einer guten Ausbeute von 86% isoliert. Während das Alkin **15** eine nur sehr geringe Lagerstabilität aufweist und das freie Tributylphosphin an Luft augenblicklich oxidiert, ist die Stabilität beider Liganden im Platin(II)komplex deutlich erhöht. Dieser muss zwar unter Schutzgas im Eisfach gelagert werden, ist unter diesen Bedingungen jedoch einige Wochen stabil und kann zudem ohne weiteres an Luft gehandhabt werden.<sup>[149]</sup>

Dem Ansatz in Abbildung 50c folgend zeigt das Schema 14 die Herstellung des heterobimetallischen Tetraeders [**Tet**<sup>Py</sup>].

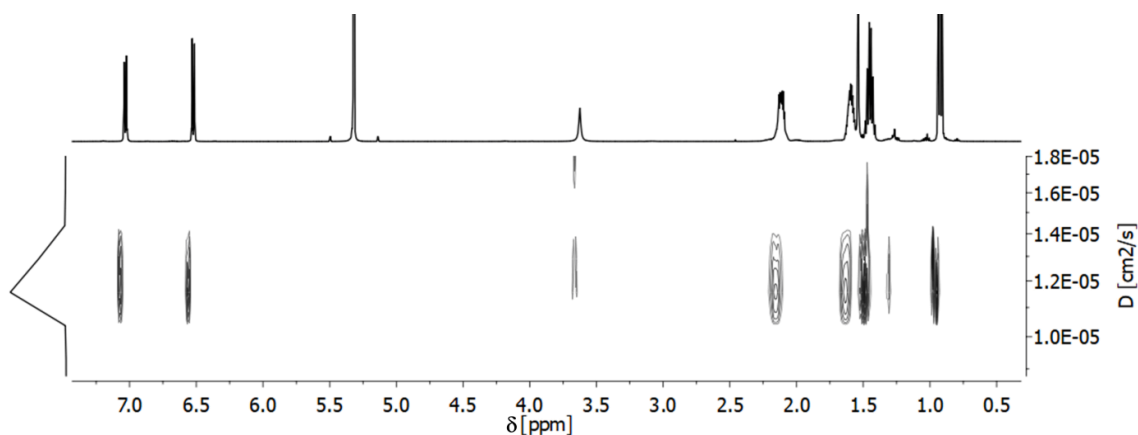


**Schema 14:** Herstellung des heterobimetallischen Tetraeders [**Tet**<sup>Py</sup>] aus dem Metalloliganden **12** und Pyridin-2-carbaldehyd.

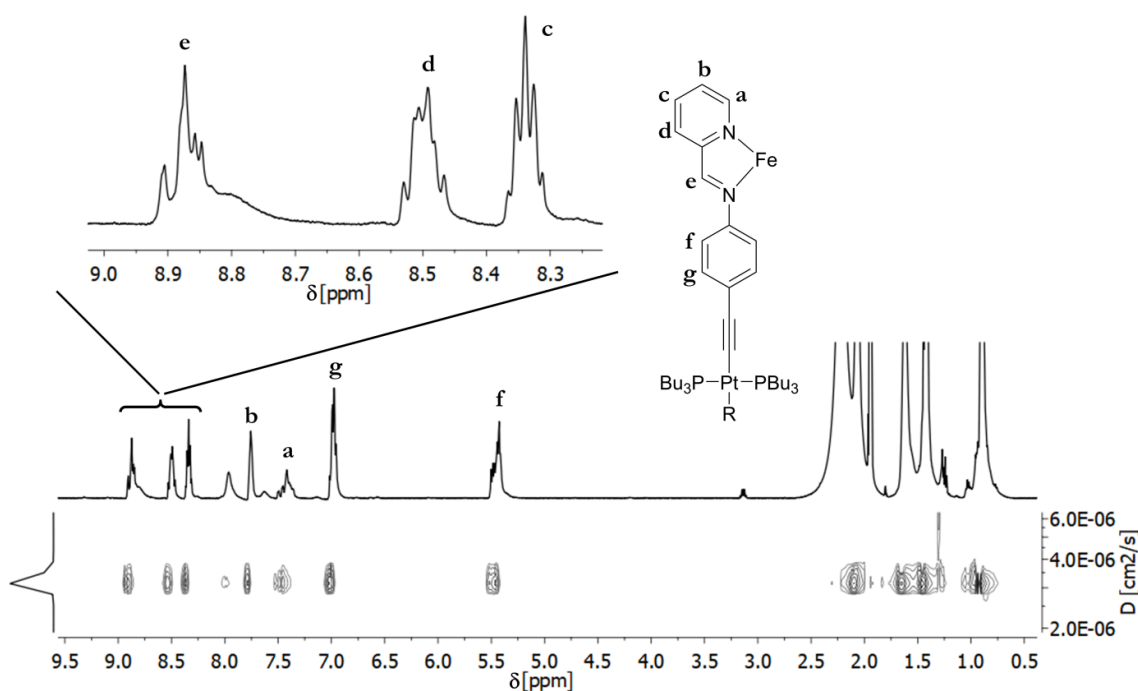
Wurden sechs Äquivalente des Metalloliganden **12** mit zwölf Äquivalenten Pyridin-2-carbaldehyd und vier Äquivalenten Eisen(II)tetrafluoroborat-Hexahydrat in Acetonitril umgesetzt, so konnte nach 16 Stunden bei 40 °C der heterobimetallische Tetraeder [**Tet<sup>Py</sup>**] als dunkelroter Feststoff in einer guten Ausbeute von 87% isoliert werden.

Werden die <sup>1</sup>H-NMR Spektren des Metalloliganden und des Tetraeders verglichen, so fällt auf, dass das Spektrum des Metalloliganden definierte Signale einer symmetrisch aufgebauten Verbindung zeigt (Abbildung 52), während im Spektrum des Tetraeders äußerst komplizierte Signalaufspaltungen gefunden werden (Abbildung 53). Da das DOSY-NMR Spektrum des Tetraeders jedoch eindeutig zeigt, dass die beobachteten Signale alle derselben Verbindung zugeordnet werden können, kann von einer erfolgreichen Synthese des heterobimetallischen Tetraeders ausgegangen werden. Die komplizierte Signalaufspaltung ist somit vermutlich auf die Symmetrie des Käfigs zurückzuführen. Da der Tetraeder vier stereogene Zentren besitzt, nämlich die oktaedrisch koordinierten Eisen(II)kationen, sind prinzipiell drei unterschiedliche Symmetriegruppen denkbar. Im Fall, dass alle Eisenzentren gleich konfiguriert wären und die Tetraeder homochiral vorliegen würden, würde eine *T*-Symmetrie vorliegen und das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum würde einen einzelnen sehr einfachen Signalsatz zeigen. Wären jeweils nur zwei Eisenzentren gleich konfiguriert würde der Käfig *S*<sub>4</sub>-Symmetrie aufweisen und es würde ein Satz mit dreimal so vielen Signalen erwartet werden, in dem die entsprechenden Signale eine 1:1:1-Intensität aufweisen sollten.<sup>[150]</sup> Wären drei Eisenzentren gleich und nur eines anders konfiguriert, so wäre der Käfig lediglich *C*<sub>3</sub>-symmetrisch und das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum würde einen Signalsatz mit sogar viermal so vielen Signalen zeigen, die eine 1:1:1:1-Intensität aufweisen sollten.<sup>[151]</sup> Leider sind die Signale im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von [**Tet<sup>Py</sup>**] äußerst überlagert, sodass keine eindeutige Aussage über die vorliegende Symmetrie getroffen werden kann. Eindeutig ist jedoch, dass nicht ausschließlich *T*- oder *S*<sub>4</sub>-symmetrische Käfige vorliegen, sondern ein Produktgemisch aus verschiedenen Stereoisomeren.



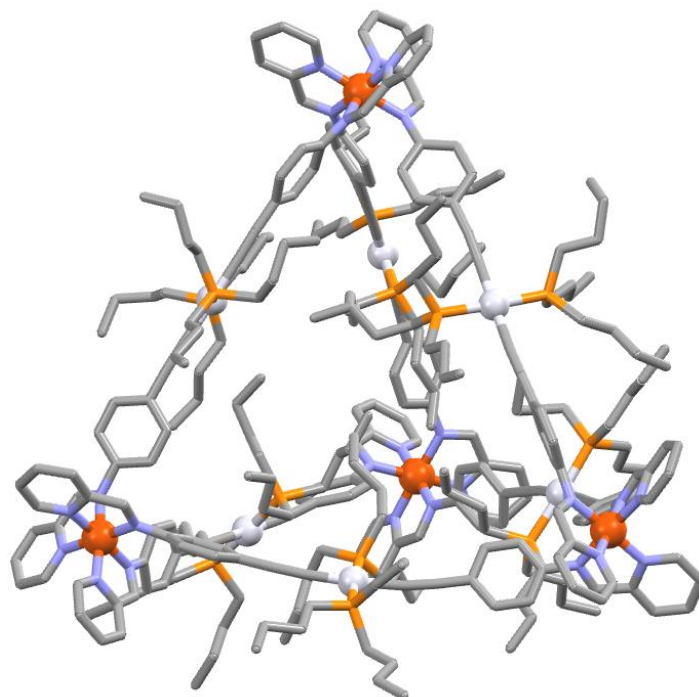


**Abbildung 52:**  $^1\text{H}$ -NMR und  $^1\text{H}$ -2D-DOSY Spektrum des Metallliganden **12** (500 MHz, Dichlormethan- $d_2$ , 298 K).



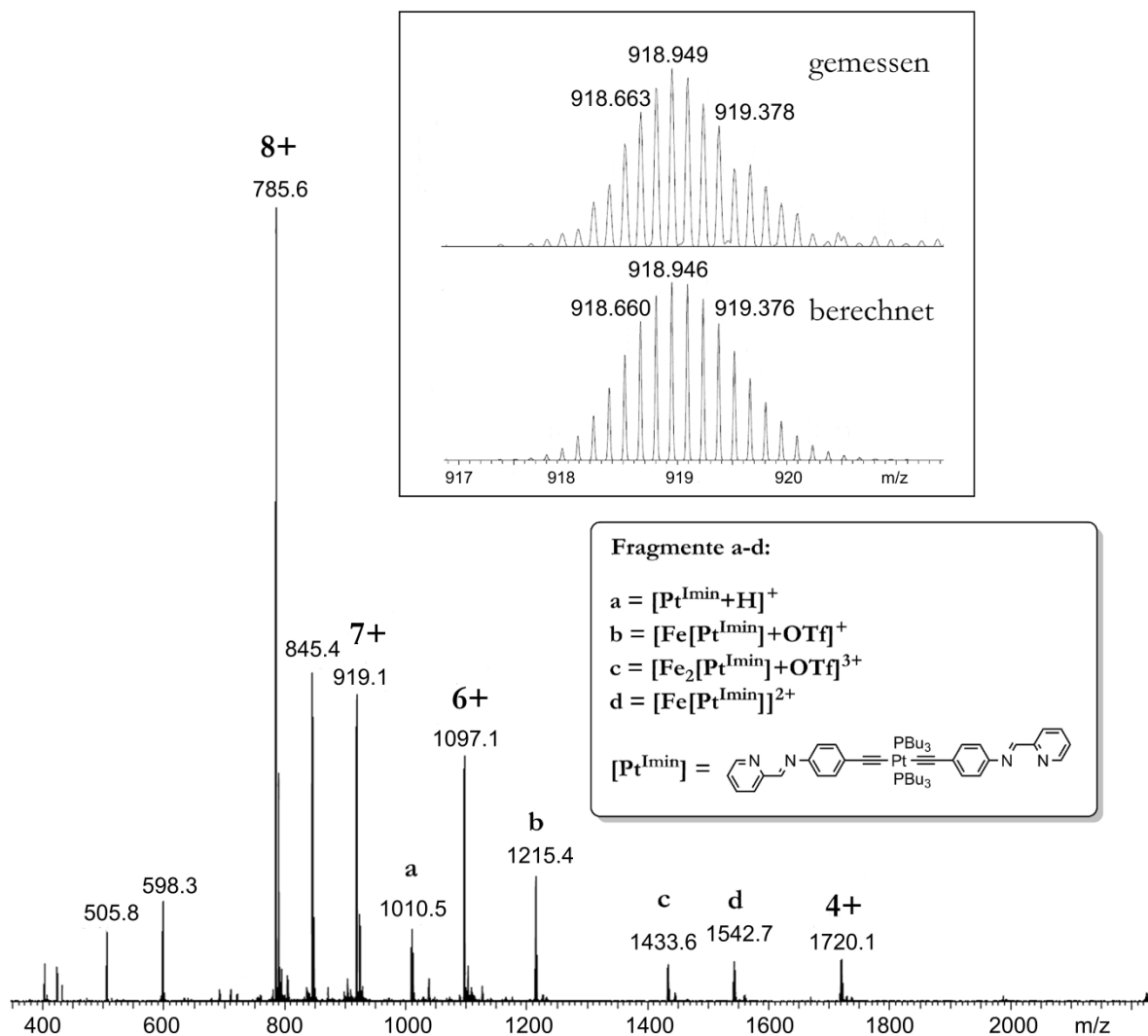
**Abbildung 53:**  $^1\text{H}$ -NMR und  $^1\text{H}$ -2D-DOSY Spektrum des Tetraeders **[Tet<sup>Py</sup>]** (500 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K). Die Vergrößerung zeigt das komplizierte Aufspaltungsmuster der Signale.

Mit Hilfe des DOSY-NMR Spektrums konnte allerdings wenigstens der Diffusionskoeffizient ermittelt werden und aus diesem der hydrodynamische Radius der entstehenden Tetraeder berechnet werden. Der hydrodynamische Durchmesser beträgt 33.6 Å und passt somit unter Berücksichtigung der Unterschiede zwischen einer Kugel und einem Tetraeder leidlich gut zum gemessenen Durchmesser einer energieminierten Struktur der kationischen Einheit von **[Tet<sup>Py</sup>]** ( $D = 28.6 \text{ \AA}$ ) (Abbildung 54).



**Abbildung 54:** GFN2-xTB<sup>[91-93]</sup> optimierte Struktur der kationischen Einheit des T-symmetrischen metallosupramolekularen Tetraeders [**Tet<sup>Py</sup>**] in der Gasphase. Der Käfig wurde als T-symmetrisches (all- $\Delta$ )-Enantiomer minimiert. Farbcode: rot – Eisen, blau – Stickstoff, grau – Kohlenstoff, weiß – Platin, orange – Phosphor.

Es gelang zudem, den heterobimetallischen Tetraeder massenspektrometrisch in der Gasphase nachzuweisen. Abbildung 55 zeigt das gemessene ESI Massenspektrum, das schön die Bildung des erwarteten Käfigs [**Tet<sup>Py</sup>**] zeigt. Neben einer Serie an Signalen, die den intakten Tetraeder mit verschiedenen Anzahlen an Triflat-Gegenionen zeigt, ist aus dem Massenspektrum außerdem ersichtlich, dass der Käfig in der Gasphase zur Fragmentierung neigt. Es konnten verschiedene Fragmente identifiziert werden, die alle den neugebildeten Metalloliganden mit zwei Pyridylimin-Einheiten enthalten. Letztlich konnte die Messung der exakten Masse bestätigen, dass die chemische Zusammensetzung der erzeugten Verbindung tatsächlich der erwarteten Struktur des heterobimetallischen Tetraeders entspricht.







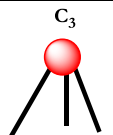
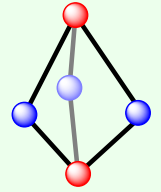
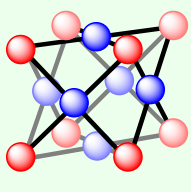
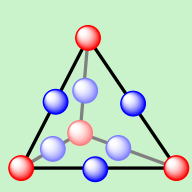
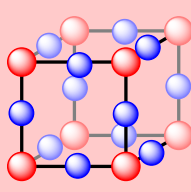
**Abbildung 55:** ESI(+) Massenspektrum von  $[\text{Tet}^{\text{Py}}]$ . Die markierten Signale entsprechen jeweils der Ladung von  $[\text{Tet}^{\text{Py}} - x \text{OTf}]^{x+}$ . Der obere Kasten zeigt die berechnete exakte Masse von  $[\text{Tet}^{\text{Py}} - 7 \text{OTf}]^{7+}$  (unten) und die entsprechende gemessene exakte Masse (oben). Der untere Kasten gibt die Zusammensetzungen der beobachteten Fragmente a – d an.

Leider gelang es trotz vieler Versuche nicht den heterobimetallischen Tetraeder  $[\text{Tet}^{\text{Py}}]$  zu kristallisieren. Das Vorliegen verschiedener Diastereomere und Enantiomere in einem dynamischen Gleichgewicht könnte ein Grund dafür sein, dass die Kristallisation aus einer Lösung des Komplexes sehr schwierig ist. Unter Umständen erschweren zudem die Butylreste an den Tetraederkanten die Kristallisation, sodass die Wahl eines anderen Phosphinliganden hier dennoch zum Erfolg führen könnte. Die NMR spektroskopischen und ESI massenspektrometrischen Befunde legen jedoch nahe, dass die Herstellung des Tetraeders  $[\text{Tet}^{\text{Py}}]$  ausgehend vom Metalloliganden **12** erfolgreich war.

Dieses kurze Kapitel sollte zeigen, dass neben bipyramidalen und kubischen Käfigen auch heterobimetallische Tetraeder zugänglich sind, wobei die gleichen Planungsansätze und

## Heterobimetallische Tetraeder – Ein kleiner Exkurs

Synthesestrategien wie zuvor angewendet werden konnten. Dieser Tetraeder vervollständigt somit die geometrischen Körper, die mit *fac*-konfigurierten  $C_3$ -symmetrischen Bauelementen in Kombination mit Palladium(II)- oder Platin(II)kationen zugänglich sind: divalente  $90^\circ$  Elemente führen zu trigonalen Bipyramiden, divalente  $180^\circ$  Elemente zu Tetraedern und tetravalente  $90^\circ$  Elemente führen zur Bildung von kubischen Strukturen. Der entsprechend erweiterte Überblick über die bis hierher hergestellten Komplexe ist in Abbildung 56 gezeigt.

Verwendete Bausteine	 $C_2$ [Pd(dppp)] <sup>2+</sup>	 $C_4$ Pd <sup>2+</sup>	 linear 12	 linear 12
$C_3$  Fe <sup>2+</sup> [Fe <sup>Py</sup> ] [Fe <sup>Spac</sup> ] [Fe <sup>MePy</sup> ]	 2 : 3	 8 : 6	 4 : 6	 8 : 12
	[BP <sup>Py</sup> ] [BP <sup>Spac</sup> ] [BP <sup>MePy</sup> ]	[CU <sup>Py</sup> ] [CU <sup>MePy</sup> ]	[Tet <sup>Py</sup> ] ✓	✗

**Abbildung 56:** Schematischer Überblick über die in den Kapiteln 3.1, 3.2 und 3.3 hergestellten heterobimetallischen Komplexe. Der Komplex dieses Kapitels ist in schwarz aufgeführt.

Im Fokus des folgenden Kapitels wird nun ein äußerst spannendes Phänomen stehen: der Spin-Crossover.

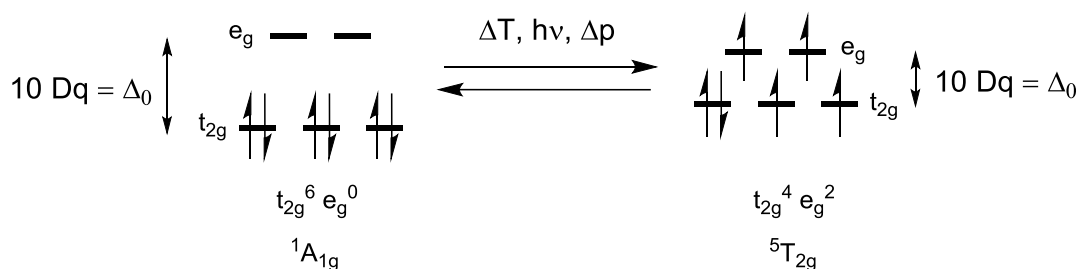
### 3.4 Spin-Crossover Würfel – Heterobimetallische Schalter

In diesem Kapitel sollen heterobimetallische Würfel hergestellt werden, welche sich als molekulare Schalter eignen könnten. Die Grundlage dieses Schaltens soll der Spin-Crossover, also der Wechsel des Spinzustandes zwischen low-spin und high-spin sein. Es wurde bereits vorgestellt, dass Eisen(II)kationen abhängig vom gegebenen Ligandensystem in der Lage sind den diamagnetischen low- oder den paramagnetischen high-spin Zustand einzunehmen. Außerdem wurden bereits chemische Stimuli eingesetzt, um diesen Zustand (physikalisch irreversibel) zu ändern. Nun sollen jedoch Ligandensysteme gefunden werden, die eine reversible Änderung des Spinzustandes als Antwort auf einen physikalischen Reiz wie z.B. die Änderung der Temperatur zulassen, sodass ‚Schaltvorgänge‘ möglich werden.

#### 3.4.1 Das Spin-Crossover Phänomen

Im Jahre 1931 berichteten Cambi und Szegő über das unerwartete magnetische Verhalten einer Reihe von Eisen(III)komplexen und entdeckten somit erstmals den Spin-Crossover.<sup>[152]</sup> Damit eröffneten sie ein bis heute lebendiges Forschungsgebiet. Es dauerte jedoch weitere 30 Jahre bis erstmals von Spin-Crossover Verbindungen des Eisen(II) berichtet wurde.<sup>[153]</sup> Heute stellen Eisen(II)-basierte Spin-Crossover Verbindungen den größten Teil der bekannten Materialien dar.

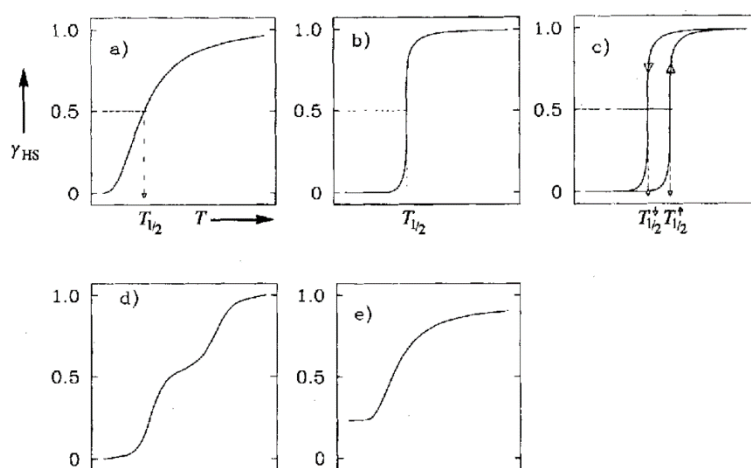
Dem Spin-Crossover liegt die reversible Änderung des Spinzustandes zugrunde. Im oktaedrischen Ligandenfeld können Übergangsmetallkationen mit einer Elektronenkonfiguration von  $d^4 - d^7$  entweder im low-spin, oder im high-spin Zustand vorliegen. Welcher der beiden Zustände vorliegt, wird maßgeblich durch die Liganden beeinflusst, da diese die Stärke der Ligandenfeldaufspaltung bestimmen (Abbildung 57).



**Abbildung 57:** Schematische Darstellung der möglichen Spinzustände eines  $d^6$ -Systems (bspw. Eisen(II)) im oktaedrischen Ligandenfeld.

Vereinfacht kann entschieden werden, ob der low-spin oder der high-spin Zustand vorliegt, wenn zwei energetische Beiträge miteinander verglichen werden: Die Ligandenfeldaufspaltung  $\Delta_0$  und die mittlere Spinpaarungsenergie. Koordinieren starke Liganden an das Übergangsmetallkation, so wird die Ligandenfeldaufspaltung  $\Delta_0$  groß und es ist günstiger alle Elektronen im  $t_{2g}$ -Orbitalsatz zu verteilen, da die Spinpaarungsenergie kleiner ist als  $\Delta_0$ . Koordinieren jedoch schwache Liganden an das Metallkation, so wird die Ligandenfeldaufspaltung  $\Delta_0$  entsprechend kleiner. Ist  $\Delta_0$  schließlich kleiner als die mittlere Spinpaarungsenergie, so werden die Elektronen gemäß der Hund'schen Regel verteilt und auch der  $e_g$ -Orbitalsatz wird besetzt. Besonders interessant sind Situationen, in denen die Ligandenfeldaufspaltung in etwa so groß ist wie die mittlere Spinpaarungsenergie, sodass bereits geringe äußere Einflüsse ausreichen, um eine Änderung des Spinzustandes zu provozieren. In einem solchen Fall liegen Spin-Crossover Verbindungen vor.<sup>[83]</sup> Die Triebkraft für diesen Prozess ist hierbei insbesondere entropischer Natur. Beim Wechsel in den high-spin Zustand entfallen etwa 30% des Entropiegewinns auf elektronische Beiträge, die übrigen 70% verteilen sich auf Beiträge aus intramolekularen Streck- und Deformationsschwingungen.<sup>[154]</sup>

Die äußeren Reize, die einen Spin-Crossover zur Folge haben können, sind insbesondere die Temperatur,<sup>[155–158]</sup> aber auch der Druck<sup>[159,160]</sup> oder Lichteinstrahlung.<sup>[161,162]</sup> Werden also die magnetischen Eigenschaften einer Substanz in Abhängigkeit der Temperatur (oder des Drucks) untersucht, so kann das Ergebnis als Kurve aufgetragen werden, die den Verlauf des Spin-Crossovers anzeigt (Abbildung 58).



**Abbildung 58:** Darstellung verschiedener Spin-Crossover Situationen.  $\gamma_{\text{HS}}$  ist hierbei die Molfraktion der Metallzentren im high-spin Zustand. Verwendet mit freundlicher Genehmigung der Angewandten Chemie, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.<sup>[83]</sup>

Wenn überhaupt ein Spin-Crossover beobachtet wird, so erfolgt dieser meist graduell, wobei die Verteilung der Spinzustände einer Boltzmann-Verteilung folgt (Abbildung 58a). Diese Situation ist insbesondere in Lösung zu beobachten, da die Moleküle hier in der Regel keine intermolekularen kooperativen Effekte zeigen. Liegen kooperative Effekte in Kristallpackungen vor, so kann unter Umständen ein abrupter Spin-Crossover (Abbildung 58b), oder sogar ein Spin-Crossover mit Hysterese (Abbildung 58c) beobachtet werden. Zusätzliche Möglichkeiten sind der stufenweise Übergang (Abbildung 58d), sowie ein unvollständiger Spin-Crossover (Abbildung 58e).<sup>[83]</sup>

Eisen(II)-basierte Spin-Crossover Verbindungen wurden natürlich nicht ohne Grund weitaus häufiger untersucht als Spin-Crossover Verbindungen anderer Übergangsmetallkationen. Tatsächlich bietet Eisen(II) eine Reihe von Vorteilen. Zum einen sind Eisen(II)-Verbindungen in der Regel sehr gut zugänglich. Des Weiteren ist der Unterschied des Gesamtspins beim Spinübergang für Eisen(II) maximal. Während der low-spin Zustand keine ungepaarten Elektronen aufweist (Gesamtspin  $S = 0$ ), liegen im high-spin Zustand vier Elektronen ungepaart vor, was einen Gesamtspin von  $S = 2$  zur Folge hat. Dies bedingt einen weiteren großen Vorteil, nämlich, dass das magnetische Verhalten von Eisen(II)kationen mit einer Reihe verschiedener Analysemethoden sehr gut messbar ist.<sup>[83,163]</sup>

Die direkte Messung des Spinzustandes, bzw. des magnetischen Moments ist insbesondere mit der Mössbauer-Spektroskopie und Magnetometern (bspw. einem Vibrating Sample Magnetometer; VSM) möglich. Zudem wurde bereits vorgestellt, dass sich die NMR-Spektroskopie eignet, um zwischen Eisen(II)kationen im low-spin, oder im high-spin Zustand zu unterscheiden. Die Evans-Methode z.B. erlaubt sogar die quantitative Bestimmung des magnetischen Moments. Auch wurde bereits gezeigt, dass der Spinzustand von Eisen(II)kationen einen erheblichen Einfluss auf das UV-Vis Spektrum der Verbindungen hat, sodass oft bereits mit dem bloßen Auge zwischen diamagnetischen low-spin (dunkelviolett, -blau) und paramagnetischen high-spin Verbindungen (hellrot, -gelb) unterschieden werden kann. Letztlich kann auch die Festkörperstruktur der Verbindungen Aufschluss über den Spinzustand der Eisen(II)zentren geben. Da im high-spin Zustand zusätzlich die leicht antibindenden  $e_g$ -Orbitale besetzt sind, vergrößert sich die durchschnittliche Eisen-Donor-Bindungslänge um etwa 0,2 Å.<sup>[83,163,164]</sup>

Aufgrund der erläuterten Eigenschaften eignen sich Spin-Crossover Verbindungen prinzipiell als molekulare Schalter,<sup>[164–170]</sup> jedoch kann die Übergangstemperatur  $T_{1/2}$  (s. Abbildung 58) die Anwendungsbreite einschränken. Idealerweise sollte der Spin-Crossover bei Raumtemperatur

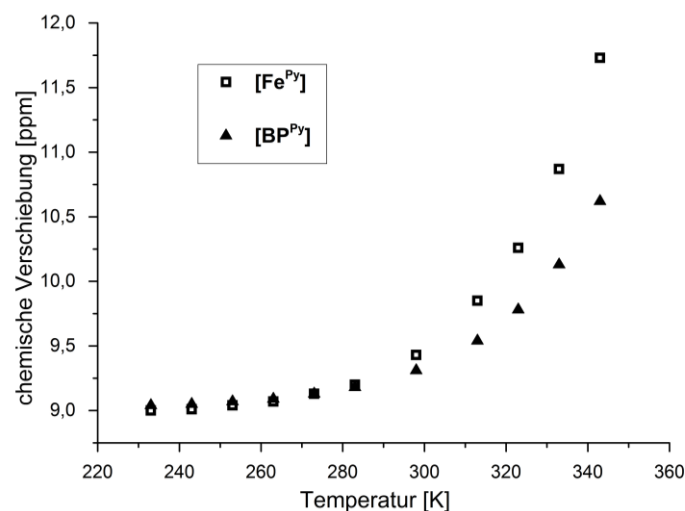
lokalisiert sein, um möglichst viele Anwendungsbereiche zu erschließen. In den vergangenen Jahren rückten hierfür insbesondere supramolekulare Ansätze in den Vordergrund, da in metallosupramolekularen Aggregaten gleich mehrere Spin-Crossover Zentren mechanisch miteinander verbunden werden können, was zu veränderten Eigenschaften führen kann. So wurden bereits einige Quadrate<sup>[171]</sup> und zweidimensionale Gitterstrukturen,<sup>[172]</sup> Helikate<sup>[173,174]</sup> und Tetraeder<sup>[137,175]</sup> mit Spin-Crossover Eigenschaften vorgestellt. Bis heute sind jedoch nur wenige Beispiele für Spin-Crossover Komplexe bekannt, die mehr als vier Spin-Crossover Zentren enthalten<sup>[113,176]</sup> und das bislang einzige Beispiel für ein kubisches Aggregat mit acht Spin-Crossover Zentren konnte in unserer Arbeitsgruppe entwickelt werden.<sup>[177]</sup>

Wir haben bereits gesehen, dass eine chelatisierende Pyridylimin-Einheit zu diamagnetischen Eisen(II)komplexen, also zu einer starken Ligandenfeldaufspaltung  $\Delta_0$  führt. Die Verlängerung der Eisen-Stickstoff-Bindung durch sterische Spannung bedingte jedoch die Stabilisierung des high-spin Zustandes, obwohl die elektronischen Eigenschaften des Liganden nur unwesentlich verändert wurden. Da jedoch die Ligandenfeldaufspaltung direkt von der Metall-Ligand-Bindungslänge abhängt, denn es gilt  $\Delta_0 = 10 Dq \sim 1/r^6$  ( $r$  = Metall-Ligand-Bindungslänge),<sup>[83],[163]</sup> wird ersichtlich, dass die Verlängerung der Eisen-Stickstoff-Bindung zu einer drastischen Abnahme von  $\Delta_0$  führt, wodurch der high-spin Zustand stabilisiert werden kann.

Generell kann die Stärke eines Liganden herabgesetzt werden, wenn dieser insgesamt elektronenärmer wird. Hierzu können beispielsweise elektronenziehende Gruppen an das Ligandenrückgrat substituiert werden, um die Übergangstemperatur in den high-spin Zustand zu senken.<sup>[85]</sup> Tatsächlich liegt ein solcher Fall beim bereits vorgestellten Ligandenbaustein **1** vor, in welchem neben dem Pyridin-2-carbaldehyd-Motiv zum Aufbau der Pyridylimin-Einheit ein weiterer, elektronenziehender 4-Pyridylsubstituent angebracht ist (s. Kapitel 3.1). Temperaturabhängige NMR-Experimente bestätigten, dass für den Metalloliganden **[Fe<sup>Py</sup>]** und die Bipyramide **[BP<sup>Py</sup>]** ein beginnender Spin-Crossover zu beobachten ist (Abbildung 59).

Die Abbildung 59 zeigt, dass die chemische Verschiebung des Iminprotons von **[Fe<sup>Py</sup>]** und **[BP<sup>Py</sup>]** bei Temperaturen über 300 K rasant anzusteigen beginnt, was einen beginnenden Übergang in den high-spin Zustand kennzeichnet. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die erwartete chemische Verschiebung für dieses Signal 240 ppm beträgt, wenn sich alle Eisenzentren im high-spin Zustand befinden.<sup>[105]</sup> Daher wurde hier lediglich der Beginn des Spin-Crossover Prozesses beobachtet. Dieses Verhalten bei einem 4-Pyridylsubstituierten Pyridin ist in etwa mit dem Verhalten des analogen Fluorsubstituierten Pyridins vergleichbar.<sup>[85]</sup>





**Abbildung 59:** Temperaturabhängige chemische Verschiebung des Iminprotons von  $[Fe^{Py}]$  und  $[BP^{Py}]$  ( $500\text{ MHz}$ ,  $Acetonitril-d_3$ ).

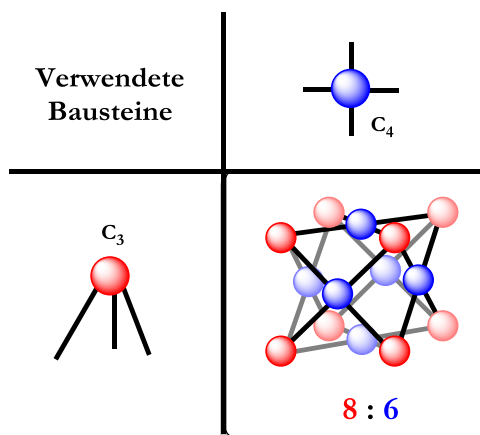
In diesem Kapitel sollen nun Spin-Crossover Käfige auf Basis von Eisen(II)kationen entwickelt werden, die einen Spinübergang bei deutlich niedrigeren Temperaturen – idealerweise mit einer mittleren Übergangstemperatur um Raumtemperatur zeigen. Inwieweit die Verwendung der bis hierhin genutzten Ansätze sinnvoll zur Erreichung dieses Ziels ist und wie in diesem Sinne eine mögliche Planungsstrategie aussehen könnte, soll nun im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

### 3.4.2 Der heterobimetallische Ansatz

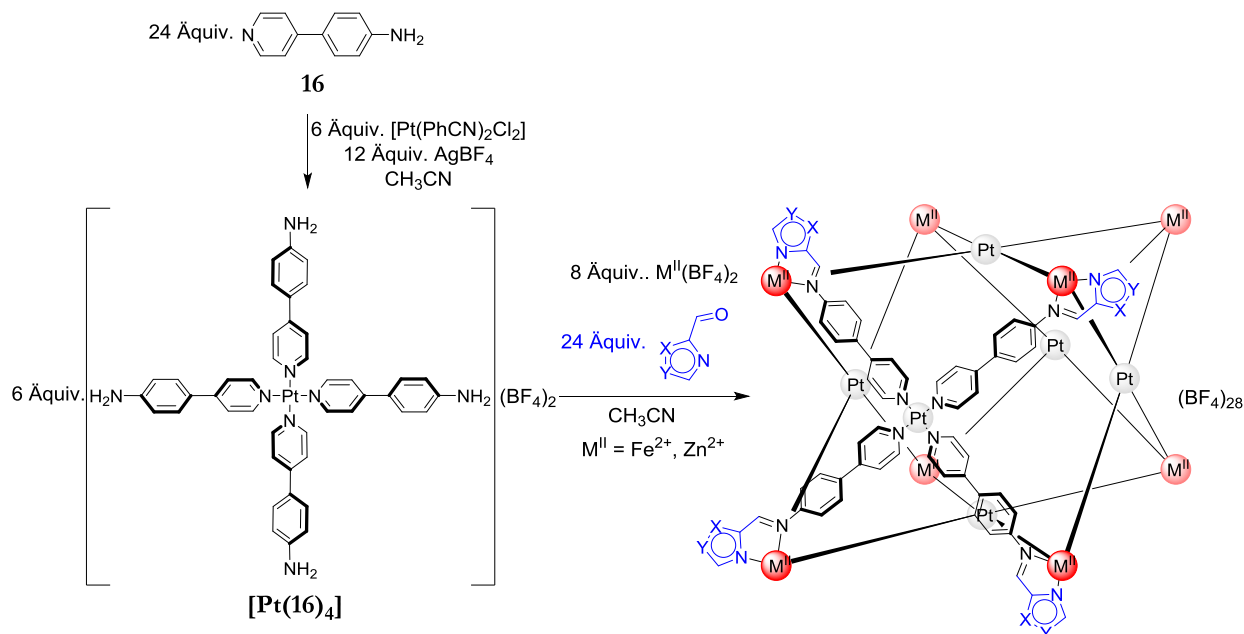
Die Vorhersage der Eigenschaften von Spin-Crossover Verbindungen ist auch mit heutigem Wissen nicht vollständig möglich. Parameter wie beispielsweise die Übergangstemperatur  $T_{1/2}$  können zwar, vor allem bei Abwesenheit kooperativer Effekte, häufig abgeschätzt werden, dennoch ist die Herstellung verschiedener Systeme auf der Suche nach Verbindungen mit den gewünschten Eigenschaften oft unumgänglich. In diesem Kapitel soll also möglichst ein System gefunden werden, das die schnelle, modulare Synthese verschiedener Liganden zulässt, um verschiedene elektronische Einflüsse auf das Spin-Crossover Verhalten zu untersuchen.

Die schnelle, einfache und modulare Variation des Liganden ist durch den zuvor bereits erfolgreich angewendeten Subcomponent Self-Assembly Ansatz ohne weiteres möglich. Zudem stellt die Herstellung heterobimetallischer Komplexe sicher, dass im Rahmen des Complex-as-a-Ligand Ansatzes der Aufbau großer Strukturen ausgehend von kleinen organischen Molekülen leicht möglich sein sollte. Da die elektronischen Eigenschaften des Liganden maßgeblich von der verwendeten Aldehydkomponente abhängen, sollte idealerweise ein System gefunden werden,

welches die Verwendung verschiedener, leicht zugänglicher Aldehydbausteine zulässt. Daraus ergibt sich, dass die Aminkomponente der metallverbrückende Bausteine sein sollte, sodass die Aldehydbausteine zum Aufbau der chelatisierenden Einheit möglichst einfach variiert werden können. Aus dieser Überlegung ergibt sich wiederum, dass die Eisen(II)kationen nicht mehr wie zuvor in einer formal heptadentaten Bindungstasche, die aus der Tren-basierten kovalenten Verbrückung resultiert, koordiniert werden können, sondern nach diesem Ansatz von drei zweizähnigen Chelatliganden gebunden werden. Da diese Koordinationssituation deutlich labiler sein sollte als zuvor, wird die Isolierung eines einkernigen eisen(II)basierten Metalloliganden schwierig. Aus diesem Grund sollen nun die Palladium(II)kationen durch Platin(II)kationen substituiert werden, da Platin-Stickstoff-Bindungen deutlich stabiler sind als die analogen Palladium-Stickstoff-Bindungen.<sup>[178]</sup> Dies sollte die Isolierung eines einkernigen und stabilen platin(II)basierten Metalloliganden zulassen, sodass die Synthese der heterobimetallischen Käfige nach wie vor stufenweise und möglichst kontrolliert erfolgen kann. Die Abbildung 60 und das Schema 15 zeigen, wie all diese Überlegungen auf ein System angewendet werden können, das die Herstellung heterobimetallischer Würfel zulassen sollte.



**Abbildung 60:** Schematische Darstellung der in diesem Kapitel geplanten molekularen Bibliothek zur Herstellung heterobimetallischer Würfel.



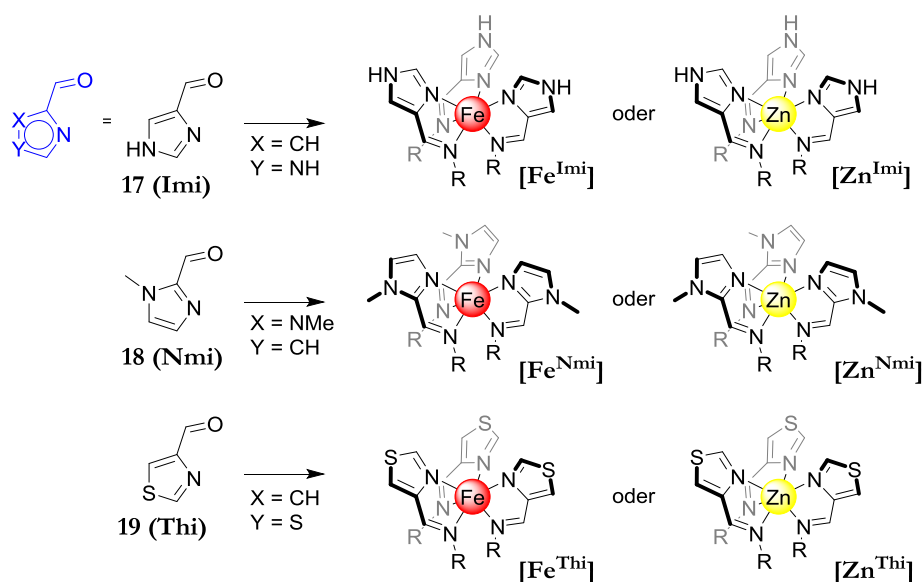
**Schema 15:** Geplanter stufenweiser Aufbau heterobimetallischer Würfel ausgehend vom selben Metalloliganden **[Pt(16)<sub>4</sub>]**. Die verwendete Aldehydkomponente, sowie das zweite Metallkation, das die Ecken des Würfels besetzt, können variiert werden. Die Position X kann CH oder NMe sein, die Position Y kann S, NH oder CH sein.

Der organische Ligandenbaustein 4-(4-Pyridyl)anilin **16** erfüllt alle zuvor diskutierten Anforderungen. Aus vier Äquivalenten **16** und einem Äquivalent tetravalenten Platin(II)kationen, welche leicht *in situ* aus Bis-(benzonitril)platin(II)chlorid und Silber(I)tetrafluoroborat generiert werden können, kann der einkernige Metalloligand **[Pt(16)<sub>4</sub>]** erhalten werden. Hierbei ist die Koordination der 4-Pyridyleinheit gegenüber der Koordination des Amins an das Platin(II)kation deutlich bevorzugt. Da in diesem Schritt der einkernige Metalloligand aufgebaut wird, ist die vergleichsweise inerte Platin(II)-Stickstoff Bindung hier nicht hinderlich, da etwaige Korrekturprozesse ausgeschlossen werden können. Ganz im Gegenteil sollte die inerte Koordinationsbindung zu einem sehr stabilen Metalloliganden führen.

Im zweiten Schritt sollen schließlich sechs Äquivalente des  $C_4$ -symmetrischen Metalloliganden **[Pt(16)<sub>4</sub>]** mit acht Äquivalenten eines zweiten Metallkations  $\text{M}^{2+}$ , welches eine oktaedrische Koordinationsgeometrie bevorzugt, und 24 Äquivalenten einer Aldehydkomponente zum heterobimetallischen Würfel umgesetzt werden. Die Wahl des zweiten Metallkations ist bewusst auf Eisen(II) und Zink(II) gefallen. Während die Verwendung von Eisen(II)kationen zu den beschriebenen Spin-Crossover Verbindungen führen soll, zeigen Komplexe mit Zink(II)kationen unabhängig vom Ligandensystem diamagnetischen Charakter. Daher sollen die Zink(II)käfige als Modellsysteme für die Eisen(II)käfige dienen, um zunächst mit der uneingeschränkten Hilfe der

ein- und zweidimensionalen NMR-Spektroskopie die Synthesebedingungen zu optimieren. Die NMR-Spektroskopie von Spin-Crossover Verbindungen ist insbesondere im graduellen Übergangsbereich häufig auf die  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie limitiert und solche Verbindungen zeigen zudem häufig nur schwer zu interpretierende  $^1\text{H-NMR}$  Spektren. Während rein diamagnetische Verbindungen scharfe Signale in einem kleinen Bereich und rein paramagnetische Verbindungen breite Signale in einem sehr großen Bereich zeigen, zeigen Spin-Crossover Verbindungen im graduellen Übergang häufig nur breite Signale in einem vergleichsweise kleinen Bereich. Anders als in den beiden Extremfällen, in denen die Signale in der Regel also gut separiert sind, sind die Signale von Spin-Crossover Verbindungen häufig überlagert.

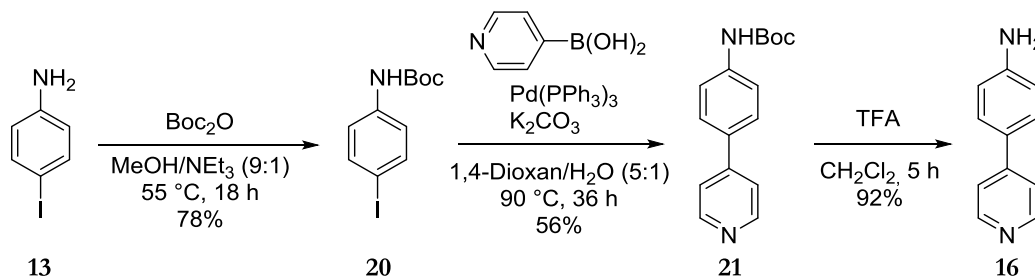
Die verwendeten Aldehydkomponenten sollten aromatisch sein, um zu stabilen Aggregaten mit gut einschätzbaren elektronischen Eigenschaften zu führen und außerdem ist ein Stickstoffatom in 2-Position zur Carbaldehydfunktion unabdingbar zur Bildung einer chelatisierenden Einheit. In vorangegangenen Arbeiten in anderen Arbeitsgruppen und unserer Gruppe haben sich insbesondere Imidazolcarbaldehyd,<sup>[137,177,179,180]</sup> Thiazolcarbaldehyd<sup>[158,174,181]</sup> und *N*-Methylimidazolcarbaldehyd<sup>[173,182–184]</sup> als nützliche Bausteine zum Aufbau von Eisen(II)-basierten Spin-Crossover Verbindungen bewährt und sollen daher auch in dieser Arbeit entsprechende Anwendung finden (Schema 16).



**Schema 16:** Chelatisierende Bindungsmotive der geplanten kubischen Käfige unter Verwendung von 4-Imidazolcarbaldehyd **17** (*Imi*), *N*-Methyl-2-imidazolcarbaldehyd **18** (*Nmi*) und 4-Thiazolcarbaldehyd **19** (*Thi*).

### 3.4.3 Herstellung des Liganden und der diamagnetischen Zink(II)komplexe

Die geplante organische Aminkomponente 4-(4-Pyridyl)anilin **16** ist bereits literaturbekannt und konnte auf unterschiedliche Weisen hergestellt werden.<sup>[185–187]</sup> Hier wurde eine Strategie von Sebti et al. ausgewählt, welche vom kommerziell erhältlichen 4-Iodanilin **13** ausgeht (Schema 17).<sup>[188]</sup>



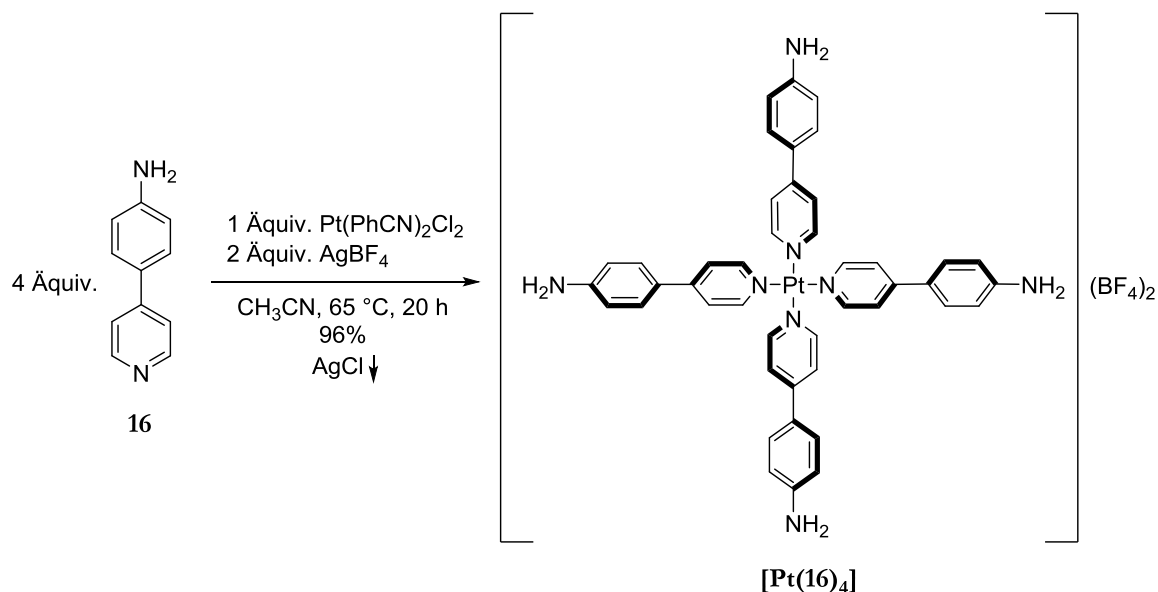
**Schema 17:** Syntheseroute zur Herstellung von 4-(4-Pyridyl)anilin **16** ausgehend von 4-Iodanilin **13**.

Zunächst wurde 4-Iodanilin **13** mit Di-*tert*-butyldicarbonat ( $\text{Boc}_2\text{O}$ ) umgesetzt, um das Boc-geschützte Anilin **20** in einer guten Ausbeute von 78% zu erhalten. Anschließend konnte eine Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung mit 4-Pyridinboronsäure durchgeführt werden, die das Kupplungsprodukt **21** in einer moderaten Ausbeute von 56% lieferte. Letztlich musste nur noch die Schutzgruppe mittels Trifluoressigsäure (TFA) entfernt werden, um den gewünschten Aminbaustein **16** in einer sehr guten Ausbeute von 92% zu erhalten. Dieser Baustein erwies sich als äußerst lagerstabile Verbindung und konnte noch ein Jahr nach Herstellung problemlos für Experimente verwendet werden.

4-(4-Pyridyl)anilin konnte nicht nur bereits in anderen Arbeiten erfolgreich hergestellt werden, sondern wurde von der Arbeitsgruppe Nitschke auch bereits für die Herstellung eines heterobimetallischen kubischen Aggregats verwendet.<sup>[75,120]</sup> Dieser Würfel wurde analog zu der in Schema 15 vorgestellten Strategie aus Platin(II)- und Eisen(II)kationen aufgebaut. Da die Aldehydkomponente in den Arbeiten von Nitschke jedoch Pyridin-2-carbaldehyd war, wurden hier die rein diamagnetischen Käfige erhalten, welche insbesondere strukturell interessant sind. Der verwendete Metalloligand in diesen Arbeiten ist jedoch vollkommen analog zum Metalloliganden **[Pt(16)<sub>4</sub>]**, sodass das Syntheseprotokoll zur Herstellung dieser Verbindung weitestgehend übernommen werden konnte.

Die Kombination von vier Äquivalenten 4-(4-Pyridyl)anilin **16** mit einem Äquivalent *Bis*-(benzonnitril)platin(II)chlorid und zwei Äquivalenten Silbertetrafluoroborat in Acetonitril

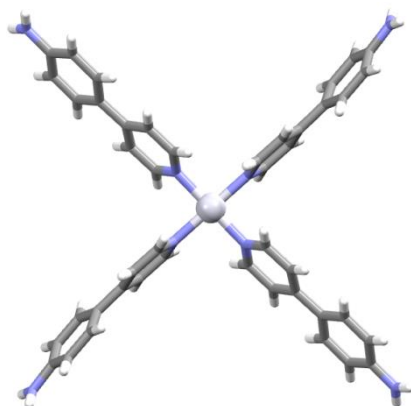
lieferte das Tetrafluoroboratsalz des einkernigen Metalloliganden **[Pt(16)<sub>4</sub>]** in einer exzellenten Ausbeute von 96% (Schema 18).



**Schema 18:** Herstellung des einkernigen Metalloliganden **[Pt(16)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**.

Die NMR spektroskopische und ESI massenspektrometrische Charakterisierung des erhaltenen Komplexes und der Vergleich mit den entsprechenden Literaturdaten bestätigten schließlich die erfolgreiche Isolierung des Metalloliganden **[Pt(16)<sub>4</sub>]**.

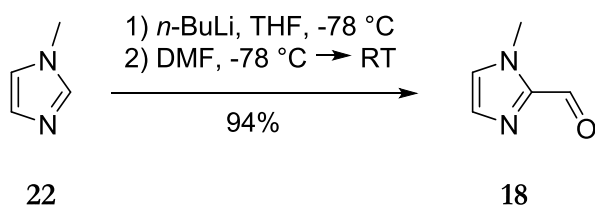
Die Abbildung 61 zeigt die Kristallstruktur dieses einkernigen Metalloliganden als Tetrafluoroboratsalz, welche von Nitschke et al. veröffentlicht werden konnte.<sup>[120]</sup>



**Abbildung 61:** Kristallstruktur von **[Pt(16)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**. Die Gegenanionen, sowie Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersicht halber weggelassen. Farbcode: weiß – Platin, grau – Kohlenstoff; blau – Stickstoff; weiß – Wasserstoff.<sup>[120]</sup> Strukturdaten heruntergeladen vom Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC 868347).<sup>[120]</sup>

Die Festkörperstruktur zeigt schön die  $C_4$ -Symmetrie dieses flachen Bausteins mit den vier endständigen Aminogruppen in einem Winkel von jeweils  $90^\circ$  zueinander.

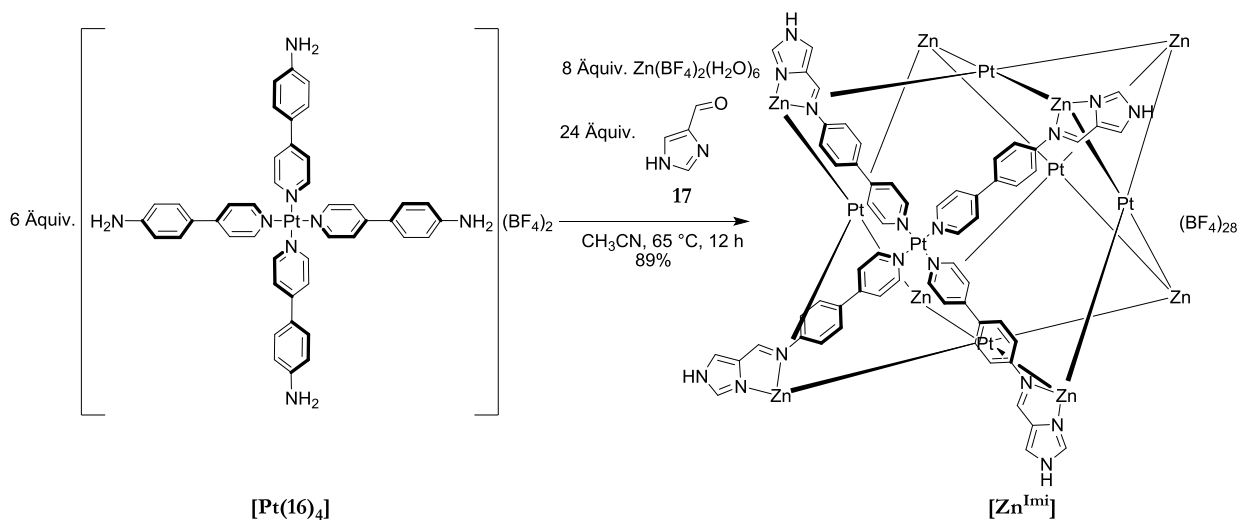
Wie vermutet ist dieser Baustein sehr stabil und kann ohne weiteres für mehrere Monate im Kühlschrank gelagert werden. Diese hohe Lagerbeständigkeit und die vergleichsweise leichte Herstellung dieses Bausteins erlauben es, den Metalloliganden problemlos im 200 – 300 mg Maßstab herzustellen. Mit diesem Platinkomplex sollte nun getestet werden, ob die Synthese von kubischen  $[Zn^{II}_8Pt^{II}_6]$ -Käfigen unter Verwendung der kommerziell erhältlichen Aldehydbausteine **17** (Imi), und **19** (Thi) und des in dieser Arbeit in einer einstufigen Formylierungsreaktion hergestellten Aldehyds **18** (NMe)<sup>[189]</sup> (Schema 19) möglich ist.



**Schema 19:** Herstellung von *N*-Methyl-2-imidazolcarbaldehyd **18** ausgehend von *N*-Methylimidazol **22**.

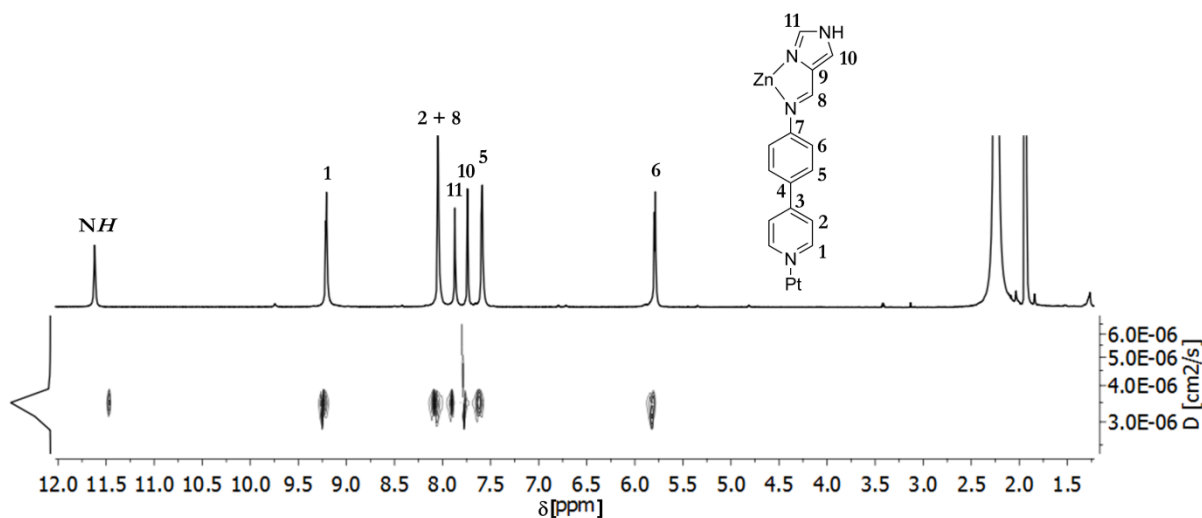
Zunächst wurden 6 Äquivalente des Metalloliganden **[Pt(16)<sub>4</sub>]** zusammen mit 8 Äquivalenten Zink(II)tetrafluoroborat-Hexahydrat und 24 Äquivalenten 4-Imidazolcarbaldehyd in Acetonitril für 12 Stunden auf  $65^\circ\text{C}$  erhitzt (

Schema **20**). Hierbei wurde eine klare gelbe Lösung erhalten, aus welcher sich der heterobimetallische Würfel in einer guten Ausbeute von 89% isolieren ließ.



**Schema 20:** Herstellung des heterobimetallischen Würfels [Zn<sup>Imi</sup>] ausgehend von [Pt(16)<sub>4</sub>].

Die anschließende NMR spektroskopische Untersuchung des Produktes lieferte bereits sehr gute Hinweise auf die erfolgreiche Bildung des Käfigs [Zn<sup>Imi</sup>]. Das <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR Spektrum zeigen jeweils einen einzelnen diskreten Signalsatz, der mit Hilfe der zweidimensionalen NMR Spektren zweifelsfrei den entsprechenden Kernen zugeordnet werden konnte. Dies legt nahe, dass der Käfig in Lösung als *O*-symmetrischer, homochiraler Komplex vorliegt. Außerdem zeigte das <sup>1</sup>H-2D-DOSY Spektrum das Vorliegen einer definierten Spezies mit einem hydrodynamischen Radius von 1.60 nm (Abbildung 62), wobei diese Größe gut zum erwarteten heterobimetallischen Würfel passt.



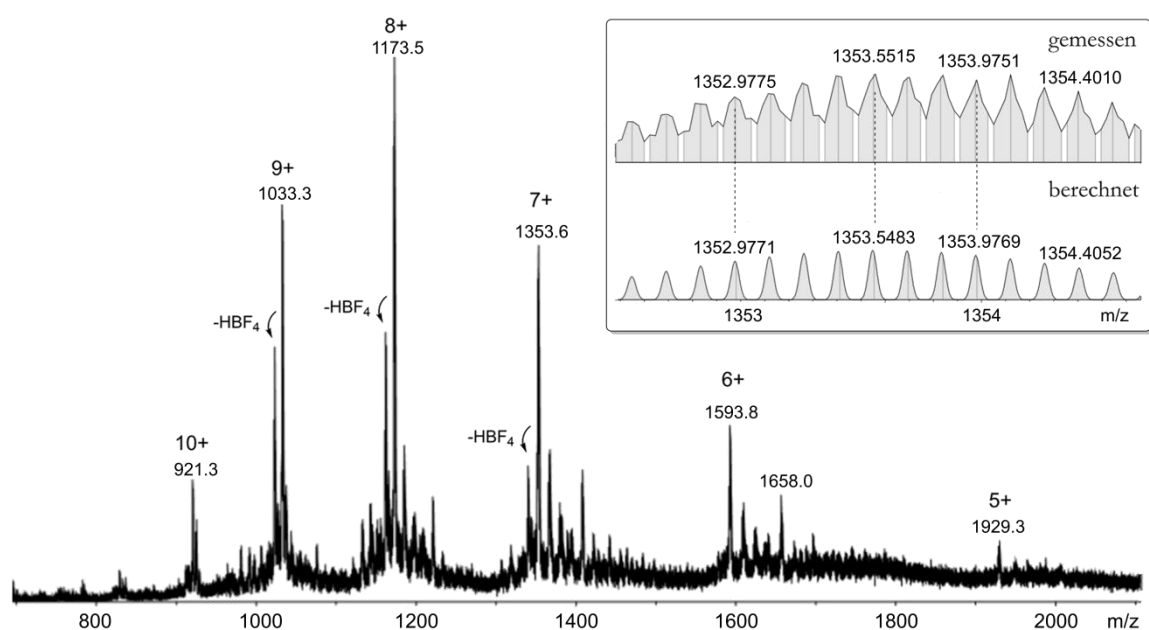
**Abbildung 62:** <sup>1</sup>H-NMR (700 MHz, Acetonitril-*d*<sub>3</sub>, 298 K) und <sup>1</sup>H-2D-DOSY Spektrum (500 MHz, Acetonitril-*d*<sub>3</sub>, 298 K, 175 ms) von [Zn<sup>Imi</sup>].



Es fiel auf, dass nach einiger Zeit Signale, die der freien Aldehydkomponente **17** zugeordnet werden konnten, in den NMR Spektren sichtbar wurden und langsam an Intensität gewannen. Dies lässt darauf schließen, dass der Käfig in Lösung sehr langsam zerfällt, wobei die Subkomponenten wieder freigesetzt werden. Um den Käfig nach der Synthese frei von Resten des Aldehyds zu erhalten war es nötig, die Verbindung zunächst aus einer Acetonitrillösung durch die langsame Diffusion von Diethylether in diese Lösung auszufällen und den so erhaltenen amorphen Feststoff erneut aus einer Acetonitrillösung durch die langsame Diffusion von *tert*-Butylmethylether zu kristallisieren. Die so erhaltenen Kristalle konnten schließlich für analytische Zwecke verwendet werden. An dieser Stelle sei jedoch bereits vorweggenommen, dass sich diese Kristalle leider nicht für die röntgenkristallographische Analyse des Käfigs eignen.

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum des Käfigs  $[\text{Zn}^{\text{Imi}}]$  zeigte interessanterweise zwei Signale, obwohl lediglich Tetrafluoroborat als Gegenanion eingesetzt wurde. Diese Beobachtung ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass sich ein Teil der Anionen in Lösung im Inneren des Käfigs befindet. Die Integration der Signale ließ vermuten, dass im Mittel sechs Tetrafluoroboratanionen die Kavität des Komplexes besetzten.

Schließlich gelang es zusätzlich, den großen und hochgeladenen heterobimetallischen Würfel massenspektrometrisch in der Gasphase nachzuweisen.

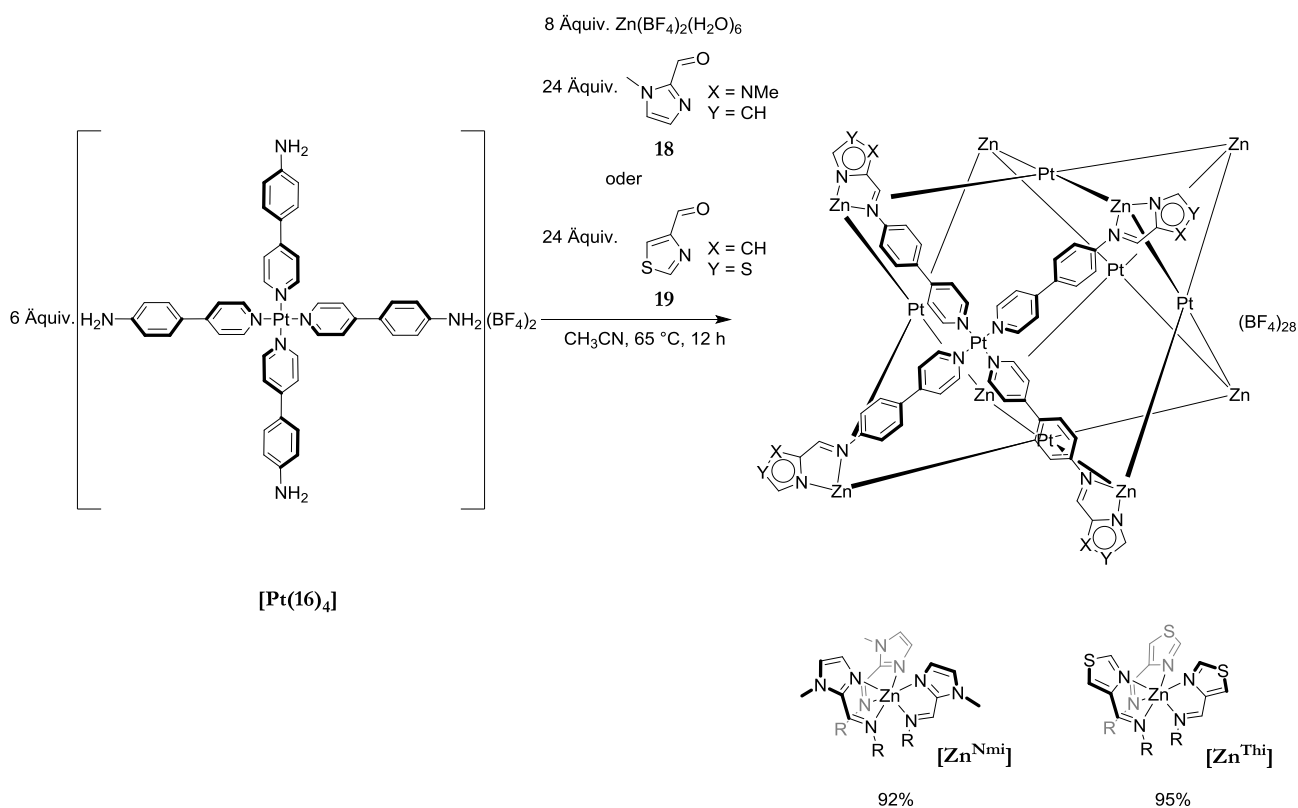


**Abbildung 63:** ESI(+) Massenspektrum von  $[\text{Zn}^{\text{Imi}}]$  aus Acetonitril. Die markierten Signale entsprechen jeweils der Ladung von  $[\text{Zn}^{\text{Imi}} - x \text{BF}_4]^{x+}$ . Der Kasten zeigt die berechnete exakte Masse von  $[\text{Zn}^{\text{Imi}} - 7 \text{BF}_4]^{7+}$  (unten) und die entsprechende gemessene exakte Masse (oben).

Das ESI Massenspektrum von  $[\text{Zn}^{\text{Imi}}]$  in Abbildung 63 zeigt, dass jeder Ladungszustand eine ganze Serie an Signalen aufweist. Diese Signallerien sind hauptsächlich das Produkt aus der partiellen Fragmentierung von Tetrafluoroborat in Bortrifluorid und Fluoridanionen, sowie die teilweise Deprotonierung der Imidazolbausteine.

Die NMR spektroskopisch aufgedeckte langsame Zersetzung des Käfigs in Lösung konnte auch massenspektrometrisch gezeigt werden. Während bei der Messung einer frischen Probe von  $[\text{Zn}^{\text{Imi}}]$  nur wenig des freien Aldehyds detektiert wurde, welcher vermutlich aus der Fragmentierung des Komplexes in der Gasphase resultierte, stieg die Intensität des Signals des freien Aldehyds, wenn die Probe für einige Wochen stehen gelassen wurde. Zusätzlich konnte bei älteren Proben auch ein Signal für die entsprechende Carbonsäure, die wahrscheinlich aus der Oxidation des Aldehyds in Lösung oder während der Messung erfolgte, beobachtet werden.

Da die Herstellung von  $[\text{Zn}^{\text{Imi}}]$  prinzipiell zuverlässig und effektiv verlaufen ist, und der Komplex trotz der sehr hohen Ladung eine sehr gute Löslichkeit zeigte, wodurch die Charakterisierung in Lösung maßgeblich vereinfacht wurde, sollte auf dem analogen Weg versucht werden, die beiden Derivate  $[\text{Zn}^{\text{Nmi}}]$  und  $[\text{Zn}^{\text{Thi}}]$  herzustellen (Schema 21).



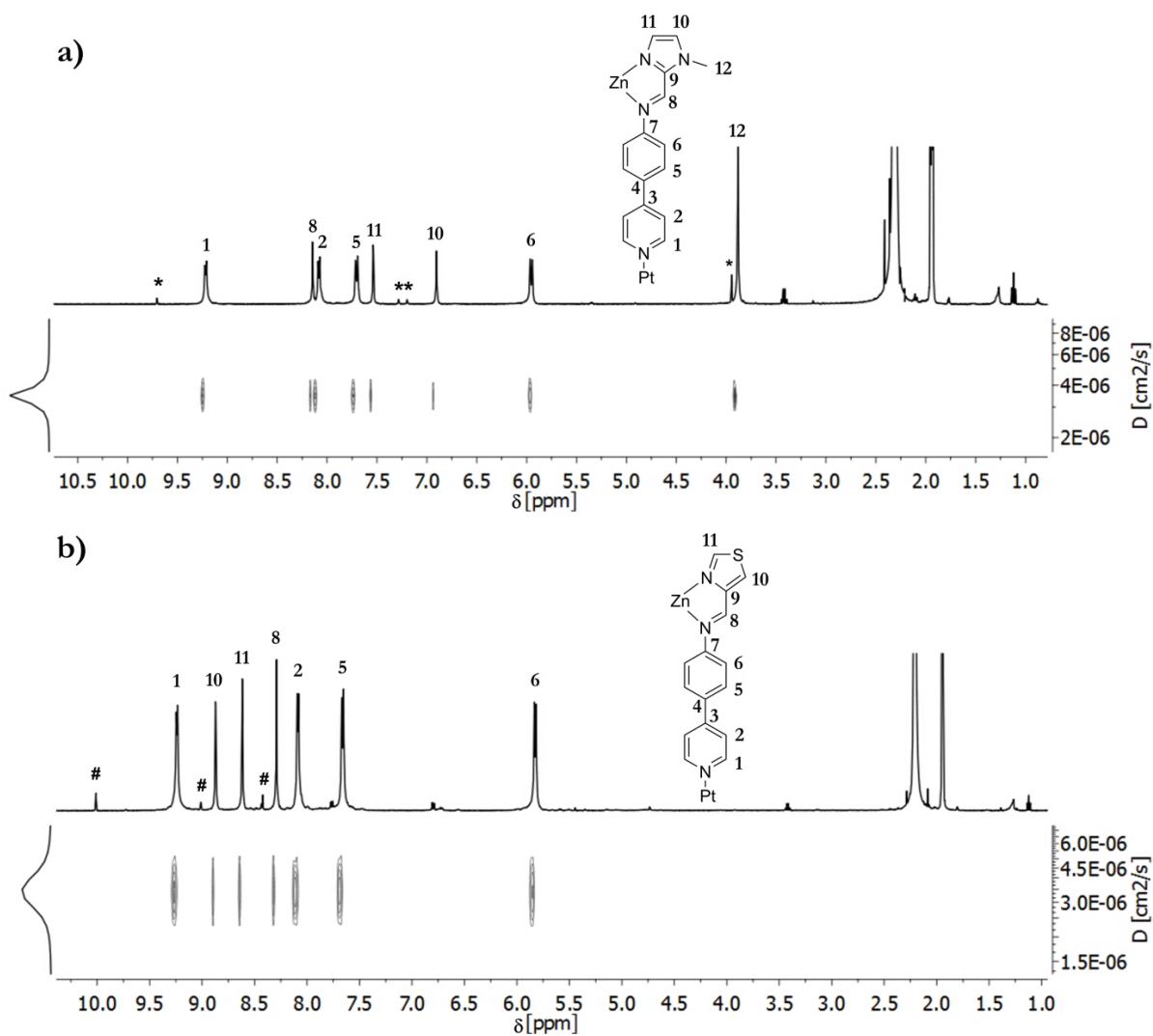
**Schema 21:** Herstellung der heterobimetallischen Würfel  $[\text{Zn}^{\text{Nmi}}]$  und  $[\text{Zn}^{\text{Thi}}]$  aus demselben Metalloliganden  $[\text{Pt}(16)_4]$ .

Die Kombination von 6 Äquivalenten **[Pt(16)<sub>4</sub>]** mit 8 Äquivalenten Zink(II)tetrafluoroborat-Hexahydrat und 24 Äquivalenten der Aldehydbausteine *N*-Methyl-2-imidazolcarbaldehyd **18** oder 4-Thiazolcarbaldehyd **19** in Acetonitril lieferte nach 12 Stunden bei 65 °C jeweils eine klare gelbe Lösung. Die Reinigung der beiden Käfige erfolgte ähnlich aufwendig wie bereits für **[Zn<sup>Imi</sup>]**, indem die Komplexe zunächst aus einer Acetonitrillösung durch die langsame Diffusion von Diethylether in die Komplexlösungen ausgefällt wurden und der gesammelte Feststoff erneut aus einer Acetonitrillösung durch die langsame Diffusion von *tert*-Butylmethylether als kristalliner Feststoff gesammelt wurde. Auf diese Weise konnte **[Zn<sup>Nmi</sup>]** in einer sehr guten Ausbeute von 92% und **[Zn<sup>Thi</sup>]** sogar in einer ausgezeichneten Ausbeute von 95% erhalten werden.

Die NMR spektroskopische Analyse der Komplexe zeigte, wie bereits zuvor gefunden, lediglich einen einfachen, diskreten Signalsatz, welcher homochiralen Käfigen mit *O*-Symmetrie zugeordnet werden konnte. Außerdem konnten DOSY-NMR Experimente bestätigen, dass in Lösung tatsächlich jeweils nur eine einzelne Spezies vorlag, welche jeweils einen hydrodynamischen Radius von 1.58 nm aufwies und somit hervorragend die beobachtete Größe von **[Zn<sup>Imi</sup>]** bestätigten (Abbildung 64). Die <sup>19</sup>F-NMR Spektren der beiden Käfige zeigten auch hier, dass das Gegenanion als Gastmolekül der Komplexe zu finden ist, wobei im Mittel jeweils fünf Anionen in der Kavität lokalisiert waren.

Die Proben für die gemessenen <sup>1</sup>H-NMR Spektren in Abbildung 64 wurden jeweils durch das Auflösen kristallinen Materials der beiden heterobimetallischen Würfel präpariert, was aufgrund der für solch hochgeladene Spezies überraschend guten Löslichkeit der Käfige problemlos möglich war. Die Spektren zeigen jedoch auch, dass bereits kurz nach dem Lösen des kristallinen Feststoffs kleine Mengen der entsprechenden freien Aldehyde vorhanden waren. Dies könnte auf die teilweise Zersetzung der Komplexe in ihre Bestandteile in Lösung hindeuten. Jedoch sprechen zwei Beobachtungen gegen diese Annahme. Zum einen würde eine solche Zersetzung mutmaßen lassen, dass die Stabilität der Käfige gering ist und demnach der Anteil der freien Aldehyde mit der Zeit weiter ansteigen sollte. Dies konnte nach einer Woche jedoch nicht in signifikantem Maße beobachtet werden. Zum anderen würde eine Zersetzung nicht nur die freien Aldehyde, sondern natürlich auch den freien Metalloliganden **[Pt(16)<sub>4</sub>]** in gleichem Maße liefern, wofür es in den gemessenen Spektren jedoch keine Anhaltspunkte gibt. Daher ist es wahrscheinlicher, dass der freie Aldehyd als kleines organisches Gastmolekül die Kavität der Käfige besetzen kann und somit während der Kristallisation nicht entfernt werden konnte.

Tatsächlich befanden sich reproduzierbar kleine Mengen des freien Aldehyds in jeder hergestellten Charge, die nicht vollständig entfernt werden konnten.

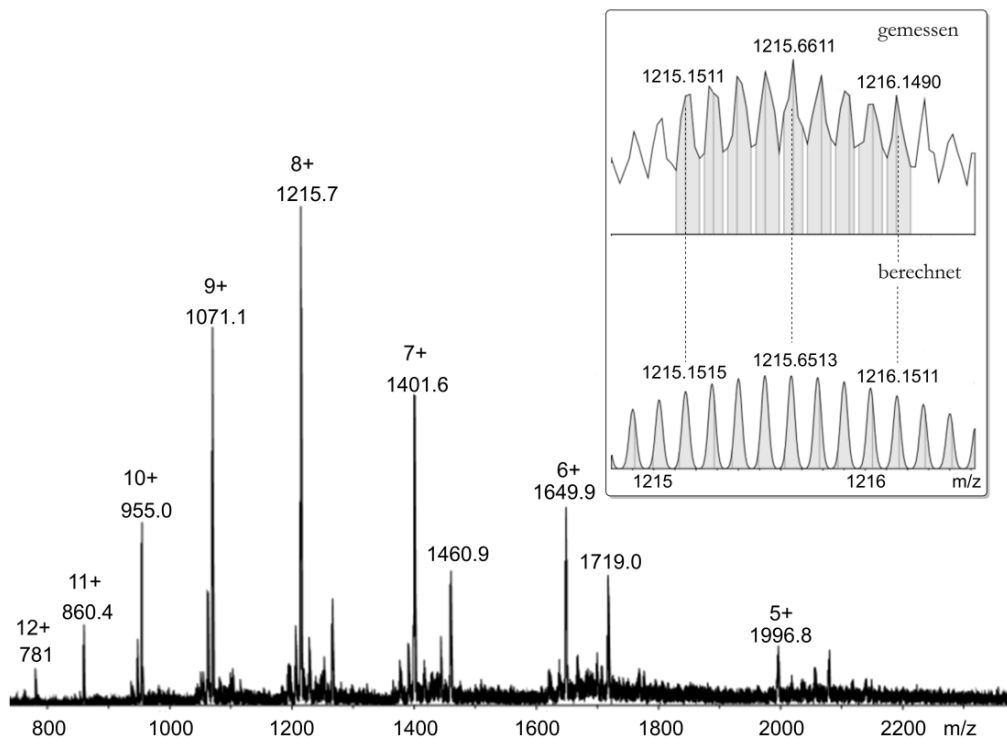


**Abbildung 64:** a)  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum (700  $\text{MHz}$ , Acetonitril- $d_3$ , 298 K) und  $^1\text{H-2D-DOSY}$  Spektrum (500  $\text{MHz}$ , Acetonitril- $d_3$ , 298 K, 175 ms) von  $[\text{Zn}^{\text{Nmi}}]$ . b)  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum (700  $\text{MHz}$ , Acetonitril- $d_3$ , 298 K) und  $^1\text{H-2D-DOSY}$  Spektrum (500  $\text{MHz}$ , Acetonitril- $d_3$ , 298 K, 175 ms) von  $[\text{Zn}^{\text{Thi}}]$ . Die mit \* markierten Signale in a) sind auf kleine Mengen des freien Aldehyds **18** zurückzuführen, die mit # markierten Signale in b) auf kleine Mengen von **19**.

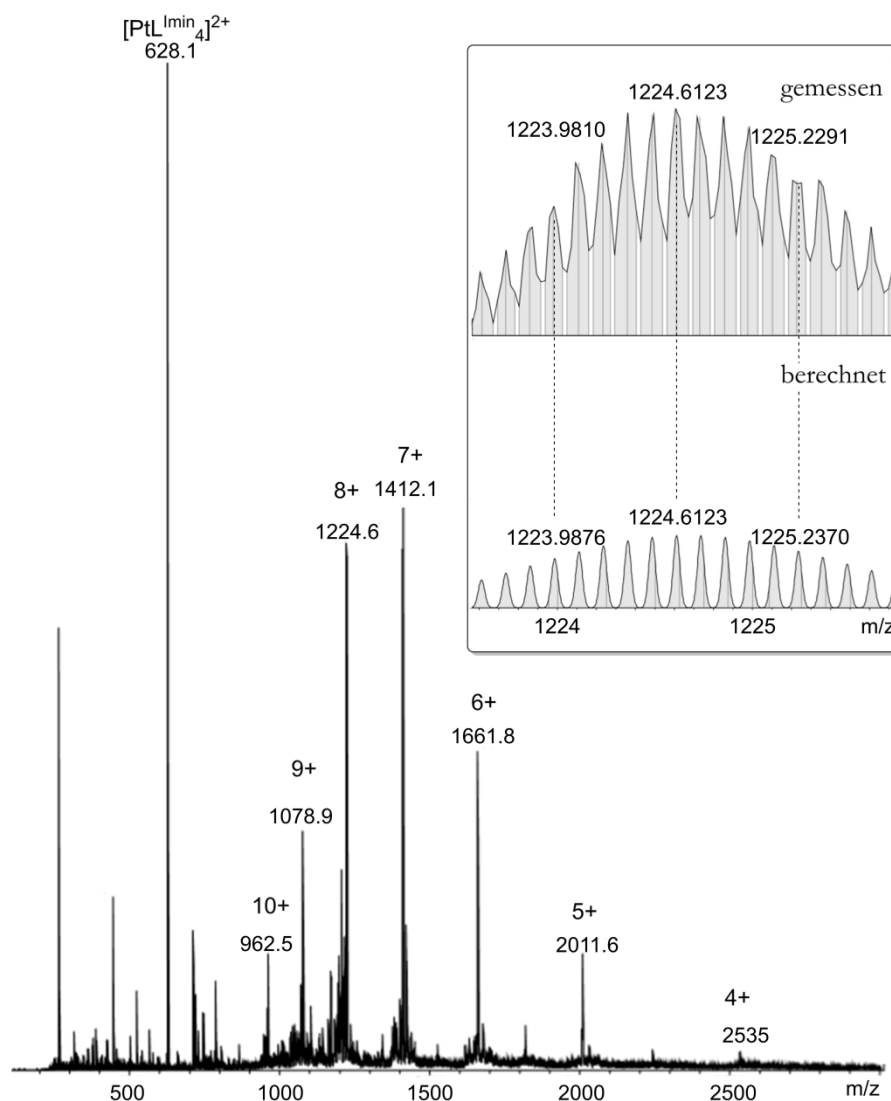
Erfreulicherweise gelang es zusätzlich, beide Käfige  $[\text{Zn}^{\text{Nmi}}]$  und  $[\text{Zn}^{\text{Thi}}]$  massenspektrometrisch in der Gasphase nachzuweisen. Für die Tren-basierten Würfel  $[\text{Cu}^{\text{Py}}]$  und  $[\text{Cu}^{\text{MePy}}]$  wurde bereits hervorgehoben, dass die massenspektrometrische Charakterisierung solch großer und hochgeladener Spezies aufgrund der Größe, der Ladung und der kinetisch labilen Bindungen keineswegs trivial und selbstverständlich ist. Bei den hier vorgestellten Würfeln kommt nun noch

erschwerend hinzu, dass die Liganden nicht kovalent verbrückt sind, sodass die Komplexe in der Gasphase noch leichter fragmentieren können. Zusätzlich führen Reaktionen wie die Deprotonierung von Liganden oder die Fragmentierung von Gegenanionen dazu, dass die Signalintensitäten sinken und die Analyse der Spektren zusätzlich erschwert wird. Die ESI Massenspektren der Käfige  $[\text{Zn}^{\text{Nmi}}]$  und  $[\text{Zn}^{\text{Thi}}]$  sind in Abbildung 65 und Abbildung 66 gezeigt.

In den ESI Massenspektren von  $[\text{Zn}^{\text{Nmi}}]$  und  $[\text{Zn}^{\text{Thi}}]$  ist schön zu erkennen, dass jeweils Serien von Signalen mit unterschiedlichen Ladungszuständen der Käfige gemessen werden konnten. Im Vergleich zum Massenspektrum von  $[\text{Zn}^{\text{Imi}}]$  (Abbildung 63) fällt zudem auf, dass jeder Ladungszustand nur einige wenige Signale zeigt, die von der Fragmentierung eines Tetrafluorboratanions zu Bortrifluorid und einem Fluoridanion herrühren. Das Massenspektrum von  $[\text{Zn}^{\text{Thi}}]$  in Abbildung 66 zeigt außerdem auch den Bereich des Spektrums in dem kleinere Massen zu finden sind, wo sehr prominent ein Signal für den Metalloliganden mit vier Imineinheiten ( $[\text{PtL}^{\text{Imin}}_4]$ ) auffällt. Dieses Signal resultiert aus der Fragmentierung des Käfigs in der Gasphase und verdeutlicht noch einmal schön, dass die massenspektrometrische Untersuchung dieser Aggregate eine große Herausforderung ist.



**Abbildung 65:** ESI(+)-Massenspektrum von  $[\text{Zn}^{\text{Nmi}}]$  aus Acetonitril. Die markierten Signale entsprechen jeweils der Ladung von  $[\text{Zn}^{\text{Nmi}} - x \text{BF}_4]^{x+}$ . Der Kasten zeigt die berechnete exakte Masse von  $[\text{Zn}^{\text{Nmi}} - 8 \text{BF}_4]^{8+}$  (unten) und die entsprechende gemessene exakte Masse (oben).

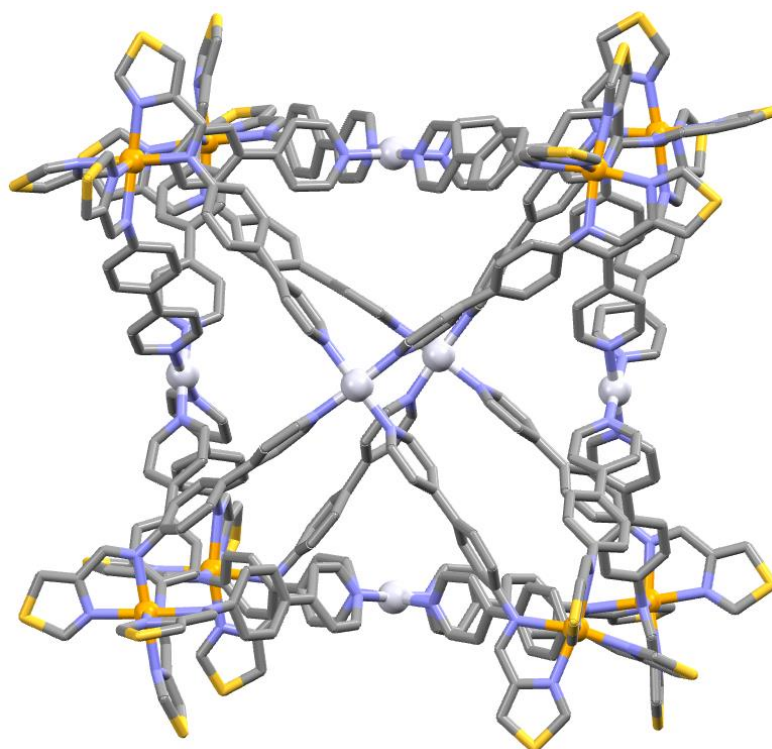


**Abbildung 66:** ESI(+) Massenspektrum von  $[\text{Zn}^{\text{Thi}}]$  aus Acetonitril. Die markierten Signale entsprechen jeweils der Ladung von  $[\text{Zn}^{\text{Thi}} - x \text{BF}_4]^{x+}$ . Der Kasten zeigt die berechnete exakte Masse von  $[\text{Zn}^{\text{Thi}} - 8 \text{BF}_4]^{8+}$  (unten) und die entsprechende gemessene exakte Masse (oben).

Ähnlich wie bereits für  $[\text{Zn}^{\text{Imi}}]$  gefunden, konnte auch für  $[\text{Zn}^{\text{Nmi}}]$  und  $[\text{Zn}^{\text{Thi}}]$  massenspektrometrisch gezeigt werden, dass nach längerer Zeit in Lösung ein zunehmend größeres Signal der freien Aldehydkomponenten detektiert wird, welches vermutlich aus der langsamen Zersetzung der Käfige in Lösung resultiert. Da diese Zersetzung NMR spektroskopisch jedoch kaum nachzuverfolgen war, kann davon ausgegangen werden, dass die Käfige in Lösung zumindest für eine Woche stabil sein sollten.

Da es nötig war alle drei Zink-Platin-Würfel zu kristallisieren, um tatsächlich saubere Substanz zu erhalten, wurde natürlich versucht, alle drei Käfige röntgenkristallographisch zu untersuchen. Hierbei konnten wir erneut auf die gute Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Clever

bauen, sodass  $[\text{Zn}^{\text{Imi}}]$ ,  $[\text{Zn}^{\text{Nmi}}]$  und  $[\text{Zn}^{\text{Thi}}]$  am DESY mittels Synchrotronstrahlung untersucht werden konnten. Von den beiden Komplexen  $[\text{Zn}^{\text{Imi}}]$  und  $[\text{Zn}^{\text{Nmi}}]$  konnte zwar kein brauchbarer Beugungsdatensatz gesammelt werden, glücklicherweise war es jedoch möglich, den Käfig  $[\text{Zn}^{\text{Thi}}]$  erfolgreich zu vermessen und schließlich die Festkörperstruktur zu erhalten. Die Kristallstruktur von  $[\text{Zn}^{\text{Thi}}]$  ist in Abbildung 67 gezeigt, wobei es sich hier um eine vorläufige Struktur handelt. Die Verfeinerung der Struktur ist jedoch so weit fortgeschritten, dass sie zweifelsfrei als Strukturbeweis aufgeführt werden kann und die Raumgruppe und Symmetrie des Käfigs bereits eindeutig abgeleitet werden können.



**Abbildung 67:** Durch Einkristallstrukturanalyse mittels Synchrotronstrahlung bestimmte vorläufige Struktur eines Enantiomers des Würfels  $[\text{Zn}^{\text{Thi}}](\text{BF}_4)_{28}$ . Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen weggelassen. Farbcode: gelborange – Zink, weiß – Platin, blau – Stickstoff, grau – Kohlenstoff, gelb – Schwefel.

Der kubische Käfig  $[\text{Zn}^{\text{Thi}}]$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1, wobei beide homochiralen Enantiomere als racemische Mischung in der Elementarzelle gefunden werden können. Die Platin(II)kationen werden auf den vierzähligen Symmetrieachsen von je vier 4-Pyridyldonoren quadratisch-planar koordiniert. Die Zink(II)kationen befinden sich hingegen auf den Ecken des Würfels entlang der  $C_3$ -Symmetrieachsen und werden oktaedrisch von je drei Thiazolylimin-Chelateinheiten koordiniert. Somit ergibt sich ein insgesamt  $O$ -symmetrisches Aggregat, was entsprechend gut mit den Ergebnissen der NMR-spektroskopischen Analyse

übereinstimmt. Der gemessene Durchmesser des Käfigs in der Kristallstruktur beträgt 3.3 nm. Diese Größe wurde zuvor bereits für alle drei untersuchten Zink-Platin-Würfel aus den DOSY-NMR Spektren berechnet und beweist somit zusätzlich, dass auch in Lösung die erwarteten heterobimetallischen Würfel vorliegen.

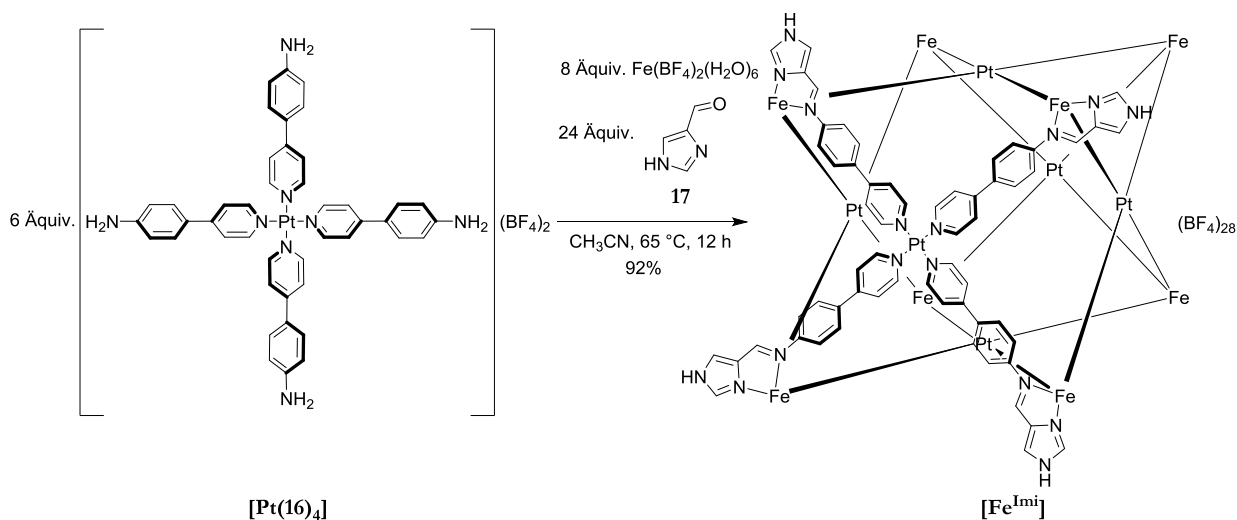
Der vorgestellte Baukasten, bestehend aus dem Metalloliganden **[Pt(16)<sub>4</sub>]**, Zink(II)tetrafluoroborat, sowie den Aldehydbausteinen **17** (Imi), **18** (Nmi) und **19** (Thi) ermöglicht also den zuverlässigen und modularen Aufbau kubischer heterobimetallischer Komplexe in einer hoher Ausbeute. Allein durch die Variation der Aldehydkomponente konnte so eine kleine Familie von drei verschiedenen Käfigen aufgebaut werden, welche letztendlich alle vom selben Metalloliganden abstammen. Dieses modulare, effiziente und vor allem einfache Konzept soll im Folgenden ausgeweitet werden, indem die Zink(II)kationen durch Eisen(II)kationen substituiert werden. Die entstehenden Käfige sollten magnetisch interessanter, aufgrund dessen jedoch auch NMR spektroskopisch deutlich schwieriger zu charakterisieren sein. Daher war es enorm wichtig, zunächst die Zink(II)analoga herzustellen, um sich mit dem Ligandensystem vertraut zu machen und die besten Synthesebedingungen zu finden.

### 3.4.4 Eisen(II)komplexe und ihr Spin-Crossover-Verhalten

#### Herstellung und Charakterisierung der Komplexe

Die Herstellung der Eisenwürfel soll nun vollkommen analog zur erfolgreich etablierten Synthese der entsprechenden Zinkwürfel erfolgen. Hierzu wird zunächst erneut nur die Selbstorganisation zum heterobimetallischen Würfel **[Fe<sup>Imi</sup>]** betrachtet. Die Kombination aus acht Äquivalenten Eisen(II)tetrafluoroborat-Hexahydrat, sechs Äquivalenten des Metalloliganden **[Pt(16)<sub>4</sub>]** und 24 Äquivalenten 4-Imidazolcarbaldehyd **17** in Acetonitril lieferte nach 16 Stunden bei 65 °C eine klare, orangene Lösung, aus welcher der heterobimetallische Käfig **[Fe<sup>Imi</sup>]** in einer guten Ausbeute von 92% isoliert werden konnte (Schema 22). Hierbei konnte die Verbindung durch wiederholte Gasdiffusion von Diethylether und *tert*-Butylmethylether erneut in kristalliner Form erhalten werden, doch leider eigneten sich auch diese Kristalle nicht für die röntgenkristallographische Analyse des Komplexes.

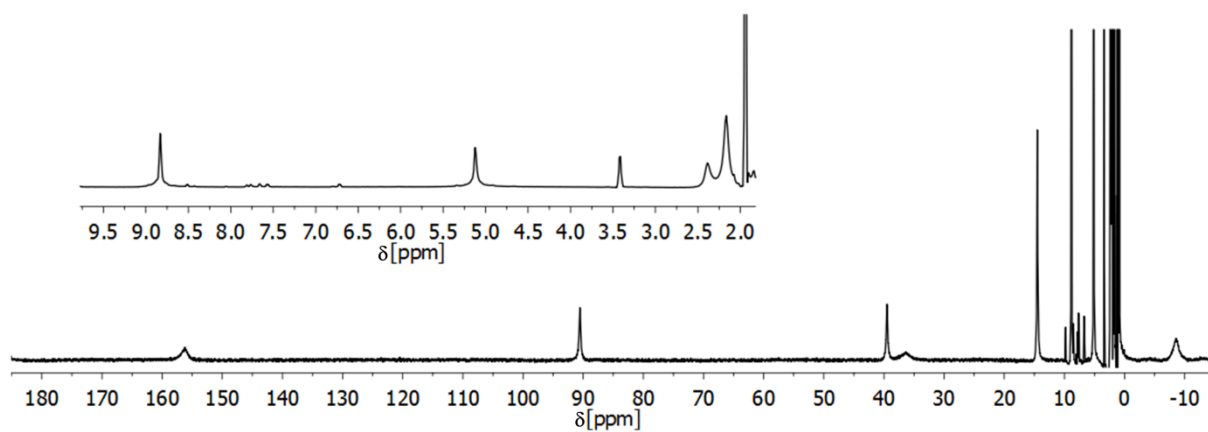




**Schema 22:** Synthese von [Fe<sup>Imi</sup>] aus dem Metalloliganden [Pt(16)<sub>4</sub>].

Die hellorangene Farbe des Käfigs deutete bereits auf das Vorliegen der Eisen(II)kationen im paramagnetischen high-spin Zustand hin, da Eisen(II)zentren im low-spin Zustand aufgrund des charakteristischen  $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$  Übergangs für gewöhnlich deutlich dunklere Farben aufweisen. Schließlich bestätigte das UV-Vis Spektrum des Käfigs bei Raumtemperatur die vollständige Abwesenheit eines Absorptionsmaximums im Bereich von 590 nm, welches auf einen  $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$  Übergang hindeuten würde.

Die Messung eines  $^1\text{H-NMR}$  Spektrums lieferte schließlich einen weiteren, deutlichen Hinweis auf den paramagnetischen Charakter der Verbindung (Abbildung 68).

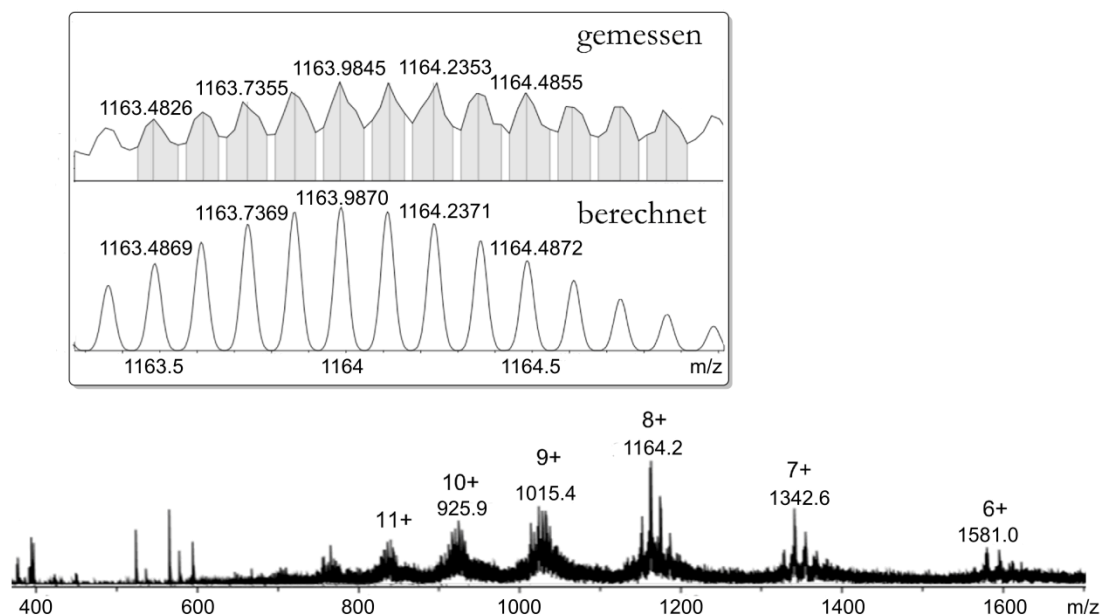


**Abbildung 68:** Wide-Sweep  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von [Fe<sup>Imi</sup>] (500 MHz, Acetonitril-*d*<sub>3</sub>, 298 K). Der Bereich von 2 bis 10 ppm ist vergrößert dargestellt.

$^1\text{H-NMR}$  spektroskopisch wurden Signale im Bereich von  $-10$  bis  $+155$  ppm detektiert. Diese signifikanten Verschiebungen ins Hoch- und vor allem ins Tieffeld erinnern stark an die bereits vorgestellten sterisch gespannten paramagnetischen Eisen(II)komplexe (Kapitel 3.2) und in der Tat würden für Imidazolyimin-basierte Eisen(II)komplexe im high-spin Zustand solche chemischen Verschiebungen erwartet werden.<sup>[105]</sup>

Neben den prominenten Verschiebungen der Signale im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum kann außerdem festgehalten werden, dass lediglich ein einzelner einfacher Signalsatz beobachtet wurde, welcher somit vermutlich auf das Vorliegen homochiraler  $O$ -symmetrischer Käfige zurückzuführen ist. Da die NMR Spektroskopie (partiell) paramagnetischer Substanzen weitestgehend auf die  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie begrenzt ist, konnte die Zuordnung der Signale, oder die Messung eines DOSY-NMR Spektrums an dieser Stelle leider nicht durchgeführt werden.

Letztlich gelang es jedoch, den erwarteten Würfel  $[\text{Fe}^{\text{Imi}}]$  massenspektrometrisch nachzuweisen (Abbildung 69).

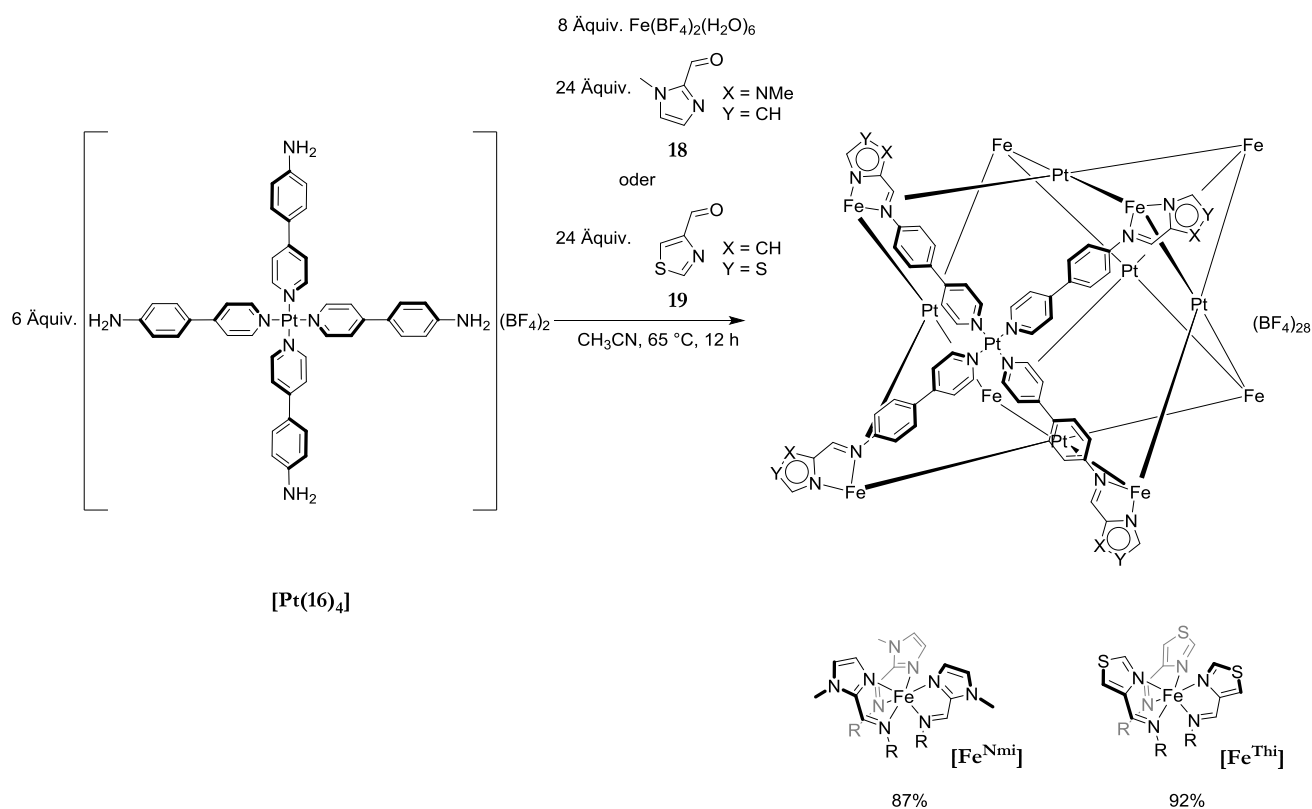


**Abbildung 69:** ESI(+) Massenspektrum von  $[\text{Fe}^{\text{Imi}}]$  aus Acetonitril. Die markierten Signale entsprechen jeweils der Ladung von  $[\text{Fe}^{\text{Imi}} - x \text{BF}_4]^{x+}$ . Der Kasten zeigt die berechnete exakte Masse von  $[\text{Fe}^{\text{Imi}} - 8 \text{BF}_4]^{8+}$  (unten) und die entsprechende gemessene exakte Masse (oben).

Das Massenspektrum von  $[\text{Fe}^{\text{Imi}}]$  ist jedoch wieder vergleichsweise kompliziert, da für jeden gefundenen Ladungszustand eine größere Signallerie gemessen wurde, welche aus der partiellen Deprotonierung der Imidazoleinheiten, der teilweisen Fragmentierung von Tetrafluorboratanionen, sowie Addukten mit kleinen neutralen organischen Molekülen resultieren. Unter diesem Umstand leidet insbesondere die Intensität der Signale, sodass es

schwierig war, tatsächlich Signale des intakten Würfels zu detektieren. Dennoch konnte der Käfig in sechs Ladungszuständen identifiziert werden und die chemische Zusammensetzung der Verbindung konnte ferner anhand der gemessenen exakten Masse eindeutig bestätigt werden.

Angelehnt an die Ergebnisse der Synthese der Zink-Platin-Würfel kann anhand der analytischen Befunde somit sehr sicher von einer erfolgreichen Bildung des geplanten Aggregates ausgegangen werden. Aus diesem Grund sollten nun auch die anderen beiden Derivate  $[\text{Fe}^{\text{Nmi}}]$  und  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$  hergestellt und charakterisiert werden.

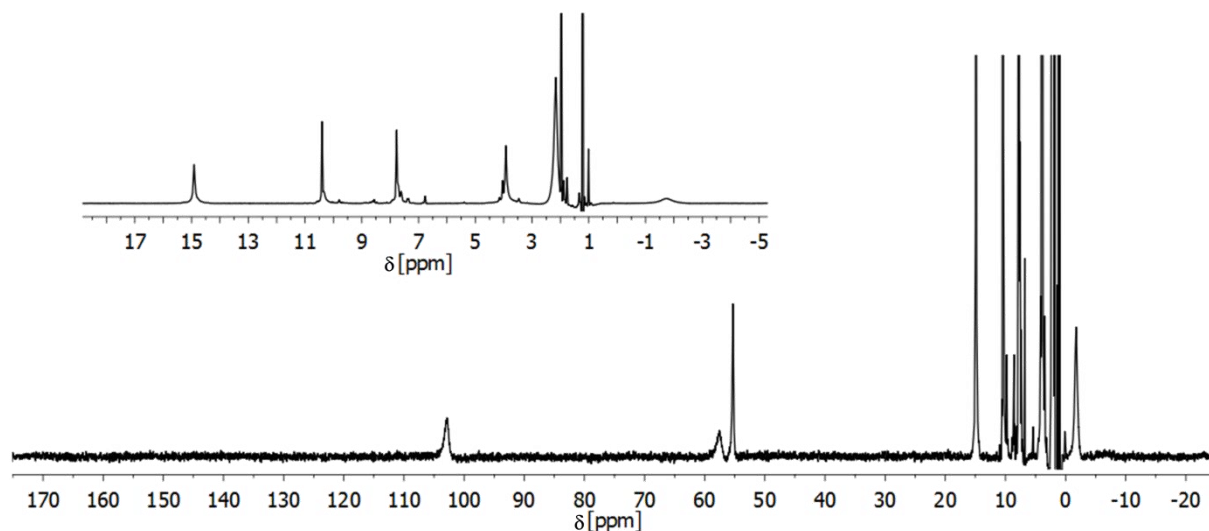


**Schema 23:** Synthese der beiden heterobimetallischen Würfel  $[\text{Fe}^{\text{Nmi}}]$  und  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$  aus dem identischen Vorläufer  $[\text{Pt}(\mathbf{16})_4]$ .

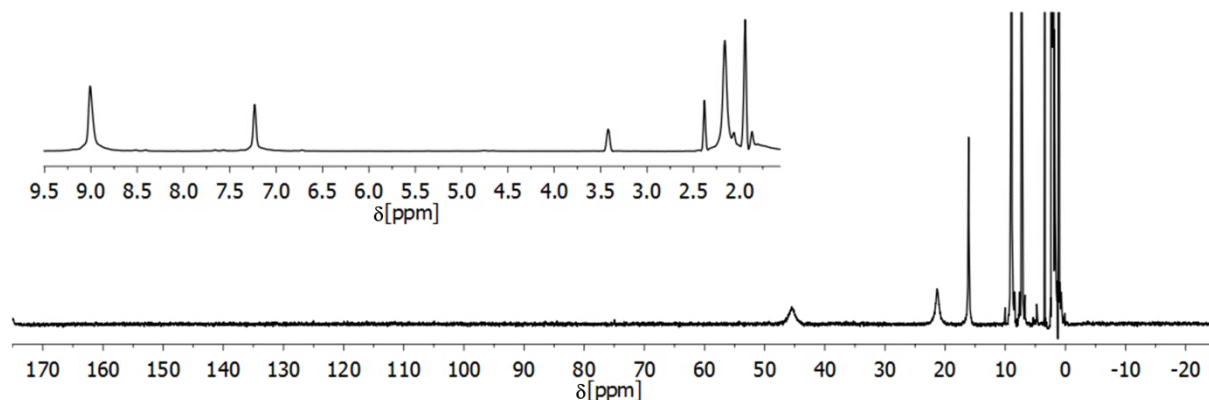
Dem bekannten und bewährten Verfahren zur Herstellung der hier beschriebenen Würfel folgend (Schema 23), konnte bei Verwendung von *N*-Methyl-2-imidazolcarbaldehyd **18** der Käfig  $[\text{Fe}^{\text{Nmi}}]$  in einer guten Ausbeute von 87% als roter Feststoff isoliert werden, während die Verwendung von 4-Thiazolcarbaldehyd **19** zu der Bildung des dunkelroten Komplexes  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$  in einer sehr guten Ausbeute von 92% führte.

Im Vergleich zu  $[\text{Fe}^{\text{Imi}}]$  deutet der signifikante Farbwechsel hin zu dunkleren roten Farbtönen auf eine geänderte elektronische Situation bei  $[\text{Fe}^{\text{Nmi}}]$  und  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$  hin. Diese qualitative

Annahme konnte schließlich auch schnell durch die Messung von  $^1\text{H-NMR}$  Spektren der beiden neuen Käfige bestätigt werden (Abbildung 70 und Abbildung 71).



**Abbildung 70:** Wide-Sweep  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von  $[\text{Fe}^{\text{Nmi}}]$  (500 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K). Der Bereich von -5 bis 17 ppm ist vergrößert dargestellt.

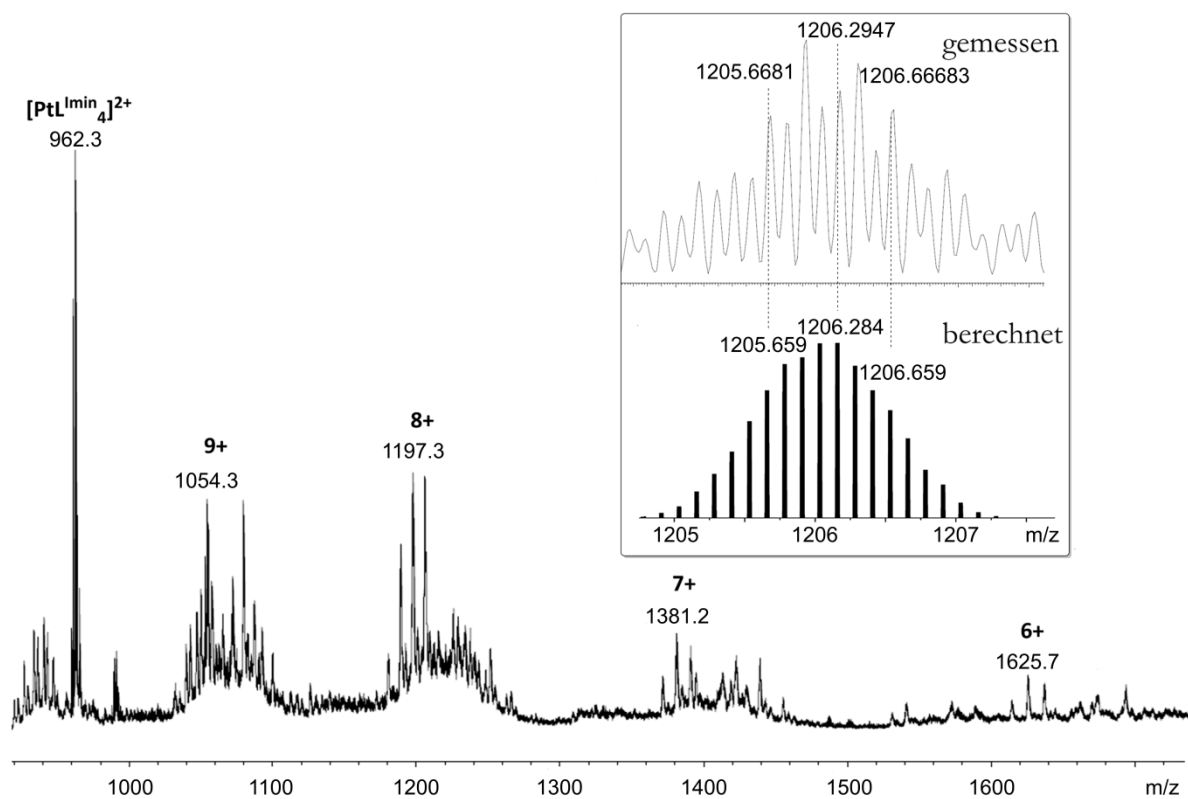


**Abbildung 71:** Wide-Sweep  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$  (500 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K). Der Bereich von 2 bis 9.5 ppm ist vergrößert dargestellt.

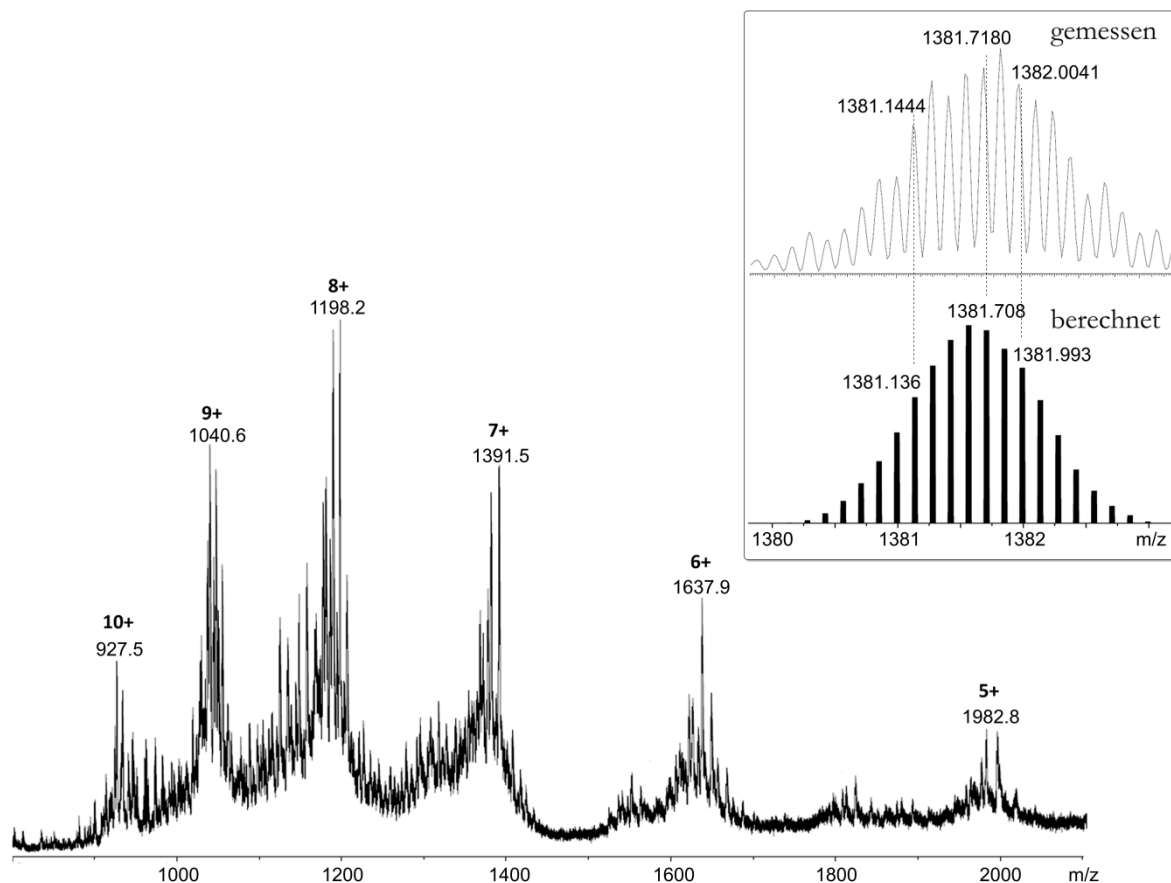
Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von  $[\text{Fe}^{\text{Nmi}}]$  zeigt verbreiterte Signale in einem Bereich von -3 bis +100 ppm, während das Spektrum von  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$  verbreiterte Signale über einen weniger großen Bereich von 0 bis +45 ppm zeigt. Beide Spektren sind eindeutig nicht mit der erwarteten chemischen Verschiebung für diamagnetische Komplexe (-3 bis +10 ppm) vereinbar, jedoch sind die beobachteten Verschiebungen zu gering, um rein paramagnetischen Eisen(II)komplexen zugeordnet werden zu können. Diese Situation lässt schließlich nur die Schlussfolgerung zu, dass die Eisen(II)kationen in diesen beiden Käfigen bei Raumtemperatur teilweise im high- und teilweise im low-spin Zustand vorliegen. Im Sinne eines Spin-Crossovers liegen hier also

elektronische Zustände vor, wie sie während eines Übergangs erwartet werden würden. Diese Beobachtung ist ausgesprochen spannend, denn sie legt nahe, dass es tatsächlich gelungen sein sollte, Spin-Crossover Käfige herzustellen, die einen Spinübergang nahe bei Raumtemperatur zeigen. Aus den chemischen Verschiebungen der drei  $[\text{Fe}_8\text{Pt}_6]$ -Komplexe lässt sich schließen, dass für die Molfraktionen  $\gamma_{\text{HS}}$  der Eisenzentren im high-spin Zustand für die Komplexe bei Raumtemperatur gelten sollte, dass  $\gamma_{\text{HS}}[\text{Fe}^{\text{Imi}}] > \gamma_{\text{HS}}[\text{Fe}^{\text{Nmi}}] > \gamma_{\text{HS}}[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$ , da eine größere Tieffeldverschiebung der Signale im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum auf einen größeren Anteil paramagnetischer Zentren schließen lässt. Es liegen also drei unterschiedliche elektronische Situationen vor, die ausschließlich durch die Wahl der Aldehydkomponente beeinflusst werden können.

Da die  $^1\text{H-NMR}$  Spektren von  $[\text{Fe}^{\text{Nmi}}]$  und  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$  beide einen einzelnen, definierten Signalsatz zeigen, kann in Analogie zu  $[\text{Fe}^{\text{Imi}}]$  und den analogen  $[\text{Zn}_8\text{Pt}_6]$ -Würfeln geschlossen werden, dass in Lösung die homochiralen,  $O$ -symmetrischen Käfige vorliegen. Da auch hier die weitere NMR spektroskopische Analyse nicht möglich war, war es umso erfreulicher, dass auch diese beiden heterobimetallischen Würfel in der Gasphase identifiziert und ESI Massenspektren gemessen werden konnten (Abbildung 72 und Abbildung 73).



**Abbildung 72:** ESI(+)-Massenspektrum von  $[\text{Fe}^{\text{Nmi}}]$  aus Acetonitril. Die markierten Signale entsprechen jeweils der Ladung von  $[\text{Fe}^{\text{Nmi}} - x \text{BF}_4]^{x+}$ . Der Kasten zeigt die berechnete exakte Masse von  $[\text{Fe}^{\text{Nmi}} - 8 \text{BF}_4]^{8+}$  (unten)<sup>[190]</sup> und die entsprechende gemessene exakte Masse (oben).



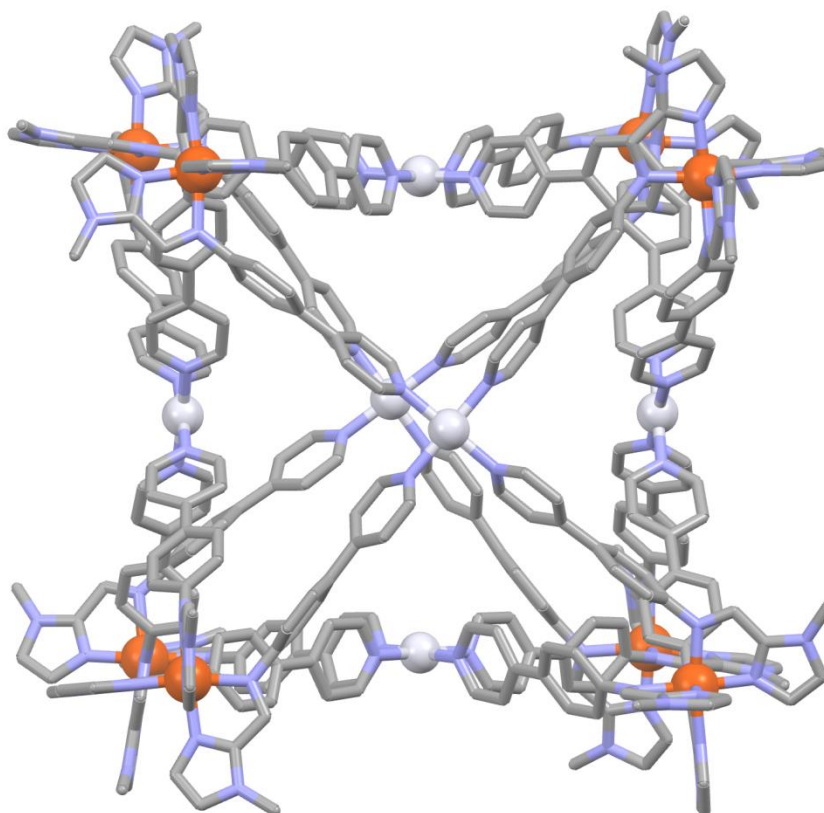
**Abbildung 73:** ESI(+) Massenspektrum von  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$  aus Acetonitril. Die markierten Signale entsprechen jeweils der Ladung von  $[\text{Fe}^{\text{Thi}} - x \text{BF}_4]^{x+}$ . Der Kasten zeigt die berechnete exakte Masse von  $[\text{Fe}^{\text{Thi}} - 7 \text{BF}_4]^{7+}$  (unten)<sup>[190]</sup> und die entsprechende gemessene exakte Masse (oben).

Die Massenspektren beider Würfel  $[\text{Fe}^{\text{Nmi}}]$  und  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$  zeigen jeweils die intakten Käfige in unterschiedlichen Ladungszuständen. Auch hier sind die Spektren wieder vergleichsweise komplex, da Fragmentierungen von Tetrafluoroboratanionen, sowie Addukte mit kleinen organischen Molekülen zu ausgeprägten Signalerien führen. Letztlich konnte jedoch für jeden Käfig eine exakte Masse und ein Isotopenmuster gemessen werden, welche die chemische Zusammensetzung der Verbindungen eindeutig beweisen.

Durch die wiederholte Gasdiffusion von Diethylether und *tert*-Butylmethylether in Lösungen von  $[\text{Fe}^{\text{Nmi}}]$  und  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$  in Acetonitril, konnten die Käfige jeweils in kristalliner Form erhalten werden. Dieses Prozedere führte zur Bildung von kristallinen roten Platten von  $[\text{Fe}^{\text{Nmi}}]$ , während  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$  als dunkelrote Blöcke erhalten wurde (Details im experimentellen Teil). Dieses zuverlässige, wenn auch zeitaufwendige, Verfahren zur Kristallisation der Komplexe war für die effektive Reinigung der Verbindungen von enormer Bedeutung. Darüber hinaus freuten wir uns ungemein darüber, dass sich die Kristalle beider Käfige für die Röntgenstrukturanalyse eigneten. Zusammen mit der Arbeitsgruppe von Prof. Clever konnten Kristalle beider Komplexe unter

Verwendung von Synchrotronstrahlung vermessen werden. Die Verfeinerungen der Festkörperstrukturen sind jedoch sehr aufwendig und dauern an. Daher werden im Folgenden vorläufige Kristallstrukturen gezeigt, die jedoch bereits als eindeutige Strukturbeweise aufgeführt werden können und aus denen schon jetzt die jeweilige Raumgruppe und Symmetrie des Käfigs hervorgeht.

Der heterobimetallische Würfel  $[\text{Fe}^{\text{Nmi}}]$  kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $P4/n$  als racemische Mischung der homochiralen,  $O$ -symmetrischen Käfige (Abbildung 74). Somit konnte die NMR spektroskopisch abgeleitete Symmetrie in Lösung im Festkörper bestätigt werden.

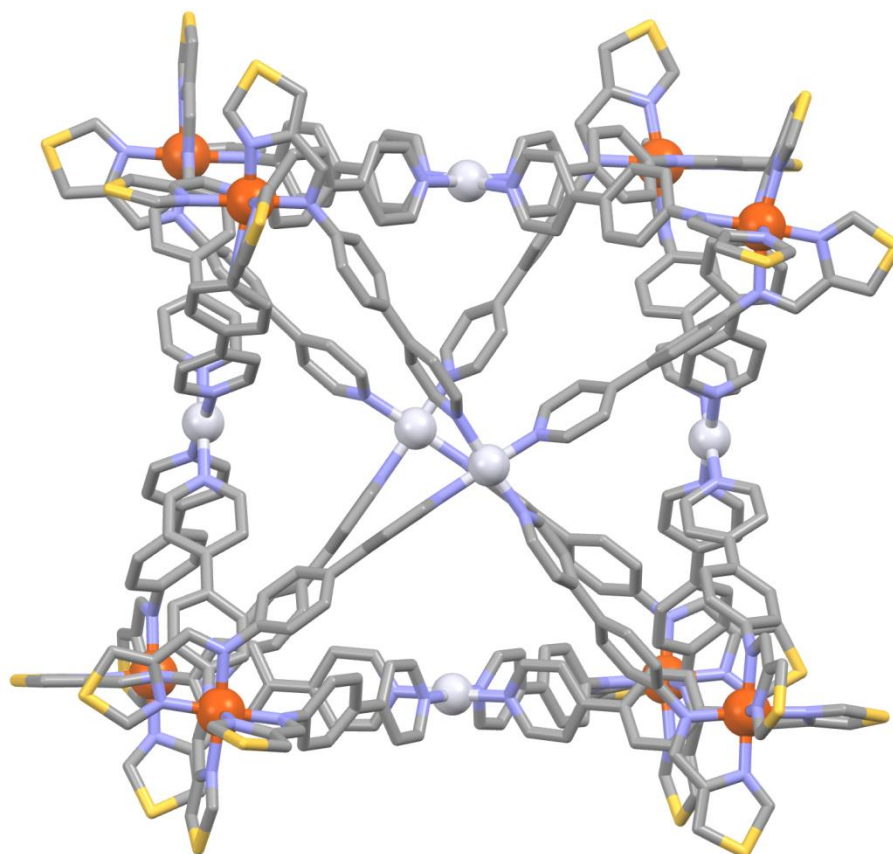


**Abbildung 74:** Durch Einkristallstrukturanalyse mittels Synchrotronstrahlung bestimmte vorläufige Struktur eines Enantiomers des Würfels  $[\text{Fe}^{\text{Nmi}}](\text{BF}_4)_{28}$ . Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen weggelassen. Farbcode: rot – Eisen, weiß – Platin, grau – Kohlenstoff, blau – Stickstoff.

Die  $C_4$ -symmetrisch koordinierten Platin(II)kationen sind entlang der vierzähligen Symmetrieachsen auf den Würfelflächen lokalisiert, während die Eisen(II)kationen oktaedrisch von drei *N*-Methylimidazolylimin-Einheiten entlang der dreizähligen Symmetrieachsen koordiniert werden. Bei 80 K beträgt die durchschnittliche Eisen-Stickstoff-Bindungslänge der vorläufigen Struktur 1.97 Å und deutet somit auf rein diamagnetische Eisen(II)zentren im low-spin Zustand hin.<sup>[83]</sup> Diese Situation bei tiefen Temperaturen bestärkt noch einmal den

potentiellen Spin-Crossover Charakter des Käfigs, welcher aufgrund des gemischten elektronischen Zustandes bei Raumtemperatur bereits aus dem  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum abgeleitet wurde.

Der heterobimetallische Würfel  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1, erneut als racemische Mischung der homochiralen Käfige (Abbildung 75).



**Abbildung 75:** Durch Einkristallstrukturanalyse mittels Synchrotronstrahlung bestimmte vorläufige Struktur eines Enantiomers des Würfels  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}](\text{BF}_4)_{28}$ . Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen weggelassen. Farbcode: rot – Eisen, weiß – Platin, grau – Kohlenstoff, blau – Stickstoff, gelb – Schwefel.

Der strukturelle Aufbau von  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$  ist analog zu  $[\text{Fe}^{\text{Nmi}}]$ , jedoch sind die Eisen(II)kationen in diesem Fall von drei Thiazolylimin-Einheiten chelatisiert. Die durchschnittliche Eisen-Stickstoff-Bindungslänge kann aus der vorläufigen Struktur noch nicht sinnvoll abgeschätzt werden, jedoch wird auch hier, analog zu  $[\text{Fe}^{\text{Nmi}}]$ , eine Bindungslänge erwartet, die auf das Vorliegen von diamagnetischen Eisenzentren bei tiefen Temperaturen hindeutet. Anders als bei den bisherigen kubischen Komplexen umfasst die asymmetrische Einheit in diesem Fall zwei vollständige Käfige, sodass die asymmetrische Einheit äußerst groß wird. Dieser Umstand erschwert die



Verfeinerung dieses riesigen Komplexes ungemein und letztlich kann die Verfeinerung der Struktur nur aufgrund des vergleichsweise guten Datensatzes und der Expertise und des großen Zeitaufwandes unserer Kooperationspartner erfolgen.

Die Eisen-Platin-Käfige  $[\text{Fe}^{\text{Imi}}]$ ,  $[\text{Fe}^{\text{Nmi}}]$  und  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$  konnten demnach erfolgreich hergestellt und zweifelsfrei identifiziert und charakterisiert werden.  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopische Ergebnisse lieferten bereits gute Hinweise darauf, dass alle drei Käfige bei Raumtemperatur eine andere elektronische Situation aufweisen und sich als supramolekulare Schalter eignen könnten. Daher ist es nun umso spannender, das magnetische Verhalten der Komplexe in Abhängigkeit der Temperatur zu untersuchen, um herauszufinden, ob die Käfige tatsächlich einen Spinübergang zeigen, wo dieser lokalisiert ist und welcher Einfluss somit durch die Wahl der Aldehydkomponente auf das System ausgeübt werden kann.

### **Magnetisches Verhalten der Komplexe**

Bevor es nun an die Untersuchung des Spin-Crossover Verhaltens der Eisen-Platin-Käfige geht, sollen zunächst die Werkzeuge für diese Analyse ermittelt und vorgestellt werden.

Um das magnetische Verhalten der  $[\text{Fe}_8\text{Pt}_6]$ -Würfel untersuchen zu können, muss zunächst eine geeignete Methode gefunden werden, um dieses Vorhaben möglichst effektiv durchführen zu können. Da kristalline Proben solch großer supramolekularer Käfige äußerst empfindlich gegenüber dem Verlust von Lösungsmittel sind, weswegen unter anderem bei der Präparation der Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse sehr sorgfältig und schnell gearbeitet werden muss, würden magnetische Messungen im Festkörper vermutlich nicht zu befriedigenden Ergebnissen führen. Insbesondere bei hohen Temperaturen würde der Lösungsmittelverlust der Kristalle schnell so groß werden, dass der Kristall kollabiert und die Messung verfälscht werden würde.

Als sehr nützliche und einfache Alternative zur Analyse des Feststoffes wurde bereits die NMR-Spektroskopie vorgestellt. Mit Hilfe des Evans-Experimentes kann schnell die magnetische Suszeptibilität einer Spezies in Lösung ermittelt werden. Selbstverständlich kann das entsprechende Experiment bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden und somit ist es möglich, die magnetische Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur zu ermitteln. Da zu diesem Zweck zwingend die exakte Konzentration des Analyten in der Lösung bekannt sein muss, war es ein riesiger Vorteil, dass alle drei Eisen-Platin-Käfige kristallisiert werden konnten, um somit besonders sauberes Material der Komplexe zu erhalten.

Ein weiterer Ansatz zur Untersuchung des magnetischen Verhaltens von Substanzen in Lösung ist das Ideal Solution Model. Auch hier müssen zunächst temperaturabhängige NMR-Experimente durchgeführt werden, wobei es hier nicht mehr nötig ist eine Referenzsubstanz hinzuzugeben. Lediglich die temperaturabhängige chemische Verschiebung des Analyten ist relevant zur Anwendung dieses Modells. Sollte sich der Spin-Zustand in Abhängigkeit der Temperatur ändern, so hat diese Änderung einen signifikanten Einfluss auf die chemische Verschiebung der Signale im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum. Wie bereits diskutiert führt der paramagnetische high-spin Zustand von Eisen(II)kationen zu einer sehr ausgeprägten Tieffeldverschiebung der Signale von bis zu +250 ppm, während der low-spin Zustand Signale im Bereich von -3 bis +10 ppm erwarten lässt. Elektronische Zustände die sich zwischen diesen beiden Extrema bewegen sollten entsprechend gemittelte Signale liefern.

Das Ideal Solution Model ist letztlich ein Ansatz, der auf dem Modell einer idealen Lösung beruht. Um dieses anwenden zu können, müssen zunächst einige grundlegende Näherungen aufgestellt werden:

- Der Übergang zwischen high-spin und low-spin erfolgt schnell auf der NMR Zeit-Skala
- Die Besetzung des high- und low-spin Zustandes folgt einer Boltzmannverteilung und ist gegeben durch  $\exp(-\Delta G/RT)$
- Die chemische Verschiebung der high-spin Spezies folgt dem Curie-Gesetz
- Die chemische Verschiebung der low-spin Spezies ist temperaturunabhängig

Mit diesen Näherungen kann schließlich ein mathematischer Ausdruck formuliert werden, welcher die beobachtete chemische Verschiebung  $\delta_{\text{obs}}$  beschreibt (Gleichung 3). Durch Anwendung der Gibbs-Helmholtz-Gleichung wird schließlich Gleichung 4 erhalten.<sup>[191]</sup>

$$\delta_{\text{obs}} = \delta_{\text{dia}} + \frac{C}{T(1 + \exp(\frac{\Delta G}{RT}))}$$

**Gleichung 3:** Ausdruck für die beobachtete chemische Verschiebung  $\delta_{\text{obs}}$  nach dem Ideal Solution Model.  $\delta_{\text{dia}}$  = chemische Verschiebung der diamagnetischen Spezies, C = Konstante, T = Temperatur,  $\Delta G$  = freie Übergangsenthalpie, R = universelle Gaskonstante.

$$\delta_{\text{obs}} = \delta_{\text{dia}} + \frac{C}{T(1 + \exp(\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}))}$$

**Gleichung 4:** Ausdruck für die beobachtete chemische Verschiebung  $\delta_{\text{obs}}$  nach dem Ideal Solution Model.  $\delta_{\text{dia}}$  = chemische Verschiebung der diamagnetischen Spezies, C = Konstante, T = Temperatur,  $\Delta H$  = Übergangsenthalpie,  $\Delta S$  = Übergangsentropie, R = universelle Gaskonstante.

Das Ideal Solution Model erlaubt es demnach, bei bekannten Wertepaaren für die beobachtete chemische Verschiebung und der Temperatur, durch nicht-lineare Regression thermodynamische Informationen über den Spinübergang zu erhalten. Da für die Übergangstemperatur  $T_{1/2}$  gilt, dass die freie Übergangsenthalpie  $\Delta G$  bei dieser Temperatur Null ist, kann zusätzlich mittels der Gleichung 5 die Spinübergangstemperatur berechnet werden, selbst wenn diese in der eigentlichen Messung gar nicht erreicht wurde.<sup>[191]</sup>

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

**Gleichung 5:** Berechnung der Spinübergangstemperatur  $T_{1/2}$  aus den thermodynamischen Daten des Spin-Crossovers.

Analog zu diesem Ansatz kann bei bekannten Wertepaaren der molaren magnetischen Suszeptibilität multipliziert mit der Temperatur  $\chi_m T$  und der Temperatur die Gleichung 6 aufgestellt werden. Diese Wertepaare können beispielsweise aus temperaturabhängigen Evans-Experimenten gewonnen werden.

$$\chi_m T = \chi_{LS} + \frac{\chi_{HS} - \chi_{LS}}{1 + \exp\left(\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{1/2}}\right)\right)}$$

**Gleichung 6:** Ausdruck für die molare magnetische Suszeptibilität  $\chi_m T$  nach dem Ideal Solution Model.  $\chi_{LS}$  = magnetische Suszeptibilität des low-spin Zustandes,  $\chi_{HS}$  = magnetische Suszeptibilität des high-spin Zustandes,  $\Delta H$  = Übergangsenthalpie,  $T$  = Temperatur,  $T_{1/2}$  = Übergangstemperatur.

Durch nicht-lineare Regression gemäß der Gleichung 6 wird eine Funktion erhalten, aus welcher die molare magnetischer Suszeptibilität bei jeder beliebigen Temperatur hervorgeht und ist somit eine mächtige Ergänzung zu temperaturabhängigen Evans-Experimenten, da diese natürlich auf die Temperaturen der Experimente beschränkt sind.

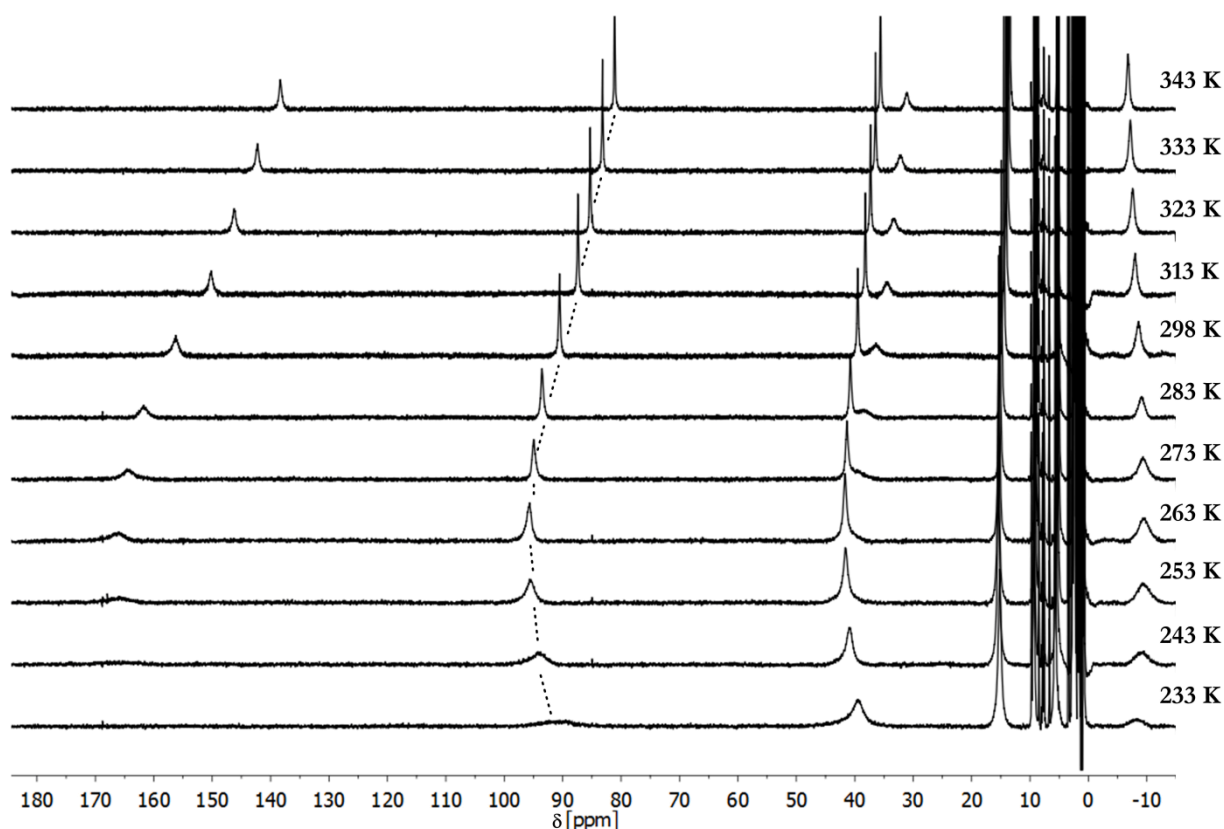
Die Anwendung des Ideal Solution Models erwies sich bereits in einigen Arbeiten als sehr wertvolle Methode zur Beschreibung von Spin-Crossover Prozessen und als sinnvolle Ergänzung von entsprechenden Evans Experimenten.<sup>[137,177,191–193]</sup>

Die Evans Methode und das Ideal Solution Model sollten nun hervorragende Werkzeuge sein, um das Spin-Crossover Verhalten von  $[\text{Fe}^{\text{Imi}}]$ ,  $[\text{Fe}^{\text{Nmi}}]$  und  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$  in Lösung und in Abhängigkeit der Temperatur untersuchen zu können. Für die folgenden Experimente wurden

jeweils kristalline Proben der Komplexe isoliert und wieder gelöst, um die Reinheit der eingesetzten Verbindungen so gut wie möglich zu gewährleisten. Während der Probenvorbereitung wurde natürlich darauf geachtet, dass die Proben lösungsmittelfrei eingewogen werden, um eine möglichst exakte Konzentrationsbestimmung sicherzustellen (Details zur Durchführung der Experimente können im experimentellen Teil gefunden werden).

Zunächst sollen nun die temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ -NMR Spektren betrachtet und qualitativ bewertet werden. Anschließend sollen diese Spektren auf das Ideal Solution Model angewendet werden und schließlich sollen die entsprechenden Evans-Experimente diskutiert werden, um die Vorgänge in Lösung auch quantitativ beschreiben zu können.

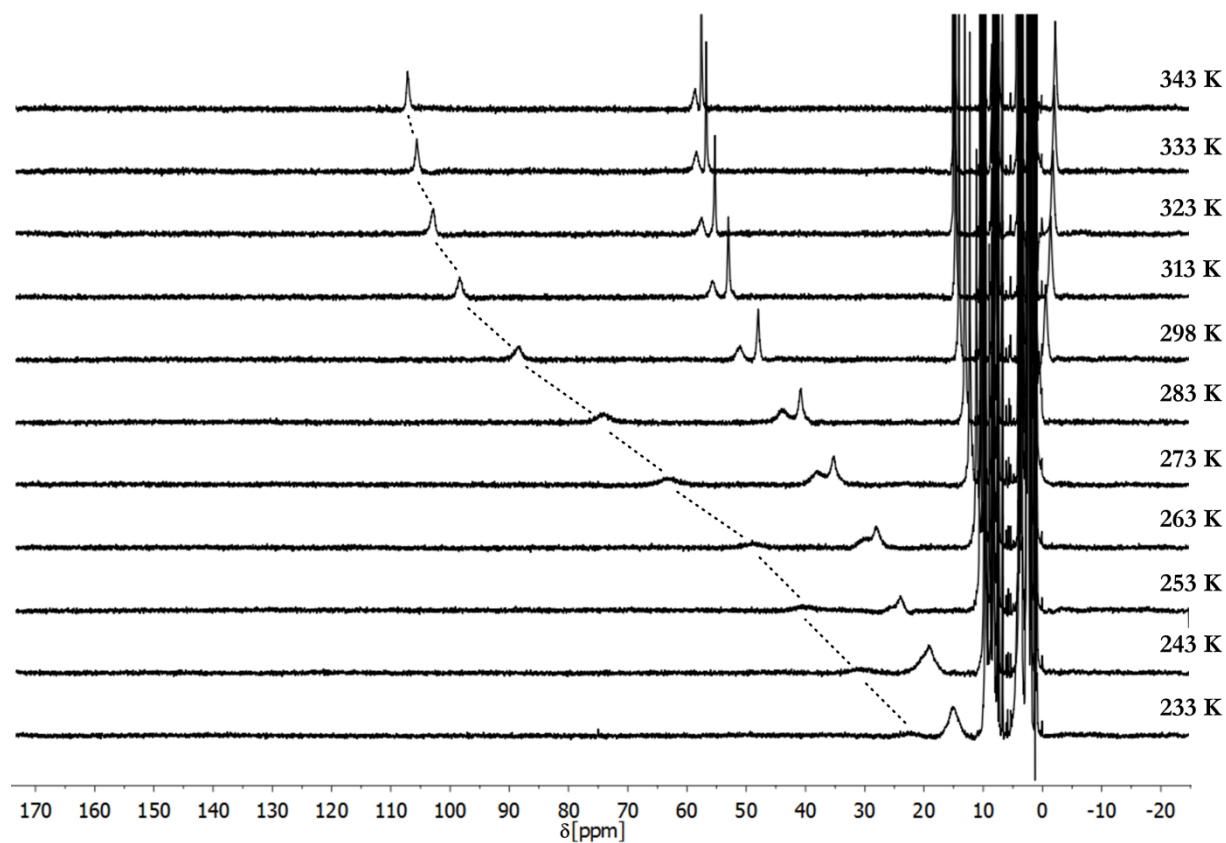
Die Abbildung 76 zeigt die gemessenen  $^1\text{H}$ -NMR Spektren von  $[\text{Fe}^{\text{Imi}}]$  in Acetonitril bei verschiedenen Temperaturen.



**Abbildung 76:** Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR Spektren von  $[\text{Fe}^{\text{Imi}}]$  (500 MHz, Acetonitril- $d_3$ ). Die gestrichelten Linien dienen lediglich als Hilfe zur besseren Verfolgung der Änderung der chemischen Verschiebung eines ausgewählten Signals.

Die  $^1\text{H}$ -NMR Spektren in Abbildung 76 zeigen, dass im Temperaturbereich zwischen 343 K und 263 K mit sinkenden Temperaturen eine Tieffeldverschiebung der Signale beobachtet werden kann (s. gestrichelte Linien). Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass in diesem Temperaturbereich der paramagnetische high-spin Zustand der Eisen(II)kationen stabilisiert wird, da das Produkt  $\delta T$  proportional zu  $\chi_M T$  ist. Da sich die magnetische Suszeptibilität multipliziert mit der Temperatur im high-spin Zustand nicht ändern sollte, sollte das Produkt  $\delta T$  ebenfalls konstant sein, sodass bei tieferen Temperaturen eine größere chemische Verschiebung erwartet werden kann. Unterhalb von 263 K ändert sich dieses Verhalten jedoch und es wird eine beginnende Hochfeldverschiebung beobachtet. Diese resultiert vermutlich aus einem beginnenden Spin-Crossover und einer entsprechenden Abnahme der magnetischen Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen.

Die temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ -NMR Spektren von  $[\text{Fe}^{\text{Nmi}}]$  sind in Abbildung 77 gezeigt.

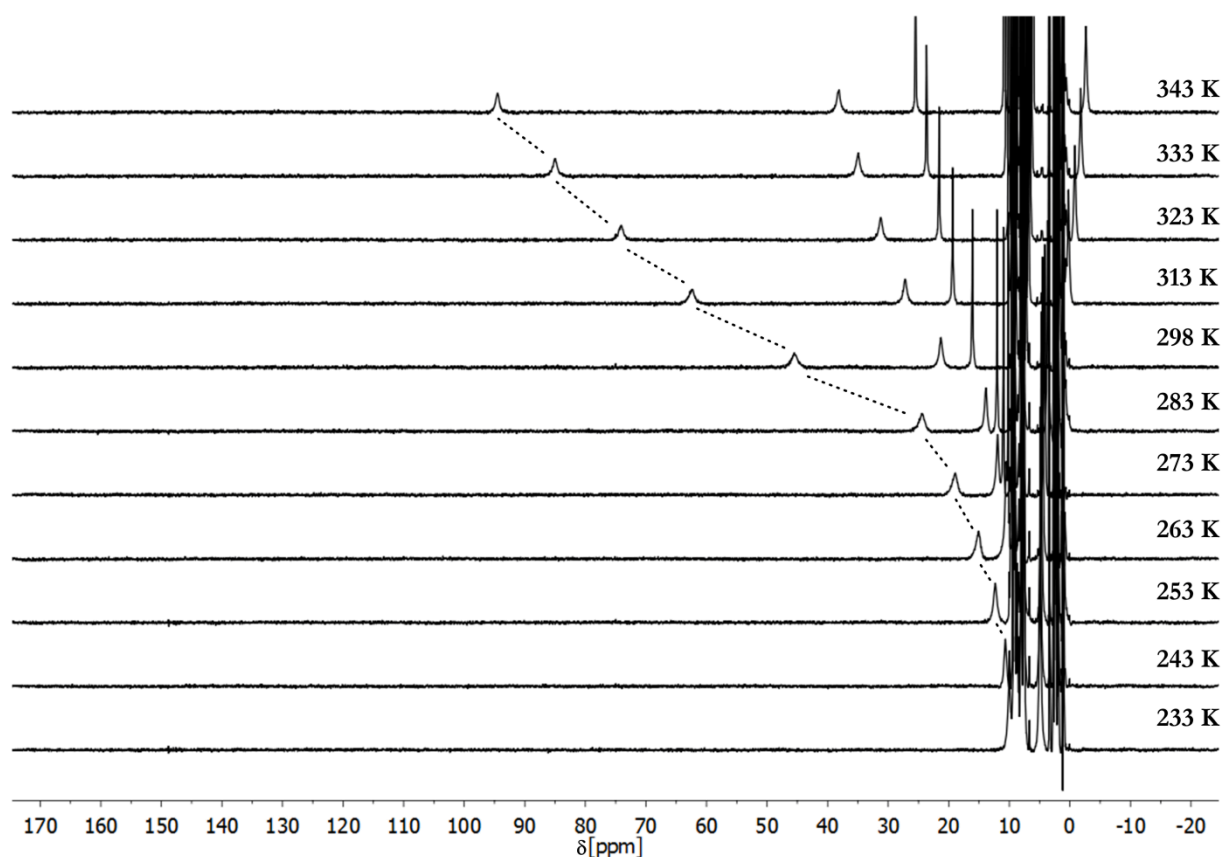


**Abbildung 77:** Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR Spektren von  $[\text{Fe}^{\text{Nmi}}]$  (500 MHz, Acetonitril- $d_3$ ). Die gestrichelten Linien dienen lediglich als Hilfe zur besseren Verfolgung der Änderung der chemischen Verschiebung eines ausgewählten Signals.

Die Signale der  $^1\text{H}$ -NMR Spektren von  $[\text{Fe}^{\text{Imi}}]$  zeigen eine sehr signifikante Hochfeldverschiebung bei sinkenden Temperaturen von bis zu 80 ppm und deuten daher

eindeutig auf einen Spin-Crossover hin. Außerdem kann bereits durch das bloße Betrachten der NMR Spektren darauf geschlossen werden, dass dieser Spin-Crossover vermutlich nahe bei Raumtemperatur zentriert ist, was diesen Prozess zusätzlich spannend macht. Da sich die chemische Verschiebung bei hohen Temperaturen über 323 K kaum noch verändert, kann angenommen werden, dass hier fast alle Eisen(II)zentren im high-spin Zustand vorliegen. Die chemischen Verschiebungen bei 233 K befinden sich dagegen bereits sehr nahe am Bereich, in dem Signale von diamagnetischen Verbindungen erwartet werden, sodass bei dieser Temperatur der Großteil der Eisenzentren bereits im low-spin Zustand vorliegen sollte.

Die Abbildung 78 zeigt nun noch die temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ -NMR Spektren von  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$ .

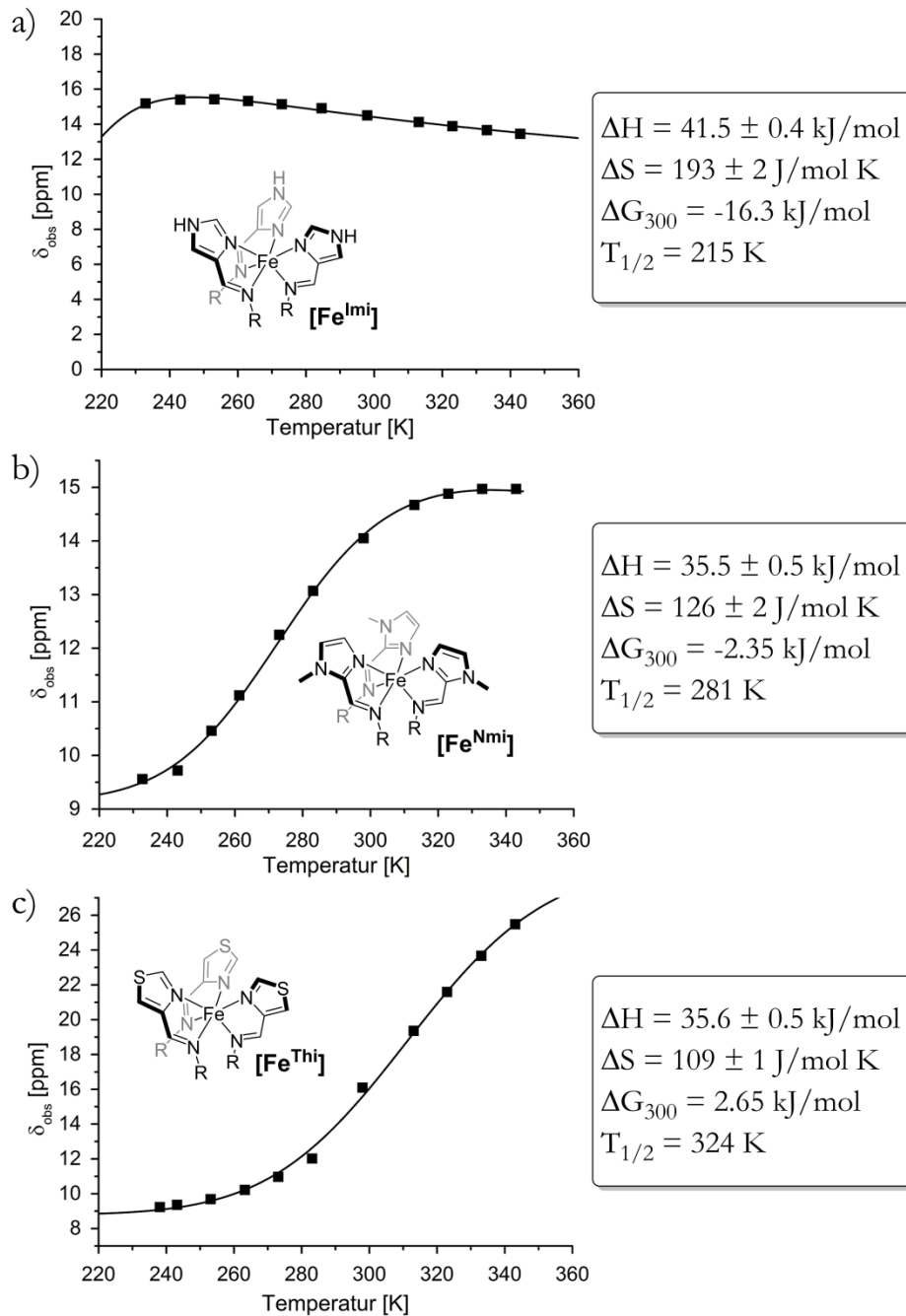


**Abbildung 78:** Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR Spektren von  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$  (500 MHz, Acetonitril- $d_3$ ). Die gestrichelten Linien dienen lediglich als Hilfe zur besseren Verfolgung der Änderung der chemischen Verschiebung eines ausgewählten Signals.

Auch die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$  zeigen eine sehr ausgeprägte Hochfeldverschiebung der Signale bei fallenden Temperaturen von bis zu 90 ppm, sodass auch dieser Käfig einen Spin-Crossover in Lösung eingehen kann. Während das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum bei 233 K im Grunde einer diamagnetischen Verbindung mit Eisen(II)kationen im low-spin Zustand zugeordnet werden kann, werden bei hohen Temperaturen Verschiebungen beobachtet, die eindeutig auf

eine signifikante Zunahme an Eisenzentren im high-spin Zustand hindeuten. Anders als bei  $[\text{Fe}^{\text{Nmi}}]$  kann hier sogar noch eine deutliche Veränderung der chemischen Verschiebung bei 343 K beobachtet werden. Erfreulicherweise deuten somit auch diese Spektren auf einen Spin-Crossover hin, der nahe bei Raumtemperatur lokalisiert sein sollte und wahrscheinlich zeigt  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$  eine etwas höhere Übergangstemperatur als  $[\text{Fe}^{\text{Nmi}}]$ .

Um diese ersten vielversprechenden Ergebnisse mit mehr Leben zu füllen, wurden die gemessenen Spektren im Folgenden für die Anwendung des Ideal Solution Models verwendet. Die Abbildung 79 zeigt die gemessene, temperaturabhängige chemische Verschiebung je eines ausgewählten Protons von  $[\text{Fe}^{\text{Imi}}]$ ,  $[\text{Fe}^{\text{Nmi}}]$  und  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$ , die resultierende Funktion nach Anwendung des Ideal Solution Models und vor allem die erhaltenen thermodynamischen Daten der Spinübergänge. Um mit Hilfe der nicht-linearen Regression physikalisch sinnvolle Ergebnisse zu erzielen, wurden in einem ersten Schritt die chemischen Verschiebungen der entsprechenden Signale der  $[\text{Zn}_8\text{Pt}_6]$ -Würfel für den unbekanntes Wert  $\delta_{\text{dia}}$  in Gleichung 4 eingesetzt, um erste Werte für C,  $\Delta H$  und  $\Delta S$  zu generieren, die dann in einem zweiten Regressionsschritt als Startwerte verwendet wurden, wobei nun alle unbekanntes Variablen veränderbar waren.



**Abbildung 79:** Gemessene chemische Verschiebungen  $\delta_{\text{obs}}$  je eines ausgewählten Protons (Quadrate) in Abhängigkeit der Temperatur, Funktionsgraph nach Anwendung des Ideal Solution Models (schwarze Funktion) und thermodynamische Daten der Spiniübergänge (Kästen) von: a) [Fe<sup>Imi</sup>], b) [Fe<sup>Nmi</sup>] und c) [Fe<sup>Thi</sup>]. Die Fehler wurden als Standardabweichung der nicht-linearen Regression erhalten. Es wurde nicht für jede Verbindung dasselbe Proton beobachtet, sondern jeweils eines, das gut über den Temperaturbereich verfolgt werden konnte.

Die in Abbildung 79 gezeigten Funktionsgraphen zeigen, dass die nicht-lineare Regression nach dem Ideal Solution Model (Gleichungen 3 und 4) die gemessenen chemischen Verschiebungen in allen drei Fällen sehr gut beschreibt. Zudem zeigen die Auftragungen, sowohl anhand der gemessenen Werte, als auch anhand der berechneten Funktionsgraphen, sehr schön die



Änderung des Spinzustandes der Eisenzentren in Abhängigkeit von der Temperatur und dem verwendeten Ligandensystem.

Aus den NMR Daten von  $[\text{Fe}^{\text{Imi}}]$  (Abbildung 79a) geht hervor, dass im untersuchten Temperaturbereich lediglich der Beginn des Spin-Crossover Prozesses beobachtet werden konnte. Tatsächlich liegt die Übergangstemperatur bei 215 K und konnte daher aufgrund der Limitierungen durch das Lösungsmittel nicht direkt gemessen werden. Folgerichtig ist die freie Übergangsenthalpie  $\Delta G$  bei 300 K negativ ( $\Delta G_{300} = -16.3 \text{ kJ/mol}$ ) und der high-spin Zustand bei dieser Temperatur begünstigt. Ähnlich tiefe Übergangstemperaturen wurden bereits für andere *Tris*(imidazolyimin)-koordinierte Eisen(II)kationen gefunden.<sup>[177]</sup>

Der Spinübergang von  $[\text{Fe}^{\text{Nmi}}]$  ist dagegen wie erwartet nahe bei Raumtemperatur lokalisiert und die entsprechende Spinübergangstemperatur beträgt 281 K (Abbildung 79b). Diese drastische Erhöhung der Übergangstemperatur im Vergleich zu  $[\text{Fe}^{\text{Imi}}]$  ist vermutlich auf die höhere Elektronendichte des *N*-Methyl-2-imidazolcarbaldehyd Bausteins zurückzuführen. Da der Spinübergang von  $[\text{Fe}^{\text{Nmi}}]$  etwas unter Raumtemperatur erfolgt, ist die freie Übergangsenthalpie bei 300 K auch hier knapp im negativen Bereich ( $\Delta G_{300} = -2.35 \text{ kJ/mol}$ ).

Schließlich zeigt der heterobimetallische Würfel  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$  die höchste Spinübergangstemperatur der untersuchten Käfige (Abbildung 79c). Ein wenig über Raumtemperatur, bei 324 K, liegen jeweils 50% der Eisenzentren im high- und low-spin Zustand vor. Die Übergangstemperatur liegt somit im oberen erwarteten Bereich für Eisen(II)kationen, die von *Tris*(thiazolyimin)-Chelatliganden koordiniert werden.<sup>[158]</sup> Dementsprechend ist die freie Übergangsenthalpie von  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$  bei 300 K positiv ( $\Delta G_{300} = +2.65 \text{ kJ/mol}$ ) und der diamagnetische low-spin Zustand bei dieser Temperatur also leicht bevorzugt.

In der Einleitung dieses Kapitels wurde bereits diskutiert, dass der Spin-Crossover ein hauptsächlich entropisch getriebenes Phänomen ist, weswegen sich die Temperatur natürlich hervorragend eignet, um den Spinzustand entsprechender Systeme zu manipulieren. In Übereinstimmung mit dieser prinzipiellen Triebkraft liefert das Ideal Solution Model die erwartete Tendenz der Übergangsentropie. Bei tiefen Übergangstemperaturen, also bei einer hohen Stabilisierung des high-spin Zustandes, wird eine höhere Übergangsentropie erwartet als bei Komplexen, die höhere Übergangstemperaturen und somit eine niedrigere Stabilisierung des high-spin Zustandes zeigen. Werden die untersuchten Käfige verglichen, dann ergibt sich genau diese Situation, nämlich dass gilt:  $\Delta S([\text{Fe}^{\text{Imi}}]) > \Delta S([\text{Fe}^{\text{Nmi}}]) > \Delta S([\text{Fe}^{\text{Thi}}])$ . Die relative Änderung der Übergangsenthalpie  $\Delta H$  ist dagegen gering, für  $[\text{Fe}^{\text{Nmi}}]$  und  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$  ist diese sogar identisch,

sodass an dieser Stelle sehr schön die enorme Rolle der Übergangsentropie für den Spin-Crossover gezeigt werden konnte.

Um die Käfige nun weitergehend zu untersuchen und um quantitative Werte für die molaren magnetischen Suszeptibilitäten zu erhalten, wurden mit allen drei Käfigen temperaturabhängige Evans-Experimente durchgeführt. Diese erlaubten es, die magnetische Suszeptibilität bei jeder Temperatur zu bestimmen. Da die Evans-Methode maßgeblich auf dem Unterschied der chemischen Verschiebung einer Referenzsubstanz in An- und Abwesenheit des paramagnetischen Analyten  $\Delta f$  beruht, wird der Fehler dieser Berechnung groß, sobald dieser Unterschied klein wird. Im Falle der Käfige  $[\text{Fe}^{\text{Nmi}}]$  und  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$  werden bei tiefen Temperaturen vermutlich Zustände erreicht, in denen fast nur noch low-spin Eisenzentren vorliegen. Daher ist die erwartete Differenz der chemischen Verschiebungen der Signale der Referenzsubstanz sehr klein und in der Größenordnung des Messfehlers, sodass die Evans-Methode hier sehr anfällig für Fehler wird. Um diese Fehler quantifizieren zu können, was nicht zuletzt auch aussagekräftigere Ergebnisse erzielen sollte, wurde eine Fehlerrechnung im Sinne einer Gaußschen Fehlerfortpflanzung für unabhängige, fehlerbehaftete Messgrößen durchgeführt (Gleichungen 7 und 8). Die Fehler der einzelnen Messgrößen wurden hierbei so gewählt, dass sie physikalisch sinnvoll sind. Es sei an dieser Stelle bereits vorweggegriffen, dass der größte Anteil des Fehlers aus der Ungenauigkeit bei der Bestimmung von  $\Delta f$  resultiert, da die  $^1\text{H-NMR}$  Signale in Anwesenheit paramagnetischer Substanzen für gewöhnlich verbreitert sind. Daher wurde hier als Messfehler die durchschnittliche halbe Peakbreite der Signale (7 Hz) gewählt.

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

**Gleichung 2:** Berechnung der molaren magnetischen Suszeptibilität gemäß der Evans-Methode (s. Kapitel 3.2).

$\chi_M$  = molare magnetische Suszeptibilität;  $\Delta f$  = Differenz der chemischen Verschiebung der Referenzsubstanz;  
 $F$  = Spektrometerfrequenz;  $c$  = Konzentration.

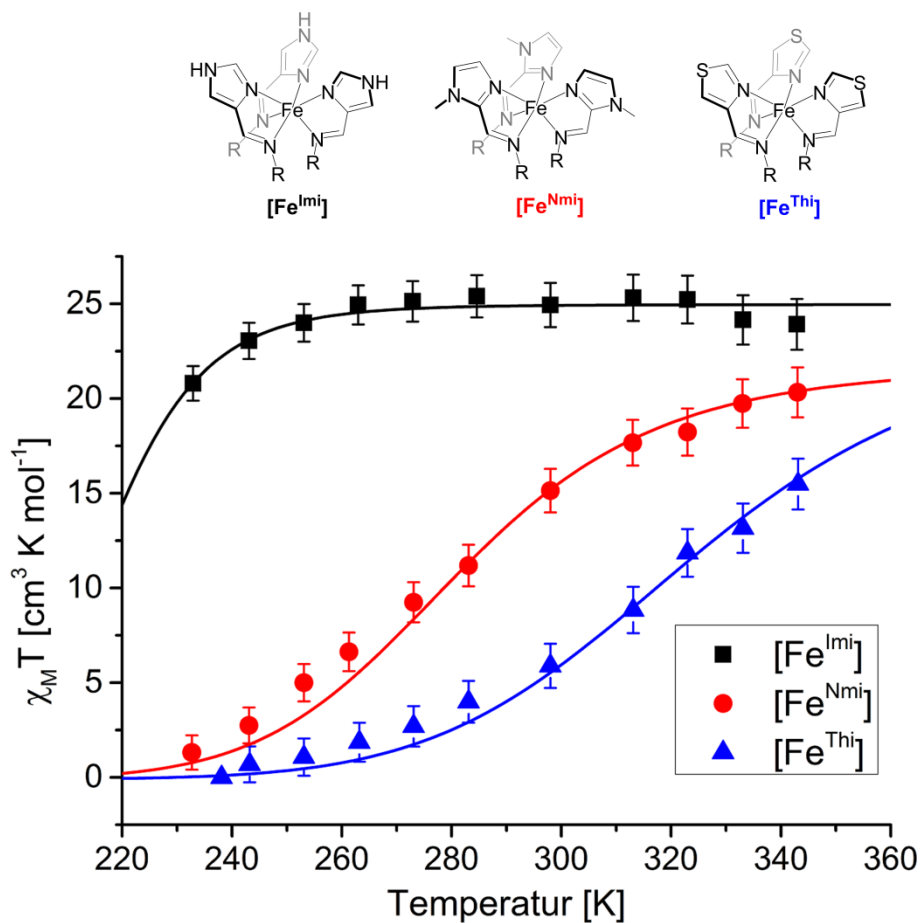
$$\sigma_{\chi_M} = \sqrt{\left(\frac{\partial \chi_M}{\partial (\Delta f)}\right)^2 \sigma_{\Delta f}^2 + \left(\frac{\partial \chi_M}{\partial F}\right)^2 \sigma_F^2 + \left(\frac{\partial \chi_M}{\partial c}\right)^2 \sigma_c^2}$$

**Gleichung 7:** Fehler der Gleichung 2.  $\sigma_{\chi_M}$  = Fehler der molaren magnetischen Suszeptibilität;  $\sigma_{\Delta f}$  = Fehler der Differenz der chemischen Verschiebung der Referenzsubstanz (= 7 Hz);  $\sigma_F$  = Fehler der Spektrometerfrequenz (= 1 MHz),  $\sigma_c$  = Fehler der Konzentration (= 0.01 mM).

$$\sigma_{\chi_M T} = \sqrt{(T^2 \sigma_{\chi_M}^2) + (\chi_M^2 \sigma_T^2)}$$

**Gleichung 8:** Fehler der molaren magnetischen Suszeptibilität multipliziert mit der Temperatur.  
 $T$  = Temperatur;  $\sigma_T$  = Fehler der Temperatur (= 1 K).

Die durch die Evans-Experimente erhaltenen magnetischen Suszeptibilitäten wurden anschließend genutzt, um durch nicht-lineare Regression eine graphische Beziehung zwischen der Temperatur und dem magnetischen Verhalten gemäß dem Ideal Solution Model (Gleichung 6) zu erhalten. Auch hier sollten durch die nicht-lineare Regression natürlich physikalisch sinnvolle Ergebnisse erzielt werden, weswegen für die thermodynamischen Parameter die bereits erhaltenen Werte eingesetzt wurden und außerdem sichergestellt wurde, dass die magnetische Suszeptibilität des low-spin Zustandes ( $\chi_{LS}$ ) aufgrund des Diamagnetismus kleiner Null sein muss. Die erzielten Ergebnisse sind in Abbildung 80 gezeigt.



**Abbildung 80:** Durch Evans-Experimente ermittelte molare magnetische Suszeptibilitäten in Lösung (Acetonitril-d<sub>3</sub>) von  $[\text{Fe}^{\text{Imi}}]$  (schwarze Quadrate),  $[\text{Fe}^{\text{Nmi}}]$  (rote Kreise) und  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$  (blaue Dreiecke). Die Fehlerbalken wurden gemäß der Gleichung 8 berechnet. Die Ergebnisse der nicht-linearen Regression gemäß Gleichung 6 im Rahmen des Ideal Solution Models sind jeweils als Funktionsgraphen in den entsprechenden Farben gezeigt (schwarz =  $[\text{Fe}^{\text{Imi}}]$ , rot =  $[\text{Fe}^{\text{Nmi}}]$ , blau =  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$ ).

Die Kurvenverläufe in Abbildung 80 zeigen sehr schön, dass für jeden der untersuchten Eisen-Platin-Käfige tatsächlich ein Spin-Crossover beobachtet werden konnte und auch, dass dieser Spinübergang für jeden Komplex bei einer anderen Temperatur erfolgt. Die Ergebnisse sollen im Folgenden für jeden der drei Käfige separat diskutiert werden.

Wie bereits aufgrund der gefundenen chemischen Verschiebungen in den  $^1\text{H-NMR}$  Spektren vermutet, liegt der *Tris*-Imidazolyimin-basierte Käfig  $[\text{Fe}^{\text{Imi}}]$  bei Raumtemperatur vollständig im high-spin Zustand vor. Das Evans-Experiment bei 298 K ergab eine molare magnetische Suszeptibilität von  $\chi_{\text{M}}T_{298\text{ K}} = 24.9 \pm 1.2 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ , die durch das Ideal Solution Model bestätigt werden konnte. Für acht Eisen(II)kationen im paramagnetischen high-spin Zustand würde ein Wert von  $\chi_{\text{M}}T = 24.008 \text{ cm}^3\text{K/mol}$  erwartet werden ( $3.001 \text{ cm}^3\text{K/mol}$  pro Eisen(II)zentrum),<sup>[110]</sup> sodass das vollständige Vorliegen der Eisenkationen im high-spin Zustand eindeutig gezeigt werden konnte. Dieser Zustand wird bis zu einer Temperatur von etwa 245 K stabilisiert. Wurde die Temperatur noch weiter verringert, konnte ein beginnender Spin-Crossover beobachtet werden, welcher durch die abnehmende magnetische Suszeptibilität angezeigt wird. Aufgrund des Gefrierpunktes von Acetonitril konnte ein letztes Evans-Experiment bei 233 K durchgeführt werden, welches einen Wert von  $\chi_{\text{M}}T_{233\text{ K}} = 20.8 \pm 0.9 \text{ cm}^3\text{K/mol}$  lieferte, der erneut durch das Ideal Solution Model bestätigt werden konnte. Bei 233 K befinden sich somit noch etwa 85% der Eisenzentren im high-spin Zustand. In Übereinstimmung mit diesem Ergebnis lieferte das Ideal Solution Model für diesen Käfig eine Übergangstemperatur von nur 215 K, sodass festzuhalten bleibt, dass  $[\text{Fe}^{\text{Imi}}]$  einen Spin-Crossover bei tiefen Temperaturen zeigt.

Wie das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von  $[\text{Fe}^{\text{Nmi}}]$  bereits vermuten ließ, liegen in diesem Käfig bei Raumtemperatur sowohl Eisen(II)kationen im high-, als auch im low-spin Zustand vor. Das Evans-Experiment offenbarte eine molare magnetische Suszeptibilität multipliziert mit der Temperatur von  $\chi_{\text{M}}T_{298\text{ K}} = 15.1 \pm 1.2 \text{ cm}^3\text{K/mol}$  und das Ideal Solution Model lieferte ein ähnliches Ergebnis von  $\chi_{\text{M}}T_{298\text{ K}} = 15.3 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ . Demnach liegen bei Raumtemperatur in etwa 63% der Eisen(II)kationen im paramagnetischen high-spin Zustand vor, sodass die Spinübergangstemperatur  $T_{1/2}$  für diesen Komplex ein wenig unter Raumtemperatur bei 281 K liegt (vgl. Ideal Solution Model). Innerhalb des lösungsmittelbedingten Temperaturrahmens konnte weder ein vollständig paramagnetischer, noch ein vollständig diamagnetischer Zustand beobachtet werden. Bei 343 K beträgt die magnetische Suszeptibilität  $\chi_{\text{M}}T_{343\text{ K}} = 20.3 \pm 1.3 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ , sodass etwa 84% der Eisenzentren im high-spin Zustand vorliegen, während das Ideal Solution Model bei 233 K einen Wert von  $\chi_{\text{M}}T_{233\text{ K}} = 0.8 \text{ cm}^3\text{K/mol}$  ergab. Aufgrund dieser sehr geringen magnetischen Suszeptibilität bei 233 K konnte die Evans-

Methode nicht mehr sinnvoll angewendet werden, da der resultierende Fehler in der gleichen Größenordnung wie der Messwert liegen würde.

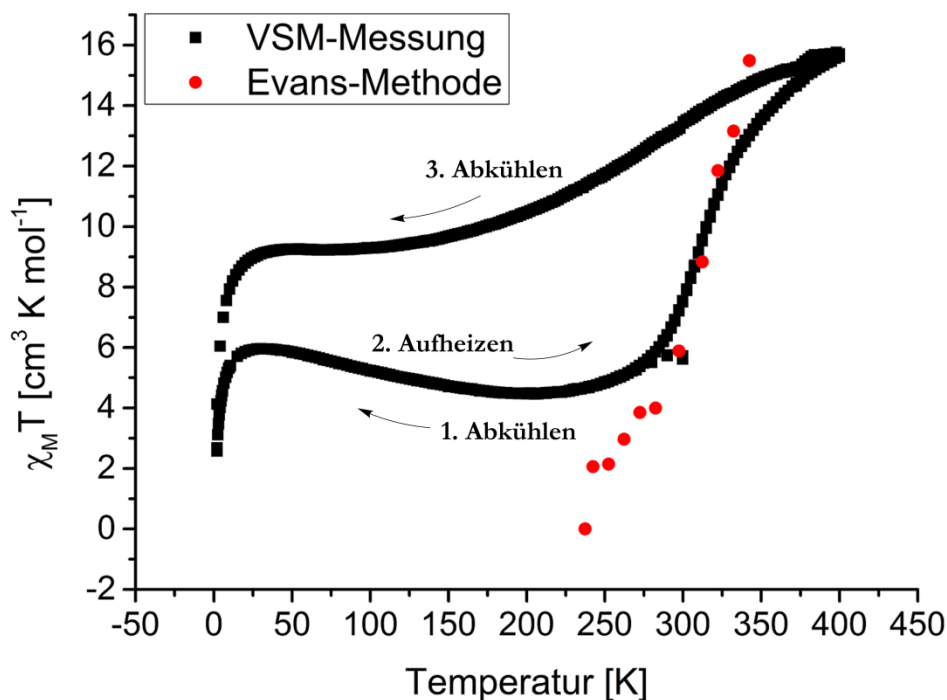
Die Tieffeldverschiebung der  $^1\text{H-NMR}$  Signale von  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$  bei Raumtemperatur war am wenigsten ausgeprägt und deutete somit den höchsten Anteil an low-spin konfigurierten Eisen(II)zentren innerhalb der untersuchten Käfige an. Tatsächlich ergab das Evans-Experiment dieses Käfigs bei 298 K die kleinste magnetische Suszeptibilität von  $\chi_{\text{M}}T_{298\text{K}} = 5.9 \pm 1.1 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ , was sich in etwa 77% low-spin Eisen(II)zentren übersetzen lässt. Demnach ist der Spin-Crossover von  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$  etwas über Raumtemperatur bei 324 K lokalisiert (vgl. Ideal Solution Model). Das Evans-Experiment bei 233 K ergab schließlich keine messbare magnetische Suszeptibilität mehr, während das Ideal Solution Model einen Wert von lediglich  $\chi_{\text{M}}T_{233\text{K}} = 0.1 \text{ cm}^3\text{K/mol}$  vorhersagt, sodass von einem nahezu vollständig diamagnetischen Zustand ausgegangen werden kann. Auf der anderen Seite führte die Erhöhung der Temperatur bis 343 K zu einem signifikanten Anstieg der high-spin konfigurierten Eisenzentren. Das Evans-Experiment bei dieser Temperatur ergab eine magnetische Suszeptibilität von  $\chi_{\text{M}}T_{343\text{K}} = 15.5 \pm 1.3 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ , sodass der Anteil der high-spin Eisen(II)zentren bis auf 65% angestiegen ist.

Die Messungen der temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilitäten in Lösung konnten die Ergebnisse aus der Analyse der  $^1\text{H-NMR}$  Spektren mit Hilfe des Ideal Solution Models schön bestätigen. Es konnten drei neue heterobimetallische Spin-Crossover Käfige hergestellt werden, die jeweils acht unabhängige Spinübergangszentren besitzen. Zwei der beschriebenen Käfige, nämlich  $[\text{Fe}^{\text{Nmi}}]$  und  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$ , zeigten sogar einen Spinübergang, der nahe bei Raumtemperatur zentriert ist. Somit konnte die Zahl der bekannten achtkernigen Spin-Crossover Komplexe (bezogen auf die Kerne, die Spin-Crossover Verhalten zeigen) von einem<sup>[177]</sup> auf insgesamt vier Beispiele erhöht werden.

Da in Lösung in der Regel keine kooperativen Effekte beim Spinübergang erwartet werden und dieser demnach graduell erfolgt,<sup>[83]</sup> sollte zusätzlich versucht werden zu untersuchen, ob das magnetische Verhalten der drei vorgestellten Eisen-Platin-Würfel auch im Festkörper untersucht werden kann und ob das Verhalten hier vom beobachteten Verhalten in Lösung abweicht. Da kooperative Effekte für gewöhnlich ein Resultat aus intermolekularen Wechselwirkungen in der Kristallpackung sind,<sup>[83,158,160,164]</sup> wurden zu diesem Zweck kristalline Proben der drei Käfige  $[\text{Fe}^{\text{Imi}}]$ ,  $[\text{Fe}^{\text{Nmi}}]$  und  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$  hergestellt.

Leider stellte sich heraus, dass die kristallinen Proben der Komplexe sehr empfindlich und ungeeignet für die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität mit einem VSM-Magnetometer

waren. Der sehr schnelle Verlust von Lösungsmittel, sobald die Kristalle aus der Mutterlauge entfernt wurden, bedingte den ebenso schnellen Zerfall der Proben. Lediglich die Kristalle aus  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$  erwiesen sich als stabil genug, um zumindest zu Beginn der Messung einen Spin-Übergang zu zeigen. Das Ergebnis dieser VSM-Messung ist in Abbildung 81 gezeigt.



**Abbildung 81:** VSM-Messung einer kristallinen Probe von  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$  (schwarze Kurven). Die Probe wurde zunächst von 298 K abgekühlt, anschließend bis auf 400 K erhitzt und schließlich wieder vollständig abgekühlt. Zum Vergleich sind die magnetischen Suszeptibilitäten die mit der Evans-Methode in Lösung erhalten wurden gezeigt (rote Punkte).

Das Ergebnis der VSM-Messung zeigt schön, dass der Käfig  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$  beim ersten Abkühlen zunächst ein anderes Verhalten zeigt, als es in Lösung gefunden wurde. Während die magnetische Suszeptibilität in Lösung bereits bei 233 K praktisch auf  $0 \text{ cm}^3 \text{K/mol}$  gesunken war, konnte bei der VSM-Messung kein Wert gemessen werden, der signifikant unter  $4 \text{ cm}^3 \text{K/mol}$  liegt, selbst wenn die Probe auf 50 K und weiter abgekühlt wurde. Hier ist zu vermuten, dass im Festkörper nur ein unvollständiger Spin-Crossover erreicht werden kann. Das folgende Erhitzen der Probe hatte zu Folge, dass nun tatsächlich ein Spin-Crossover Prozess beobachtet werden konnte, der abgesehen von der Unvollständigkeit so verläuft, wie es auch in Lösung gefunden wurde. Das zweite Abkühlen der Probe offenbarte jedoch, dass die Kristalle die hohen Temperaturen von bis zu 400 K nicht überstanden hatten, da der Kurvenverlauf nun signifikant anders als zuvor und bei höheren magnetischen Suszeptibilitäten verläuft. Dies ist vermutlich auf den Verlust von


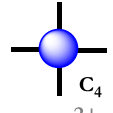

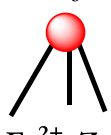
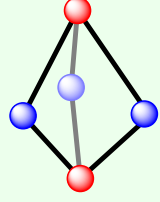
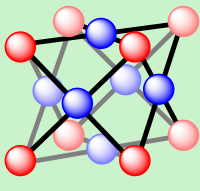
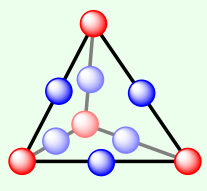
Lösungsmittel bei zu hohen Temperaturen zurückzuführen. Da dieser Lösungsmittelverlust nicht quantifiziert werden konnte, eigneten sich VSM-Messungen leider nicht zur Beschreibung der gefundenen Spin-Crossover Prozesse im Festkörper.

Da sich die kristalline Probe von  $[\text{Fe}^{\text{Th}}]$  als die stabilste erwiesen hatte, wurde zusätzlich versucht mit diesem Käfig, mittels einer DSC-Messung, thermodynamische Daten im Festkörper zu erhalten. Leider konnte bei dieser Messung jedoch kein Erfolg verzeichnet werden, vermutlich da der Spin-Übergang viel zu graduell verläuft, um zu messbaren thermischen Effekten zu führen.

In diesem Kapitel wurde eine Familie von sechs großen heterobimetallischen Würfeln vorgestellt, die alle auf demselben Strukturmotiv und Metalloliganden  $[\text{Pt}(\mathbf{16})_4]$  beruhen. Durch die Wahl verschiedener Aldehydkomponenten für das Subcomponent Self-Assembly konnte sehr einfach eine Bibliothek von drei unterschiedlichen Liganden erstellt werden, womit das modulare Konzept dieses Ansatzes noch einmal eindrucksvoll hervorgehoben werden konnte. Die Verwendung von Zink(II)kationen zum Aufbau der heterobimetallischen Strukturen führte zu diamagnetischen Käfigen, die insbesondere NMR-spektroskopisch ausgiebig charakterisiert werden konnten. Die Verwendung von Eisen(II)kationen führte dagegen zu Komplexen, die bei Raumtemperatur kein rein diamagnetisches Verhalten zeigten. Dennoch konnten auch diese Käfige eindeutig identifiziert und charakterisiert werden. Es gelang sogar, drei der heterobimetallischen Würfel kristallographisch zu analysieren und die Festkörperstrukturen zu erhalten.

Temperaturabhängige Experimente offenbarten schließlich, dass alle drei hergestellten Eisen(II)komplexe Spin-Crossover Verhalten zeigten. Auch wenn die Untersuchung dieses Phänomens im Festkörper leider nicht möglich war, so konnten die Spinübergänge in Lösung doch sehr gut untersucht werden. Während einer der Käfige einen Spin-Crossover bei tiefen Temperaturen zeigte, war der Spinübergang der anderen beiden Komplexe nahe bei Raumtemperatur zentriert.

Somit konnte in diesem Kapitel schön gezeigt werden, dass sich heterobimetallische Käfige durchaus als molekulare Schalter im Sinne eines Spin-Crossovers eignen können. Der schnelle Aufbau der großen und komplexen Strukturen aus kleinen, leicht zugänglichen organischen Molekülen dank des Complex-as-a-ligand Ansatzes und das einfache, aber sehr effektive Screening nach geeigneten Liganden dank des Subcomponent Self-Assembly Ansatzes sind hierbei in besonderem Maße positiv zu erwähnen. Die Abbildung 82 zeigt den Überblick der in den vorangegangenen Kapiteln hergestellten Komplexe, der um die Familie der heterobimetallischen Würfel erweitert wurde, die in diesem Kapitel vorgestellt wurden.

Verwendete Bausteine	 $C_2$ $[Pd(dppp)]^{2+}$	 $C_4$ $Pd^{2+}$ $[Pt(16)_4]$	 linear 12
$C_3$  $Fe^{2+}, Zn^{2+}$ $[Fe^{Py}]$ $[Fe^{Spac}]$ $[Fe^{MePy}]$	 2 : 3 $[BP^{Py}]$ $[BP^{Spac}]$ $[BP^{MePy}]$	 8 : 6 $[CU^{Py}]$ $[CU^{MePy}]$ $[Zn^{Imi}] [Fe^{Imi}]$ $[Zn^{Nmi}] [Fe^{Nmi}]$ $[Zn^{Thi}] [Fe^{Thi}]$	 4 : 6 $[Tet^{Py}]$

**Abbildung 82:** Schematischer Überblick über die in den Kapiteln 3.1, 3.2, 3.3 und 3.4 hergestellten heterobimetallischen Komplexe. Die Komplexe dieses Kapitels sind in schwarz aufgeführt.

Das folgende Kapitel wird nun zeigen, dass unerwartete Ergebnisse häufig die spannendsten sind.



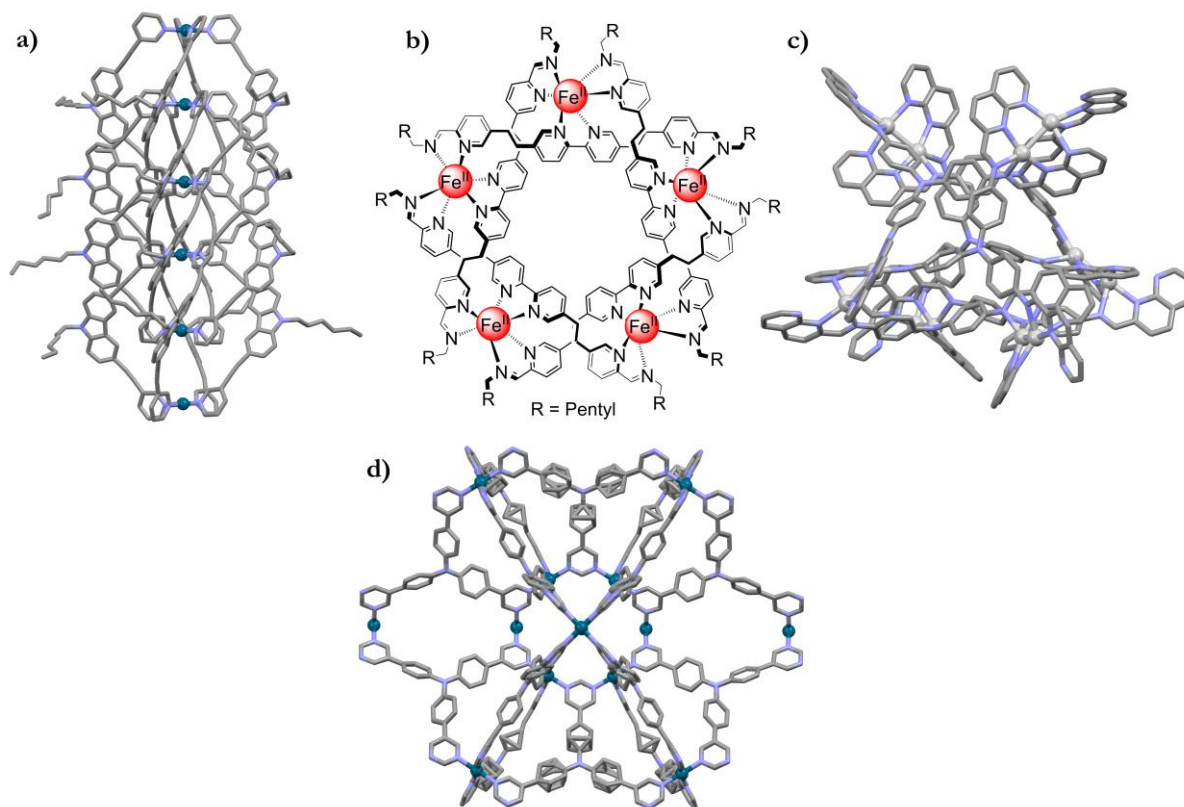
### 3.5 Heterometallische Kronen – Eine überraschende Entdeckung

Das folgende Kapitel beschäftigt sich vor allem mit heterometallischen kronenartigen Komplexen. In diesem Kapitel soll es insbesondere um strukturelle Komplexität gehen, deren Erreichen und kontinuierliche Steigerung ein nicht zu unterschätzender Antrieb der Wissenschaft ist. Hierbei werden etablierte und bewährte Konzepte aufgegriffen, kombiniert und erweitert, um schließlich die nächste Stufe der erreichbaren Komplexität zu erklimmen. Letztlich soll dieses Kapitel auch zeigen, dass unerwartete Ergebnisse keineswegs schlechte Ergebnisse sein müssen, sondern die Abweichung von der Regel sehr häufig zu sehr spannenden neuen Gebieten führt. Nicht selten lohnt es sich, der vermeintlichen Ausnahme auf den Grund zu gehen, um diese dann wiederum systematisch zu untersuchen und weiterzuentwickeln.

#### 3.5.1 Strukturelle Komplexität in der metallosupramolekularen Chemie

Zu Beginn dieser Arbeit wurden grundlegende Planungsprinzipien in der metallosupramolekularen Chemie vorgestellt. Der Molecular-Library-Ansatz nach Stang<sup>[9,11]</sup> und Fujita<sup>[46,47]</sup> und der Symmetry-Interaction-Ansatz nach Lehn<sup>[57,58]</sup> und Raymond<sup>[9,58]</sup> sind bis heute die am besten untersuchten und am meisten angewendeten Planungsstrategien zur Selbstorganisation von Metallkomplexen. Mit Hilfe dieser grundlegenden Konzepte konnten zunehmend komplexere Strukturen beschrieben werden. Im Rahmen des Molecular-Library-Ansatzes sind hier insbesondere Käfige mit divalenten, phosphingeschützten Palladium- und Platinkationen von Stang et al.<sup>[194–196]</sup> und gigantische Sphären auf der Basis von tetravalenten Palladium- und Platinkationen von Fujita et al.<sup>[12,90,178,197,198]</sup> zu nennen. Der Symmetry-Interaction-Ansatz brachte unter anderem viele katalytisch aktive Gallium(III)-basierte Tetraeder von Raymond et al.<sup>[199–201]</sup> hervor, sowie verschiedene helikale Strukturen von Lehn et al.<sup>[60,202–204]</sup>

Natürlich konnten auch andere Gruppen die beiden Ansätze nutzen, um sehr beeindruckende Strukturen zu beschreiben. Aufgrund der unglaublichen Fülle an Beispielen seien hier nur einige wenige genannt. Clever et al. stellten metallosupramolekulare Catenane vor (Abbildung 83a)<sup>[205]</sup> und der Arbeitsgruppe von Leigh gelang die Herstellung metallosupramolekularer Knoten (Abbildung 83b).<sup>[206]</sup> Nitschke et al. nutzten Disilber-Einheiten zum Aufbau eines trigonalen Prismas (Abbildung 83c)<sup>[207]</sup> und Mukherjee et al. konnten sowohl metallosupramolekulare Knoten,<sup>[208]</sup> als auch palladium(II)-basierte Nanobälle vorstellen (Abbildung 83d).<sup>[209]</sup> Nicht zuletzt berichtete auch unsere Gruppe von ungewöhnlichen und komplexen Strukturen.<sup>[155,63]</sup>



Mit steigender Komplexität der Aggregate steigt häufig auch der synthetische Aufwand, um die entsprechenden Liganden herzustellen. An dieser Stelle ist der Subcomponent Self-Assembly Ansatz zu nennen, der die Ligandensynthese häufig sehr vereinfacht. Prinzipiell kann dieser Ansatz als Weiterentwicklung des Symmetry-Interaction-Ansatzes gesehen werden, da die geometrischen Überlegungen beider Ansätze identisch sind. Die wegbereitenden Arbeiten von Nitschke führten dazu, dass dieser Ansatz heute weit verbreitet, etabliert und bereits sehr gut untersucht ist.<sup>[61,62]</sup> Nicht zuletzt wegen dieses Ansatzes konnten in dieser Arbeit die bisher verwendeten organischen Bausteine so ausgewählt werden, dass diese sehr schnell und einfach zugänglich waren.

Die weitere Steigerung der Komplexität führt jedoch auch bei der Anwendung des Subcomponent Self-Assembly Ansatzes oft zu einem synthetischen Mehraufwand zur Herstellung der benötigten Bausteine. Wie zu Beginn dieser Arbeit bereits diskutiert, kann die Synthese heterobimetallischer Komplexe eine weitere Dimension in der erreichbaren

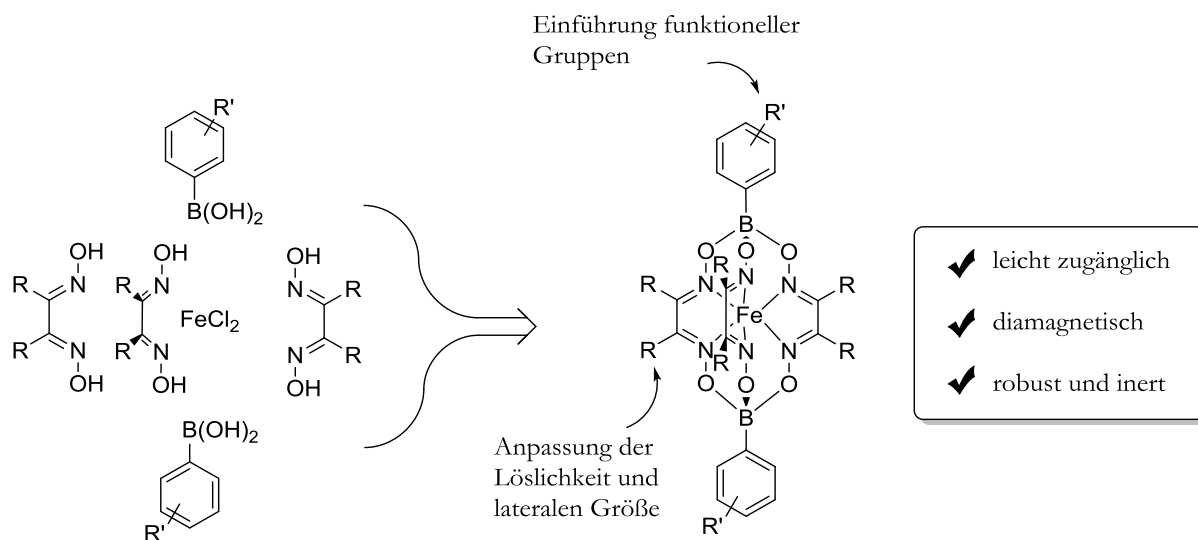
Komplexität der Aggregate hinzufügen. In der Literatur lassen sich bereits einige beeindruckende Beispiele für spannende und hochgradig komplexe Strukturen finden, beispielsweise Käfig-in-Ring Komplexe<sup>[210]</sup> und borromäische Ringe.<sup>[211]</sup> Hierbei erlaubt es der Complex-as-a-ligand Ansatz die Liganden so zu planen, dass zwischen zwei verschiedenen Arten von Metallkationen unterschieden werden kann. Die offensichtliche Steigerung der Komplexität an dieser Stelle wäre die Verwendung von nicht nur zwei, sondern sogar drei oder vier verschiedenen Metallsorten zum Aufbau metallosupramolekularer Aggregate, wobei die Anforderungen an die Planung und den organischen Liganden natürlich immens steigen würden.

Dieses Kapitel wird sich nun mit der Frage beschäftigen, inwieweit strukturell komplexe heterometallische Aggregate planbar und zugänglich sind und versucht die Grenzen des Erreichbaren auszureizen.

### 3.5.2 Clathrochelatligenen und der Aufbau eines heterometallischen Würfels

#### Clathrochelatligenen

Der hier verwendete organische Ligand soll auf einem Clathrochelate-Rückgrat basieren. Als Clathrochelate werden koordinativ gesättigte Komplexe bezeichnet, in denen Metallionen von makropolyzyklischen Liganden eingeschlossen werden.<sup>[212]</sup> Wenn das eingeschlossene Metall ein Alkali- oder ein Erdalkalimetall ist, wird üblicherweise der Begriff Kryptand für diese Art der Komplexe verwendet.<sup>[213]</sup> Übergangsmetall-basierte Clathrochelate sind bereits seit Ende der 1960er Jahre bekannt und es finden sich einige frühe Beispiele für solche Verbindungen.<sup>[214-217]</sup> In den vergangenen Jahren fanden Clathrochelate zunehmend Anwendungen als Liganden in der metallosupramolekularen Chemie, wobei hier aufgrund des eingeschlossenen Metallions bereits von einem Metalloliganden gesprochen werden kann. Insbesondere die Gruppe von Severin konnte auf diesem Gebiet richtungsweisende Arbeiten vorstellen, in denen eine Vielzahl verschiedener Clathrochelate zum Aufbau von Käfigen verschiedenster Geometrien verwendet wurden.<sup>[218,219]</sup> Die Abbildung 84 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines solchen Clathrochelatligenen auf Basis eines Eisen(II)kations und eines Diboratkäfigs. Diese Liganden sind typischerweise insgesamt elektrisch neutral, sodass die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, sowie die thermodynamische und kinetische Stabilität erhöht werden. Neben Eisen(II)kationen konnte auch Cobalt(II) erfolgreich als geeignetes Templat verwendet werden.<sup>[218]</sup>



**Abbildung 84:** Aufbau eines leicht zugänglichen, modifizierbaren und stabilen Clathrochelats, um geeignete Liganden für metallosupramolekulare Käfige zu erhalten.<sup>[218]</sup>

Clathrochelate, wie in Abbildung 84 gezeigt, können sehr leicht in einer einstufigen Kondensationsreaktion zwischen einer Boronsäure, einem Dioxim und Eisen(II)chlorid hergestellt werden. Hinzu kommt, dass viele Bausteine mit verschiedenen Funktionalitäten kommerziell erhältlich sind, sodass Clathrochelatligenanden sehr attraktive Verbindungen zum Aufbau metallosupramolekularer Aggregate sind. Diese modulare Synthese ermöglicht es, sehr schnell eine Vielzahl unterschiedlicher Metalloliganden zu erhalten. Das Eisen(II)kation in solchen Verbindungen liegt im diamagnetischen low-spin Zustand vor, sodass auch die NMR-spektroskopische Analyse der Liganden und Komplexe ohne weiteres möglich ist.

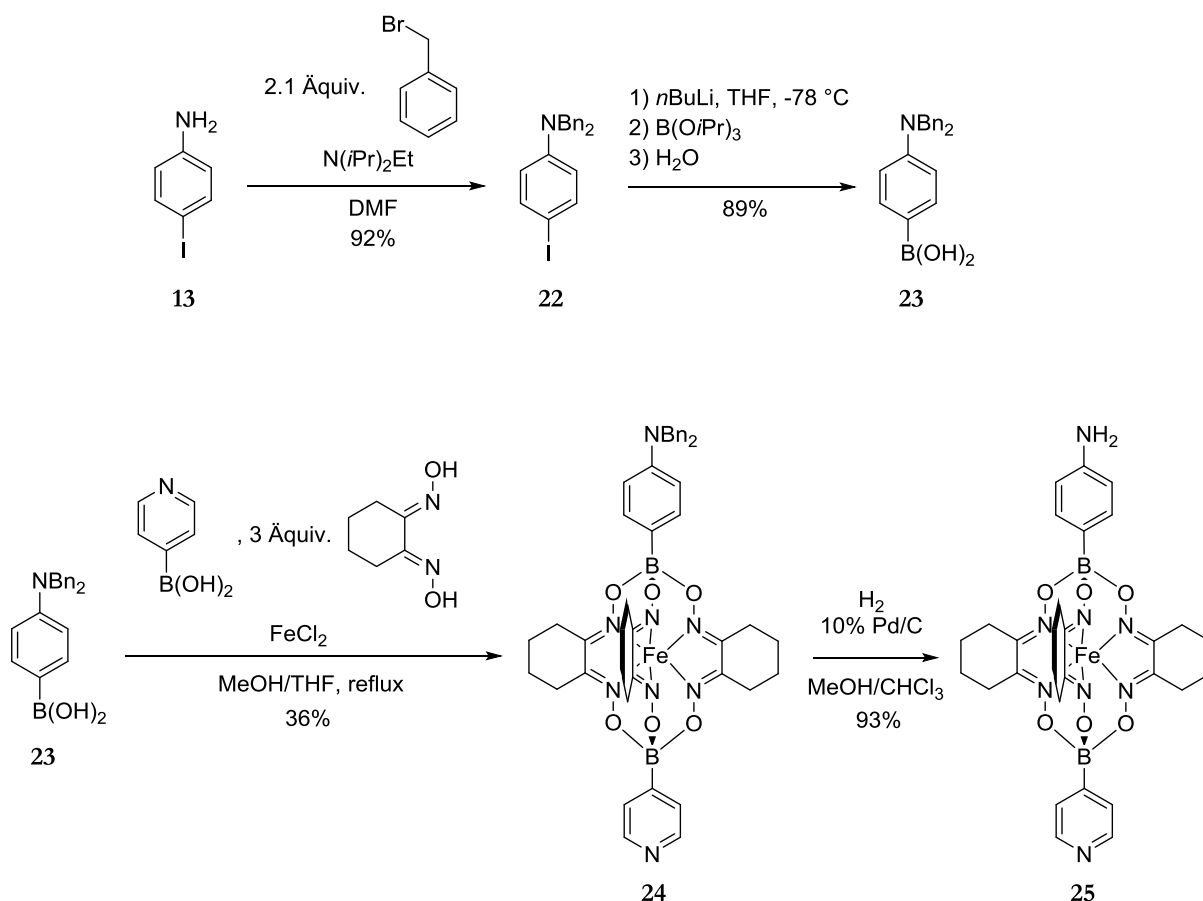
Aufgrund all dieser Vorzüge wurden entsprechende Clathrochelatligenanden bereits erfolgreich zur Herstellung metallosupramolekularer Makrozyklen,<sup>[26,220]</sup> Käfige<sup>[219,221,222]</sup> und Netzwerke<sup>[210]</sup> eingesetzt. Da sowohl die Länge, als auch die Breite der Liganden sehr einfach variiert werden können, konnte mit Hilfe von Clathrochelatligenanden auch gezeigt werden, dass das Länge-zu-Breite Verhältnis bei der Planung eines Liganden nicht zu vernachlässigen ist, da dieses einen signifikanten Einfluss auf die resultierende Käfigstruktur haben kann.<sup>[221]</sup>

Diese kleine Einführung sollte vermitteln, dass Clathrochelate eine ganze Reihe von Vorteilen mit sich bringen und sich demnach hervorragend für die Bildung metallosupramolekularer Käfige eignen.

Erfreulicherweise konnten wir in einem Kooperationsprojekt mit der Gruppe von Prof. Severin von der hohen Expertise im Bereich der Clathrochelate profitieren, sodass die folgenden Ergebnisse in einer schönen Zusammenarbeit entstanden sind. Es sollte ein Clathrochelatl-

Baustein hergestellt werden, der sich für den Aufbau *pseudo*-heterotrimetallischer Käfige unter Verwendung von Eisen(II)- und Palladium(II)- oder Platin(II)kationen eignet. Die Formulierung *pseudo*-heterotrimetallisch beruht auf der Tatsache, dass der Clathrochelatlignand bereits ein Eisen(II)kation mit sich bringt. Werden nun noch zusätzlich Eisen(II)- und Palladium(II)- oder Platin(II)kationen zum Aufbau von Komplexen eingesetzt, so finden sich zwei verschiedene Sorten von Metallkationen im fertigen Komplex, die Eisen(II)kationen würden dann aber in zwei unterschiedlichen Umgebungen koordiniert werden. Daher soll diese Formulierung darauf aufmerksam machen, dass zwar nicht wirklich ein heterotrimetallischer Komplex vorliegt, dass aber durchaus drei unterschiedliche Koordinationsumgebungen geschaffen wurden.

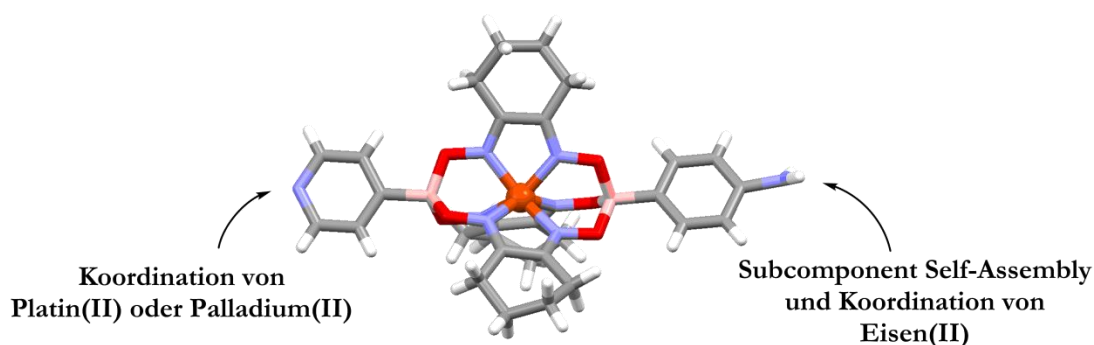
Aufbauend auf den Ergebnissen des vorangegangenen Kapitels sollte ein linearer Ligandenbaustein, der sowohl ein endständiges 4-Anilinmotiv, als auch ein endständiges 4-Pyridinmotiv enthält, geeignet sein, um entsprechende Käfige aufzubauen. Die Entwicklung der Syntheseroute zur Herstellung des entsprechenden Clathrochelate-Bausteins **25** und dessen erstmalige Synthese gelangen in der Gruppe von Prof. Severin (Schema 24). Die Synthese konnte dann später auch in Bonn reproduziert werden.



**Schema 24:** Syntheseroute zur Herstellung des Clathrochelate-Bausteins **25**.

Zunächst wurde die Aminofunktion in 4-Iodanilin **13** mit Benzylgruppen geschützt. Anschließend führte eine Eintopfreaktion aus einer Lithierung, anschließender Borylierung und wässriger Aufarbeitung in einer Ausbeute von 82% über zwei Stufen zum benötigten Boronsäurebaustein **23**, welcher für die Kondensation zum Clathrochelate verwendet werden konnte. Die übrigen Bausteine 4-Pyridinboronsäure, Nioxim und Eisen(II)chlorid waren kommerziell erhältlich und mussten somit nicht selbst synthetisiert werden. Die Kondensation zum geschützten Clathrochelate **24** erfolgte schließlich als Eintopfreaktion. Da diese Reaktion statistisch verlief, mussten die erwarteten symmetrischen Nebenprodukte, das *Bis*(4-Pyridyl)- und *Bis*(4-Dibenzylamino)clathrochelate, säulenchromatographisch entfernt werden. Dies war aufgrund der sehr unterschiedlichen Polaritäten der Verbindungen problemlos möglich. Die erwartete maximale Ausbeute in diesem Schritt beträgt 50%, sodass die erreichten 36% als eine gute Ausbeute aufgefasst werden können. Im letzten Schritt erfolgte die nahezu quantitative Entschützung der Aminofunktion in einer katalytischen Hydrierung, sodass der unsymmetrische Clathrochelate-Baustein **25** isoliert werden konnte. Dieser Baustein ist nun analog zu 4-(4'-Pyridyl)anilin **16** aus dem vorangegangenen Kapitel aufgebaut und sollte demnach für den Aufbau heterometallischer Käfige verwendet werden können. Letztlich musste in dieser Reaktionssequenz nur eine einzige säulenchromatographische Trennung nach der statistischen Kondensationsreaktion durchgeführt werden und alle anderen Produkte ließen sich problemlos durch Umkristallisation in reiner Form gewinnen. Auf diese Weise war der Baustein **25** sehr leicht in Mengen von über 200 mg zugänglich.

Der unsymmetrische Clathrochelate-Baustein konnte mittels NMR- und UV-Vis-Spektroskopie, sowie Massenspektrometrie vollständig charakterisiert werden. Zusätzlich gelang in der Gruppe von Prof. Severin die Kristallisation der Verbindung und schließlich die Bestimmung der Festkörperstruktur des Clathrochelats. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 85 gezeigt. Es ist schön zu erkennen, dass das Eisen(II)kation in der polyzyklischen Diborat-Bindungstasche koordiniert ist.



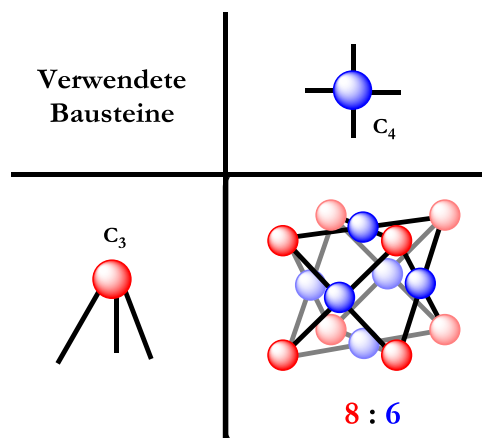
**Abbildung 85:** Kristallstruktur des Clathrochelats **25**. Farbcode: leuchtend rot – Sauerstoff, rot – Eisen, blau – Stickstoff, beige – Bor, grau – Kohlenstoff, weiß – Wasserstoff.

Da alle isolierten Clathrochelatspezies bereits Eisen(II)kationen im diamagnetischen low-spin Zustand enthielten, zeigten diese Verbindungen eine intensive rote Farbe, sowohl in Lösung als auch im festen Zustand und konnten für mehrere Monate im Kühlschrank gelagert werden, ohne dass nennenswerte Veränderungen beobachtet werden konnten. Während Eisen(II)kationen die von neutralen iminbasierten Liganden koordiniert werden und im diamagnetischen low-spin Zustand vorliegen typischerweise dunkelviolette oder –blaue Farben zeigen, ist die intensive rote Farbe im Falle des anionischen Diboratkäfigs typisch für diamagnetische Eisen(II)zentren in diesem System. Wie in vorangegangenen Systemen gezeigt wurde, ist das Absorptionsmaximum des farbbestimmenden  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$  Übergangs abhängig von der Elektronendichte des Liganden. Während eine Verringerung der Elektronendichte das Maximum zu größeren Wellenlängen verschiebt, führt die Erhöhung der Elektronendichte zu einer Verschiebung des Maximums zu kleineren Wellenlängen. Im anionischen Diboratkäfig ist die Elektronendichte gegenüber neutralen Ligandensystemen natürlich deutlich erhöht, sodass das Maximum zu kleineren Wellenlängen verschoben wird und die wahrgenommene Farbe rot ist.

Mit dem hergestellten Clathrochelate-Baustein **25** habe ich nun im Rahmen dieser Arbeit Komplexierungsversuche zum Aufbau heterometallischer Strukturen durchgeführt.

### Ein riesiger heterometallischer Würfel

Im vorangegangenen Kapitel wurden heterobimetallische Würfel ausgehend vom organischen Baustein 4-(4'-Pyridyl)anilin **16** aufgebaut. Aufgrund der Analogie der Verbindungen sollte dieses Konzept ohne weiteres auf den Clathrochelate-Baustein **25** übertragbar sein (Abbildung 86).



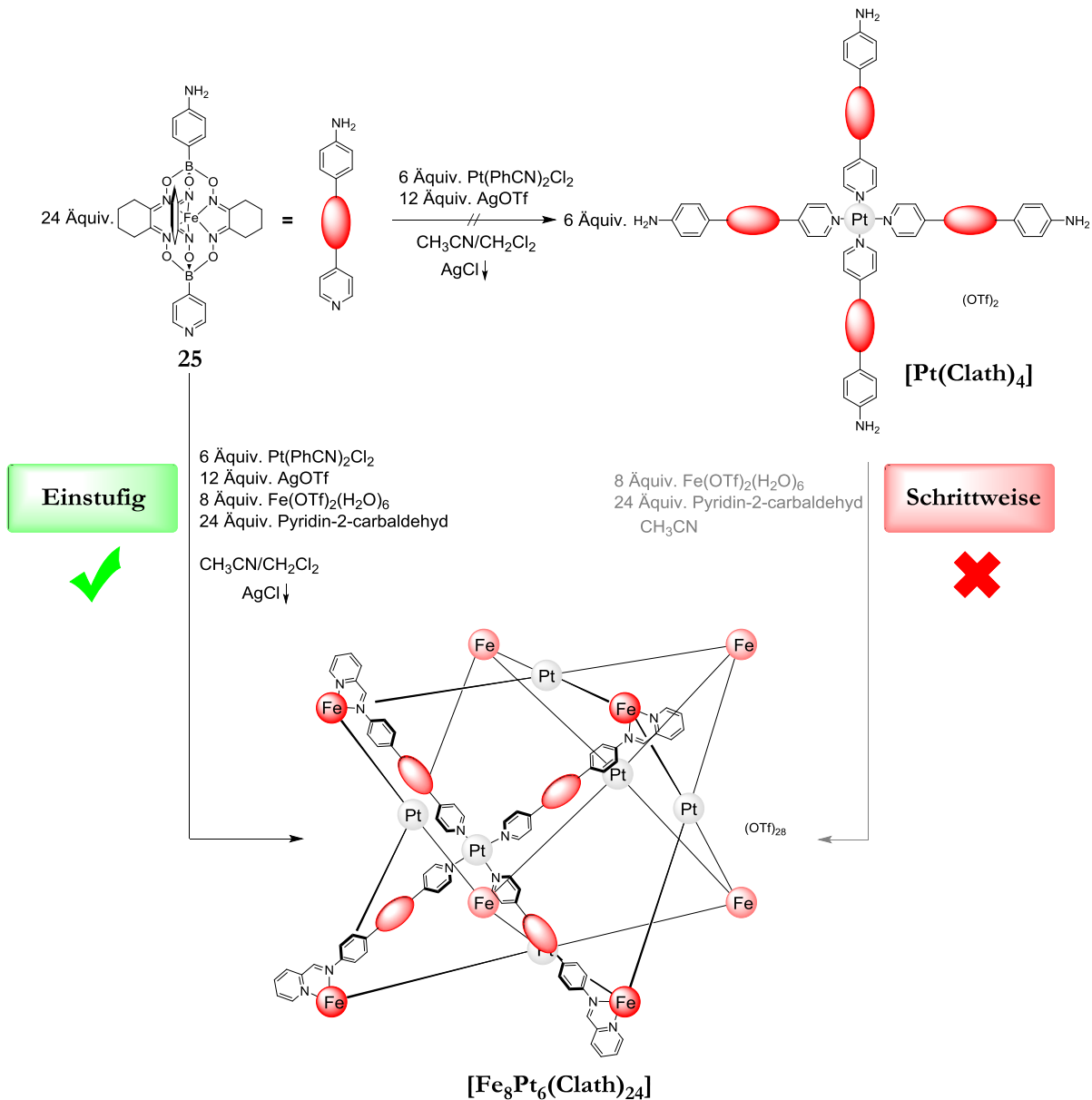
**Abbildung 86:** Schematische Darstellung der Planung eines heterobimetallischen Würfels für dieses Kapitel. Die geometrische Planung ist analog zu den bisherigen kubischen Strukturen.

Daher wurde zunächst versucht, aus vier Äquivalenten des Clathrochelats, einem Äquivalent *Bis*(benzonitril)platin(II)chlorid und zwei Äquivalenten Silber(I)triflat einen  $C_4$ -symmetrischen Metalloliganden **[Pt(Clath)<sub>4</sub>]** herzustellen (Schema 25). Die Isolierung des Metalloliganden gelang in diesem Fall jedoch überraschenderweise nicht. Die Gründe hierfür konnten nicht abschließend festgestellt werden. Da der stufenweise Aufbau der kubischen Zielstruktur demnach nicht möglich war, wurde stattdessen versucht den *pseudo*-heterotrimetallischen Würfel **[Fe<sub>3</sub>Pt<sub>6</sub>(Clath)<sub>24</sub>]** in einer einstufigen Eintopfreaktion aus den nicht vororganisierten Bausteinen aufzubauen, wobei der endgültige Ligand aus **25** und Pyridin-2-carbaldehyd aufgebaut werden sollte (Schema 25). Im Erfolgsfall würde so aus 62 Komponenten durch die selektive Bildung von 24 neuen kovalenten und 72 neuen koordinativen Bindungen ein riesiger metallosupramolekularer Würfel entstehen.

Die Synthese erfolgte in einem Gemisch aus Acetonitril und Dichlormethan im Verhältnis 3:1, da ein geringer Anteil an Dichlormethan nötig war, um den Clathrochelate-Baustein **25** zu lösen. Dieser löst sich zwar in geringem Maße in reinem Acetonitril, was für gewöhnlich zur Selbstorganisation ausreichend ist, da die resultierenden Komplexe oft gut in Acetonitril löslich sind. In diesem Fall bildeten sich jedoch signifikanten Mengen eines unlöslichen Feststoffs bei dem Versuch der Synthese in reinem Acetonitril. Diese Bildung eines Feststoffs ist möglicherweise auf die Bildung undefinierter Oligomere aufgrund der schlechten Löslichkeit des Clathrochelats und der damit verbundenen veränderten Stöchiometrie in Lösung zurückzuführen.

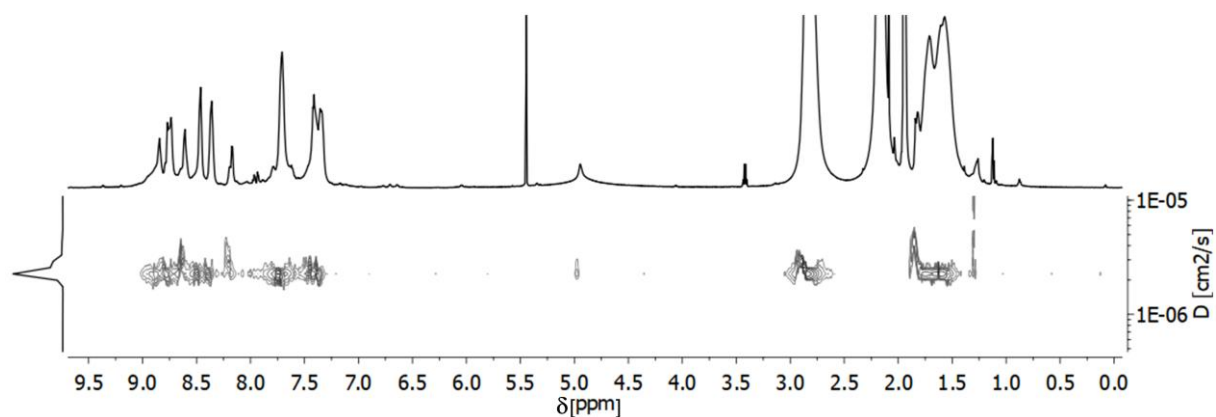
Nach 20 Stunden bei 50 °C konnte aus einem 3:1-Gemisch aus Acetonitril und Dichlormethan ein dunkelroter Feststoff isoliert werden, welcher <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisch untersucht wurde. Tatsächlich war dieser Feststoff in reinem deuterierten Acetonitril löslich (Abbildung 87).





**Schema 25:** Aufbau eines pseudo-heterotrimetallichen Würfels ausgehend vom Clathrochelate-Baustein **25**. Der stufenweise Aufbau erwies sich als ungeeignet, während der Würfel nach einer einstufigen Synthese zu beobachten war.

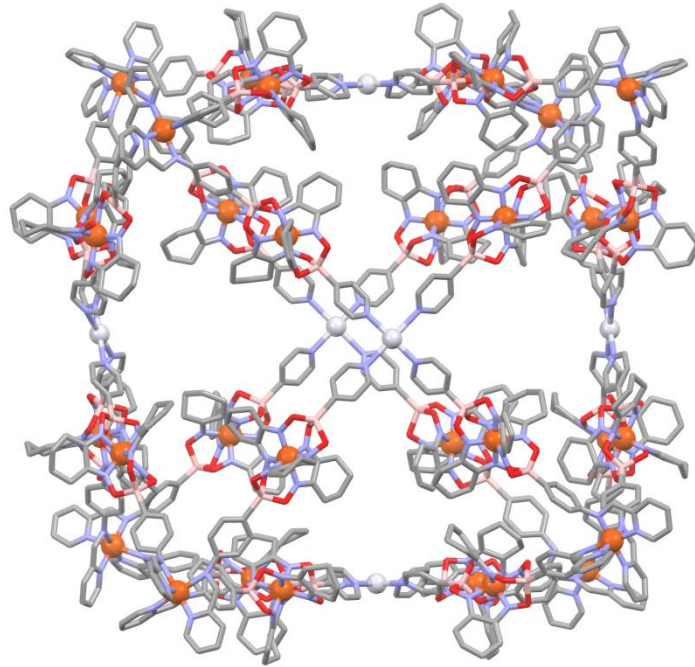
Da die Konzentration der Probe gering war, zeigt das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum in Abbildung 87 nur breite Signale. Außerdem konnten einige Hintergrundsignale beobachtet werden, die wahrscheinlich auf undefinierte Aggregate, oder Rückstände von Benzonitril oder Pyridin-2-carbaldehyd zurückzuführen sind. Zudem zeigte das Spektrum Reste des verwendeten Dichlormethans ( $\delta = 5.5 \text{ ppm}$ ). Dennoch konnte nur ein einzelner Signalsatz beobachtet werden, der in Analogie zu den eben präsentierten Ergebnissen auf die Bildung *O*-symmetrischer Käfige hinweist. Somit lieferte das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum erste gute Hinweise auf die erfolgreiche Bildung des pseudo-heterotrimetallichen Würfels.



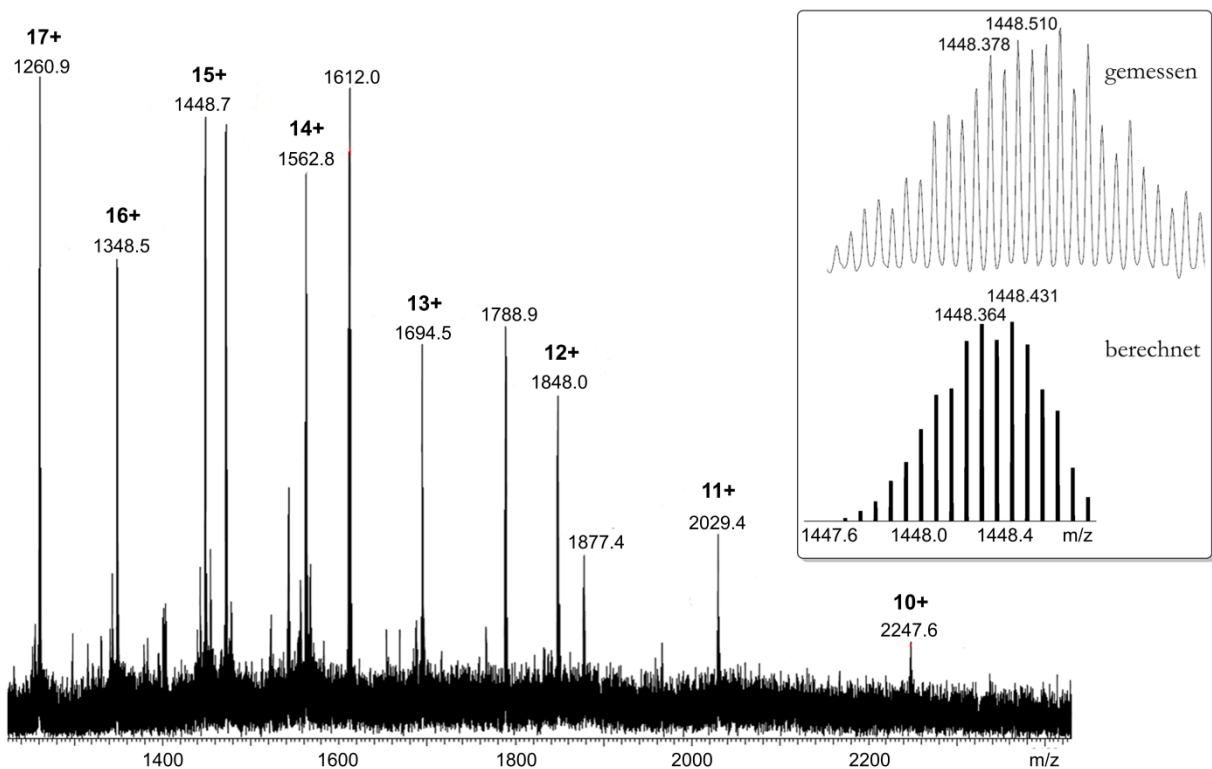
**Abbildung 87:**  $^1\text{H}$ -NMR und  $^1\text{H}$ -2D-DOSY Spektrum von  $[\text{Fe}_8\text{Pt}_6(\text{Clath})_{24}]$  (700 MHz; Acetonitril- $d_3$ , 298 K, 250 ms).

Ein DOSY-NMR Spektrum bekräftigte letztlich die erfolgreiche Selbstorganisation der Bausteine zum Würfel  $[\text{Fe}_8\text{Pt}_6(\text{Clath})_{24}]$ , da alle Signale, die einer symmetrischen Spezies zugeordnet werden konnten, den gleichen Diffusionskoeffizienten zeigen. Dieser beträgt  $2.3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ , sodass nach Anwendung der Stokes-Einstein-Gleichung ein hydrodynamischer Durchmesser von  $49.7 \text{ \AA}$  erhalten wird. Eine energieminierte Struktur des riesigen Käfigs (Abbildung 88) lässt einen Durchmesser von etwa  $52 \text{ \AA}$  erwarten, sodass das Ergebnis des DOSY-Experiments einen sehr guten Hinweis auf die erfolgreiche Herstellung des Würfels lieferte. Da der Käfig äußerst groß und zudem mit 28 positiven Ladungen sehr hoch geladen ist, sind die Rechnungen sehr schwierig und führen oft zu unbrauchbaren Ergebnissen. Dennoch sollte die minimierte Struktur in Abbildung 88 eine sinnvolle Einschätzung der Größe des Käfigs liefern.

Letztlich konnte der große und hochgeladene Käfig  $[\text{Fe}_8\text{Pt}_6(\text{Clath})_{24}]$  erfolgreich in der Gasphase nachgewiesen werden. Neben einigen Fragmenten ist im ESI Massenspektrum sehr gut eine Signallerie zu erkennen, die eindeutig der *pseudo*-heterotrimetallischen Struktur zugeordnet werden konnte. Mit über 2170 Atomen in der kationischen Einheit, davon 32 Eisen(II)kationen und sechs Platin(II)kationen, ist dieser Käfig der größte Komplex, der im Rahmen dieser Arbeit hergestellt und massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnte. Schließlich bestätigte die exakte Masse die chemische Zusammensetzung des Käfigs (Abbildung 89).



**Abbildung 88:** MMFF-minimierte Struktur der kationischen Einheit eines Enantiomers von  $[\text{Fe}_8\text{Pt}_6(\text{Clath})_{24}]$ . Farbcode: rot – Eisen, weiß – Platin, leuchtend rot – Sauerstoff, blau – Stickstoff, beige – Bor, grau – Kohlenstoff. Die Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen.



**Abbildung 89:** ESI(+) Massenspektrum von  $[\text{Fe}_8\text{Pt}_6(\text{Clath})_{24}]$ . Die markierten Signale kennzeichnen jeweils die Ladung der Spezies  $[\text{Fe}_8\text{Pt}_6(\text{Clath})_{24} - x \text{OTf}]^{x+}$ . Der Kasten zeigt die gemessene exakte Masse von  $[\text{Fe}_8\text{Pt}_6(\text{Clath})_{24} - 15 \text{OTf}]^{15+}$  (oben) und die berechnete exakte Masse durch Verwendung von ChemCalc (unten).<sup>[190]</sup>

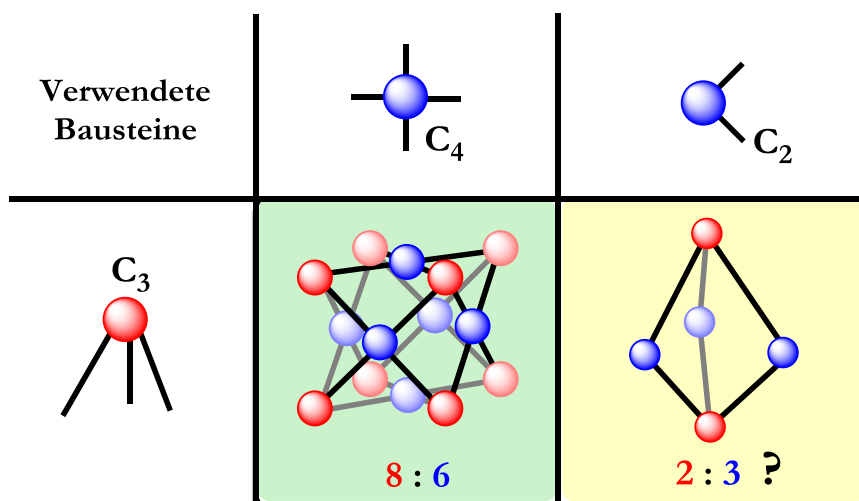
Der intakte Würfel konnte in acht verschiedenen Ladungszuständen zwischen  $[\text{Fe}_8\text{Pt}_6(\text{Clath})_{24} - 17 \text{ OTf}]^{17+}$  und  $[\text{Fe}_8\text{Pt}_6(\text{Clath})_{24} - 10 \text{ OTf}]^{10+}$  beobachtet werden, sodass der Komplex trotz seiner enormen Größe und hohen Ladung erstaunlich stabil in der Gasphase zu sein scheint. Außerdem zeigt die gemessene exakte Masse ein abweichendes Isotopenmuster im Vergleich zum berechneten Spektrum. Dies liegt nicht etwa daran, dass gar nicht  $[\text{Fe}_8\text{Pt}_6(\text{Clath})_{24}]$  beobachtet wurde, sondern daran, dass alle verwendeten Programme daran scheiterten, das Isotopenmuster eines so großen Komplexes mit insgesamt 38 Metallkationen korrekt vorherzusagen (abgebildet ist das Ergebnis unter Verwendung von ChemCalc<sup>[190]</sup>). Tatsächlich wird ein deutlich breiteres Isotopenmuster erwartet, als es das berechnete Spektrum vermuten lässt. Daher kann mit hoher Sicherheit davon ausgegangen werden, dass das gemessene Isotopenmuster dem intakten *pseudo*-heterotrimetallischen Würfel zugeordnet werden kann.

Leider gelang es nicht, den riesigen Käfig zu kristallisieren und die Kristallstruktur als endgültigen Strukturbeweis zu erhalten. Die enorme Größe und die ausgeprägten Hohlräume waren hier vermutlich nur einige Schwierigkeiten bei den Versuchen zur Kristallisation der Verbindung. Dennoch zeigten das <sup>1</sup>H-NMR und DOSY-NMR Spektrum, sowie das ESI Massenspektrum die erfolgreiche Synthese von  $[\text{Fe}_8\text{Pt}_6(\text{Clath})_{24}]$  an. Dieser Käfig, der in einer einstufigen Synthese aus 62 leicht zugänglichen, oder sogar kommerziell erhältlichen Bausteinen aufgebaut wurde, indem insgesamt 96 neue Bindungen gebildet wurden, zeigt sehr eindrucksvoll, dass die geplante und gerichtete Selbstorganisation zu heterometallischen Käfigen ein enormes Potential zum schnellen Erreichen von hoher supramolekularer Komplexität hat. Durch die Verwendung des Clathrochelate-Bausteins **25** konnten so über 2170 Atome, darunter 38 Metallkationen, selektiv zu einem definierten Übermolekül organisiert werden.

Im nächsten Abschnitt wird der gleiche Clathrochelate-Baustein **25** verwendet, um unerwartete und äußerst spektakuläre Komplexe aufzubauen.

### 3.5.3 Heterometallische Kronen aus Clathrochelate-Bausteinen

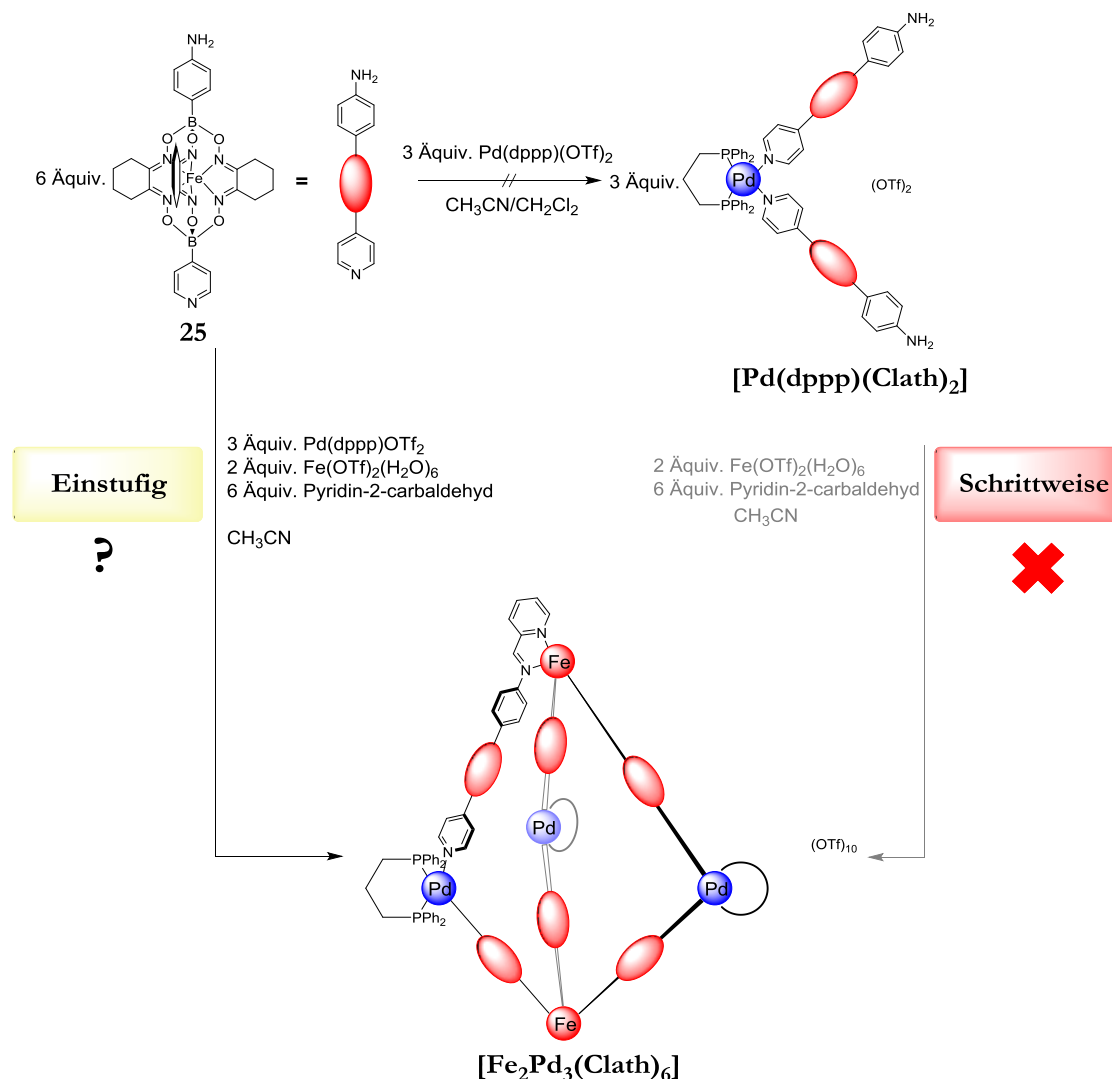
Die Planung metallosupramolekularer Komplexe nach dem Molecular-Library-Ansatz erfolgt gemäß einfachen geometrischen Überlegungen. Unter Berücksichtigung der maximum-occupancy-Regel ergibt die Kombination zweier Elemente mit bestimmten Symmetrien demnach das kleinste mögliche Aggregat, das beide Symmetrien widerspiegelt. Eine *fac*-konfigurierte *Tris*(pyridylimin)eisen(II)-Einheit kann als  $C_3$ -symmetrisches Element aufgefasst werden. Die Kombination dieses Elements mit  $C_4$ -symmetrischen Elementen, wie beispielsweise tetravalenten Platin(II)kationen, führt zu der Bildung kubischer Aggregate. Für den Clathrochelatligenanden **25** konnte dies durch die Bildung von  $[\text{Fe}_8\text{Pt}_6(\text{Clath})_{24}]$  gezeigt werden. Wie bereits für die Trennbasierten Komplexe in früheren Kapiteln dieser Arbeit (Kapitel 3.1 und 3.2) beobachtet, sollte die Kombination des  $C_3$ -symmetrischen Elements mit einem zweiten  $C_2$ -symmetrischen Element, beispielsweise einer *cis*-geschützten, divalenten Palladiumeinheit, zu der Bildung einer trigonalen Bipyramide führen (Abbildung 90). Dies sollte auch für den Clathrochelatligenanden **25**, unter Verwendung von Eisen(II)kationen und divalentem  $\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2$ , getestet werden (Schema 26).



**Abbildung 90:** Molekulare Bibliothek aus einem  $C_3$ -symmetrischen Baustein und einem  $C_4$ -oder  $C_2$ -symmetrischen Baustein. Dass die Kombination aus  $C_3$ -symmetrischen *Tris*(pyridylimin)eisen(II)-Einheiten mit  $C_4$ -symmetrischen tetravalenten Platin(II)kationen zur Bildung des kubischen Käfigs  $[\text{Fe}_8\text{Pt}_6(\text{Clath})_{24}]$  führt, konnte bereits gezeigt werden.

Zunächst sollten zwei Äquivalente des unsymmetrischen Clathrochelate-Bausteins **25** mit einem Äquivalent  $\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2$  zu dem rechtwinkligen Metalloliganden  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{Clath})_2]$  umgesetzt werden, der im Folgenden zum Aufbau der *pseudo*-heterotrimetallischen Bipyramide

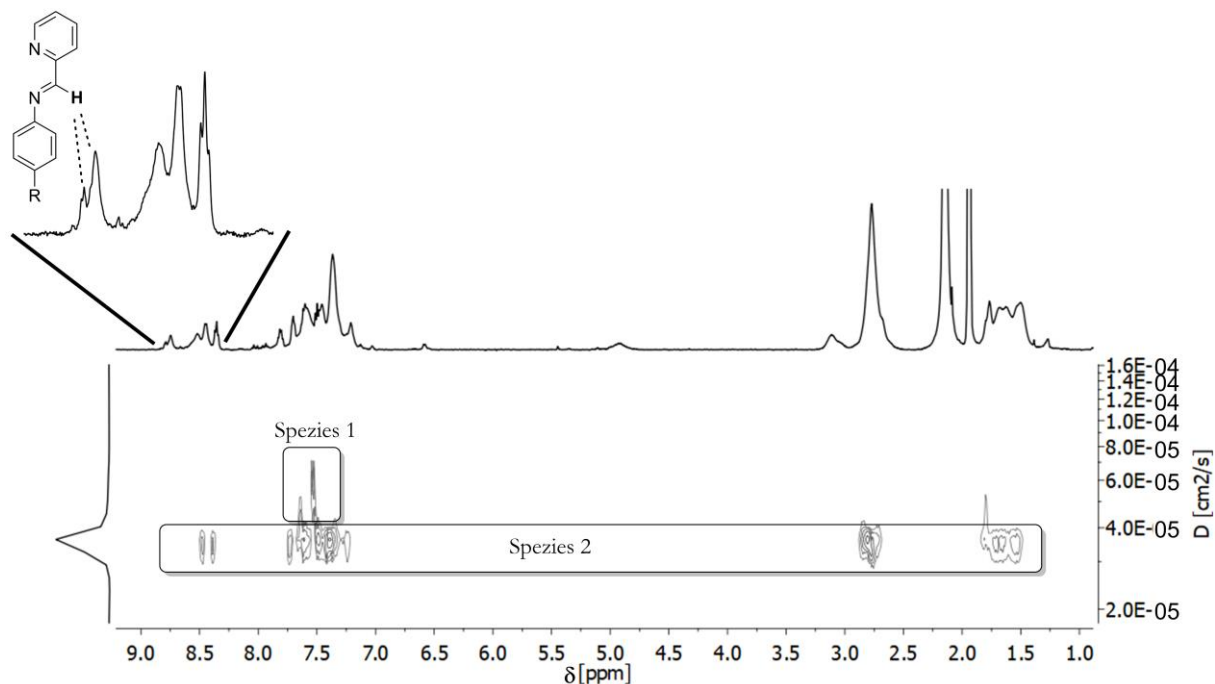
$[\text{Fe}_2\text{Pd}_3(\text{Clath})_6]$  verwendet werden sollte. Jedoch scheiterte auch hier die Herstellung dieses Metalloliganden und es konnte nur eine Mischung verschiedener Produkte isoliert werden. Daher war auch in diesem Fall der schrittweise Aufbau der Zielstruktur nicht möglich.



**Schema 26:** Potentieller Aufbau einer pseudo-heterotrimetallicen Bipyramide  $[\text{Fe}_2\text{Pd}_3(\text{Clath})_6]$ . Die Herstellung des Metalloliganden  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{Clath})_2]$  schlug fehl, weshalb der stufenweise Aufbau des Käfigs nicht möglich war.

Da sich die einstufige Selbstorganisation der einzelnen Bausteine bei der Herstellung des Würfels  $[\text{Fe}_3\text{Pt}_6(\text{Clath})_{24}]$  als erfolgreiche Alternative erwiesen hatte, wurde versucht, auch die trigonale Bipyramide  $[\text{Fe}_2\text{Pd}_3(\text{Clath})_6]$  dieser Strategie folgend herzustellen. Hierzu wurden 6 Äquivalente **25**, 6 Äquivalente Pyridin-2-carbaldehyd, 3 Äquivalente  $\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2$  und 2 Äquivalente Eisen(II)triflat-Hexahydrat in Acetonitril für 16 Stunden auf 50 °C erhitzt. Die Zugabe von kleinen Mengen Dichlormethan war nicht nötig, da nach der Reaktion in Acetonitril eine klare, dunkelrote Lösung erhalten wurde und keine Löslichkeitsprobleme beobachtet werden konnten.

Das isolierte Produkt wurde zunächst  $^1\text{H}$ -NMR und DOSY-NMR spektroskopisch untersucht (Abbildung 91).



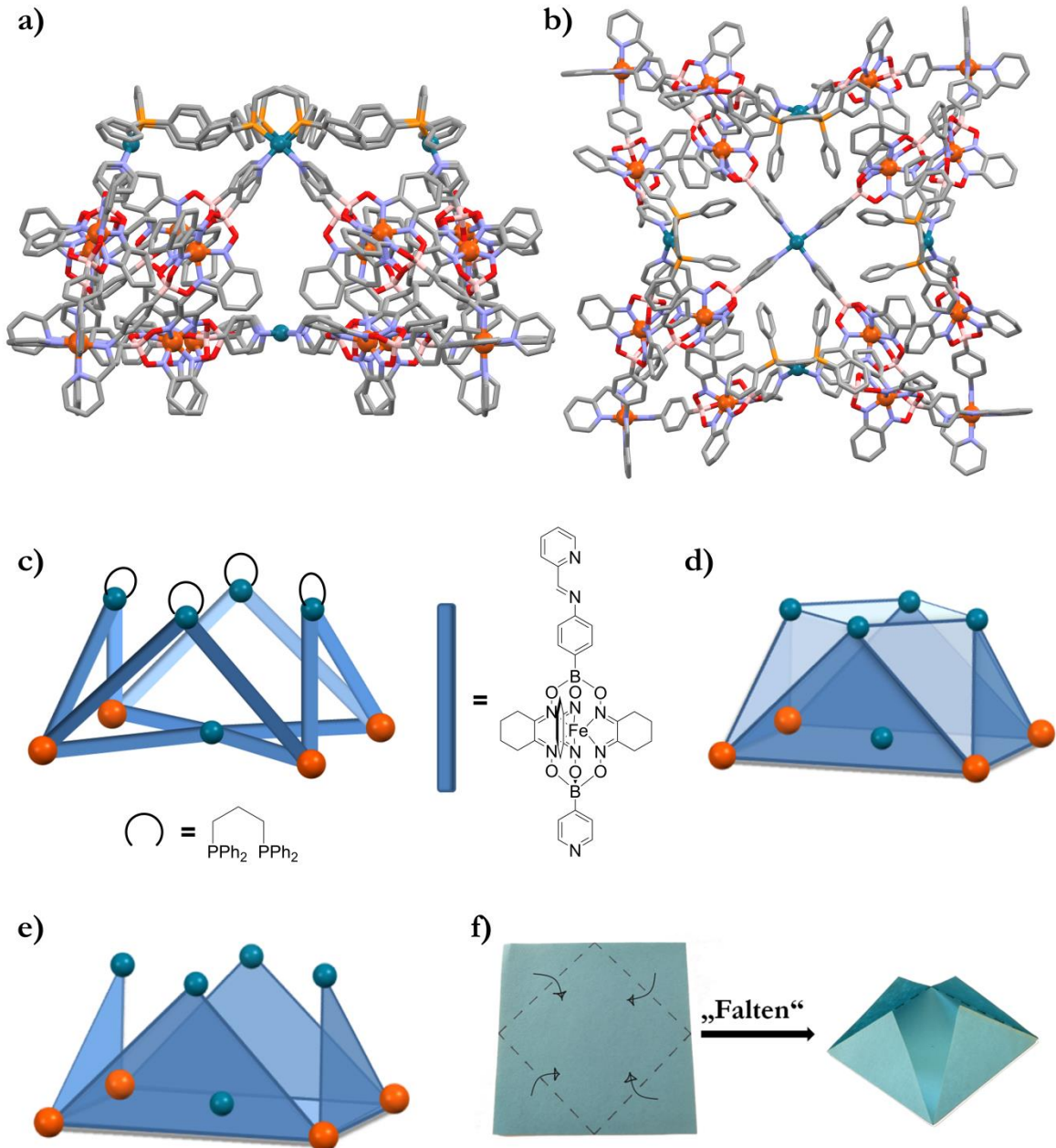
**Abbildung 91:**  $^1\text{H}$ -NMR und  $^1\text{H}$ -2D-DOSY Spektrum (500 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K) von dem Versuch der einstufigen Synthese von  $[\text{Fe}_2\text{Pd}_3(\text{Clath})_6]$ . Die Vergrößerung zeigt das Aufspaltungsmuster des Iminprotons. Die Kästen zeigen die beiden beobachteten Spezies im DOSY-NMR Spektrum.

Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Produktes zeigte mehr Signale, als für die  $C_3$ -symmetrische Bipyramide erwartet wurden und zudem waren einige Signale unerwartet aufgespalten. Dies ist besonders gut am Iminproton zu erkennen (s. Vergrößerung in Abbildung 91). Dies lässt darauf schließen, dass neben dem erwarteten Produkt noch andere Aggregate erhalten wurden, oder aber ein gänzlich anderes Produkt mit anderer Symmetrie gebildet wurde. Das DOSY-NMR gab schließlich weitere Rätsel auf. Zum einen lagen mindestens zwei Verbindungen nebeneinander vor, wobei die kleinere Verbindung nur wenige Signale im aromatischen Bereich zeigte, während der größeren Verbindung nahezu alle anderen Signale im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum zugeordnet werden konnten. Obwohl also unerwartet viele und aufgespaltene Signale beobachtet wurden, konnten die meisten dieser Signale einer einzelnen Verbindung zugeordnet werden. Zum anderen ergab die Anwendung der Stokes-Einstein-Gleichung einen hydrodynamischen Durchmesser der größeren Spezies von etwa 40 Å. Es ist jedoch anzumerken, dass die ohnehin schwierige Bestimmung des hydrodynamischen Radius mit Hilfe der DOSY-NMR Spektroskopie bei einem solchen Produktgemisch keine quantitative Analyse ermöglicht, sondern viel mehr eine gute Einschätzung der Größe liefert. Die trigonale Bipyramide  $[\text{Fe}_2\text{Pd}_3(\text{Clath})_6]$  ließ lediglich einen

Durchmesser von maximal 30 Å erwarten. Alle diese Beobachtungen ließen letztlich nur den Schluss zu, dass die Synthese nicht zur Bildung der erwarteten trigonalen Bipyramide  $[\text{Fe}_2\text{Pd}_3(\text{Clath})_6]$  führte, sondern stattdessen eine unerwartete, deutlich größere Verbindung entstanden war. Unter Berücksichtigung der Symmetrien der Bausteine und der eingesetzten Stöchiometrie konnte mit Hilfe des Molecular-Library-Ansatzes jedoch keine Struktur abgeleitet werden, die eine zufriedenstellende Erklärung der beobachteten Spektren liefern würde. Da unbekannt war nach welcher Verbindung wir suchen mussten, gestalteten sich natürlich auch andere Analysemethoden wie etwa die Massenspektrometrie als äußerst schwierig. Die Auflösung des Rätsels sollte schließlich eine Kombination aus Neugier, etwas Glück und der großen Expertise unserer Kooperationspartner bringen.

Durch die langsame Diffusion von Diethylether in eine Lösung der unbekanntes Verbindung in Acetonitril konnten dunkelrote, nahezu prismenförmige Kristalle erhalten werden. In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Clever konnte bei Anwendung von Synchrotronstrahlung ein Beugungsdatensatz gesammelt werden. Die Strukturlösung und die mühevollen Verfeinerung dieser Struktur enthüllten schließlich einen einzigartigen und spektakulären neuen Käfig. Die Abbildung 92 zeigt die erhaltene Kristallstruktur des heterometallischen kronenförmigen Komplexes  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  (di = divalent; tet = tetravalent) und eine schematische Darstellung dieses Käfigs.





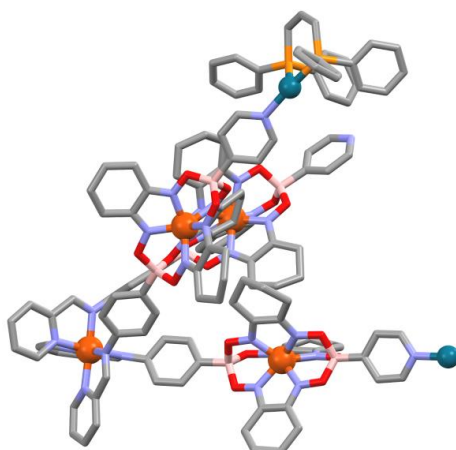
**Abbildung 92:** Kristallstruktur eines Enantiomers des Käfigs  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{II}})_4(\text{Pd}^{\text{IV}})(\text{Clath})_{12}](\text{BF}_4)_2(\text{OTf})_{16}$  nach Verwendung von Synchrotronstrahlung. a) Seitenansicht; b) Ansicht von oben. Farbcode: rot – Eisen, petrol – Palladium, leuchtend rot – Sauerstoff, beige – Bor, orange – Phosphor, blau – Stickstoff, grau – Kohlenstoff. Die Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen. c) Zeigt eine schematische Darstellung des Komplexes. d) Zeigt die geometrische (prismatoide) Struktur des Käfigs. e) Werden die Flächen des Komplexes ausgefüllt, erinnert die Form an eine Krone. f) Einfache Visualisierung der Struktur: Das strukturelle Motiv wird erhalten, indem die vier Ecken eines Quadrates um etwas mehr als  $90^\circ$  nach oben gefaltet werden.

Der Käfig wird von vier Eisen(II)kationen in *fac*-konfigurierten *Tris*(pyridylimin)-Bindungstaschen aufgebaut. Die Eisenkationen sind jeweils auf den Ecken einer quadratischen Fläche lokalisiert und koordinieren mit jeweils einem Liganden ein tetravalentes Palladium(II)kation ( $\text{Pd}^{\text{IV}}$ ), das im Zentrum dieser quadratischen Fläche lokalisiert ist und somit

auf einer  $C_4$ -Drehachse liegt. Dieses Palladiumzentrum muss zuvor durch den Verlust eines dppp-Liganden entstanden sein, was die zweite Spezies im DOSY-NMR Spektrum erklären würde. Die anderen beiden Liganden der Eiseneinheiten koordinieren jeweils ein divalentes Palladium(II)kation ( $\text{Pd}^{\text{di}}$ ), das zusätzlich einen dppp-Liganden koordiniert. Somit bilden jeweils zwei Eisenkationen mit einem divalenten Palladiumkation ein Dreieck, sodass insgesamt vier Spitzen entstehen. Zur besseren Unterscheidung der divalenten Positionen von der tetravalenten Position, werden diese im Folgenden explizit mit di = divalent und tet = tetravalent abgekürzt. Während das tetravalente Palladiumkation auf der  $C_4$ -Drehachse des Komplexes die Eisenfläche verschließt, bleibt die Palladiumfläche geöffnet, wobei diese Öffnung durch nach innen zeigende Phenylreste der dppp-Liganden verengt wird.

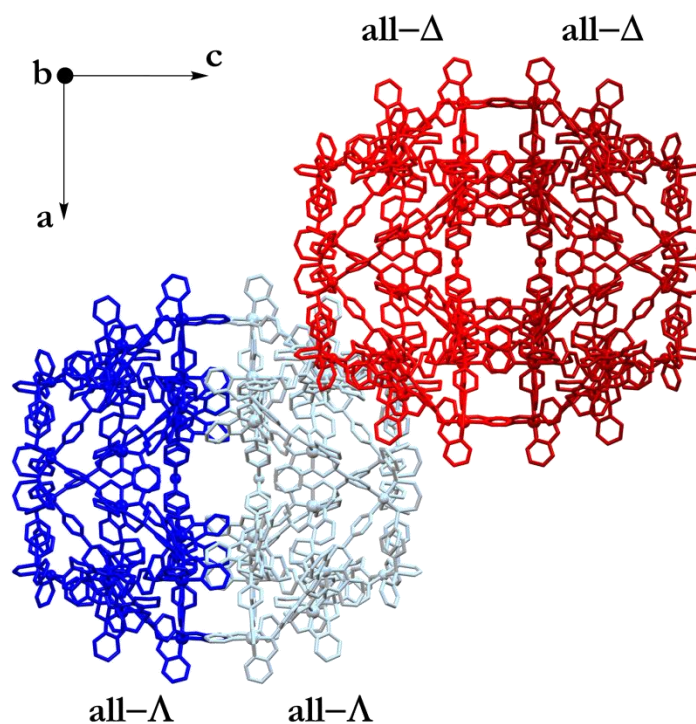
Die geometrische Form dieses Komplexes ist sehr schwierig zu benennen. Werden nur die beiden viereckigen Flächen, die durch die Eisenkationen und die divalenten Palladiumkationen aufgespannt werden betrachtet, dann kann der Komplex näherungsweise als tetragonales Antiprisma bezeichnet werden. Jedoch ist die von den Palladiumkationen aufgespannte Fläche etwas kleiner, da die divalenten Palladiumecken ins Innere des Käfigs geneigt sind. Daher muss korrekter Weise von einem Prismatoiden gesprochen werden (Abbildung 92d). Da die obere Fläche nicht geschlossen ist, erinnert die Form des Komplexes an eine Krone, weshalb die entsprechenden Aggregate im Folgenden als Krone, oder als kronenförmige Komplexe bezeichnet werden (Abbildung 92e). Auch wenn die Form sehr schwierig zu beschreiben ist, so ist sie doch verhältnismäßig leicht nachvollziehbar. Das Strukturmotiv wird erhalten, wenn die vier Ecken eines Quadrates gleichmäßig um etwas mehr als  $90^\circ$  nach oben gefaltet werden (Abbildung 92f).

Der Käfig  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}](\text{BF}_4)_2(\text{OTf})_{16}$  kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $P4/nnc$ , wobei in der Elementarzelle eine racemische Mischung der beiden homochiralen Enantiomere vorliegt. Die Elementarzelle beinhaltet vier kationische Einheiten des Käfigs und ist somit sehr groß. Die sehr hohe Symmetrie des Komplexes und der Kristallpackung bedingt jedoch, dass die asymmetrische Einheit lediglich aus drei Liganden, einem Eisen(II)kation, einem divalenten Palladium(II)kation mit dppp-Liganden und dem tetravalenten Palladium(II)kation besteht (Abbildung 93).



**Abbildung 93:** Asymmetrische Einheit von  $[\text{Fe}_4\text{Pd}_5(\text{Clath})_{12}](\text{BF}_4)_2(\text{OTf})_{16}$ . Farbcode: rot – Eisen, petrol – Palladium, leuchtend rot – Sauerstoff, beige – Bor, orange – Phosphor, blau – Stickstoff, grau – Kohlenstoff. Die Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen.

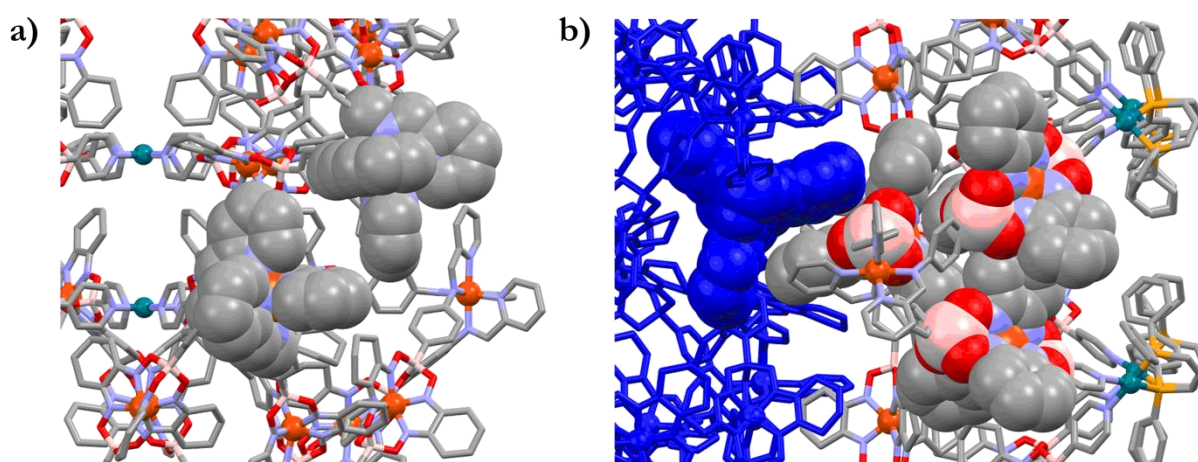
Bei genauerer Betrachtung der Elementarzelle fällt zudem auf, dass das Packungsmuster des kronenförmigen Käfigs sehr interessant ist. Die Abbildung 94 zeigt die kristallographische Elementarzelle von  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}](\text{BF}_4)_2(\text{OTf})_{16}$ , wobei die (all- $\Delta$ )-konfigurierten Komplexe in Rottönen und die (all- $\Lambda$ )-Enantiomere in Blautönen dargestellt sind.



**Abbildung 94:** Elementarzelle von  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}](\text{BF}_4)_2(\text{OTf})_{16}$  mit Blick entlang der kristallographischen  $b$ -Achse. (All- $\Delta$ )-Enantiomere sind in Rottönen, (all- $\Lambda$ )-Enantiomere in Blautönen dargestellt.

Jeweils zwei gleich konfigurierte Käfige finden sich zu homochiralen Dimeren zusammen, wobei die Käfige mit den Flächen zueinander zeigen, die von den Eisenkationen aufgespannt werden. Während die tetravalenten Palladiumkationen auf den  $C_4$ -Drehachsen genau übereinander liegen, sind die Käfige eines Dimers leicht gegeneinander verdreht. Da die Eisenzentren der Käfige gleichzeitig auch die Stereozentren sind, führt diese Kristallpackung zur räumlichen Nähe der Stereozentren und somit vermutlich auch zur stereoselektiven Wechselwirkung mit dem Nachbarkäfig. Die Betrachtung der Eisenflächen eines homochiralen Käfigpaares lässt schließlich zwei Aspekte erkennen, die die gefundene Anordnung erklären könnten (Abbildung 95).

Zum einen kommen sich jeweils zwei *Tris*(pyridylimin)eisen(II)-Einheiten zweier Käfige in dieser Anordnung sehr nahe. Der Abstand ist zwar zu groß für attraktive Wechselwirkungen, würden in dieser Anordnung jedoch zwei Eisenzentren mit unterschiedlicher Konfiguration vorliegen, käme es zu signifikanten sterischen Abstoßungen zwischen den Pyridylringen (Abbildung 95a).



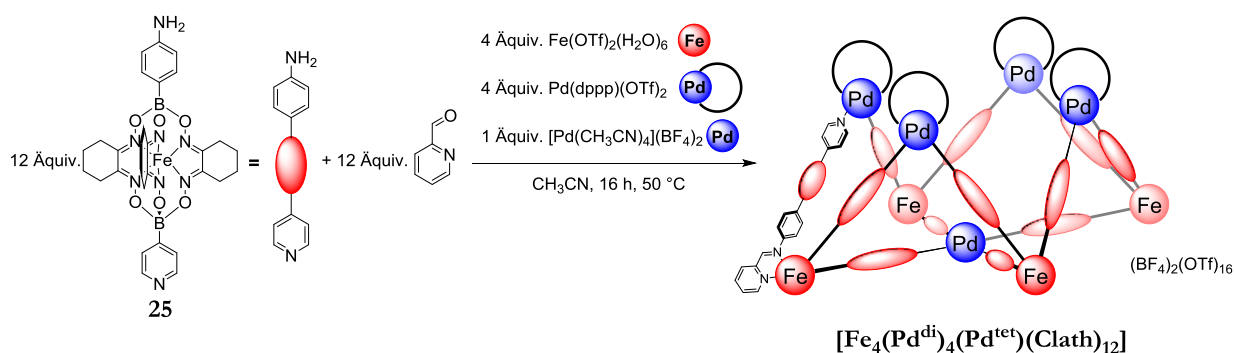
**Abbildung 95:** a) Detailansicht von zwei *A*-konfigurierten *Tris*(pyridylimin)eisen(II)-Einheiten (Kalottenmodell) der beiden Käfige eines homochiralen Dimers. b) Detailansicht der mechanischen Verzahnung der Clathrochelate im Festkörper (Kalottenmodell). Die drei Clathrochelate in Elementfarben stammen vom selben Käfig, während der blaue Clathrochelate von einem zweiten Käfig stammt. Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen und die Elementfarben wurden wie zuvor gewählt.

Zum anderen zeigen die Clathrochelate eine ausgeprägte Verzahnung mit attraktiven Van-der-Waals Wechselwirkungen (Abbildung 95b). Die drei Clathrochelate einer  $FeL_3$ -Einheit sind wie Zahnräder ineinander verzahnt, was sowohl die freie Drehbarkeit der Clathrochelate einschränkt, als auch zu stabilisierenden Van-der-Waals-Wechselwirkungen führt. Eine ähnliche Situation sollte auch in Lösung vorliegen. Außerdem liegt eine analoge Verzahnung des exo-ständigen Clathrochelats dieser  $FeL_3$ -Einheit mit einem exo-ständigen Clathrochelate des zweiten Käfigs innerhalb der dimeren Struktur vor (die exo-ständige Clathrochelate-Einheit des zweiten Käfigs ist

in Abbildung 95b in blau dargestellt). Auf diese Weise wird eine attraktive Wechselwirkung zwischen den beiden Käfigen eines Dimers erreicht.

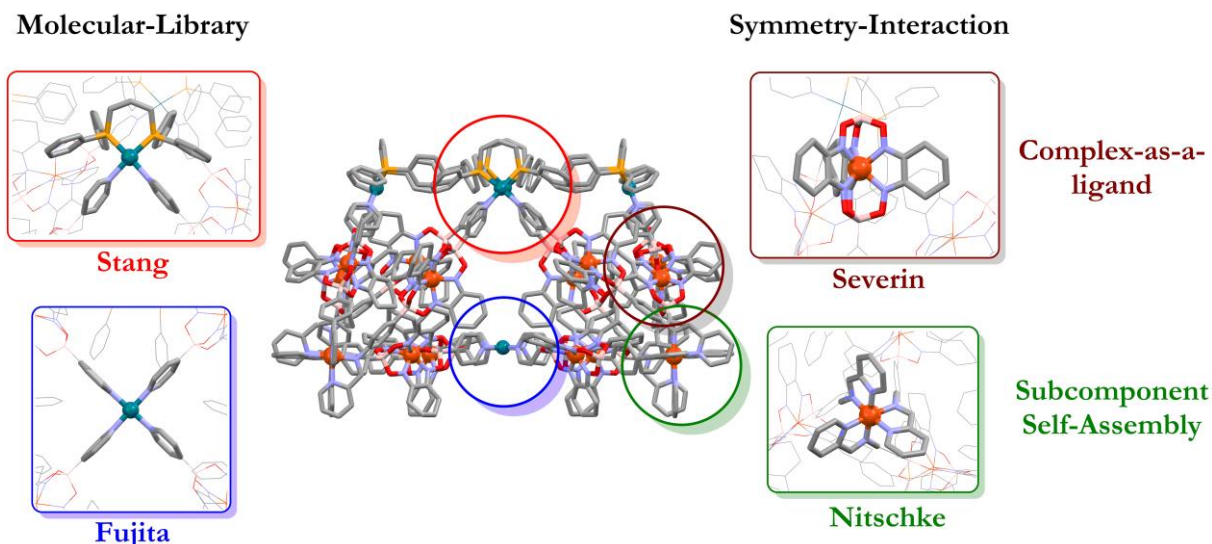
Zusammenfassend kann also festgehalten werden, dass sich die Käfige in der Kristallpackung als homochirale Dimere anordnen, wobei die Stereoselektivität aus den sich nahestehenden *Tris*(pyridylimin)eisen(II)-Einheiten und die Anordnung aus attraktiven Wechselwirkungen der Clathrochelate resultiert.

Da die Struktur nun aufgeklärt war, konnte die gezielte Synthese des kronenförmigen Käfigs unter Einsatz der korrigierten Bausteine in der korrigierten Stöchiometrie erfolgen (Schema 27). Aus einem solchen Ansatz gelang die erneute Kristallisation der Substanz, wobei sich diese Kristalle unter Verwendung von Synchrotronstrahlung als geeigneter zur Bestimmung der Festkörperstruktur erwiesen, als die Kristalle aus dem Versuch der Herstellung einer trigonalen Bipyramide. Ein molekularer Ersatz führte schließlich zu einer Kristallstruktur mit verbesserter Auflösung, welche zuvor in Abbildung 92 gezeigt wurde.



**Schema 27:** Herstellung der heterometallischen Krone  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}](\text{BF}_4)_2(\text{OTf})_{16}$  in einer einstufigen Synthese aus fünf verschiedenen Bausteinen.

Eine Mischung aus zwölf Äquivalenten **25**, 12 Äquivalenten Pyridin-2-carbaldehyd, vier Äquivalenten Eisen(II)triflat-Hexahydrat, vier Äquivalenten Pd(dppp)(OTf)<sub>2</sub> und einem Äquivalent *Tetrakis*(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat in Acetonitril wurde für 16 Stunden auf 50 °C erhitzt. Aus der resultierenden dunkelroten Lösung konnte schließlich die exklusive Bildung der heterometallischen Krone beobachtet werden. Diese selektive Selbstorganisation von fünf verschiedenen Komponenten, darunter zwei verschiedenen Metallkationen, zu diesem kronenförmigen Käfig zeigt eindrucksvoll, dass die Kombination verschiedener Strategien in der metallosupramolekularen Chemie zu sehr spektakulären Komplexen führen kann (Abbildung 96).

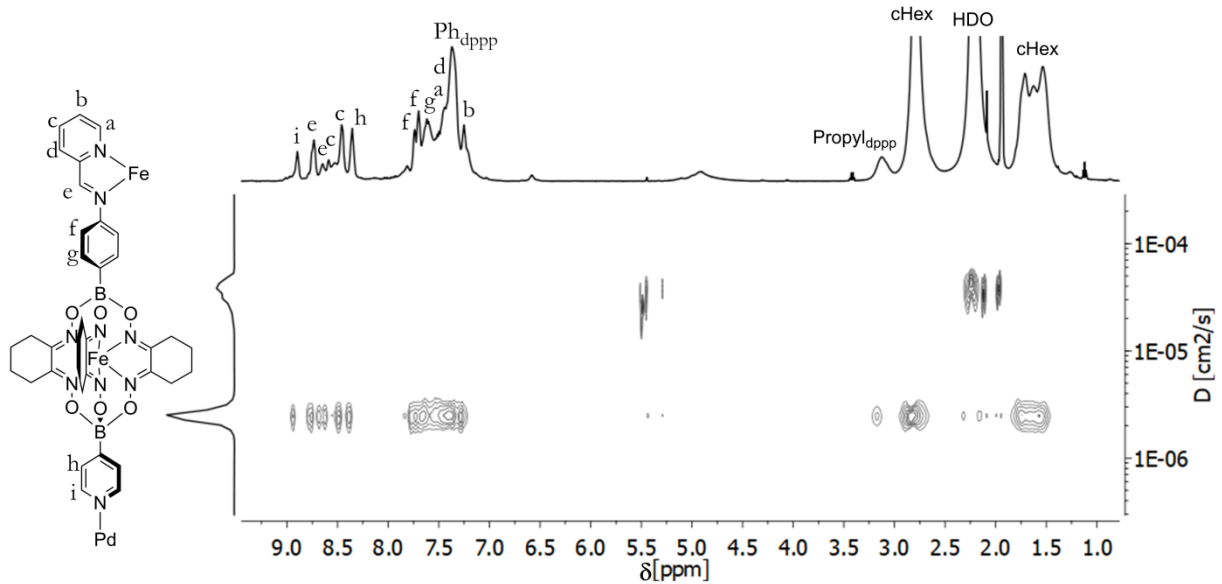


**Abbildung 96:** Der Käfig  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  vereint zentrale Strategien in der metallosupramolekularen Chemie und nutzt diese zum Aufbau einer einzigartigen Struktur.

$[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  vereint erstmals Struktur motive, die dank der Pionierarbeiten von vier Arbeitsgruppen jede für sich heute bestens etabliert und weit verbreitet sind, aber noch nie gezielt miteinander kombiniert worden sind. Dem Molecular-Library-Ansatz folgend finden sich die  $C_4$ -symmetrisch koordinierten Palladium(II)kationen beispielsweise in Fujitas Sphären<sup>[12,178,198]</sup> wieder und die dppp-geschützten  $C_2$ -symmetrischen Palladium(II)ecken wurden vielfach von Stang verwendet.<sup>[223–226]</sup> Gemäß dem Symmetry-Interaction-Ansatz spiegeln die durch Subcomponent Self-Assembly aufgebauten *Tris*(pyridylimin)eisen(II)ecken die Arbeiten von Nitschke wider,<sup>[61]</sup> und die Eisen(II)-Clathrochelate sind typische Bauelemente der Gruppe von Severin.<sup>[218,219]</sup> Beim Aufbau der heterometallischen Krone greifen alle diese Ansätze perfekt ineinander, wobei eine Vororganisation der Bausteine nicht nur unnötig, sondern sogar hinderlich war.

Im Folgenden wurde die Synthese des kronenförmigen Käfigs stets nach dem Schema 27 durchgeführt, sodass die Anionen stets wie angegeben als Mischung von Tetrafluoroborat und Triflat vorlagen. Der Einfachheit halber werden diese nun nicht mehr aufgeschrieben.

Mit Kenntnis der Kristallstruktur gelang es dann auch mittels 1D- und 2D-NMR spektroskopischen Methoden die NMR-Signale der heterobimetallischen Krone zuzuordnen. Die Abbildung 97 zeigt das  $^1\text{H}$ - und DOSY-NMR Spektrum von  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$ .

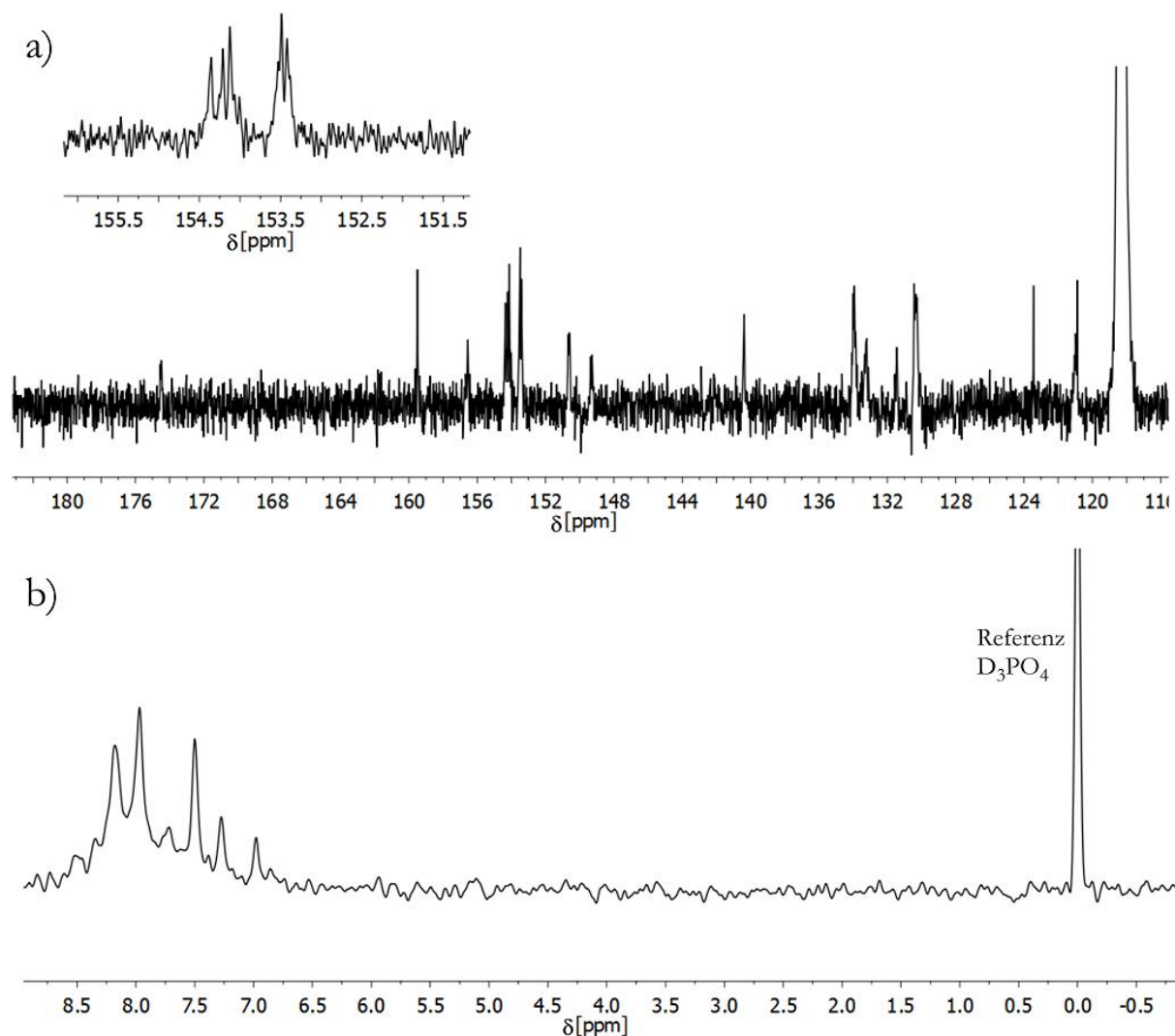


**Abbildung 97:**  $^1\text{H}$ -NMR und  $^1\text{H}$ -2D-DOSY Spektrum von  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  (500 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K, 250 ms).

Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum zeigt einen komplizierten Signalsatz mit teilweise überlagerten Signalen, was aufgrund der Struktur des Komplexes erwartet wurde, da die Liganden, die das zentrale tetravalente Palladiumkation koordinieren, eine andere chemische Umgebung aufweisen, als die Liganden, die zu den Palladiumecken zeigen. Das DOSY-NMR Spektrum bestätigte jedoch, dass alle beobachteten Signale einer gemeinsamen Spezies zugeordnet werden können, wobei die Stokes-Einstein-Gleichung ergab, dass diese Spezies einen hydrodynamischen Radius von 47 Å aufweist. Diese Größe stimmt gut mit der erwarteten Größe von  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  überein, da aus der Kristallstruktur ein Durchmesser der Eisenfläche von 46 Å ermittelt werden konnte. Aufgrund der stark überlagerten Signale konnte die Auswertung des DOSY-Spektrums nicht per Integration der Signale erfolgen, da keine Basislinienkorrektur durchgeführt werden konnte und die Ergebnisse somit großen Fehlern unterliegen. Stattdessen wurde der Diffusionskoeffizient direkt aus dem 2D-Spektrum in Abbildung 97 abgelesen (Details zur Auswertung sind am Anfang des experimentellen Teils zu finden, die Durchführung ist für alle folgenden Komplexe identisch).

Da die Signale im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum sowohl verbreitert, als auch überlagert sind, konnten keine eindeutigen Aussagen über die Diastereoselektivität des Selbstorganisationprozesses getroffen werden. Um zu untersuchen, ob in Lösung, wie auch im Festkörper, homochirale Käfige vorliegen, wurden daher das  $^{13}\text{C}$ -NMR- und das  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des Komplexes herangezogen. Da aufgrund der  $^1\text{H}$ -Breitbandentkopplung in diesen Spektren lediglich Singulett erwartet werden, eignen sich diese Spektren zur Analyse der Symmetrie von

$[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{et}})(\text{Clath})_{12}]$  in Lösung. Die Abbildung 98 zeigt das  $^{13}\text{C}$ -NMR und das  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum der Verbindung.

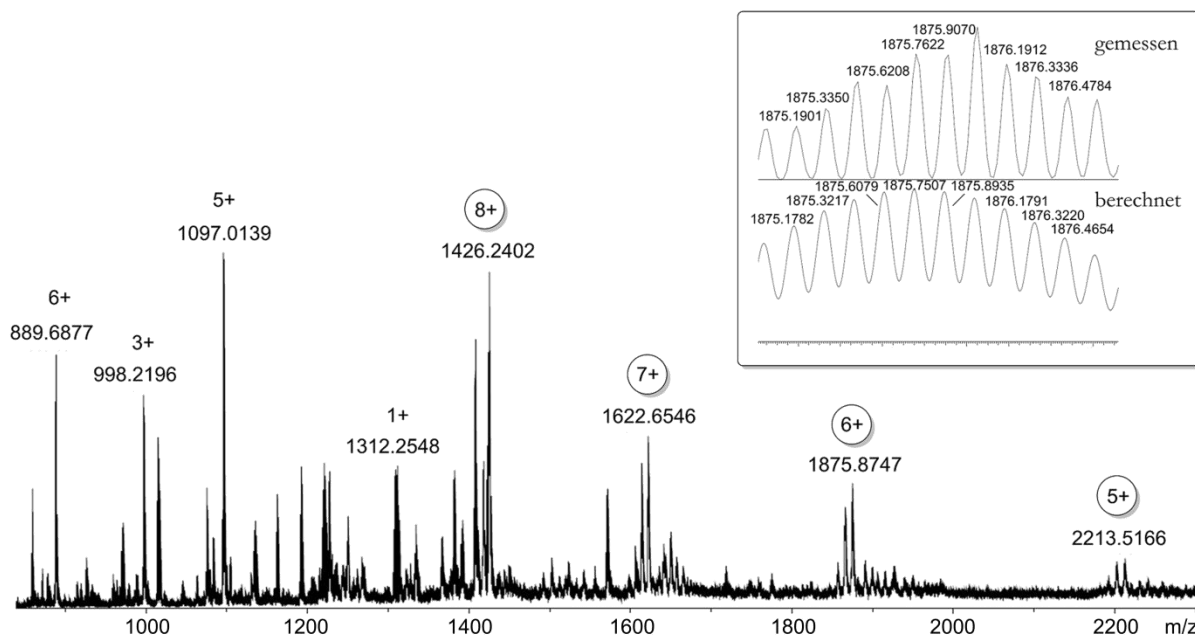


**Abbildung 98:** a)  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{et}})(\text{Clath})_{12}]$  (126 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K); b)  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum von  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{et}})(\text{Clath})_{12}]$  (202 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K).

Sowohl das  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum, als auch das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt, dass eine Vielzahl an Signalen beobachtet wurde, was auf das Vorliegen verschiedener Diastereomere in Lösung schließen lässt. Demnach erfolgte die Selbstorganisation in Lösung nicht diastereoselektiv und unter der Bildung verschiedener Stereoisomere, die in einem dynamischen Gleichgewicht zueinander stehen. Bei der Kristallisation der Verbindung wurden jedoch lediglich die homochiralen Käfige in die Kristallpackung integriert. Dieses Beispiel zeigt schön, dass die Festkörperstruktur eines Komplexes nicht zwingend Rückschlüsse auf die Situation in Lösung zulässt.

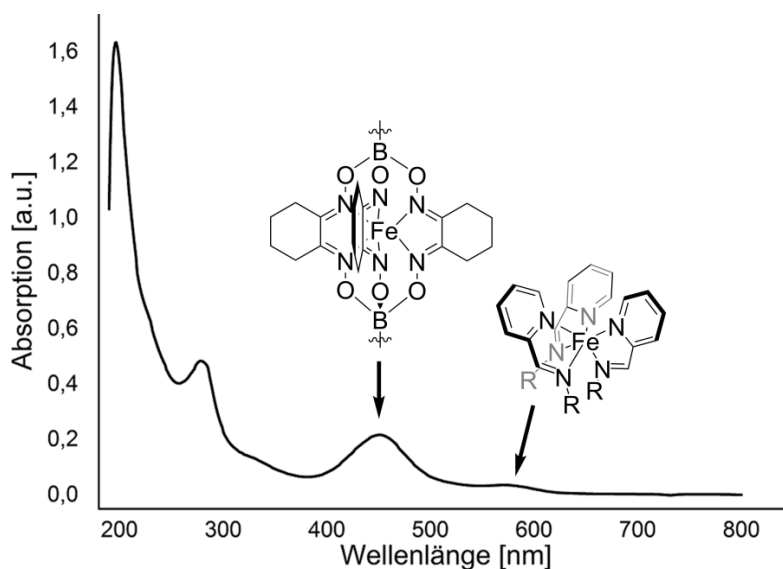


Es gelang zudem, den Käfig massenspektrometrisch in der Gasphase nachzuweisen (Abbildung 99). Es wurden Signalserien für verschiedene Ladungszustände des Käfigs beobachtet, welche aus dem Vorliegen von zwei unterschiedlichen Gegenionen in variierenden Zusammensetzungen und der teilweisen Fragmentierung von Tetrafluorborat zu Bortrifluorid und einem Fluoridanion resultieren. Neben dem intakten Käfig wurden zudem noch einige Fragmente beobachtet, die teilweise zugeordnet werden konnten. Zuletzt bestätigte die exakte Masse die chemische Zusammensetzung des Komplexes in der Gasphase.



**Abbildung 99:** ESI(+) Massenspektrum von  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{II}})_4(\text{Pd}^{\text{IV}})(\text{Clath})_{12}]$ . Die eingekreisten Signale sind jeweils der Spezies  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{II}})_4(\text{Pd}^{\text{IV}})(\text{Clath})_{12} - \sum X]^{X+}$  ( $X = \text{BF}_4, \text{OTf}$ ) zuzuordnen. Der Kasten zeigt die gemessene exakte Masse von  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{II}})_4(\text{Pd}^{\text{IV}})(\text{Clath})_{12} - 2 \text{BF}_4 - 4 \text{OTf}]^{6+}$  (oben) und die berechnete exakte Masse (unten).

Da  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{II}})_4(\text{Pd}^{\text{IV}})(\text{Clath})_{12}]$  Eisen(II)-kationen in zwei unterschiedlichen Koordinationsumgebungen enthält, zeigt das UV-Vis Spektrum des Komplexes zwei Absorptionsmaxima oberhalb von 400 nm. Ein Maximum bei 450 nm konnte dem Clathrochelateisen(II)-Motiv zugeordnet werden, während die *Tris*(pyridylimin)eisen(II)-Einheit wie gewohnt ein Absorptionsmaximum bei etwa 590 nm verursacht (Abbildung 100). Diese beiden Maxima bewirken die auffällige dunkelrote Farbe des Komplexes.



**Abbildung 100:** UV-Vis Spektrum von  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  (Acetonitril, 298 K, 895  $\mu\text{M}$ , 0.01 mm Kivette).

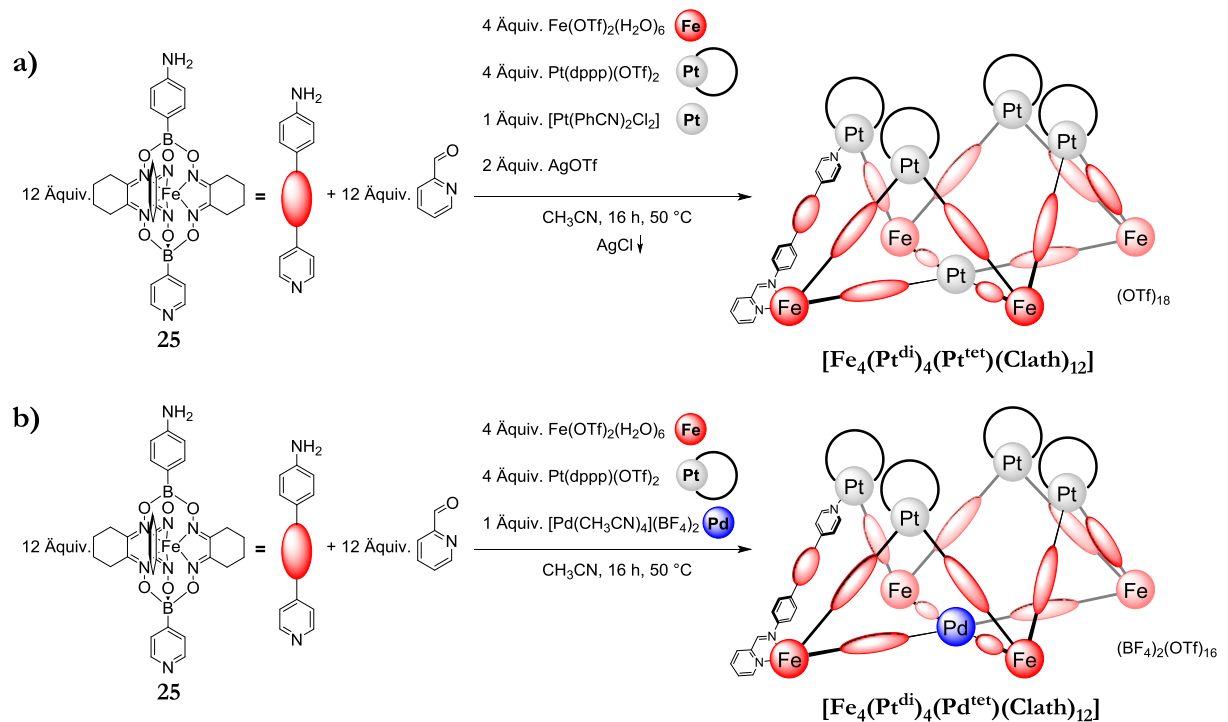
Nach der Identifizierung und Charakterisierung von  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  blieb abschließend nur noch die Frage zu klären, warum sich, statt des geplanten bipyramidalen Komplexes, der kronenförmige Käfig bildete. Offensichtlich war die Triebkraft zur Bildung der heterometallischen Krone so groß, dass beim Versuch der Herstellung der trigonalen Bipyramide ein  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2]$  Baustein den dppp-Liganden absplattete, um als tetravalenter Baustein fungieren zu können. Dies ist insofern ungewöhnlich, als dass die Palladium-Phosphor-Bindung für gewöhnlich wegen ihrer hohen kinetischen und thermodynamischen Stabilität Einsatz in der metallocupramolekularen Chemie findet. Prinzipiell könnte versucht werden mittels theoretischen Berechnungen der Bildungsenthalpien einen genaueren Einblick in die Triebkraft zur Bildung von  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  anstelle von  $[\text{Fe}_2\text{Pd}_3(\text{Clath})_6]$  zu erhalten. Allerdings sind solche Berechnungen wegen der schieren Größe der Systeme sehr schwierig und (vermutlich) wenig verlässlich. Stattdessen sollen hier, basierend auf den bisherigen Ergebnissen, einige begründete Vermutungen diskutiert werden.

In den ersten beiden Kapiteln wurden Tren-basierte Komplexe vorgestellt. Der Öffnungswinkel des Eisen-basierten Metalloliganden konnte durch sterische Spannung signifikant vergrößert werden und letztlich konnte insbesondere für kubische Komplexe gezeigt werden, dass die Selbstorganisation zu heterometallischen Käfigen in hohem Maße von den Bindungswinkeln um die Metallkationen abhängt. Auch in diesem Fall könnte ein günstigerer Öffnungswinkel der  $C_3$ -symmetrischen  $\text{FeL}_3$ -Einheiten die Triebkraft zur Bildung dieses speziellen Käfigs sein. Der kronenförmige Komplex sollte eine Situation ermöglichen, in der der optimale Öffnungswinkel problemlos realisiert werden kann, da die Fläche, die von den divalenten Palladiumzentren

aufgespannt wird, nicht verbrückt ist. Durch die relative Neigung der Kronenspitzen zur Eisenfläche kann dieser Winkel also variiert werden. Tatsächlich findet sich ein Winkel wieder, der zu groß ist, um zur Bildung eines bipyramidalen Käfigs zu führen, jedoch zu klein ist, um die Bildung kubischer Aggregate zu ermöglichen. Während jedoch durch die korrekte Wahl der Bausteine die Assemblierung zu einem kubischen Käfig prinzipiell möglich war, scheint die Bildung der Bipyramide generell zu nachteilig zu sein. Die Verzahnung der Clathrochelateinheiten lässt zudem vermuten, dass ein kleinerer Öffnungswinkel sterisch nicht möglich ist.

Der Komplex  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pt}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  ist nicht nur aufgrund seiner Geometrie spektakulär, sondern auch wegen der besonderen Tatsache, dass zwei unterschiedliche Metallkationen in insgesamt vier unterschiedlichen Koordinationsumgebungen vorliegen. Das nächste Ziel war es daher nun zu testen, ob die verwendeten Metallkationen durch andere Metallkationen substituiert werden können. Hierbei sollte der Austausch der Palladiumkationen und der Eisenkationen in den *Tris*(pyridylimin)-Taschen am leichtesten durchzuführen sein, da hier lediglich die Bausteine im finalen Selbstorganisationsprozess verändert werden müssten. Der Austausch des Eisenkations in **25** würde hingegen mit einer veränderten Syntheseroute zum organischen Ligandenbaustein einhergehen. Daher sollte das Eisenkation im Clathrochelate erhalten werden und nur die übrigen Metallkationen variiert werden.

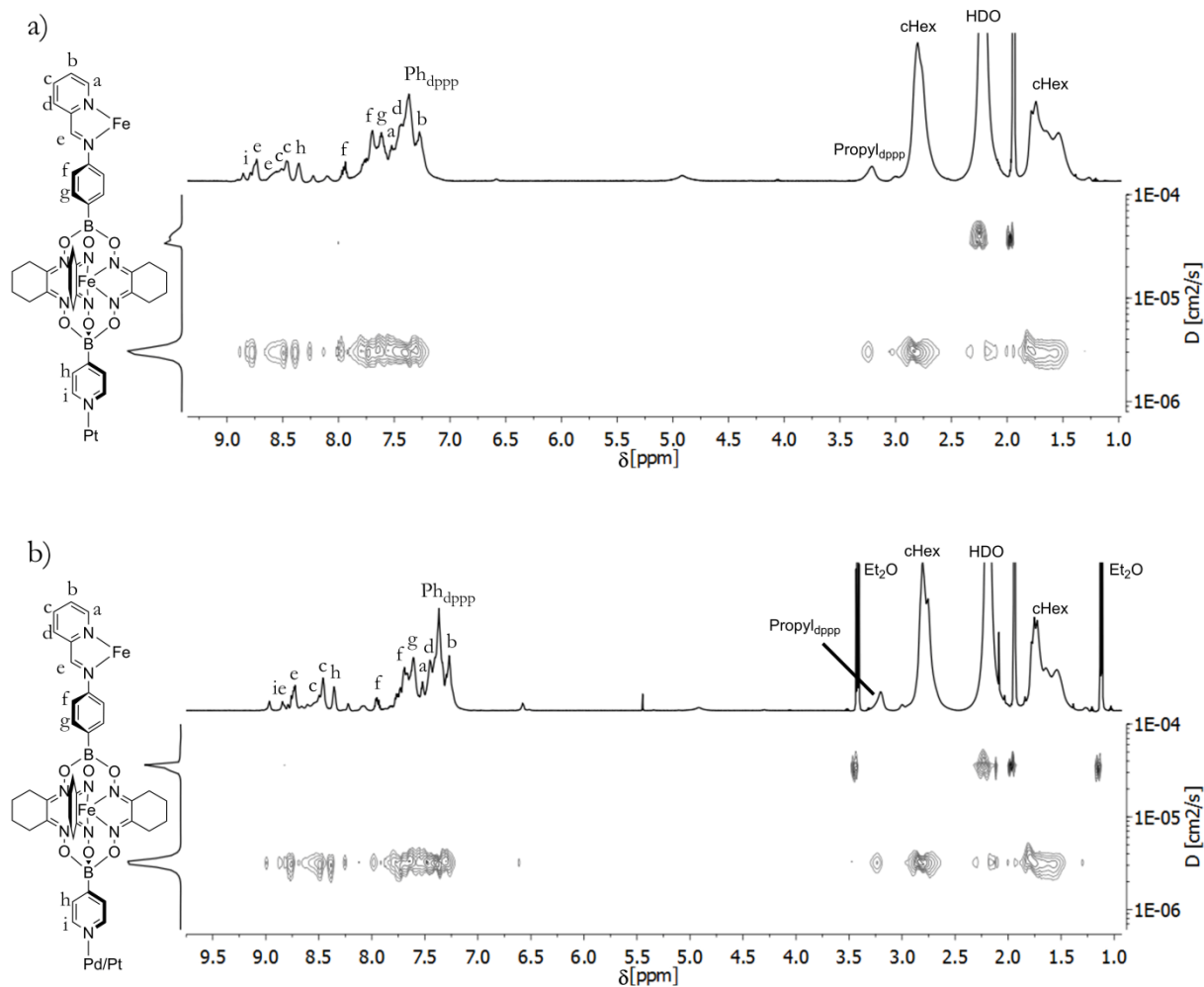
Zunächst sollten die Palladiumkationen durch Platinkationen ersetzt werden (Schema 28).



**Schema 28:** Herstellung von a)  $[\text{Fe}_4(\text{Pt}^{\text{di}})_4(\text{Pt}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  und b)  $[\text{Fe}_4(\text{Pt}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  aus dem Clathrochelate-Baustein **25**.

Die Kombination von zwölf Äquivalenten **25**, zwölf Äquivalenten Pyridin-2-carbaldehyd, vier Äquivalenten Eisen(II)triflat-Hexahydrat, 4 Äquivalenten [Pt(dppp)(OTf)<sub>2</sub>], einem Äquivalent *Bis*(benzonitril)platin(II)chlorid und zwei Äquivalenten Silbertriflat in Acetonitril führte nach 16 Stunden bei 50 °C zur Bildung von **[Fe<sub>4</sub>(Pt<sup>di</sup>)<sub>4</sub>(Pt<sup>tet</sup>)(Clath)<sub>12</sub>]** als dunkelrote Verbindung (Schema 28a). Es konnte die vollständige 1D- und 2D-NMR spektroskopische Analyse des Produkts durchgeführt werden und das <sup>1</sup>H- und das DOSY-NMR Spektrum der Verbindung sind in Abbildung 101a gezeigt.

Die Kombination von zwölf Äquivalenten **25**, zwölf Äquivalenten Pyridin-2-carbaldehyd, vier Äquivalenten Eisen(II)triflat-Hexahydrat, 4 Äquivalenten [Pt(dppp)(OTf)<sub>2</sub>] und einem Äquivalent *Tetrakis*(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat führte unter den analogen Reaktionsbedingungen zur Bildung des heterotrimetallischen Komplexes **[Fe<sub>4</sub>(Pt<sup>di</sup>)<sub>4</sub>(Pd<sup>tet</sup>)(Clath)<sub>12</sub>]** (Schema 28b). Auch diese Verbindung konnte durch vollständige 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. In Abbildung 101b sind das <sup>1</sup>H- und DOSY-NMR Spektrum des Komplexes abgebildet.



**Abbildung 101:** <sup>1</sup>H-NMR und <sup>1</sup>H-2D-DOSY Spektren (500 MHz, Acetonitril-*d*<sub>3</sub>, 298 K, 250 ms) von a) **[Fe<sub>4</sub>(Pt<sup>di</sup>)<sub>4</sub>(Pt<sup>tet</sup>)(Clath)<sub>12</sub>]** und b) **[Fe<sub>4</sub>(Pt<sup>di</sup>)<sub>4</sub>(Pd<sup>tet</sup>)(Clath)<sub>12</sub>]**.

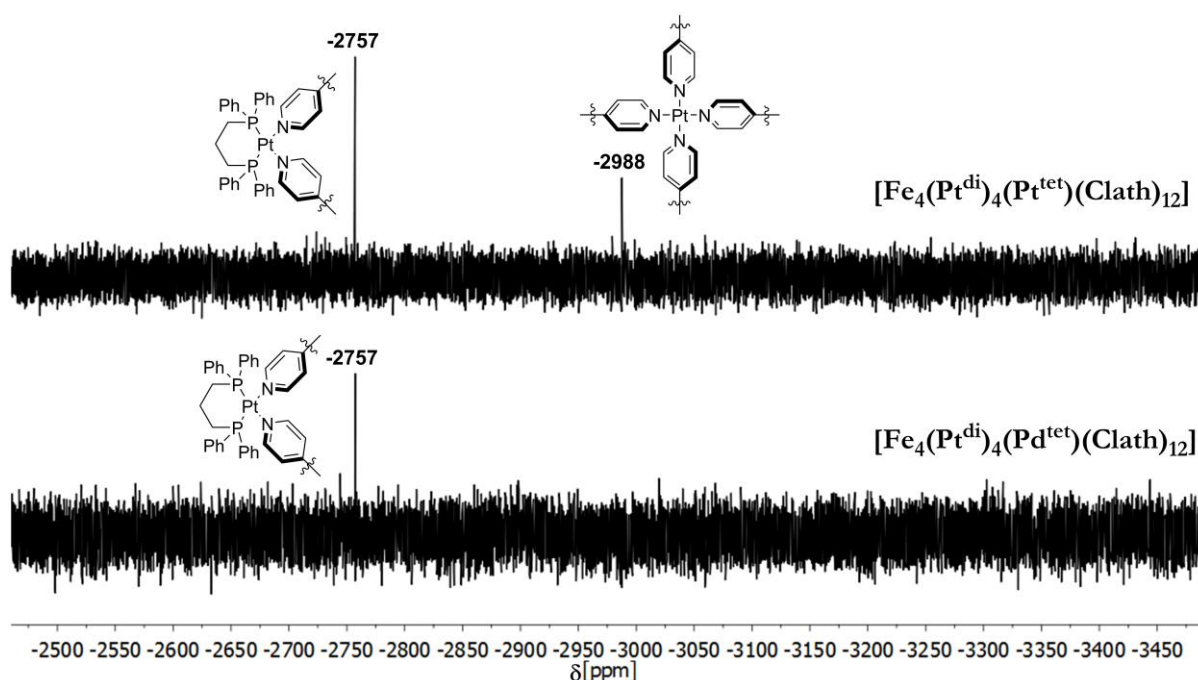
In Abbildung 101 ist leicht zu erkennen, dass eine Substitution von Palladium- durch Platinkationen nur einen marginalen Einfluss auf das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Komplexes hat. Die beiden Käfige  $[\text{Fe}_4(\text{Pt}^{\text{di}})_4(\text{Pt}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  und  $[\text{Fe}_4(\text{Pt}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  zeigen nahezu identische NMR-Spektren, in denen jeweils ein komplexer und zum Teil überlagerter Signalsatz beobachtet werden kann. Dieser resultiert, wie bereits zuvor, aus der unterschiedlichen chemischen Umgebung der Liganden, die entweder zu den Kronenspitzen zeigen, oder auf der Eisen-Grundfläche des Komplexes liegen. Somit ist dieses komplizierte Aufspaltungsmuster ein guter Hinweis auf die erfolgreiche Bildung der heterometallischen Kronen. Zudem konnte anhand der DOSY-NMR Spektren gezeigt werden, dass die beobachteten Signale jeweils einer diskreten Spezies zugeordnet werden können, wobei diese Spezies sowohl für  $[\text{Fe}_4(\text{Pt}^{\text{di}})_4(\text{Pt}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  als auch für  $[\text{Fe}_4(\text{Pt}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  einen hydrodynamischen Durchmesser von  $44 \text{ \AA}$  aufweisen. Beide Durchmesser stimmen daher gut mit der erwarteten Größe des kronenförmigen Käfigs überein, da die Kristallstruktur von  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  einen Durchmesser von  $46 \text{ \AA}$  zeigt.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR und  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren der beiden Käfige zeigten auch hier, dass die Selbstorganisation in Lösung nicht diastereoselektiv verlief und zur Bildung verschiedener Diastereomere führte, die auch hier in einem dynamischen Gleichgewicht vorliegen sollten.

Mit  $[\text{Fe}_4(\text{Pt}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  gelang es erstmals in dieser Arbeit, einen heterotrimetallischen Komplex herzustellen. Wie bereits einige Male diskutiert, ist es sehr schwierig Liganden zu entwerfen, die tatsächlich in der Lage sind, effektiv zwischen drei verschiedenen Metallkationen zu unterscheiden. Bei diesem Komplex ermöglichten letztlich zwei entscheidende Faktoren dieses Unterfangen. Zum einen bietet die besondere Struktur vier unterschiedliche Koordinationsumgebungen, die prinzipiell durch andere Metallkationen besetzt werden könnten. Natürlich ist zu beachten, dass lediglich zwei unterschiedliche Koordinationsgeometrien vorliegen, nämlich quadratisch-planar und oktaedrisch, sodass die Metallkationen theoretisch innerhalb dieser Koordinationsgeometrien statistisch ausgetauscht werden könnten. So könnten zwar heterotrimetallische Komplexe entstehen, dies würde jedoch völlig unkontrolliert und unter der Bildung vieler Nebenprodukte erfolgen. An dieser Stelle half uns der zweite entscheidende Faktor, nämlich dass die Platin- und Palladiumbausteine in  $[\text{Fe}_4(\text{Pt}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  vororganisiert eingesetzt werden konnten. Die Verwendung von *cis*-geschütztem  $[\text{Pt}(\text{dppp})(\text{OTf})_2]$  und tetravalentem *Tetrakis*(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat ließ wegen der hohen Stabilität der  $[\text{Pt}(\text{dppp})]$ -Koordination lediglich die Besetzung der  $C_4$ -Symmetrieachse durch Palladium- und die Bildung der Kronenspitzen durch Platinkationen zu. Hinzu kam, dass

die Platin-Phosphor-Bindung für gewöhnlich nicht austauscht, sodass ein Metall-Scrambling zwischen den beiden nicht äquivalenten quadratisch-planaren Koordinationssphären ausgeschlossen wird.

Um zu beweisen, dass es tatsächlich gelungen ist drei verschiedene Metallkationen selektiv an bestimmten Stellen des Komplexes einzubauen, sodass gezielt ein heterotrimetallischer Käfig als exklusives Produkt entstanden ist, wurden mit den Käfigen  $[\text{Fe}_4(\text{Pt}^{\text{di}})_4(\text{Pt}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  und  $[\text{Fe}_4(\text{Pt}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$   $^{195}\text{Pt}$ -NMR Experimente durchgeführt (Abbildung 102).



**Abbildung 102:**  $^{195}\text{Pt}$ -NMR Spektren (64 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K) von  $[\text{Fe}_4(\text{Pt}^{\text{di}})_4(\text{Pt}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  (oben) und  $[\text{Fe}_4(\text{Pt}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  (unten).

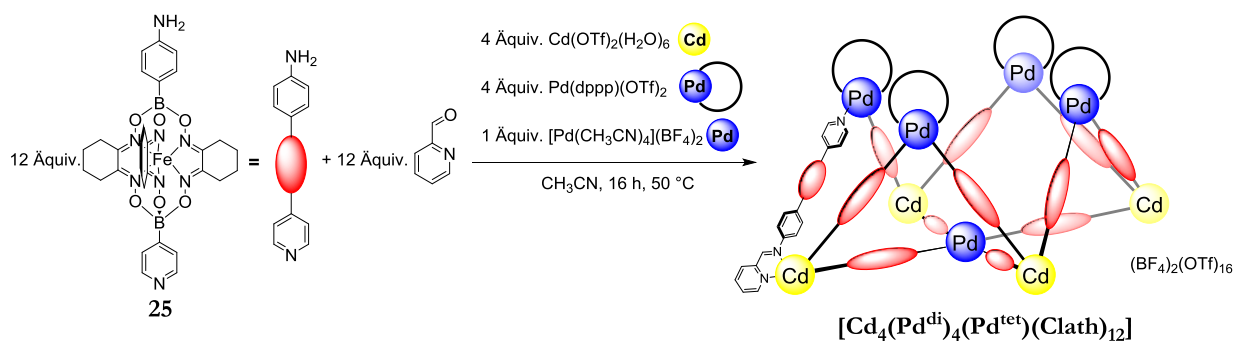
Wie erwartet, zeigt das  $^{195}\text{Pt}$ -NMR Spektrum von  $[\text{Fe}_4(\text{Pt}^{\text{di}})_4(\text{Pt}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  zwei Signale, da der Komplex Platinkationen in zwei unterschiedlichen chemischen Umgebungen enthält. Anhand der Signalintensitäten konnte das Signal bei -2757 ppm den divalenten  $\text{Pt}(\text{dppp})$  Bausteinen und das Signal bei -2988 ppm dem tetravalenten Platinbaustein zugeordnet werden.

Für  $[\text{Fe}_4(\text{Pt}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  wurde nun erwartet, dass nur ein Signal im  $^{195}\text{Pt}$ -NMR Spektrum der Verbindung detektiert werden kann, da die Position auf der  $C_4$ -Drehachse durch Palladiumkationen besetzt wurde. Wenn der Einbau der Platinkationen demnach selektiv verlaufen ist, würde lediglich das Signal der divalenten  $\text{Pt}(\text{dppp})$  Elemente zu sehen sein. Tatsächlich ist in Abbildung 102 (unten) zu sehen, dass der heterotrimetallische Komplex im  $^{195}\text{Pt}$ -NMR Spektrum nur noch ein einziges Signal bei -2757 ppm aufweist, welches zuvor den

entsprechenden Kronenspitzen zugeordnet werden konnte. Dies beweist auch nochmals sehr schön, dass es zu keinem Metall-Scrambling kommt.

Abschließend kann daher sowohl von der erfolgreichen vollständigen Substitution von Palladium durch Platin ausgegangen werden, als auch von der erfolgreichen Herstellung eines heterotrimetallischen Komplexes, der Eisen(II)-, Palladium(II)- und Platin(II)kationen enthält. Zu diesem Zeitpunkt gestaltet sich die massenspektrometrische Charakterisierung der sehr labilen Käfige noch schwierig, jedoch konnten auch bereits erste massenspektrometrische Hinweise auf die erfolgreiche Bildung des Käfigs  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  erhalten werden. Weitere Untersuchungen stehen jedoch noch aus.

Nun sollte getestet werden, ob auch die Eisen(II)kationen in den *Tris*(pyridylimin)taschen durch andere zweiwertige Metallkationen ersetzt werden können, die eine oktaedrische Koordinationssphäre bevorzugen. Idealerweise sollte dieses Metallkation auch diamagnetisch sein, um die eingehende NMR-spektroskopische Analyse der Produkte zu gewährleisten. Aus diesem Grund sollten Cadmium(II)kationen zum Einsatz kommen. Dem bisherigen Protokoll folgend, wurden zwölf Äquivalente **25**, zwölf Äquivalente Pyridin-2-carbaldehyd, vier Äquivalente Cadmium(II)triflat-Hexahydrat, vier Äquivalente Pd(dppp)(OTf)<sub>2</sub> und ein Äquivalent *Tetrakis*(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat in Acetonitril für 16 Stunden auf 50 °C erhitzt, um den heterotrimetallischen Käfig  $[\text{Cd}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  zu bilden (Schema 29).

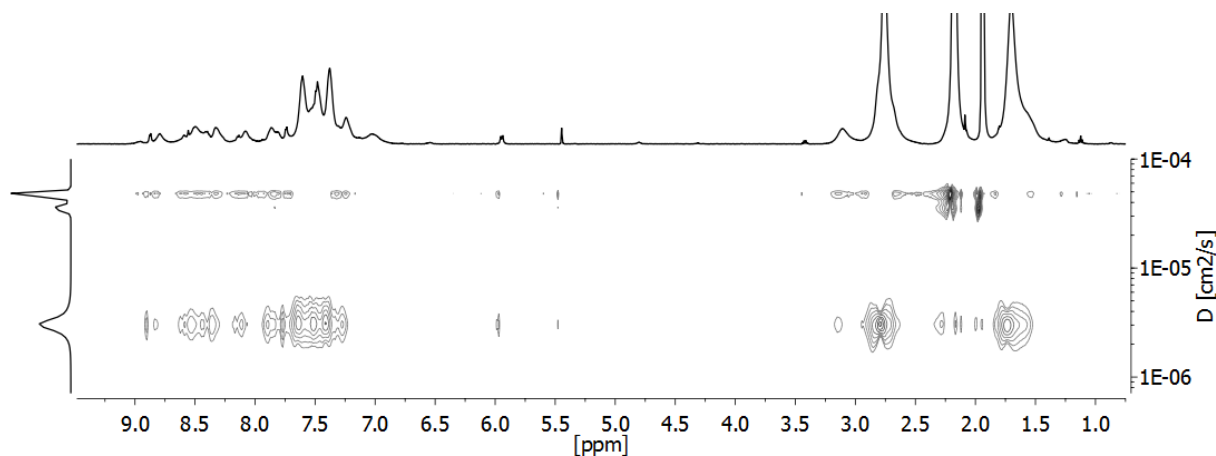


**Schema 29:** Herstellung des heterotrimetallischen Käfigs  $[\text{Cd}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$ .

Da der Clathrochelate-Baustein **25** nach wie vor ein Eisen(II)kation enthält, wurde ein heterotrimetallischer Käfig mit Eisen(II)-, Cadmium(II)- und Palladium(II)kationen erhalten. Zuvor wurde diskutiert, dass die besondere Situation mit vier unterschiedlichen Koordinationsumgebungen und der Einsatz kinetisch stabiler und vororganisierter Platin(II)-Bausteine die Herstellung des heterotrimetallischen Komplexes  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  ermöglichte. An dieser Stelle spielte ein dritter Faktor eine entscheidende Rolle in der

erfolgreichen Synthese eines heterotrimetallischen Komplexes, nämlich die hohe kinetische Stabilität der Clathrochelateinheit. In der polyzyklischen Koordinationstasche in **25** ist das Eisen(II)kation so fest gebunden, dass ohne weiteres selbst Reaktionen mit sehr reaktiven metallorganischen Reagenzien durchgeführt werden können (s. Entschützung zur Herstellung von **25**). Daher kann ein Austausch von Eisen(II)kationen durch Cadmium(II)kationen und die damit verbundene Bildung möglicher Nebenprodukte an dieser Stelle ausgeschlossen werden, sodass die Cadmium(II)kationen selektiv von den *Tris*(pyridylimin)-Chelateinheiten koordiniert werden.

Der Komplex konnte NMR-spektroskopisch analysiert werden und die Abbildung 103 zeigt das <sup>1</sup>H- und DOSY-NMR Spektrum der Verbindung. Wie bei den entsprechenden Eisen(II)-Analoga dieses Käfigs konnte ein sehr ähnlicher komplexer Signalsatz beobachtet werden, in dem sich die Signale teilweise überlagern, aber alle einer diskreten Spezies mit einem hydrodynamischen Durchmesser von 44 Å zugeordnet werden konnten. Unter der Annahme, dass die Substitution von Eisen(II)kationen durch Cadmium(II)kationen auf den Ecken der größeren Fläche keinen nennenswerten Einfluss auf die Größe des Komplexes hat, stimmt dieser Wert gut mit der erwarteten Größe des kronenförmigen Käfigs überein.

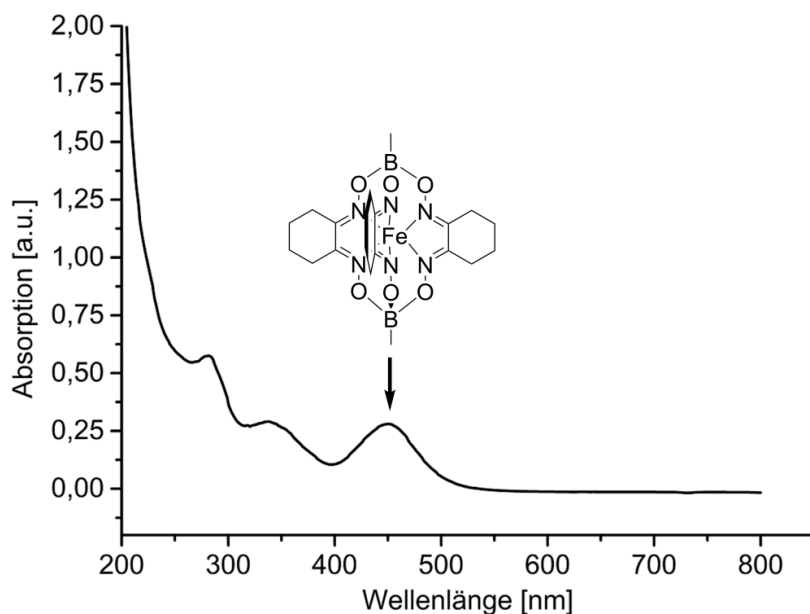


**Abbildung 103:** <sup>1</sup>H-NMR und <sup>1</sup>H-2D-DOSY Spektrum (500 MHz, Acetonitril-d<sub>3</sub>, 298 K, 250 ms) von  $[\text{Cd}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$ .

Aufgrund der Abwesenheit der Eisen(II)kationen in den *Tris*(pyridylimin)-Bindungstaschen ist die Farbe von  $[\text{Cd}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  nicht mehr dunkelrot, sondern hellrot. UV-Vis-spektroskopisch konnte schön gezeigt werden, dass die Farbe der Verbindung maßgeblich von den Eisen(II)kationen im Clathrochelatkäfig bestimmt wird, die ein Absorptionsmaximum bei 450 nm verursachen. Das bei  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  beobachtete Absorptionsmaximum bei 590 nm konnte hier, wie erwartet, nicht beobachtet werden (Abbildung 104). Von sechs Stickstoffdonoren oktaedrisch koordinierte Cadmium(II)kationen zeigen typischerweise nur



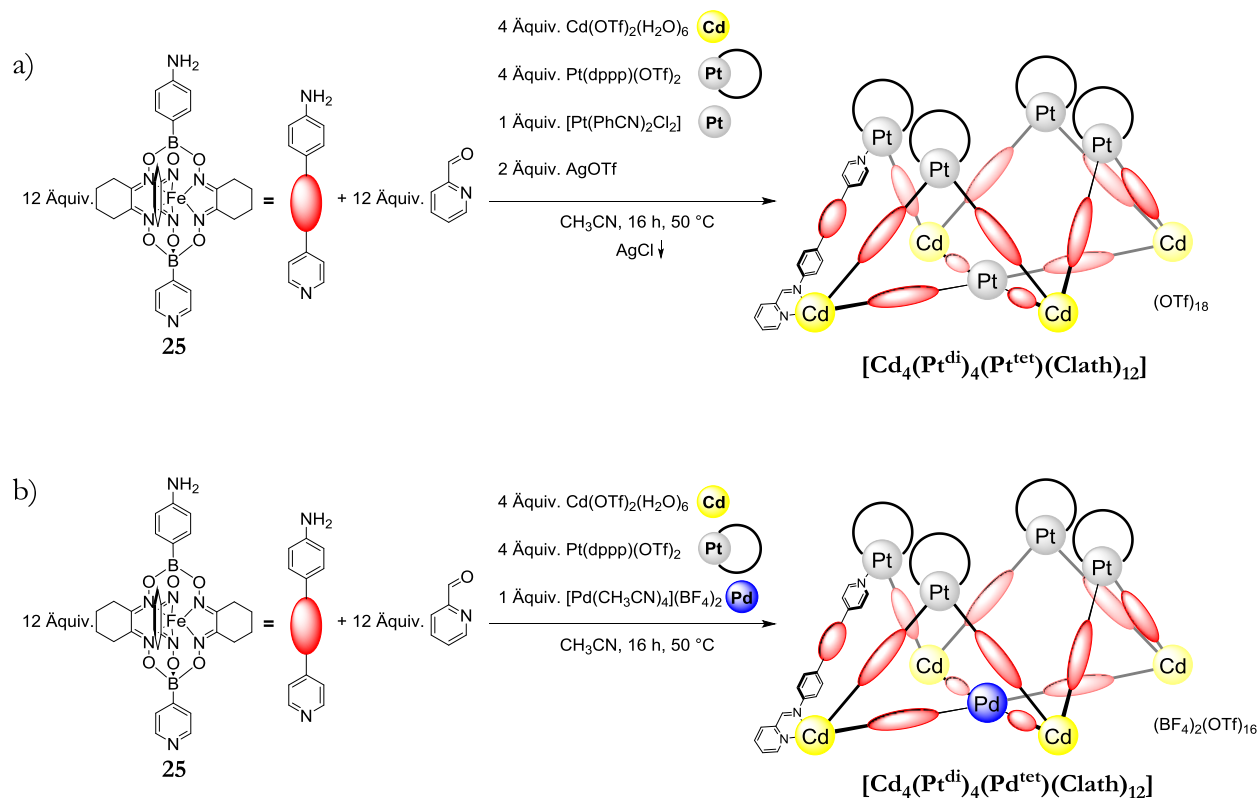
schwache Absorptionsmaxima im Bereich von 200 bis 250 nm und führen daher nur zu einer schwachen Gelbfärbung der Komplexe, die hier von der roten Farbe überdeckt wird.<sup>[117]</sup>



**Abbildung 104:** UV-Vis Spektrum von  $[\text{Cd}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  (Acetonitril, 987  $\mu\text{M}$ , 0.01 mm Küvette).

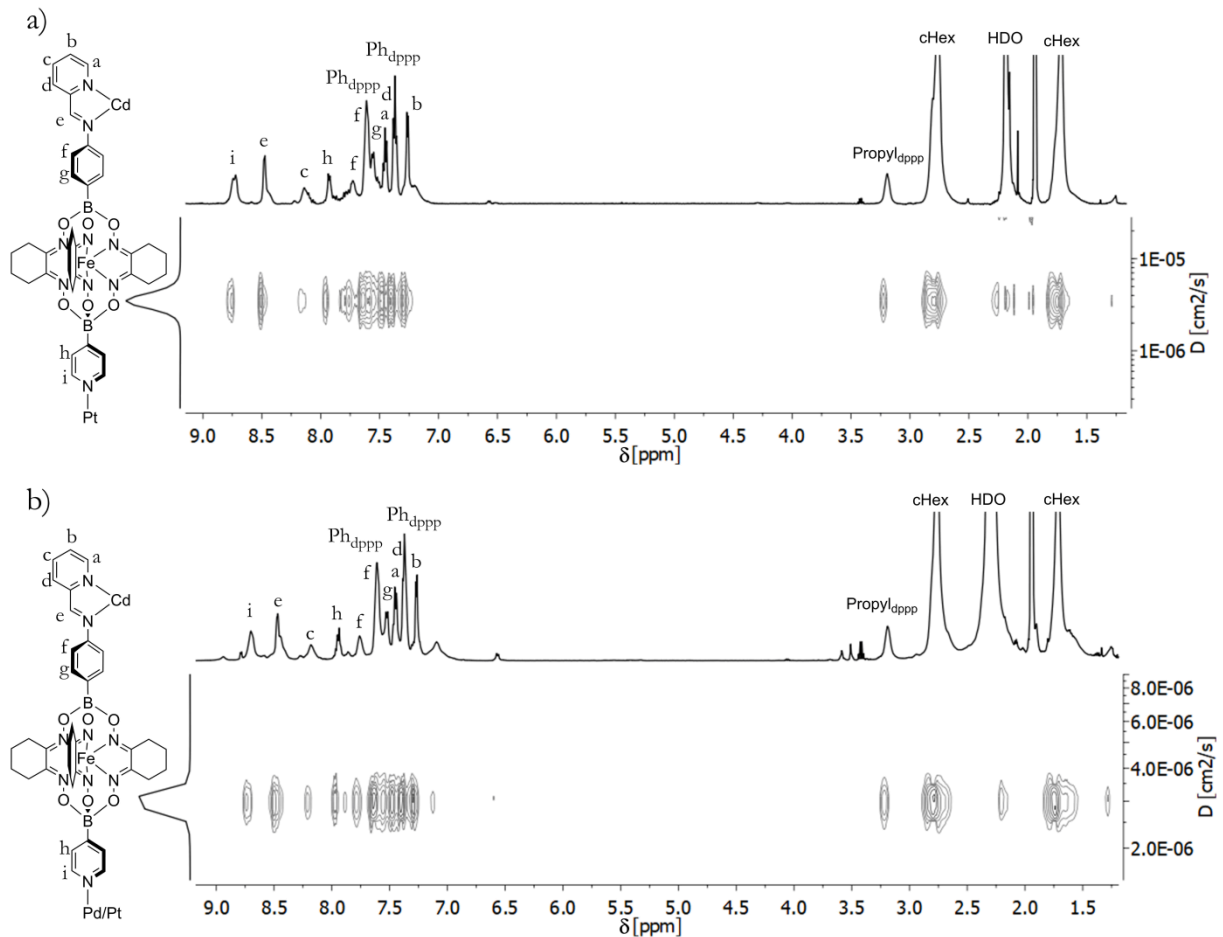
Somit konnte gezeigt werden, dass der Austausch von Eisen(II)kationen in den *Tris*(pyridylimin)-Bindungstaschen durch Cadmium(II)kationen ohne weiteres möglich ist, und sogar das Syntheseprotokoll beibehalten werden konnte. Nun sollte getestet werden, ob es auch möglich ist, ausgehend vom ursprünglichen Käfig  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  gleichzeitig sowohl die Eisen(II)kationen durch Cadmium(II)kationen, als auch die Palladium(II)kationen durch Platin(II)kationen auszutauschen. Zu diesem Zweck wurden die entsprechenden Bausteine dem bisherigen Syntheseprotokoll folgend in Acetonitril zusammengegeben und 16 Stunden auf 50 °C erhitzt (Schema 30). Auf diese Weise sollten der heterotrimetallische Käfig  $[\text{Cd}_4(\text{Pt}^{\text{di}})_4(\text{Pt}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  und der heterotetrametallische Käfig  $[\text{Cd}_4(\text{Pt}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  hergestellt werden.

## Heterometallische Kronen – Eine überraschende Entdeckung



**Schema 30:** Herstellung des heterotrimetallischen Komplexes  $[\text{Cd}_4(\text{Pt}^{\text{di}})_4(\text{Pt}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  (a) und des heterotetrametallischen Komplexes  $[\text{Cd}_4(\text{Pt}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  (b).

Die Abbildung 105 zeigt die gemessenen  $^1\text{H}$ - und DOSY-NMR Spektren der beiden Käfige. Beide Käfige weisen sehr ähnliche Spektren auf, die erneut einen komplizierten Signalsatz zeigen, der typisch für die kronenförmigen Komplexe ist. Die DOSY-NMR Spektren zeigen schließlich, dass jeweils alle beobachteten Signale einer Spezies zuzuordnen sind, die für  $[\text{Cd}_4(\text{Pt}^{\text{di}})_4(\text{Pt}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  einen hydrodynamischen Durchmesser von 43 Å und für  $[\text{Cd}_4(\text{Pt}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  einen hydrodynamischen Durchmesser von 44 Å aufweist. Diese Werte stimmen auch hier sehr gut mit der erwarteten Größe der heterometallischen Kronen überein.

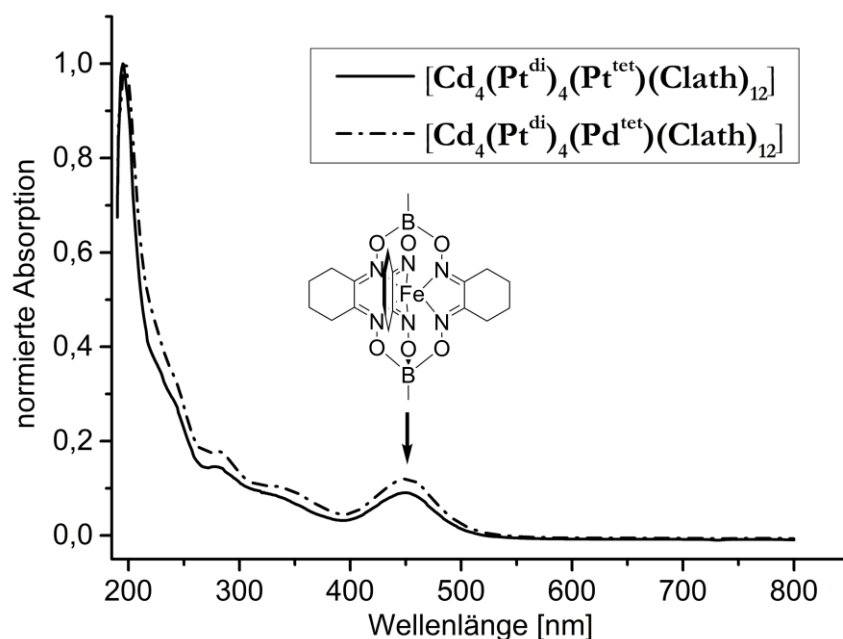


**Abbildung 105:**  $^1\text{H}$ -NMR und  $^1\text{H}$ -2D-DOSY Spektren (500 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K, 250 ms) von a)  $[\text{Cd}_4(\text{Pt}^{\text{di}})_4(\text{Pt}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  und b)  $[\text{Cd}_4(\text{Pt}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$ .

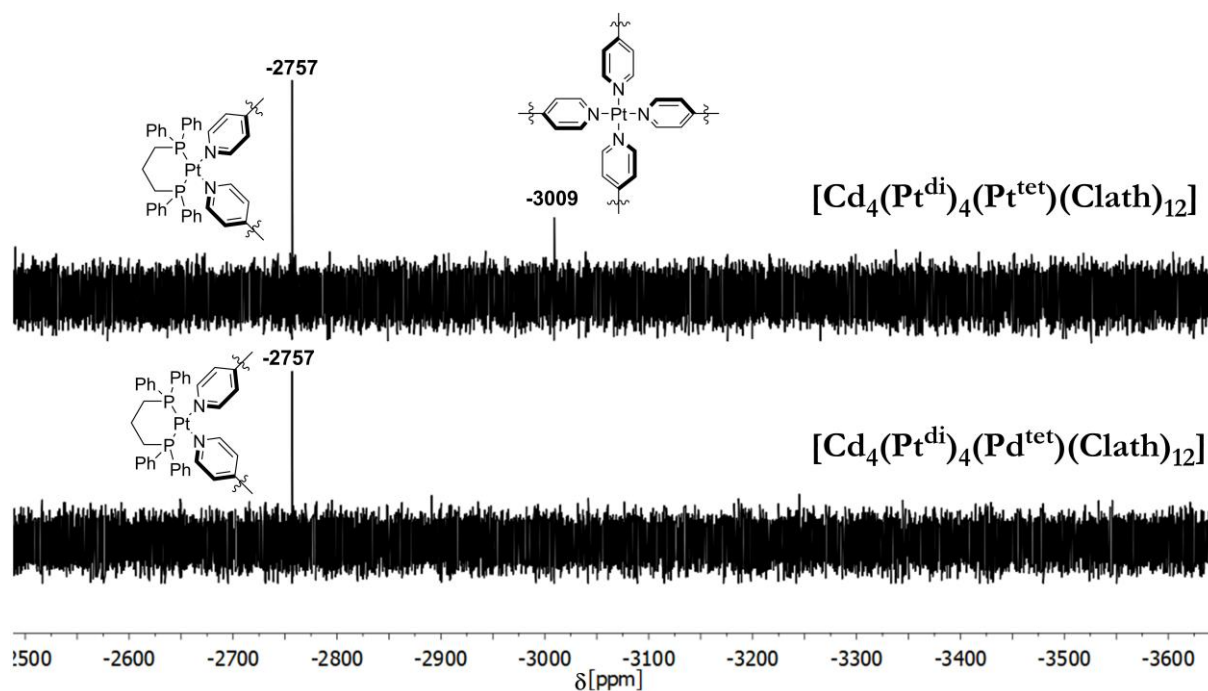
Wie bereits für  $[\text{Cd}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  diskutiert, sind auch die beiden Käfige  $[\text{Cd}_4(\text{Pt}^{\text{di}})_4(\text{Pt}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  und  $[\text{Cd}_4(\text{Pt}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  hellrot. Erneut resultiert hier die Farbe aus einem Absorptionsmaximum bei 450 nm, welches von der Clathrochelateneisen(II)-Einheit verursacht wird. Im Übrigen wurde festgestellt, dass sich die UV-Vis Spektren nur unwesentlich verändern, wenn Palladium(II)kationen durch Platin(II)kationen ausgetauscht wurden (Abbildung 106).

Um zu zeigen, dass es in  $[\text{Cd}_4(\text{Pt}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  tatsächlich gelungen ist, die Platin(II)- und Palladium(II)kationen ganz gezielt an bestimmten Positionen im Komplex einzubauen, wurden erneut  $^{195}\text{Pt}$ -NMR Spektren aufgenommen (Abbildung 107). Das  $^{195}\text{Pt}$ -NMR Spektrum von  $[\text{Cd}_4(\text{Pt}^{\text{di}})_4(\text{Pt}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  zeigt zwei Signale, wobei anhand der Signalintensitäten das Signal bei -2757 ppm den divalenten  $\text{Pt}(\text{dppp})$ -Elementen und das Signal bei -3009 ppm dem tetravalenten Platinkation auf der  $C_4$ -Drehachse zugeordnet wurde. Das Spektrum von  $[\text{Cd}_4(\text{Pt}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  zeigt hingegen nur ein Signal bei -2757 ppm, das erneut den

divalenten Pt(dppp)-Einheiten zugeordnet wurde. Das Signal bei -3009 ppm ist hingegen verschwunden, womit schön gezeigt werden konnte, dass die zentrale Position auf der  $C_4$ -Drehachse selektiv von Palladium(II)kationen besetzt wurde und kein Austausch zwischen Platin und Palladium beobachtet werden konnte.



**Abbildung 106:** UV-Vis Spektren von  $[\text{Cd}_4(\text{Pt}^{\text{di}})_4(\text{Pt}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  (Acetonitril, 1021  $\mu\text{M}$ , 0.01 mm Küvette, solide Linie) und  $[\text{Cd}_4(\text{Pt}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  (Acetonitril, 1228  $\mu\text{M}$ , 0.01 mm Küvette, gestrichelte Linie).



**Abbildung 107:**  $^{195}\text{Pt}$ -NMR Spektren (64 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K) von  $[\text{Cd}_4(\text{Pt}^{\text{di}})_4(\text{Pt}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  (oben) und  $[\text{Cd}_4(\text{Pt}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  (unten).

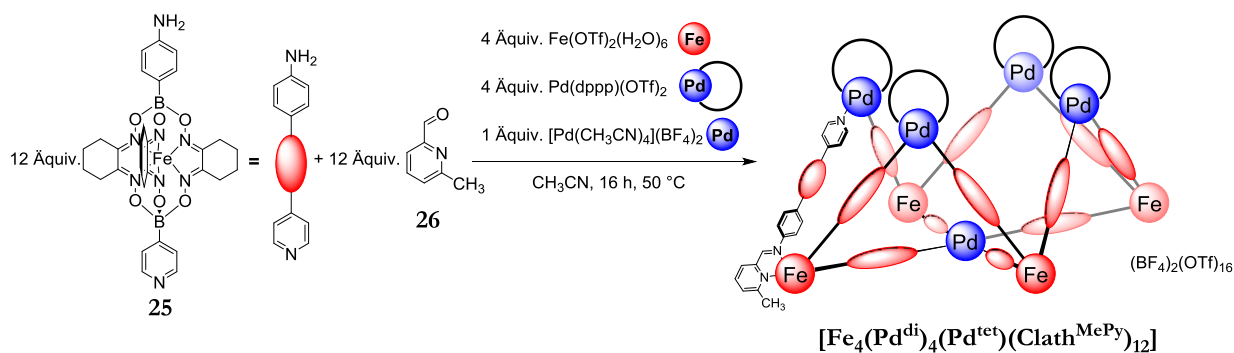
Dieses Ergebnis ist besonders spektakulär, da es beweist, dass es hier gelungen ist, vier verschiedene Sorten von Metallkationen zu nutzen, um sie gezielt an definierten Positionen in einem einzigen metallosupramolekularen Komplex anzuordnen. Hierbei erfolgten der Einbau von Eisen(II)-, Cadmium(II), Palladium(II)- und Platin(II)kationen völlig selektiv in einem einstufigen Selbstorganisationsprozess. Somit ist der Käfig  $[\text{Cd}_4(\text{Pt}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  das erste Beispiel für einen heterotetrametallischen Käfig. Dies zeigt, dass mit dem Ligandensystem basierend auf **25** und unter der Bildung der besonderen kronenförmigen Komplexe, die erreichbare Komplexität heterometallischer Komplexe signifikant erhöht werden konnte. Letztlich zeigte sich, dass jeder Käfig aus den vorgestellten Kombinationen von Metallkationen nach demselben, sehr zuverlässigen Syntheseprotokoll aus den unorganisierten Bausteinen hergestellt werden konnte. Dies war selbst dann möglich, wenn kinetisch inere Platin(II)kationen verwendet wurden,<sup>[178]</sup> da die Metallkationen in den *Tris*(pyridylimin)-Bindungstaschen stets labil genug koordiniert waren, um etwaige Korrekturprozesse zuzulassen. Somit gelang der Aufbau aller Käfige unter den exakt identischen Reaktionsbedingungen.

Das Kapitel begann mit der Frage, ob strukturell komplexe heterometallische Käfige einfach planbar sind und ob es gelingen könnte, die Grenzen des Machbaren hin zu noch größerer Komplexität zu verschieben. Die Herstellung der Krone  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  war nicht geplant, sondern ein zufälliger, aber sehr spektakulärer Fund. Nachdem die Struktur des Komplexes jedoch bekannt und nachvollzogen war, konnte dieses Wissen genutzt werden, um die ohnehin schon hohe strukturelle Komplexität des Komplexes systematisch zu steigern, bis der erste heterotetrametallische Komplex beschrieben werden konnte. Für dieses System mit vier unterschiedlichen Koordinationsumgebungen ist die Verwendung von vier verschiedenen Metallkationen schließlich auch die erreichbare Grenze. Somit konnte eindrucksvoll gezeigt werden, dass die Kombination bewährter Konzepte in der metallosupramolekularen Chemie, hier der Molecular-Library-Ansatz, der Symmetry-Interaction-Ansatz, der Subcomponent Self-Assembly Ansatz, der Complex-as-a-ligand Ansatz, die Unterscheidung von Metallkationen basierend auf inerten Elementen und unterschiedlichen Komplexstabilitäten und basierend auf unterschiedlichen bevorzugten Koordinationsgeometrien und die Verwendung von Clathrochelatligen, zu sehr außergewöhnlichen Strukturen führen kann.

### **Erste Untersuchungen zu heterometallischen Kronen mit Eisen(II)kationen in verschiedenen Spin-Zuständen**

Die vorgestellten kronenförmigen Komplexe unter Verwendung des Clathrochelate-Bausteins **25** bieten jeweils vier verschiedene Koordinationsumgebungen, die mit bis zu vier verschiedenen Metallkationen besetzt werden konnten. Nun interessierte uns jedoch noch eine weitere spannende Frage, die dieses System aufwarf. Zwei dieser Koordinationsumgebungen können Metallkationen koordinieren, die eine oktaedrische Koordinationssphäre mit sechs Stickstoff-Donoratomen bevorzugen, nämlich in der Clathrochelate-Einheit und auf den Ecken der größeren Fläche der Komplexe. Die Eisen(II)kationen, die in der Clathrochelate-Einheit koordiniert werden, sind zum einen äußerst inert und zum anderen liegen diese im diamagnetischen low-spin Zustand vor. Indes konnte gezeigt werden, dass die Wahl des Metallkations auf den Ecken variiert werden kann. Wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt, erlaubt der Subcomponent Self-Assembly Ansatz es aber auch, die verwendete Aldehydkomponente zu variieren, um letztlich andere Liganden mit verändertem Ligandenfeld (Geometrie und Stärke) auf den Ecken zu erzeugen. Mit dem Wissen aus den vorangegangenen Kapiteln drängt sich nun unweigerlich die Frage auf: Ist es durch die geschickte Wahl der Aldehydkomponente zum Aufbau des Komplexes möglich, neben den low-spin konfigurierten Eisen(II)kationen in den Clathrochelate-Einheiten zusätzlich auch Eisen(II)kationen im paramagnetischen high-spin Zustand auf den Ecken zu plazieren?

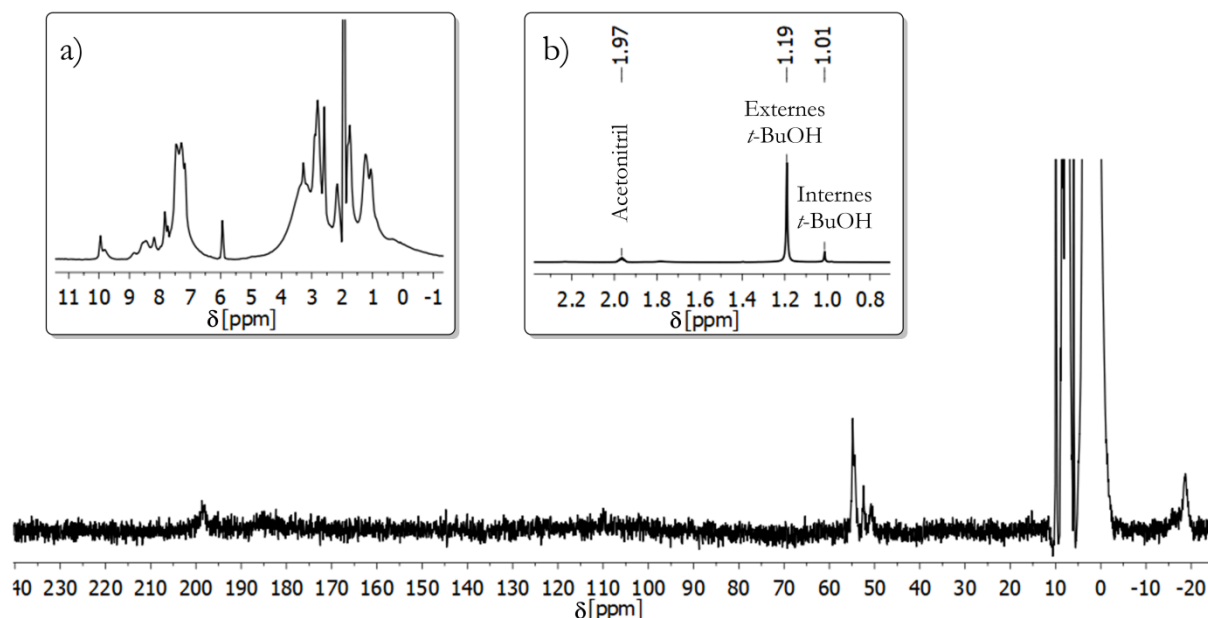
Als sehr zuverlässige Methode zur Stabilisierung des high-spin Zustandes von Eisen(II)kationen hat sich die Einführung von sterischer Spannung erwiesen (s. Kapitel 3.2). Diese sterische Spannung könnte z.B. durch eine zusätzliche Methylgruppe in der 6-Position von Pyridin-2-carbaldehyd erreicht werden, sodass lediglich die verwendete Aldehydkomponente zu 2-Picolin-6-carbaldehyd **26** verändert werden müsste, um das auch mit diesem System zu erproben. Dementsprechend wurde versucht, den heterobimetallischen Käfig  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath}^{\text{MePy}})_{12}]$  aufzubauen, der zwölf Eisen(II)kationen im low-spin Zustand und vier Eisen(II)kationen im high-spin Zustand enthalten sollte (Schema 31).



**Schema 31:** Syntheseroute zur Herstellung von  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath}^{\text{MePy}})_{12}]$ .

Um das übrige System möglichst einfach zu halten, wurden zum Aufbau der Krone Palladiumkationen als divalente und tetravalente Bausteine eingesetzt. Nachdem eine Mischung aus zwölf Äquivalenten **25**, zwölf Äquivalenten 2-Picolin-6-carbaldehyd **26**, vier Äquivalenten Eisen(II)triflat-Hexahydrat, vier Äquivalenten  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2]$  und einem Äquivalent *Tetrakis*-(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat in Acetonitril für 16 Stunden auf 50 °C erhitzt wurde, konnte  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath}^{\text{MePy}})_{12}]$  in einer guten Ausbeute von 89% isoliert werden. Der Käfig wurde als hellroter Feststoff erhalten, sodass die Farbe der Verbindung ein guter erster Hinweis darauf war, dass die Eisen(II)kationen auf den Ecken des Komplexes tatsächlich im paramagnetischen high-spin Zustand vorlagen. Wenn die Eisenkationen auf den Ecken des Käfigs im high-spin Zustand vorliegen, dann ist ihr elektronischer Grundzustand der  $^5\text{T}_{2g}$  Zustand, sodass kein  $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_1$  Übergang beobachtet werden sollte. Daher zeigt der Komplex nicht die prominente dunkle Farbe der vorgestellten diamagnetischen Analoga, sondern eine hellrote Farbe, wobei die Farbe hier sowohl von den diamagnetischen Eisenkationen in den Clathrochelateinheiten, als auch von den paramagnetischen Eisenkationen in den gespannten Koordinationssphären ausgehen sollte.

Um den Erfolg des Experimentes weitergehend zu beurteilen, wurde ein  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum der Verbindung aufgenommen und auch ein Evans-Experiment durchgeführt, um die molare magnetische Suszeptibilität zu bestimmen (Abbildung 108).



**Abbildung 108:** Wide-sweep <sup>1</sup>H-NMR Spektrum (300 MHz, Acetonitril-d<sub>3</sub>, 298 K) von  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath}^{\text{MePy}})_{12}]$ . Der Kasten a) zeigt den diamagnetischen Bereich von -1 bis +11 ppm. Der Kasten b) zeigt das Ergebnis eines Evans-Experiments ( $c = 1.06 \text{ mM}$ ,  $\Delta f = 53.2 \text{ Hz}$ ).

Das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath}^{\text{MePy}})_{12}]$  zeigt, dass es tatsächlich gelungen ist paramagnetische Zentren in den Käfig einzubauen. Es konnten Signale zwischen -20 und +200 ppm beobachtet werden, wie es für paramagnetische Eisen(II)komplexe erwartet wird.<sup>[105]</sup> Die Signale sind jedoch kompliziert aufgespalten und aufgrund der ohnehin geringen Intensität von NMR-Signalen paramagnetischer Substanzen sind nur einige wenige Signale eindeutig erkennbar. Diese komplizierte Aufspaltung der Signale ist auch hier vermutlich das Resultat aus zwei unterschiedlichen chemischen Umgebungen der Liganden, sowie dem Vorliegen mehrerer Diastereomere in Lösung. Zudem fällt auf, dass im diamagnetischen Bereich zwischen -1 und +11 ppm auffällig viele, definierte Signale erkannt werden können. Der Effekt, den paramagnetische Zentren auf die chemische Verschiebung bestimmter Protonen haben, ist insbesondere von der räumlichen Entfernung der Protonen zu diesen Zentren abhängig. Daher ist sofort ersichtlich, dass aufgrund der enormen Größe des Clathrochelatligen insbesondere die Protonen der Cyclohexylreste des Clathrochelats, der 4-Pyridylreste die Palladium(II)kationen koordinieren und der dppp-Liganden nur wenig von den Eisen(II)kationen im high-spin Zustand beeinflusst werden sollten. Aufgrund der räumlichen Trennung zu den Eisenkationen auf den Ecken können diese Signale im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum daher im erwarteten Bereich für diamagnetische Substanzen gefunden werden (Abbildung 109). Diesen Überlegungen folgend, kann diese Beobachtung auch als indirekter Hinweis darauf dienen, dass tatsächlich nur die

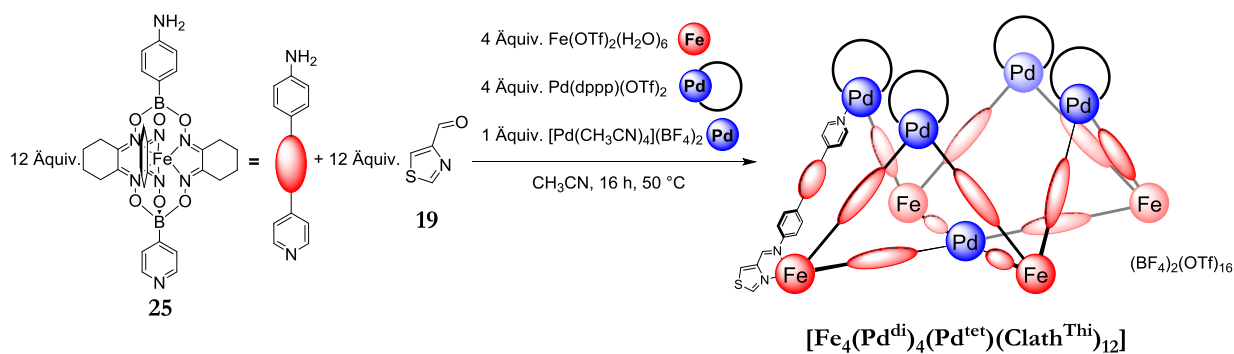




auch als eindeutiger Beweis für die Lokalisierung der high- und low-spin Eisen(II)zentren dienen, indem die jeweiligen Eisen-Stickstoff-Bindungslängen verglichen werden.

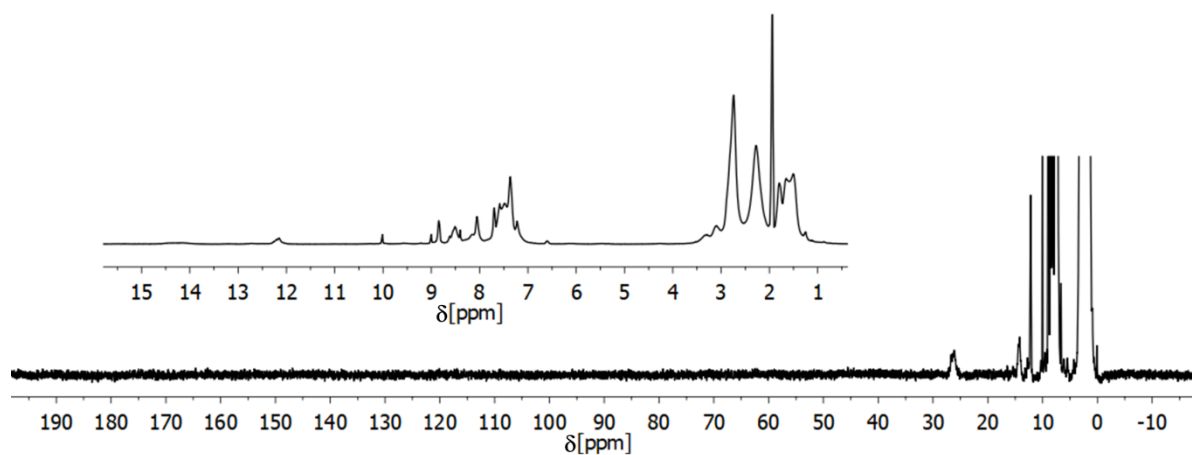
Doch auch wenn all diese Analysemethoden noch ausstehen, kann mit großer Sicherheit davon ausgegangen werden, dass es tatsächlich gelungen ist, einen formal heterobimetallischen Käfig aufzubauen, der sowohl Eisen(II)kationen im diamagnetischen low-spin, als auch Eisen(II)kationen im paramagnetischen high-spin Zustand enthält. Darüber hinaus sollte es auch gelungen sein, die Eisenzentren mit definierten elektronischen Zuständen an spezifischen Positionen im Aggregat zu lokalisieren und zu stabilisieren.

Diese außergewöhnliche Situation in  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath}^{\text{MePy}})_{12}]$  sollte sogar noch weiter getrieben werden können. In dieser Arbeit wurde bereits vorgestellt, dass die elektronische Situation von Eisen(II)kationen nicht nur durch sterische Einflüsse manipuliert werden kann, sondern auch durch die elektronischen Einflüsse des Liganden. Unter den richtigen Bedingungen kann so eine Situation geschaffen werden, in der die Eisen(II)kationen ihren Spinzustand durch kleine externe Stimuli, wie Temperaturänderungen, ändern können und ein Spin-Crossover beobachtet werden kann. In Kapitel 3.4 wurde eine Familie heterobimetallischer Würfel vorgestellt, aus welcher die drei eisenhaltigen Vertreter Spin-Crossover Verhalten in Lösung zeigten. Dieses Konzept sollte nun an dieser Stelle aufgegriffen werden, um zu testen, ob es auch möglich ist einen kronenförmigen Komplex herzustellen, der sowohl inerte Eisen(II)kationen im low-spin Zustand enthält, als auch Eisenzentren, die ihren Spinzustand dynamisch im Sinne eines Spin-Crossovers ändern können. Da sich zur Herstellung von Spin-Crossover Verbindungen unter anderem 4-Thiazolcarbaldehyd **19** als geeignet erwiesen hatte, sollte diese Aldehydkomponente nun auch zum Aufbau der heterobimetallischen Krone  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath}^{\text{Thi}})_{12}]$  verwendet werden (Schema 32).



**Schema 32:** Herstellung der heterobimetallischen Krone  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath}^{\text{Thi}})_{12}]$ .

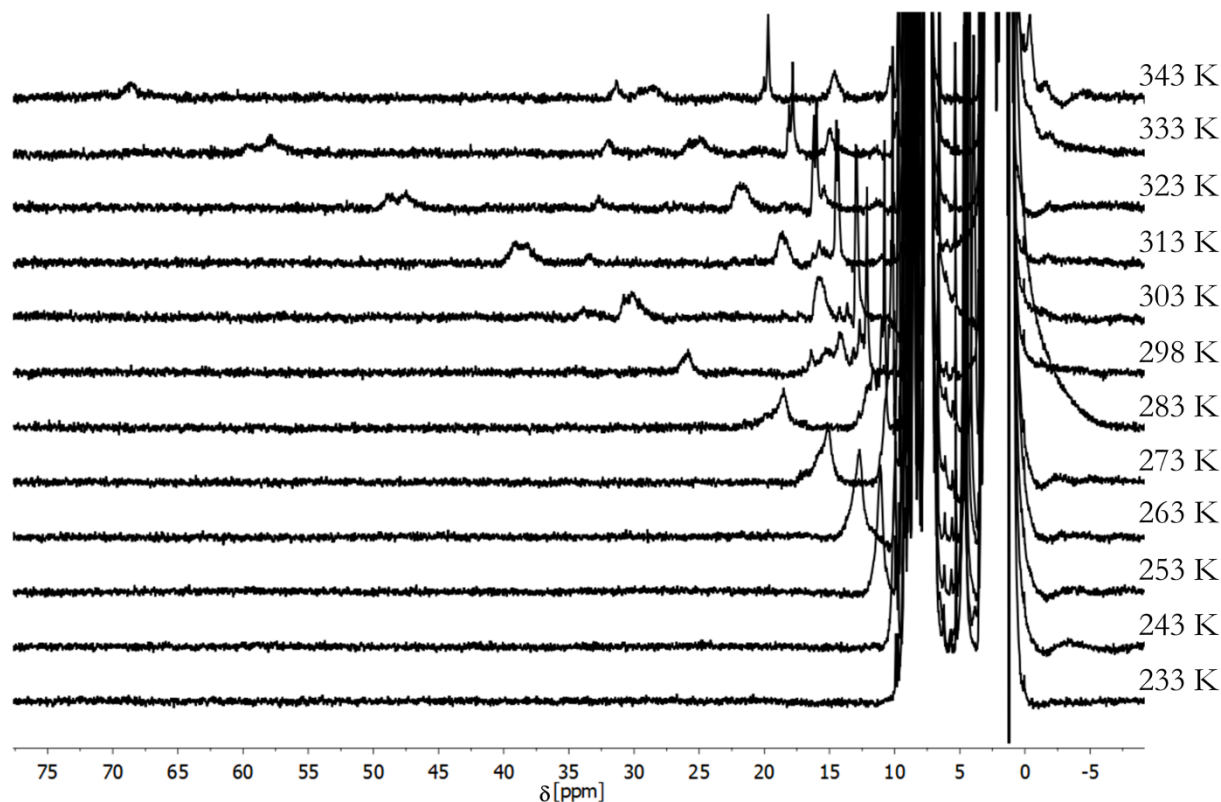
Nachdem die Synthese der Zielverbindung wie in Schema 32 gezeigt durchgeführt wurde, konnte das Produkt als dunkelroter Feststoff isoliert werden. In diesem Fall deutete die Farbe auf das Vorliegen von diamagnetischen Eisen(II)kationen hin, da die identische Farbe auch für den rein diamagnetischen Komplex  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  beobachtet werden konnte. Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum der Verbindung offenbarte schließlich, dass bei Raumtemperatur weder ein rein diamagnetischer Zustand, noch ein Zustand mit vier paramagnetischen Eisenkationen vorlag, sondern eine Mischung beider Zustände (Abbildung 110). Das Spektrum zeigt chemische Verschiebungen bis etwa +26 ppm und, wie bereits bei  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath}^{\text{MePy}})_{12}]$  gefunden, einen vergleichsweise definierten diamagnetischen Bereich von 0 bis +10 ppm.



**Abbildung 110:** Wide-Sweep  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum (300 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K) von  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath}^{\text{Thi}})_{12}]$ . Die Vergrößerung zeigt den Bereich von 0 bis +15 ppm.

Dieses Spektrum ist letztlich gut mit dem entsprechenden Spektrum des Spin-Crossover Würfels  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$  aus Kapitel 3.4 vergleichbar, der ebenfalls in *Tris*(thiazolyimin)-Koordinationsstaschen gebundene Eisen(II)kationen enthält. Diese Tatsache legt wiederum nahe, dass auch das Spin-Crossover Verhalten der Eisenkationen in beiden Komplexen ähnlich sein sollte.

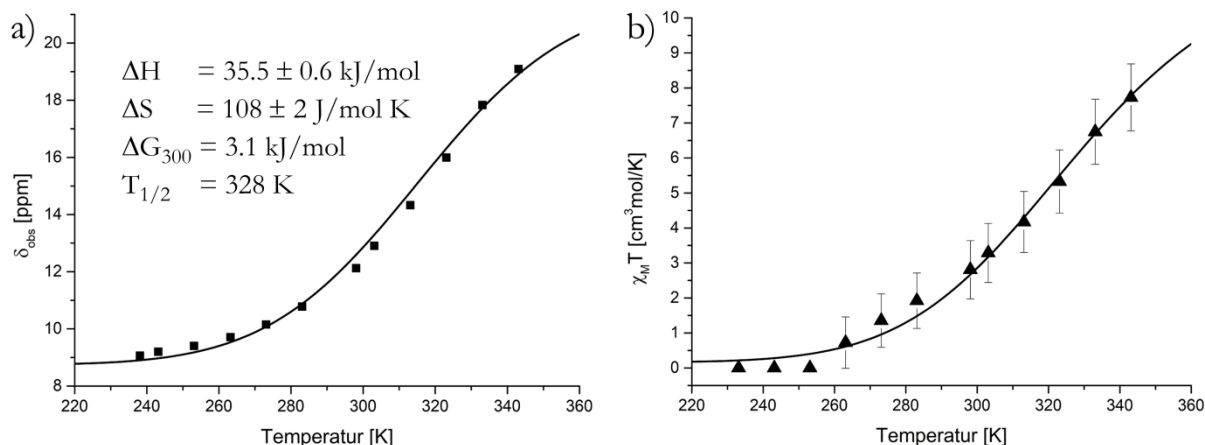
Um zu untersuchen, ob die Eisenkationen in den *Tris*(thiazolyimin)-Koordinationsseinheiten tatsächlich einen Spin-Crossover in Lösung eingehen können, wurden mit  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath}^{\text{Thi}})_{12}]$  temperaturabhängige Evans-Experimente durchgeführt. Auf diese Weise war es möglich, sowohl die magnetische Suszeptibilität des Käfigs in Abhängigkeit der Temperatur zu untersuchen, als auch das Ideal Solution Model anzuwenden, um thermodynamische Daten über den potentiellen Spin-Crossover zu erhalten. Die Abbildung 111 zeigt die temperaturabhängigen  $^1\text{H-NMR}$  Spektren des Käfigs in Acetonitril.



**Abbildung 111:** Temperaturabhängige <sup>1</sup>H-NMR Spektren (500 MHz, Acetonitril-d<sub>3</sub>) von [Fe<sub>4</sub>(Pd<sup>thi</sup>)<sub>4</sub>(Pd<sup>ct</sup>)(Clath<sup>thi</sup>)<sub>12</sub>]. Evans-Experimente wurden mit einer Konzentration von  $c = 1.45 \text{ mM}$  durchgeführt.

Obwohl die komplizierte Aufspaltung der NMR-Signale und die damit verbundene geringe Signalintensität die Auswertung der Spektren sehr schwierig macht, zeigen die temperaturabhängigen Spektren doch eindeutig, dass ein Spin-Crossover in Lösung stattfindet. Im untersuchten Temperaturbereich erfahren die Signale Tieffeldverschiebungen von bis zu 55 ppm. Weniger weit verschobene Signale zeigten zudem deutlich höhere Signalintensitäten und eigneten sich daher sehr gut zur Anwendung des Ideal Solution Models. Die Auswertung der Evans-Experimente wurde natürlich nicht durch geringe Signalintensitäten, oder komplizierte Aufspaltungen beeinflusst, da hier lediglich die Differenz der Verschiebungen der *tert*-Butanolsignale entscheidend war.

Die Auswertung der Daten erfolgte, wie in Kapitel 3.4 beschrieben. Die Abbildung 112 zeigt die Ergebnisse nach Anwendung des Ideal Solution Models und nach Auswertung der Evans-Experimente.



**Abbildung 112:** a) Chemische Verschiebung eines ausgewählten Protons von  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{et}})(\text{Clath}^{\text{Thi}})_{12}]$  (schwarze Quadrate) und Funktionsgraph nach nicht-linearer Regression gemäß dem Ideal Solution Model (schwarze Funktion). Die thermodynamischen Daten des Spin-Übergangs wurden durch die nicht-lineare Regression erhalten und die Fehler sind als Standardabweichung angegeben; b) Temperaturabhängige molare magnetische Suszeptibilität multipliziert mit der Temperatur gemäß der Evans-Methode (schwarze Dreiecke) und Funktionsgraph nach nicht-linearer Regression gemäß dem Ideal Solution Model (schwarze Funktion). Die Fehler wurden gemäß der Gleichungen 7 und 8 berechnet.

Die Ergebnisse in Abbildung 112 zeigen sehr schön, dass tatsächlich ein Spin-Crossover in Lösung beobachtet wurde. Die thermodynamischen Daten dieses Spin-Übergangs sind sehr ähnlich zu den Daten, die für  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$  erhalten wurden. Die Übergangstemperatur von  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{et}})(\text{Clath}^{\text{Thi}})_{12}]$  beträgt 328 K ( $T_{1/2}([\text{Fe}^{\text{Thi}}]) = 324 \text{ K}$ ) und liegt somit etwas über Raumtemperatur. Folgerichtig ist bei Raumtemperatur der Anteil low-spin konfigurierter Eisen(II)zentren, die prinzipiell schalten können, größer als der Anteil high-spin konfigurierter Eisenzentren und die freie Übergangsenthalpie bei 300 K ist positiv.

Die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität zeigt, dass bei tiefen Temperaturen tatsächlich ein vollständig diamagnetischer Zustand erreicht wurde. Evans-Experimente zeigten bei Temperaturen unter 253 K keine messbare Suszeptibilität an, während das Ideal Solution Model bei 253 K einen Wert von  $\chi_M T = 0.4 \text{ cm}^3\text{K/mol}$  vorhersagte. Über 253 K stieg die magnetische Suszeptibilität dagegen zunehmend an. Bei 343 K ergab das Evans-Experiment einen Wert von  $\chi_M T = 7.7 \pm 0.9 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ , der durch das Ideal Solution Model bestätigt werden konnte.

Für den vollständig paramagnetischen Zustand würde auch hier eine magnetische Suszeptibilität von  $\chi_M T = 12.004 \text{ cm}^3\text{K/mol}$  erwartet werden, da auch hier lediglich die vier Eisen(II)kationen in den *Tris*(thiazolyimin)-Bindungstaschen zum Spin-Crossover befähigt sein sollten, während die Eisen(II)kationen der Clathrochelateinheiten dauerhaft im low-spin Zustand vorliegen sollten. Da wegen des Siedepunktes von Acetonitril keine Evans-Experimente bei höheren Temperaturen

durchgeführt werden konnten, konnte dieser Zustand nicht direkt gemessen werden. Die nicht-lineare Regression gemäß dem Ideal Solution Model an die temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilitäten liefert jedoch einen Grenzwert, der bei sehr hohen Temperaturen erreicht wird. Tatsächlich beträgt die maximale magnetische Suszeptibilität  $\chi_M T = 12.2 \text{ cm}^3\text{K/mol}$  und bestätigt somit sehr schön den erwarteten Wert.

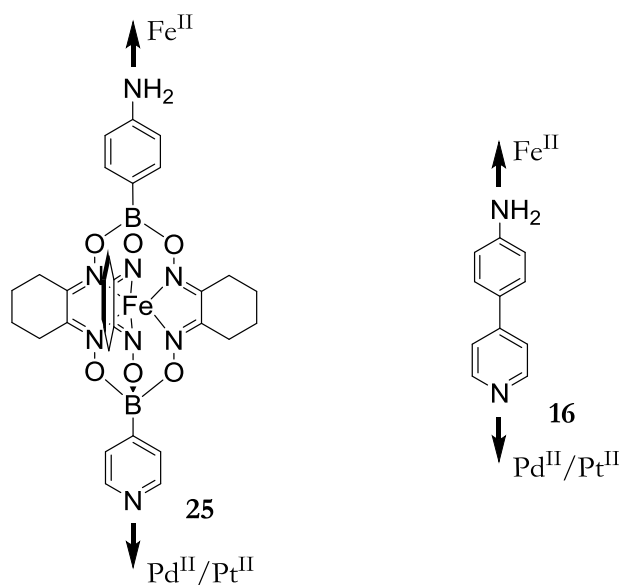
Auch für  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath}^{\text{Thi}})_{12}]$  sind dies nur erste Untersuchungen, die in Zukunft durch weitere Analysemethoden untermauert werden müssen. Dennoch kann aufgrund dieser ersten Ergebnisse mit einiger Sicherheit davon ausgegangen werden, dass es uns gelungen ist, zwölf inerte Eisen(II)kationen im low-spin Zustand zusammen mit vier Eisen(II)kationen, die einen temperaturabhängigen Spin-Crossover nahe bei Raumtemperatur zeigen, in einem einzigen Komplex zusammenzubringen. Hierbei sind die inerten Eisenkationen selektiv in den Clathrochelateneinheiten lokalisiert, während die vier Spin-Crossover Zentren gezielt auf den Ecken lokalisiert sind.

Die Ergebnisse dieses Kapitels zeigen letztlich sehr schön, welches enorme Potential zur Steigerung der Komplexität diese kronenförmigen Käfige auf Basis des Clathrochelat-Bausteins **25** bieten. Die möglichen Variationen aller verwendeten Metallkationen und sogar der eingesetzten Aldehydkomponente eröffnen viele große Themengebiete und Fragestellungen, die es zu erkunden und zu beantworten gilt.

### 3.5.4 Eine heterometallische Krone aus 4-(4'-Pyridyl)anilin

Das im vorangegangenen Kapitel vorgestellte strukturelle Motiv der kronenförmigen Käfige wurde zwar zufällig gefunden, konnte dann jedoch rational erklärt und systematisch ausgebaut werden. Es konnte festgestellt werden, dass bei der Verwendung des Clathrochelate-Bausteins **25** eine sehr hohe Tendenz zur Bildung der heterometallischen Kronen besteht und dass die Komplexe sehr zuverlässig hergestellt werden konnten.

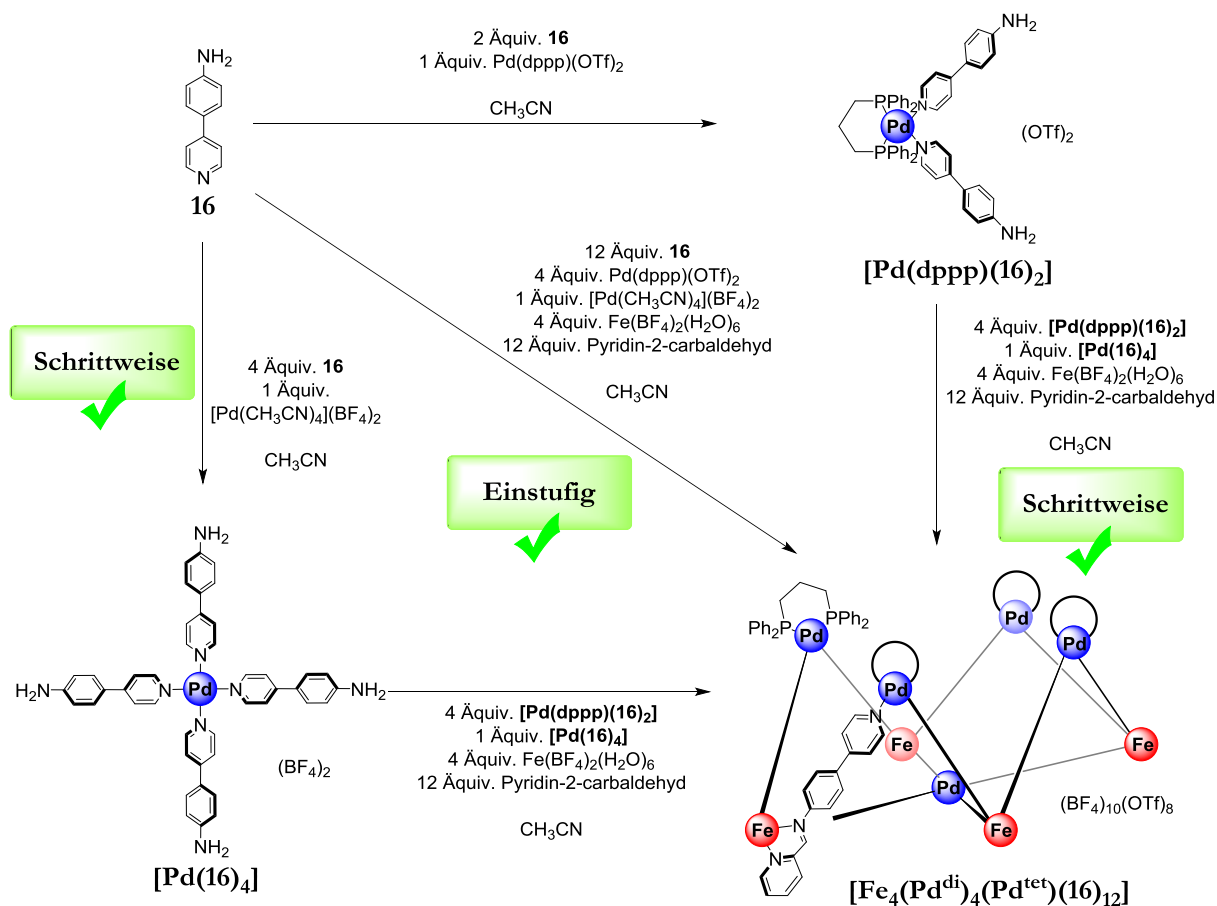
Eine entscheidende Frage wurde jedoch noch nicht betrachtet: Handelt es sich um eine glückliche Ausnahme unter Verwendung des Ligandenbausteins **25**, oder wurde ein genereller auftretendes und damit breiter planbares, neues Strukturmotiv gefunden? Dieser Frage soll nun auf den Grund gegangen werden, indem versucht werden soll, kronenförmige Komplexe mit einem anderen Ligandensystem aufzubauen. Entscheidend für die Koordination der Metallkationen (ausgenommen der Eisen(II)-kationen in der Clathrochelattasche, da diese nicht strukturbestimmend wirken) ist die lineare Ausrichtung eines 4-Pyridyldonors zur Koordination von Palladium(II)- oder Platin(II)-kationen, sowie eines 4-Aminophenyl donors zum Aufbau einer chelatisierenden *Tris*(pyridylimin)-Einheit zur Koordination von Eisen(II)-kationen. Diese grundlegende Situation ist auch in dem einfachen, bereits eingesetzten organischen Baustein 4-(4'-Pyridyl)anilin **16** gegeben (Abbildung 113). Dieser Baustein wurde in dieser Arbeit bereits erfolgreich zum Aufbau heterobimetallischer Würfel verwendet (s. Kapitel 3.4) und erschien daher vielversprechend, um auch kronenförmige Komplexe aufzubauen.



**Abbildung 113:** Die Bausteine **25** und **16** unterscheiden sich primär in ihrer Größe, während die Anordnung der Donormotive identisch ist.

## Heterometallische Kronen – Eine überraschende Entdeckung

Da zum Aufbau der heterobimetallischen Würfel basierend auf **16** die Isolierung eines  $C_4$ -symmetrischen Metalloliganden problemlos möglich war, wurde auch hier zunächst versucht die benötigten, palladium(II)-basierten Metalloliganden  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\mathbf{16})_2]$  und  $[\text{Pd}(\mathbf{16})_4]$  zu isolieren (Schema 33). Anders als mit dem Clathrochelate-Baustein **25** gelang es hier tatsächlich, die beiden Metalloliganden in hohen Ausbeuten herzustellen. Dem Syntheseprotokoll der Clathrochelate-basierten Kronen folgend, wurde zusätzlich versucht, die heterobimetallische Krone in einer einstufigen Reaktion ausgehend von **16** direkt herzustellen (Schema 33).

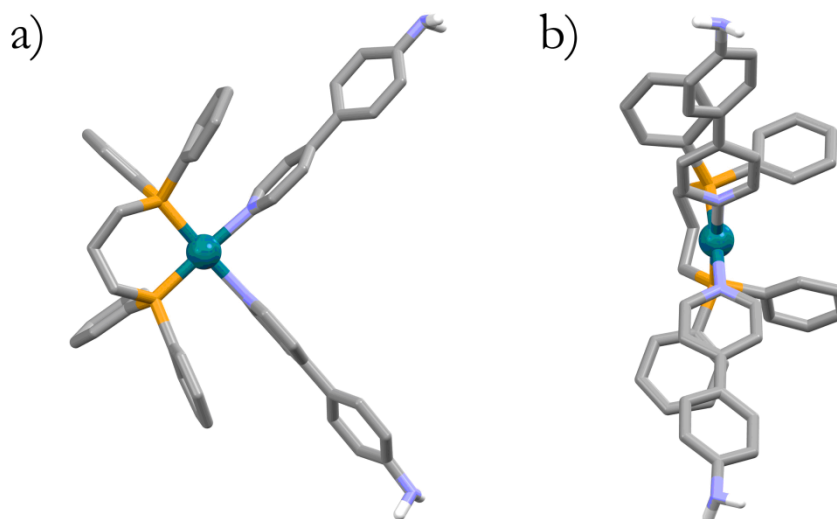


**Schema 33:** Aufbau der heterobimetallischen Krone  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\mathbf{16})_{12}]$ . Die Assemblierung des Käfigs konnte sowohl stufenweise durch Isolierung der Metalloliganden  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\mathbf{16})_2]$  und  $[\text{Pd}(\mathbf{16})_4]$ , als auch in einer einstufigen Synthese ausgehend von **16** erfolgen.

Wurden zwei Äquivalente **16** und ein Äquivalent  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2]$  für 16 Stunden bei 50 °C in Acetonitril zur Reaktion gebracht, konnte der mononukleare Metalloligand  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\mathbf{16})_2]$  in einer sehr guten Ausbeute von 92% isoliert werden. Die Verbindung konnte erfolgreich NMR- und UV-Vis-spektroskopisch, sowie massenspektrometrisch charakterisiert werden (Abbildung 115). Die langsame Diffusion von Diethylether in eine Lösung des Metalloliganden in Acetonitril



lieferte schließlich gelbe Kristalle, die für die Röntgenkristallstrukturanalyse verwendet werden konnten (Abbildung 114).

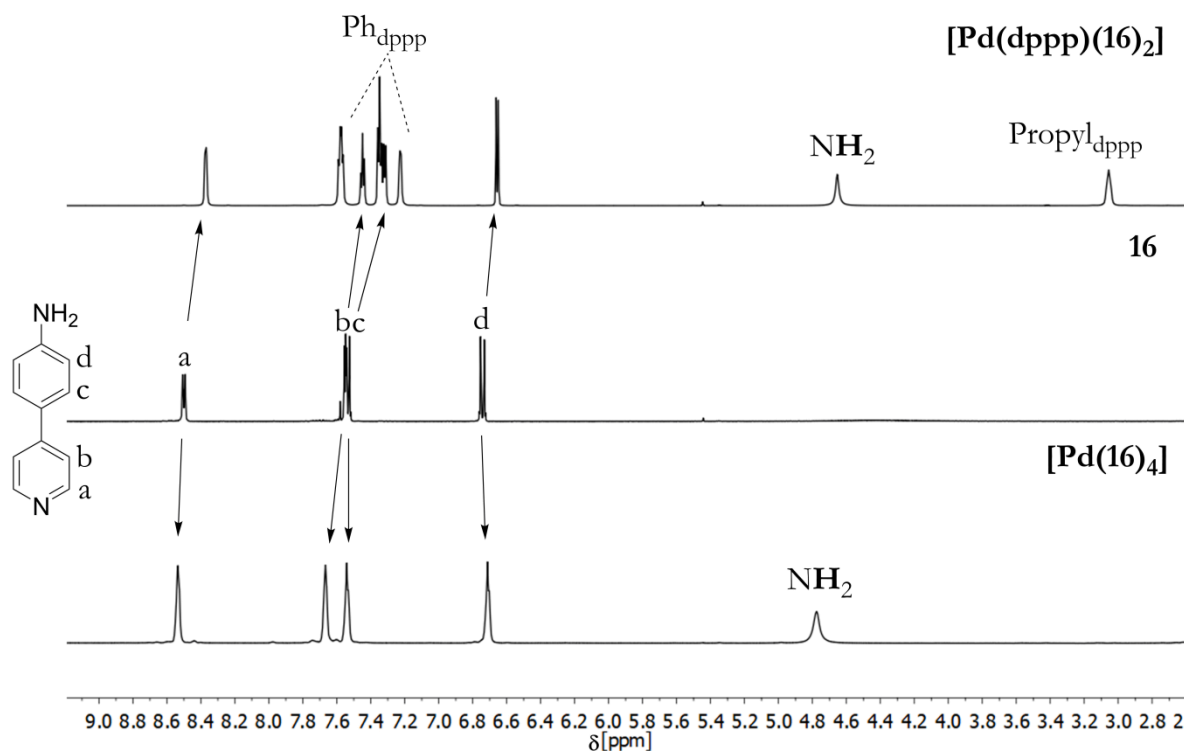


**Abbildung 114:** Mittels Röntgenkristallstrukturanalyse erhaltene Kristallstruktur von  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\mathbf{16})_2](\text{OTf})_2$  (a) zeigt die Seitenansicht, b) die Frontansicht). Die Gegenionen, Wasserstoffatome (außer an den Amininen) und Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersicht halber weggelassen. Farbcode: petrol – Palladium, blau – Stickstoff, orange – Phosphor, grau – Kohlenstoff, weiß – Wasserstoff.

Der Metalloligand  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\mathbf{16})_2](\text{OTf})_2$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  mit nur einer kationischen Einheit in der Elementarzelle. In Abbildung 114b ist gut zu erkennen, dass der Komplex im Festkörper keine strenge  $C_2$ -Symmetrie aufweist, da zwei Phenylringe des dppp-Liganden in eine gemeinsame Richtung zeigen. Statt einer Drehachse kann also eine Spiegelebene durch das zentrale Kohlenstoffatom der Propylkette und das Palladiumkation gelegt werden. Abweichend hiervon sollte die Situation in Lösung natürlich dynamischer Natur sein, sodass die Phenylringe des dppp-Liganden hier im Mittel identisch sind. Die Kristallstruktur zeigt außerdem schön, dass die beiden übrigen Phenylringe des dppp-Liganden über den 4-Pyridylringen von **16** liegen und mit diesen stabilisierende  $\pi,\pi$ -Wechselwirkungen eingehen können.

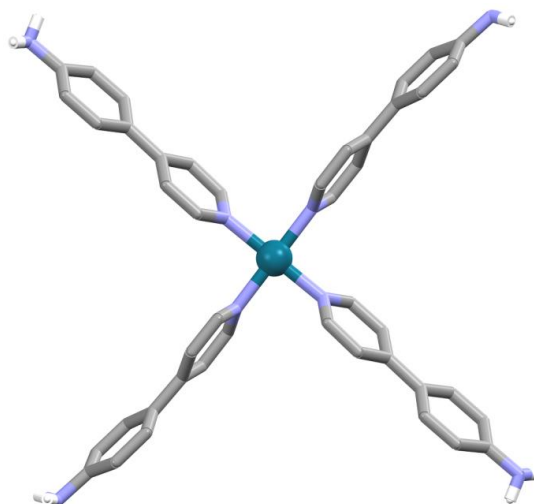
Zur Herstellung des zweiten Metalloliganden  $[\text{Pd}(\mathbf{16})_4]$  wurden vier Äquivalente **16** mit einem Äquivalent *Tetrakis*(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat in Acetonitril zusammengegeben und 14 Stunden auf 50 °C erhitzt. Der einkernige Komplex konnte schließlich in einer exzellenten Ausbeute von 96% erhalten werden. Auch hier gelangen die NMR- und UV-Vis-spektroskopische, sowie die massenspektrometrische Charakterisierung der Verbindung (Abbildung 115). Sowohl für  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\mathbf{16})_2]$ , als auch für  $[\text{Pd}(\mathbf{16})_4]$  wurde im  $^1\text{H}$ -NMR

Spektrum ein definierter und im Vergleich zu **16** verschobener Signalsatz beobachtet, sodass jeweils auf eine erfolgreiche und vollständige Komplexierung geschlossen werden konnte.



**Abbildung 115:** <sup>1</sup>H-NMR Spektren von **[Pd(dppp)(16)<sub>2</sub>]** (700 MHz, Acetonitril-*d*<sub>3</sub>, 298 K, oben), **16** (500 MHz, Acetonitril-*d*<sub>3</sub>, 298 K, mittig) und **[Pd(16)<sub>4</sub>]** (700 MHz, Acetonitril-*d*<sub>3</sub>, 298 K, unten).

Die langsame Diffusion von Diethylether in eine Lösung von **[Pd(16)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>** in Acetonitril führte nach wenigen Tagen zur Bildung von gelben, kristallinen Nadeln, die geeignet waren um röntgenkristallographisch die Festkörperstruktur zu bestimmen (Abbildung 116).

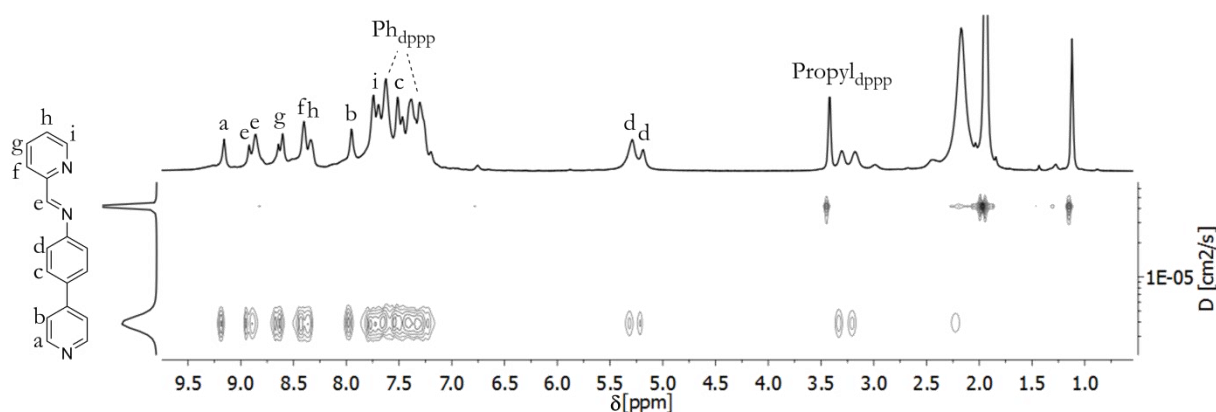


**Abbildung 116:** Mittels Röntgenkristallstrukturanalyse erhaltene Kristallstruktur von **[Pd(16)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**. Die Gegenionen, Wasserstoffatome (außer an den Aminen) und Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersicht halber weggelassen. Farbcode: petrol – Palladium, blau – Stickstoff, grau – Kohlenstoff, weiß – Wasserstoff.

**[Pd(16)<sub>4</sub>]** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe I2/a mit vier Formeleinheiten in jeder Elementarzelle. Die Kristallstruktur zeigt sehr schön die deutliche C<sub>4</sub>-Drehachse, die durch das zentrale Palladiumkation verläuft und später auch im kronenförmigen Komplex wiederzufinden sein soll. Die gefundene Struktur des Metalloliganden ist zudem sehr ähnlich zur Festkörperstruktur des bereits bekannten Analogons **[Pt(16)<sub>4</sub>]**.<sup>[120]</sup>

Die beiden erhaltenen Metalloliganden wurden nun verwendet, um einen kronenförmigen, heterobimetallischen Käfig aufzubauen. Gemäß dem Schema 33 wurden vier Äquivalente **[Pd(dppp)(16)<sub>2</sub>]**, vier Äquivalente Eisen(II)tetrafluoroborat-Hexahydrat, ein Äquivalent **[Pd(16)<sub>4</sub>]** und zwölf Äquivalente Pyridin-2-carbaldehyd in Acetonitril zusammengegeben und 16 Stunden auf 50 °C erhitzt. Das Produkt konnte schließlich als violetter Feststoff in einer exzellenten Ausbeute von 96% isoliert werden. Die tiefviolette Farbe der Verbindung deutete bereits darauf hin, dass vermutlich Eisen(II)kationen im diamagnetischen low-spin Zustand in *Tris*(pyridylimin)-Bindungstaschen koordiniert waren. Die erhaltene Verbindung konnte durch die langsame Diffusion von *tert*-Butylmethylether in eine Lösung des Komplexes in Acetonitril kristallisiert werden, wobei an dieser Stelle bereits vorweggenommen sei, dass sich leider alle erhaltenen Kristalle, selbst unter Verwendung von Synchrotronstrahlung, nicht für die Einkristallstrukturanalyse eigneten. Die zuverlässige Kristallisation war jedoch ein ausgezeichnetes Werkzeug, um die Verbindung in sehr reiner Form zu erhalten.

Die wieder gelösten Kristalle konnten verwendet werden, um den erhaltenen Käfig mittels ein- und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie zu charakterisieren. Die Abbildung 117 zeigt das erhaltene <sup>1</sup>H- und DOSY-NMR Spektrum des Komplexes.

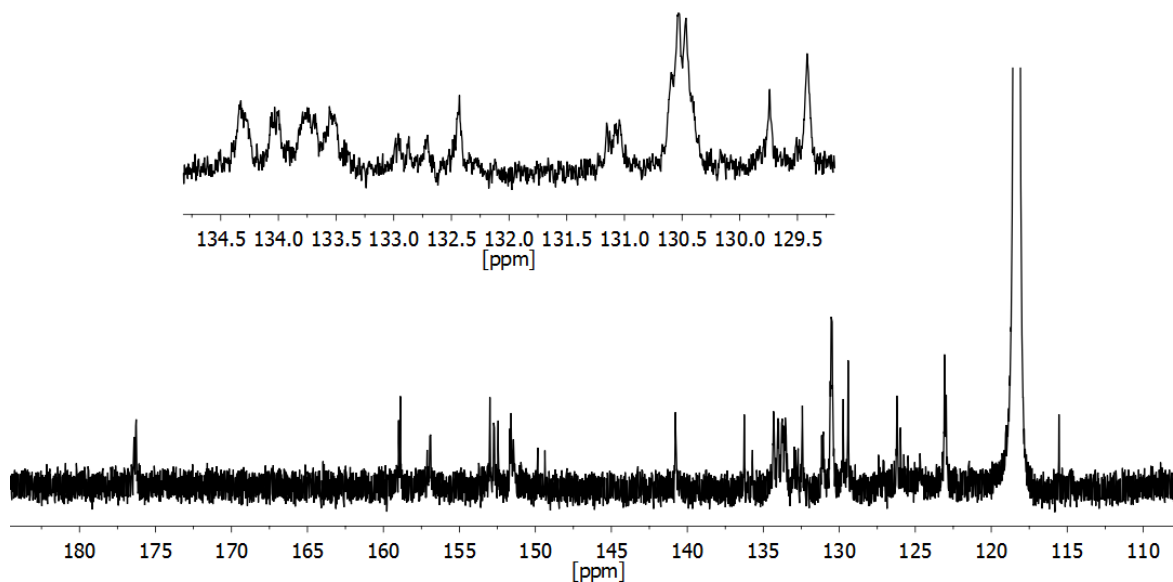


**Abbildung 117:** <sup>1</sup>H-NMR und <sup>1</sup>H-2D-DOSY Spektrum von **[Fe<sub>4</sub>(Pd<sup>II</sup>)<sub>4</sub>(Pd<sup>Et</sup>)(16)<sub>12</sub>]** (500 MHz, Acetonitril-d<sub>3</sub>, 298 K, 150 ms).

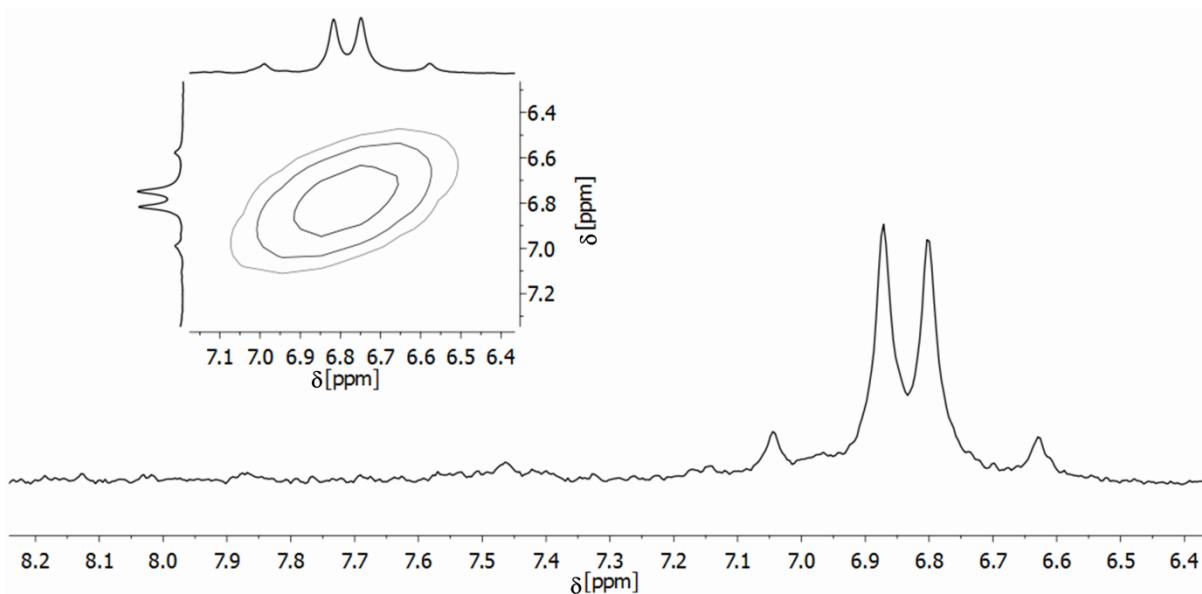
Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum vom  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\mathbf{16})_{12}]$  zeigt, wie erwartet, einen komplizierten und teilweise stark überlagerten Signalsatz, da die Liganden im kronenförmigen Käfig in zwei unterschiedlichen chemischen Umgebungen lokalisiert sind. Besonders gut ist dies hier am Signal der zur Iminfunktion *ortho*-ständigen Protonen  $\text{H}_d$  bei 5.3 ppm zu erkennen. Mit Hilfe des DOSY-NMR Spektrums konnte jedoch gezeigt werden, dass alle beobachteten Signale zu einer gemeinsamen Spezies mit einem hydrodynamischen Durchmesser von 27.3 Å gehören. Diese Größe stimmt letztlich auch gut mit der erwarteten Größe der heterobimetallischen Krone von etwa 30 Å überein, die aus einer energieminierten Struktur des Komplexes extrahiert werden konnte (Abbildung 122). Vermutlich ist die berechnete Größe sogar ein wenig überschätzt, da der minimierte Käfig leicht nach außen gebogen ist, obwohl aus der Kristallstruktur von  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  hervorgeht, dass tatsächlich das Gegenteil der Fall ist und der Komplex eher nach innen gebogen sein sollte.

Da im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum und im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum der Verbindung keine Aufspaltung der Signale erwartet wird, konnten diese Spektren gut herangezogen werden, um Rückschlüsse auf die Symmetrie des Käfigs zu ziehen. Dies war mit Hilfe des  $^1\text{H}$ -NMR Spektrums nicht ohne weiteres möglich, da die Signale hier stark verbreitert sind. Die Abbildung 118 zeigt das  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\mathbf{16})_{12}]$  in Acetonitril und es kann leicht erkannt werden, dass das Spektrum deutlich komplizierter ist, als es für einen symmetrischen homochiralen Käfig erwartet werden würde. Das sehr komplizierte Signalmuster lässt den Schluss zu, dass in Lösung verschiedene Stereoisomere nebeneinander vorliegen müssen und die Stereoinformation der Eisen(II)zentren innerhalb eines Komplexes somit keineswegs festgelegt ist. In Kombination mit den ohnehin schon verschiedenen chemischen Umgebungen der Liganden führt dies zu unglaublich komplexen Spektren, die aufgrund der geringen Konzentration leider nicht vollständig analysiert werden konnten.

Letztlich bestätigte auch das  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum, dass nicht nur homochirale Käfige, sondern verschiedene Stereoisomere vorliegen müssen. Ein  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$ -COSY Experiment zeigte zudem, dass die Hauptsignale nicht von derselben Spezies stammen, da keine Kopplung, sondern nur ein Diagonalsignal zwischen den Kernen beobachtet werden konnte (Abbildung 119).



**Abbildung 118:** Aromatischer Bereich des  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrums von  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(16)_{12}]$  (126 MHz; Acetonitril- $d_3$ , 298 K).

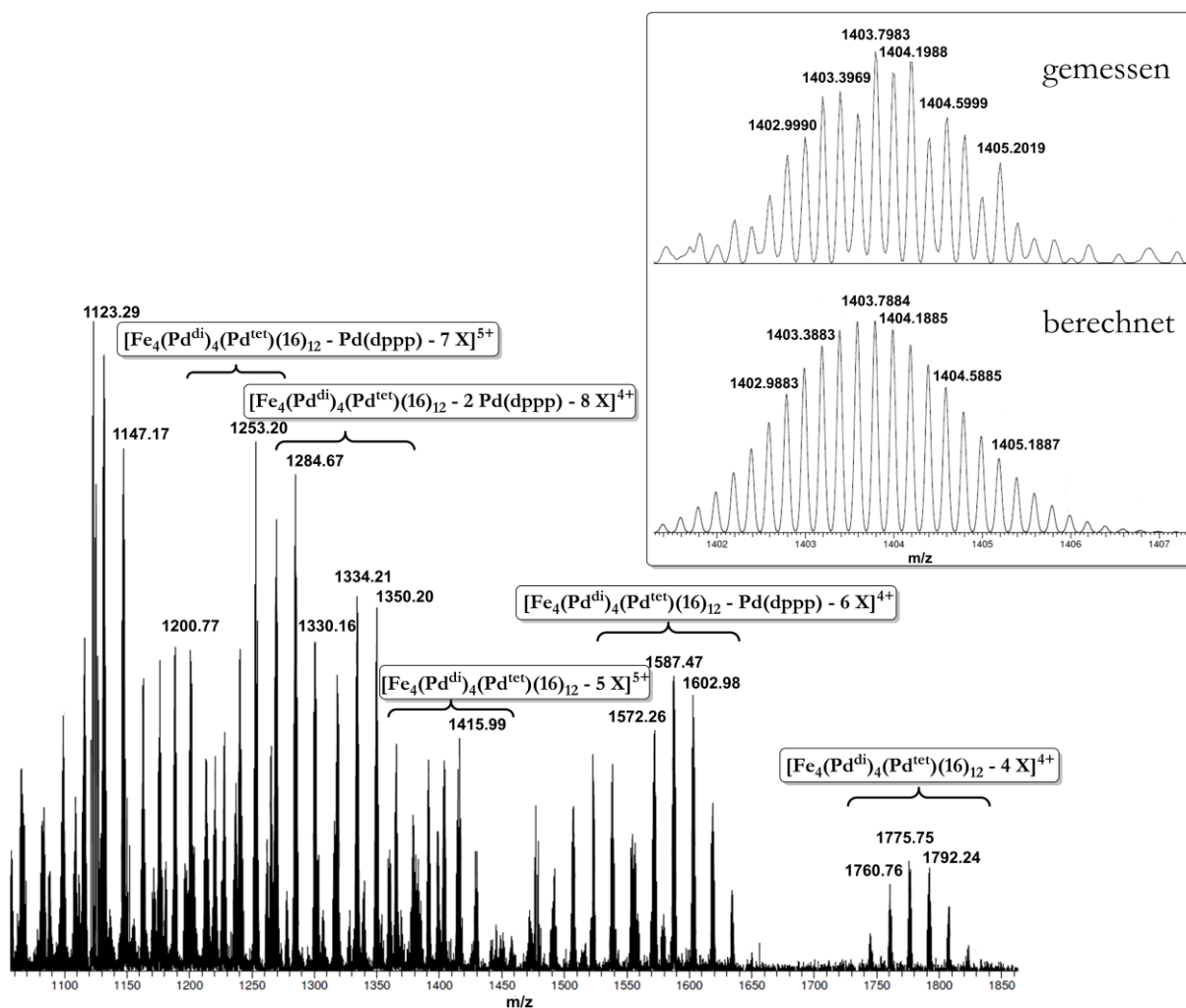


**Abbildung 119:**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum von  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(16)_{12}]$  (202 MHz; Acetonitril- $d_3$ , 298 K). Der Kasten zeigt das  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$ -COSY Diagonalsignal.

Erfreulicherweise konnte die Identität des Käfigs  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(16)_{12}]$  auch massenspektrometrisch in der Gasphase nachgewiesen werden. Das ESI Massenspektrum des Komplexes ist in Abbildung 120 gezeigt und ist aus mehreren Gründen sehr kompliziert. Zum einen werden Signalerien eines Ladungszustandes beobachtet, da verschiedene Zusammensetzungen der Gegenanionen aus Triflat, Tetrafluorborat und Fluorid beobachtet werden können. Fluorid entsteht hierbei aus der Fragmentierung eines Tetrafluorboratanions zu

Fluorid und Bortrifluorid. Zum anderen fragmentiert das kationische Gerüst des Käfigs leicht unter Abspaltung von einem oder zwei kationischen  $[\text{Pd}(\text{dppp})]^{2+}$ -Fragmenten, sodass zusätzliche Signalserien resultieren, die das Spektrum zunehmend unübersichtlich machen. In Abbildung 120 ist der Übersicht halber nur eine Auswahl der Signale markiert, tatsächlich konnten aber nahezu alle beobachteten Signale dem intakten Käfig, oder Käfigfragmenten nach Verlust einer oder zweier  $[\text{Pd}(\text{dppp})]$ -Einheiten zugeordnet werden. Daher kann hier davon ausgegangen werden, dass das Spektrum zwar sehr unübersichtlich ist, aber alle Signale tatsächlich von der heterobimetallischen Krone hervorgerufen wurden.

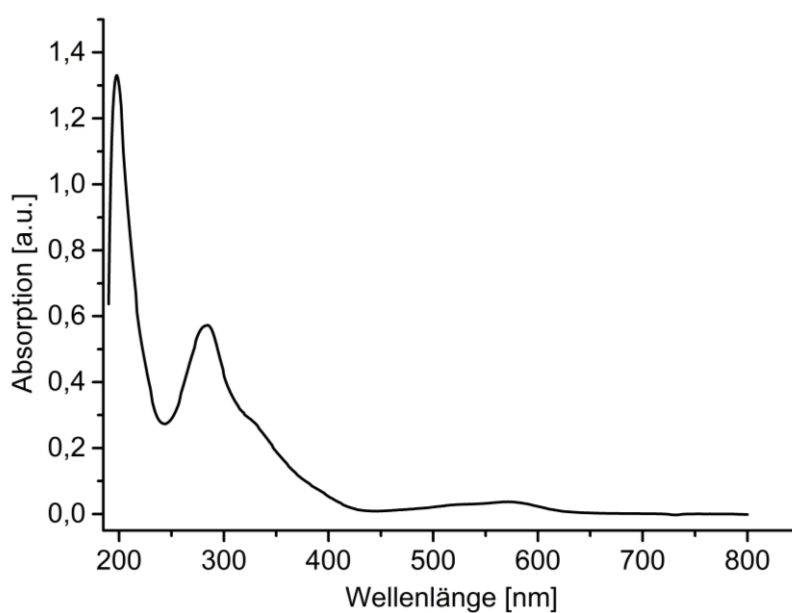
Schließlich konnte die chemische Zusammensetzung von  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(16)]_{12}$  auch durch die Messung und Berechnung der exakten Masse des Komplexes bestätigt werden (Abbildung 120).



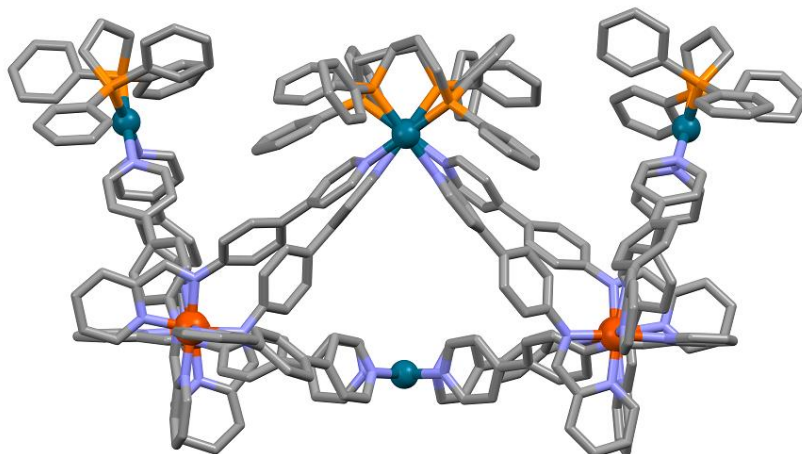
**Abbildung 120:** ESI(+) Massenspektrum von  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(16)]_{12}$  mit ausgewählten markierten Signalen. X kann jeweils Triflat, Tetrafluorborat oder Fluorid sein. Der Kasten zeigt die exakte Masse für  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(16)_{12} - 3 \text{BF}_4 - 2 \text{OTf}]^{5+}$  (oben) und die berechnete exakte Masse (unten).

Die UV-Vis spektroskopische Analyse des Komplexes konnte zudem nochmals das Vorliegen von diamagnetischen Eisen(II)zentren in den *Tris*(pyridylimin)-Bindungstaschen beweisen (Abbildung 121). Wie auch schon bei den diamagnetischen Tren-basierten Käfigen im ersten Kapitel dieser Arbeit beobachtet wurde, zeigt das UV-Vis Spektrum von  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(16)_{12}]$  ein kleines Absorptionsmaximum bei 590 nm, das dem spinverbotenen  $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_1$  Übergang zugeordnet werden kann.<sup>[84]</sup> Dieses Absorptionsmaximum ist letztlich für die intensive, dunkelviolette Farbe der Verbindung verantwortlich.

Wie bereits berichtet, gelang es leider nicht Kristalle zu erhalten, die sich für die Bestimmung der Festkörperstruktur des heterobimetallischen Komplexes eigneten. Daher wurde auf der Grundlage der Kristallstruktur des kronenförmigen Käfigs  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  ein energieminiertes Modell von  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(16)_{12}]$  erstellt (Abbildung 122).



**Abbildung 121:** UV-Vis Spektrum von  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(16)_{12}]$  (Acetonitril, 1217  $\mu\text{M}$ , 0.01 mm Küvette).



**Abbildung 122:** GFN2-xTB<sup>[91-93]</sup> minimierte Struktur der homochiralen kationischen Einheit von  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\mathbf{16})_{12}]$  in Acetonitril als Lösungsmittel. Farbcode: rot – Eisen, petrol – Palladium, orange – Phosphor, blau – Stickstoff, grau – Kohlenstoff. Die Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen.

Die theoretische Berechnung der Struktur mit GFN2-xTB<sup>[91-93]</sup> führte, anders als in der Kristallstruktur von  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$ , dazu, dass die Palladiumecken der Krone leicht nach außen geneigt sind. Dies resultiert vermutlich aus der elektrostatischen Abstoßung der kationischen Metallzentren. Tatsächlich führte die sehr hohe Ladung und große Metaldichte des Käfigs dazu, dass eine entsprechende Rechnung in der Gasphase nur zu stark verzerrten, oder fragmentierten Käfigen führte. Nur wenn die Rechnung in Acetonitril als Lösungsmittel durchgeführt wurde, konnte eine chemisch sinnvolle Struktur erhalten werden, was gut mit der besseren Ladungsverteilung durch das zusätzliche dielektrische Kontinuum und der somit reduzierten Coulomb-Abstoßung erklärt werden kann. Letztlich ist es auch sehr wahrscheinlich, dass die ‚Spitzen‘ des Komplexes in Lösung so beweglich sind, dass eine leichte Neigung nach außen problemlos möglich sein sollte.

Obwohl aus der NMR-spektroskopischen Analyse des Käfigs eindeutig hervorgeht, dass in Lösung mehrere stereoisomere Komplexe vorliegen müssen, wurde  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\mathbf{16})_{12}]$  als homochiraler Komplex minimiert. Diese Entscheidung fiel letztlich auf der Grundlage der Analogie zum Chlathrochelate-basierten Käfig, der in Lösung ebenfalls das Vorliegen mehrerer Stereoisomere vermuten ließ, letztlich aber aus der Lösung als homochiraler Komplex kristallisiert ist.

Wie einleitend bereits erwähnt wurde, konnte die Krone  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\mathbf{16})_{12}]$  auch in einer einstufigen Reaktion aus den nicht vororganisierten Bausteinen hergestellt werden (Schema 33), wobei die Ausbeute hier mit 90% nur wenig schlechter war, als nach der Reaktion der




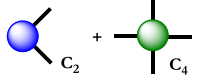
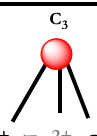
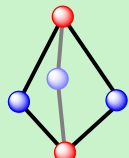
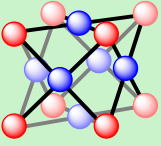
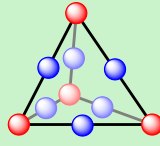
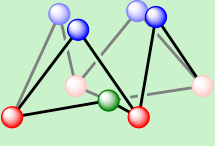


vororganisierten Metalloliganden zum heterobimetallischen Käfig. Dies belegt eindrücklich das robuste Syntheseprotokoll zur Herstellung heterometallischer Kronen und verdeutlicht noch einmal schön die sehr hohe Triebkraft zur Bildung dieses besonderen Strukturtyps. Ähnlich wie bei der Verwendung des Clathrochelate-Bausteins **25** scheiterte hingegen der Versuch der Herstellung einer heterobimetallischen Bipyramide unter Verwendung des Bausteins **16**, Eisen(II)-Kationen und  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2]$ , wobei hier lediglich die Bildung eines unbekanntes Produktgemisches beobachtet wurde.

In diesem letzten Kapitel konnte nun also gezeigt werden, dass die zufällige Entdeckung des kronenförmigen Strukturmotivs basierend auf dem Clathrochelate-Baustein **25** und die folgende Rationalisierung und systematische Weiterentwicklung dieses neuen Konzepts nicht bloß eine glückliche Ausnahme war, sondern vielmehr ein generell gültiges Strukturmotiv zu sein scheint. Dies ist ein äußerst spektakulärer Befund, da er für die Zukunft viele neue Perspektiven eröffnet, bezüglich der Ligandenstruktur, der verwendeten Metallkationen und der angestrebten Eigenschaften kronenförmiger, heterometallischer Komplexe. An dieser Stelle konnte eine solide Grundlage für weitergehende Forschung gelegt werden und die eine oder andere Möglichkeit, die dieses Strukturmotiv bieten kann, wurde bereits getestet. So konnte ganz selektiv ein äußerst komplexer heterotetrametallischer Käfig aufgebaut werden und es konnten Eisen(II)-Kationen in zwei verschiedenen Spinzuständen in nur einem Komplex an spezifischen Positionen koordiniert werden. Letzteres konnte sogar genutzt werden, um elektronisch inerte Eisen(II)-Kationen im low-spin Zustand neben Eisen(II)-Zentren zu koordinieren, die Spin-Crossover Verhalten in Lösung zeigen. Folgende Arbeiten können an dieser Stelle anknüpfen, um die spannenden Eigenschaften kronenförmiger Komplexe weiter zu erforschen.

Am Ende der Kapitel dieser Arbeit wurde stets eine Übersicht der hergestellten Komplexe gezeigt, die jeweils um die neu vorgestellten Komplexe erweitert wurde. Am Ende dieses letzten Kapitels sollen nun natürlich auch der riesige Würfel und die kronenförmigen Komplexe in diese Übersicht aufgenommen werden. Die Abbildung 123 zeigt die vollständige Übersicht der in dieser Arbeit hergestellten Aggregate.

# Heterometallische Kronen – Eine überraschende Entdeckung

Verwendete Bausteine	 [Pd(dppp)] <sup>2+</sup> [Pt(dppp)] <sup>2+</sup> [Pd(dppp)(16) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	 Pd <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup> [Pd(16) <sub>4</sub> ], [Pt(16) <sub>4</sub> ]	 linear 12	
 Fe <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> [Fe <sup>Py</sup> ] [Fe <sup>Spac</sup> ] [Fe <sup>MePy</sup> ]	 2 : 3	 8 : 6	 4 : 6	 4 : 4 : 1
	[BP <sup>Py</sup> ] [BP <sup>Spac</sup> ] [BP <sup>MePy</sup> ] [Fe <sub>2</sub> Pd <sub>3</sub> (Clath) <sub>6</sub> ] ✘	[CU <sup>Py</sup> ] [CU <sup>MePy</sup> ] [Zn <sup>Imi</sup> ] [Fe <sup>Imi</sup> ] [Zn <sup>Nmi</sup> ] [Fe <sup>Nmi</sup> ] [Zn <sup>Thi</sup> ] [Fe <sup>Thi</sup> ] [Fe <sub>8</sub> Pt <sub>6</sub> (Clath) <sub>24</sub> ] ✔	[Tet <sup>Py</sup> ]	[Fe <sub>4</sub> (Pd <sup>di</sup> ) <sub>4</sub> (Pd <sup>tet</sup> )(Clath) <sub>12</sub> ] [Fe <sub>4</sub> (Pt <sup>di</sup> ) <sub>4</sub> (Pt <sup>tet</sup> )(Clath) <sub>12</sub> ] [Fe <sub>4</sub> (Pt <sup>di</sup> ) <sub>4</sub> (Pd <sup>tet</sup> )(Clath) <sub>12</sub> ] [Cd <sub>4</sub> (Pd <sup>di</sup> ) <sub>4</sub> (Pd <sup>tet</sup> )(Clath) <sub>12</sub> ] [Cd <sub>4</sub> (Pt <sup>di</sup> ) <sub>4</sub> (Pt <sup>tet</sup> )(Clath) <sub>12</sub> ] [Cd <sub>4</sub> (Pt <sup>di</sup> ) <sub>4</sub> (Pd <sup>tet</sup> )(Clath) <sub>12</sub> ] [Fe <sub>4</sub> (Pd <sup>di</sup> ) <sub>4</sub> (Pd <sup>tet</sup> )(Clath <sup>MePy</sup> ) <sub>12</sub> ] [Fe <sub>4</sub> (Pd <sup>di</sup> ) <sub>4</sub> (Pd <sup>tet</sup> )(Clath <sup>Thi</sup> ) <sub>12</sub> ] [Fe <sub>4</sub> (Pd <sup>di</sup> ) <sub>4</sub> (Pd <sup>tet</sup> )(16) <sub>12</sub> ]

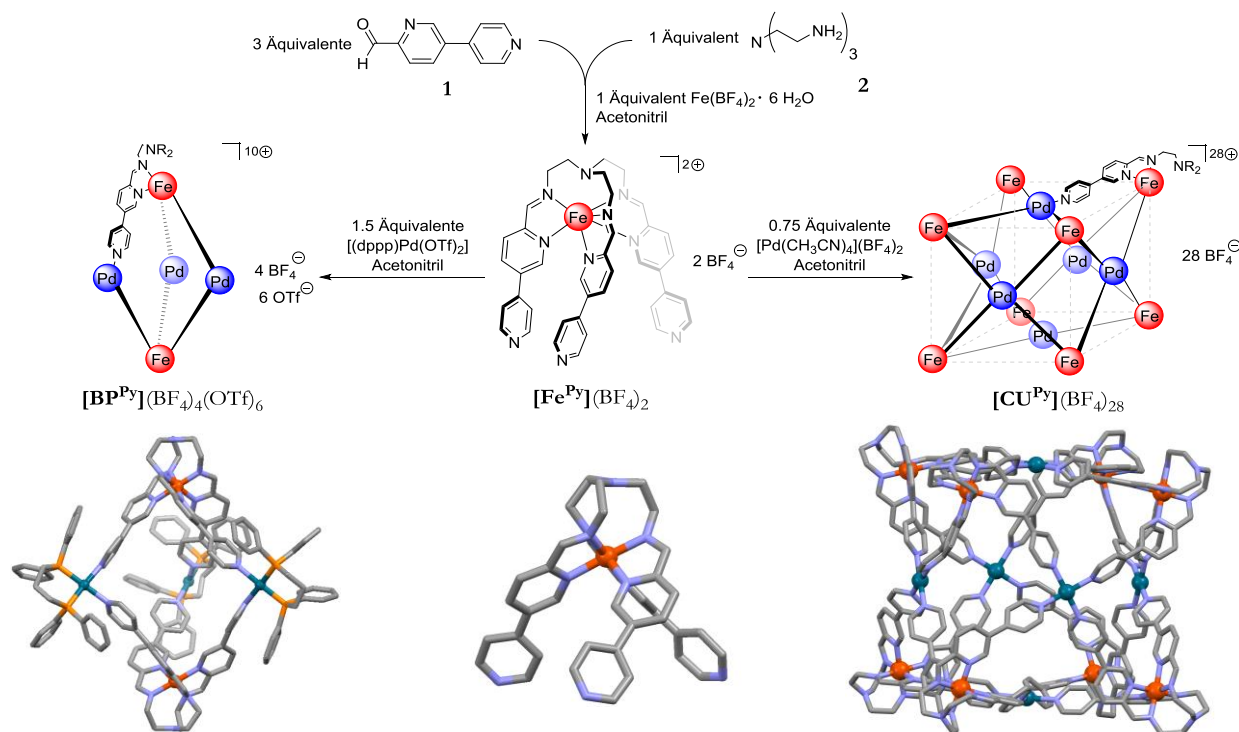
**Abbildung 123:** Schematischer Überblick über die in den Kapiteln 3.1 – 3.5 hergestellten heterometallischen Komplexe. Die Komplexe dieses Kapitels sind in schwarz aufgeführt. Die Synthese einer trigonalen Bipyramide führte in diesem Kapitel nicht zur erwarteten Struktur, sondern resultierte in der Bildung kronenförmiger Aggregate.

## 4 Rückblick und Ausblick

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, heterometallische Komplexe zu entwerfen, herzustellen und zu charakterisieren, wobei ein besonderes Augenmerk auf die Verwendung von Eisen(II)kationen in verschiedenen Spinzuständen gelegt wurde. Hinter diesem sehr kurz formulierten Vorhaben steckten letztlich jedoch viele verschiedene Aspekte. Die Herstellung heterometallischer Komplexe kann nur mit Liganden erfolgen, die mindestens zwei verschiedene Sorten von Metallkationen unterscheiden können. Hierzu konnte der Complex-as-a-ligand Ansatz erfolgreich verwendet werden. Die prinzipielle geometrische Planung der Komplexe erfolgte gemäß dem Molecular-Library-Ansatz und dem Symmetry-Interaction-Ansatz. Zudem konnte die nötige Ligandensynthese dank des Subcomponent Self-Assembly Ansatzes auf ein Minimum reduziert werden. Die folgende Charakterisierung der Käfige gestaltete sich oft anspruchsvoll und erfolgte mit Hilfe der NMR- und UV-Vis Spektroskopie, der Massenspektrometrie und der Röntgenkristallographie an Einkristallen, unter Umständen unter Verwendung von Synchrotronstrahlung. Je nach Eigenschaften der Käfige wurden zudem NMR-spektroskopische Verfahren zur Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften, sowie VSM-Messungen durchgeführt.

Im ersten Kapitel konnten **Tren-basierte heterobimetallische Komplexe** stufenweise hergestellt werden, indem zunächst ein einkerniger,  $C_3$ -symmetrischer Metalloligand [**Fe<sup>Py</sup>**] isoliert wurde, der dann im zweiten Schritt mit einer Palladiumspezies umgesetzt wurde. Die Herstellung des Metalloliganden konnte gemäß dem Subcomponent Self-Assembly Ansatz aus 5-(4'-Pyridyl)pyridin-2-carbaldehyd **1** und Tren **2** erfolgen, wobei aufgrund der kovalenten Verbrückung durch Tren lediglich die *fac*-konfigurierten Isomere erhalten wurden. Gemäß dem Molecular-Library-Ansatz führte schließlich die Reaktion aus zwei Äquivalenten [**Fe<sup>Py</sup>**] mit drei Äquivalenten [Pd(dppp)(OTf)<sub>2</sub>] zur Bildung der trigonalen Bipyramide [**BP<sup>Py</sup>**], während die Kombination von acht Äquivalenten [**Fe<sup>Py</sup>**] mit sechs Äquivalenten *Tetrakis*(acetonitril)-palladium(II)tetrafluoroborat den vierzehnkernigen heterobimetallischen Würfel [**CU<sup>Py</sup>**] ergab (Abbildung 124). Während die Synthese von [**BP<sup>Py</sup>**] bereits nach 16 Stunden bei 50 °C vollständig abgeschlossen war, benötigte der kubische Komplex [**CU<sup>Py</sup>**] fünf Tage bei 65 °C, um gebildet zu werden. Hierbei schien der Öffnungswinkel des Metalloliganden entscheidend zu sein, der optimal für die Bildung der Bipyramide war, jedoch im Prinzip etwas zu klein zur Bildung des Würfels, weswegen die entsprechende Selbstorganisation mehr Zeit in Anspruch nahm. Die erhaltenen Komplexe konnten NMR- und UV-Vis-spektroskopisch, sowie

massenspektrometrisch charakterisiert werden. Außerdem gelang es, die Kristallstrukturen von  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$  und  $[\text{BP}^{\text{Py}}]$  zu erhalten. Konzentrationsabhängige UV-Vis Studien zeigten, dass die beiden heterobimetallischen Käfige eine relativ hohe kritische Selbstorganisationskonzentration aufweisen, wobei der größere kubische Käfig überraschenderweise eine etwas Geringere aufwies als die Bipyramide.

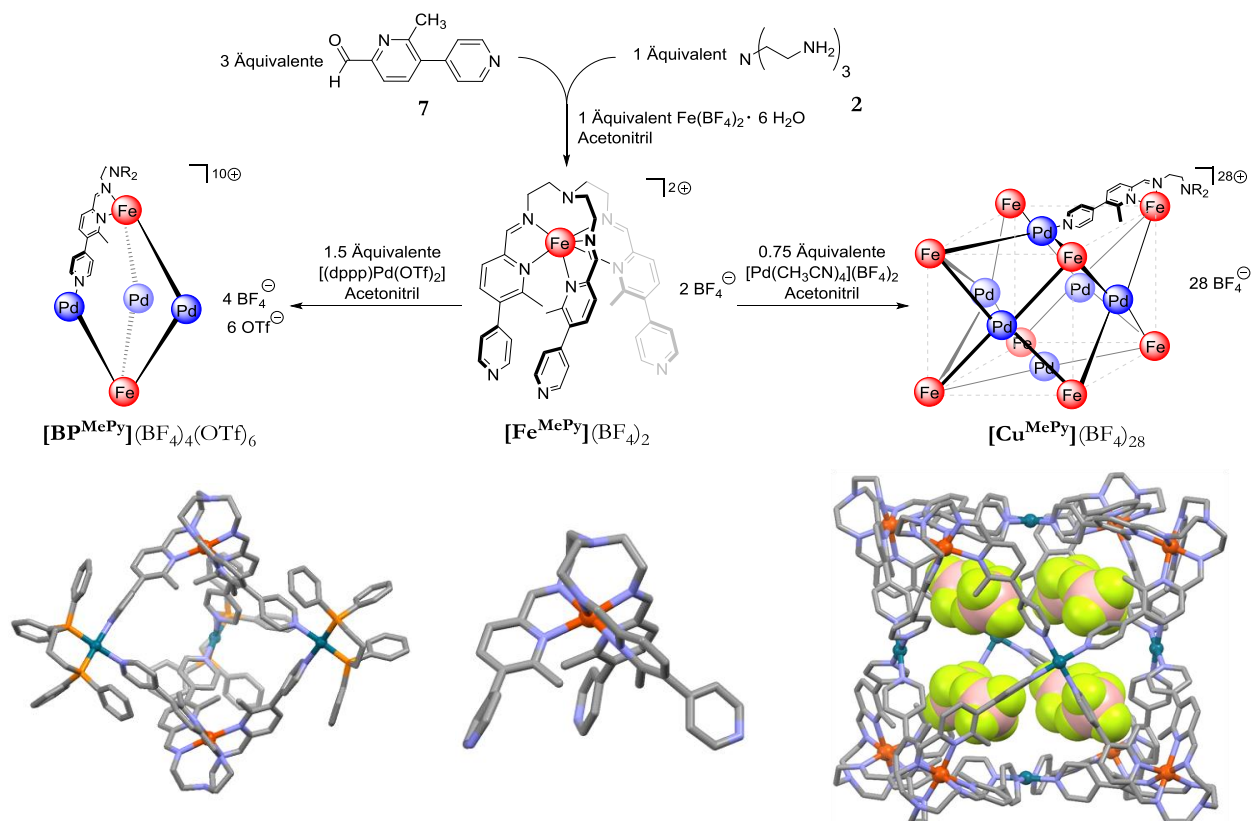


**Abbildung 124:** Bibliothek der Tren-basierten Komplexe basierend auf **1** und **2**. Der Metalloligand  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$  und die Bipyramide  $[\text{BP}^{\text{Py}}]$  sind als Kristallstrukturen gezeigt, der Würfel ist als GFN2- $\alpha$ TB<sup>[91–93]</sup> minimiertes Modell gezeigt.

Mit dem um eine Acetyleneinheit verlängerten Aldehydbaustein **6** konnte ebenfalls ein analoger Metalloligand und eine analoge Bipyramide erhalten werden, jedoch war die Stabilität der Verbindungen aufgrund der zusätzlichen Ethynyleinheit stark herabgesetzt, sodass insbesondere die Charakterisierung der trigonalen Bipyramide sehr schwierig und nur begrenzt möglich war.

Trotzdem wurde so ein solides und zuverlässiges Aufbauprinzip für heterobimetallische Würfel und trigonale Bipyramiden gefunden, das in den folgenden Kapiteln als Grundstein dienen sollte.

Das zweite Kapitel beschreibt **sterisch gespannte Tren-basierte Komplexe**, wobei die sterische Spannung durch die simple Einführung einer Methylgruppe in der 6-Position von **1** erreicht wurde, indem hier die Aldehydkomponente **7** zum Aufbau des Metalloliganden und schließlich der heterobimetallischen Strukturen verwendet wurde (Abbildung 125).



**Abbildung 125:** Bibliothek der sterisch gespannten Tren-basierten Käfige, aufgebaut aus **7** und **2**. Alle Komplexe sind zusätzlich als Kristallstruktur gezeigt.

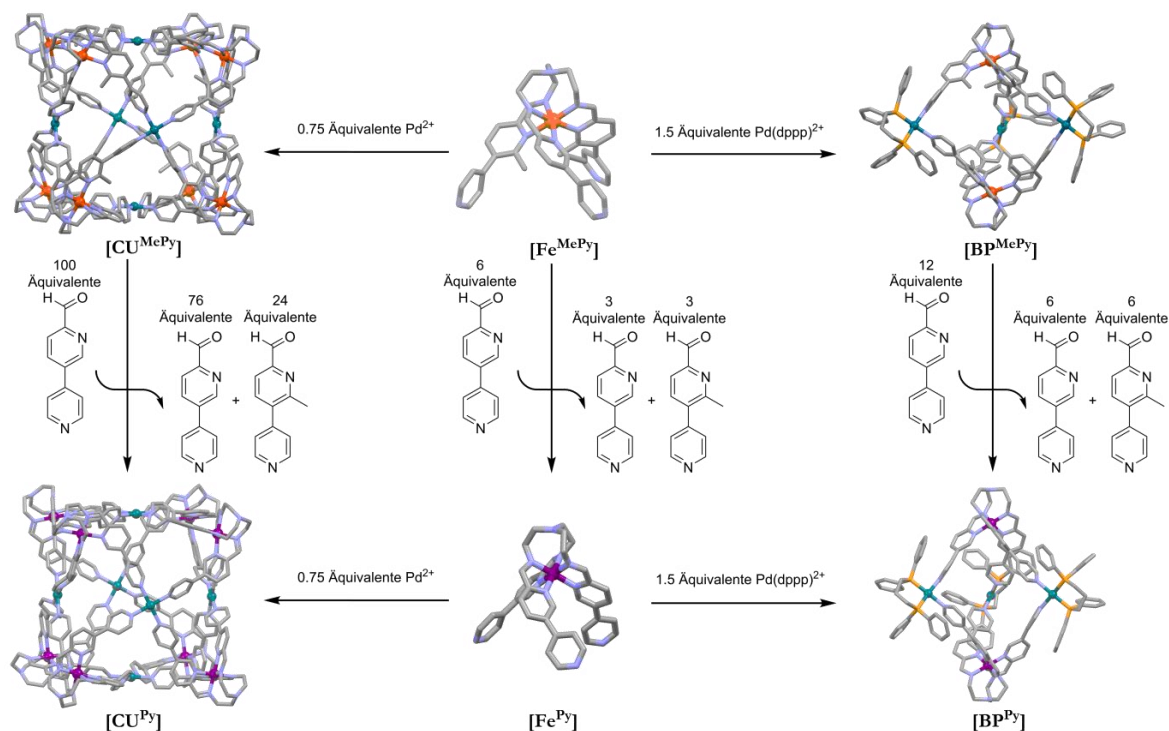
Dem Ansatz des ersten Kapitels folgend, konnte somit der einkernige Metalloligand  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$ , und nach anschließender Zugabe von Palladiumbausteinen die heterobimetallischen Käfige  $[\text{BP}^{\text{MePy}}]$  und  $[\text{CU}^{\text{MePy}}]$  hergestellt werden.

Die sterische Spannung um die Eisenzentren resultierte in diesen Komplexen aus der Abstoßung der Methylgruppen und benachbarter Pyridylringe bei der Koordination der Pyridylimin-Einheiten an Eisen(II)kationen. Aufgrund dessen verlängerte sich die Eisen-Stickstoff-Bindungslänge, was wiederum zu der Stabilisierung des paramagnetischen high-spin Zustandes der Eisen(II)kationen in allen drei Komplexen führte. Der vollständige Paramagnetismus der Eisenzentren bei Raumtemperatur konnte schließlich mit Hilfe eines Evans-Experimentes und VSM-Messungen gezeigt werden. Neben der Stabilisierung des high-spin Zustandes bewirkte die sterische Spannung außerdem die Vergrößerung des Öffnungswinkels des Metalloliganden  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$ . Somit war der Öffnungswinkel des sterisch gespannten Metalloliganden günstiger zum Aufbau kubischer Strukturen als es noch für  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$  der Fall war. Folglich konnten die beiden Käfige  $[\text{BP}^{\text{MePy}}]$  und  $[\text{CU}^{\text{MePy}}]$  in nur 16 Stunden bei 50 °C in hohen Ausbeuten erhalten werden.

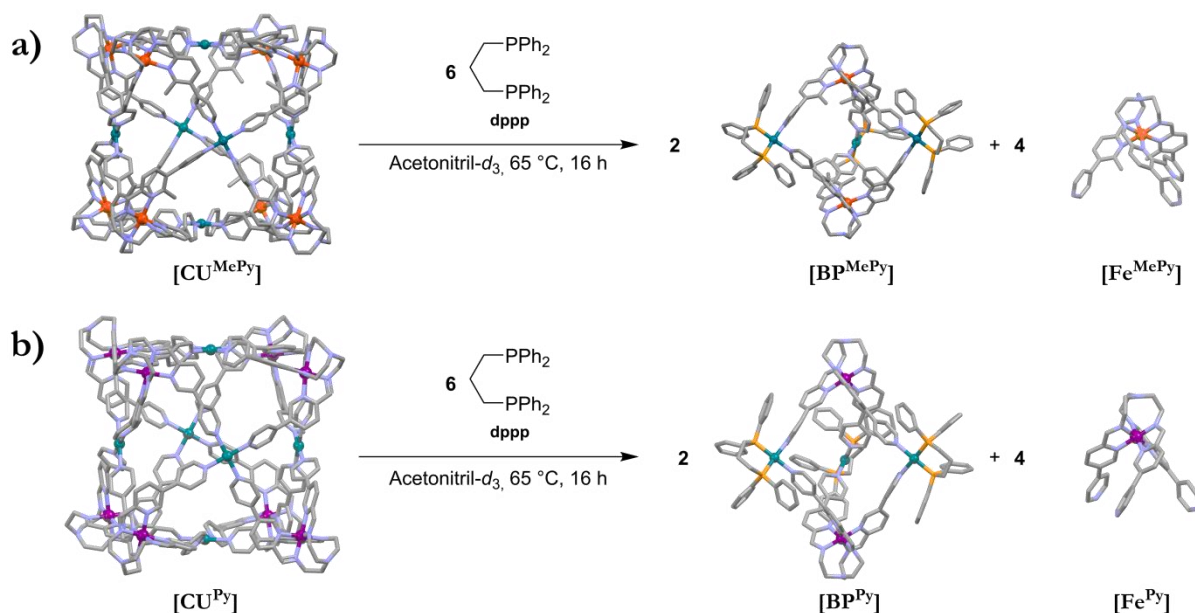
Konzentrationsabhängige UV-Vis Untersuchungen ergaben, dass die Bipyramide  $[\text{BP}^{\text{MePy}}]$ , wie auch ihr diamagnetisches Analogon, eine hohe kritische Selbstorganisationskonzentration und somit eine vergleichsweise geringe Stabilität aufwies. Der kubische Käfig  $[\text{CU}^{\text{MePy}}]$  war hingegen bis zu sehr geringen Konzentrationen intakt und somit vergleichsweise stabil.

Schließlich konnte die sterische Spannung in  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$ ,  $[\text{BP}^{\text{MePy}}]$  und  $[\text{Cu}^{\text{MePy}}]$  ausgenutzt werden, um dynamische Komplex-zu-Komplex Umwandlungen zu provozieren (Abbildung 126). Hierzu wurde die Reversibilität der Iminbildung im Zuge des Subcomponent Self-Assemblies genutzt, um *in situ* die organische Aldehydkomponente auszutauschen. Wurden die Komplexe mit den sterisch gespannten Eisenkationen dem Aldehyd **1**, der keine Methylgruppe trägt und somit zu keiner sterischen Spannung führt, ausgesetzt, so inkorporierten die Komplexe den kleineren Aldehydbaustein und setzten den methylierten Baustein **7** frei. Demnach entstanden die sterisch nicht gespannten, diamagnetischen Analoga  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$ ,  $[\text{BP}^{\text{Py}}]$  und  $[\text{CU}^{\text{Py}}]$ . Die Triebkraft für diese Transformation ist vermutlich der Abbau der sterischen Spannung. Interessanterweise wurde beobachtet, dass der Metalloligand und die Bipyramide diesen Austausch deutlich bereitwilliger eingingen, als der kubische Komplex. Im Fall des Würfels  $[\text{CU}^{\text{MePy}}]$  ist der Einbau des methylierten Aldehydbausteins vermutlich weniger ungünstig, da dieser zu einem geometrisch bevorzugten größeren Öffnungswinkel führt. Dagegen konkurrierte natürlich die energetisch ungünstige Situation der sterischen Spannung um die Eisenzentren, sodass die Konkurrenz dieser beiden Effekte zu einem weniger bereitwilligen Austausch der Aldehydkomponente führte. Letztlich zeigte sich jedoch, dass der diamagnetische Würfel  $[\text{CU}^{\text{Py}}]$  das thermodynamisch günstigere Produkt ist. Da der Energieunterschied  $\Delta\Delta G$  zwischen den beiden Würfeln vermutlich klein ist und beide intakten Würfel kinetisch vergleichsweise stabil sind, war jedoch ein großer Überschuss an **1** notwendig, um die Austauschreaktion zu beschleunigen.

Neben Umwandlungen, in denen Ligandenbausteine ausgetauscht wurden, gelang es zudem, ganze Liganden auszutauschen, indem die kubischen Käfige  $[\text{CU}^{\text{MePy}}]$  und  $[\text{CU}^{\text{Py}}]$  dem zweizähligen Chelatliganden dppp ausgesetzt wurden (Abbildung 127). Hierbei wandelten sich die Würfel in die entsprechenden bipyramidalen Komplexe und überschüssigen Metalloliganden um, wobei der Spinzustand der Eisen(II)zentren beibehalten wurde.



**Abbildung 126:** Dynamische Komplex-zu-Komplex Umwandlungen ausgehend von den sterisch gespannten, Trenn-basierten Komplexen. Die Triebkraft zum bevorzugten Einbau von **1** war vermutlich der Abbau der sterischen Spannung um die Eisen(II)zentren.

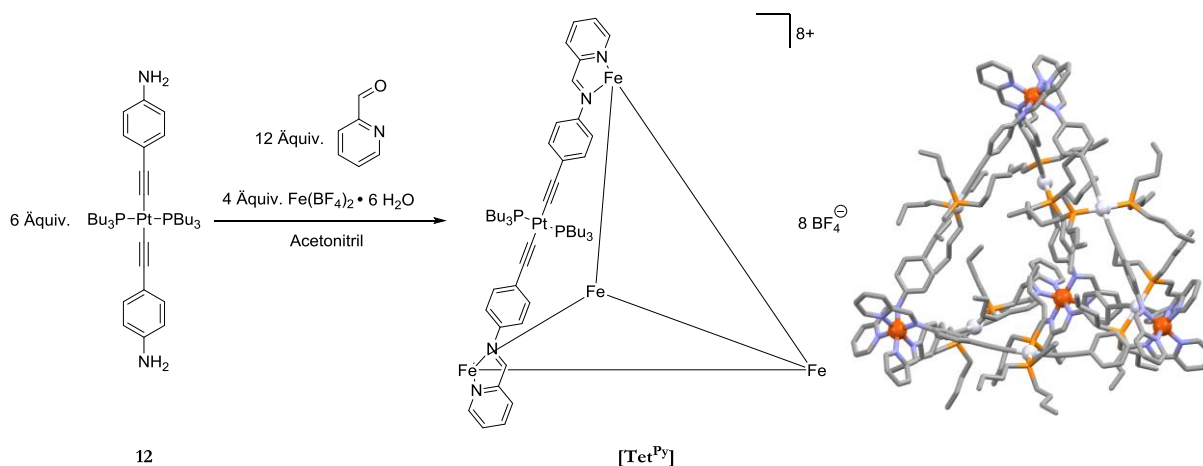


**Abbildung 127:** Ligandenaustauschreaktionen der Würfel a)  $[CU^{MePy}]$  und b)  $[CU^{Py}]$  in Anwesenheit von  $dppp$  zu den entsprechenden trigonal bipyramidalen Käfigen und den überschüssigen Metalloliganden.

Die beschriebenen Transformationen waren somit die ersten bekannten Komplex-zu-Komplex Umwandlungen, in denen heterobimetallische Komplexe zu anderen heterobimetallischen

Komplexen umgewandelt wurden, indem Metallverbrückende Liganden *in situ* ausgetauscht wurden.

Das dritte Kapitel dieser Arbeit vervollständigte die mögliche Bibliothek, die nach dem Molecular-Library Ansatz aus einem  $C_3$ -symmetrischen Metalloliganden und Palladium(II)- (oder Platin(II)) Bausteinen aufgebaut werden kann. Die Verwendung von tetravalenten Palladiumkationen führte zur Bildung von Würfeln, während die Verwendung von *cis*-geschützten Bausteinen zur Bildung trigonaler Bipyramiden führte. Der Einsatz eines *trans*-geschützten Bausteins mit zwei freien Koordinationsstellen in einem Winkel von  $180^\circ$  zueinander sollte entsprechend zur Bildung eines **heterobimetallischen Tetraeders** führen. Um die Isomerisierung dieses Bausteins zu einem *cis*-geschützten Baustein zu verhindern, musste ein kleiner Trick angewendet werden, indem der nahezu inerte lineare Metalloligand **12** mit zwei Platin-Kohlenstoff-Bindungen eingesetzt wurde (Abbildung 128). Dieser Metalloligand eignete sich im Folgenden zum Aufbau eines heterobimetallischen Tetraeders, indem zu sechs Äquivalenten **12** zwölf Äquivalente Pyridin-2-carbaldehyd und vier Äquivalente Eisen(II)tetrafluoroborat-Hexahydrat hinzugegeben wurden. Der resultierende Käfig **[Tet<sup>Pt</sup>]** konnte NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert werden, doch leider gelang es nicht, Einkristalle der Verbindung zu erhalten. Die NMR-spektroskopische Analyse zeigte zudem, dass der Tetraeder nicht diastereoselektiv gebildet wurde, sondern als Gemisch aus  $T$ -,  $S_4$ - und  $C_3$ -symmetrischen Komplexen entstand.



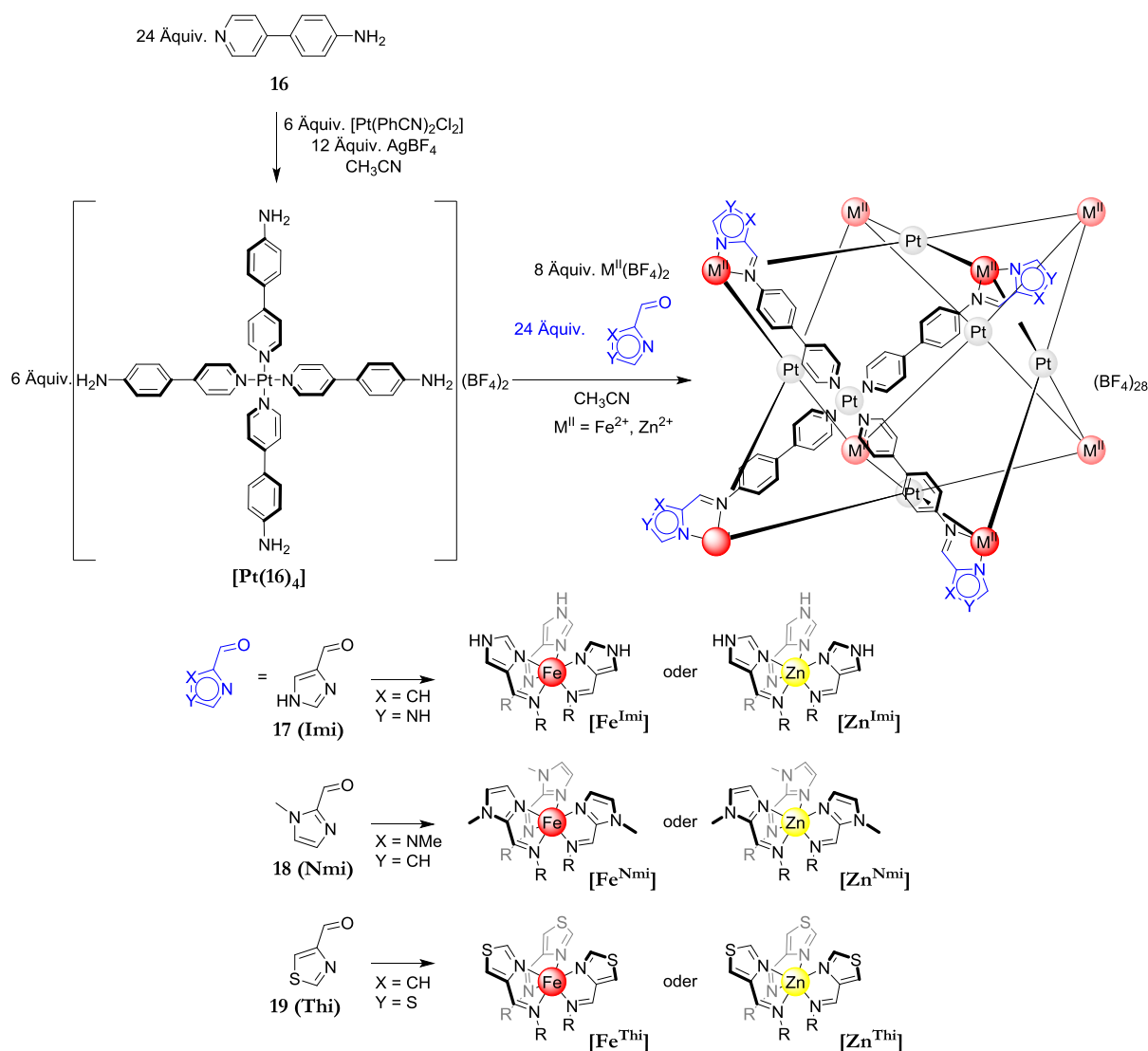
**Abbildung 128:** Herstellung des heterobimetallischen Tetraeders **[Tet<sup>Pt</sup>]** und GFN2-xTB minimiertes Modell eines  $T$ -symmetrischen Stereoisomers in der Gasphase.

Das vierte Kapitel handelt vom spannenden Phänomen des **Spin-Crossovers**. Hier wurde eine Familie aus sechs heterobimetallischen Würfeln vorgestellt, die alle aus dem gleichen Metalloliganden **[Pt(16)<sub>4</sub>]** hergestellt werden konnten (Abbildung 129). Durch die Wahl

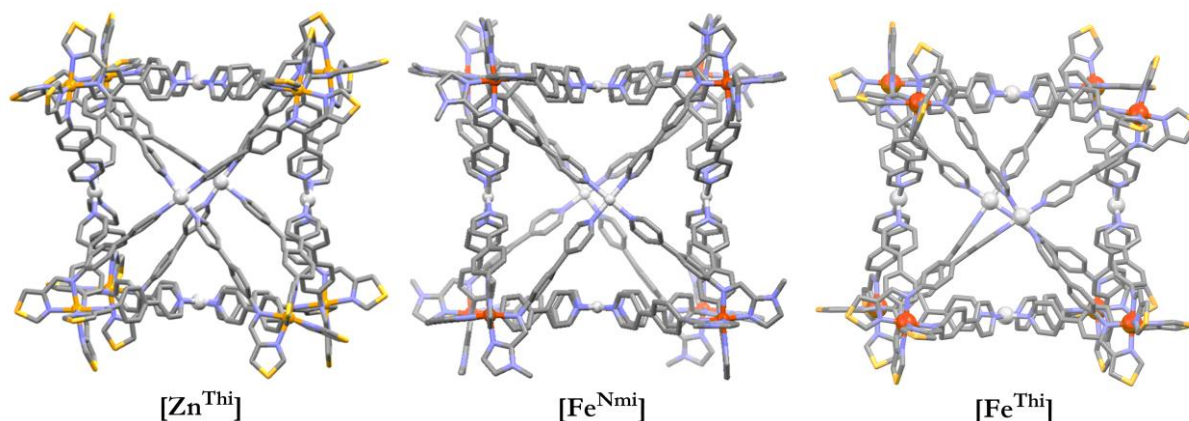


unterschiedlicher Aldehydkomponenten zum Aufbau der heterobimetallischen Komplexe konnten drei Würfel mit Eisen(II)kationen und die analogen drei Würfel mit Zink(II)kationen synthetisiert werden.

Die  $[\text{Zn}_8\text{Pt}_6]$ -Würfel waren alle diamagnetisch und konnten daher problemlos NMR-spektroskopisch untersucht werden. Außerdem konnten die Käfige UV-Vis-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert werden. Glücklicherweise gelang es außerdem, den Würfel  $[\text{Zn}^{\text{Thi}}]$  zu kristallisieren und röntgenkristallographisch unter Verwendung von Synchrotronstrahlung die Festkörperstruktur zu bestimmen (Abbildung 130). Somit konnten die Zink(II)käfige als solide Basis zur Herstellung und Charakterisierung der analogen Eisen(II)komplexe dienen.



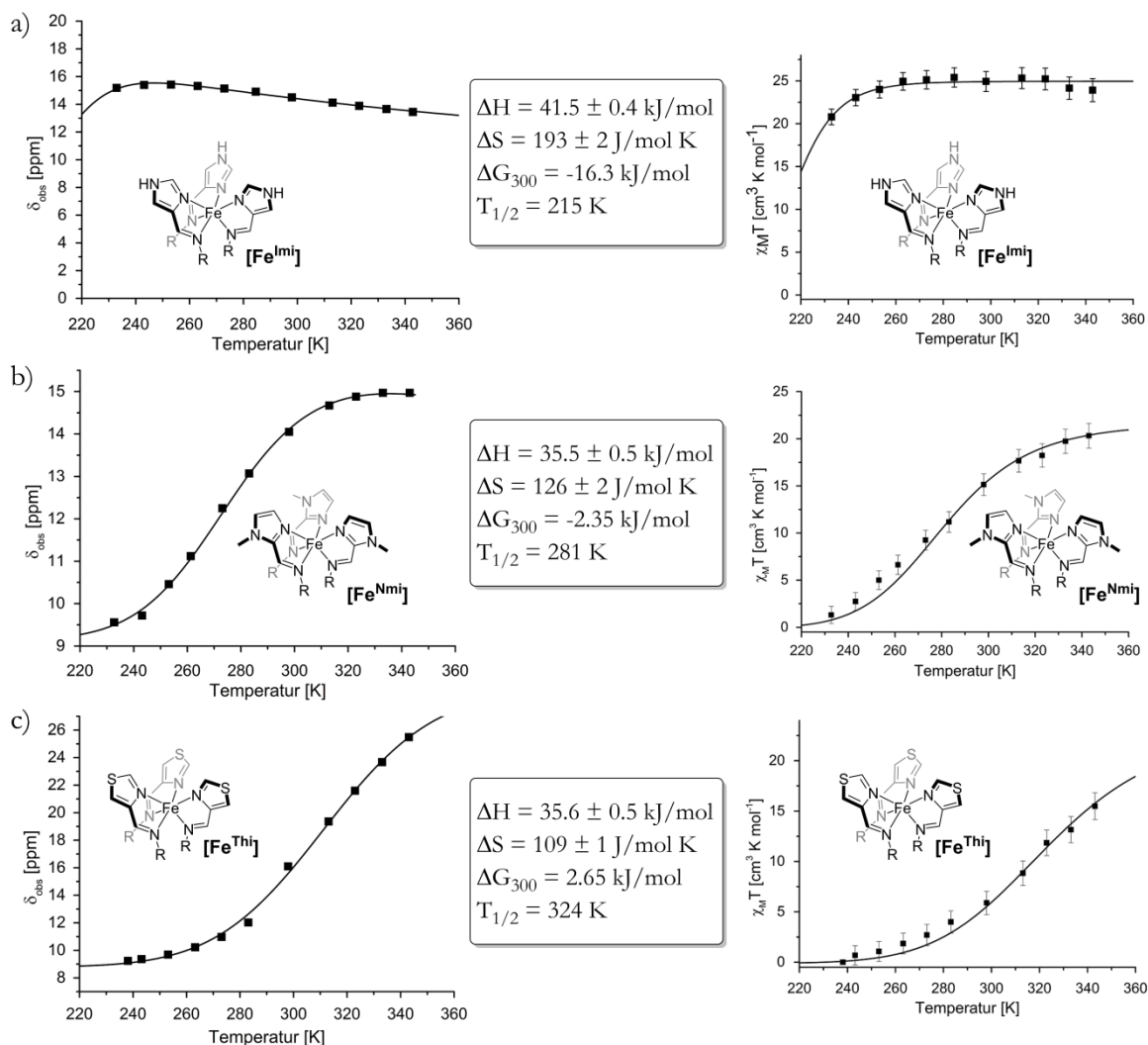
**Abbildung 129:** Herstellung einer Familie aus sechs heterobimetallischen Würfeln, die alle aus demselben Metalloliganden  $[\text{Pt}(16)_4]$  aufgebaut wurden.



**Abbildung 130:** Kristallstrukturen der Würfel  $[\text{Zn}^{\text{Thi}}]$ ,  $[\text{Fe}^{\text{Nmi}}]$  und  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$ .

Die eisen(II)haltigen Würfel konnten UV-Vis-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert werden. Erfreulicherweise gelang es zudem, die Käfige  $[\text{Fe}^{\text{Nmi}}]$  und  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$  röntgenkristallographisch mit Synchrotronstrahlung zu untersuchen, um die Kristallstrukturen aufzuklären (Abbildung 130). Die NMR-spektroskopische Analyse ergab, dass die drei Eisenkäfige bei Raumtemperatur keinen rein diamagnetischen Zustand zeigten. Während  $[\text{Fe}^{\text{Imi}}]$  bei Raumtemperatur vollständig im paramagnetischen high-spin Zustand vorlag, wiesen die Käfige  $[\text{Fe}^{\text{Nmi}}]$  und  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$  bei Raumtemperatur Zustände auf, in denen sowohl low-spin, als auch high-spin Eisen(II)zentren vorlagen. Hierbei war der Anteil an high-spin Zentren bei  $[\text{Fe}^{\text{Nmi}}]$  größer, als bei  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$ .

Mittels temperaturabhängiger NMR-Messungen und Anwendung der Evans-Methode und des Ideal Solution Models konnte letztlich gezeigt werden, dass alle drei Käfige einen Spin-Crossover bei unterschiedlichen Übergangstemperaturen eingingen (Abbildung 131). Während  $[\text{Fe}^{\text{Imi}}]$  einen graduellen Spinübergang bei tiefen Temperaturen ( $T_{1/2} = 215 \text{ K}$ ) zeigte, zeigten die Würfel  $[\text{Fe}^{\text{Nmi}}]$  und  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$  graduelle Spinübergänge nahe bei Raumtemperatur, wobei die mittlere Übergangstemperatur von  $[\text{Fe}^{\text{Nmi}}]$  bei 281 K knapp unterhalb, und die mittlere Übergangstemperatur von  $[\text{Fe}^{\text{Thi}}]$  bei 324 K knapp oberhalb von Raumtemperatur zentriert war.

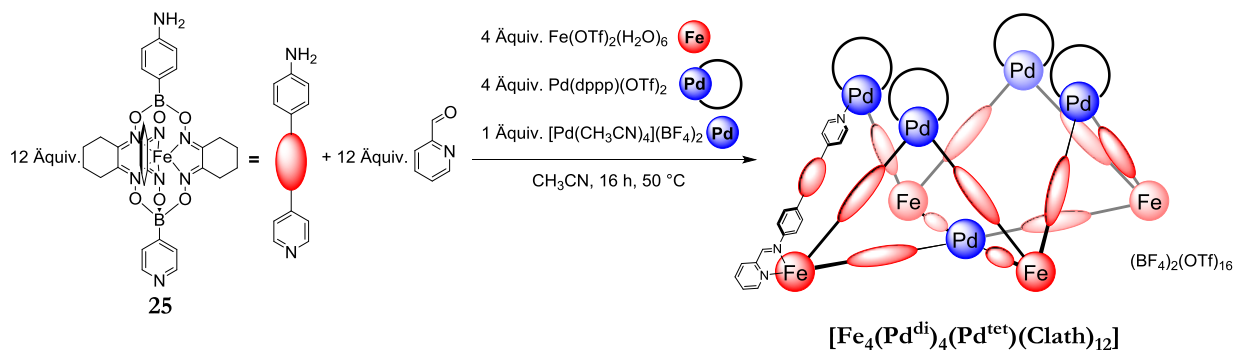


**Abbildung 131:** Links: Temperaturabhängige chemische Verschiebung eines ausgewählten Protons (Quadrate) und Fit nach Anwendung des Ideal Solution Models (Graphen) von a) [Fe<sup>Imi</sup>], b) [Fe<sup>Nmi</sup>] und c) [Fe<sup>Thi</sup>]. Mitte: Thermodynamische Daten des jeweiligen Spinübergangs nach Anwendung des Ideal Solution Models. Rechts: Temperaturabhängige molare magnetische Suszeptibilität multipliziert mit der Temperatur gemäß der Evans Methode (Quadrate) und nach Anwendung des Ideal Solution Models (Graphen).

In zukünftigen Arbeiten könnte getestet werden, ob sich der Spin-Crossover beeinflussen lässt, indem Gastmoleküle in die Kavitäten der Würfel aufgenommen werden. In dieser Arbeit wurden die großen aromatischen Gäste C<sub>60</sub>- und C<sub>70</sub>-Fulleren, sowie Coronen getestet, jedoch ohne Hinweise auf eine erfolgreiche Gastaufnahme zu erhalten. Somit müsste die Suche nach geeigneten Gästen weiter ausgeweitet werden.

Das fünfte und letzte Kapitel dieser Arbeit befasste sich mit **heterometallischen Kronen**. Das zufällig gefundene Strukturmotiv entpuppte sich als spektakuläre und einzigartige Entdeckung. Die Kombination von 12 Äquivalenten des Clathrochelate-Bausteins **25**, zwölf Äquivalenten Pyridin-2-carbaldehyd, vier Äquivalenten Eisen(II)triflat-Hexahydrat, vier Äquivalenten [Pd(dppp)(OTf)<sub>2</sub>] und einem Äquivalent *Tetrakis*(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat führte

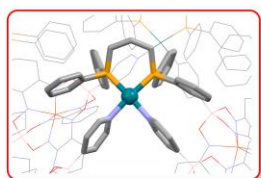
in einer einstufigen Reaktion zur selektiven Bildung der heterometallischen Krone  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  (Abbildung 132). Dieser Käfig enthält Eisen(II)kationen und Palladium(II)kationen in jeweils zwei unterschiedlichen Koordinationsumgebungen und weist so im Vergleich zu ‚gewöhnlichen‘ heterobimetallischen Strukturen eine ungleich höhere strukturelle Komplexität auf.



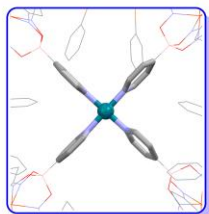
**Abbildung 132:** Synthese der heterometallischen Krone  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$ .

Mit Hilfe von Synchrotronstrahlung konnte die Festkörperstruktur dieses riesigen Käfigs erfolgreich aufgeklärt werden (Abbildung 133). Der kronenförmige Käfig vereint die wichtigsten Ansätze der klassischen metallosupramolekularen Chemie: den Molecular-Library-Ansatz, den Symmetry-Interaction-Ansatz, den Subcomponent Self-Assembly Ansatz und den Complex-as-a-ligand Ansatz. Zudem finden sich zentrale Struktur motive einiger bedeutender Chemiker in der metallosupramolekularen Chemie wieder: Divalente  $\text{Pd}(\text{dppp})$ -Ecken nach Stang,  $C_4$ -symmetrische  $\text{Pd}(4\text{-Pyridyl})_4$ -Einheiten, die vielfach von Fujita verwendet werden, *Tris*(pyridylimin)-Chelate, die dank der Arbeiten von Nitscke etabliert sind und außerdem Clathrochelate, die typisch für die Arbeiten von Severin sind. Die Kombination all dieser Ansätze führte letztlich zu der Bildung dieser spannenden und faszinierenden Struktur, eine Hommage an die zuvor genannten Forscher.

## Molecular-Library

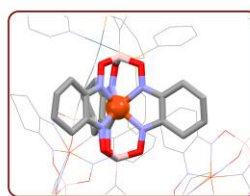


Stang

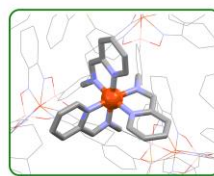


Fujita

## Symmetry-Interaction



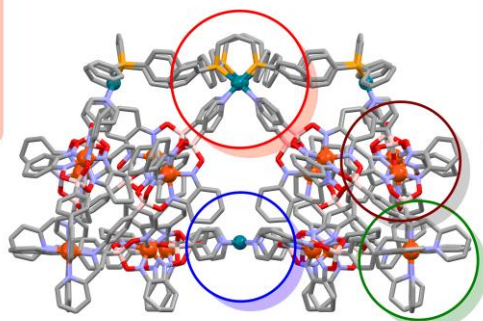
Severin



Nitschke

Complex-as-a-ligand

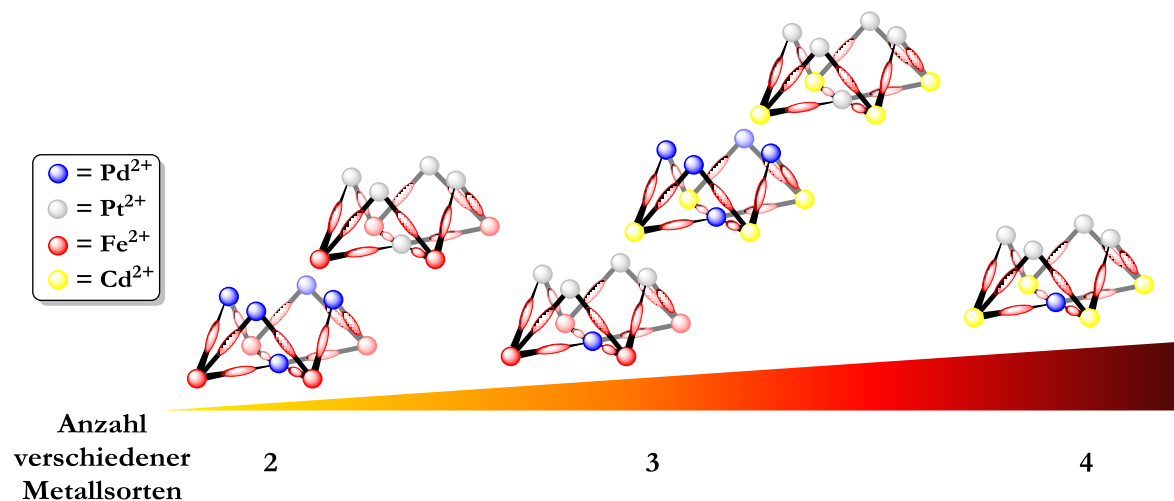
Subcomponent Self-Assembly



**Abbildung 133:** Kristallstruktur von  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$ . Der Käfig vereint die wichtigsten Ansätze in der metallosupramolekularen Chemie.

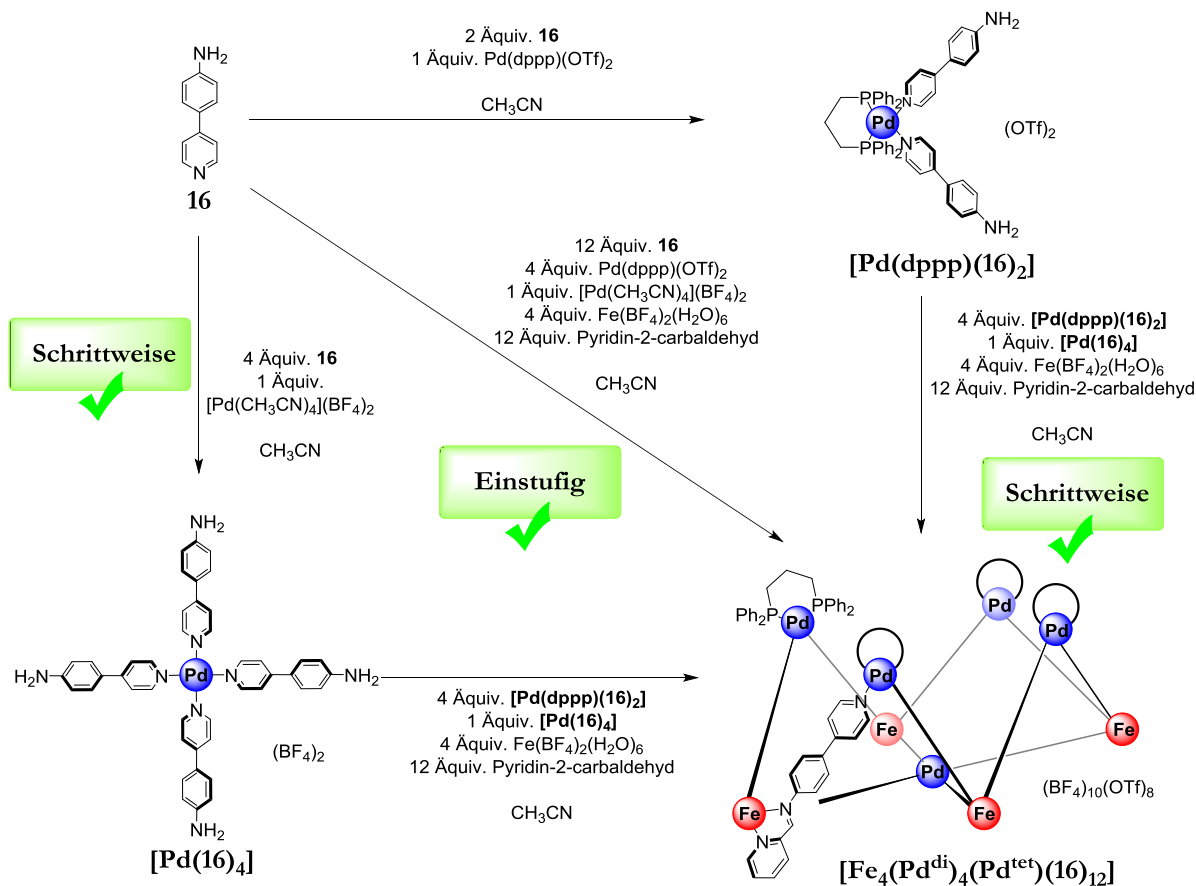
Die Tatsache, dass vier unterschiedliche Koordinationsumgebungen generiert wurden, erlaubte es mit den verwendeten Metallkationen zu spielen, um zu noch komplizierteren metallosupramolekularen Aggregaten zu gelangen. So konnten die Palladium(II)kationen durch Platin(II)kationen ausgetauscht werden und die Eisen(II)kationen konnten durch Cadmium(II)kationen ersetzt werden. Tatsächlich gelang es auch, die Kronenecken mit Platin-Bausteinen aufzubauen, während die  $C_4$ -symmetrische Fläche von einem Palladium(II)kation besetzt wurde. So gelang es, die heterotrimetallischen Komplexe  $[\text{Fe}_4(\text{Pt}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  und  $[\text{Cd}_4(\text{Pt}^{\text{di}})_4(\text{Pt}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  und sogar den heterotetrametallischen Käfig  $[\text{Cd}_4(\text{Pt}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  aufzubauen (Abbildung 134). Dies ist das erste Beispiel überhaupt für einen gezielt und selektiv aufgebauten heterotetrametallischen Komplex.

Erste Experimente zeigten zudem, dass dieses System den Einbau von Eisen(II)zentren in unterschiedlichen Spin-Zuständen in nur einem Komplex erlaubt. Der Einsatz von 2-Picolin-6-carbaldehyd führte zu sterischer Spannung und paramagnetischen Eisenzentren auf den Ecken, während der Einsatz von Thiazol-4-carbaldehyd zu Spin-Crossover-Zentren auf den Ecken führte, während die Eisenkationen der Clathrochelateinheiten stets im low-spin Zustand vorlagen.



**Abbildung 134:** Kronenförmige Käfige basierend auf dem Clathrochelat-Baustein **25** mit zwei, drei, oder vier verschiedenen Metallsorten.

Abschließend konnte noch gezeigt werden, dass der Fund der kronenförmigen Komplexe nicht bloß ein glücklicher Zufall war, sondern dies viel mehr ein generell gültiges Strukturmotiv zu sein scheint.



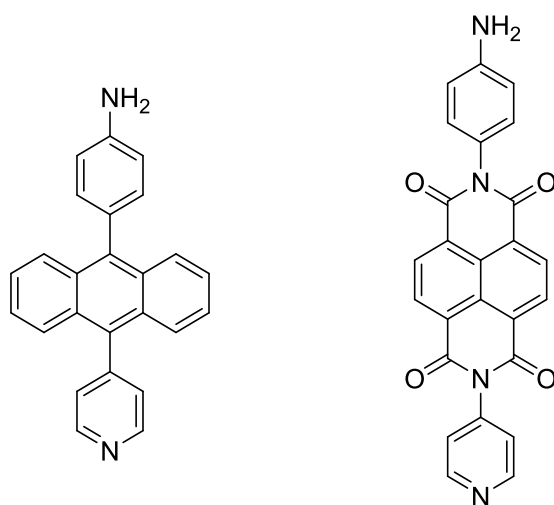
**Abbildung 135:** Herstellung der heterobimetallischen Krone  $[Fe_4(Pd^{di})_4(Pd^{tet})(16)_{12}]$ .

Die Verwendung des zum Clathrochelate-Baustein **25** analog aufgebauten Bausteins 4-(4'-Pyridyl)anilin **16** führte ebenfalls zur Bildung eines kronenförmigen Käfigs (




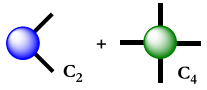

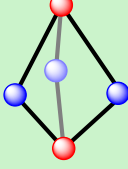
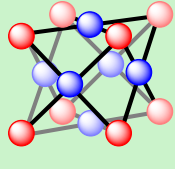
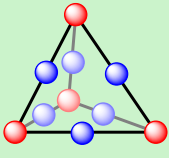
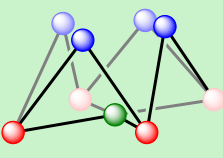
Abbildung **135**). Hierbei konnte der Käfig  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\mathbf{16})_{12}]$  in einer einstufigen Synthese hergestellt werden, oder es wurden zunächst die beiden Metalloliganden  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\mathbf{16})_2]$  und  $[\text{Pd}(\mathbf{16})_4]$  isoliert, um den Komplex stufenweise aufzubauen.

Die Tatsache, dass mit den kronenförmigen Komplexen ein allgemein gültiges, neues Strukturmotiv entdeckt wurde, eröffnet natürlich vielseitige Möglichkeiten für folgende Arbeiten. So ist ein genauere Blick in das Gebiet der Kronen, die einen Spin-Crossover in Anwesenheit inerer Eisen(II)zentren im low-spin Zustand zeigen, sicherlich äußerst spannend und lohnenswert.

Die spezielle Form der Komplexe, mit einer geschlossenen und einer nach oben hin geöffneten Seite lädt außerdem sehr dazu ein, Gastmoleküle in die Kavität der Komplexe einzubringen. Da der verwendete Clathrochelate-Baustein **25** aufgrund der Cyclohexylreste  $\pi,\pi$ -Wechselwirkungen zwischen einem Gast und dem Käfig verhindert, konnte in dieser Arbeit kein geeigneter Gast für die Clathrochelate-basierten Kronen gefunden werden. Auch für die kleinere Krone  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\mathbf{16})_{12}]$  wurden keine Hinweise für eine Gastaufnahme gefunden (s. Anhang). Daher wäre es von Interesse das Ligandenrückgrat so zu modifizieren, dass große aromatische Gäste Wechselwirkungen mit dem Käfig eingehen können. Hierzu könnten beispielsweise Anthracen oder Naphthalen-Bisimid in das Ligandenrückgrat eingebaut werden (Abbildung 136).



**Abbildung 136:** Potentielle Ligandenbausteine zur Herstellung kronenförmiger Komplexe, die zur Aufnahme großer aromatischer Gäste geeignet sein könnten.

Verwendete Bausteine	 $C_2$ $[Pd(dppp)]^{2+}$ $[Pt(dppp)]^{2+}$ $[Pd(dppp)(16)_2]^{2+}$	 $C_4$ $Pd^{2+}, Pt^{2+}$ $[Pd(16)_4], [Pt(16)_4]$	 linear 12	 $C_2 + C_4$
$C_3$  $Fe^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}$ $[Fe^{Py}]$ $[Fe^{Spac}]$ $[Fe^{MePy}]$	 <b>2 : 3</b>	 <b>8 : 6</b>	 <b>4 : 6</b>	 <b>4 : 4 : 1</b>
	$[BP^{Py}]$ $[BP^{Spac}]$ $[BP^{MePy}]$	$[CU^{Py}]$  $[CU^{MePy}]$ $[Zn^{Imi}] [Fe^{Imi}]$ $[Zn^{Nmi}] [Fe^{Nmi}]$ $[Zn^{Thi}] [Fe^{Thi}]$ $[Fe_8Pt_6(Clath)_{24}]$	$[Tet^{Py}]$	$[Fe_4(Pd^{di})_4(Pd^{tet})(Clath)_{12}]$ $[Fe_4(Pt^{di})_4(Pt^{tet})(Clath)_{12}]$ $[Fe_4(Pt^{di})_4(Pd^{tet})(Clath)_{12}]$ $[Cd_4(Pd^{di})_4(Pd^{tet})(Clath)_{12}]$ $[Cd_4(Pt^{di})_4(Pt^{tet})(Clath)_{12}]$ $[Cd_4(Pt^{di})_4(Pd^{tet})(Clath)_{12}]$ $[Fe_4(Pd^{di})_4(Pd^{tet})(Clath^{MePy})_{12}]$ $[Fe_4(Pd^{di})_4(Pd^{tet})(Clath^{Thi})_{12}]$ $[Fe_4(Pd^{di})_4(Pd^{tet})(16)_{12}]$

**Abbildung 137:** Bibliothek der in dieser Arbeit erfolgreich hergestellten heterometallischen Komplexe (blau hinterlegt) und die dazu verwendeten Bausteine.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten insgesamt 22 neue heterometallische Käfige beschrieben werden, die weitestgehend aus bekannten, oder leicht zugänglichen organischen Bausteinen aufgebaut werden konnten (Abbildung 137). Hierbei erfolgte der Aufbau entweder stufenweise oder sogar einstufig, sodass extrem schnell aus sehr kleinen Bausteinen sehr große und komplexe Systeme generiert werden konnten. Es konnten zuverlässige Strategien zur Planung, Herstellung und Charakterisierung der Komplexe gefunden werden, die es auch für zukünftige Arbeiten erlauben sollten, entsprechende Aggregate aufzubauen. Zudem gibt diese Arbeit einen Einblick in die vielfältige und spannende Welt der heterobimetallischen Komplexe. Es konnten dynamische Komplextransformationen durchgeführt werden und es wurde gezeigt, dass sich heterobimetallische Komplexe durchaus als Spin-Crossover Materialien eignen. Zudem wurde in Form der kronenförmigen Komplexe gezeigt, dass heterometallische Systeme völlig neue Struktur motive von sehr hoher Komplexität zugänglich machen können, die wiederum viele neue spannende Fragen aufwerfen, die es in Zukunft zu beantworten gilt.



## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeine Angaben

#### Arbeiten unter Argongasatmosphäre

Reaktionen mit luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Reagenzien wurden in unter Vakuum mehrfach ausgeheizten und mit trockenem Argon gespülten Reaktionsgefäßen gemäß bekannter Schlenktechnik in trockenen Lösungsmitteln durchgeführt.

#### Lösungsmittel

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden kommerziell bezogen. Trockene Lösungsmittel (Diethylether, Toluol, Dichlormethan) wurden frisch aus Lösungsmittelreinigungsanlagen *MP-SPS 800* der Firma *MBraun* entnommen, nach bekannten Methoden getrocknet (Triethylamin) und über ausgeheiztem Molsieb (3 Å) gelagert oder kommerziell erworben. Andere Lösungsmittel für Reaktionen und spektroskopische Messungen (außer NMR-Spektroskopie) hatten p.a.-Qualität. Für die Säulenchromatographie und Extraktion wurden frisch destillierte technische Lösungsmittel verwendet.

#### Chemikalien

Die in dieser Arbeit verwendeten kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden von folgenden Anbietern bezogen: *Sigma Aldrich*, *Alfa Aesar*, *abcr*, *Acros Organics*, *BASF*, *Chempur*, *Fluorochem*, *Oxchem*, *Merck*, *TCl*, *Carbolution* und *Thermo Fisher Scientific*.

Die folgenden Chemikalien wurden gemäß bekannter Literaturvorschriften synthetisiert: 5-Brom-2-(1,3-dioxolan-2-yl)pyridin,<sup>[227,228]</sup> 2-Amino-5-brom-6-methylpyridin,<sup>[102]</sup> 2,5-Dibrom-6-methylpyridin,<sup>[102]</sup> *N*-(4-Iodphenyl)-*N*-(phenylmethyl)-benzolmethanamin,<sup>[229]</sup> *N,N*-Dibenzyl-4-aminobenzolboronsäure,<sup>[229]</sup> Eisen(II)triflat-Hexahydrat,<sup>[230]</sup> [1,3-*Bis*(diphenylphosphinopropan)]-palladium(II)triflat,<sup>[224]</sup> [1,3-*Bis*(diphenylphosphinopropan)]-platin(II)triflat,<sup>[224]</sup> *Bis*(benzonnitril)platin(II)chlorid,<sup>[231]</sup> *Bis*(acetonitril)platin(II)chlorid,<sup>[232]</sup> Cadmium(II)triflat-Hexahydrat,<sup>[117]</sup> *N*-Methylimidazol-2-carbaldehyd,<sup>[189]</sup> 4-((Trimethylsilyl)ethinyl)anilin,<sup>[148]</sup> 4-Ethinylanilin,<sup>[148]</sup> (4-Iodphenyl)-carbamidsäure-1,1'-dimethylethylester.<sup>[188]</sup>

## Experimenteller Teil

Einige der synthetisierten Verbindungen sind bereits literaturbekannt, wurden in dieser Arbeit jedoch auf andere Weise oder unter signifikant anderen Reaktionsbedingungen erhalten. Für diese Verbindungen ist jeweils das verwendete Syntheseprotokoll beschrieben und vermerkt, dass die erhaltene Analytik mit den analytischen Daten aus der Literatur übereinstimmt.

### Chromatographie

Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 der Firma *Merck* (Korngröße 0.040 – 0.063 mm, 230 – 400 mesh, ASTM), oder Aluminiumoxid (activated, neutral, Brockmann Grade II) der Firma *Alfa Aesar* verwendet.

Für die Dünnschichtchromatographie wurden Kieselgel 60 F<sub>254</sub> DC-Aluminiumfolien, oder Aluminiumoxid 60 F<sub>254</sub> DC-Aluminiumfolien der Firma *Merck* verwendet. Die Detektion erfolgte mittels UV-Fluoreszenz bei einer Wellenlänge von 254 nm oder 366 nm.

### NMR-Spektroskopie

Die aufgenommenen <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>19</sup>F-, <sup>31</sup>P-, <sup>195</sup>Pt und <sup>11</sup>B-Spektren, sowie <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-COSY, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-HSQC, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-HMBC, <sup>31</sup>P-<sup>31</sup>P-COSY, <sup>1</sup>H-2D-DOSY NMR-Messungen wurden an einem *Bruker Avance I 300* Spektrometer, *Bruker Avance I 400* Spektrometer, einem *Bruker Avance I 500* Spektrometer, einem *Bruker Avance III HD Prodigy 500* Spektrometer mit einem N<sub>2</sub>-Kryoprobenkopf oder einem *Bruker Avance III HD Cryo 700* Spektrometer mit einem He-Kryoprobenkopf durchgeführt. Die <sup>1</sup>H-NMR Spektren wurden anhand des residualen Signals nicht vollständig deuterierter Lösungsmittel, die <sup>13</sup>C-NMR Spektren anhand des Signals deuterierter Lösungsmittel als interner Standard kalibriert. <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P-NMR Spektren wurden relativ zu einer Mischung aus deuterierter Trifluoressigsäure und deuterierter Phosphorsäure in deuteriertem Wasser als Standard in einem *Wilmad*<sup>®</sup> Einsatz (koaxiales Insert) der Firma *Sigma Aldrich* kalibriert. Evans-Experimente wurden gemäß der literaturbekannten Methodik<sup>[106]</sup> mit *tert*-Butanol als internem und externem Standard mit Hilfe eines *Wilmad*<sup>®</sup> Einsatzes durchgeführt. Chemische Verschiebungen  $\delta$  wurden in ppm, Kopplungskonstanten  $J$  wurden in Hertz (Hz) angegeben. Die Multiplizitäten wurden mit s (Singulett), bs (breites Singulett, 0.2 ppm < x < 0.5 ppm; x = Signalbreite, gemessen von Basislinie zu Basislinie), vbs (sehr breites Singulett, x > 0.5 ppm), d (Dublett), t (Triplet), dd (Dublett von Dubletts), ddd (Dublett von Dublett von Dubletts), pd (Pseudodublett) oder m (Multiplet) angegeben. Ausgenommen der <sup>1</sup>H-2D-DOSY NMR-Spektren wurden alle Spektren mit MestReNova 8.0.1 der Firma *Mestrelab* prozessiert und ausgewertet. Die Auswertung der <sup>1</sup>H-2D-DOSY NMR-Spektren erfolgte mit *TopSpin 3.0* der Firma *Bruker* gemäß der Stokes-Einstein Gleichung für sphärische Strukturen (Gleichung 1).

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

**Gleichung 1:** Stokes-Einstein Gleichung für sphärische Strukturen.  $D$  = Diffusionskonstante,  $k_B$  = Boltzmannkonstante,  $T$  = Temperatur,  $\eta$  = Viskosität des Lösungsmittels,  $r_H$  = hydrodynamischer Radius.

Die DOSY-Spektren der Clathrochelate-basierten krongeförmigen Komplexe wurden nicht mit *TopSpin* 3.0 ausgewertet. Da die geringen Konzentrationen und die signifikanten Signalüberlagerungen dazu führten, dass eine Basislinienkorrektur nicht sinnvoll durchgeführt werden konnte, war das Analyseverfahren mit *TopSpin*, dessen elementarer Bestandteil die Integration relevanter  $^1\text{H-NMR}$  Signale ist, nicht geeignet. Die Integration führte dazu, dass auch ein signifikanter Anteil von Hintergrundintensitäten, die durch die fehlende Basislinienkorrektur nicht beseitigt werden konnten, bei der Berechnung der Diffusionskoeffizienten berücksichtigt wurde, sodass die Analyse großen, nicht kalkulierbaren Fehlern unterlag. In der Folge wurden die resultierenden hydrodynamischen Radien zum Teil deutlich unterschätzt. Stattdessen erfolgte die Auswertung mit MestReNova 8.0.1, indem die Diffusionskoeffizienten direkt aus den zweidimensionalen Spektren abgelesen wurden. Dieses Vorgehen ist in der Regel zwar weniger genau, ist jedoch auch nicht anfällig für die eben beschriebenen Komplikationen. Daher lieferte dieses Vorgehen in diesen besonderen Fällen deutlich konsistentere und letztlich auch genauere Ergebnisse.

### Massenspektrometrie

Massenspektrometrische Messungen mit Elektrosprayionisation (positiver oder negativer Modus) wurden an einem *micrOTOF-Q* Flugzeitmassenspektrometer der Firma *Bruker Daltonics* oder einem *Orbitrap XL* Massenspektrometer der Firma *Thermo Fisher Scientific* durchgeführt.

### UV-Vis-Spektroskopie

UV-Vis Spektren wurden mit einem *Specord 200* der Firma *Analytic Jena* gemessen und mit *WinASPECT* 1.7.2.0 ausgewertet. Zur Messung wurden Quarzglas-Küvetten von *Hellma Analytics* mit Schichtdicken von 10 mm, 1 mm oder 0.01 mm verwendet.

### Magnetische Messungen im Festkörper und in Lösung

Die Proben für VSM-Messungen wurden stets nach folgendem Protokoll erhalten: Die Kristallisation der Proben erfolgte gemäß den Verfahren zur Herstellung von Einkristallen zur Röntgenkristallographie. Direkt vor der Messung wurden die Kristalle aus der Mutterlauge entfernt und amorpher Feststoff wurde mit Diethylether entfernt. Nachdem die Kristalle kurz in

## Experimenteller Teil

wenige Milliliter Diethylether gegeben wurden, um das Auflösen durch überschüssiges Acetonitril zu vermeiden, wurde das Lösungsmittel vorsichtig entfernt und die Kristalle wurden kurz an Luft getrocknet. Das Überführen der Proben in die Probenkapseln erfolgte, nachdem die Kristalle weitestgehende Gewichtskonstanz zeigten, aber nicht später als 10 Minuten nach Entfernen aus der Mutterlauge. Magnetometrische Messungen wurden im VSM-Modus an einem *Quantum Design (San Diego USA) PPMS-9* mit VSM-Option der Firma *Quantum Design* durchgeführt. Die kristallinen Proben wurden frisch in VSM Pulver Probenkapseln *QD-P125E* präpariert, wobei das diamagnetische Moment der Probenkapseln im Vorfeld temperaturabhängig bestimmt wurde.

Die Präparation der Proben für Evans-Experimente erfolgte, außer für  $[\text{Cu}^{\text{MePy}}]$  und die Produkte der Komplex-zu-Komplex Umwandlungen, nach folgendem Protokoll: Die Probe wurde gemäß dem Verfahren zur Herstellung von Einkristallen für die Röntgenkristallographie kristallisiert. Amorphe Rückstände wurden gründlich entfernt und die Kristalle wurden sofort in einige Milliliter Diethylether überführt, um das Auflösen durch überschüssiges Acetonitril zu vermeiden. Anschließend wurden die Kristalle sehr sorgfältig mit Diethylether gewaschen, um sämtliches verbliebenes Lösungsmittel und Antisolvents zu entfernen. Schließlich wurden die Kristalle im Luftstrom getrocknet, bis eine Gewichtskonstanz erreicht wurde. Der aufgrund des Lösungsmittelverlustes nunmehr weitestgehend amorphe Feststoff wurde genau eingewogen und in einer genau eingewogenen Menge Acetonitril gelöst. Auf diese Weise wurde sichergestellt, dass die Konzentration der Lösung genau bekannt war. Die Probenlösung wurde dicht verschlossen aufbewahrt und das Überführen in das NMR-Rohr erfolgte mit einer Spritze, um Konzentrationsänderungen durch das Abdampfen des Lösungsmittels zu vermeiden. Die apparative Durchführung des Experimentes ist in ‚NMR-Spektroskopie‘ erläutert.

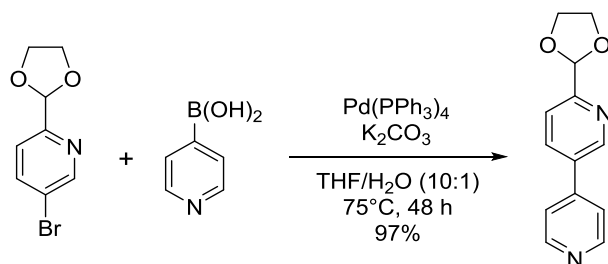
Da die Kristallisation ausreichender Mengen für die Durchführung eines Evans-Experimentes mit  $[\text{Cu}^{\text{MePy}}]$  und den Produkten der Komplex-zu-Komplex Umwandlungen nicht möglich war, wurden für diese Experimente sorgfältig gereinigte amorphe Proben der Substanzen eingesetzt.

### **Kristallographie**

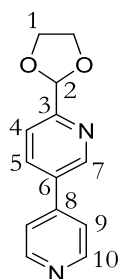
Erfolgreich vermessene Einkristalle wurden wie beschrieben erhalten und an den jeweils aufgeführten Geräten gemessen.

## 5.2 Synthesen der organischen Bausteine

### 6-(1,3-Dioxolan-2-yl)-3,4'-bipyridin; 5



Unter Argongasatmosphäre wurde 5-Brom-2-(1,3-dioxolan-2-yl)pyridin (50.0 mg, 0.22 mmol, 1.00 Äquiv.) zusammen mit 4-Pyridinboronsäure (32.5 mg, 0.24 mmol, 1.20 Äquiv.), *Tetrakis*(triphenylphosphin)palladium(0) (20.5 mg, 16.0  $\mu\text{mol}$ , 0.08 Äquiv.) und Kaliumcarbonat (37.17 mg, 0.24 mmol, 1.20 Äquiv.) in einem Lösungsmittelgemisch aus 5 mL Tetrahydrofuran und 0.5 mL destilliertem Wasser suspendiert. Die Suspension wurde dreimal durch Anlegen eines Vakuums und anschließendem Spülen mit Argon entgast und 48 Stunden auf 75 °C erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde eine 1:1-Mischung aus gesättigter wässriger Dinatrium-EDTA-Lösung und gesättigter wässriger Natriumchloridlösung (6 mL) hinzugegeben. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Ethylacetat (je 10 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat/Triethylamin, 1:1:0.05  $\rightarrow$  1:5:0.05, V/V) gereinigt und das Produkt als farbloser Feststoff (48.0 mg, 0.21 mmol, 97%) erhalten.



Summenformel:  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$

Molare Masse: 228.25 g/mol

$R_f$ -Wert (Cyclohexan/Ethylacetat/Triethylamin, 1:5:0.05, V/V) = 0.67

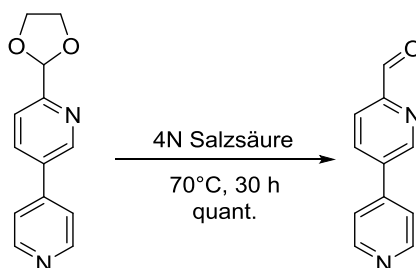
## Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 8.86 (d,  $^4J_{5,7} = 2.2$  Hz, 1H, H-7), 8.68 (d,  $^3J_{10,9} = 6.2$  Hz, 2H, H-10), 8.00 (dd,  $^3J_{5,4} = 8.2$  Hz,  $^4J_{5,7} = 2.2$  Hz, 1H, H-5), 7.65 (d,  $^3J_{4,5} = 8.2$  Hz, 1H, H-4), 7.53 (d,  $^3J_{9,10} = 6.2$  Hz, 2H, H-9), 5.85 (s, 1H, H-2), 4.13 (m, 4H, H-1).

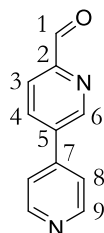
$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 158.5 (C-3), 151.1 (C-10), 148.1 (C-7), 145.4 (C-8), 135.7 (C-5), 134.7 (C-6), 122.1 (C-9), 121.3 (C-4), 104.2 (C-2), 66.2 (C-1).

ESI(+)-MS  $m/z$ : 251.1  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 229.1  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

### (3,4'-Bipyridin)-6-carbaldehyd; 1



4-(1,3-Dioxolan-2-yl)-3,4'-bipyridin **5** (150 mg, 0.66 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in 20 mL 4 N Salzsäure gelöst und 30 Stunden bei 70 °C gerührt. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde der pH-Wert durch die Zugabe einer wässrigen gesättigten Natriumcarbonatlösung auf 9 eingestellt. Das Gemisch wurde fünfmal mit je 15 mL Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat/Triethylamin, 1:2:0.05, V/V) gereinigt und das Produkt als gelblicher Feststoff (122 mg, 0.66 mmol, quant.) erhalten.



Summenformel:  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$

Molare Masse: 184.20 g/mol

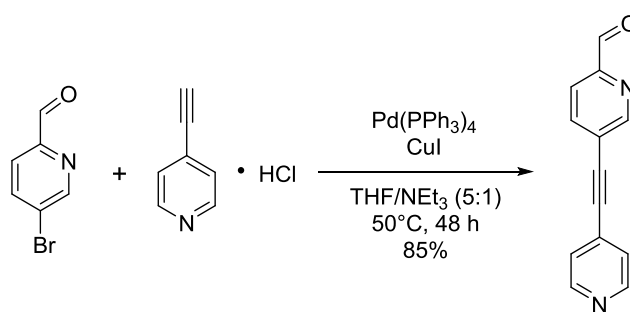
$R_f$ -Wert (Cyclohexan/Ethylacetat/Triethylamin, 1:2:0.05, V/V) = 0.55

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 10.07 (d,  $^5J_{1,4} = 0.8$  Hz, 1H, H-1), 9.12 (dd,  $^4J_{6,4} = 2.2$  Hz,  $^5J_{6,3} = 0.8$  Hz, 1H, H-6), 8.73 (dd,  $^3J_{9,8} = 4.5$  Hz,  $J = 1.7$  Hz, 2H, H-9), 8.27 (ddd,  $^3J_{4,3} = 8.1$  Hz,  $^4J_{4,6} = 2.2$  Hz,  $^5J_{4,1} = 0.8$  Hz, 1H, H-4), 8.05 (dd,  $^3J_{3,4} = 8.1$  Hz,  $^4J_{3,1} = ^5J_{3,6} = 0.8$  Hz, 1H, H-3), 7.71 (dd,  $^3J_{8,9} = 4.5$  Hz,  $J = 1.7$  Hz, 2H, H-8).

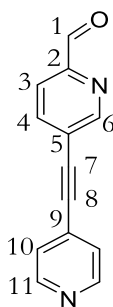
$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 193.1 (C-1), 152.8 (C-2), 150.6 (C-9), 148.8 (C-6), 143.9 (C-7), 137.5 (C-5), 136.9 (C-4), 131.9 (C-8), 121.6 (C-3).

Die gefundenen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[233]</sup>

### 5-[2-(4-Pyridyl)ethynyl]pyridin-2-carbaldehyd; 6



Unter Argongasatmosphäre wurden 4-Ethynylpyridin-hydrochlorid (250 mg, 1.79 mmol, 1.00 Äquiv.), 5-Brompyridin-2-carbaldehyd (400 mg, 2.15 mmol, 1.20 Äquiv.), *Tetrakis*(triphenylphosphin)palladium(0) (104 mg, 90.0  $\mu\text{mol}$ , 0.05 Äquiv.) und Kupfer(I)iodid (8.53 mg, 0.04 mmol, 0.03 Äquiv.) in 25 ml trockenem THF und 5 mL trockenem Triethylamin gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend für 48 Stunden auf  $50^\circ\text{C}$  erhitzt. Schließlich wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 50 mL einer 1:1-Mischung aus Cyclohexan und Ethylacetat verdünnt. Das Gemisch wurde zweimal mit Wasser gewaschen und die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt zügig säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat/Triethylamin, 2:1:0.05, V/V) gereinigt. Das Produkt wurde als gelblicher Feststoff (260 mg, 1.52 mmol, 85 %) erhalten. Die Substanz muss im Kühlschrank gelagert und alsbald verwendet werden.



Summenformel:  $C_{13}H_8N_2O$

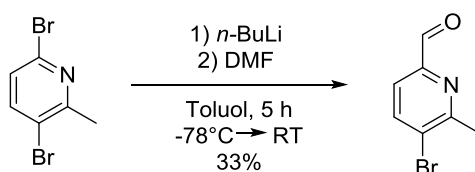
Molare Masse: 208.22 g/mol

R<sub>f</sub>-Wert (Cyclohexan/Ethylacetat/Triethylamin, 2:1:0.05, V/V) = 0.38

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 10.03 (s, 1H, H-1), 8.95 (dd,  $^4J_{6,4} = 2.0$  Hz,  $^5J_{6,3} = 0.9$  Hz, 1H, H-6), 8.65 (pd,  $^3J_{11,10} = 6.0$  Hz, 2H, H-11), 8.12 (ddd,  $^3J_{4,3} = 8.0$  Hz,  $^4J_{4,6} = 2.0$  Hz,  $^5J_{4,1} = 0.8$  Hz, 1H, H-4), 7.96 (dd,  $^3J_{3,4} = 8.0$  Hz,  $^5J_{3,6} = 0.9$  Hz, 1H, H-3), 7.50 (pd,  $^3J_{10,11} = 6.0$  Hz, 2H, H-10).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 193.7 (C-1), 153.6 (C-6), 152.8 (C-2), 151.1 (C-11), 141.1 (C-4), 130.7 (C-9), 126.4 (C-10), 124.3 (C-5), 122.0 (C-3), 93.1 (C-7), 90.1 (C-8).

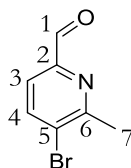
### 5-Brom-6-methylpyridin-2-carbaldehyd; **11**



Unter Argongasatmosphäre wurde 2,5-Dibrom-6-methylpyridin **10** (1.50 g, 5.98 mmol, 1.00 Äquiv.) in 35 mL trockenem Toluol gelöst. Die Lösung wurde auf -78 °C gekühlt und anschließend wurde bei dieser Temperatur *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 2.75 mL, 6.87 mmol, 1.50 Äquiv.) über einen Zeitraum von 15 Minuten langsam zugetropft. Die Lösung wurde 2.5 Stunden bei -78 °C gerührt und schließlich wurde trockenes DMF (0.83 mL, 10.8 mmol, 1.80 Äquiv.) tropfenweise hinzugefügt. Die Lösung wurde eine weitere Stunde bei -78 °C gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt. Nach einer weiteren Stunde bei Raumtemperatur wurde 0.5 N Salzsäure (6 mL) zugetropft, um die Reaktion zu beenden. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Ethylacetat (je 15 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem



Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat/Triethylamin, 9:1:0.05, V/V) gereinigt und das Produkt wurde als gelblicher Feststoff (392 mg, 1.96 mmol, 33%) erhalten.



Summenformel:  $C_7H_6BrNO$

Molare Masse: 200.04 g/mol

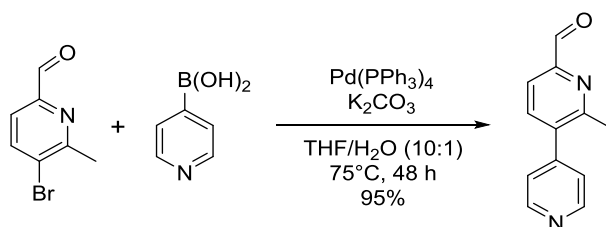
$R_f$ -Wert (Cyclohexan/Ethylacetat/Triethylamin, 9:1:0.05, V/V) = 0.55

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 10.00 (s, 1H, H-1), 7.99 (d,  $^3J_{4,3} = 8.1$  Hz, 1H, H-4), 7.65 (d,  $^3J_{3,4} = 8.1$  Hz, 1H, H-3), 2.76 (s, 3H, H-7).

$^{13}C$ -NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 192.8 (C-1), 158.5 (C-6), 151.0 (C-2), 141.0 (C-4), 127.1 (C-5), 120.4 (C-3), 25.0 (C-7).

Die gefundenen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[102]</sup>

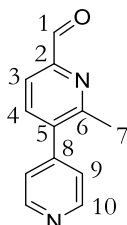
### 6-Methyl-5-(4'-pyridyl)pyridin-2-carbaldehyd; 7



Unter Argongasatmosphäre wurde 5-Brom-6-methylpyridin-2-carbaldehyd **11** (50.0 mg, 0.25 mmol, 1.00 Äquiv.) zusammen mit 4-Pyridinboronsäure (36.9 mg, 0.30 mmol, 1.20 Äquiv.), *Tetrakis*(triphenylphosphin)palladium(0) (14.4 mg, 13.0  $\mu$ mol, 0.05 Äquiv.) und Kaliumcarbonat (41.5 mg, 0.30 mmol, 1.20 Äquiv.) in einem Lösungsmittelgemisch aus 6 mL Tetrahydrofuran und 0.6 mL destilliertem Wasser suspendiert. Die Suspension wurde dreimal durch Anlegen eines Vakuums und anschließendem Spülen mit Argon entgast und 48 Stunden auf 75 °C erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde eine 1:1-Mischung aus gesättigter wässriger Dinatrium-EDTA-Lösung und gesättigter wässriger

## Experimenteller Teil

Natriumchloridlösung (6 mL) hinzugegeben. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Ethylacetat (je 10 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat/Triethylamin, 1:1:0.05, V/V) gereinigt und das Produkt als farbloser Feststoff (47.7 mg, 0.24 mmol, 95%) erhalten.



Summenformel:  $C_{12}H_{10}N_2O$

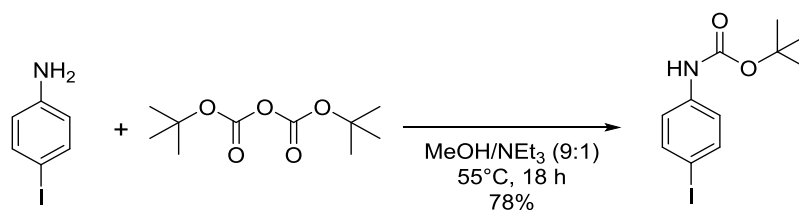
Molare Masse: 198.23 g/mol

$R_f$ -Wert (Cyclohexan/Ethylacetat/Triethylamin, 1:1:0.05, V/V) = 0.62

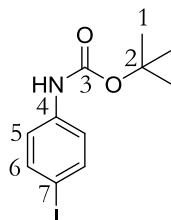
$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 10.05 (s, 1H, H-1), 8.72 (pd,  $^3J_{10,9} = 6.0$  Hz, 2H, H-10), 7.89 (d,  $^3J_{4,3} = 7.8$  Hz, 1H, H-4), 7.82 (d,  $^3J_{3,4} = 7.8$  Hz, 1H, H-3), 7.45 (pd,  $^3J_{9,10} = 6.0$  Hz, 2H, H-9), 2.58 (s, 3H, H-7).

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 193.3 (C-1), 156.5 (C-6), 151.9 (C-2), 149.6 (C-10), 147.0 (C-8), 138.5 (C-5), 138.2 (C-4), 123.9 (C-9), 119.2 (C-3), 22.6 (C-7).

ESI(+)-MS  $m/z$ : 199.1  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**(4-Iodphenyl)-carbamidsäure-1,1'-dimethylester; 20**

Eine Lösung von 4-Iodanilin (10.0 g, 45.7 mmol, 1.00 Äquiv.) und Di-*tert*-butyldicarbonat (21.0 mL, 91.4 mmol, 2.00 Äquiv.) in 60 mL Methanol und 7 mL Triethylamin wurde für 18 Stunden auf 55 °C erhitzt. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der verbleibende Feststoff wurde in 40 mL Ethylacetat aufgenommen, mit Wasser (20 mL) und gesättigter wässriger Natriumchloridlösung (20 mL) gewaschen und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt durch Umkristallisation aus Cyclohexan gereinigt. Das Produkt wurde als farblose nadelförmige Kristalle (11.3 g, 35.5 mmol, 78 %) erhalten.



Summenformel:  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{INO}_2$

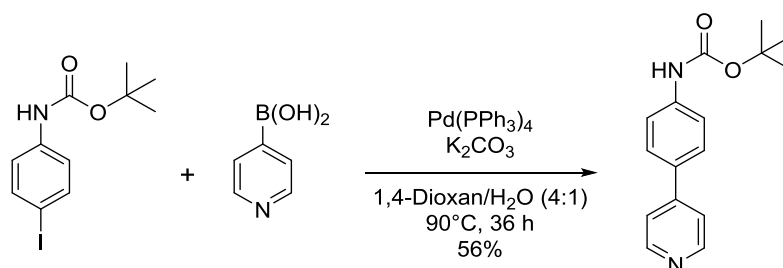
Molare Masse: 319.14 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.58 (d,  $^3J_{6,5} = 8.8$  Hz, 2H, H-6), 7.15 (d,  $^3J_{5,6} = 8.8$  Hz, 2H, H-5), 6.45 (bs, 1H, NH), 1.51 (s, 9H, H-1).

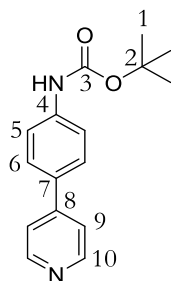
$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 152.6 (C-3), 138.3 (C-4)\*, 138.0 (C-6)\*, 120.5 (C-5), 85.9 (C-7), 81.1 (C-2), 28.4 (C-1).

\*Die Signale von C-4 und C-6 wurden anhand der Signalintensität zugeordnet, wobei das Signal von C-6 ( $\delta = 138.0$  ppm) die höhere Intensität aufweist.

Die gefundenen Daten stimmen mit der Literatur überein<sup>[234]</sup>

**[4-(4-Pyridinyl)-phenyl]-carbamidsäure-1,1'-dimethylester; 21**

Unter Argongasatmosphäre wurden (4-Iodphenyl)-carbamidsäure-1,1'-dimethylethylester **20** (2.00 g, 6.16 mmol, 1.00 Äquiv.), 4-Pyridinboronsäure (0.85 g, 6.90 mmol, 1.10 Äquiv.), Kaliumcarbonat (1.39 g, 10.0 mmol, 1.60 Äquiv.) und *Tetrakis*(triphenylphosphin)palladium(0) (280 mg, 0.26 mmol, 0.04 Äquiv.) in einem Lösungsmittelgemisch aus 100 mL 1,4-Dioxan und 25 mL deionisiertem Wasser suspendiert. Die Suspension wurde dreimal durch Anlegen eines Vakuums und anschließendem Spülen mit Argon entgast. Das Reaktionsgemisch wurde 48 Stunden bei 90 °C gerührt, wobei sich die Farbe innerhalb weniger Stunden von hellgelb zu schwarz änderte und nach 36 Stunden schließlich wieder zu hellgelb wechselte. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde eine 1:1-Mischung einer gesättigten wässrigen Dinatrium-EDTA-Lösung und gesättigten wässrigen Natriumchlorid-Lösung (50 mL) hinzugegeben. Die wässrige Phase wurde viermal mit Ethylacetat (je 20 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat/Triethylamin, 9:1:0.05 → 1:1:0.05, V/V) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (939 mg, 3.47 mmol, 56 %) erhalten.



Summenformel:  $C_{16}H_{18}N_2O_2$

Molare Masse: 270.33 g/mol

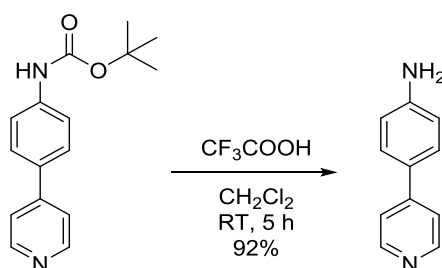
$R_f$ -Wert (Cyclohexan/Ethylacetat/Triethylamin, 1:1:0.05, V/V) = 0.26

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 8.62 (d,  $^3J_{10,9} = 5.3$  Hz, 2H, H-10), 7.63 (d,  $^3J_{6,5} = 8.7$  Hz, 2H, H-6), 7.60 (d,  $^3J_{9,10} = 5.3$  Hz, 2H, H-9), 7.53 (d,  $^3J_{5,6} = 8.7$  Hz, 2H, H-5), 6.70 (s, 1H, NH), 1.54 (s, 9H, H-1).

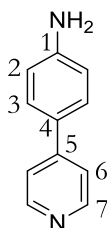
$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 152.6 (C-3), 149.9 (C-8), 148.0 (C-10), 140.4 (C-9), 131.5 (C-4), 128.0 (C-6), 121.7 (C-7), 119.0 (C-5), 81.4 (C-2), 28.5 (C-1).

Die gefundenen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[235]</sup>

#### 4-(4-Pyridyl)anilin; 16



[4-(4-Pyridinyl)-phenyl]-carbamidsäure-1,1'-dimethylethylester **21** (418 mg, 1.55 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in 30 mL Dichlormethan gelöst. Zu dieser Lösung wurde Trifluoressigsäure (3.53 g, 30.9 mmol, 20.0 Äquiv.) langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Schließlich wurde die Reaktion beendet, indem unter kräftigem Rühren gesättigte wässrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung zum Gemisch getropft wurde, bis der pH-Wert basisch eingestellt war. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan (je 15 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat/Triethylamin, 1:1:0.05, V/V) gereinigt. Das Produkt wurde als gelblicher Feststoff (242 mg, 1.42 mmol, 92 %) erhalten.



## Experimenteller Teil

Summenformel:  $C_{11}H_{10}N_2$

Molare Masse: 170.22 g/mol

R<sub>f</sub>-Wert (Cyclohexan/Ethylacetat/Triethylamin, 1:1:0.05, V/V) = 0.28

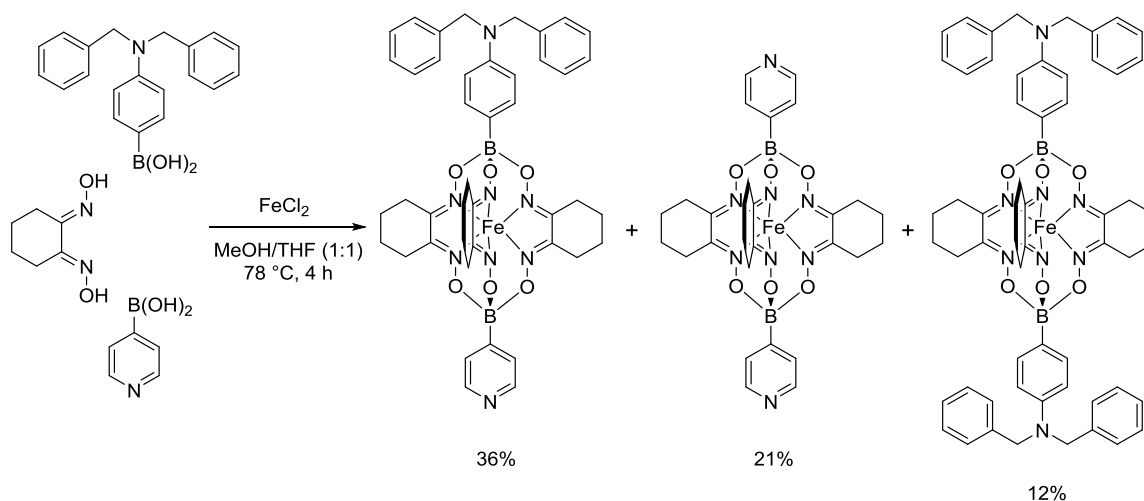
<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = 8.50 (d, <sup>3</sup>J<sub>7,6</sub> = 6.3 Hz, 2H, H-7), 7.53 (d, <sup>3</sup>J<sub>3,2</sub> = 8.6 Hz, 2H, H-3), 7.51 (d, <sup>3</sup>J<sub>6,7</sub> = 6.3 Hz, 2H, H-6), 6.75 (d, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 8.6 Hz, 2H, H-2), 4.44 (bs, 2H, NH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = 151.0 (C-7), 150.5 (C-5), 148.8 (C-1), 128.8 (C-3), 126.8 (C-4), 121.0 (C-6), 115.6 (C-2).

UV-Vis (λ [nm], CH<sub>3</sub>CN, 100 μM, 10 mm Küvette) = 305.

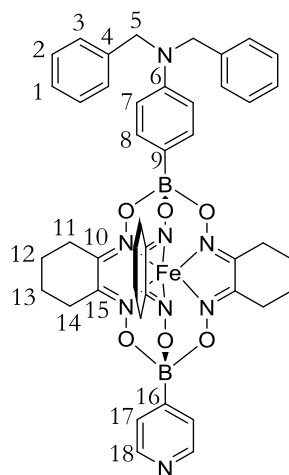
Die gefundenen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[188]</sup>

### Statistische Clathratkondensation; 24



Unter Argongasatmosphäre wurde wasserfreies Eisen(II)chlorid (200 mg, 1.61 mmol, 1.00 Äquiv.) in 20 mL trockenem und entgastem Methanol gelöst. In einem separaten Kolben wurden unter Argongasatmosphäre Nioxim (673 mg, 4.73 mmol, 3.00 Äquiv.), 4-Pyridinboronsäure (229 mg, 1.61 mmol, 1.00 Äquiv.) und *N,N*-Dibenzyl-4-aminobenzolboronsäure **23** (500 mg, 1.61 mmol, 1.00 Äquiv.) in trockenem und entgastem Methanol und THF (je 50 mL) gelöst und 30 Minuten refluxiert. Anschließend wurde die vorbereitete Eisen(II)chlorid-Lösung hinzugegeben und das Gemisch für weitere 3 Stunden refluxiert. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der

Rückstand in 100 mL Chloroform aufgenommen. Die Lösung wurde mit gesättigter wässriger Dinatrium-EDTA-Lösung und 5%iger Ammoniak-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan/Methanol, 1:0 → 1:0.05, V/V) gereinigt. Es wurden der unsymmetrische geschützte Clathratbaustein (873 mg, 1.03 mmol, 36%), der symmetrische Dipyridin-Clathratbaustein (223 mg, 0.34 mmol, 21%) und der symmetrische geschützte Dianilin-Clathratbaustein (199 mg, 0.19 mmol, 12%) jeweils als roter Feststoff erhalten.



Summenformel:  $C_{43}H_{46}B_2FeN_8O_6$

Molare Masse: 848.36 g/mol

$R_f$ -Wert (Dichlormethan/Methanol, 1:0.1, V/V) = 0.87

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 8.50 (pd,  $^3J_{18,17} = 5.7$  Hz, 2H, H-18), 7.53 (pd,  $^3J_{17,18} = 5.7$  Hz, 2H, H-17), 7.40 (d,  $^3J_{8,7} = 8.7$  Hz, 2H, H-8), 7.35 – 7.31 (m, 4H, H-2), 7.30 – 7.28 (m, 4H, H-3), 7.26 – 7.23 (m, 2H, H-1), 6.70 (d,  $^3J_{7,8} = 8.7$  Hz, 2H, H-7), 4.69 (s, 4H, H-5), 2.88 (m, 12H, H-11, H-14), 1.79 (m, 12H, H-12, H-13).

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 152.8 (C-10)\*, 152.3 (C-15)\*, 149.2 (C-6), 149.1 (C-18), 139.8 (C-4), 133.1 (C-8), 129.0 (C-2), 127.3(1) (C-1)\*\*, 127.2(7) (C-3)\*\*, 127.2(6) (C-17)\*\*, 112.4 (C-7), 55.1 (C-5), 26.8 (C-14)\*\*\*, 26.7 (C-11)\*\*\*, 22.1 (C-12, C-13).

\*Signale sind vertauschbar

\*\*Es sind drei Signale aufgelöst, die Zuordnung ist untereinander jedoch vertauschbar

\*\*\*Signale sind vertauschbar

Die Signale für die quartären Kohlenstoffatome C-9 und C-16 wurden nicht gefunden.

## Experimenteller Teil

$^{11}\text{B}$ -NMR (160 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 6.5 (B-(4-Pyridyl)), -23.8 (B-(4-N,N-Dibenzylanilin)).

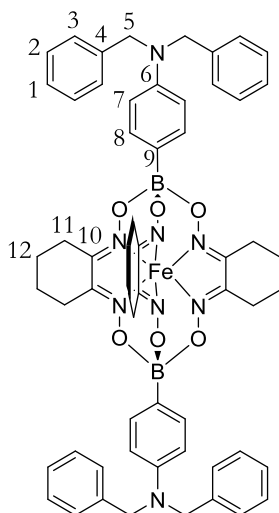
Die Zuordnung der  $^{11}\text{B}$ -Signale erfolgte durch den Vergleich mit den Spektren der beiden symmetrischen Produkte.

$^1\text{H}$ -2D-DOSY-NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K,  $\tau = 100$  ms):  $D = 6.77 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $r_b = 0.76 \text{ nm}$ ,  $d_b = 15.0 \text{ \AA}$ .

ESI(+)-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $M = \text{C}_{43}\text{H}_{46}\text{B}_2\text{FeN}_8\text{O}_6$ )  $m/z = 849.315$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 425.161  $[\text{M}+2\text{H}]^{2+}$ .

HRMS ( $\text{C}_{43}\text{H}_{46}\text{B}_2\text{FeN}_8\text{O}_6\text{H}^+$ ) berechnet = 846.3236  
gemessen = 846.3240

UV-Vis (Absorption,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 60.9  $\mu\text{mol/L}$ , 10 mm Küvette)  $\lambda$  [nm] = 256, 301, 310, 451.



Summenformel:  $\text{C}_{58}\text{H}_{60}\text{B}_2\text{FeN}_8\text{O}_6$

Molare Masse: 1042.63 g/mol

$R_f$ -Wert (Dichlormethan) = 0.95

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.41 (d,  $^3J_{8,7} = 8.6$  Hz, 4H, H-8), 7.34 – 7.31 (m, 8H, H-2), 7.30 – 7.28 (m, 8H, H-3), 7.26 – 7.23 (m, 4H, H-1), 6.69 (d,  $^3J_{7,8} = 8.6$  Hz, 4H, H-7), 4.68 (s, 8H, H-5), 2.85 (m, 12H, H-11), 1.77 (m, 12H, H-12).



$^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 152.0 (C-10), 149.1 (C-6), 139.8 (C-4), 133.1 (C-8), 129.0 (C-2), 127.3 (C-3)\*, 127.2 (C-1)\*, 112.4 (C-7), 55.1 (C-5), 26.7 (C-11), 22.2 (C-12).

\*Signale sind vertauschbar

Das Signal für das quartäre Kohlenstoffatom C-9 wurde nicht gefunden.

$^{11}\text{B}$ -NMR (160 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -19.9 (B-(4-*N,N*-Dibenzylanilin)).

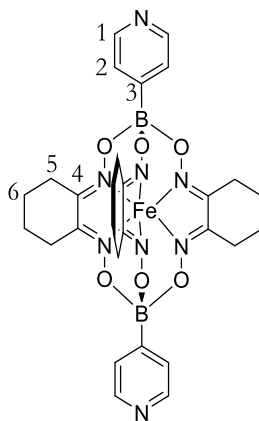
$^1\text{H}$ -2D-DOSY-NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K,  $\tau = 100$  ms):  $D = 6.24 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $r_b = 0.81 \text{ nm}$   
 $d_b = 16.3 \text{ \AA}$ .

ESI(+)-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $M = \text{C}_{58}\text{H}_{60}\text{B}_2\text{FeN}_8\text{O}_6$ )  $m/z = 1043.424$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 522.261  $[\text{M}+2\text{H}]^{2+}$ .

HRMS ( $\text{C}_{58}\text{H}_{60}\text{B}_2\text{FeN}_8\text{O}_6\text{H}^+$ ) berechnet = 1040.4332  
gemessen = 1040.4355

UV-Vis (Absorption,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 23.0  $\mu\text{mol/L}$ , 10 mm Küvette)  $\lambda$  [nm] = 260, 302, 451.

Die gefundenen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[221]</sup>



Summenformel:  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{FeN}_8\text{O}_6$

Molare Masse: 654.08 g/mol

$R_f$ -Wert (Dichlormethan : Methanol; 1 : 0.1 : V/V) = 0.65

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 8.51 (pd,  $^3J_{1,2} = 5.7 \text{ Hz}$ , 4H, H-1), 7.53 (pd,  $^3J_{2,1} = 5.7 \text{ Hz}$ , 4H, H-2), 2.91 (m, 12H, H-5), 1.82 (m, 12H, H-6).

$^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 153.0 (C-4), 149.2 (C-1), 127.3 (C-2), 26.8 (C-5), 22.1 (C-6).

## Experimenteller Teil

Das Signal für das quartäre Kohlenstoffatom C-3 wurde nicht gefunden.

$^{11}\text{B}$ -NMR (160 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 6.4 (B-(4-Pyridyl)).

$^1\text{H}$ -2D-DOSY-NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K,  $\tau = 100$  ms):  $D = 7.97 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $r_b = 0.63 \text{ nm}$   
 $d_b = 12.7 \text{ \AA}$ .

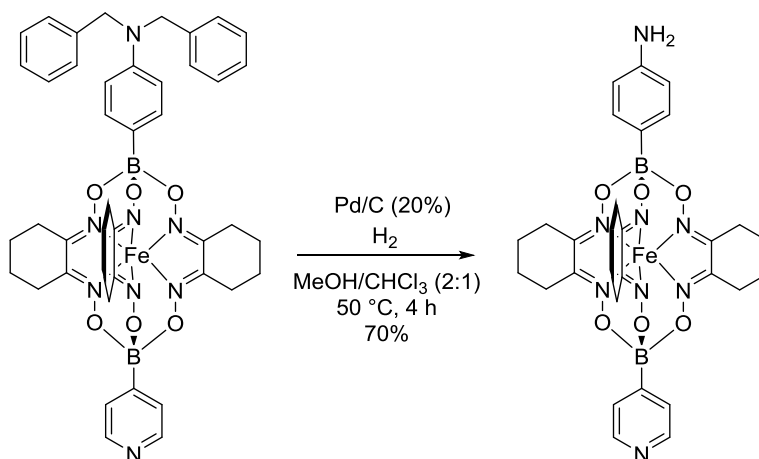
ESI(+)-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $M = \text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{FeN}_8\text{O}_6$ )  $m/z = 655.206$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 328.106  
 $[\text{M}+2\text{H}]^{2+}$ .

HRMS ( $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{FeN}_8\text{O}_6\text{H}^+$ ) berechnet = 652.2136  
gemessen = 652.2130

UV-Vis (Absorption,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 42.8  $\mu\text{mol/L}$ , 10 mm Küvette)  $\lambda$  [nm] = 268, 294, 450.

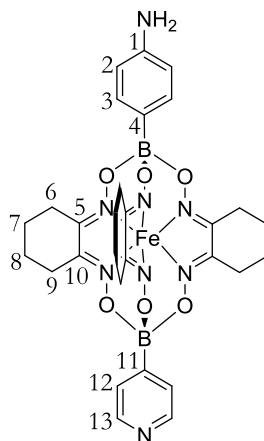
Die gefundenen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[221]</sup>

### [*Tris*[\mathbf{\mu}-[[1,2-cyclohexadion-1,2-di(oximato-\mathbf{\kappa}O)](2-)]-(4-pyridinylborato)-(4-anilinborato)(2-)-\mathbf{\kappa}N, \mathbf{\kappa}N^I, \mathbf{\kappa}N^{II}, \mathbf{\kappa}N^{III}, \mathbf{\kappa}N^{IV}, \mathbf{\kappa}N^V}]eisen(II); 25



In einem ausgeheizten Schlenk Kolben wurde die geschützte asymmetrische Ligandenvorstufe **24** (380 mg, 0.45 mmol, 1.00 Äquiv.) zusammen mit Palladium auf Aktivkohle (20%, 200 mg) in 40 mL trockenem Methanol und 20 mL trockenem Chloroform in einer Wasserstoffatmosphäre suspendiert. Die Wasserstoffatmosphäre wurde hierbei mithilfe eines mit Wasserstoff gefüllten Ballons hergestellt. Die Suspension wurde 4 Stunden lang auf 50 °C erwärmt und schließlich auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Gemisch wurde filtriert und der Rückstand mit 10 mL Methanol und 10 mL Chloroform gewaschen. Anschließend wurde das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 40 mL Chloroform

aufgenommen und erneut filtriert. Die organische Phase wurde zweimal mit je 25 mL einer gesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die organische Phase wurde unter vermindertem Druck auf ein Volumen von etwa 5 mL eingengt und anschließend wurden 15 mL *n*-Pentan hinzugegeben, wobei augenblicklich ein orange-roter Feststoff ausfiel. Der entstandene Feststoff wurde gesammelt, mit *n*-Pentan und Diethylether gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als orange-roter Feststoff (209 mg, 2.96 mmol, 70%) erhalten.



Summenformel:  $C_{29}H_{34}B_2FeN_8O_6$

Molare Masse: 668.11 g/mol

$^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 8.50 (d,  $^3J_{13,12} = 4.5$  Hz, 2H, H-13), 7.54 (d,  $^3J_{12,13} = 4.5$  Hz, 2H, H-12), 7.41 (d,  $^3J_{3,2} = 8.2$  Hz, 2H, H-3), 6.65 (d,  $^3J_{2,3} = 8.2$  Hz, 2H, H-2), 2.90 (m, 12H, H-6, H-9), 1.81 (m, 12H, H-7, H-8).

$^{13}C$ -NMR (126 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 152.8 (C-10)\*, 152.3 (C-5)\*, 149.0 (C-13), 147.1 (C-1), 133.2 (C-3), 127.3 (C-12), 114.6 (C-2), 26.8 (C-9)\*\*, 26.7 (C-6)\*\*, 22.2 (C-8)\*\*\*, 22.1 (C-7)\*\*\*.

\* Signale sind vertauschbar

\*\* Signale sind vertauschbar

\*\*\* Signale sind vertauschbar

Die  $^{13}C$ -Signale der quartären Kohlenstoffatome C-4 und C-11 wurden nicht beobachtet.

$^{11}B$ -NMR (160 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 6.59 (B-4-Pyridyl), -22.22 (B-Anilin).

Die Zuordnung erfolgte per Analogieschluss zu der geschützten Vorstufe.

## Experimenteller Teil

$^1\text{H}$ -2D-DOSY-NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K,  $\tau = 100$  ms):  $D = 7.74 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $r_b = 0.72 \text{ nm}$ ,  
 $d_b = 14.5 \text{ \AA}$ .

ESI(+)-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{M} = \text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{FeN}_8\text{O}_6$ )  $m/z = 669.222$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ ,  
 $335.115$   $[\text{M}+2\text{H}]^{2+}$ .

HRMS ( $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{FeN}_8\text{O}_6\text{H}^+$ ) berechnet = 666.2295  
gemessen = 666.2300

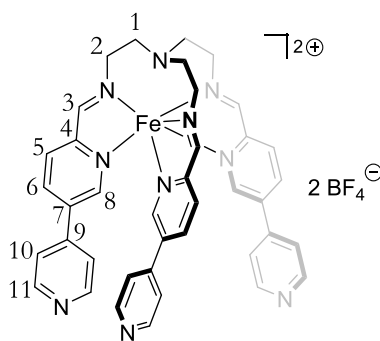
UV-Vis (Absorption,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 47.9  $\mu\text{mol/L}$ , 10 mm Küvette)  $\lambda$  [nm] = 240, 282, 451.

## 5.3 Synthesen der Metallkomplexe

### 5.3.1 Komplexe aus Kapitel 3.1

#### [Eisen(II)(Tren(Py)<sub>3</sub>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ; [Fe<sup>Py</sup>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Unter Argongasatmosphäre wurden (3,4'-Bipyridin)-6-carbaldehyd **1** (100 mg, 0.54 mmol, 3.00 Äquiv.) und *Tris*(2-aminoethyl)amin **2** (Tren) (27.1  $\mu$ L, 0.18 mmol, 1.00 Äquiv.) in 15 mL Acetonitril (HPLC grade) gelöst. Die Lösung wurde dreimal durch das Anlegen eines Vakuums und anschließendem Spülen mit Argon entgast und anschließend 30 Minuten bei 50 °C gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde Eisen(II)tetrafluoroborat-hexahydrat (61.1 mg, 0.18 mmol, 1.00 Äquiv.) hinzugegeben, die Lösung nochmals entgast und schließlich unter Argongasatmosphäre 20 Stunden bei 50 °C gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, filtriert und das Filtrat in 150 mL Diethylether getropft. Nach 30 Minuten wurde der entstandene Feststoff gesammelt, mehrmals vorsichtig mit Diethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Das Produkt wurde als violetter Feststoff (136.51 mg, 0.16 mmol, 86%) erhalten.



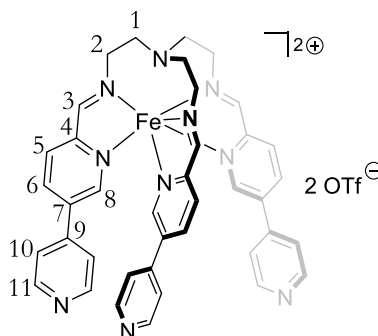
Summenformel:  $C_{39}H_{36}B_2F_8FeN_{10}$

Molare Masse: 874.24 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 9.44 (s, 1H, H-3), 8.60 (pd, <sup>3</sup>*J*<sub>11,10</sub> = 4.5 Hz, 2H, H-11), 8.50 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>6,5</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>6,8</sub> = 1.7 Hz, 1H, H-6), 8.45 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>5,6</sub> = 8.2 Hz, 1H, H-5), 7.43 (bs, 1H, H-8), 7.33 (pd, <sup>3</sup>*J*<sub>10,11</sub> = 4.5 Hz, 2H, H-10), 3.87 (m, 1H, H-2), 3.72 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>1,1'</sub> = 12.5 Hz, 1H, H-1), 3.26 (td, <sup>2</sup>*J*<sub>2,2'</sub> = 11.8 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>2,1</sub> = 3.7 Hz, 1H, H-2), 3.16 (td, <sup>2</sup>*J*<sub>1,1'</sub> = 12.5 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>1,2</sub> = 3.7 Hz, 1H, H-1).



Nachdem das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde Eisen(II)triflat-hexahydrat (4.18 mg, 9.05  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äquiv.) hinzugegeben, die Lösung nochmals entgast und schließlich unter Argonatmosphäre 20 Stunden bei 50 °C gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, filtriert und das Filtrat in 20 mL Diethylether getropft. Nach 10 Minuten wurde der entstandene Feststoff gesammelt, mehrmals vorsichtig mit Diethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Das Produkt wurde als violetter Feststoff (6.30 mg, 6.31  $\mu\text{mol}$ , 70%) erhalten.



Summenformel:  $\text{C}_{41}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{FeN}_{10}\text{O}_6\text{S}_2$

Molare Masse: 998.76 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 9.44 (s, 1H, H-3), 8.60 (pd,  $^3J_{11,10} = 4.5$  Hz, 2H, H-11), 8.50 (dd,  $^3J_{6,5} = 8.2$  Hz,  $^4J_{6,8} = 1.7$  Hz, 1H, H-6), 8.45 (d,  $^3J_{5,6} = 8.2$  Hz, 1H, H-5), 7.43 (bs, 1H, H-8), 7.33 (pd,  $^3J_{10,11} = 4.5$  Hz, 2H, H-10), 3.87 (m, 1H, H-2), 3.72 (d,  $^2J_{1,1'} = 12.5$  Hz, 1H, H-1), 3.26 (td,  $^2J_{2,2'} = 11.8$  Hz,  $^3J_{2,1} = 3.7$  Hz, 1H, H-2), 3.16 (td,  $^2J_{1,1'} = 12.5$  Hz,  $^3J_{1,2} = 3.7$  Hz, 1H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 172.3 (C-4), 157.7 (C-3), 154.2 (C-8), 151.7 (C-11), 143.4 (C-9), 139.6 (C-7), 138.2 (C-6), 129.8 (C-5), 122.4 (C-10), 60.3 (C-2), 54.6 (C-1).

$^{19}\text{F-NMR}$  (282 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -79.2 ( $\text{SO}_3\text{CF}_3$ ).

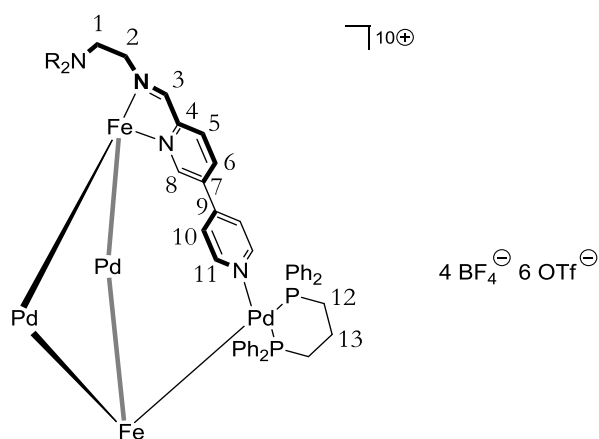
ESI(+)-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{M} = \text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{FeN}_{10}^{2+}$ )  $m/z$  = 849.3 [ $\text{M} + \text{OTf}$ ] $^+$ , 762.3 [ $\text{M} + \text{NO}_3$ ] $^+$ , 745.3 [ $\text{M} + \text{HCO}_2$ ] $^+$ , 735.3 [ $\text{M} + \text{Cl}$ ] $^+$ , 699.3 [ $\text{M} - \text{H}$ ] $^+$ , 350.2 [ $\text{M}$ ] $^{2+}$

HRMS ( $\text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{FeN}_{10}^{2+}$ )      berechnet = 349.1255  
   gemessen = 349.1257

UV-Vis (Absorption,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 100  $\mu\text{mol/L}$ , 10 mm Küvette)  $\lambda$  [nm] = 294, 385, 534, 580.

**[(Eisen(II)(Tren(Py)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Palladium(II)(dppp))<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(OTf)<sub>6</sub>; [BP<sup>Py</sup>]**

Unter Argongasatmosphäre wurde zu einer Lösung von [Fe<sup>Py</sup>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (5.00 mg, 5.72 μmol, 2.00 Äquiv.) in 0.7 mL Acetonitril (HPLC grade) [1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]palladium(II)triflat (7.01 mg, 8.58 μmol, 3.00 Äquiv.) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde dreimal durch das Anlegen eines Vakuums und anschließendem Spülen mit Argon entgast und anschließend 16 Stunden auf 50 °C erhitzt. Die resultierende Lösung wurde filtriert und das Filtrat tropfenweise in 20 mL Diethylether gegeben. Der entstandene Feststoff wurde nach 10 Minuten gesammelt, mehrmals vorsichtig mit Diethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Das Produkt wurde als blauer Feststoff (9.95 mg, 2.37 μmol, 83%) erhalten.



Summenformel: C<sub>165</sub>H<sub>150</sub>B<sub>4</sub>F<sub>34</sub>Fe<sub>2</sub>N<sub>20</sub>O<sub>18</sub>P<sub>6</sub>Pd<sub>3</sub>S<sub>6</sub>

Molare Masse: 4199.48 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (700 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = 9.33 (s, 6H, H-3), 8.66 (bs, 12H, H-11), 8.46 (d, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 8.3 Hz, 6H, H-5), 8.23 (d, <sup>3</sup>J<sub>6,5</sub> = 8.3 Hz, 6H, H-6), 7.60 – 7.44 (m, 36H, Ph<sub>dppp</sub>), 7.34 (m, 12H, H-10), 7.33 – 7.26 (m, 24H, Ph<sub>dppp</sub>), 6.97 (bs, 6H, H-8), 3.68 (bs, 6H, H-2), 3.52 (m, 6H, H-1), 3.13 – 3.05 (m, 30H, H-1, H-2, H-12, H-13).

<sup>13</sup>C-NMR (176 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = 173.0 (C-3), 158.6 (C-4), 153.2 (C-8), 151.6 (C-11), 145.7 (C-9), 139.3 (C-6), 136.5 (C-7), 133.9 (Ph<sub>dppp</sub>), 133.4 (C-10), 130.5 (Ph<sub>dppp</sub>), 129.8 (C-5), 60.8 (C-2), 54.8 (C-1), 22.3 (C-12), 18.2 (C-13).

<sup>19</sup>F-NMR (282 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = -78.9 (SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>), -150.6 (BF<sub>4</sub>).

<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = 7.64.



$^1\text{H}$ -2D-DOSY-NMR (700 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K,  $\tau = 125$  ms):  $D = 7.50 \cdot 10^{-10}$   $\text{m}^2/\text{s}$ ,  $r_b = 0.8$  nm,  $d_b = 16.2$  Å.

ESI(+)-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $M = \text{C}_{159}\text{H}_{150}\text{Fe}_2\text{N}_{20}\text{P}_6\text{Pd}_3^{10+}$ )  $m/z = 2074.7$   $[\text{M}+8\text{OTf}]^{2+}$  und  $[\text{M}_2+16\text{OTf}]^{4+}$ , 2058.2  $[\text{M}_2+15\text{OTf}]^{4+}$ , 2043.7  $[\text{M}+7\text{OTf}+\text{BF}_4]^{2+}$  und  $[\text{M}_2+14\text{OTf}+2\text{BF}_4]^{4+}$ , 2028.2  $[\text{M}_2+13\text{OTf}+3\text{BF}_4]^{4+}$ , 2013.2  $[\text{M}+6\text{OTf}+2\text{BF}_4]^{2+}$  und  $[\text{M}_2+12\text{OTf}+4\text{BF}_4]^{4+}$ , 1997.2  $[\text{M}_2+11\text{OTf}+5\text{BF}_4]^{4+}$ , 1981.7  $[\text{M}+5\text{OTf}+3\text{BF}_4]^{2+}$  und  $[\text{M}_2+10\text{OTf}+6\text{BF}_4]^{4+}$ , 1966.2  $[\text{M}_2+9\text{OTf}+7\text{BF}_4]^{4+}$ , 1950.3  $[\text{M}+4\text{OTf}+4\text{BF}_4]^{2+}$  und  $[\text{M}_2+8\text{OTf}+8\text{BF}_4]^{4+}$ , 1936.3  $[\text{M}_2+7\text{OTf}+9\text{BF}_4]^{4+}$ , 1919.3  $[\text{M}+3\text{OTf}+5\text{BF}_4]^{2+}$  und  $[\text{M}_2+6\text{OTf}+10\text{BF}_4]^{4+}$ , 1666.2  $[\text{M}-\text{Pd}(\text{dppp})+6\text{OTf}]^{2+}$ , 1635.2  $[\text{M}-\text{Pd}(\text{dppp})+5\text{OTf}+\text{BF}_4]^{2+}$ , 1604.2  $[\text{M}-\text{Pd}(\text{dppp})+4\text{OTf}+2\text{BF}_4]^{2+}$ , 1573.2  $[\text{M}-\text{Pd}(\text{dppp})+3\text{OTf}+3\text{BF}_4]^{2+}$ , 1542.3  $[\text{M}-\text{Pd}(\text{dppp})+2\text{OTf}+4\text{BF}_4]^{2+}$ , 1511.3  $[\text{M}-\text{Pd}(\text{dppp})+\text{OTf}+5\text{BF}_4]^{2+}$ , 1333.8  $[\text{M}+7\text{OTf}]^{3+}$ , 1313.1  $[\text{M}+6\text{OTf}+\text{BF}_4]^{3+}$ , 1292.2  $[\text{M}+5\text{OTf}+2\text{BF}_4]^{3+}$ , 1271.5  $[\text{M}+4\text{OTf}+3\text{BF}_4]^{3+}$ , 1250.5  $[\text{M}+3\text{OTf}+4\text{BF}_4]^{3+}$ , 1061.1  $[\text{M}-\text{Pd}(\text{dppp})+5\text{OTf}]^{3+}$ , 1040.5  $[\text{M}-\text{Pd}(\text{dppp})+4\text{OTf}+\text{BF}_4]^{3+}$ , 1019.8  $[\text{M}-\text{Pd}(\text{dppp})+3\text{OTf}+2\text{BF}_4]^{3+}$ , 999.2  $[\text{M}-\text{Pd}(\text{dppp})+2\text{OTf}+3\text{BF}_4]^{3+}$ , 978.2  $[\text{M}-\text{Pd}(\text{dppp})+\text{OTf}+4\text{BF}_4]^{3+}$ , 957.2  $[\text{M}-\text{Pd}(\text{dppp})+5\text{BF}_4]^{3+}$ .

HRMS ( $\text{C}_{159}\text{H}_{150}\text{Fe}_2\text{N}_{20}\text{P}_6\text{Pd}_3+4\text{OTf}+3\text{BF}_4^{3+}$ ) berechnet = 1269.4944

gemessen = 1269.4982

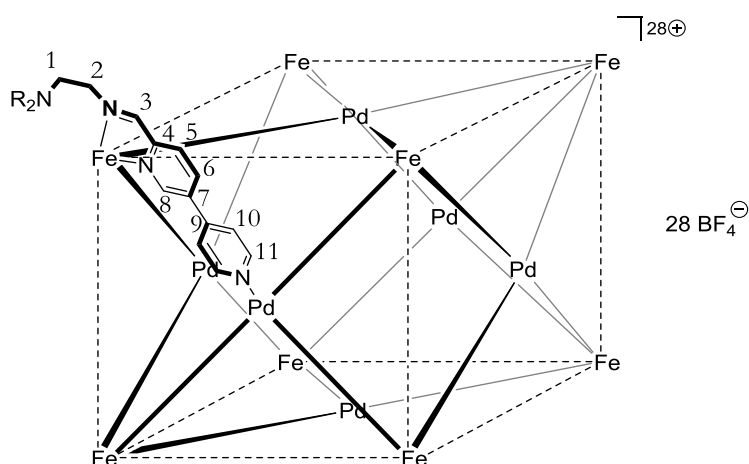
UV-Vis (Absorption,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 1425  $\mu\text{mol}/\text{L}$ , 0.01 mm Küvette)  $\lambda$  [nm] = 298, 390, 546, 596.

Mittels langsamer Diffusion von Diethylether in eine konzentrierte Lösung des Komplexes in Acetonitril wurden nach 3 Tagen dunkelblaue kristalline Platten erhalten, die für die Einkristallstrukturanalyse verwendet werden konnten.

Kristallstrukturdaten:  $[\text{C}_{159}\text{H}_{150}\text{Fe}_2\text{N}_{20}\text{P}_6\text{Pd}_3]^{10+} \cdot 5.1(\text{CF}_3\text{SO}_3)^- \cdot 4.9(\text{BF}_4)^-$ ;  $M = 4502.55$  g/mol; Kristallaussehen: klares dunkelblaues Plättchen; Kristallabmessungen: 0.457 x 0.335 x 0.078  $\text{mm}^3$ ; Kristallsystem: triklin; Raumgruppe:  $P\bar{1}$ ; Elementarzelle:  $a = 19.0094(3)$  Å,  $b = 19.2043(4)$  Å,  $c = 35.1158(6)$  Å,  $\alpha = 74.7559(16)^\circ$ ,  $\beta = 87.3719(14)^\circ$ ,  $\gamma = 69.7033(16)^\circ$ ,  $V = 11585.8(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 1.291$  g/cm<sup>3</sup>;  $F(000) = 4579.0$ ; Absorptionskoeffizient  $\mu = 4.383$  mm<sup>-1</sup>;  $T = 123.0(1)$  K,  $\theta_{\text{max}} = 148.974^\circ$ ; beobachtete Reflexe: 131362, symmetrieunabhängige Reflexe: 46024 ( $R_{\text{int}} = 0.0324$ ); Daten: 46024, Restraints: 13552, Parameter: 3424; GooF = 1.031; finale R-Indizes ( $I > 2\sigma(I)$ ):  $R = 0.0740$ ,  $wR = 0.2077$ , R-Indizes (alle Reflexe):  $R = 0.0827$ ,  $wR = 0.2161$ ; max. Differenz zwischen Peak und Hole: 2.154 und -1.569 e/Å<sup>3</sup>; Messung: *Agilent SuperNova* Dual Diffraktometer, Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54184$  Å) Strahlung, empirische Absorptionskorrektur.

**[(Eisen(II)(Tren(Py)<sub>3</sub>)<sub>8</sub>(Palladium(II))<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>28</sub> ; [CU<sup>Py</sup>]**

Unter Argongasatmosphäre wurde zu einer Lösung von [Fe<sup>Py</sup>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (5.00 mg, 5.72 μmol, 8.00 Äquiv.) in 0.7 mL Acetonitril (HPLC grade) [Tetrakis(acetonitril)]palladium(II)tetrafluoroborat (1.91 mg, 4.29 μmol, 6.00 Äquiv.) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde dreimal durch das Anlegen eines Vakuums und anschließendem Spülen mit Argon entgast und anschließend 5 Tage auf 65 °C erhitzt. Die resultierende Lösung wurde filtriert und das Produkt mittels Gasdiffusionskristallisation mit Diethylether ausgefällt. Der Feststoff wurde gesammelt, mehrmals vorsichtig mit Diethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Das Produkt wurde als dunkelblauer Feststoff (5.67 mg, 0.65 μmol, 91%) erhalten.



Summenformel: C<sub>312</sub>H<sub>288</sub>B<sub>28</sub>F<sub>112</sub>Fe<sub>8</sub>N<sub>80</sub>Pd<sub>6</sub>

Molare Masse: 8674.08 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (700 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = 9.11 (s, 24H, H-3), 8.41(bs, 72H, H-11, H-5), 8.23 (bs, 24H, H-6), 7.73 (bs, 48H, H-10), 7.46 (bs, 24H, H-8), 3.49 (bs, 24H, H-2), 3.36 (bs, 24H, H-1), 3.02 (bs, 48H, H-1, H-2).

<sup>13</sup>C-NMR (176 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = 173.5 (C-3), 159.0 (C-4), 153.6 (C-8), 152.9 (C-11), 148.4 (C-9), 138.0 (C-6), 130.2 (C-7), 127.3 (C-10), 114.7 (C-5), 59.9 (C-2), 55.3 (C-1).

<sup>19</sup>F-NMR (282 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = -151.1 (BF<sub>4</sub>).

<sup>1</sup>H-2D-DOSY-NMR (700 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K, τ = 175 ms): D = 5.11·10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>/s, r<sub>b</sub> = 1.2 nm, d<sub>b</sub> = 23.7 Å.

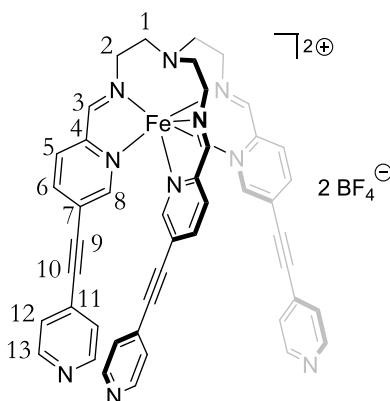
ESI(+)-MS (CH<sub>3</sub>CN, M = C<sub>312</sub>H<sub>288</sub>Fe<sub>8</sub>N<sub>80</sub>Pd<sub>6</sub><sup>28+</sup>)  $m/z = 1647.9$  [M+23BF<sub>4</sub>]<sup>5+</sup>, 1358.8 [M+22BF<sub>4</sub>]<sup>6+</sup>, 1152.2 [M+21BF<sub>4</sub>]<sup>7+</sup>, 997.6 [M+20BF<sub>4</sub>]<sup>8+</sup>, 877.1 [M+19BF<sub>4</sub>]<sup>9+</sup>, 780.6 [M+18BF<sub>4</sub>]<sup>10+</sup>, 701.7 [M+17BF<sub>4</sub>]<sup>11+</sup>, 636.1 [M+16BF<sub>4</sub>]<sup>12+</sup>, 580.4 [M+15BF<sub>4</sub>]<sup>13+</sup>.

HRMS (C<sub>312</sub>H<sub>288</sub>Fe<sub>8</sub>N<sub>80</sub>Pd<sub>6</sub>+20BF<sub>4</sub><sup>8+</sup>)      berechnet = 996.5609  
    gemessen = 996.5812

UV-Vis (Absorption, CH<sub>3</sub>CN, 1152 μmol/L, 0.01 mm Küvette) λ [nm] = 295, 388, 594.

### [Eisen(II)(Tren(Py<sup>Spac</sup>)<sub>3</sub>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; [Fe<sup>Spac</sup>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Unter Argongasatmosphäre wurden 5-[2-(4-Pyridyl)ethinyl]pyridin-2-carbaldehyd (25.0 mg, 120 μmol, 3.00 Äquiv.), und Tris(2-aminoethyl)amin (5.85 mg, 40.0 μmol, 1.00 Äquiv.) in 3 mL Acetonitril (HPLC grade) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Eisen(II)tetrafluoroborat-Hexahydrat (13.5 mg, 40.0 μmol, 1.00 Äquiv.) zugegeben und die Lösung dreimal durch Anlegen eines Vakuums und anschließendem Spülen mit Argon entgast. Unter Argongasatmosphäre wurde die dunkelblaue Lösung bei 50 °C für 16 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung filtriert und in 80 mL Diethylether getropft, wobei sofort ein dunkelblauer Niederschlag entstand. Nach 30 Minuten wurde der Niederschlag gesammelt, mit Diethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Das Produkt wurde als dunkelblauer Feststoff (36.8 mg, 38.9 μmol, 97 %) erhalten. Die Verbindung musste im Kühlschrank gelagert werden und innerhalb weniger Tage verbraucht werden.



Summenformel: C<sub>45</sub>H<sub>36</sub>B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>FeN<sub>10</sub>

Molare Masse: 946.31 g/mol

## Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 9.32 (bs, 3H, H-3), 8.62 (pd,  $^3J_{13,12} = 6.1$  Hz, 6H, H-13), 8.36 (d,  $^3J_{5,6} = 8.1$  Hz, 3H, H-5), 8.34 (dd,  $^3J_{6,5} = 8.1$  Hz,  $^4J_{6,8} = 1.3$  Hz, 3H, H-6), 7.45 (bs, 3H, H-8), 7.39 (pd,  $^3J_{12,13} = 6.1$  Hz, 6H, H-12), 3.75 (d,  $^2J_{2,2} = 10.2$  Hz, 3H, H-2), 3.60 (d,  $^2J_{1,1} = 12.8$  Hz, 3H, H-1), 3.18 – 3.06 (m, 6H, H-2, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 172.6 (C-3), 157.8 (C-8), 157.1 (C-4), 151.2 (C-13), 142.4 (C-6), 130.1 (C-5), 129.4 (C-11), 126.3 (C-12), 94.6 (C-10), 89.1 (C-9), 60.1 (C-2), 54.8 (C-1).

Das Signal des Kohlenstoffatoms C-7 konnte leider nicht aufgelöst werden.

$^{19}\text{F-NMR}$  (470 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -151.7 ( $\text{BF}_4@[\text{Fe}^{\text{Spac}}]$ ), -151.8 ( $\text{BF}_4$ ); Verhältnis 0.2 : 0.8.

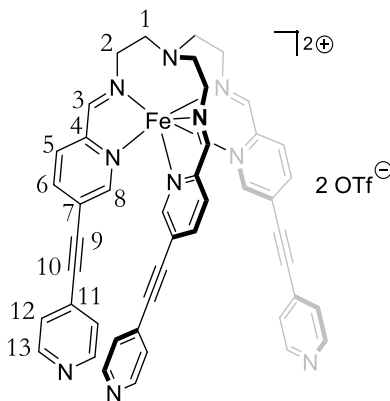
$^1\text{H-2D-DOSY-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K,  $\tau = 75$  ms):  $D = 8.40 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $r_b = 0.67 \text{ nm}$ ,  $d_b = 13.4 \text{ \AA}$ .

ESI(+)-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $M = \text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{FeN}_{10}^{2+}$ )  $m/z = 859.3$  [ $M + \text{BF}_4$ ] $^+$ , 386.1 [ $M$ ] $^{2+}$ .

HRMS ( $\text{C}_{45}\text{H}_{36}\text{FeN}_{10}(\text{BF}_4)^+$ ) berechnet = 859.2506  
gemessen = 859.2514

### **[Eisen(II)(Tren(Py<sup>Spac</sup>)<sub>3</sub>)](OTf)<sub>2</sub>; [Fe<sup>Spac</sup>](OTf)<sub>2</sub>**

Unter Argongasatmosphäre wurden 5-[2-(4-Pyridyl)ethinyl]pyridin-2-carbaldehyd (30.0 mg, 144  $\mu\text{mol}$ , 3.00 Äquiv.), und Tris(2-aminoethyl)amin (7.02 mg, 48.0  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äquiv.) in 3 mL Acetonitril (HPLC grade) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Eisen(II)triflat-Hexahydrat (22.2 mg, 48.0  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äquiv.) zugegeben und die Lösung dreimal durch Anlegen eines Vakuums und anschließendem Spülen mit Argon entgast. Unter Argonatmosphäre wurde die dunkelblaue Lösung bei 50 °C für 16 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung filtriert und in 80 mL Diethylether getropft, wobei sofort ein dunkelblauer Niederschlag entstand. Nach 30 Minuten wurde der Niederschlag gesammelt, mit Diethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Das Produkt wurde als dunkelblauer Feststoff (51.6 mg, 48.0  $\mu\text{mol}$ , quant.) erhalten. Die Verbindung musste im Kühlschrank gelagert werden und innerhalb weniger Tage verbraucht werden.



Summenformel:  $C_{47}H_{36}F_6FeN_{10}O_6S_2$

Molare Masse: 1070.82 g/mol

$^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 9.33 (bs, 3H, H-3), 8.62 (pd,  $^3J_{13,12} = 6.1$  Hz, 6H, H-13), 8.36 (d,  $^3J_{5,6} = 8.1$  Hz, 3H, H-5), 8.33 (dd,  $^3J_{6,5} = 8.1$  Hz,  $^4J_{6,8} = 1.3$  Hz, 3H, H-6), 7.45 (bs, 3H, H-8), 7.39 (pd,  $^3J_{12,13} = 6.1$  Hz, 6H, H-12), 3.75 (d,  $^2J_{2,2} = 10.2$  Hz, 3H, H-2), 3.61 (d,  $^2J_{1,1} = 12.8$  Hz, 3H, H-1), 3.18 – 3.09 (m, 6H, H-2, H-1).

$^{13}C$ -NMR (126 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 172.6 (C-3), 157.8 (C-8), 151.2 (C-13), 142.4 (C-6), 130.1 (C-5), 129.4 (C-11), 126.2 (C-12), 94.6 (C-10), 89.1 (C-9), 60.1 (C-2), 54.8 (C-1).

Die Signale der Kohlenstoffatome C-4 und C-7 konnten leider nicht aufgelöst werden.

$^{19}F$ -NMR (470 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -79.3 ( $CF_3SO_3^-$ ).

$^1H$ -2D-DOSY-NMR (500 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K,  $\tau = 75$  ms):  $D = 8.14 \cdot 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s,  $r_b = 0.69$  nm,  $d_b = 13.9$  Å.

ESI(+)-MS ( $CH_3CN$ ,  $M = C_{39}H_{36}FeN_{10}^{2+}$ )  $m/z = 921.2$  [ $M+OTf$ ]<sup>+</sup>, 386.1 [ $M$ ]<sup>2+</sup>.

HRMS ( $C_{45}H_{36}FeN_{10}(OTf)^+$ ) berechnet = 921.1992  
gemessen = 921.1997

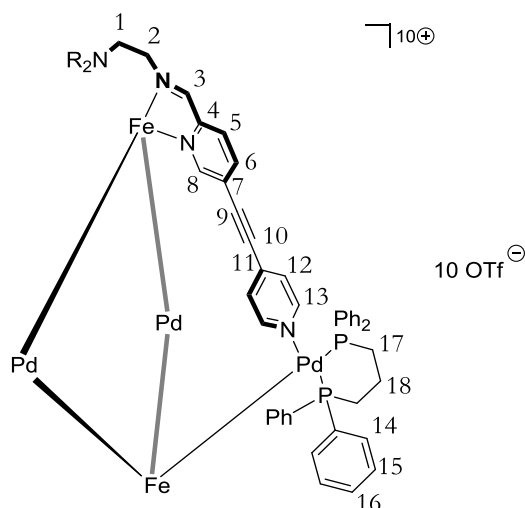
Zur Kristallisation des Komplexes wurden 2.5 mg der Substanz in 0.2 mL Acetonitril (HPLC grade) gelöst und filtriert. Durch langsame Gasdiffusion von Diethylether über 2 Tage wurden dunkelblaue kristalline Blöcke erhalten, die zur Einkristallstrukturanalyse verwendet werden konnten.

## Experimenteller Teil

Kristallstrukturdaten: (C<sub>47</sub>H<sub>36</sub>F<sub>6</sub>FeN<sub>10</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>); M = 1070.83 g/mol; Kristallaussehen: klares braunes Plättchen; Kristallabmessungen: 0.40 x 0.14 x 0.03 mm<sup>3</sup>; Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe: P2<sub>1</sub>/c; Elementarzelle: a = 15.6255(17) Å, b = 21.010(2) Å, c = 14.8844(17) Å, α = 90°, β = 95.955(5)°, γ = 90°, V = 4860.0(9) Å<sup>3</sup>, Z = 4, ρ<sub>calc</sub> = 1.464 g/cm<sup>3</sup>; F(000) = 2192.0; Absorptionskoeffizient μ = 0.479 mm<sup>-1</sup>; T = 100 K, θ<sub>max</sub> = 50.498°; beobachtete Reflexe: 49768, symmetrieunabhängige Reflexe: 8630 (R<sub>int</sub> = 0.1472); Daten: 8630, Restraints: 193, Parameter: 713; GooF = 1.099; finale R-Indizes (I > 2σ(I)): R = 0.1215, wR = 0.2341, R-Indizes (alle Reflexe): R = 0.2289, wR = 0.2816; max. Differenz zwischen Peak und Hole: 1.32 und -0.85 e/Å<sup>3</sup>; Messung: *Bruker X8-KappaApexII* Diffraktometer, Mo-Kα (λ = 0.71073 Å) Strahlung, empirische Absorptionskorrektur.

### [(Eisen(II)(Tren(Py<sup>Spac</sup>)<sub>3</sub>))<sub>2</sub>(Palladium(II)(dppp))<sub>3</sub>](OTf)<sub>10</sub>; [BP<sup>Spac</sup>]

Unter Argongasatmosphäre wurden [Fe<sup>Spac</sup>](OTf)<sub>2</sub> (7.00 mg, 6.54 μmol, 2.00 Äquiv.) und 1,3-Bis(diphenylphosphino)propanpalladium(II)triflat (8.01 mg, 9.81 μmol, 3.00 Äquiv.) in 0.7 mL Acetonitril gelöst. Die Lösung wurde dreimal durch Anlegen eines Vakuums und anschließendem Spülen mit Argon entgast. Unter Argongasatmosphäre wurde die dunkelblaue Lösung bei 50 °C für 16 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung filtriert und in 50 mL Diethylether getropft, wobei sofort ein dunkelblauer Niederschlag entstand. Nach 30 Minuten wurde der Niederschlag gesammelt, mit Diethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Das Produkt wurde als dunkelblauer Feststoff (14.3 mg, 3.11 μmol, 95 %) erhalten. Die Substanz zersetzt sich auch im Kühlschrank langsam unter Bildung eines braunen Feststoffs.



Summenformel: C<sub>181</sub>H<sub>150</sub>F<sub>30</sub>Fe<sub>2</sub>N<sub>20</sub>O<sub>30</sub>P<sub>6</sub>Pd<sub>3</sub>S<sub>10</sub>

Molare Masse: 4592.65 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 9.22 (bs, 6H, H-3), 8.72 (d,  $^3J_{5,6} = 5.1$  Hz, 6H, H-5), 8.35 (bs, 6H, H-6), 7.68 - 7.64 (m, 12H, H-13), 7.57 - 7.52 (m, 12H, H-16), 7.47 - 7.42 (m, 24 H, H-14), 7.41 - 7.33 (m, 24H, H-15), 7.30 - 7.27 (m, 6H, H-8), 7.06 (bs, 12H, H-12), 3.62 (d,  $^3J_{2,1} = 7.4$  Hz, 6H, H-2), 3.46 (d,  $^3J_{1,2} = 7.4$  Hz, 6H, H-1), 3.12 - 3.02 (m, 30H, H-1, H-2, H-17, H-18).

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 173.0 (C-3), 157.9 (C-8), 151.3 (C-5), 143.2 (C-6), 134.4 (C-13), 133.6 (C-16), 133.2 (C-14), 130.5 (C-15), 130.4 (C-4), 129.3 (C-12), 124.5 (C-7), 123.4 (C-11), 92.9 (C-10), 92.3 (C-9), 60.3 (C-2), 54.9 (C-1), 22.5 (C-17), 18.3 (C-18).

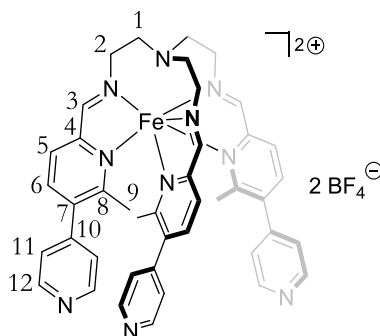
$^1\text{H-2D-DOSY-NMR}$  (700 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K,  $\tau = 150$  ms):  $D = 4.29 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $r_b = 1.2 \text{ nm}$ ,  $d_b = 23.4 \text{ \AA}$ .

ESI(+)-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $M = \text{C}_{161}\text{H}_{150}\text{Fe}_2\text{N}_{20}\text{P}_6\text{Pd}_3^{10+}$ )  $m/z = 1738.18$   $[\text{M-Pd(dppp)+6OTf}]^{2+}$ , 1381.46  $[\text{M+7OTf}]^{3+}$ , 1330.19  $[\text{M-Pd(dppp)+4OTf}]^{4+}$ , 1203.10  $[\text{M-C}_{47}\text{H}_{36}\text{FeN}_{10}\text{-Pd(dppp)+4OTf}]^{2+}$ , 1109.13  $[\text{M-Pd(dppp)+5OTf}]^{3+}$ , 921.21  $[\text{C}_{47}\text{H}_{36}\text{FeN}_{10}\text{+OTf}]^+$ , 667.01  $[\text{Pd(dppp)+OTf}]^+$ .

## 5.3.2 Komplexe aus Kapitel 3.2

**[Eisen(II)(Tren(MePy)<sub>3</sub>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; [Fe<sup>MePy</sup>]**

Unter Argongasatmosphäre wurden 6-Methyl-5-(4'-pyridyl)pyridin-2-carbaldehyd **7** (50.0 mg, 0.25 mmol, 3.00 Äquiv.) und *Tris*(2-aminoethyl)amin **2** (Tren) (12.6  $\mu$ L, 80.0  $\mu$ mol, 1.00 Äquiv.) in 8 mL Acetonitril (HPLC grade) gelöst. Die Lösung wurde dreimal durch das Anlegen eines Vakuums und anschließendem Spülen mit Argon entgast und anschließend 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Schließlich wurde Eisen(II)tetrafluoroborat-Hexahydrat (28.4 mg, 80.0  $\mu$ mol, 1.00 Äquiv.) hinzugegeben, die Lösung nochmals entgast und schließlich unter Argongasatmosphäre 16 Stunden bei 50 °C gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, filtriert und das Filtrat in 100 mL entgasten Diethylether getropft. Nach 30 Minuten wurde der entstandene Feststoff gesammelt, mehrmals vorsichtig mit Diethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Das Produkt wurde als roter Feststoff (73.1 mg, 0.08 mmol, 92%) erhalten.



Summenformel:  $C_{42}H_{42}B_2F_8FeN_{10}$

Molare Masse: 916.32 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 236.97 (bs), 169.28 (bs), 68.86 (bs), 44.71 (vbs), 36.45 (bs), 8.92 (bs), 6.89 (bs), -7.16 (bs), -13.32 (bs).

ESI(+)-MS (CH<sub>3</sub>CN, M = C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>FeN<sub>10</sub><sup>2+</sup>)  $m/z$  = 829.29 [M+BF<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 761.29 [M+F]<sup>+</sup>, 371.15 [M]<sup>2+</sup>.

HRMS (C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>FeN<sub>10</sub><sup>2+</sup>) berechnet = 371.1465

gemessen = 371.1474

UV-Vis (Absorption, CH<sub>3</sub>CN, 170.5  $\mu$ mol/L, 10 mm Küvette)  $\lambda$  [nm] = 298, 503.



Magnetisches Verhalten (in Lösung via Evans-Methode, 300 MHz  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K)  
 $\chi_m T$  [ $\text{cm}^3\text{K/mol}$ ] = 3.07.

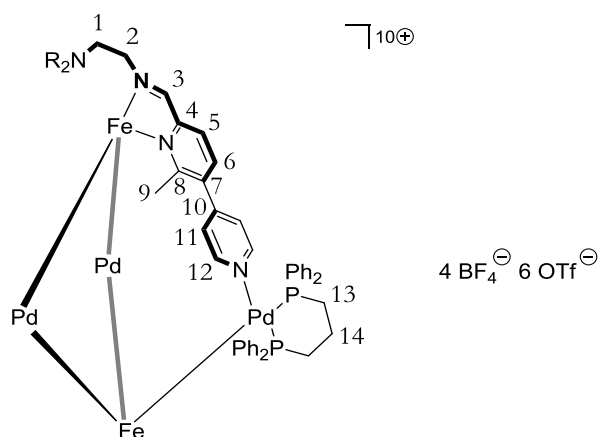
Mittels langsamer Diffusion von Diethylether in eine konzentrierte Lösung des Komplexes in Acetonitril wurden nach 5 Tagen dunkelrote kristalline Plättchen erhalten, die für die Einkristallstrukturanalyse verwendet werden konnten.

Kristallstrukturdaten:  $(\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_{10})_2 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_3$ ;  $M = 1955.81$  g/mol; Kristallaussehen: klares rotes Plättchen; Kristallabmessungen:  $0.26 \times 0.12 \times 0.06$  mm<sup>3</sup>; Kristallsystem: triklin; Raumgruppe: P-1; Elementarzelle:  $a = 15.194(2)$  Å,  $b = 17.666(3)$  Å,  $c = 19.218(3)$  Å,  $\alpha = 66.566(9)^\circ$ ,  $\beta = 89.444(8)^\circ$ ,  $\gamma = 74.478(9)^\circ$ ,  $V = 4532.9(13)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 1.433$  g/cm<sup>3</sup>;  $F(000) = 2020.0$ ; Absorptionskoeffizient  $\mu = 0.414$  mm<sup>-1</sup>;  $T = 99.98$  K,  $\theta_{\text{max}} = 52^\circ$ ; beobachtete Reflexe: 65533, symmetrieunabhängige Reflexe: 17434 ( $R_{\text{int}} = 0.3014$ ); Daten: 17434, Restraints: 498, Parameter: 1272; GooF = 1.043; finale R-Indizes ( $I > 2\sigma(I)$ ):  $R = 0.1722$ ,  $wR = 0.3569$ , R-Indizes (alle Reflexe):  $R = 0.2855$ ,  $wR = 0.4097$ ; max. Differenz zwischen Peak und Hole: 1.27 und  $-1.41$  e/Å<sup>3</sup>; Messung: *Bruker D8-Venture* Diffraktometer, Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073$  Å) Strahlung, empirische Absorptionskorrektur.

### **$[(\text{Eisen(II)(Tren(MePy)}_3)_2)(\text{Palladium(II)(dppp)}_3)](\text{BF}_4)_4(\text{OTf})_6$ ; $[\text{BP}^{\text{MePy}}]$**

Unter Argongasatmosphäre wurde zu einer Lösung von  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$  (10.00 mg, 10.9  $\mu\text{mol}$ , 2.00 Äquiv.) in 1.4 mL Acetonitril (HPLC grade) [1,3-*Bis*(diphenylphosphino)-propan]palladium(II)triflat (13.37 mg, 16.4  $\mu\text{mol}$ , 3.00 Äquiv.) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde dreimal durch das Anlegen eines Vakuums und anschließendem Spülen mit Argon entgast und anschließend 16 Stunden auf 50 °C erhitzt. Die resultierende Lösung wurde filtriert und das Filtrat tropfenweise in 40 mL Diethylether gegeben. Der entstandene Feststoff wurde nach 10 Minuten gesammelt, mehrmals vorsichtig mit Diethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Das Produkt wurde als roter Feststoff (22.2 mg, 5.08  $\mu\text{mol}$ , 94%) erhalten.

## Experimenteller Teil



Summenformel:  $C_{171}H_{162}B_4F_{34}Fe_2N_{20}O_{18}P_6Pd_3S_6$

Molare Masse: 4370.44 g/mol

$^1H$ -NMR (300 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 237.65 (bs), 171.52 (bs), 66.83 (bs), 44.25 (vbs), 36.19 (bs), 8.78 (bs), 7.87 (m), 6.70 (m), 3.19 (m), 2.91-2.86 (m), -6.75 (bs), -14.01 (bs).

ESI(+)-MS ( $CH_3CN$ ,  $M = C_{165}H_{162}Fe_2N_{20}P_6Pd_3^{10+}$ )  $m/z = 2102.2 [M_2+BF_4+15OTf]^{4+}$ , 2071.2  $[M_2+3BF_4+13OTf]^{4+}$ , 2055.5  $[M+2BF_4+6OTf]^{2+}$ ;  $[M_2+4BF_4+12OTf]^{4+}$ , 2039.7  $[M_2+5BF_4+11OTf]^{4+}$ , 2024.0  $[M+3BF_4+5OTf]^{2+}$ ;  $[M_2+6BF_4+10OTf]^{4+}$ , 2008.2  $[M_2+7BF_4+9OTf]^{4+}$ , 1993.0  $[M+4BF_4+4OTf]^{2+}$ ;  $[M_2+8BF_4+8OTf]^{4+}$ , 1977.3  $[M_2+9BF_4+7OTf]^{4+}$ , 1961.5  $[M+5BF_4+3OTf]^{2+}$ ;  $[M_2+10BF_4+6OTf]^{4+}$ , 1362.0  $[M+7OTf]^{3+}$ , 1341.4  $[M+BF_4+6OTf]^{3+}$ , 1320.4  $[M+2BF_4+5OTf]^{3+}$ , 1299.4  $[M+3BF_4+4OTf]^{3+}$ , 1278.8  $[M+4BF_4+3OTf]^{3+}$ , 1268.5  $[M_2+9BF_4+5OTf]^{6+}$ , 1258.4  $[M+5BF_4+2OTf]^{3+}$ , 1089.2  $[M-Pd(dppp)+5OTf]^{3+}$ , 1068.5  $[M-Pd(dppp)+BF_4+4OTf]^{3+}$ , 1047.86  $[M-Pd(dppp)+2BF_4+3OTf]^{3+}$ , 1027.2  $[M-Pd(dppp)+3BF_4+2OTf]^{3+}$ , 984.4  $[M+6OTf]^{4+}$ , 953.3  $[M+2BF_4+4OTf]^{4+}$ , 937.3  $[M+3BF_4+3OTf]^{4+}$ , 921.8  $[M+4BF_4+2OTf]^{4+}$ , 891.4  **$[ML-1+OTf]^+$** , 829.4  $[Eisen(II)(Tren(MePy)_3)+BF_4]^+$ , 761.4  $[Eisen(II)(Tren(MePy)_3)+F]^+$ , 667.1  $[Pd(dppp)+OTf]^+$ , 371.2  $[Eisen(II)(Tren(MePy)_3)]^{2+}$ , 259.1  $[Pd(dppp)]^{2+}$ .

HRMS ( $C_{165}H_{162}Fe_2N_{20}P_6Pd_3+5OTf+2BF_4^{3+}$ ) berechnet = 1320.1758

gemessen = 1320.1771

UV-Vis (Absorption,  $CH_3CN$ , 3821  $\mu mol/L$ , 0.01 mm Küvette)  $\lambda$  [nm] = 269, 299, 505.

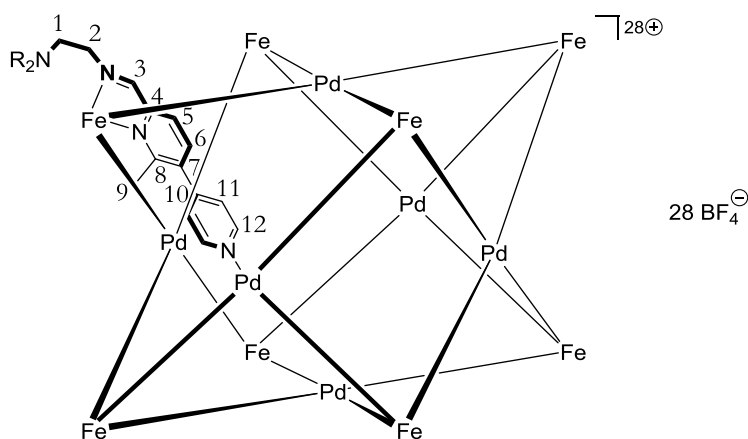
Magnetisches Verhalten (in Lösung via Evans-Methode, 300 MHz  $CD_3CN$ , 298 K)  $\chi_m T$  [ $cm^3 K/mol$ ] = 5.95.

Mittels langsamer Diffusion von Diethylether in eine konzentrierte Lösung des Komplexes in Acetonitril wurden nach 3 Tagen rote kristalline Platten erhalten, die für die Einkristallstrukturanalyse verwendet werden konnten.

Kristallstrukturdaten:  $[\text{C}_{165}\text{H}_{162}\text{Fe}_2\text{N}_{20}\text{P}_6\text{Pd}_3]^{10+} \cdot 3(\text{CF}_3\text{SO}_3)^- \cdot (\text{BF}_4)^-$ ;  $M = 3574.87 \text{ g/mol}$ ;  
 Kristallaussehen: klares rotes Plättchen; Kristallabmessungen:  $0.32 \times 0.08 \times 0.04 \text{ mm}^3$ ;  
 Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe: C2/c; Elementarzelle:  $a = 58.121(12) \text{ \AA}$ ,  $b = 20.429(4) \text{ \AA}$ ,  
 $c = 43.550(9) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 109.799(4)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 48653.17 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  
 $\rho_{\text{calc}} = 0.976 \text{ g/cm}^3$ ;  $F(000) = 14648.0$ ; Absorptionskoeffizient  $\mu = 0.452 \text{ mm}^{-1}$ ;  $T = 100 \text{ K}$ ,  
 $\theta_{\text{max}} = 50.054^\circ$ ; beobachtete Reflexe: 170574, symmetrieunabhängige Reflexe: 42121  
 $(R_{\text{int}} = 0.1085)$ ; Daten: 42121, Restraints: 75, Parameter: 2020;  $\text{Goof} = 1.037$ ; finale R-Indizes  
 $(I > 2\sigma(I))$ :  $R = 0.0775$ ,  $wR = 0.2131$ , R-Indizes (alle Reflexe):  $R = 0.1077$ ,  $wR = 0.2313$ ; max.  
 Differenz zwischen Peak und Hole: 1.45 und  $-0.82 \text{ e/\AA}^3$ ; Messung: *Bruker D8-Venture*  
 Diffraktometer, Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) Strahlung, empirische Absorptionskorrektur.

### **$[(\text{Eisen(II)}(\text{Tren}(\text{MePy})_3))_8(\text{Palladium(II)}_6)(\text{BF}_4)_{28}] ; [\text{Cu}^{\text{MePy}}]$**

Unter Argongasatmosphäre wurde zu einer Lösung von  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$  (5.00 mg, 5.46  $\mu\text{mol}$ , 8.00 Äquiv.) in 0.7 mL Acetonitril (HPLC grade)  $[\text{Tetrakis}(\text{acetonitril})\text{palladium(II)}\text{tetrafluoroborat}$  (1.82 mg, 4.09  $\mu\text{mol}$ , 6.00 Äquiv.) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde dreimal durch das Anlegen eines Vakuums und anschließendem Spülen mit Argon entgast und anschließend 16 Stunden auf 50 °C erhitzt. Die resultierende Lösung wurde filtriert und das Produkt mittels Gasdiffusionskristallisation mit Diethylether ausgefällt. Der Feststoff wurde gesammelt, mehrmals vorsichtig mit Diethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Das Produkt wurde als roter Feststoff (5.49 mg, 0.61  $\mu\text{mol}$ , 89%) erhalten.



## Experimenteller Teil

Summenformel:  $C_{336}H_{336}B_{28}F_{112}Fe_8N_{80}Pd_6$

Molare Masse: 9010.73 g/mol

$^1H$ -NMR (300 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 238.81 (bs), 166.73 (bs), 75.03 (bs), 46.08 (vbs), 34.30 (bs), 8.72 (bs), 7.88 – 7.69 (m), 5.66 (bs), -6.75 (bs), -13.09 (bs).

ESI(+)-MS ( $CH_3CN$ ,  $M = C_{336}H_{336}Fe_8N_{80}Pd_6^{28+}$ )  $m/z = 1714.996$   $[M+23BF_4]^{5+}$ , 1415.333  $[M+22BF_4]^{6+}$ , 1200.713  $[M+21BF_4]^{7+}$ , 1039.498  $[M+20BF_4]^{8+}$ , 914.665  $[M+19BF_4]^{9+}$ , 813.998  $[M+18BF_4]^{10+}$ , 732.713  $[M+17BF_4]^{11+}$ , 663.999  $[M+16BF_4]^{12+}$ , 606.384  $[M+15BF_4]^{13+}$ .

HRMS ( $C_{336}H_{336}Fe_8N_{80}Pd_6+21BF_4^{7+}$ )  
berechnet = 1200.409  
gemessen = 1200.429

UV-Vis (Absorption,  $CH_3CN$ , 1081  $\mu mol/L$ , 0.01 mm Küvette)  $\lambda$  [nm] = 261, 301, 504.

Magnetisches Verhalten (in Lösung via Evans-Methode, 300 MHz  $CD_3CN$ , 298 K)  
 $\chi_m T$  [ $cm^3 K/mol$ ] = 24.10.

Das sehr langsame Verdunsten des Lösungsmittels einer Lösung des Komplexes in Acetonitril lieferte nach drei Monaten rote plattenförmige Kristalle, die für die Einkristallstrukturanalyse mit Synchrotronstrahlung verwendet werden konnten.

Kristallstrukturdaten:  $[C_{336}H_{336}Fe_8N_{80}Pd_6]^{28+} \cdot 8(BF_4)^-$ ;  $M = 7274.51$  g/mol; Kristallaussehen: klares rotes Plättchen; Kristallabmessungen:  $0.05 \times 0.05 \times 0.02$  mm<sup>3</sup>; Kristallsystem: kubisch; Raumgruppe:  $Fm-3c$ ; Elementarzelle:  $a = 50.026(6)$  Å,  $b = 50.026(6)$  Å,  $c = 50.026(6)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 125195(44)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{calc} = 0.772$  g/cm<sup>3</sup>;  $F(000) = 29792.0$ ; Absorptionskoeffizient  $\mu = 0.358$  mm<sup>-1</sup>;  $T = 80.(2)$  K,  $\theta_{max} = 17.291^\circ$ ; beobachtete Reflexe: 61976, symmetrieunabhängige Reflexe: 1857 ( $R_{int} = 0.0806$ ); Daten: 1857, Restraints: 329, Parameter: 178; GooF = 1.632; finale R-Indizes ( $I > 2\sigma(I)$ ):  $R = 0.1139$ ,  $wR = 0.3824$ , R-Indizes (alle Reflexe):  $R = 0.1139$ ,  $wR = 0.3824$ ; max. Differenz zwischen Peak und Hole: 1.536 und -0.348 e/Å<sup>3</sup>; Messung: P11-Beamline an PETRA III des DESYs, empirische Absorptionskorrektur.

**[Fe<sup>MePy</sup>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zu [Fe<sup>Py</sup>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**Variante A (6 Äquiv. **1**)

Unter Argongasatmosphäre wurden [Fe<sup>MePy</sup>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (10.0 mg, 10.9 µmol, 1.00 Äquiv.) und 2-Formyl-5-(4'-pyridyl)pyridin **1** (12.1 mg, 65.5 µmol, 6.00 Äquiv.) in 1 mL Acetonitril (HPLC grade) gelöst. Die Lösung wurde sofort durch dreimaliges Anlegen eines Vakuums und anschließendem Spülen mit Argon entgast und anschließend 16 Stunden auf 40 °C erhitzt. Bereits nach wenigen Augenblicken änderte sich die Farbe der Lösung von hellrot zu dunkelviolet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung in 25 mL Diethylether getropft und die entstandene Suspension 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Schließlich wurde der violette Feststoff gesammelt, mehrmals mit Diethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet. [Fe<sup>Py</sup>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> wurde als violetter Feststoff (9.48 mg, 10.8 µmol, 99%) erhalten und <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisch identifiziert.

Variante B (3 Äquiv. **1**)

Unter Argongasatmosphäre wurden [Fe<sup>MePy</sup>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (5.00 mg, 5.46 µmol, 1.00 Äquiv.) und 2-Formyl-5-(4'-pyridyl)pyridin **1** (3.03 mg, 16.4 µmol, 3.00 Äquiv.) in 0.7 mL Acetonitril (HPLC grade) gelöst. Die Lösung wurde sofort durch dreimaliges Anlegen eines Vakuums und anschließendem Spülen mit Argon entgast und anschließend 16 Stunden auf 40 °C erhitzt. Bereits nach wenigen Augenblicken änderte sich die Farbe der Lösung von hellrot zu dunkelviolet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung in 25 mL Diethylether getropft und die entstandene Suspension 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Schließlich wurde der violette Feststoff gesammelt, mehrmals mit Diethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet. [Fe<sup>Py</sup>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> wurde als violetter Feststoff (4.53 mg, 5.18 µmol, 95%) erhalten und <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisch identifiziert.

**[BP<sup>MePy</sup>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(OTf)<sub>6</sub> zu [BP<sup>Py</sup>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(OTf)<sub>6</sub>**Variante A (12 Äquiv. **1**)

Unter Argongasatmosphäre wurden [BP<sup>MePy</sup>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(OTf)<sub>6</sub> (11.7 mg, 2.73 µmol, 1.00 Äquiv.) und 2-Formyl-5-(4'-pyridyl)pyridin **1** (6.03 mg, 32.7 µmol, 12.0 Äquiv.) in 0.7 mL Acetonitril (HPLC grade) gelöst. Die Lösung wurde sofort durch dreimaliges Anlegen eines Vakuums und anschließendem Spülen mit Argon entgast und anschließend 16 Stunden auf 40 °C erhitzt. Bereits nach wenigen Minuten änderte sich die Farbe der Lösung von hellrot zu dunkelblau. Nach

## Experimenteller Teil

Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung in 25 mL Diethylether getropft und die entstandene Suspension 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Schließlich wurde der blaue Feststoff gesammelt, mehrmals mit Diethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet.  $[\text{BP}^{\text{Py}}](\text{BF}_4)_4(\text{OTf})_6$  wurde als dunkelblauer Feststoff (11.1 mg, 2.64  $\mu\text{mol}$ , 97%) erhalten und  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopisch identifiziert.

### Variante B (Versuch mit 6 Äquiv. **1**)

Unter Argongasatmosphäre wurden  $[\text{BP}^{\text{MePy}}](\text{BF}_4)_4(\text{OTf})_6$  (11.7 mg, 2.73  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äquiv.) und 2-Formyl-5-(4'-pyridyl)pyridin **1** (3.02 mg, 16.4  $\mu\text{mol}$ , 6.00 Äquiv.) in 0.7 mL Acetonitril (HPLC grade) gelöst. Die Lösung wurde sofort durch dreimaliges Anlegen eines Vakuums und anschließendem Spülen mit Argon entgast und anschließend 36 Stunden auf 40 °C erhitzt. Bereits nach wenigen Minuten änderte sich die Farbe der Lösung von hellrot zu dunkelblau. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung in 25 mL Diethylether getropft und die entstandene Suspension 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Schließlich wurde der blaue Feststoff gesammelt, mehrmals mit Diethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Es wurden 11.2 mg eines dunkelblauen Feststoffs gesammelt, der zu großen Teilen  $[\text{BP}^{\text{Py}}](\text{BF}_4)_4(\text{OTf})_6$  enthielt, jedoch auch eine signifikante Menge von Komplexen, die eine unbekannte Anzahl der beiden Aldehyde **1** und **3** integriert hatten. Ein Evans' Experiment ergab eine verbleibende molare magnetische Suszeptibilität von  $\chi_{\text{M}}T = 1.38 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ .

### $[\text{CU}^{\text{MePy}}](\text{BF}_4)_{28}$ zu $[\text{CU}^{\text{Py}}](\text{BF}_4)_{28}$

#### Variante A (100 Äquiv. **1**)

Unter Argongasatmosphäre wurden  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}](\text{BF}_4)_2$  (5.00 mg, 5.46  $\mu\text{mol}$ , 8.00 Äquiv.) und *Tetrakis*(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat (1.82 mg, 4.09  $\mu\text{mol}$ , 6.00 Äquiv.) in 0.7 mL Acetonitril-*d*<sub>3</sub> gelöst und sofort durch dreimaliges Anlegen eines Vakuums und anschließendem Spülen mit Argon entgast. Anschließend wurde die Lösung 16 Stunden auf 50 °C erhitzt. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde 2-Formyl-5-(4'-pyridyl)pyridin **1** (12.7 mg, 68.2  $\mu\text{mol}$ , 100 Äquiv.) hinzugegeben. Die Lösung wurde nochmals entgast und anschließend 3 Tage auf 65 °C erhitzt. Ein nun durchgeführtes  $^1\text{H-NMR}$  Experiment zeigte einen nahezu quantitativen Umsatz. Die Lösung wurde in 25 mL Diethylether getropft und die entstandene Suspension 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Schließlich wurde der blaue Feststoff gesammelt, mehrmals mit Diethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Es wurden 6.03 mg eines dunkelblauen Feststoffs gesammelt, der

vermutlich  $[\text{CU}^{\text{Py}}](\text{BF}_4)_{28}$  enthielt, jedoch war der Feststoff zu unlöslich, um das Produktgemisch weitergehend zu untersuchen.

#### Variante B (48 Äquiv. **1**)

Unter Argongasatmosphäre wurden  $[\text{CU}^{\text{MePy}}](\text{BF}_4)_{28}$  (6.82 mg, 0.68  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äquiv.) und 2-Formyl-5-(4'-pyridyl)pyridin **1** (6.03 mg, 32.7  $\mu\text{mol}$ , 48.0 Äquiv.) in 0.7 mL Acetonitril- $d_3$  gelöst. Die Lösung wurde sofort durch dreimaliges Anlegen eines Vakuums und anschließendem Spülen mit Argon entgast und anschließend 3 Tage auf 50 °C erhitzt. Ein nun durchgeführtes  $^1\text{H-NMR}$  Experiment zeigte einen nahezu statistischen Reaktionsverlauf. Die Lösung wurde in 25 mL Diethylether getropft und die entstandene Suspension 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Schließlich wurde der blaue Feststoff gesammelt, mehrmals mit Diethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Es wurden 6.18 mg eines dunkelblauen Feststoffs gesammelt, jedoch war der Feststoff zu unlöslich, um das Produktgemisch weitergehend zu untersuchen.

#### $[\text{CU}^{\text{MePy}}]$ zu $[\text{BP}^{\text{MePy}}]$ und $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$

Unter Argongasatmosphäre wurden  $[\text{Fe}^{\text{MePy}}]$  (8.00 mg, 8.73  $\mu\text{mol}$ , 8.00 Äquiv.) und *Tetrakis*(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat (2.91 mg, 6.55  $\mu\text{mol}$ , 6.00 Äquiv.) in 0.7 mL Acetonitril- $d_3$  gelöst. Die Lösung wurde sofort durch dreimaliges Anlegen eines Vakuums und anschließendem Spülen mit Argon entgast und 16 Stunden auf 50 °C erhitzt, um  $[\text{CU}^{\text{MePy}}]$  zu bilden. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde 1,3-*Bis*(diphenylphosphino)propan (dppp; 2.70 mg, 6.55  $\mu\text{mol}$ , 6.00 Äquiv.) zugegeben. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde erneut entgast und schließlich 16 Stunden lang auf 65 °C erhitzt. Zur Isolierung des Produktgemisches wurde die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung in 25 mL Diethylether getropft und 30 Minuten lang gerührt. Anschließend wurde der rote Feststoff gesammelt, mehrmals mit Diethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Es wurden 11.6 mg des roten Produktgemisches erhalten.

#### $[\text{CU}^{\text{Py}}]$ zu $[\text{BP}^{\text{Py}}]$ und $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$

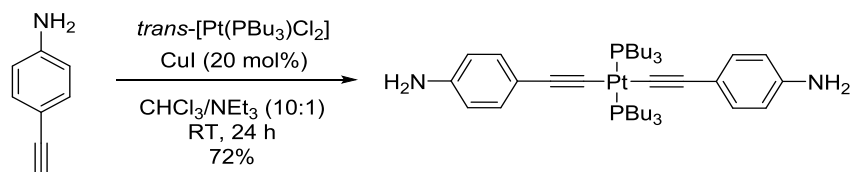
Unter Argongasatmosphäre wurden  $[\text{Fe}^{\text{Py}}]$  (8.00 mg, 9.15  $\mu\text{mol}$ , 8.00 Äquiv.) und *Tetrakis*(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat (3.05 mg, 6.86  $\mu\text{mol}$ , 6.00 Äquiv.) in 0.7 mL Acetonitril- $d_3$  gelöst. Die Lösung wurde sofort durch dreimaliges Anlegen eines Vakuums und anschließendem Spülen mit Argon entgast und 5 Tage auf 65 °C erhitzt, um  $[\text{CU}^{\text{Py}}]$  zu bilden. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde

## Experimenteller Teil

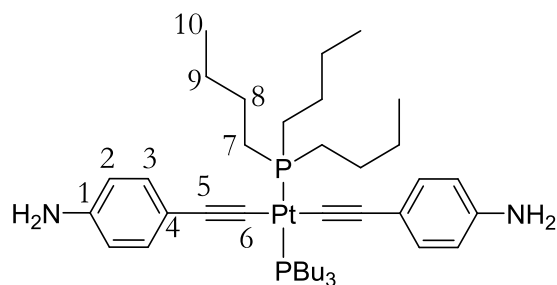
1,3-*Bis*(diphenylphosphino)propan (dppp; 2.83 mg, 6.86  $\mu\text{mol}$ , 6.00 Äquiv.) zugegeben. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde erneut entgast und schließlich 16 Stunden lang auf 65 °C erhitzt. Zur Isolierung des Produktgemisches wurde die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung in 25 mL Diethylether getropft und 30 Minuten lang gerührt. Anschließend wurde der dunkelblaue Feststoff gesammelt, mehrmals mit Diethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Es wurden 11.3 mg des dunkelblauen Produktgemisches erhalten.



## 5.3.3 Komplexe aus Kapitel 3.3

*trans*-Bis(4-ethinylanilin)-bis(tributylphosphin)platin(II) ; 12

Unter Argongasatmosphäre wurden 4-Ethinylanilin (13.5 mg, 115  $\mu$ mol, 2.20 Äquiv.), Kupfer(I)iodid (1.99 mg, 10.0  $\mu$ mol, 0.20 Äquiv.) und *trans*-Bis(tributylphosphin)-dichloroplatin(II) (35.0 mg, 52.0  $\mu$ mol, 1.00 Äquiv.) in einem Lösungsmittelgemisch aus 4 mL trockenem Chloroform und 0.4 mL trockenem Triethylamin gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan (5 mL) und Wasser (5 mL) aufgenommen. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 5 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an neutralem Aluminiumoxid (Cyclohexan/Dichlormethan, 2:1  $\rightarrow$  3:2, V/V) gereinigt. Das Produkt wurde als gelber Feststoff (31.2 mg, 37.4  $\mu$ mol, 72 %) erhalten.



Summenformel: C<sub>40</sub>H<sub>66</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt

Molare Masse: 832.01 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.03 (pd, <sup>3</sup>J<sub>3,2</sub> = 8.6 Hz, 4H, H-3), 6.52 (pd, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 8.6 Hz, 4H, H-2), 3.63 (bs, 4H, NH), 2.12 (m, 12H, H-7), 1.59 (m, 12H, H-8), 1.45 (m, 12H, H-9), 0.92 (t, <sup>3</sup>J<sub>10,9</sub> = 7.4 Hz, 18 H, H-10).

## Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 144.6 (C-1), 132.2 (C-3), 120.0 (C-2), 115.1 (C-4), 108.7 (t,  $^2J_{5,\text{Pt}} = 1.7$  Hz, C-5), 104.8 (t,  $^1J_{6,\text{Pt}} = 14.7$  Hz, C-6), 26.9 (C-9), 25.0 (t,  $^2J_{8,\text{P}} = 6.6$  Hz, C-8), 24.4 (t,  $^1J_{7,\text{P}} = 16.9$  Hz, C-7), 14.2 (C-10).

$^{31}\text{P}$ -NMR (202 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 2.91.

$^1\text{H}$ -2D-DOSY-NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K,  $\tau = 50$  ms):  $D = 1.30 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s,  $r_b = 0.39$  nm,  $d_b = 7.80$  Å.

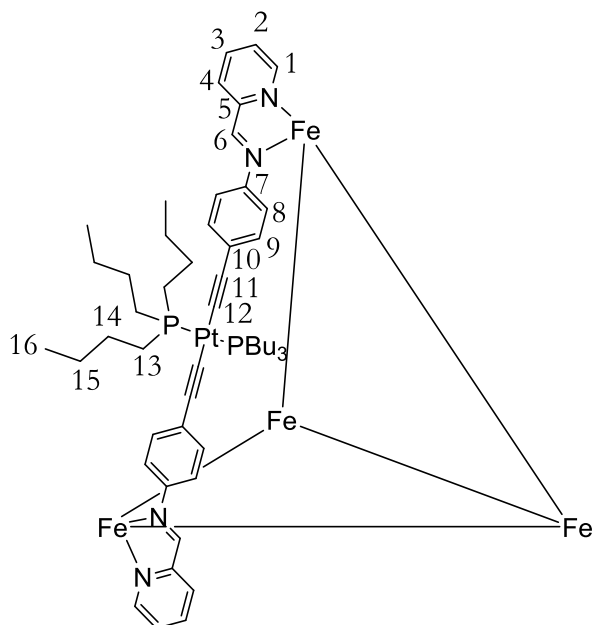
ESI(+)-MS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ , M =  $\text{C}_{40}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{P}_2\text{Pt}$ )  $m/z$  = 854.426  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 832.443  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 715.386  $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_6\text{N}]^+$ .

HRMS ( $\text{C}_{40}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{P}_2\text{PtH}^+$ )	berechnet = 832.4425
	gemessen = 832.4424

Die gefundenen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[149]</sup>

### **[Eisen(II)<sub>4</sub>(12-Pyridylimin)<sub>6</sub>](OTf)<sub>8</sub>; [Tet<sup>Py</sup>]**

Unter Argongasatmosphäre wurde *trans*-Bis(4-ethinylanilin)-bis(tributylphosfin)platin(II) **12** (7.00 mg, 8.41  $\mu\text{mol}$ , 6.00 Äquiv.) in 1 mL entgastem Acetonitril gelöst. Zu dieser Lösung wurde Pyridin-2-carbaldehyd (1.80 mg, 16.8  $\mu\text{mol}$ , 12.0 Äquiv.) gegeben und die Lösung wurde 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Schließlich wurde Eisen(II)triflat-Hexahydrat (2.59 mg, 5.61  $\mu\text{mol}$ , 4.00 Äquiv.) hinzugegeben, die Lösung wurde sofort dreimal durch das Anlegen eines Vakuums und anschließendem Spülen mit Argon entgast und 16 Stunden auf 50 °C erhitzt. Nachdem die dunkelrote Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurden 3 mL *n*-Pentan hinzugegeben. Der entstandene Feststoff wurde gesammelt, mehrmals mit *n*-Pentan und Diethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Das Produkt wurde als dunkelroter Feststoff (9.12 mg, 1.22  $\mu\text{mol}$ , 87%) erhalten.



Summenformel:  $C_{320}H_{432}F_{24}Fe_4N_{24}O_{24}P_{12}Pt_6S_8$

Molare Masse: 7477.13 g/mol

$^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 8.91 – 8.85 (m, 12H, H-6), 8.51 – 8.48 (m, 12H, H-4), 8.36 – 8.32 (m, 12H, H-3), 7.76 (m, 12H, H-2), 7.42 (m, 12H, H-1), 7.02 – 6.94 (m, 12H, H-9), 5.50 – 5.41 (m, 24H, H-8), 2.09 – 2.04 (m, 72H, H-13), 1.64 – 1.60 (m, 72H, H-14), 1.45 – 1.40 (m, 72H, H-15), 0.90 (dt,  $^3J_{16,15} = 7.2$  Hz,  $^4J_{16,14} = 2.3$  Hz, 108H, H-16).

$^{13}C$ -NMR (126 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 174.0 (C-6), 156.3 (C-1), 148.8 (C-7, C-5), 140.3 (C-3), 132.0 (C-4), 131.4 (C-9), 130.6 (C-2), 122.2 (C-8), 108.8 (C-10), 26.2 (C-14), 24.4 (C-13, C-15), 14.2 (C-16).

Die Lokalisierung und Zuordnung der  $^{13}C$ -NMR Signale erfolgte mit Hilfe der HSQC und HMBC Spektren, die jeweils auf das Lösungsmittel kalibriert wurden. Leider war die Konzentration aufgrund der komplizierten Symmetrie des Komplexes nicht ausreichend, um ein  $^{13}C$ -NMR Spektrum der Verbindung zu messen.

$^{31}P$ -NMR (202 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 4.66 – 4.47 (m).

$^{19}F$ -NMR (470 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -79.1 ( $CF_3SO_3^-$ ).

$^1H$ -2D-DOSY-NMR (500 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K,  $\tau = 150$  ms):  $D = 3.33 \cdot 10^{-10} m^2/s$ ,  $r_b = 1.68$  nm,  $d_b = 33.6$  Å.

## Experimenteller Teil

ESI(+)-MS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN, M = C<sub>320</sub>H<sub>432</sub>Fe<sub>4</sub>N<sub>24</sub>P<sub>12</sub>Pt<sub>6</sub><sup>8+</sup>)  $m/z = 1720.141$  [M+4OTf]<sup>4+</sup>,  
1542.718 [Fe(C<sub>52</sub>H<sub>72</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pt)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, 1433.608 [Fe<sub>2</sub>(C<sub>52</sub>H<sub>72</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pt)+OTf]<sup>3+</sup>, 1215.389  
[Fe(C<sub>52</sub>H<sub>72</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pt)+OTf]<sup>+</sup>, 1097.108 [M+2OTf]<sup>6+</sup>, 1010.505 [C<sub>52</sub>H<sub>72</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pt+H]<sup>+</sup>, 919.100  
[M+OTf]<sup>7+</sup>, 785.594 [M]<sup>8+</sup>.

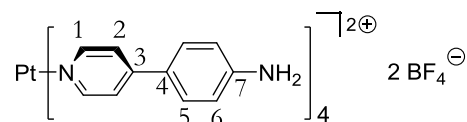
HRMS (C<sub>320</sub>H<sub>432</sub>Fe<sub>4</sub>N<sub>24</sub>P<sub>12</sub>Pt<sub>6</sub>+OTf<sup>7+</sup>)            berechnet = 918.946  
   gemessen = 918.949

UV-Vis (Absorption, CH<sub>3</sub>CN, 1150 μmol/L, 0.01 mm Küvette) λ [nm] = 200, 294, 360, 595.

## 5.3.4 Komplexe aus Kapitel 3.4

**[Platin(II)(4-(4'-Pyridyl)anilin)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; [Pt(16)<sub>4</sub>]**

Unter Argonatmosphäre wurden 4-(4'-Pyridyl)anilin (50,0 mg, 0,29 mmol, 4,00 Äquiv.), Bisbenzonitrilplatin(II)chlorid (34,7 mg, 0,07 mmol, 1,00 Äquiv.) und Silber(I)tetrafluoroborat (28,6 mg, 0,15 mmol, 2,00 Äquiv.) in 7 mL Acetonitril (HPLC grade) gelöst, wobei sofort ein farbloser Niederschlag entstand. Die Suspension wurde sofort durch dreimaliges Anlegen eines Vakuums und anschließendem Spülen mit Argon entgast und anschließend unter Lichtausschluss 20 Stunden auf 65 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Suspension durch ein Pad aus Celite filtriert und die resultierende gelbe Lösung unter vermindertem Druck zu einem Volumen von 3 mL eingengt. Die verbliebene Lösung wurde in 150 mL Diethylether getropft, wobei augenblicklich ein gelber Niederschlag entstand. Die Suspension wurde 4 Stunden im Kühlschrank gelagert. Schließlich wurde der entstandene Feststoff gesammelt, mehrmals mit Diethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Das Produkt wurde als gelber Feststoff (69,7 mg, 0,07 mmol, 96 %) erhalten.



Summenformel: C<sub>44</sub>H<sub>40</sub>B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>N<sub>8</sub>Pt

Molare Masse: 1049.55 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (700 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = 8.53 (d, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 7.0 Hz, 8H, H-1), 7.66 (d, <sup>3</sup>J<sub>2,1</sub> = 7.0 Hz, 8H, H-2), 7.57 (d, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 8.8 Hz, 8H, H-5), 6.72 (d, <sup>3</sup>J<sub>6,5</sub> = 8.8 Hz, 8H, H-6), 4.77 (bs, 8H, NH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (176 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = 152.9 (C-7), 152.7 (C-3), 152.2 (C-1), 129.7 (C-5), 123.4 (C-2), 122.8 (C-4), 115.6 (C-6).

<sup>19</sup>F-NMR (282 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = -150.6 (BF<sub>4</sub>).

<sup>1</sup>H-2D-DOSY-NMR (700 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K, τ = 75 ms): D = 2.06 · 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s, r<sub>b</sub> = 0.30 nm, d<sub>b</sub> = 6.60 Å.

ESI(+)-MS (CH<sub>3</sub>CN, M = C<sub>44</sub>H<sub>40</sub>N<sub>8</sub>Pt<sup>2+</sup>) m/z = 962.307 [M+BF<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 740.188 [M-C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>+Cl]<sup>+</sup>, 437.651 [M]<sup>2+</sup>, 171.092 [C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>.

## Experimenteller Teil

HRMS ( $C_{44}H_{40}N_8Pt^{2+} + BF_4^-$ )

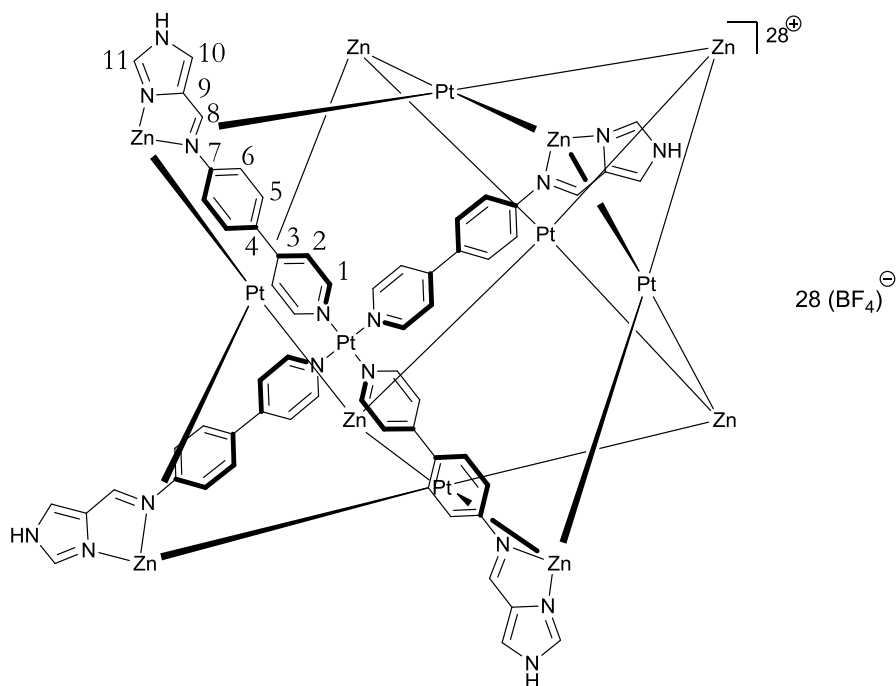
berechnet = 960.3062

gemessen = 960.3062

Die gefundenen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[120]</sup>

### **[Zink(II)<sub>8</sub>Platin(II)<sub>6</sub>(Imidazolylimin)<sub>24</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>28</sub>; [Zn<sup>Imi</sup>]**

Unter Argongasatmosphäre wurden [Platin(II)(4(4'-Pyridyl)anilin)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (10.0 mg, 9.53 μmol, 6.00 Äquiv.), 4-Imidazolcarbaldehyd (3.66 mg, 38.1 μmol, 24.0 Äquiv.) und Zink(II)tetrafluoroborat-Hexahydrat (4.41 mg, 12.7 μmol, 8.00 Äquiv.) in 1 mL Acetonitril (HPLC grade) gelöst. Die Lösung wurde dreimal durch Anlegen eines Vakuums und anschließendem Spülen mit Argon entgast und schließlich 16 Stunden auf 65 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die gelbe Lösung filtriert und in 15 mL Diethylether getropft. Der Feststoff wurde nach 15 Minuten gesammelt, mehrmals mit Diethylether gewaschen und in 1.5 mL Acetonitril aufgenommen. Anschließend wurde der Komplex durch die langsame Diffusion von Diethylether in die Lösung gefällt, der Feststoff wurde gesammelt, mit Diethylether gewaschen und schließlich im Luftstrom getrocknet. Das Produkt wurde als gelber Feststoff (14.3 mg, 1.41 μmol, 89%) erhalten.

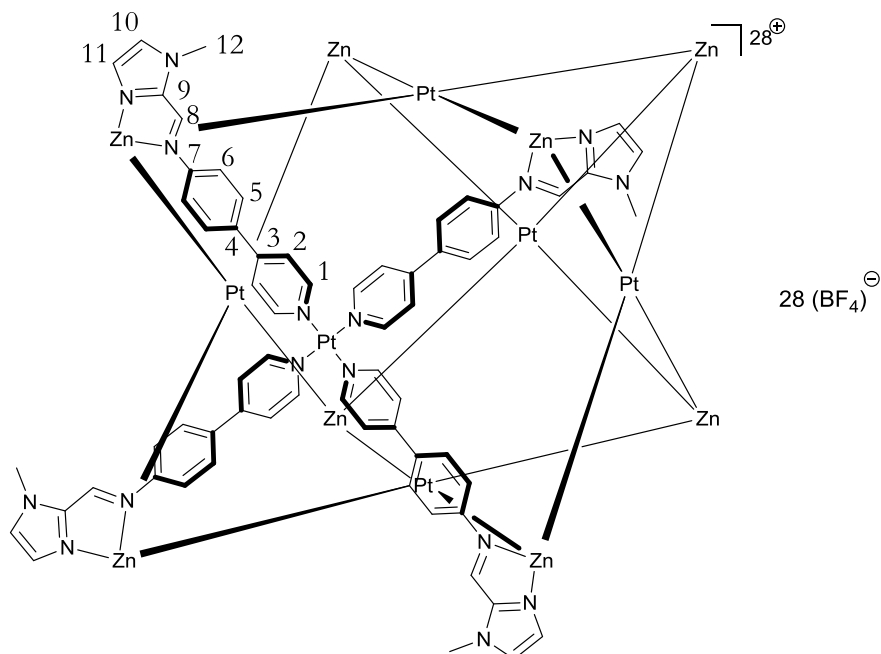


Summenformel:  $C_{360}H_{288}B_{28}F_{112}N_{96}Pt_6Zn_8$

Molare Masse: 10071.85 g/mol



## Experimenteller Teil



Summenformel:  $C_{384}H_{336}B_{28}F_{112}N_{96}Pt_6Zn_8$

Molare Masse: 10408.23 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  (700 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 9.22 (d,  $^3J_{1,2} = 6.8$  Hz, 2H, H-1), 8.14 (s, 1H, H-8), 8.10 (d,  $^3J_{2,1} = 6.8$  Hz, 2H, H-2), 7.72 (d,  $^3J_{5,6} = 8.8$  Hz, 2H, H-5), 7.54 (m, 1H, H-11), 6.91 (m, 1H, H-10), 5.94 (d,  $^3J_{6,5} = 8.8$  Hz, 2H, H-6), 3.89 (s, 3H, H-12).

$^{13}\text{C-NMR}$  (176 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 152.9 (C-4, C-3)\*, 152.1 (C-1), 150.9 (C-8), 142.9 (C-9), 135.0 (C-7), 129.8 (C-5), 129.5 (C-11)\*\*, 129.1 (C-10)\*\*, 126.1 (C-2), 123.0 (C-6), 34.5 (C-12).

\*Die Signale sind überlagert.

\*\* Die Zuordnung ist vertauschbar.

$^{19}\text{F-NMR}$  (470 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -150.70 ( $\text{BF}_4^-$ @Käfig), -150.76 ( $\text{BF}_4^-$ ).

$^1\text{H-2D-DOSY-NMR}$  (700 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K,  $\tau = 175$  ms):  $D = 3.58 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $r_b = 1.58 \text{ nm}$ ,  $d_b = 32.0 \text{ \AA}$ .

ESI(+)-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $M = C_{384}H_{336}N_{96}Pt_6Zn_8^{28+}$ )  $m/z = 1996.8441$   $[\text{M}+23\text{BF}_4]^{5+}$ , 1649.8862  $[\text{M}+22\text{BF}_4]^{6+}$ , 1401.6044  $[\text{M}+21\text{BF}_4]^{7+}$ , 1215.6550  $[\text{M}+20\text{BF}_4]^{8+}$ , 1071.1370  $[\text{M}+19\text{BF}_4]^{9+}$ , 955.0225  $[\text{M}+18\text{BF}_4]^{10+}$ , 860.3952  $[\text{M}+17\text{BF}_4]^{11+}$ , 781  $[\text{M}+16\text{BF}_4]^{12+}$ .

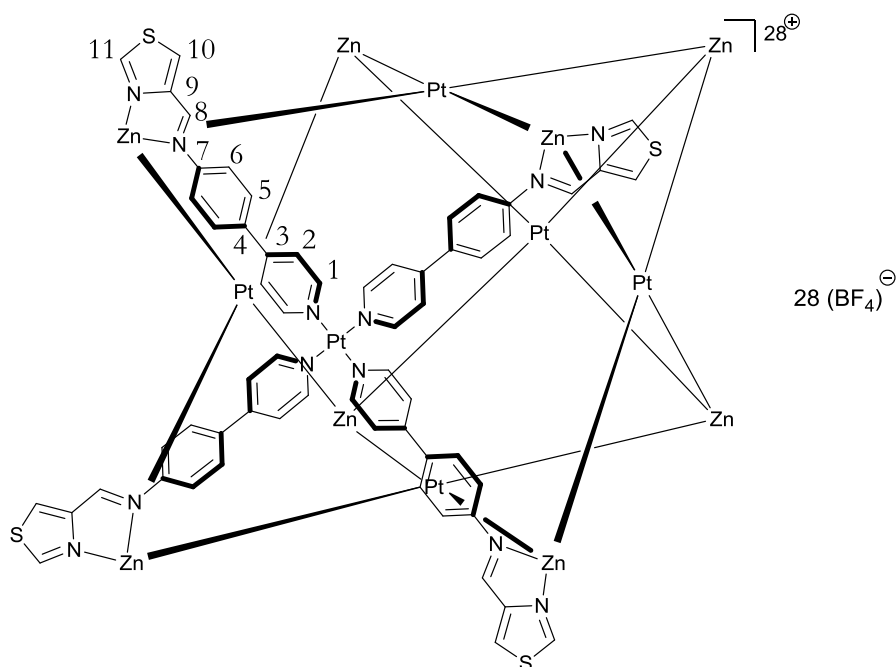


HRMS ( $C_{384}H_{336}N_{96}Pt_6Zn_8+20BF_4$ )<sup>8+</sup>      berechnet = 1215.1525  
    gemessen = 1215.1511

UV-Vis (Absorption, CH<sub>3</sub>CN, 47.8 μmol/L, 1 mm Küvette) λ [nm] = 194, 240, 313.

**[Zink(II)<sub>8</sub>Platin(II)<sub>6</sub>(Thiazolylimin)<sub>24</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>28</sub> ; [Zn<sup>Thi</sup>]**

Unter Argongasatmosphäre wurden [Platin(II)(4(4'-Pyridyl)anilin)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (10.0 mg, 9.53 μmol, 6.00 Äquiv.), 4-Thiazolcarbaldehyd (4.31 mg, 38.1 μmol, 24.0 Äquiv.) und Zink(II)tetrafluoroborat-Hexahydrat (4.41 mg, 12.7 μmol, 8.00 Äquiv.) in 1 mL Acetonitril (HPLC grade) gelöst. Die Lösung wurde dreimal durch Anlegen eines Vakuums und anschließendem Spülen mit Argon entgast und schließlich 16 Stunden auf 65 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die gelbe Lösung filtriert und in 15 mL Diethylether getropft. Der Feststoff wurde nach 15 Minuten gesammelt, mehrmals mit Diethylether gewaschen und in 1.5 mL Acetonitril aufgenommen. Anschließend wurde der Komplex durch die langsame Diffusion von Diethylether in die Lösung gefällt, der Feststoff wurde gesammelt, mit Diethylether gewaschen und schließlich im Luftstrom getrocknet. Das Produkt wurde als gelber Feststoff (15.8 mg, 1.51 μmol, 95%) erhalten.



Summenformel:  $C_{360}H_{264}B_{28}F_{112}N_{72}Pt_6S_{24}Zn_8$

Molare Masse: 10492.06 g/mol

## Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$  (700 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 9.24 (d,  $^3J_{1,2} = 7.0$  Hz, 2H, H-1), 8.87 (m, 1H, H-10), 8.62 (m, 1H, H-11), 8.29 (d,  $J = 0.8$  Hz, 1H, H-8), 8.09 (d,  $^3J_{2,1} = 7.0$  Hz, 2H, H-2), 7.66 (d,  $^3J_{5,6} = 9.0$  Hz, 2H, H-5), 5.82 (d,  $^3J_{6,5} = 9.0$  Hz, 2H, H-6).

$^{13}\text{C-NMR}$  (176 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 161.9 (C-10), 160.6 (C-8), 153.0 (C-1), 151.9 (C-3), 150.3 (C-7), 148.4 (C-9), 135.4 (C-4), 133.7 (C-11), 129.8 (C-5), 126.2 (C-2), 123.0 (C-6).

$^{19}\text{F-NMR}$  (470 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -150.46 ( $\text{BF}_4^-$ @Käfig), -150.52 ( $\text{BF}_4^-$ ).

$^1\text{H-2D-DOSY-NMR}$  (700 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K,  $\tau = 175$  ms):  $D = 3.54 \cdot 10^{-10}$   $\text{m}^2/\text{s}$ ,  $r_b = 1.58$  nm,  $d_b = 32.0$  Å.

ESI(+)-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $M = \text{C}_{360}\text{H}_{264}\text{N}_{72}\text{Pt}_6\text{S}_{24}\text{Zn}_8^{28+}$ )  $m/z = 2535$   $[\text{M}+24\text{BF}_4]^{4+}$ , 2011.5860  $[\text{M}+23\text{BF}_4]^{5+}$ , 1661.8078  $[\text{M}+22\text{BF}_4]^{6+}$ , 1412.1178  $[\text{M}+21\text{BF}_4]^{7+}$ , 1224.6123  $[\text{M}+20\text{BF}_4]^{8+}$ , 1078.8766  $[\text{M}+19\text{BF}_4]^{9+}$ , 962.4929  $[\text{M}+18\text{BF}_4]^{10+}$ .

HRMS ( $\text{C}_{360}\text{H}_{264}\text{N}_{72}\text{Pt}_6\text{S}_{24}\text{Zn}_8+20\text{BF}_4$ ) $^{8+}$       berechnet = 1223.7378  
gemessen = 1223.7368

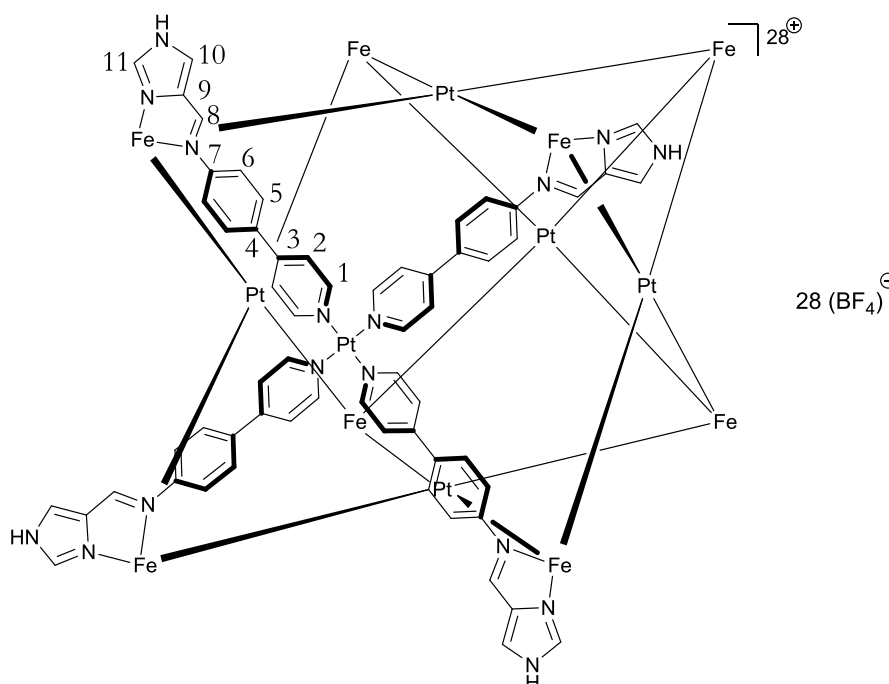
UV-Vis (Absorption,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 29.5  $\mu\text{mol/L}$ , 1 mm Küvette)  $\lambda$  [nm] = 200, 294, 370.

Zur Kristallisation der Verbindung wurde der Komplex in Acetonitril (10 mg/mL) gelöst. Durch die langsame Diffusion von Diethylether in die Komplexlösung wurde nach 20 Stunden ein gelber Feststoff erhalten, welcher gesammelt, mit Diethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet wurde. Der Feststoff wurde erneut in 1.5 mL Acetonitril gelöst. Durch die langsame Diffusion von *tert*-Butylmethyletherdampf in die Lösung wurden nach 4 Tagen große, gelbe, blockförmige Kristalle erhalten.

Vorläufige Kristallstrukturdaten: ( $\text{C}_{360}\text{H}_{264}\text{B}_{28}\text{F}_{112}\text{N}_{72}\text{Pt}_6\text{S}_{24}\text{Zn}_8$ );  $M = 10492.06$  g/mol; Kristallaussehen: klares gelbes Plättchen; Kristallabmessung: 0.14 x 0.10 x 0.08 mm; Kristallsystem: triklin; Raumgruppe: P-1; Elementarzelle:  $a = 28.7910$  Å,  $b = 31.4830$  Å,  $c = 32.8630$  Å,  $\alpha = 88.894^\circ$ ,  $\beta = 87.065^\circ$ ,  $\gamma = 71.725^\circ$ ,  $V = 29787(91)$  Å $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $T = 80.(2)$  K, Daten: 154018, Restraints: 1738, Parameter: 4467; GooF = 1.880; finale R-Indizes ( $I > 2\sigma(I)$ ):  $R = 0.1702$ ,  $wR = 0.4320$ , R-Indizes (alle Reflexe):  $R = 0.2312$ ; max. Differenz zwischen Peak und Hole: 4.337 und -1.726 e/Å $^3$ ; Messung: P11-Beamline an PETRA III des DESYs, empirische Absorptionskorrektur. Dies sind nicht die finalen Kristallstrukturdaten.

**[Eisen(II)<sub>8</sub>Platin(II)<sub>6</sub>(Imidazolyimin)<sub>24</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>28</sub>; [Fe<sup>Imi</sup>]**

Unter Argongasatmosphäre wurden [Platin(II)(4(4'-Pyridyl)anilin)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (18.0 mg, 17.2 μmol, 6.00 Äquiv.), 4-Imidazolcarbaldehyd (6.59 mg, 68.6 μmol, 24.0 Äquiv.) und Eisen(II)tetrafluoroborat-Hexahydrat (7.72 mg, 22.9 μmol, 8.00 Äquiv.) in 2 mL Acetonitril (HPLC grade) gelöst. Die Lösung wurde dreimal durch Anlegen eines Vakuums und anschließendem Spülen mit Argon entgast und schließlich 16 Stunden auf 65 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die orangene Lösung filtriert und in 15 mL Diethylether getropft. Der Feststoff wurde nach 30 Minuten gesammelt, mehrmals mit Diethylether gewaschen und in 1.5 mL Acetonitril aufgenommen. Anschließend wurde der Komplex durch die langsame Diffusion von Diethylether in die Lösung gefällt, der Feststoff wurde gesammelt, mit Diethylether gewaschen und schließlich im Luftstrom getrocknet. Das Produkt wurde als orangener Feststoff (26.4 mg, 2.64 μmol, 92%) erhalten.



Summenformel:  $C_{360}H_{288}B_{28}F_{112}Fe_8N_{96}Pt_6$

Molare Masse: 10006.70 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = 156.23 (vbs), 90.55 (bs), 39.50 (bs), 36.40 (vbs), 14.50 (bs), 8.83 (bs), 5.12 (bs), -8.59 (vbs).

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 233 K): δ [ppm] = 91.32 (vbs), 39.49 (vbs), 15.19 (vbs), 9.37 (bs), 5.71 (bs), 2.75 (bs), 2.43 (bs), 1.61 (bs), -8.05 (vbs).

## Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 343 K):  $\delta$  [ppm] = 138.32 (vbs), 81.12 (bs), 35.59 (bs), 31.03 (vbs), 13.45 (bs), 8.71 (bs), 5.30 (bs), -6.79 (vbs).

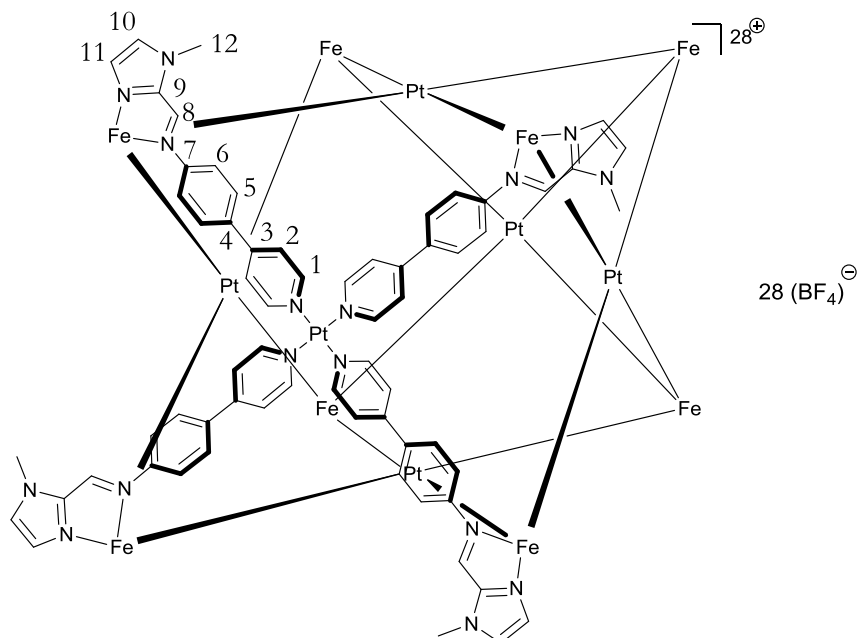
ESI(+)-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{M} = \text{C}_{360}\text{H}_{288}\text{Fe}_8\text{N}_{96}\text{Pt}_6^{28+}$ )  $m/z = 1580.9708$   $[\text{M}+22\text{BF}_4]^{6+}$ , 1342.5509  $[\text{M}+21\text{BF}_4]^{7+}$ , 1164.2270  $[\text{M}+20\text{BF}_4]^{8+}$ , 1015.4334  $[\text{M}+19\text{BF}_4]^{9+}$ , 925.8979  $[\text{M}+18\text{BF}_4]^{10+}$ .

HRMS ( $\text{C}_{360}\text{H}_{288}\text{Fe}_8\text{N}_{96}\text{Pt}_6+20\text{BF}_4$ ) $^{8+}$       berechnet = 1163.4869  
gemessen = 1163.4826

UV-Vis (Absorption,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 30.6  $\mu\text{mol/L}$ , 1 mm Küvette)  $\lambda$  [nm] = 308, 390.

### **[Eisen(II) $_8$ Platin(II) $_6$ (*N*-Methylimidazolyimin) $_{24}$ ]( $\text{BF}_4$ ) $_{28}$ ; [ $\text{Fe}^{\text{Nmi}}$ ]**

Unter Argongasatmosphäre wurden [Platin(II)(4(4'-Pyridyl)anilin) $_4$ ]( $\text{BF}_4$ ) $_2$  (10.0 mg, 9.53  $\mu\text{mol}$ , 6.00 Äquiv.), *N*-Methyl-2-imidazolcarbaldehyd (4.20 mg, 38.1  $\mu\text{mol}$ , 24.0 Äquiv.) und Eisen(II)tetrafluoroborat-Hexahydrat (4.29 mg, 12.7  $\mu\text{mol}$ , 8.00 Äquiv.) in 1 mL Acetonitril (HPLC grade) gelöst. Die Lösung wurde dreimal durch Anlegen eines Vakuums und anschließendem Spülen mit Argon entgast und schließlich 16 Stunden auf 65 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die rote Lösung filtriert und in 15 mL Diethylether getropft. Der Feststoff wurde nach 15 Minuten gesammelt, mehrmals mit Diethylether gewaschen und in 1.5 mL Acetonitril aufgenommen. Anschließend wurde der Komplex durch die langsame Diffusion von Diethylether in die Lösung gefällt, der Feststoff wurde gesammelt, mit Diethylether gewaschen und schließlich im Luftstrom getrocknet. Das Produkt wurde als roter Feststoff (14.3 mg, 1.38  $\mu\text{mol}$ , 87%) erhalten.



Summenformel:  $C_{384}H_{336}B_{28}F_{112}Fe_8N_{96}Pt_6$

Molare Masse: 10343.35 g/mol

$^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 88.54 (vbs), 51.09 (vbs), 47.96 (vbs), 14.05 (bs), 10.40 (bs), 8.03 (bs), 3.49 (vbs), -0.55 (vbs).

$^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3CN$ , 233 K):  $\delta$  [ppm] = 22.51 (vbs), 15.00 (vbs), 9.56 (bs), 8.95 (bs), 8.22 (bs), 3.94 (bs), 2.78 (bs), 1.94 (s).

$^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3CN$ , 343 K):  $\delta$  [ppm] = 107.11 (vbs), 58.68 (vbs), 57.56 (bs), 14.97 (s), 10.25 (s), 7.51 (s), 4.28 (s), -2.17 (vbs).

ESI(+)-MS ( $CH_3CN$ ,  $M = C_{384}H_{336}Fe_8N_{96}Pt_6^{28+}$ )  $m/z = 1637.2$   $[M+22BF_4]^{6+}$ , 1625.7  $[M+21BF_4+F]^{6+}$ , 1391.0  $[M+21BF_4]^{7+}$ , 1381.2  $[M+20BF_4+F]^{7+}$ , 1205.9  $[M+20BF_4]^{8+}$ , 1197.9  $[M+19BF_4+F]^{8+}$ , 1062.4  $[M+19BF_4]^{9+}$ , 1054.3  $[M+18BF_4+F]^{9+}$ , 962.3  $[Pt(C_{11}H_{10}N_2)_4+BF_4]^+$ , 947.4  $[M+18BF_4]^{10+}$ , 940.7  $[M+17BF_4+F]^{10+}$ , 437.6  $[Pt(C_{11}H_{10}N_2)_4]^{2+}$ .

HRMS ( $C_{384}H_{336}Fe_8N_{96}Pt_6+20BF_4$ ) $^{8+}$       berechnet = 1205.909  
    gemessen = 1205.918

UV-Vis (Absorption,  $CH_3CN$ , 845  $\mu mol/L$ , 0.01 mm Küvette)  $\lambda$  [nm] = 200, 316, 546.

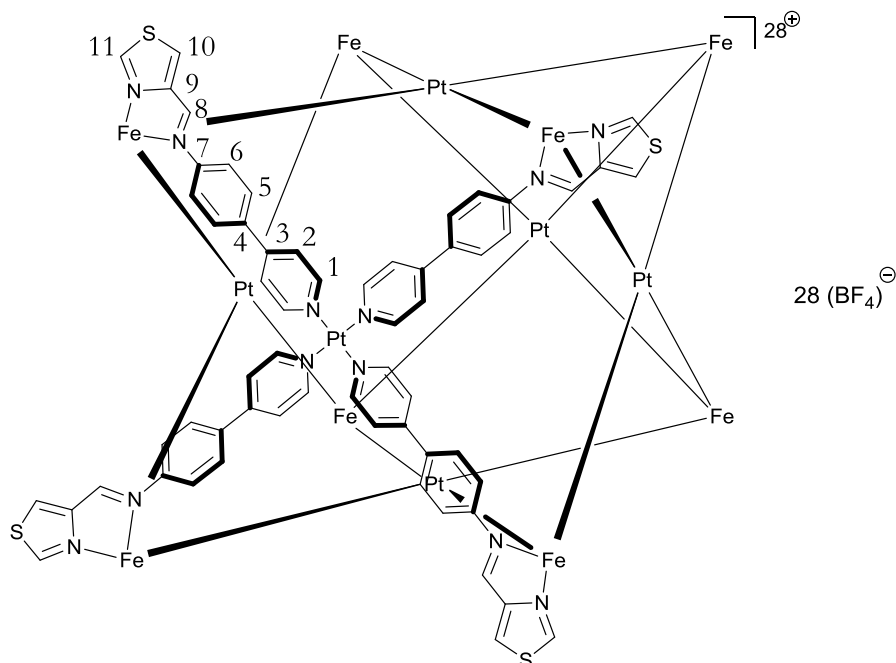
## Experimenteller Teil

Zur Kristallisation des Käfigs wurde dieser in Acetonitril gelöst (15 mg/mL), zweimal durch die langsame Diffusion von Diethylether in solche Lösungen ausgefällt und schließlich ein letztes Mal in Acetonitril aufgenommen. Die langsame Diffusion von *tert*-Butylmethylether führt schließlich zu der Bildung großer roter Platten.

Vorläufige Kristallstrukturdaten:  $(C_{384}H_{336}B_{28}F_{112}Fe_8N_{96}Pt_6)$ ;  $M = 10343.35$  g/mol; Kristallaussehen: klares rotes Plättchen; Kristallabmessung: 0.2 x 0.1 x 0.08 mm; Kristallsystem: tetragonal; Raumgruppe: P4/n; Elementarzelle:  $a = 31.7110$  Å,  $b = 31.7110$  Å,  $c = 29.0750$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 29237(46)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $T = 80.(2)$  K, Daten: 8432, Restraints: 2589, Parameter: 1244; finale R-Indizes ( $I > 2\sigma(I)$ ):  $R = 0.1248$ ; R-Indizes (alle Reflexe):  $R = 0.1422$ ; max. Differenz zwischen Peak und Hole: 3.923 und  $-0.479$  e/Å<sup>3</sup>; Messung: P11-Beamline an PETRA III des DESYs, empirische Absorptionskorrektur. Dies sind nicht die finalen Kristallstrukturdaten.

### **[Eisen(II)<sub>8</sub>Platin(II)<sub>6</sub>(Thiazolylimin)<sub>24</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>28</sub>; [Fe<sup>Thi</sup>]**

Unter Argongasatmosphäre wurden [Platin(II)(4(4'-Pyridyl)anilin)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (10.0 mg, 9.53 µmol, 6.00 Äquiv.), 4-Thiazolcarbaldehyd (4.31 mg, 38.1 µmol, 24.0 Äquiv.) und Eisen(II)tetrafluoroborat-Hexahydrat (4.29 mg, 12.7 µmol, 8.00 Äquiv.) in 1 mL Acetonitril (HPLC grade) gelöst. Die Lösung wurde dreimal durch Anlegen eines Vakuums und anschließendem Spülen mit Argon entgast und schließlich 16 Stunden auf 65 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die dunkelrote Lösung filtriert und in 15 mL Diethylether getropft. Der Feststoff wurde nach 15 Minuten gesammelt, mehrmals mit Diethylether gewaschen und in 1.5 mL Acetonitril aufgenommen. Anschließend wurde der Komplex durch die langsame Diffusion von Diethylether in die Lösung gefällt, der Feststoff wurde gesammelt und mit Diethylether gewaschen und schließlich im Luftstrom getrocknet. Das Produkt wurde als dunkelroter Feststoff (15.2 mg, 1.46 µmol, 92%) erhalten.



Summenformel:  $C_{360}H_{264}B_{28}F_{112}Fe_8N_{72}Pt_6S_{24}$

Molare Masse: 10415.78 g/mol

$^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 45.43 (vbs), 21.29 (vbs), 16.10 (bs), 9.02 (s), 8.99 (s), 7.24 (s), 1.27 (bs).

$^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3CN$ , 238 K):  $\delta$  [ppm] = 9.23 (bs), 8.72 (bs), 8.02 (bs), 7.57 (bs), 4.91 (bs), 3.37 (bs), 2.74 (bs).

$^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3CN$ , 343 K):  $\delta$  [ppm] = 94.48 (vbs), 38.10 (vbs), 25.48 (bs), 10.85 (s), 8.65 (s), 8.64 (s), 6.09 (s).

ESI(+)-MS ( $CH_3CN$ ,  $M = C_{360}H_{264}Fe_8N_{72}Pt_6S_{24}^{28+}$ )  $m/z = 1995.9$   $[M+23BF_4]^{5+}$ , 1982.8  $[M+22BF_4+F]^{5+}$ , 1648.7  $[M+22BF_4]^{6+}$ , 1637.9  $[M+21BF_4+F]^{6+}$ , 1400.9  $[M+21BF_4]^{7+}$ , 1391.6  $[M+20BF_4+F]^{7+}$ , 1387.9  $[M+19BF_4+F+NO_3]^{7+}$ , 1381.8  $[M+19BF_4+2F]^{7+}$ , 1377.9  $[M+18BF_4+2F+NO_3]^{7+}$ , 1372.1  $[M+18BF_4+3F]^{7+}$ , 1368.2  $[M+17BF_4+3F+NO_3]^{7+}$ , 1360.9  $[M+17BF_4+4F]^{7+}$ , 1206.7  $[M+19BF_4+F]^{8+}$ , 1198.2  $[M+18BF_4+2F]^{8+}$ , 1194.8  $[M+17BF_4+2F+NO_3]^{8+}$ , 1189.8  $[M+17BF_4+3F]^{8+}$ , 1186.4  $[M+16BF_4+3F+NO_3]^{8+}$ , 1181.4  $[M+16BF_4+4F]^{8+}$ , 1177.9  $[M+15BF_4+4F+NO_3]^{8+}$ , 1169.2  $[M+14BF_4+5F+NO_3]^{8+}$ , 1158.1  $[M+12BF_4+6F+2NO_3]^{8+}$ , 1148.4  $[M+11BF_4+7F+2NO_3]^{8+}$ , 1144.6  $[M+11BF_4+8F+NO_3]^{8+}$ , 1138.6  $[M+11BF_4+9F]^{8+}$ , 1134.7  $[M+10BF_4+9F+NO_3]^{8+}$ , 1130.9  $[M+10BF_4+10F]^{8+}$ , 1125.4  $[M+9BF_4+10F+NO_3]^{8+}$ , 1066.6  $[M+18BF_4+NO_3]^{9+}$ , 1062.3  $[M+18BF_4+F]^{9+}$ , 1058.4  $[M+17BF_4+F+NO_3]^{9+}$ , 1055.4  $[M+17BF_4+2F]^{9+}$ , 1050.5  $[M+16BF_4+2F+NO_3]^{9+}$ , 1047.9

## Experimenteller Teil

$[M+16BF_4+3F]^{9+}$ , 1045.0     $[M+15BF_4+3F+NO_3]^{9+}$ , 1040.4     $[M+15BF_4+4F]^{9+}$ , 1037.5  
 $[M+14BF_4+4F+NO_3]^{9+}$ , 1034.5     $[M+13BF_4+4F+2NO_3]^{9+}$ , 1032.8     $[M+14BF_4+5F]^{9+}$ , 1029.8  
 $[M+13BF_4+5F+NO_3]^{9+}$ , 1019.1     $[M+11BF_4+6F+2NO_3]^{9+}$ , 934.1     $[M+15BF_4+3F]^{10+}$ , 927.5  
 $[M+14BF_4+4F]^{10+}$ .

HRMS ( $C_{360}H_{264}Fe_8N_{72}Pt_6S_{24}+19BF_4+2F$ )<sup>7+</sup> berechnet = 1381.7077  
gemessen = 1381.7184

UV-Vis (Absorption, CH<sub>3</sub>CN, 890 μmol/L, 0.01 mm Küvette) λ [nm] = 200, 294, 364, 484.

Zur Kristallisation der Verbindung wurde der Komplex in Acetonitril (15 mg/mL) gelöst. Durch die langsame Diffusion von Diethylether in die Komplexlösung wurde ein amorpher dunkelroter Feststoff erhalten, welcher gesammelt, mit Diethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet wurde. Der Feststoff wurde erneut in 1.5 mL Acetonitril gelöst. Durch die langsame Diffusion von *tert*-Butylmethylether in die Lösung wurden nach 4 Tagen große, dunkelrote, blockförmige Kristalle erhalten.

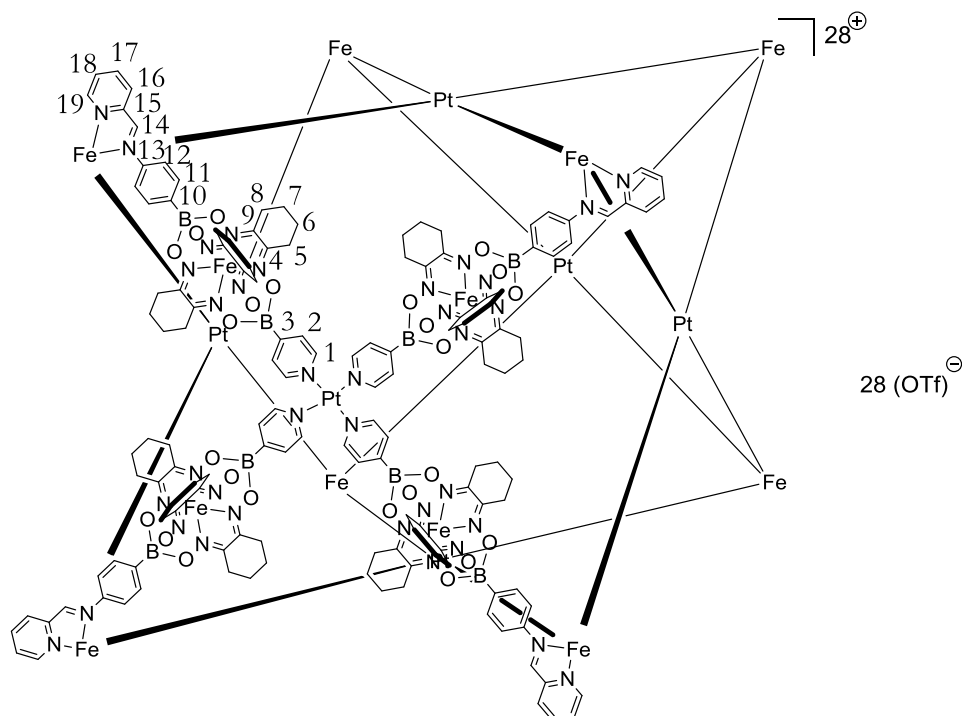
Vorläufige Kristallstrukturdaten: ( $C_{360}H_{264}B_{28}F_{112}Fe_8N_{72}Pt_6S_{24}$ ); M = 10415.78 g/mol; Kristallaussehen: klares rotes Plättchen; Kristallsystem: triklin; Raumgruppe: P-1; Elementarzelle: a = 28.0800 Å, b = 37.3190 Å, c = 63.7260 Å, α = 85.152°, β = 86.444°, γ = 79.062°, V = 66779(59) Å<sup>3</sup>, Z = 4, T = 80.(2) K, Daten: 97664, Restraints: 3063, Parameter: 6592; finale R-Indizes (I > 2σ(I)): R = 0.3093; R-Indizes (alle Reflexe): R = 0.3363; Messung: P11-Beamline an PETRA III des DESYs, empirische Absorptionskorrektur. Dies sind nicht die finalen Kristallstrukturdaten.



## 5.3.5 Komplexe aus Kapitel 3.5

**[Eisen(II)<sub>8</sub>Platin(II)<sub>6</sub>(Clathrochelatat<sub>24</sub>)](OTf)<sub>28</sub>; [Fe<sub>8</sub>Pt<sub>6</sub>(Clath)<sub>24</sub>]**

Unter Argongasatmosphäre wurden *Bis*(benzonitril)platin(II)chlorid (0.88 mg, 1.87 μmol, 6.00 Äquiv.), Silbertriflat (0.96 mg, 3.74 μmol, 12.0 Äquiv.), Eisen(II)triflat-Hexahydrat (1.15 mg, 2.49 μmol, 8.00 Äquiv.) und Pyridin-2-carbaldehyd (0.80 mg, 7.48 μmol, 24.0 Äquiv.) in 0.7 mL Acetonitril (HPLC grade) gelöst. Der asymmetrische Clathrochelatatligand **25** (5.00 mg, 7.48 μmol, 24.0 Äquiv.) wurde in 0.3 mL Dichlormethan gelöst und dann zur vorbereiteten Reaktionsmischung in Acetonitril gegeben. Das Gemisch wurde dreimal durch das Anlegen eines Vakuums und anschließendem Spülen mit Argon entgast und anschließend unter Lichtausschluss für 16 Stunden auf 50 °C erhitzt. Die erhaltene Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Das Filtrat wurde in 50 mL Diethylether getropft. Nach 15 Minuten wurde der erhaltene Feststoff gesammet, mit Diethylether gewaschen und schließlich im Luftstrom getrocknet. Das Produkt wurde als dunkelroter Feststoff (6.42 mg, 0.27 μmol, 86%) erhalten.



Summenformel:  $C_{868}H_{888}B_{48}F_{84}Fe_{32}N_{216}O_{228}Pt_6S_{28}$

Molare Masse: 23963.91 g/mol

## Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$  (700 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 8.85 – 8.84 (m, H-17), 8.76 (m, H-14), 8.61 (m, H-1), 8.47 – 8.46 (m, H-16), 8.37 – 8.36 (m, H-18), 8.17 (m, H-2), 7.73 – 7.70 (m, H-11), 7.41 – 7.40 (m, H-19), 7.35 (m, H-12), 2.85 – 2.78 (m, H-5, H-8), 1.77 – 1,55 (m, H-6, H-7).

Leider war die Konzentration der Probe zu gering, um sinnvolle Integrale zu ermitteln, da das Hintergrundrauschen zu signifikanten Fehlern führte.

$^{13}\text{C-NMR}$  (176 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 174.5 (C-14), 159.6, 156.6 (C-19), 154.8, 154.5, 153.6, 151.3 (C-17), 150.8, 140.7 (C-1), 140.4 (C-18), 133.5 (C-12), 131.5 (C-16), 131.2, 130.8 (C-2), 130.3 (C-11), 123.1, 121.3, 121.1, 27.2 (C-8)\*, 26.9 (C-5)\*, 22.1 (C-6, C-7).

\*Signale können nicht eindeutig zugeordnet werden und sind vertauschbar.

Leider war die Konzentration der Probe nicht hoch genug, um die quartären Kohlenstoffatome zuordnen zu können.

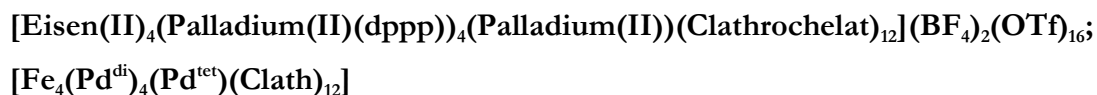
$^{19}\text{F-NMR}$  (470 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -79.35 ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ).

$^1\text{H-2D-DOSY-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K,  $\tau = 250$  ms):  $D = 2.30 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $r_b = 2.48 \text{ nm}$ ,  $d_b = 49.7 \text{ \AA}$ .

ESI(+)-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $M = \text{C}_{840}\text{H}_{888}\text{B}_{48}\text{Fe}_{32}\text{N}_{216}\text{O}_{144}\text{Pt}_6^{28+}$ )  $m/z = 2247.6$   $[\text{M}+18\text{OTf}]^{10+}$ , 2029.4  $[\text{M}+17\text{OTf}]^{11+}$ , 1848.0  $[\text{M}+16\text{OTf}]^{12+}$ , 1694.5  $[\text{M}+15\text{OTf}]^{13+}$ , 1562.8  $[\text{M}+14\text{OTf}]^{14+}$ , 1448.7  $[\text{M}+13\text{OTf}]^{15+}$ , 1348.5  $[\text{M}+12\text{OTf}]^{16+}$ , 1260.9  $[\text{M}+11\text{OTf}]^{17+}$ .

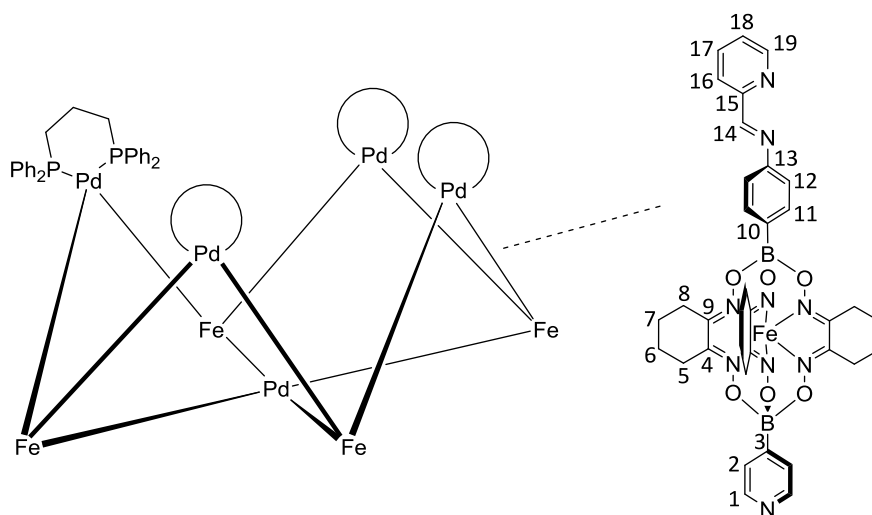
HRMS ( $\text{C}_{840}\text{H}_{888}\text{B}_{48}\text{Fe}_{32}\text{N}_{216}\text{O}_{144}\text{Pt}_6(\text{OTf})_{13}$ ) $^{15+}$  berechnet = 1448.364  
gemessen = 1448.378

UV-Vis (Absorption,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 950  $\mu\text{mol/L}$ , 0.01 mm Küvette)  $\lambda$  [nm] = 196, 236, 280, 450, 572.



- Es ist lediglich die optimierte Vorschrift zur Herstellung des Komplexes angegeben -

Unter Argongasatmosphäre wurden [Bis(diphenylphosphino)propan]palladium(II)triflat (8.15 mg, 9.98 µmol, 4.00 Äquiv.), *Tetrakis*(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat (1.11 mg, 2.49 µmol, 1.00 Äquiv.), der asymmetrische Clathrochelatlignand **25** (20.0 mg, 29.9 µmol, 12.0 Äquiv.) und Pyridin-2-carbaldehyd (3.21 mg, 29.9 µmol, 12.0 Äquiv.) in 2.5 mL Acetonitril (HPLC grade) gelöst. Die Lösung wurde für 30 Minuten auf 50 °C erwärmt. Anschließend wurde Eisen(II)triflat-Hexahydrat (4.61 mg, 9.98 µmol, 4.00 Äquiv) zum Reaktionsgemisch gegeben. Das dunkelrote Reaktionsgemisch wurde sofort dreimal durch das Anlegen eines Vakuums und anschließendem Spülen mit Argon entgast und schließlich 16 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung in 30 mL Diethylether gegeben und die Suspension leicht geschwenkt. Der entstandene dunkelrote Feststoff wurde nach 30 Minuten gesammelt, mit Diethylether und *n*-Pentan gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Das Produkt wurde als dunkelroter Feststoff (33.0 mg, 2.35 µmol, 94%) erhalten.



Summenformel:  $C_{544}H_{548}B_{26}F_{56}Fe_{16}N_{108}O_{120}P_8Pd_5S_{16}$

Molare Masse: 14050.35 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = 8.91 (bs, H-1), 8.76 (bs, H-14), 8.73 (bs, H-14), 8.65 (bs, H<sub>2</sub>-Pyridyl), 8.59 (bs, H<sub>2</sub>-Pyridyl), 8.46 (m, H<sub>4</sub>-Pyridyl), 8.35 (m, H<sub>2</sub>-Pyridyl), 7.74 (m, H-2), 7.70 (m, H<sub>4</sub>-Pyridyl), 7.64 – 7.62 (m, H-11), 7.48 – 7.30 (m, H-12, H-19\*, H<sub>Ph</sub>(dppp)), 7.25 (m, H<sub>2</sub>-Pyridyl), 3.14 (m, H<sub>Propyl</sub>(dppp)), 2.80 (m, H-5, H-8), 1.72 – 1.53 (m, H-6, H-7).

## Experimenteller Teil

Die Integrale der Signale können leider nicht angegeben werden, da die Signale sich signifikant überlagern. Die Zuordnung einzelner Protonen und der Spinsysteme erfolgte mittels  $^1\text{H}$ -2D-NMR Spektren.

\*Das Signal für H-19 wurde mit Hilfe des  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HSQC Spektrums lokalisiert und zugeordnet.

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 174.5 (C-14)\*, 159.5, 156.5 (C-19)\*, 154.2 (m), 153.5 (m), 150.7 (C-1), 140.4 ( $\text{C}_{2\text{-Pyridyl}}$ ), 131.3 ( $\text{C}_{2\text{-Pyridyl}}$ )\*, 133.9 (m, C-11), 130.4 (m, C-2,  $\text{C}_{2\text{-Pyridyl}}$ ,  $\text{C}_{\text{Ph(dppp)}}$ ), 123.5, 120.9 (m), 27.2, 26.8 (m, C-5, C-8), 22.1 (C-6, C-7,  $\text{C}_{\text{Propyl(dppp)}}$ ).

Die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -NMR Signale war leider nur teilweise mit Hilfe der gemessenen 2D-NMR Spektren möglich. Zudem war die Konzentration zu gering, um alle Kohlenstoffsignale zu beobachten, sodass das Signal-zu-Rausch Verhältnis sehr schlecht ist. Die mit einem Stern (\*) markierten Signale konnten lediglich im  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HSQC Spektrum beobachtet werden.

$^{19}\text{F}$ -NMR (470 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -79.09 ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ), -151.34 ( $\text{BF}_4^-$  @Krone), -151.39 ( $\text{BF}_4^-$ ).

$^{31}\text{P}$ -NMR (202 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.39 (m), 6.60 (m).

$^{11}\text{B}$ -NMR (202 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 4.37 (B-4-Pyridyl), -1.06 (B-Pyridylimin).

Die Zuordnung der  $^{11}\text{B}$ -Signale erfolgte per Analogieschluss im Vergleich mit dem  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum des Liganden **25**.

$^1\text{H}$ -2D-DOSY-NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K,  $\tau = 250$  ms):  $D = 2.70 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $r_b = 2.35 \text{ nm}$ ,  $d_b = 47 \text{ \AA}$ .

ESI(+)-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $M = \text{C}_{528}\text{H}_{548}\text{B}_{24}\text{Fe}_{16}\text{N}_{108}\text{O}_{72}\text{P}_8\text{Pd}_5^{18+}$ )  $m/z = 2213.52$  [ $M+13\text{OTf}$ ] $^{5+}$ , 1875.87 [ $M+12\text{OTf}$ ] $^{6+}$ , 1622.65 [ $M+11\text{OTf}$ ] $^{7+}$ , 1426.24 [ $M+10\text{OTf}$ ] $^{8+}$

HRMS ( $\text{C}_{528}\text{H}_{548}\text{B}_{24}\text{Fe}_{16}\text{N}_{108}\text{O}_{72}\text{P}_8\text{Pd}_5(\text{OTf})_{12}$ ) berechnet = 1875.7507

gemessen = 1875.7622

UV-Vis (Absorption,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 589  $\mu\text{mol/L}$ , 0.01 mm Küvette)  $\lambda$  [nm] = 196, 278, 316, 451, 570.

Zur Kristallisation der Verbindung wurde der Komplex in Acetonitril (10 mg/mL) gelöst. Durch die langsame Diffusion von Diethylether in die Komplexlösung wurden dunkelrote kristalline Platten erhalten. Unter diesen Bedingungen kommt es ebenfalls zur Kristallisation des Liganden als hellrote Nadeln.

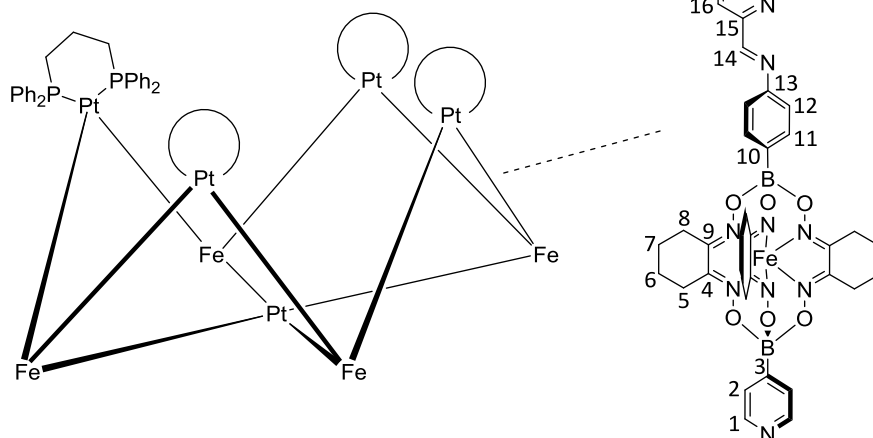
Vorläufige Kristallstrukturdaten:  $C_{544}H_{548}B_{26}F_{56}Fe_{16}N_{108}O_{120}P_8Pd_5S_{16}$ ;  $M = 14050.35$  g/mol; Kristallaussehen: klarer dunkelroter Block; Kristallabmessung:  $0.2 \times 0.2 \times 0.04$  mm; Kristallsystem: tetragonal; Raumgruppe: P4/nnc; Elementarzelle:  $a = 44.4040$  Å,  $b = 44.4040$  Å,  $c = 57.6930$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 113754.17$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $T = 80.2$  K, Daten: 12328, Restraints: 3394, Parameter: 1714; finale R-Indizes ( $I > 2\sigma(I)$ ):  $R = 0.1303$ ; R-Indizes (alle Reflexe):  $R = 0.1547$ ; max. Differenz zwischen Peak und Hole: 1.017 und -0.442 e/Å<sup>3</sup>; Messung: P11-Beamline an PETRA III des DESYs, empirische Absorptionskorrektur. Dies sind nicht die finalen Kristallstrukturdaten.

**[Eisen(II)<sub>4</sub>(Platin(II)(dppp))<sub>4</sub>(Platin(II))(Clathrochelate)<sub>12</sub>](OTf)<sub>18</sub>;**

**[Fe<sub>4</sub>(Pt<sup>di</sup>)<sub>4</sub>(Pt<sup>tet</sup>)(Clath)<sub>12</sub>]**

Unter Argongasatmosphäre wurden [Bis(diphenylphosphino)propan]platin(II)triflat (9.04 mg, 9.98 µmol, 4.00 Äquiv.), Bis(acetonitril)platin(II)chlorid (0.87 mg, 2.49 µmol, 1.00 Äquiv.), Silber(I)triflat (1.28 mg, 4.99 µmol, 2.00 Äquiv.), der asymmetrische Clathrochelatlignand **25** (20.0 mg, 29.9 µmol, 12.0 Äquiv.) und Pyridin-2-carbaldehyd (3.21 mg, 29.9 µmol, 12.0 Äquiv.) in 2.5 mL Acetonitril (HPLC grade) gelöst. Die Lösung wurde unter Abwesenheit von Licht für 30 Minuten auf 50 °C erwärmt. Anschließend wurde Eisen(II)triflat-Hexahydrat (4.61 mg, 9.98 µmol, 4.00 Äquiv.) zum Reaktionsgemisch gegeben. Das dunkelrote Reaktionsgemisch wurde sofort dreimal durch das Anlegen eines Vakuums und anschließendem Spülen mit Argon entgast und schließlich unter Abwesenheit von Licht 16 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung zweimal filtriert und anschließend in 30 mL Diethylether gegeben und die Suspension leicht geschwenkt. Der entstandene dunkelrote Feststoff wurde nach 30 Minuten gesammelt, mit Diethylether und *n*-Pentan gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Das Produkt wurde als dunkelroter Feststoff (31.7 mg, 2.17 µmol, 87%) erhalten.

## Experimenteller Teil



Summenformel:  $C_{546}H_{548}B_{24}F_{54}Fe_{16}N_{108}O_{126}P_8Pt_5S_{18}$

Molare Masse: 14618.18 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 8.86 (bs, H-1), 8.79 (m, H-14), 8.74 (bs, H-14), 8.60 – 8.54 (m,  $\text{H}_{2\text{-Pyridyl}}$ ), 8.46 (bs,  $\text{H}_{4\text{-Pyridyl}}$ ), 8.36 (bs, H-16), 8.23 (bs, H-11), 7.75 (m, H-18), 7.74 – 7.55 (m, H-18,  $\text{Ph}_{\text{dppp}}$ , H-2), 7.54 – 7.32 (m,  $\text{Ph}_{\text{dppp}}$ , H-19)\*, 7.29 – 7.25 (m, H-12), 3.21 (bs,  $\text{Propyl}_{\text{dppp}}$ ), 2.79 (vbs, H-8, H-5), 1.94 – 1.54 (vbs, H-6, H-7).

Die Integrale der Signale können leider nicht angegeben werden, da die Signale sich signifikant überlagern. Die Zuordnung einzelner Protonen und der Spinsysteme erfolgte mittels  $^1\text{H-2D-NMR}$  Spektren.

\*Das Signal für H-19 wurde mit Hilfe des  $^1\text{H-}^{13}\text{C-HSQC}$  Spektrums lokalisiert und zugeordnet.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 174.6 (C-14), 159.5, 156.6 (C-19), 152.2 (C-1), 149.8 (m), 140.5 (C-16), 135.0 (m), 132.6 (m, u.A.  $\text{C}_{\text{Ph(dppp)}}$ ), 131.5 (C-17), 130.7 (m, u.A.  $\text{C}_{\text{Ph(dppp)}}$ ), 122.3 (C-12), 26.9 (m, C-5, C-8), 22.1 (m, C-6, C-7,  $\text{C}_{\text{Propyl(dppp)}}$ ).

Die Zuordnung der  $^{13}\text{C-NMR}$  Signale war leider nur teilweise mit Hilfe der gemessenen 2D-NMR Spektren möglich. Zudem war die Konzentration zu gering, um alle Kohlenstoffsignale zu beobachten, sodass das Signal-zu-Rausch Verhältnis sehr schlecht ist. Die Lokalisierung und Zuordnung der Kerne erfolgte vollständig mit Hilfe des  $^1\text{H-}^{13}\text{C-HSQC}$  und  $^1\text{H-}^{13}\text{C-HMBC}$  Spektrums. Aufgrund der geringen Konzentration konnten die quartären Kohlenstoffatome nicht lokalisiert und zugeordnet werden.

$^{19}\text{F-NMR}$  (470 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -79.2 ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ).

$^{31}\text{P}$ -NMR (202 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -12.2, -12.3, -13.1 (m), -13.9 – -14.51 (m).

$^{11}\text{B}$ -NMR (202 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 4.37 (B-4-Pyridyl), -1.06 (B-Pyridylimin).

Die Zuordnung der  $^{11}\text{B}$ -Signale erfolgte per Analogieschluss im Vergleich mit dem  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum des Liganden **25**.

$^{195}\text{Pt}$ -NMR (64 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -2757 ( $\text{Pt}(\text{dppp})\text{L}_2$ ), -2988 ( $\text{PtL}_4$ ).

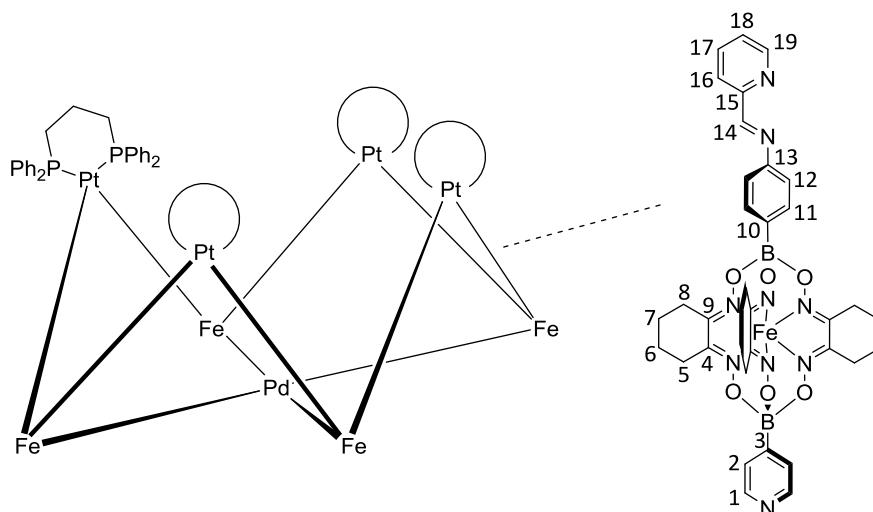
$^1\text{H}$ -2D-DOSY-NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K,  $\tau = 250$  ms):  $D = 2.87 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $r_b = 2.2$  nm,  $d_b = 44$  Å.

UV-Vis (Absorption,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 645  $\mu\text{mol/L}$ , 0.01 mm Küvette)  $\lambda$  [nm] = 196, 279, 316, 452, 570.

**[Eisen(II)<sub>4</sub>(Platin(II)(dppp))<sub>4</sub>(Palladium(II))(Clathrochelät)<sub>12</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OTf)<sub>16</sub>;  
[Fe<sub>4</sub>(Pt<sup>di</sup>)<sub>4</sub>(Pd<sup>tet</sup>)(Clath)<sub>12</sub>]**

Unter Argongasatmosphäre wurden [Bis(diphenylphosphino)propan]platin(II)triflat (9.04 mg, 9.98  $\mu\text{mol}$ , 4.00 Äquiv.), Tetrakis(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat (1.11 mg, 2.49  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äquiv.), der asymmetrische Clathrochelätligand **25** (20.0 mg, 29.9  $\mu\text{mol}$ , 12.0 Äquiv.) und Pyridin-2-carbaldehyd (3.21 mg, 29.9  $\mu\text{mol}$ , 12.0 Äquiv.) in 2.5 mL Acetonitril (HPLC grade) gelöst. Die Lösung wurde für 30 Minuten auf 50 °C erwärmt. Anschließend wurde Eisen(II)triflat-Hexahydrat (4.61 mg, 9.98  $\mu\text{mol}$ , 4.00 Äquiv) zum Reaktionsgemisch gegeben. Das dunkelrote Reaktionsgemisch wurde sofort dreimal durch das Anlegen eines Vakuums und anschließendem Spülen mit Argon entgast und schließlich 16 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung in 30 mL Diethylether gegeben und die Suspension leicht geschwenkt. Der entstandene dunkelrote Feststoff wurde nach 30 Minuten gesammelt, mit Diethylether und *n*-Pentan gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Das Produkt wurde als dunkelroter Feststoff (32.6 mg, 2.26  $\mu\text{mol}$ , 91%) erhalten.

## Experimenteller Teil



Summenformel:  $C_{544}H_{548}B_2F_{56}Fe_{16}N_{108}O_{120}P_8PdPt_4S_{16}$

Molare Masse: 14405.00 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  (700 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 8.97 (bs, H-1), 8.83 (bs, H-1), 8.73 (m, H-14), 8.72 (m), 8.66 (bs), 8.61 (bs), 8.50 (bs, H-17), 8.46 (m, H-17), 8.36 (m, H-16), 8.22 (bs), 8.08 (m), 7.73 (m, H-2) 7.72 – 7.55 (m, H-18,  $\text{Ph}_{\text{dppp}}$ ), 7.52 (m), 7.48 – 7.21 (m, H-19, H-11,  $\text{Ph}_{\text{dppp}}$ )\*, 6.58 (H-12), 6.52 (H-12), 2.84 – 2.75 (m, H-6, H-7), 1.79 – 1.53 (m,  $\text{Propyl}_{\text{dppp}}$ , H-5, H-8).

Die Integrale der Signale können leider nicht angegeben werden, da die Signale sich signifikant überlagern. Die Zuordnung einzelner Protonen und der Spinsysteme erfolgte mittels  $^1\text{H-2D-NMR}$  Spektren. Einige Signale konnten mit Hilfe der 2D-Spektren nicht eindeutig einem Spinsystem zugeordnet werden.

\*Die Signale für H-11 und H-19 wurde mit Hilfe des  $^1\text{H-}^{13}\text{C-HSQC}$  Spektrums lokalisiert und zugeordnet.

$^{13}\text{C-NMR}$  (176 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 174.5 (C-14), 159.6 (C-1), 156.7 (C-19), 152.1, 150.6, 149.7, 149.3 (m), 140.3 (C-16), 134.0 (C-11, C-18,  $\text{Ph}_{\text{dppp}}$ ), 131.1 (C-17), 130.9 (C-2), 130.5 (m, u.A.  $\text{Ph}_{\text{dppp}}$ ), 122.1, 114.8 (C-12), 25.9 (m, C-6, C-7), 21.1 (C-5, C-8).

Die Zuordnung der  $^{13}\text{C-NMR}$  Signale war leider nur teilweise mit Hilfe der gemessenen 2D-NMR Spektren möglich. Zudem war die Konzentration zu gering, um alle Kohlenstoffsignale zu beobachten, sodass das Signal-zu-Rausch Verhältnis sehr schlecht ist. Die Lokalisierung und Zuordnung der Kerne erfolgte vollständig mit Hilfe des  $^1\text{H-}^{13}\text{C-HSQC}$  und  $^1\text{H-}^{13}\text{C-HMBC}$  Spektrums. Aufgrund der geringen Konzentration konnten die quartären Kohlenstoffatome nicht zweifelsfrei lokalisiert und zugeordnet werden.



$^{19}\text{F}$ -NMR (470 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -79.2 ( $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ), -151.45 ( $\text{BF}_4$  @ Krone), -151.50 ( $\text{BF}_4$ ).

$^{31}\text{P}$ -NMR (202 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -12.2, -12.3, -14.1 (m), -14.5, 14.9, -15.0.

$^{11}\text{B}$ -NMR (202 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 4.37 (B-4-Pyridyl), -1.06 (B-Pyridylimin), -1.09 ( $\text{BF}_4$ ).

Die Zuordnung der  $^{11}\text{B}$ -Signale erfolgte per Analogieschluss im Vergleich mit dem  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum des Liganden **25**.

$^{195}\text{Pt}$ -NMR (64 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -2757 ( $\text{Pt}(\text{dppp})\text{L}_2$ ).

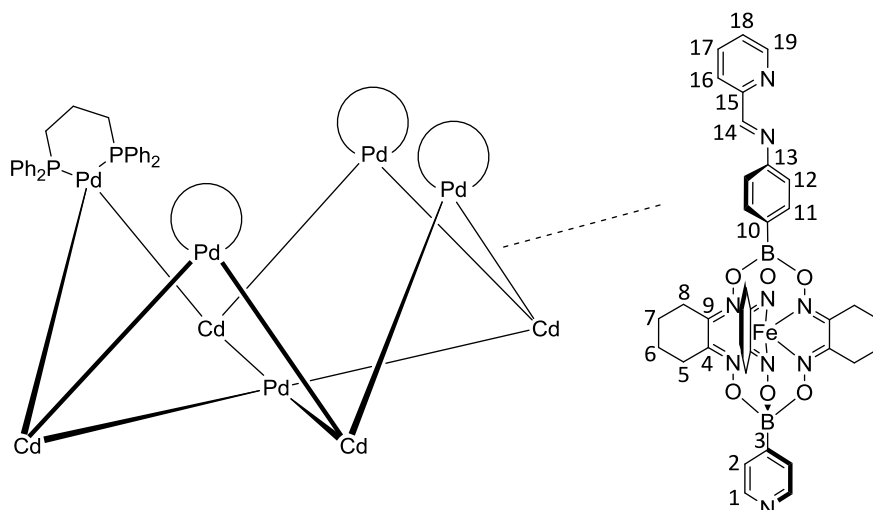
$^1\text{H}$ -2D-DOSY-NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K,  $\tau = 250$  ms):  $D = 2.90 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $r_b = 2.2 \text{ nm}$ ,  $d_b = 44 \text{ \AA}$ .

UV-Vis (Absorption,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 728  $\mu\text{mol/L}$ , 0.01 mm Küvette)  $\lambda$  [nm] = 196, 280, 316, 452, 570.

**[Cadmium(II)<sub>4</sub>(Palladium(II)(dppp))<sub>4</sub>(Palladium(II))(Clathrochelate)<sub>12</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OTf)<sub>16</sub>;  
[Cd<sub>4</sub>(Pd<sup>di</sup>)<sub>4</sub>(Pd<sup>tet</sup>)(Clath)<sub>12</sub>]**

Unter Argongasatmosphäre wurden [Bis(diphenylphosphino)propan]palladium(II)triflat (4.08 mg, 4.99  $\mu\text{mol}$ , 4.00 Äquiv.), Tetrakis(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat (0.55 mg, 1.25  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äquiv.), der asymmetrische Clathrochelatlignand **25** (10.0 mg, 15.0  $\mu\text{mol}$ , 12.0 Äquiv.) und Pyridin-2-carbaldehyd (1.60 mg, 15.0  $\mu\text{mol}$ , 12.0 Äquiv.) in 0.7 mL Acetonitril (HPLC grade) gelöst. Die Lösung wurde für 30 Minuten auf 50 °C erwärmt. Anschließend wurde Cadmium(II)triflat-Hexahydrat (2.59 mg, 4.99  $\mu\text{mol}$ , 4.00 Äquiv.) zum Reaktionsgemisch gegeben. Das hellrote Reaktionsgemisch wurde sofort dreimal durch das Anlegen eines Vakuums und anschließendem Spülen mit Argon entgast und schließlich 16 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung in 30 mL Diethylether gegeben und die Suspension leicht geschwenkt. Der entstandene rotorangene Feststoff wurde nach 30 Minuten gesammelt, mit Diethylether und *n*-Pentan gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Das Produkt wurde als rotorangener Feststoff (14.7 mg, 1.03  $\mu\text{mol}$ , 83%) erhalten.

## Experimenteller Teil



Summenformel:  $C_{544}H_{548}B_{26}Cd_4F_{56}Fe_{12}N_{108}O_{120}P_8Pd_5S_{16}$

Molare Masse: 14276.62 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 8.88 (d,  $^3J_{1,2} = 5.9$  Hz, H-1), 8.79 (bs, H-14), 8.59 (m, H-14), 8.55 (m), 8.52 – 8.37 (u.A. H-17), 8.34 – 8.26 (m), 8.14 (m, H-16), 8.08 (bs), 7.91 – 7.78 (m, u.A. H-18), 7.74 (d,  $^3J_{2,1} = 5.9$  Hz, H-2), 7.67 – 7.51 (m,  $\text{Ph}_{\text{dppp}}$ , H-19), 7.49 (d,  $^3J_{11,12} = 8.2$  Hz, H-11), 7.42 – 7.29 (m,  $\text{Ph}_{\text{dppp}}$ ), 7.24 (bs), 7.02 (bs), 5.95 (d,  $^3J_{12,11} = 8.2$  Hz, H-12), 3.10 (m,  $\text{Propyl}_{\text{dppp}}$ ), 2.85 – 2.68 (m, H-6, H-7), 1.78 – 1.50 (m, H-5, H-8).

Die Integrale der Signale können leider nicht angegeben werden, da die Signale sich signifikant überlagern. Die Zuordnung einzelner Protonen und der Spinsysteme erfolgte mittels  $^1\text{H-2D-NMR}$  Spektren. Einige Signale konnten mit Hilfe der 2D-Spektren nicht eindeutig einem Spinsystem zugeordnet werden.

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 154.4, 154.2, 153.7, 153.5, 151.1, 150.6, 142.8, 133.9 ( $\text{Ph}_{\text{dppp}}$ ), 133.8 ( $\text{Ph}_{\text{dppp}}$ ), 133.4, 130.4 ( $\text{Ph}_{\text{dppp}}$ ), 130.1 (C-16), 125.9, 123.4, 121.8, 121.0, 120.8, 26.9 (C-7, C-6), 26.8 (C-7, C-6), 22.1 ( $\text{Propyl}_{\text{dppp}}$ ), 22.0 (C-5, C-8).

Leider war die Konzentration zu gering, um alle Kohlenstoffatome im Spektrum beobachten zu können und die gefundenen Signale mit Hilfe der 2D-Spektren eindeutig zuzuordnen zu können. Aufgrund der geringen Konzentration konnten die quartären Kohlenstoffatome nicht zweifelsfrei lokalisiert und zugeordnet werden.

$^{19}\text{F-NMR}$  (470 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -73.7 ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ), -148.89 ( $\text{BF}_4^-$  @ Krone), -148.95 ( $\text{BF}_4^-$ ).

$^{31}\text{P}$ -NMR (202 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -0.75

$^{11}\text{B}$ -NMR (202 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 4.37 (*B*-4-Pyridyl), -1.06 (*B*-Pyridylimin), -1.10 ( $\text{BF}_4$ ).

Die Zuordnung der  $^{11}\text{B}$ -Signale erfolgte per Analogieschluss im Vergleich mit dem  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum des Ligandenbausteins **25**.

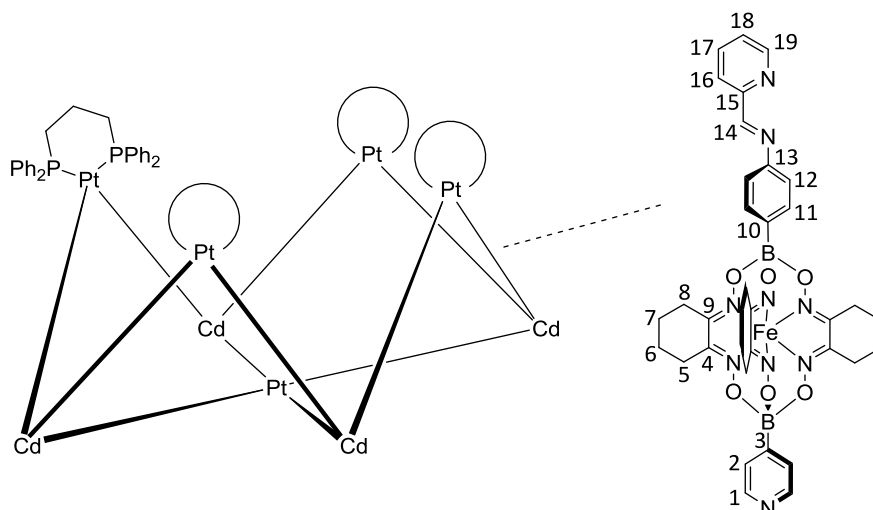
$^1\text{H}$ -2D-DOSY-NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K,  $\tau = 250$  ms):  $D = 2.87 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $r_b = 2.2 \text{ nm}$ ,  $d_b = 44 \text{ \AA}$ .

UV-Vis (Absorption,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 1260  $\mu\text{mol/L}$ , 0.01 mm Küvette)  $\lambda$  [nm] = 195, 278, 322, 448.

**[Cadmium(II)<sub>4</sub>(Platin(II)(dppp))<sub>4</sub>(Platin(II))(Clathrochelate)<sub>12</sub>](OTf)<sub>18</sub>;**  
**[Cd<sub>4</sub>(Pt<sup>di</sup>)<sub>4</sub>(Pt<sup>tet</sup>)(Clath)<sub>12</sub>]**

Unter Argongasatmosphäre wurden [*Bis*(diphenylphosphino)propan]platin(II)triflat (4.52 mg, 4.99  $\mu\text{mol}$ , 4.00 Äquiv.), *Bis*(benzonitril)platin(II)chlorid (0.59 mg, 1.25  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äquiv.), Silbertriflat (0.64 mg, 2.49  $\mu\text{mol}$ , 2.00 Äquiv.), der asymmetrische Clathrochelatlignand **25** (10.0 mg, 15.0  $\mu\text{mol}$ , 12.0 Äquiv.) und Pyridin-2-carbaldehyd (1.60 mg, 15.0  $\mu\text{mol}$ , 12.0 Äquiv.) in 0.7 mL Acetonitril (HPLC grade) gelöst. Die Lösung wurde für 30 Minuten auf 50 °C erwärmt. Anschließend wurde Cadmium(II)triflat-Hexahydrat (2.59 mg, 4.99  $\mu\text{mol}$ , 4.00 Äquiv) zum Reaktionsgemisch gegeben. Das hellrote Reaktionsgemisch wurde sofort dreimal durch das Anlegen eines Vakuums und anschließendem Spülen mit Argon entgast und schließlich 16 Stunden in Abwesenheit von Licht bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung filtriert und in 30 mL Diethylether gegeben. Die Suspension wurde leicht geschwenkt. Der entstandene rotorangene Feststoff wurde nach 30 Minuten gesammelt, mit Diethylether und *n*-Pentan gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Das Produkt wurde als rotorangener Feststoff (15.6 mg, 1.05  $\mu\text{mol}$ , 84%) erhalten.

## Experimenteller Teil



Summenformel:  $C_{546}H_{548}B_{24}Cd_4Fe_{54}N_{108}O_{126}P_8Pt_5S_{18}$

Molare Masse: 14844.45 g/mol

$^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 8.73 – 8.70 (m, H-14), 8.50 (d,  $^3J_{1,2} = 5.6$  Hz, H-1), 8.47 (m, H<sub>2-Pyridin</sub>), 8.13 (m, H<sub>2-Pyridyl</sub>), 7.93 (m, H<sub>2-Pyridyl</sub>), 7.73 (m, H-12), 7.62 (m, H<sub>Ph,dppp</sub>), 7.54 (m, H<sub>2-Pyridyl</sub>), 7.45 (d,  $^3J = 7.4$  Hz, H<sub>Ph,dppp</sub>), 7.36 (d,  $^3J = 7.6$  Hz, H<sub>Ph,dppp</sub>), 7.30 (m, H-11), 7.27 (d,  $^3J_{2,1} = 5.6$  Hz, H-2), 3.20 (m, H<sub>Propyl,dppp</sub>), 2.82 – 2.74 (m, H-5, H-8), 1.73 – 1.69 (m, H-6, H-7).

Die Integrale der Signale können leider nicht angegeben werden, da die Signale sich signifikant überlagern. Die Zuordnung einzelner Protonen und der Spinsysteme erfolgte mittels  $^1H$ -2D-NMR Spektren.

$^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 160.8 (C-14)\*, 154.3 (C-4)\*\*, 153.7 (C-9)\*\*, 151.4 (C-14), 149.2 (C-1), 138.5, 133.9 (C<sub>Ph,dppp</sub>), 133.7 (C<sub>Ph,dppp</sub>), 133.3, 130.7 (C<sub>Ph,dppp</sub>), 130.3 (C<sub>Ph,dppp</sub>), 129.2, 123.1, 122.6, 121.9, 121.3, 26.9 (C-5)\*\*\*, 26.8 (C-8)\*\*\*, 22.6 (C-7, C-6, C<sub>Propyl,dppp</sub>)\*\*\*\*, 22.1 (C-7, C-6, C<sub>Propyl,dppp</sub>)\*\*\*\*.

Die Zuordnung der  $^{13}C$ -NMR Signale war leider nur teilweise mit Hilfe der gemessenen 2D-NMR Spektren möglich. Die Lokalisierung und Zuordnung der Kerne konnte teilweise mit Hilfe des  $^1H$ - $^{13}C$ -HSQC und  $^1H$ - $^{13}C$ -HMBC Spektrums erfolgen.

\* nur im HSQC-Spektrum sichtbar

\*\* , \*\*\* , \*\*\*\* Die Signale können jeweils vertauscht werden.

$^{19}F$ -NMR (470 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -76.4 ( $CF_3SO_3^-$ ).

$^{31}P$ -NMR (202 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -13.77

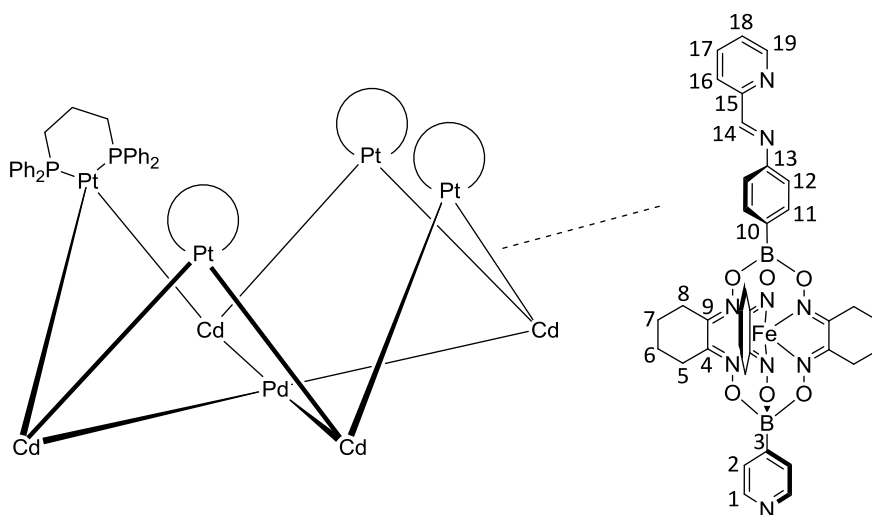
$^{195}\text{Pt}$ -NMR (64 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -2757 ( $\text{Pt}(\text{dppp})\text{L}_2$ ), -3009 ( $\text{PtL}_4$ ).

$^1\text{H}$ -2D-DOSY-NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K,  $\tau = 250$  ms):  $D = 2.95 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $r_b = 2.15 \text{ nm}$ ,  $d_b = 43 \text{ \AA}$ .

UV-Vis (Absorption,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 1185  $\mu\text{mol/L}$ , 0.01 mm Küvette)  $\lambda$  [nm] = 195, 278, 322, 450.

**[Cadmium(II) $_4$ (Platin(II)(dppp)) $_4$ (Palladium(II))(Clathrochelate) $_{12}$ ]( $\text{BF}_4$ ) $_2$ (OTf) $_{16}$ ;  
[ $\text{Cd}_4(\text{Pt}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}$ ]**

Unter Argongasatmosphäre wurden [Bis(diphenylphosphino)propan]platin(II)triflat (9.04 mg, 9.98  $\mu\text{mol}$ , 4.00 Äquiv.), Tetrakis(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat (1.11 mg, 2.49  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äquiv.), der asymmetrische Clathrochelatlignand **25** (20.0 mg, 29.9  $\mu\text{mol}$ , 12.0 Äquiv.) und Pyridin-2-carbaldehyd (3.21 mg, 29.9  $\mu\text{mol}$ , 12.0 Äquiv.) in 2.5 mL Acetonitril (HPLC grade) gelöst. Die Lösung wurde für 30 Minuten auf 50 °C erwärmt. Anschließend wurde Cadmium(II)triflat-Hexahydrat (5.18 mg, 9.98  $\mu\text{mol}$ , 4.00 Äquiv) zum Reaktionsgemisch gegeben. Das hellrote Reaktionsgemisch wurde sofort dreimal durch das Anlegen eines Vakuums und anschließendem Spülen mit Argon entgast und schließlich 16 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung in 30 mL Diethylether gegeben und die Suspension leicht geschwenkt. Der entstandene rote Feststoff wurde nach 30 Minuten gesammelt, mit Diethylether und *n*-Pentan gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Das Produkt wurde als hellroter Feststoff (31.3 mg, 2.14  $\mu\text{mol}$ , 86%) erhalten.



Summenformel:  $\text{C}_{544}\text{H}_{548}\text{B}_{26}\text{Cd}_4\text{F}_{56}\text{Fe}_2\text{N}_{108}\text{O}_{120}\text{P}_8\text{PdPt}_4\text{S}_{16}$

Molare Masse: 14631.26 g/mol

## Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$  (700 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 8.71 – 8.68 (m, H-14), 8.47 (d,  $^3J_{1,2} = 5.4$  Hz, H-1), 8.44 (m,  $\text{H}_{2\text{-Pyridin}}$ ), 8.18 (m,  $\text{H}_{2\text{-Pyridyl}}$ ), 7.96 – 7.94 (m,  $\text{H}_{2\text{-Pyridyl}}$ ), 7.76, 7.63 – 7.58 (m,  $\text{H}_{\text{Ph,dppp}}$ ), 7.53 (m,  $\text{H}_{2\text{-Pyridyl}}$ ), 7.47 – 7.44 (m,  $\text{H}_{\text{Ph,dppp}}$ ), 7.39 – 7.35 (m,  $\text{H}_{\text{Ph,dppp}}$ ), 7.30 (m, H-11), 7.27 (d,  $^3J_{2,1} = 5.4$  Hz, H-2), 3.19 (m,  $\text{H}_{\text{Propyl,dppp}}$ ), 2.81 – 2.71 (m, H-5, H-8), 1.75 – 1.69 (m, H-6, H-7).

Die Integrale der Signale können leider nicht angegeben werden, da die Signale sich signifikant überlagern. Die Zuordnung einzelner Protonen und der Spinsysteme erfolgte mittels  $^1\text{H-2D-NMR}$  Spektren.

$^{13}\text{C-NMR}$  (176 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 154.3 (C-4)\*, 153.7 (C-9)\*, 151.3 (C-14), 149.2 (C-1), 138.5, 133.9 ( $\text{C}_{\text{Ph,dppp}}$ ), 133.7 ( $\text{C}_{\text{Ph,dppp}}$ ), 133.3, 130.8 ( $\text{C}_{\text{Ph,dppp}}$ ), 130.3 ( $\text{C}_{\text{Ph,dppp}}$ ), 129.2, 123.0, 122.6, 121.8, 26.9 (C-5)\*\*, 26.8 (C-8)\*\*, 22.1 (C-7, C-6,  $\text{C}_{\text{Propyl,dppp}}$ )\*\*\*, 22.0 (C-7, C-6,  $\text{C}_{\text{Propyl,dppp}}$ )\*\*\*.

Die Zuordnung der  $^{13}\text{C-NMR}$  Signale war leider nur teilweise mit Hilfe der gemessenen 2D-NMR Spektren möglich. Die Lokalisierung und Zuordnung der Kerne konnte teilweise mit Hilfe des  $^1\text{H-}^{13}\text{C-HSQC}$  und  $^1\text{H-}^{13}\text{C-HMBC}$  Spektrums erfolgen.

\*, \*\*, \*\*\* Die Signale können jeweils vertauscht werden.

$^{19}\text{F-NMR}$  (470 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -78.5 ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ), -150.65 ( $\text{BF}_4^-$  @ Krone), -150.70 ( $\text{BF}_4^-$ ).

$^{31}\text{P-NMR}$  (202 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -13.77

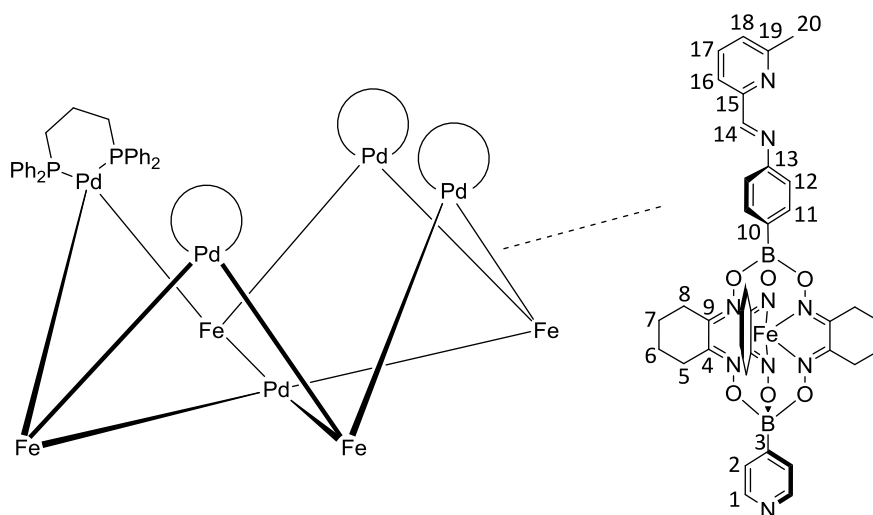
$^{195}\text{Pt-NMR}$  (64 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -2757 ( $\text{Pt(dppp)}_2$ ).

$^1\text{H-2D-DOSY-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K,  $\tau = 250$  ms):  $D = 2.87 \cdot 10^{-10}$   $\text{m}^2/\text{s}$ ,  $r_b = 2.2$  nm,  $d_b = 44$  Å.

UV-Vis (Absorption,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 1350  $\mu\text{mol/L}$ , 0.01 mm Küvette)  $\lambda$  [nm] = 198, 280, 320, 450.

**[Eisen(II)<sub>4</sub>(Palladium(II)(dppp))<sub>4</sub>(Palladium(II))(Clathrochelator<sup>MePy</sup>)<sub>12</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OTf)<sub>16</sub>;  
**Fe<sub>4</sub>(Pd<sup>di</sup>)<sub>4</sub>(Pd<sup>tet</sup>)(Clath<sup>MePy</sup>)<sub>12</sub>****

Unter Argongasatmosphäre wurden [Bis(diphenylphosphino)propan]palladium(II)triflat (3.26 mg, 3.99 μmol, 4.00 Äquiv.), Tetrakis(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat (0.44 mg, 1.00 μmol, 1.00 Äquiv.), der asymmetrische Clathrochelatorligand **25** (8.00 mg, 12.0 μmol, 12.0 Äquiv.) und 2-Picolin-6-carbaldehyd (1.45 mg, 12.0 μmol, 12.0 Äquiv.) in 0.8 mL Acetonitril (HPLC grade) gelöst. Die Lösung wurde für 30 Minuten auf 50 °C erwärmt. Anschließend wurde Eisen(II)triflat-Hexahydrat (1.84 mg, 3.99 μmol, 4.00 Äquiv.) zum Reaktionsgemisch gegeben. Das hellrote Reaktionsgemisch wurde sofort dreimal durch das Anlegen eines Vakuums und anschließendem Spülen mit Argon entgast und schließlich 16 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung filtriert, in 30 mL Diethylether gegeben und die Suspension leicht geschwenkt. Der entstandene rote Feststoff wurde nach 30 Minuten gesammelt, mit Diethylether und *n*-Pentan gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Das Produkt wurde als hellroter Feststoff (13.0 mg, 0.92 μmol, 92%) erhalten.



Summenformel: C<sub>556</sub>H<sub>572</sub>B<sub>26</sub>F<sub>56</sub>Fe<sub>16</sub>N<sub>108</sub>O<sub>120</sub>P<sub>8</sub>Pd<sub>5</sub>S<sub>16</sub>

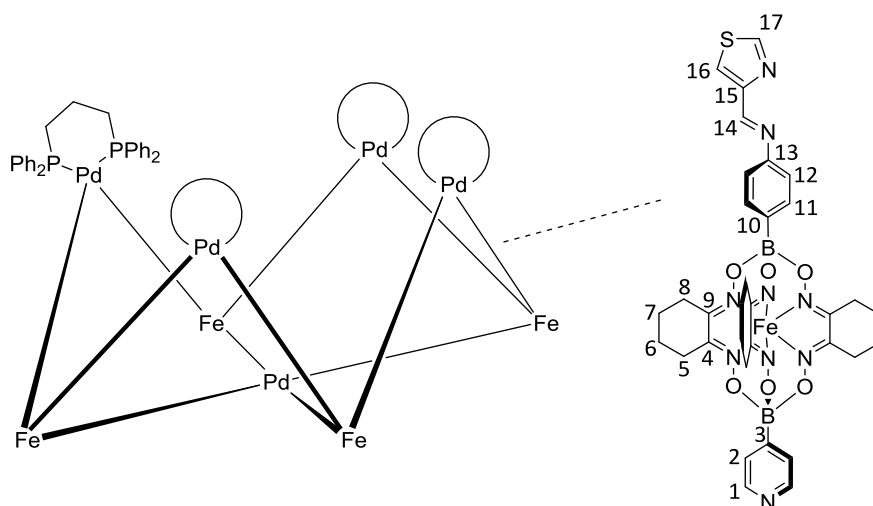
Molare Masse: 14218.67 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = 198.30 (bs), 185.21 (bs), 54.77 (bs), 54.34 (bs), 52.44 (bs), 50.78 (bs), 8.74 (m), 8.19 (m), 7.90 – 7.81 (m), 7.75 (m), 7.58 – 7.16 (m), 5.94 (bs), 2.91 – 2.81 (m), 2.17 (bs), 1.83 – 1.75 (m), 1.26 – 1.04 (m), -18.66 (bs).

Magnetisches Verhalten (in Lösung via Evans-Methode, 300 MHz CD<sub>3</sub>CN, 298 K)  
 χ<sub>m</sub>T [cm<sup>3</sup>K/mol]: 11.9 ± 1.1.

**[Eisen(II)<sub>4</sub>(Palladium(II)(dppp))<sub>4</sub>(Palladium(II))(Clathrochelator<sup>Thi</sup>)<sub>12</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OTf)<sub>16</sub>;  
Fe<sub>4</sub>(Pd<sup>di</sup>)<sub>4</sub>(Pd<sup>tet</sup>)(Clath<sup>Thi</sup>)<sub>12</sub>]**

Unter Argongasatmosphäre wurden [Bis(diphenylphosphino)propan]palladium(II)triflat (12.2 mg, 15.0 μmol, 4.00 Äquiv.), Tetrakis(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat (1.66 mg, 3.74 μmol, 1.00 Äquiv.), der asymmetrische Clathrochelatorligand **25** (30.0 mg, 44.9 μmol, 12.0 Äquiv.) und 4-Thiazolcarbaldehyd (5.08 mg, 44.9 μmol, 12.0 Äquiv.) in 3 mL Acetonitril (HPLC grade) gelöst. Die Lösung wurde für 30 Minuten auf 50 °C erwärmt. Anschließend wurde Eisen(II)triflat-Hexahydrat (6.92 mg, 15.0 μmol, 4.00 Äquiv) zum Reaktionsgemisch gegeben. Das dunkelrote Reaktionsgemisch wurde sofort dreimal durch das Anlegen eines Vakuums und anschließendem Spülen mit Argon entgast und schließlich 16 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung filtriert, in 30 mL Diethylether gegeben und die Suspension leicht geschwenkt. Der entstandene dunkelrote Feststoff wurde nach 30 Minuten gesammelt, mit Diethylether und *n*-Pentan gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Das Produkt wurde als dunkelroter Feststoff (48.7 mg, 3.43 μmol, 92%) erhalten.



Summenformel: C<sub>520</sub>H<sub>524</sub>B<sub>26</sub>F<sub>56</sub>Fe<sub>16</sub>N<sub>108</sub>O<sub>120</sub>P<sub>8</sub>Pd<sub>5</sub>S<sub>28</sub>

Molare Masse: 14178.45 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = 26.03 (bs), 16.41 (bs), 15.22 (bs), 14.13 (bs), 12.68 (bs), 12.12 (bs), 8.84 (bs), 8.52 (m), 8.16 (bs), 8.04 (bs), 7.69 (bs), 7.58 – 7.36 (m), 7.19 (bs), 3.41 (bs), 2.81 – 2.73 (m), 2.40 (m), 1.67 – 1.48 (m).

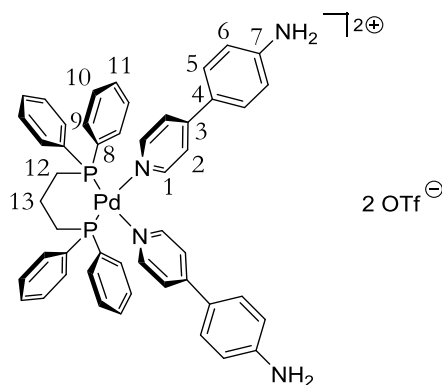
<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 238 K): δ [ppm] = 9.25 (bs), 9.06 (bs), 8.87 (bs), 8.60 (bs), 8.47 (m), 8.15 (bs), 7.72 (bs), 7.56 – 7.17 (m), 3.37 (bs), 2.77 (bs), 2.44 (bs), 1.81 – 1.45 (m).



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 343 K):  $\delta$  [ppm] = 68.58 (bs), 28.75 (bs), 19.70 (s), 14.60 (bs), 10.30 (bs), 9.66 (s), 8.78 (s), 8.48 (m), 7.59 (bs), 7.49 (bs), 7.38 (bs), 6.57 (bs), 3.46 (bs), 2.85 – 2.60 (m), 1.73 – 1.42 (m), -0.36 (bs).

**[Palladium(II)(dppp)(4-(4'-Pyridyl)anilin) $_2$ ](OTf) $_2$ ; [Pd(dppp)(16) $_2$ ]**

Unter Argongasatmosphäre wurden 4-(4'-Pyridyl)anilin (18.3 mg, 107  $\mu\text{mol}$ , 2.20 Äquiv.) und [1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]palladium(II)triflat (40.0 mg, 49  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äquiv.) in 4 mL Acetonitril (HPLC grade) gelöst. Die Lösung wurde sofort durch dreimaliges Anlegen eines Vakuums und anschließendem Spülen mit Argon entgast und anschließend 16 Stunden auf 50 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die gelbe Reaktionslösung filtriert und das Volumen unter vermindertem Druck auf 2 mL eingengt. Die verbliebene Lösung wurde in 150 mL Diethylether getropft, wobei sich sofort ein gelber Niederschlag bildete. Die Suspension wurde geschwenkt und 30 Minuten bei Raumtemperatur stehen gelassen. Schließlich wurde der gelbe Feststoff gesammelt, mehrmals mit Diethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Das Produkt wurde als gelber Feststoff (52.1 mg, 45.2  $\mu\text{mol}$ , 92 %) erhalten.



Summenformel:  $\text{C}_{51}\text{H}_{46}\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_2\text{PdS}_2$

Molare Masse: 1157.43 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  (700 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 8.40 (d,  $^3J_{1,2} = 5.0$  Hz, 4H, H-1), 7.60 (dd,  $^3J_{9,10} = 7.7$  Hz,  $^4J_{9,11} = 4.5$  Hz, 8H, H-9), 7.48 (pt,  $^3J_{11,10} = 7.6$  Hz, 4H, H-11), 7.38 (pt,  $^3J_{10,9} = 7.7$  Hz,  $^3J_{10,11} = 7.6$  Hz, 8H, H-10), 7.34 (d,  $^3J_{5,6} = 8.6$  Hz, 4H, H-5), 7.25 (d,  $^3J_{2,1} = 5.0$  Hz, 4H, H-2), 6.69 (d,  $^3J_{6,5} = 8.6$  Hz, 4H, H-6), 4.68 (bs, 4H,  $\text{NH}_2$ ), 3.08 (m, 4H, H-12), 2.17 (m, 2H, H-13)\*.

## Experimenteller Teil

\*Das Signal von H-13 ( $\delta = 2.17$  ppm) wird von Wasser überlagert. Die Lokalisation des Signals erfolgte mit Hilfe des  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY Spektrums, die Analyse des Multipletts durch Analogieschluss zum Signal von H-12 ( $\delta = 3.08$  ppm).

$^{13}\text{C}$ -NMR (176 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 152.1 (C-4), 151.7 (C-3), 150.2 (C-1), 134.0 (C-9), 133.3 (C-11), 130.4 (C-10), 129.3 (C-5), 126.4 (C-8), 123.6 (C-7), 122.9 (C-2), 115.4 (C-6), 22.4 (C-12), 18.4 (C-13).

$^{19}\text{F}$ -NMR (470 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -79.30 ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ).

$^1\text{H}$ -2D-DOSY-NMR (700 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K,  $\tau = 75$  ms):  $D = 9.36 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $r_b = 0.59$  nm,  $d_b = 11.7$  Å.

ESI(+)-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{M} = \text{C}_{51}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{P}_2\text{Pd}^{2+}$ )  $m/z = 714.2$   $[\text{M}-\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2+\text{CN}]^+$ , 544.1  $[(\text{dppp})\text{Pd}(\text{CN})]_2^{2+}$ , 429.1  $[\text{M}]^{2+}$ , 344.1  $[\text{M}-\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2]^{2+}$ .

HRMS ( $\text{C}_{49}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{P}_2\text{Pd}^{2+}$ )  
berechnet = 428.1114  
gemessen = 428.1129

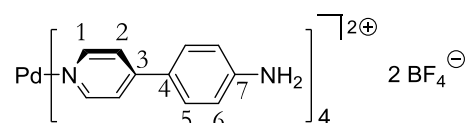
UV-Vis (Absorption,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 120  $\mu\text{mol/L}$ , 1 mm Küvette)  $\lambda$  [nm] = 314, 352.

Die langsame Diffusion von Diethylether in eine Lösung des Komplexes in Acetonitril lieferte nach einigen Tagen gelbe nadelförmige Kristalle, die für die Einkristallstrukturanalyse verwendet werden konnten.

Kristallstrukturdaten:  $[\text{C}_{118}\text{H}_{128}\text{N}_{10}\text{P}_4\text{Pd}_2]^{2+} \cdot 4(\text{OTf})^-$ ;  $M = 261.22$  g/mol; Kristallaussehen: klares gelbes Plättchen; Kristallabmessungen:  $0.12 \times 0.12 \times 0.04 \text{ mm}^3$ ; Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe:  $\text{P}2_1$ ; Elementarzelle:  $a = 9.8064(5)$  Å,  $b = 25.4692(15)$  Å,  $c = 13.2026(7)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 108.545(4)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 3126.3(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 1.391$  g/cm<sup>3</sup>;  $F(000) = 1350.0$ ; Absorptionskoeffizient  $\mu = 0.487$  mm<sup>-1</sup>;  $T = 123$  K,  $\theta_{\text{max}} = 56^\circ$ ; beobachtete Reflexe: 28586, symmetrieunabhängige Reflexe: 14730 ( $R_{\text{int}} = 0.0739$ ); Daten: 14730, Restraints: 152, Parameter: 769; GooF = 1.023; finale R-Indizes ( $I > 2\sigma(I)$ ):  $R = 0.0611$ ,  $wR = 0.1603$ , R-Indizes (alle Reflexe):  $R = 0.0694$ ,  $wR = 0.1675$ ; max. Differenz zwischen Peak und Hole: 1.11 und  $-1.37$  e/Å<sup>3</sup>; Messung: *STOE IPDS-2T* Diffraktometer, Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073$  Å) Strahlung, Absorptionskorrektur: Integration.

**[Palladium(II)(4-(4'-Pyridyl)anilin)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; [Pd(16)<sub>4</sub>]**

Unter Argongasatmosphäre wurden 4-(4'-Pyridyl)anilin (30.0 mg, 0.18 mmol, 4.00 Äquiv.) und *Tetrakis*-acetonitrilpalladium(II)tetrafluoroborat (19.6 mg, 0.04 mmol, 1.00 Äquiv.) in 3 mL Acetonitril (HPLC grade) gelöst. Die Lösung wurde sofort durch dreimaliges Anlegen eines Vakuums und anschließendem Spülen mit Argon entgast und anschließend 14 Stunden auf 50 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die gelbe Reaktionslösung filtriert und unter vermindertem Druck zu einem Volumen von 1.5 mL eingengt. Die resultierende Lösung wurde in 150 mL Diethylether getropft, wobei augenblicklich ein gelber Niederschlag entstand. Die Suspension wurde 4 Stunden im Kühlschrank gelagert. Schließlich wurde der entstandene Feststoff gesammelt, mehrmals mit Diethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Das Produkt wurde als gelber Feststoff (40.1 mg, 0.04 mmol, 96 %) erhalten.



Summenformel: C<sub>44</sub>H<sub>40</sub>B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>N<sub>8</sub>Pd

Molare Masse: 960.89 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (700 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = 8.54 (d, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 7.0 Hz, 2H, H-1), 7.67 (d, <sup>3</sup>J<sub>2,1</sub> = 7.0 Hz, 2H, H-2), 7.54 (d, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 8.7 Hz, 2H, H-5), 6.71 (d, <sup>3</sup>J<sub>6,5</sub> = 8.7 Hz, 2H, H-6), 4.77 (bs, 2H, NH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (176 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = 152.8 (C-4), 152.5 (C-3), 151.6 (C-1), 129.6 (C-5), 123.8 (C-2), 123.0 (C-7), 115.5 (C-6).

<sup>19</sup>F-NMR (282 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = -150.6 (BF<sub>4</sub>).

<sup>1</sup>H-2D-DOSY-NMR (700 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K, τ = 75 ms): D = 8.63 · 10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>/s, r<sub>b</sub> = 0.65 nm, d<sub>b</sub> = 13.0 Å.

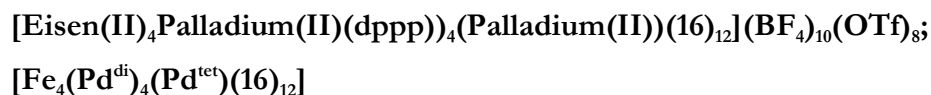
ESI(+)-MS (CH<sub>3</sub>CN, M = C<sub>44</sub>H<sub>40</sub>N<sub>8</sub>Pd<sup>2+</sup>) m/z = 873.247 [M+BF<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 653.126 [M-C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>+Cl]<sup>+</sup>, 393.121 [M]<sup>2+</sup>.

HRMS (C<sub>44</sub>H<sub>40</sub>N<sub>8</sub>Pd<sup>2+</sup>)  
 berechnet = 392.1202  
 gemessen = 392.1206

## Experimenteller Teil

Die langsame Diffusion von Diethylether in eine Lösung des Komplexes in Acetonitril lieferte nach einigen Tagen gelbe nadelförmige Kristalle, die für die Einkristallstrukturanalyse verwendet werden konnten.

Kristallstrukturdaten:  $[\text{C}_{46}\text{H}_{143}\text{N}_8\text{Pd}]^{2+} \cdot 2(\text{BF}_4)^- \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ;  $M = 1001.91 \text{ g/mol}$ ; Kristallaussehen: klare gelbe Nadel; Kristallabmessungen:  $0.4 \times 0.1 \times 0.03 \text{ mm}^3$ ; Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe:  $I2/a$ ; Elementarzelle:  $a = 15.4324(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 19.3992(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.9872(7) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 97.087(4)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 4452.5(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 1.495 \text{ g/cm}^3$ ;  $F(000) = 2040.0$ ; Absorptionskoeffizient  $\mu = 0.496 \text{ mm}^{-1}$ ;  $T = 123 \text{ K}$ ,  $\theta_{\text{max}} = 51.984^\circ$ ; beobachtete Reflexe: 19921, symmetrieunabhängige Reflexe: 4384 ( $R_{\text{int}} = 0.1210$ ); Daten: 4384, Restraints: 3, Parameter: 316;  $\text{Goof} = 0.973$ ; finale R-Indizes ( $I > 2\sigma(I)$ ):  $R = 0.0329$ ,  $wR = 0.0756$ , R-Indizes (alle Reflexe):  $R = 0.0503$ ,  $wR = 0.0799$ ; max. Differenz zwischen Peak und Hole:  $0.53$  und  $-0.59 \text{ e/\AA}^3$ ; Messung: *STOE IPDS-2T* Diffraktometer, Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) Strahlung, Absorptionskorrektur: Integration.



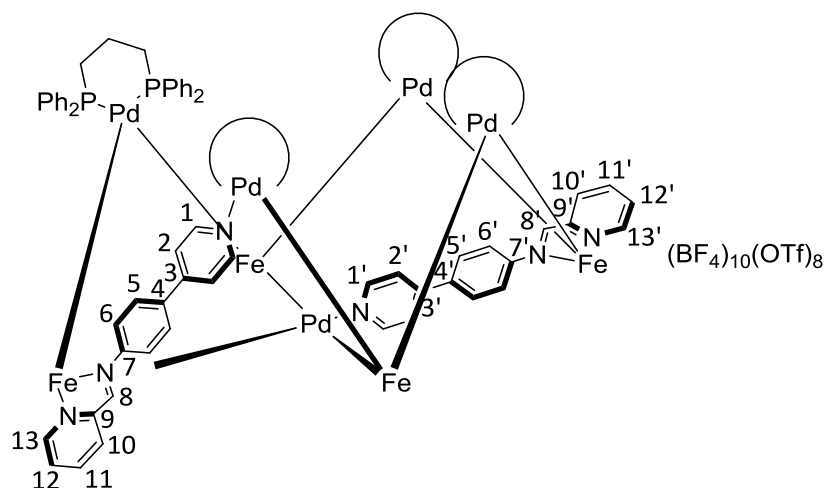
### Variante 1

Unter Argongasatmosphäre wurden *Bis*(diphenylphosphino)propan]palladium(II)triflat (8.00 mg,  $9.79 \text{ \mu mol}$ , 4.00 Äquiv.), *Tetrakis*(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat (1.09 mg,  $2.54 \text{ \mu mol}$ , 1.00 Äquiv.), 4-(4'-Pyridyl)anilin **16** (5.00 mg,  $29.4 \text{ \mu mol}$ , 12.0 Äquiv.) und Pyridin-2-carbaldehyd (3.15 mg,  $29.4 \text{ \mu mol}$ , 12.0 Äquiv.) in 0.7 mL Acetonitril (HPLC grade) gelöst. Die Lösung wurde für 30 Minuten auf  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt. Anschließend wurde Eisen(II)tetrafluoroborat-Hexahydrat (3.31 mg,  $9.79 \text{ \mu mol}$ , 4.00 Äquiv.) zum Reaktionsgemisch gegeben. Die dunkelviolette Lösung wurde dreimal durch das Anlegen eines Vakuums und anschließendem Spülen mit Argon entgast und dann für 16 Stunden auf  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt. Nachdem das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die Lösung in 25 mL Diethylether getropft, woraufhin sich augenblicklich ein violetter Niederschlag bildete. Die Suspension wurde geschwenkt und der entstandene Feststoff wurde nach 20 Minuten gesammelt, mehrmals mit Diethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Das Produkt wurde als violetter Feststoff ( $17.4 \text{ mg}$ ,  $2.29 \text{ \mu mol}$ , 90%) erhalten.

## Variante 2

Unter Argongasatmosphäre wurden  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\mathbf{16})_2](\text{OTf})_2$  (8.00 mg, 6.91  $\mu\text{mol}$ , 4.00 Äquiv.),  $[\text{Pd}(\mathbf{16})_4](\text{BF}_4)_2$  (1.66 mg, 1.73  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äquiv.) und Pyridin-2-carbaldehyd (2.22 mg, 20.7  $\mu\text{mol}$ , 12.0 Äquiv.) in 0.7 mL Acetonitril (HPLC grade) gelöst. Die Lösung wurde für 30 Minuten auf 50 °C erwärmt. Anschließend wurde Eisen(II)tetrafluoroborat-Hexahydrat (2.33 mg, 6.91  $\mu\text{mol}$ , 4.00 Äquiv.) zum Reaktionsgemisch gegeben. Die dunkelviolette Lösung wurde dreimal durch das Anlegen eines Vakuums und anschließendem Spülen mit Argon entgast und dann für 16 Stunden auf 50 °C erwärmt. Nachdem das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die Lösung in 25 mL Diethylether getropft, woraufhin sich augenblicklich ein violetter Niederschlag bildete. Die Suspension wurde geschwenkt und der entstandene Feststoff wurde nach 20 Minuten gesammelt, mehrmals mit Diethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Das Produkt wurde als violetter Feststoff (12.6 mg, 1.66  $\mu\text{mol}$ , 96%) erhalten.

Zur Kristallisation der Verbindung wurde der Komplex in Acetonitril (15 mg/mL) gelöst. Durch die langsame Diffusion von Diethylether oder *tert*-Butylmethylether in die Komplexlösung werden dunkelviolette kristalline Platten erhalten. Diese konnten zwar nicht zur Bestimmung der Kristallstruktur verwendet werden, die Kristallisation eignete sich jedoch sehr gut zur Reinigung des Komplexes.



Summenformel:  $\text{C}_{320}\text{H}_{260}\text{B}_{10}\text{F}_{64}\text{Fe}_4\text{N}_{36}\text{O}_{24}\text{P}_8\text{Pd}_5\text{S}_8$

Molare Masse: 7577.576 g/mol

## Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$  (700 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 9.16 (bs, H-1, H-1'), 8.92 (bs, H-8'), 8.86 (bs, H-8), 8.64 (bs, H-11'), 8.60 (bs, H-11), 8.40 (bs, H-10, H-12), 8.34 (bs, H-10', H-12'), 7.95 (H-2, H-2'), 7.75 (bs, H-13), 7.70 (bs, H-13'), 7.62 (m,  $\text{Ph}_{\text{dppp}}$ ), 7.51 (H-5'), 7.47 (bs, H-5), 7.41 – 7.19 (m,  $\text{Ph}_{\text{dppp}}$ ), 5.29 (bs, H-6), 5.19 (bs, H-6'), 3.30 ( $\text{Propyl}_{\text{dppp}}$ ), 3.18 ( $\text{Propyl}_{\text{dppp}}$ ).

Die Integrale der Signale können leider nicht angegeben werden, da die Signale sich signifikant überlagern. Die Zuordnung erfolgte mittels  $^1\text{H-2D-NMR}$  Spektren.

$^{13}\text{C-NMR}$  (176 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 176.3 (m), 159.0, 158.9, 157.1, 156.9 (m), 153.0, 152.7 (m), 152.5, 151.6 (m), 151.4 (m), 149.9, 149.4, 140.8 (m), 136.3, 135.7, 134.3 (m), 134.0 (m), 133.7 (m), 133.5 (m), 133.0 (m), 132.7 (m), 132.4, 131.0 (m), 130.5 (m), 129.8, 129.4, 126.2 (m), 124.7 (m), 123.1 (m), 115.6, 18.54 (m).

Die Zuordnung der  $^{13}\text{C-NMR}$  Signale war leider nicht möglich, da das Vorliegen mehrerer stereoisomerer Komplexe zu einer Vielzahl überlagerter Signale führt, welche mit Hilfe der gemessenen 2D-NMR Spektren nicht eindeutig zugeordnet werden können.

$^{19}\text{F-NMR}$  (282 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -78.9 ( $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ), -150.4 ( $\text{BF}_4$ ).

$^{31}\text{P-NMR}$  (202 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 6.86 (d,  $J = 49.6$  Hz), 6.73 (d,  $J = 49.6$  Hz).

$^1\text{H-2D-DOSY-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K,  $\tau = 150$  ms):  $D = 4.08 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $r_b = 1.36 \text{ nm}$ ,  $d_b = 27.3 \text{ \AA}$ .

ESI(+)-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $M = \text{C}_{312}\text{H}_{260}\text{Fe}_4\text{N}_{36}\text{P}_8\text{Pd}_5^{18+}$ )  $m/z = 1838.463$  ( $M+4\text{BF}_4+10\text{OTf}^{4+}$ ), 1807.970 [ $M+6\text{BF}_4+8\text{OTf}^{4+}$ ], 1792.236 [ $M+7\text{BF}_4+7\text{OTf}^{4+}$ ], 1775.749 [ $M+8\text{BF}_4+6\text{OTf}^{4+}$ ], 1760.762 [ $M+9\text{BF}_4+5\text{OTf}^{4+}$ ], 1619.470 [ $M\text{-Pd(dppp)}+5\text{BF}_4+7\text{OTf}^{4+}$ ], 1603.983 [ $M\text{-Pd(dppp)}+6\text{BF}_4+6\text{OTf}^{4+}$ ], 1587.496 [ $M\text{-Pd(dppp)}+7\text{BF}_4+5\text{OTf}^{4+}$ ], 1572.258 [ $M\text{-Pd(dppp)}+8\text{BF}_4+4\text{OTf}^{4+}$ ], 1555.639 [ $M\text{-Pd(dppp)}+9\text{BF}_4+3\text{OTf}^{4+}$ ], 1415.987 [ $M+6\text{BF}_4+7\text{OTf}^{5+}$ ], 1403.798 [ $M+7\text{BF}_4+6\text{OTf}^{5+}$ ], 1391.210 [ $M+8\text{BF}_4+5\text{OTf}^{4+}$ ], 1378.897 [ $M+9\text{BF}_4+4\text{OTf}^{4+}$ ], 1362.586 [ $M+10\text{BF}_4+3\text{OTf}^{5+}$ ], 1350.201 [ $M\text{-2Pd(dppp)}+9\text{BF}_4+\text{OTf}^{4+}$ ], 1334.213 [[ $M\text{-2Pd(dppp)}+10\text{BF}_4$ ] $^{4+}$ ], 1300.158 [[ $M\text{-2Pd(dppp)}+8\text{BF}_4+\text{F}$ ] $^{4+}$ ], 1253.195 [ $M\text{-Pd(dppp)}+7\text{BF}_4+4\text{OTf}^{5+}$ ], 1226.542 [ $M\text{-Pd(dppp)}+8\text{BF}_4+3\text{OTf}^{5+}$ ], 1212.961 [ $M\text{-Pd(dppp)}+9\text{BF}_4+2\text{OTf}^{5+}$ ], 1200.773 [ $M\text{-Pd(dppp)}+10\text{BF}_4+\text{OTf}^{5+}$ ].

HRMS ( $\text{C}_{312}\text{H}_{260}\text{Fe}_4\text{N}_{36}\text{P}_8\text{Pd}_5+7\text{BF}_4+6\text{OTf}^{5+}$ ) berechnet = 1403.7884

gemessen = 1403.7984

UV-Vis (Absorption,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 660  $\mu\text{mol/L}$ , 0.01 mm Küvette)  $\lambda$  [nm] = 198, 284, 322, 572.

## 6 Abkürzungsverzeichnis

2D	zweidimensional
°	Grad
°C	Grad Celcius
%	Prozent
Å	Ångström
$\alpha, \beta, \gamma$	Winkel zwischen Gittervektoren der kristallographischen Elementarzelle
$\gamma_{HS}$	Molfraktion im high-spin Zustand
$\delta$	chemische Verschiebung
$\Delta$	hohe Temperatur; Reflux; absolute Konfiguration eines oktaedrisch koordinierten Metallzentrums; Differenz
$\Delta_0$	Ligandenfeldaufspaltung
$\Delta G_{300}$	freie Spinübergangsenthalpie bei 300 K
$\Delta H$	Spinübergangsenthalpie
$\Delta S$	Spinübergangsentropie
$\lambda$	Wellenlänge
$\chi_M$	molare magnetische Suszeptibilität
$\Lambda$	absolute Konfiguration eines oktaedrisch koordinierten Metallzentrums
$\mu$	Absorptionskoeffizient
$\eta$	Viskosität
$\mu\text{mol}$	Mikromol
$\mu\text{M}$	Mikromolar (= $\mu\text{mol/L}$ )
$\theta$	Winkel des Röntgenstrahls zur Netzebene
$\rho_{\text{calc}}$	berechnete Dichte der Elementarzelle
$\sigma$	Standardabweichung der Reflexe
a, b, c	Gittervektoren der Elementarzelle
Äquiv.	Äquivalent(e)
bs	breites Singulett
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
c	Konzentration
$\text{cm}^3$	Kubikzentimeter
COSY	correlated spectroscopy

## Abkürzungsverzeichnis

d	Dublett
$d_b$	hydrodynamischer Durchmesser
$D$	Diffusionskonstante
DC	Dünnschichtchromatographie
dd	Dublett von Dubletts
ddd	Dublett von Dublett von Dubletts
DMF	Dimethylformamid
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan
DOSY	diffusion ordered spectroscopy
DSC	differential scanning calorimetry
e	Elementarladung
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
ESI	electrospray ionization
F	Fouriertransformation der Elektronendichte; Spektrometerfrequenz
g	Gramm
K	Kelvin
$k_B$	Boltzmannkonstante
GooF	goodness of fit
griech.	griechisch
h	Stunden (hours)
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HMBC	heteronuclear multiple bond correlation
HSQC	heteronuclear single quantum coherence
Hz	Hertz
I	Intensität der Reflexe
$J$	Kopplungskonstante
m	Multipllett
M	Molare Masse
m/z	Masse/Ladung
max	maximal(e)
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
mm	Millimeter
mM	Millimolar (mmol/L)
mmol	Millimol



MS	Massenspektrometrie; Molsieb
N	Normal
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NEt <sub>3</sub>	Triethylamin
nm	Nanometer
NMR	nuclear magnetic resonance
OTf	Triflat
p.a.	pro analysi
ppm	parts per million
pd	pseudodublett
<i>p</i> TsOH	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
quant.	Quantitativ
R	R-Faktor, universelle Gaskonstante
$R_f$	Retentionsfaktor
<i>r</i>	Metall-Ligand-Bindungslänge
$r_H$	hydrodynamischer Radius
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
s.	siehe
t	Triplett; Zeit
T	Temperatur
$T_{1/2}$	Übergangstemperatur beim Spin-Crossover
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
Tren	<i>Tris</i> (2-aminoethyl)amin
u.A.	unter Anderem
UV-Vis	ultraviolet-visible
V	Volumen
V/V	Volumenprozent
VSM	vibrating sample Magnetometer
vbs	very broad singlet (sehr breites Singulett)
vgl	vergleiche
wR	Strukturverfeinerungsfaktor
Z	Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3834 – 3835; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 3898–3899.
- [2] H.-W. Schmidt, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 8766–8775; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 8846–8856.
- [3] H. Offermanns, *Chemie in unserer Zeit* **2002**, *36*, 306–309.
- [4] O. Krätz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1770 – 1780; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1802–1813.
- [5] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89–112; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91–116.
- [6] L. J. Prins, D. N. Reinhoudt, P. Timmerman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2382–2426; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2446–2492.
- [7] P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6114–6127; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6206–6220.
- [8] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304–1319; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347–1362.
- [9] B. Olenyuk, A. Fechtenkötter, P. J. Stang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1707–1728.
- [10] D. L. Caulder, K. N. Raymond, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1185–1200.
- [11] R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6810–6918.
- [12] K. Harris, D. Fujita, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6703–6712.
- [13] T. R. Cook, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7001–7045.
- [14] W. M. Bloch, G. H. Clever, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8506–8516.
- [15] C. J. Brown, F. D. Toste, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3012–3035.
- [16] F. Reichel, J. K. Clegg, K. Gloe, K. Gloe, J. J. Weigand, J. K. Reynolds, C.-G. Li, J. R. Aldrich-Wright, C. J. Kepert, L. F. Lindoy, H.-C. Yao, F. Li, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 688–690.
- [17] R. Saha, D. Samanta, A. J. Bhattacharyya, P. S. Mukherjee, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 8980–8986.
- [18] M. Albrecht, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1656–1661.
- [19] A. A. Adeyemo, P. S. Mukherjee, *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, *14*, 2242–2249.
- [20] T. Krickmann, F. E. Hahn, *Chem. Commun.* **2007**, 1111–1120.
- [21] X. Sun, D. W. Johnson, D. L. Caulder, R. E. Powers, K. N. Raymond, E. H. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1303–1307; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1386–1390.
- [22] J. C. Garrison, M. J. Panzner, P. D. Custer, D. V. Reddy, P. L. Rinaldi, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Chem. Commun.* **2006**, 4644–4646.
- [23] S. Hiraoka, Y. Sakata, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10058–10059.
- [24] H. Sepehrpour, M. L. Saha, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2553–2556.
- [25] D. Preston, R. A. J. Tucker, A. L. Garden, J. D. Crowley, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8928–8934.
- [26] Y.-Y. Zhang, Y.-J. Lin, G.-X. Jin, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2327–2329.
- [27] A. J. Metherell, M. D. Ward, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10979–10982.
- [28] M. L. Saha, N. Mittal, J. W. Bats, M. Schmittel, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12189–12192.
- [29] A. J. Metherell, M. D. Ward, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 910–915.
- [30] J. Y. Ryu, Y. J. Park, H.-R. Park, M. L. Saha, P. J. Stang, J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13018–13023.
- [31] D. J. Hutchinson, R. Clauss, M.-B. Sárosi, E. Hey-Hawkins, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 1053–1061.

- [32] M. Otte, P. F. Kuijpers, O. Troeppner, I. Ivanović- Burmazović, J. N. H. Reek, B. de Bruin, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10170–10178.
- [33] H. Li, Y.-F. Han, Y.-J. Lin, Z.-W. Guo, G.-X. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2982–2985.
- [34] A. B. Wragg, A. J. Metherell, W. Cullen, M. D. Ward, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 17939–17949.
- [35] J. Guo, Y.-W. Xu, K. Li, L.-M. Xiao, S. Chen, K. Wu, X.-D. Chen, Y.-Z. Fan, J.-M. Liu, C.-Y. Su, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3852–3856; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 3910–3914.
- [36] H. Iranmanesh, K. S. A. Arachchige, M. Bhadbhade, W. A. Donald, J. Y. Liew, K. T.-C. Liu, E. T. Luis, E. G. Moore, J. R. Price, H. Yan, J. Yang, J. E. Beves, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 12737–12751.
- [37] M. Wang, V. Vajpayee, S. Shanmugaraju, Y.-R. Zheng, Z. Zhao, H. Kim, P. S. Mukherjee, K.-W. Chi, P. J. Stang, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1506–1512.
- [38] Z. Wang, L.-P. Zhou, T.-H. Zhao, L.-X. Cai, X.-Q. Guo, P.-F. Duan, Q.-F. Sun, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 7982–7992.
- [39] K. Li, L.-Y. Zhang, C. Yan, S.-C. Wei, M. Pan, L. Zhang, C.-Y. Su, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4456–4459.
- [40] A. Jana, S. Mandal, K. Singh, P. Das, N. Das, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 2042–2053.
- [41] A. J. Metherell, M. D. Ward, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6330–6332.
- [42] A. K. Pal, B. Laramée-Milette, G. S. Hanan, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 21262–21266.
- [43] C. Schouwey, M. Papmeyer, R. Scopelliti, K. Severin, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 2252–2258.
- [44] N. Struch, Dissertation **2018**, Bonn.
- [45] J. Hamacek, M. Borkovec, C. Piguet, *Dalton Trans.* **2006**, 1473–1490.
- [46] M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 417–425.
- [47] M. Fujita, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *148*, 249–264.
- [48] M. Fujita, M. Tominaga, A. Hori, B. Therrien, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 369–378.
- [49] T. R. Cook, Y.-R. Zheng, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 734–777.
- [50] M. Yoshizawa, J. K. Klosterman, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3418–3438; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3470–3490.
- [51] B. Chen, J. J. Holstein, S. Horiuchi, W. G. Hiller, G. H. Clever, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 8907–8913.
- [52] B. Chen, S. Horiuchi, J. J. Holstein, J. Tessarolo, G. H. Clever, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 14921–14927.
- [53] J. Anhäuser, R. Puttreddy, Y. Lorenz, A. Schneider, M. Engeser, K. Rissanen, A. Lützen, *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 1226–1235.
- [54] Y. Lorenz, J. Anhäuser, A. Lützen, M. Engeser, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2019**, *30*, 2007–2013.
- [55] M. Käseborn, J. J. Holstein, G. H. Clever, A. Lützen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12171–12175; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 12349–12353.
- [56] R. Hovorka, G. Meyer-Eppler, T. Piehler, S. Hytteballe, M. Engeser, F. Topić, K. Rissanen, A. Lützen, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13253–13258.
- [57] P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 102–112.
- [58] P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 113–120.
- [59] D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 975–982.
- [60] M. Barboiu, A.-M. Stadler, J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4130–4154; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 4200–4225.
- [61] J. R. Nitschke, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 103–112.
- [62] E. G. Percástegui, J. Mosquera, T. K. Ronson, A. J. Plajer, M. Kieffer, J. R. Nitschke, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 2006–2018.
- [63] J. Anhäuser, R. Puttreddy, L. Glanz, A. Schneider, M. Engeser, K. Rissanen, A. Lützen, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 12294–12297.

- [64] N. Struch, C. Frömbgen, G. Schnakenburg, A. Lützen, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 2017, 4984–4989.
- [65] A. Jarzebski, C. Tenten, C. Bannwarth, G. Schnakenburg, S. Grimme, A. Lützen, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 12380–12386.
- [66] C. Benkhäuser, A. Lützen, *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 693–700.
- [67] S. Mukherjee, P. S. Mukherjee, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2239–2248.
- [68] M. L. Saha, S. Neogi, M. Schmittel, *Dalton Trans* **2014**, *43*, 3815–3834.
- [69] M. Han, D. M. Engelhard, G. H. Clever, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1848–1860.
- [70] K. Suzuki, M. Tominaga, M. Kawano, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2009**, 1638–1640.
- [71] C. M. Harris, E. D. McKenzie, *J. Chem. Soc. A.* **1969**, 746–753.
- [72] P. Mal, D. Schultz, K. Beyeh, K. Rissanen, J. R. Nitschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8297–8301; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8421–8425.
- [73] W. J. Ramsay, F. J. Rizzuto, T. K. Ronson, K. Caprice, J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7264–7267.
- [74] T. K. Ronson, B. S. Pilgrim, J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10417–10420.
- [75] W. J. Ramsay, F. T. Szczypiński, H. Weissman, T. K. Ronson, M. M. J. Smulders, B. Rybtchinski, J. R. Nitschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5636–5640; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5728–5732.
- [76] Y. Yang, Y. Wu, J.-H. Jia, X.-Y. Zheng, Q. Zhang, K.-C. Xiong, Z.-M. Zhang, Q.-M. Wang, *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 4555–4561.
- [77] F. E. Hahn, M. Offermann, C. Schulze Isfort, T. Pape, R. Fröhlich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6794–6797; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6899–6902.
- [78] H.-B. Wu, Q.-M. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7343–7345; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7479–7481.
- [79] V. C. M. Smith, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **1996**, 2733–2734.
- [80] W. J. Ramsay, J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7038–7043.
- [81] M. Hardy, *Masterarbeit* **2016**, Bonn
- [82] M. Hardy, N. Struch, F. Topić, G. Schnakenburg, K. Rissanen, A. Lützen, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 3507–3515.
- [83] P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2024–2054; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2109–2141.
- [84] S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura, *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals*, Academic Press, New York, **1970**.
- [85] a) N. Struch, F. Topić, K. Rissanen, A. Lützen, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 10809–10813; b) N. Struch, F. Topić, G. Schnakenburg, K. Rissanen, A. Lützen, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 241–250.
- [86] J. M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1987**, *84*, 2565–2569.
- [87] C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2005–2062.
- [88] M. Albrecht, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 281–288.
- [89] M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3457–3498.
- [90] Q.-F. Sun, T. Murase, S. Sato, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10318–10321; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10502–10505.
- [91] P. Pracht, E. Caldeweyher, S. Ehlert, S. Grimme, *A Robust Non-Self-Consistent Tight-Binding Quantum Chemistry Method for Large Molecules*, **2019**, doi.org/10.26434/chemrxiv.8326202.v1
- [92] C. Bannwarth, S. Ehlert, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 1652–1671.
- [93] S. Grimme, C. Bannwarth, P. Shushkov, *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13*, 1989–2009.
- [94] D. Preston, J. E. Barnsley, K. C. Gordon, J. D. Crowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10578–10585.
- [95] S. De, K. Mahata, M. Schmittel, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1555–1575.
- [96] D. Bardhan, D. K. Chand, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 12241–12269.

- [97] S. Saha, B. Holzapfel, Y.-T. Chen, K. Terlinden, P. Lill, C. Gatsogiannis, H. Rehage, G. H. Clever, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 17384–17388.
- [98] R. Zhu, W. M. Bloch, J. J. Holstein, S. Mandal, L. V. Schäfer, G. H. Clever, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 12976–12982.
- [99] N. Struch, J. G. Brandenburg, G. Schnakenburg, N. Wagner, J. Beck, S. Grimme, A. Lützen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 5503–5510.
- [100] M. A. Hoselton, L. J. Wilson, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1722–1729.
- [101] P. Adler, A. Hauser, A. Vef, H. Spiering, P. Gütllich, *Hyperfine Interact.* **1989**, *47*, 343–356.
- [102] S. Hameed P, V. Patil, S. Solapure, U. Sharma, P. Madhavapeddi, A. Raichurkar, M. Chinnapattu, P. Manjrekar, G. Shanbhag, J. Puttur, V. Shinde, S. Menasinakai, S. Rudrapatana, V. Acher, D. Awasthy, R. Nandishaiah, V. Humnabadkar, A. Ghosh, C. Narayan, V. K. Ramya, P. Kaur, S. Sharma, J. Werngren, S. Hoffner, V. Panduga, C. N. Naveen, Kumar, J. Reddy, M. Kumar KN, S. Ganguly, S. Bharath, U. Bheemarao, K. Mukherjee, U. Arora, S. Gaonkar, M. Coulson, D. Waterson, V. K. Sambandamurthy, S. M. de Sousa, *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 4889–4905.
- [103] W. E. Parham, R. M. Piccirilli, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 257–260.
- [104] X. Wang, P. Rabbat, P. O'Shea, R. Tillyer, E. J. J. Grabowski, P. J. Reider, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 4335–4338.
- [105] W. C. Isley III, S. Zarra, R. K. Carlson, R. A. Bilbeisi, T. K. Ronson, J. R. Nitschke, L. Gagliardi, C. J. Cramer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 10620–10628.
- [106] D. F. Evans, *J. Chem. Soc. Resumed* **1959**, 2003–2005.
- [107] W. D. Phillips, M. Poe, in *Methods Enzymol.*, Elsevier, **1972**, pp. 304–317.
- [108] E. M. Schubert, *J. Chem. Educ.* **1992**, *69*, 62.
- [109] D. H. Grant, *J. Chem. Educ.* **1995**, *72*, 39.
- [110] E. Breuning, M. Ruben, J.-M. Lehn, F. Renz, Y. Garcia, V. Ksenofontov, P. Gütllich, E. Wegelius, K. Rissanen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2504–2507; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2563–2566.
- [111] M. Hardy, N. Struch, J. J. Holstein, G. Schnakenburg, N. Wagner, M. Engeser, J. Beck, G. H. Clever, A. Lützen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 3195–3200; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 3221–3226.
- [112] L. Li, Y. Zhang, M. Avdeev, L. F. Lindoy, D. G. Harman, R. Zheng, Z. Cheng, J. R. Aldrich-Wright, F. Li, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 9407–9411.
- [113] M. B. Duriska, S. M. Neville, B. Moubaraki, J. D. Cashion, G. J. Halder, K. W. Chapman, C. Balde, J.-F. Létard, K. S. Murray, C. J. Kepert, S. R. Batten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2549–2552; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2587–2590.
- [114] G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. D. Cashion, *Science* **2002**, *298*, 1762–1765.
- [115] X.-P. Zhou, Y. Wu, D. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16062–16065.
- [116] A. J. McConnell, C. M. Aitchison, A. B. Grommet, J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6294–6297.
- [117] W. Meng, T. K. Ronson, J. K. Clegg, J. R. Nitschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1017–1021; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1051–1055.
- [118] D. Samanta, P. S. Mukherjee, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12483–12492.
- [119] D. Schultz, J. R. Nitschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2453–2456; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2513–2516.
- [120] M. M. J. Smulders, A. Jiménez, J. R. Nitschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6681–6685; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6785–6789.
- [121] K. Suzuki, M. Kawano, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2819–2822; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2877–2880.
- [122] D. M. Weekes, C. Diebold, P. Mobian, C. Huguenard, L. Allouche, M. Henry, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5092–5101.

- [123] S. Chen, L.-J. Chen, H.-B. Yang, H. Tian, W. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13596–13599.
- [124] M. Han, R. Michel, B. He, Y.-S. Chen, D. Stalke, M. John, G. H. Clever, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1319–1323; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1358–1362.
- [125] L. Wang, B. Song, S. Khalife, Y. Li, L.-J. Ming, S. Bai, Y. Xu, H. Yu, M. Wang, H. Wang, C. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1811–1821.
- [126] Y.-R. Zheng, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3487–3489.
- [127] S. Bandi, D. K. Chand, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 10330–10335.
- [128] J.-R. Li, H.-C. Zhou, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 893–898.
- [129] A. Sørensen, A. M. Castilla, T. K. Ronson, M. Pittelkow, J. R. Nitschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11273–11277; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11483–11487.
- [130] A. Jiménez, R. A. Bilbeisi, T. K. Ronson, S. Zarra, C. Woodhead, J. R. Nitschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4556–4560; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4644–4648.
- [131] M. L. Saha, M. Schmittel, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 12366–12375.
- [132] G. Molev, A. Arif, P. J. Stang, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 6152–6156.
- [133] J. J. R. Frausto da Silva, *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 390.
- [134] G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* **1952**, *35*, 2344–2359.
- [135] R. L. Paul, S. P. Argent, J. C. Jeffery, L. P. Harding, J. M. Lynam, M. D. Ward, *Dalton Trans.* **2004**, *0*, 3453–3458.
- [136] S. Yi, V. Brega, B. Captain, A. E. Kaifer, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10295–10297.
- [137] A. Ferguson, M. A. Squire, D. Siretanu, D. Mitcov, C. Mathonière, R. Clérac, P. E. Kruger, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1597–1599.
- [138] D. Zhang, T. K. Ronson, S. Güryel, J. D. Thoburn, D. J. Wales, J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14534–14538.
- [139] Z. Lu, T. K. Ronson, J. R. Nitschke, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 1097–1101.
- [140] L. K. S. von Krbek, D. A. Roberts, B. S. Pilgrim, C. A. Schalley, J. R. Nitschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14121–14124; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 14317–14320.
- [141] E. T. Luis, H. Iranmanesh, K. S. A. Arachchige, W. A. Donald, G. Quach, E. G. Moore, J. E. Beves, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 8476–8486.
- [142] U. Belluco, R. Bertani, R. A. Michelin, M. Mozzon, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 37–55.
- [143] W. H. Lam, E. S.-H. Lam, V. W.-W. Yam, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15135–15143.
- [144] Z. Chen, K. M.-C. Wong, E. C.-H. Kwok, N. Zhu, Y. Zu, V. W.-W. Yam, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2125–2132.
- [145] W. Lu, B.-X. Mi, M. C. W. Chan, Z. Hui, C.-M. Che, N. Zhu, S.-T. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4958–4971.
- [146] S.-C. Chan, M. C. W. Chan, Y. Wang, C.-M. Che, K.-K. Cheung, N. Zhu, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4180–4190.
- [147] A. Lüning, J. Schur, L. Hamel, I. Ott, A. Klein, *Organometallics* **2013**, *32*, 3662–3672.
- [148] J. Zhang, J. Zhang, G. Hao, W. Xin, F. Yang, M. Zhu, H. Zhou, *J. Med. Chem.* **2019**, *62*, 6765–6784.
- [149] A. J. Deeming, G. Hogarth, M. (Venus) Lee, M. Saha, S. P. Redmond, H. (Taya) Phetmung, A. G. Orpen, *Inorganica Chim. Acta* **2000**, *309*, 109–122.
- [150] C. Giri, F. Topić, P. Mal, K. Rissanen, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 17889–17892.
- [151] a) B. R. Hall, H. Adams, M. D. Ward, *Supramol. Chem.* **2012**, *24*, 499–507; b) S. P. Black, D. M. Wood, F. B. Schwarz, T. K. Ronson, J. J. Holstein, A. R. Stefankiewicz, C. A. Schalley, J. K. M. Sanders, J. R. Nitschke, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2614–2620.
- [152] L. Cambi, L. Szegö, *Berichte Dtsch. Chem. Ges. B Ser.* **1931**, *64*, 2591–2598.
- [153] W. A. Baker, H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1184–1188.
- [154] M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids* **1974**, *35*, 555–570.
- [155] D.-H. Ren, D. Qiu, C.-Y. Pang, Z. Li, Z.-G. Gu, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 788–791.
- [156] D. Shao, L. Shi, L. Yin, B.-L. Wang, Z.-X. Wang, Y.-Q. Zhang, X.-Y. Wang, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 7986–7991.

- [157] C. Lochenie, K. Schötz, F. Panzer, H. Kurz, B. Maier, F. Puchtler, S. Agarwal, A. Köhler, B. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 700–709.
- [158] N. Struch, N. Wagner, G. Schnakenburg, R. Weisbarth, S. Klos, J. Beck, A. Lützen, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 14023–14029.
- [159] A. Bhattacharjee, M. Roy, V. Ksenofontov, J. A. Kitchen, S. Brooker, P. Gülich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 843–849.
- [160] A. Bhattacharjee, V. Ksenofontov, H. A. Goodwin, P. Gülich, *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21*, 026011.
- [161] M. Seredyuk, A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, M. Verdaguer, F. Villain, P. Gülich, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6130–6141.
- [162] I. C. Berdiell, T. Hochdörffer, C. Desplanches, R. Kulmaczewski, N. Shahid, J. A. Wolny, S. L. Warriner, O. Cespedes, V. Schünemann, G. Chastanet, M. A. Halcrow, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18759–18770.
- [163] P. Gülich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 581–591.
- [164] P. Gülich, Y. Garcia, H. A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 419–427.
- [165] I.-R. Jeon, J. G. Park, C. R. Haney, T. D. Harris, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2461–2465.
- [166] R. G. Miller, S. Brooker, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2501–2505.
- [167] J. Krober, E. Codjovi, O. Kahn, F. Groliere, C. Jay, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9810–9811.
- [168] A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, M. Seredyuk, P. Gülich, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2661–2676.
- [169] A. Bousseksou, G. Molnár, J. A. Real, K. Tanaka, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1822–1833.
- [170] K. S. Murray, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 3101–3121.
- [171] a) M. Nihei, M. Ui, M. Yokota, L. Han, A. Maeda, H. Kishida, H. Okamoto, H. Oshio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6484–6487; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6642–6645; b) O. Hietsoi, P. W. Dunk, H. D. Stout, A. Arroyave, K. Kovnir, R. E. Irons, N. Kassenova, R. Erkasov, C. Achim, M. Shatruck, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 13070–13077.
- [172] a) J.-Y. Ge, Z. Chen, L. Zhang, X. Liang, J. Su, M. Kurmoo, J.-L. Zuo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8789–8793; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 8881–8885; b) Q. Yang, J. Tang, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 769–778.
- [173] D. Pelleteret, R. Clérac, C. Mathonière, E. Harté, W. Schmitt, P. E. Kruger, *Chem. Commun.* **2009**, 221–223.
- [174] L. Li, A. R. Craze, R. Akiyoshi, A. Tsukiashi, S. Hayami, O. Mustonen, M. M. Bhadbhade, S. Bhattacharyya, C. E. Marjo, Y. Wang, L. F. Lindoy, J. R. Aldrich-Wright, F. Li, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 2543–2548.
- [175] F.-L. Zhang, J.-Q. Chen, L.-F. Qin, L. Tian, Z. Li, X. Ren, Z.-G. Gu, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 4796–4799.
- [176] Z. Yan, W. Liu, Y.-Y. Peng, Y.-C. Chen, Q.-W. Li, Z.-P. Ni, M.-L. Tong, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 4891–4896.
- [177] N. Struch, C. Bannwarth, T. K. Ronson, Y. Lorenz, B. Mienert, N. Wagner, M. Engeser, E. Bill, R. Puttreddy, K. Rissanen, J. Beck, S. Grimme, J. R. Nitschke, A. Lützen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4930–4935; *Angew. Chem.* **2018**, *129*, 5012–5017.
- [178] a) D. Fujita, A. Takahashi, S. Sato, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13317–13319; b) T. Weilandt, N. L. Löw, G. Schnakenburg, J. Daniels, M. Nieger, C. A. Schalley, A. Lützen, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16665–16676.
- [179] F. Tuna, M. R. Lees, G. J. Clarkson, M. J. Hannon, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5737–5750.
- [180] A. Craze, N. Sciortino, M. Badbhade, C. Kepert, C. Marjo, F. Li, *Inorganics* **2017**, *5*, 62.
- [181] A. R. Craze, K. J. Howard-Smith, M. M. Bhadbhade, O. Mustonen, C. J. Kepert, C. E. Marjo, F. Li, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 6503–6510.
- [182] R. J. Archer, C. S. Hawes, G. N. L. Jameson, V. McKee, B. Moubaraki, N. F. Chilton, K. S. Murray, W. Schmitt, P. E. Kruger, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 12368.

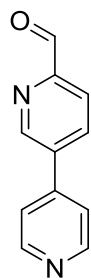
- [183] R. A. Bilbeisi, S. Zarra, H. L. C. Feltham, G. N. L. Jameson, J. K. Clegg, S. Brooker, J. R. Nitschke, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8058–8062.
- [184] L. Li, N. Saigo, Y. Zhang, D. J. Fanna, N. D. Shepherd, J. K. Clegg, R. Zheng, S. Hayami, L. F. Lindoy, J. R. Aldrich-Wright, C.-G. Li, J. K. Reynolds, D. G. Harman, F. Li, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7878–7882.
- [185] Y. Tu, Q. Chen, S. Wang, A. Uri, X. Yang, J. Chu, J. Chen, B. Luo, X. Chen, S. Wen, R. Pi, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 58516–58520.
- [186] B. Castellani, E. Diamanti, D. Pizzirani, P. Tardia, M. Maccesi, N. Realini, P. Magotti, G. Garau, T. Bakkum, S. Rivara, M. Mor, D. Piomelli, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 12814–12817.
- [187] Y. Song, X. Huang, H. Hua, Q. Wang, *Dyes Pigments* **2017**, *137*, 229–235.
- [188] R. Li, M. P. Martin, Y. Liu, B. Wang, R. A. Patel, J.-Y. Zhu, N. Sun, R. Pireddu, N. J. Lawrence, J. Li, E. B. Haura, S.-S. Sung, W. C. Guida, E. Schonbrunn, S. M. Sebti, *J. Med. Chem.* **2012**, *55*, 2474–2478.
- [189] F. Schaufelberger, O. Ramström, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12735–12740.
- [190] L. Patiny, A. Borel, *J. Chem. Inf. Model.* **2013**, *53*, 1223–1228.
- [191] W. Klauß, W. Eberspach, P. Guetlich, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3977–3982.
- [192] S. G. Telfer, B. Bocquet, A. F. Williams, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4818–4820.
- [193] R. Travieso-Puente, J. O. P. Broekman, M.-C. Chang, S. Demeshko, F. Meyer, E. Otten, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5503–5506.
- [194] T. R. Cook, V. Vajpayee, M. H. Lee, P. J. Stang, K.-W. Chi, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2464–2474.
- [195] X. Yan, T. R. Cook, P. Wang, F. Huang, P. J. Stang, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 342–348.
- [196] Y. Yang, J.-S. Chen, J.-Y. Liu, G.-J. Zhao, L. Liu, K.-L. Han, T. R. Cook, P. J. Stang, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 1942–1947.
- [197] Y. Ueda, H. Ito, D. Fujita, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6090–6093.
- [198] D. Fujita, Y. Ueda, S. Sato, H. Yokoyama, N. Mizuno, T. Kumasaka, M. Fujita, *Chem.* **2016**, *1*, 91–101.
- [199] T. A. Bender, R. G. Bergman, K. N. Raymond, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 11806–11810.
- [200] S. M. Bierschenk, R. G. Bergman, K. N. Raymond, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 733–737.
- [201] C. M. Hong, R. G. Bergman, K. N. Raymond, F. D. Toste, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2447–2455.
- [202] N. Giuseppone, J.-L. Schmitt, J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4902–4906.
- [203] A.-M. Stadler, N. Kyritsakas, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **2004**, 2024–2025.
- [204] A. Petitjean, L. A. Cuccia, J.-M. Lehn, H. Nierengarten, M. Schmutz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1195–1198; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1243–1246.
- [205] 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.
- [206] J.-F. Ayme, J. E. Beves, C. J. Campbell, D. A. Leigh, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3605–3612.
- [207] J. P. Carpenter, C. T. McTernan, T. K. Ronson, J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 11409–11413.
- [208] T. Prakasam, A. Devaraj, R. Saha, M. Lusi, J. Brandel, D. Esteban-Gómez, C. Platas-Iglesias, M. A. Olson, P. S. Mukherjee, A. Trabolsi, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 1907–1914.
- [209] I. A. Bhat, D. Samanta, P. S. Mukherjee, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9497–9502.
- [210] J. Park, Y.-P. Chen, Z. Perry, J.-R. Li, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16895–16901.
- [211] S.-L. Huang, Y.-J. Lin, Z.-H. Li, G.-X. Jin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11218–11222; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 11400–11404.



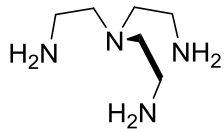
- [212] D. H. Busch, *Rec. Chem. Prog.* **1964**, 107–126.
- [213] J. M. Lehn, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 49–57.
- [214] D. R. Boston, N. J. Rose, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6859–6860.
- [215] J. E. Parks, B. E. Wagner, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3500–3502.
- [216] V. L. Goedken, S.-M. Peng, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 62–63.
- [217] I. I. Creaser, J. M. Harrowfield, A. J. Herlt, A. M. Sargeson, J. Springborg, R. J. Geue, M. R. Snow, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3181–3182.
- [218] S. M. Jansze, K. Severin, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2139–2147.
- [219] M. D. Wise, J. J. Holstein, P. Pattison, C. Besnard, E. Solari, R. Scopelliti, G. Bricogne, K. Severin, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1004–1010.
- [220] M. D. Wise, A. Ruggi, M. Pascu, R. Scopelliti, K. Severin, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1658–1662.
- [221] S. M. Jansze, G. Cecot, M. D. Wise, K. O. Zhurov, T. K. Ronson, A. M. Castilla, A. Finelli, P. Pattison, E. Solari, R. Scopelliti, G. E. Zelinski, A. V. Vologzhanina, Y. Z. Voloshin, J. R. Nitschke, K. Severin, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2046–2054.
- [222] G. Cecot, M. T. Doll, O. M. Planes, A. Ramorini, R. Scopelliti, F. Fadaei-Tirani, K. Severin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 2972–2976.
- [223] P. J. Stang, D. H. Cao, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4981–4982.
- [224] P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6273–6283.
- [225] P. J. Stang, K. Chen, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8793–8797.
- [226] J. Manna, C. J. Kuehl, J. A. Whiteford, P. J. Stang, D. C. Muddiman, S. A. Hofstadler, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11611–11619.
- [227] A. Landa, A. Minkkilä, G. Blay, K. A. Jørgensen, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3472–3483.
- [228] J.-F. Ayme, J. E. Beves, D. A. Leigh, R. T. McBurney, K. Rissanen, D. Schultz, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 15–20.
- [229] A. Meudt, B. Lehnemann, S. Scherer, A. Kalinin, V. Snieckus, U.S. Patent May 14, 2004, US7196219B2
- [230] K. S. Hagen, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5867–5869.
- [231] T. Uchiyama, Y. Toshiyasu, Y. Nakamura, T. Miwa, S. Kawaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 181–185.
- [232] F. P. Fanizzi, F. P. Intini, L. Maresca, G. Natile, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 199.
- [233] Y. Yang, J.-H. Jia, X.-L. Pei, H. Zheng, Z.-A. Nan, Q.-M. Wang, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3804–3807.
- [234] X. Xiong, Y.-Y. Yeung, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 16101–16105; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 16335–16339.
- [235] M. Lamothe, P. J. Pauwels, K. Belliard, P. Schambel, S. Halazy, *J. Med. Chem.* **1997**, *40*, 3542–3550.

## 8 Anhang

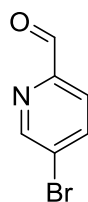
### 8.1 Molekülverzeichnis



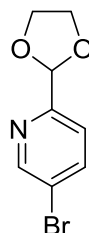
1



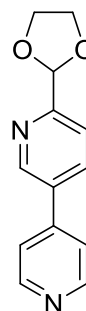
2



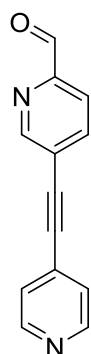
3



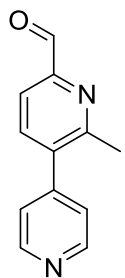
4



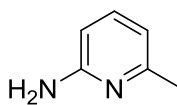
5



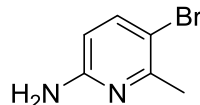
6



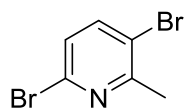
7



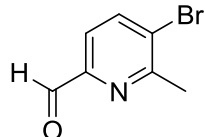
8



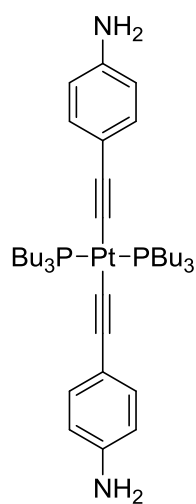
9



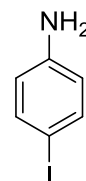
10



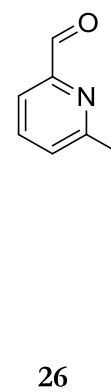
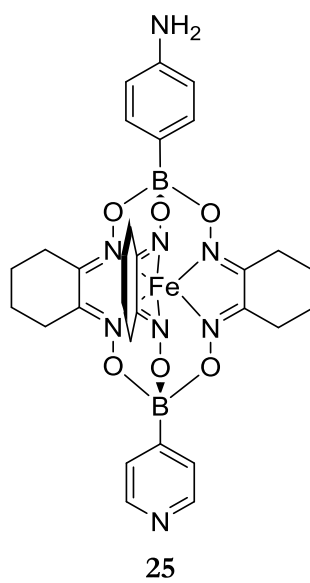
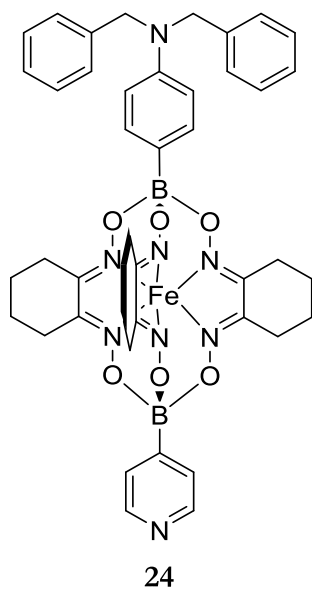
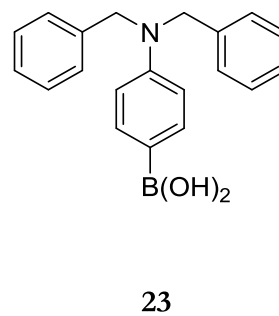
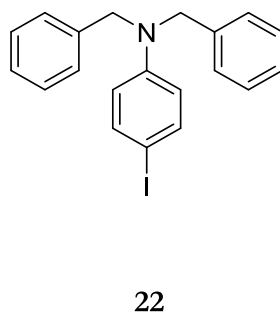
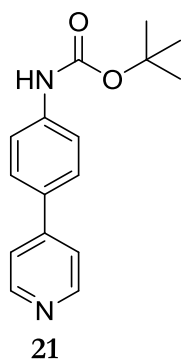
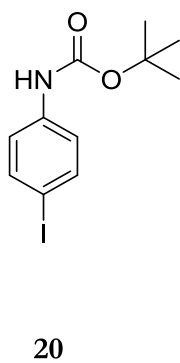
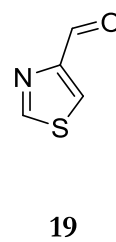
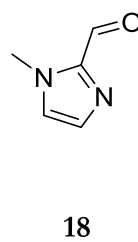
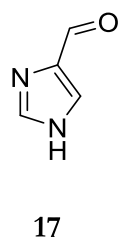
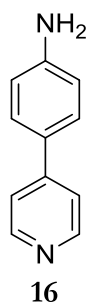
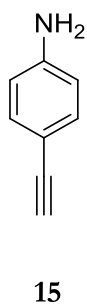
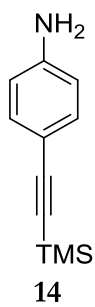
11



12



13



## Anhang

- 1 (3,4'-Bipyridin)-6-carbaldehyd
- 2 *Tris*(2-aminoethyl)amin (Tren)
- 3 5-Brompyridin-2-carbaldehyd
- 4 5-Brom-2-(1,3-dioxolan-2-yl)pyridin
- 5 6-(1,3-Dioxolan-2-yl)-3,4'-bipyridin
- 6 5-[2-(4-Pyridyl)ethinyl]pyridin-2-carbaldehyd
- 7 6-Methyl-5-(4'-pyridyl)pyridine-2-carbaldehyd
- 8 2-Amino-6-methylpyridin
- 9 2-Amino-5-brom-6-methylpyridin
- 10 2,5-Dibrom-6-methylpyridin
- 11 5-Brom-6-methylpyridin-2-carbaldehyd
- 12 *trans-Bis*(4-ethinylanilin)-*bis*(tributylphosphin)platin(II)
- 13 4-Iodanilin
- 14 4-((Trimethylsilyl)ethinyl)anilin
- 15 4-Ethinylanilin
- 16 4-(4'-Pyridyl)anilin
- 17 4-Imidazolcarbaldehyd
- 18 *N*-Methylimidazol-2-carbaldehyd
- 19 4-Thiazolcarbaldehyd
- 20 (4-Iodphenyl)-carbamidsäure-1,1'-dimethylethylester
- 21 [4-(4-Pyridinyl)-phenyl]-carbamidsäure-1,1'-dimethylethylester
- 22 *N*-(4-Iodphenyl)-*N*-(phenylmethyl)-benzolmethanamin
- 23 *N,N*-Dibenzyl-4-aminobenzolboronsäure
- 24 (4-Dibenzylanilin)(4'-pyridyl)cyclohexylclathrochelate
- 25 [*Tris*[ $\mu$ -[[1,2-cyclohexadion-1,2-di(oximato- $\kappa$ O)](2-)]-(4-pyridinylborato)-(4-anilinborato)(2-)- $\kappa$ N,  $\kappa$ N<sup>I</sup>,  $\kappa$ N<sup>II</sup>,  $\kappa$ N<sup>III</sup>,  $\kappa$ N<sup>IV</sup>,  $\kappa$ N<sup>V</sup>]*eisen*(II)
- 26 2-Picolin-6-carbaldehyd

## 8.2 Analytische Daten

### 8.2.1 Zusatz zum Kapitel 3.1

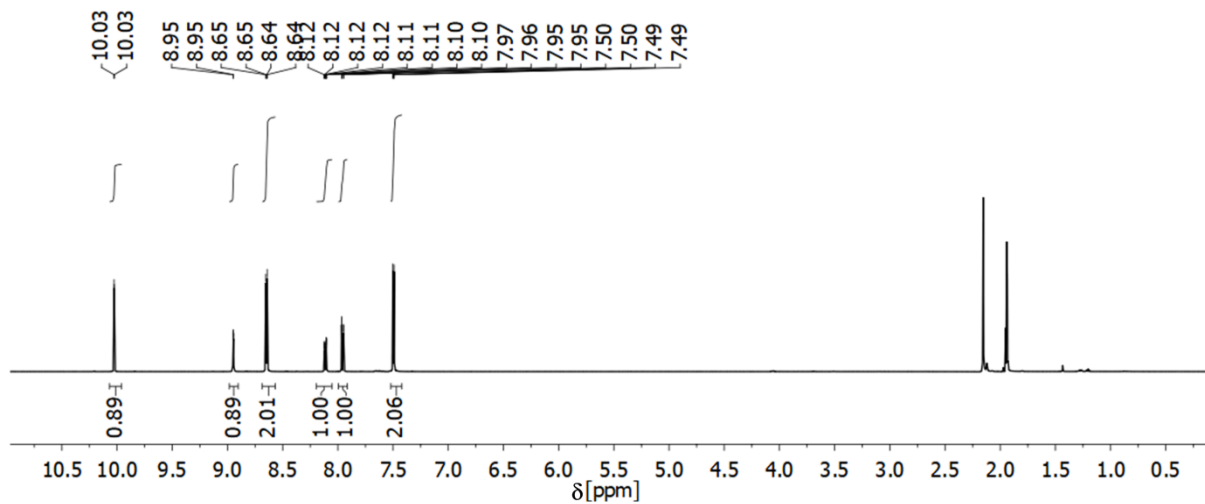


Abbildung 138:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (500 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K) von **6**.

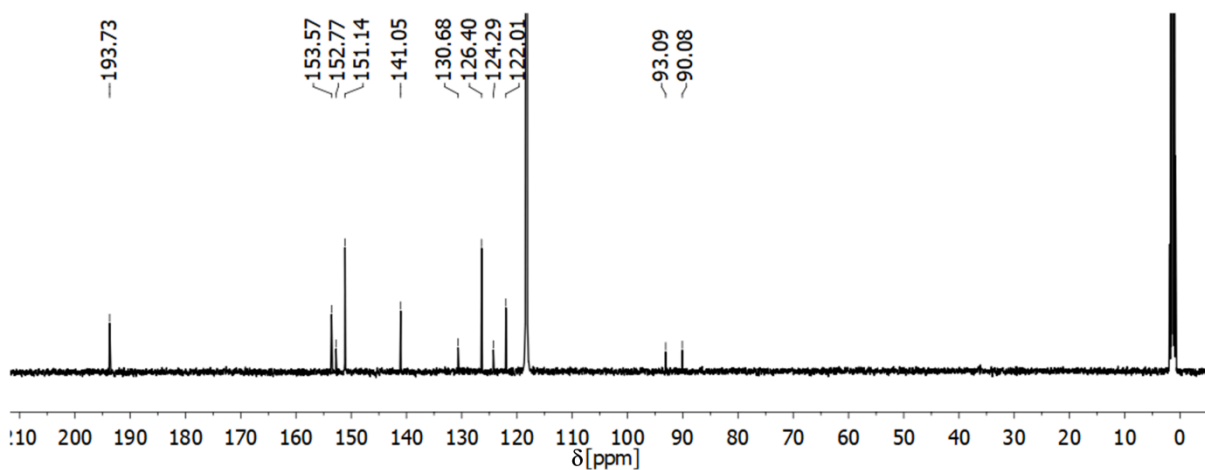


Abbildung 139:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum (126 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K) von **6**.

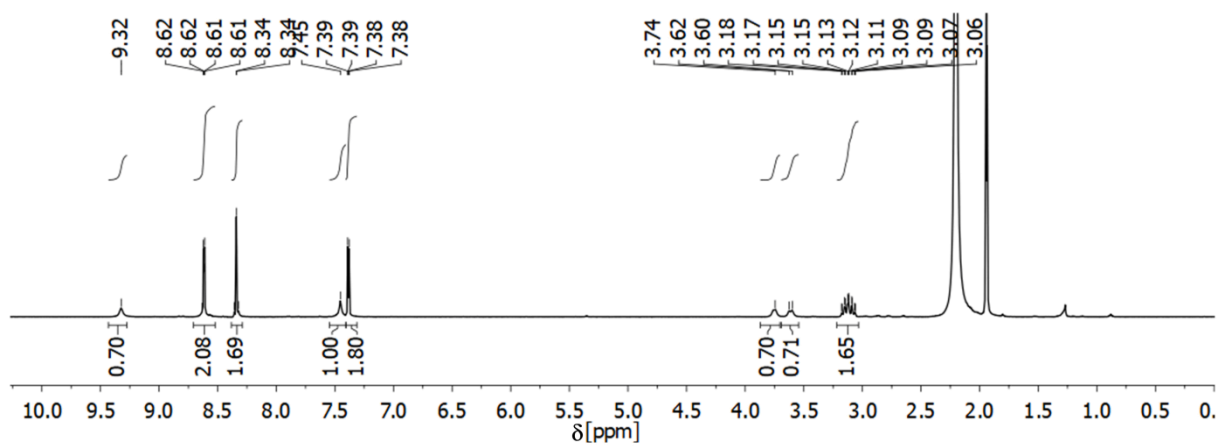


Abbildung 140:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (500 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K) von  $[\text{Fe}^{\text{Spac}}](\text{BF}_4)_2$ .

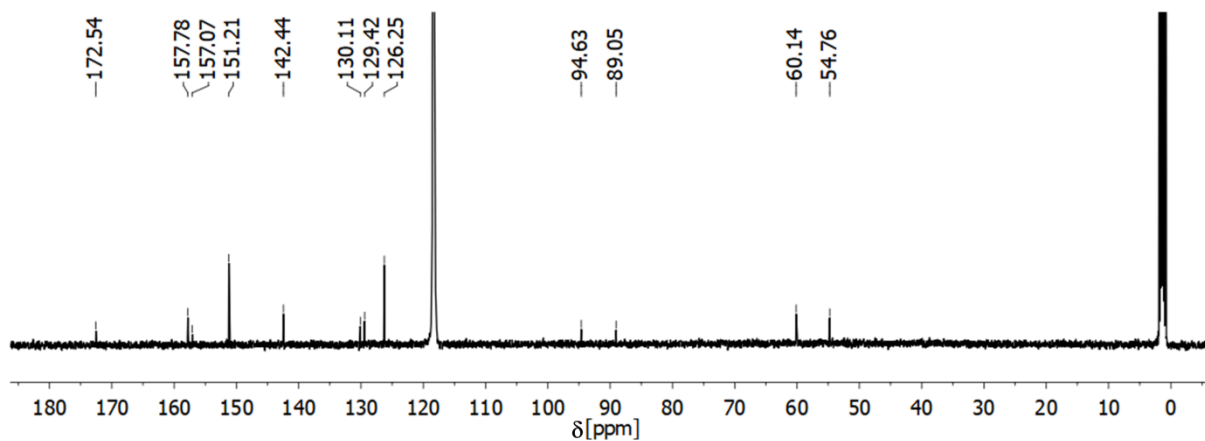


Abbildung 141:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum (126 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K) von  $[\text{Fe}^{\text{Spac}}](\text{BF}_4)_2$ .

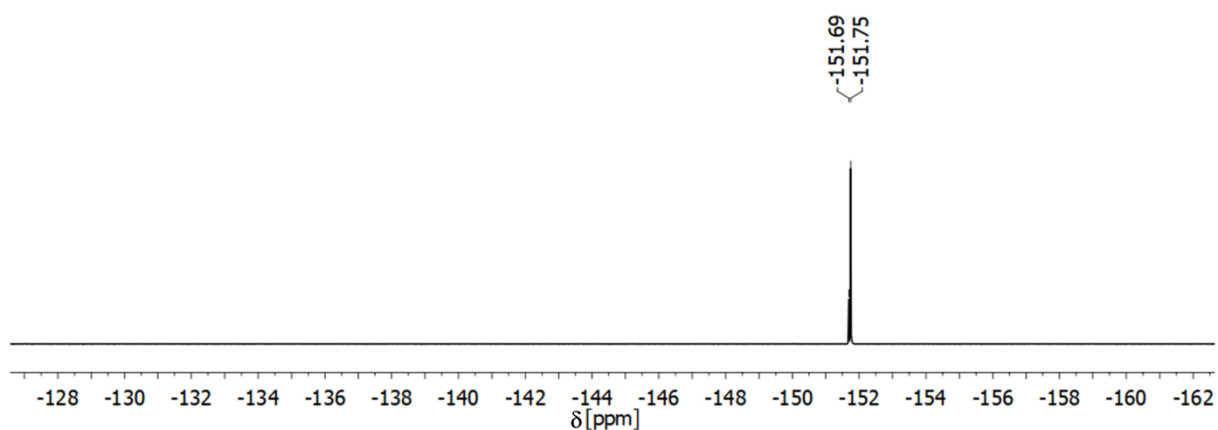


Abbildung 142:  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum (470 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K) von  $[\text{Fe}^{\text{Spac}}](\text{BF}_4)_2$ .

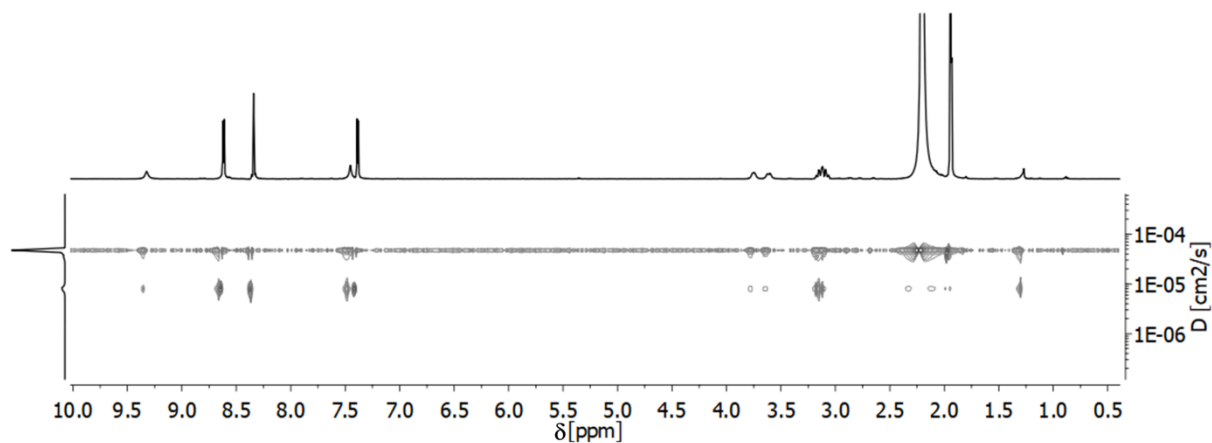


Abbildung 143:  $^1\text{H}$ -2D-DOSY-NMR Spektrum (500 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K, 75 ms) von  $[\text{Fe}^{\text{Spac}}](\text{BF}_4)_2$ .

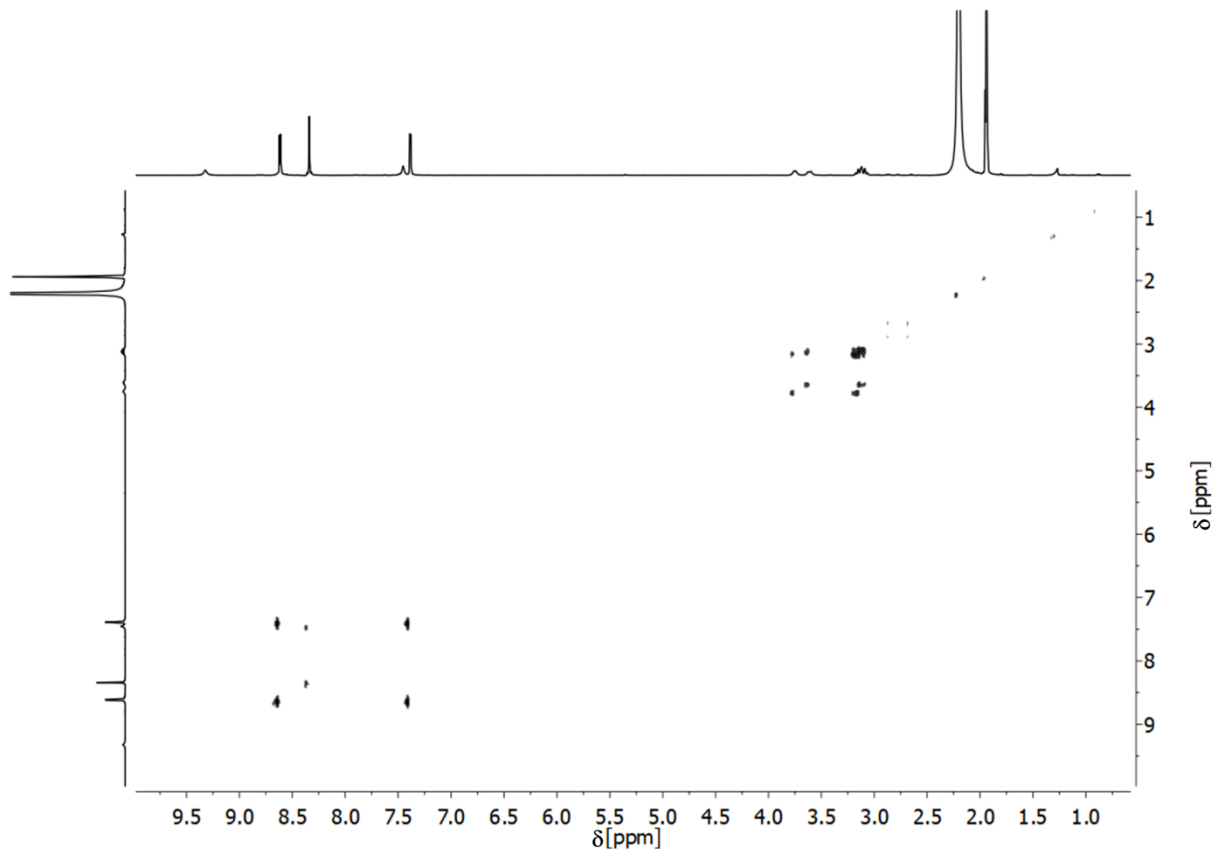


Abbildung 144:  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR Spektrum (500 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K) von  $[\text{Fe}^{\text{Spac}}](\text{BF}_4)_2$

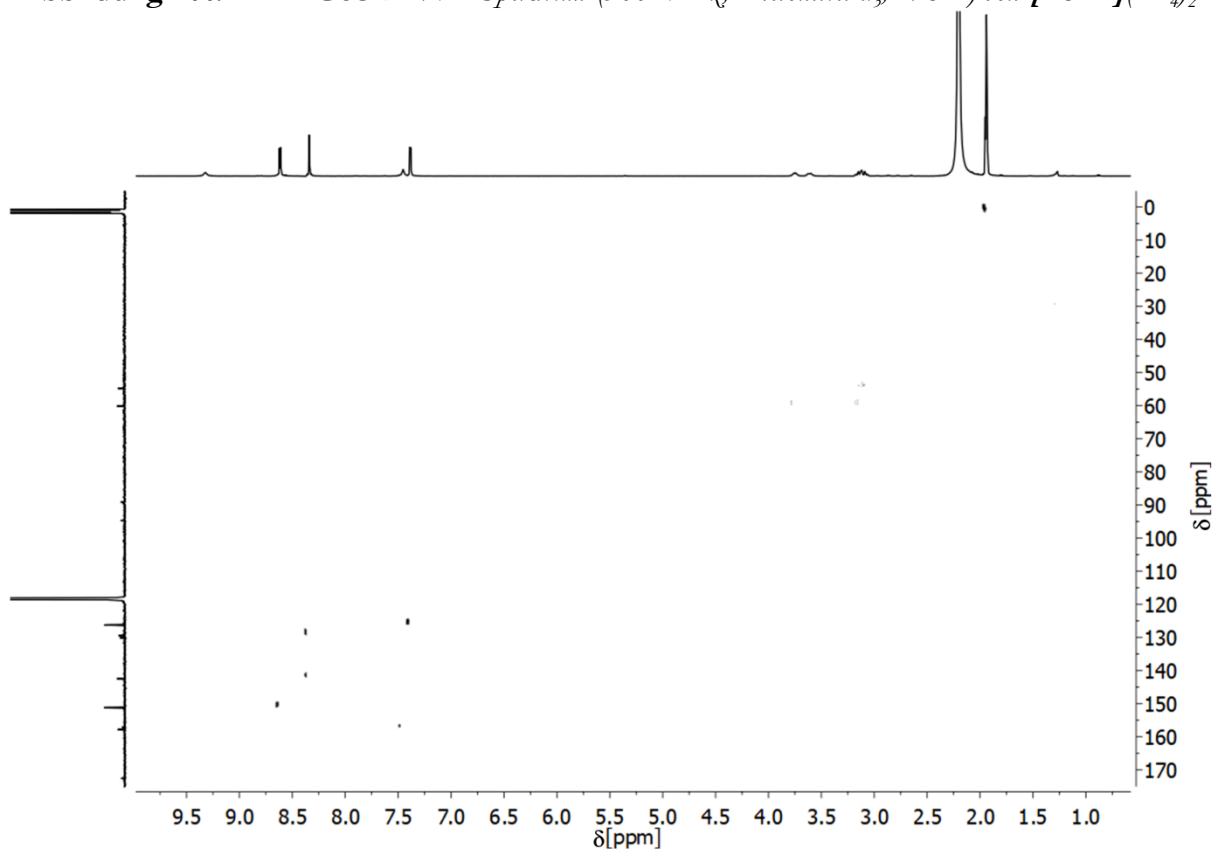
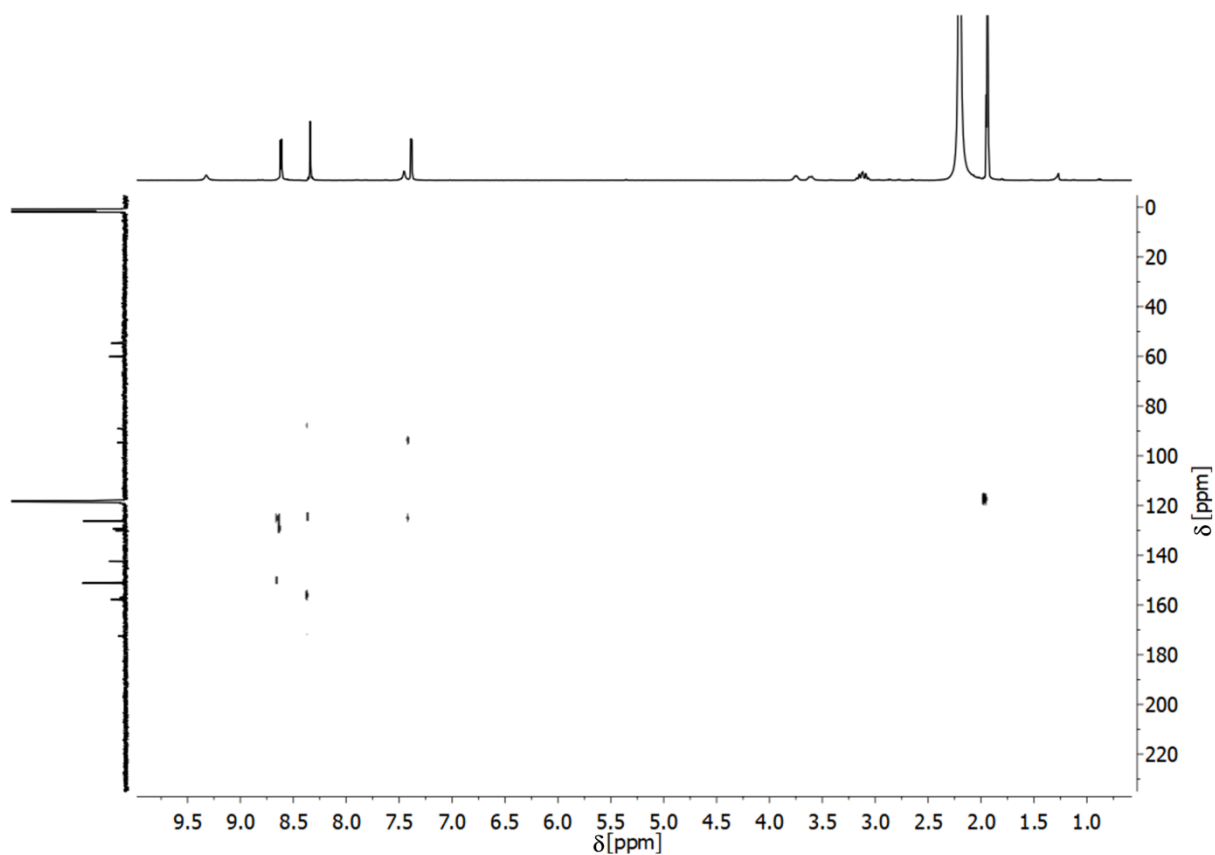
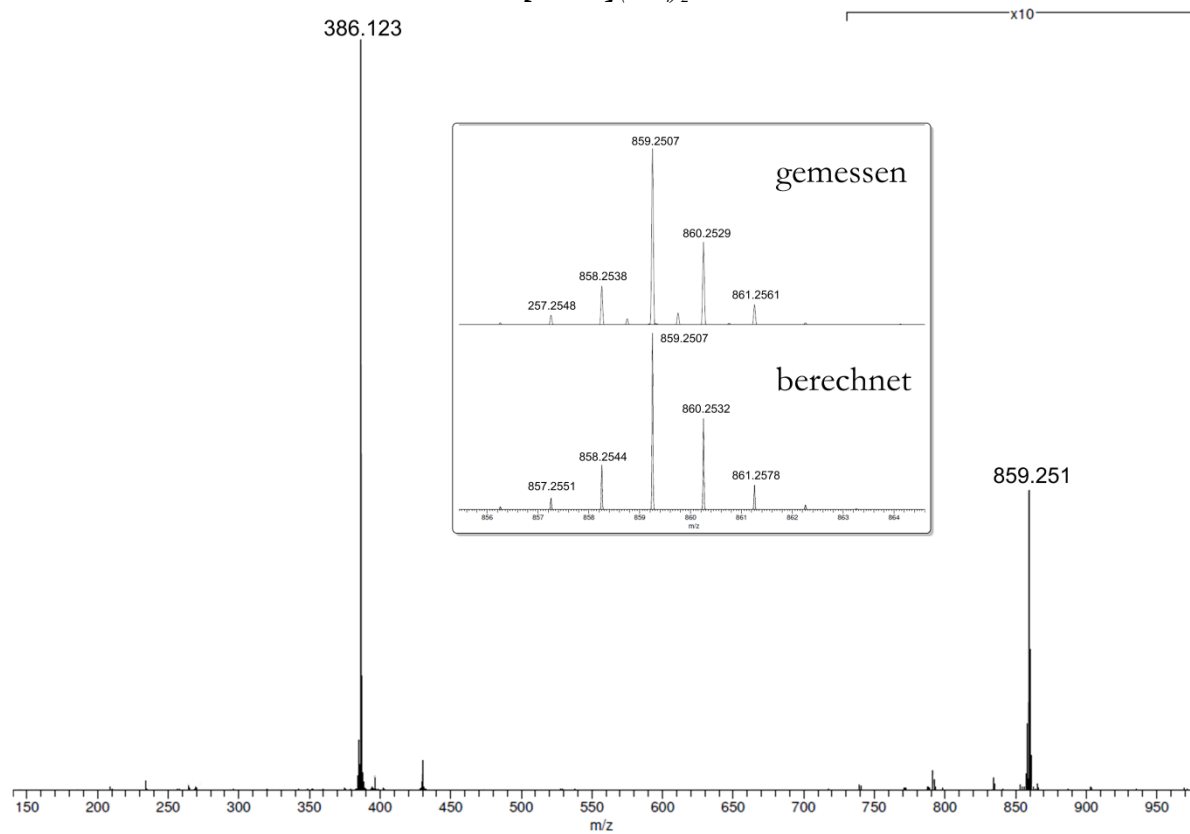


Abbildung 145:  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR Spektrum (500 MHz, 126 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K) von  $[\text{Fe}^{\text{Spac}}](\text{BF}_4)_2$ .



**Abbildung 146:**  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR Spektrum (500 MHz, 126 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K) von  $[\text{Fe}^{\text{Spac}}](\text{BF}_4)_2$ .



**Abbildung 147:** ESI(+) Massenspektrum von  $[\text{Fe}^{\text{Spac}}](\text{BF}_4)_2$ . Der Kasten zeigt die exakte Masse von  $[\text{Fe}^{\text{Spac}} + \text{BF}_4]^+$ .



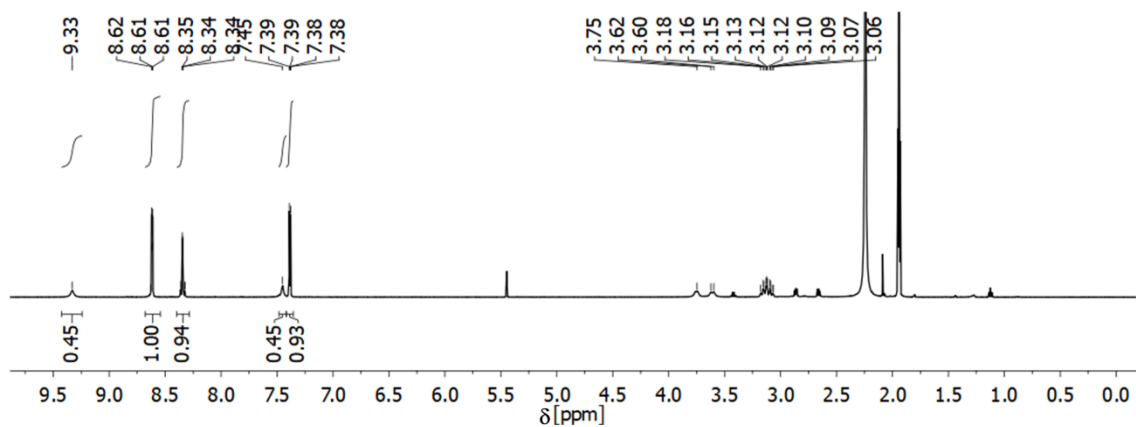


Abbildung 148:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (500 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K) von  $[\text{Fe}^{\text{Spac}}](\text{OTf})_2$ .

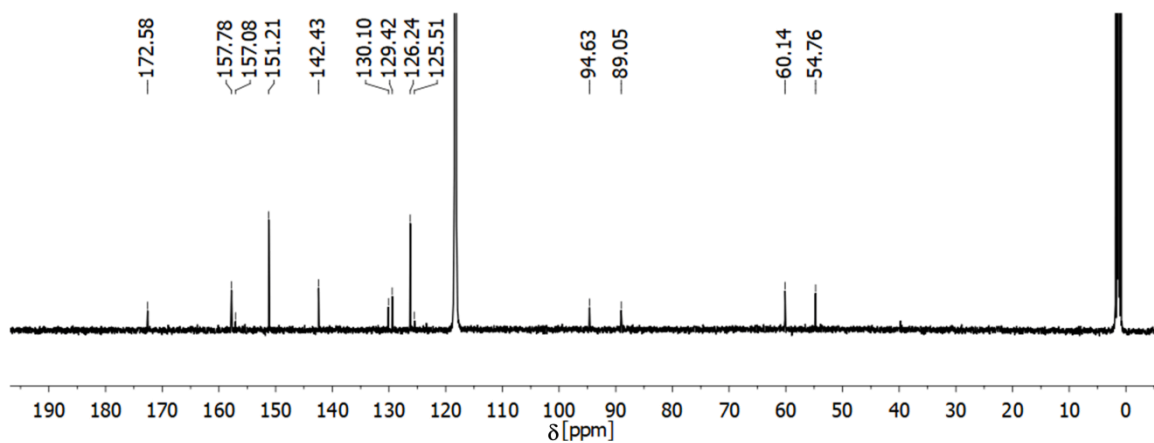


Abbildung 149:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum (126 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K) von  $[\text{Fe}^{\text{Spac}}](\text{OTf})_2$ .

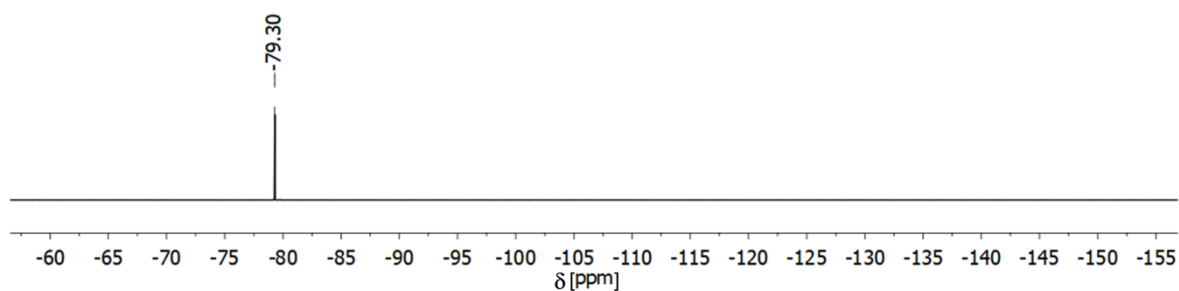
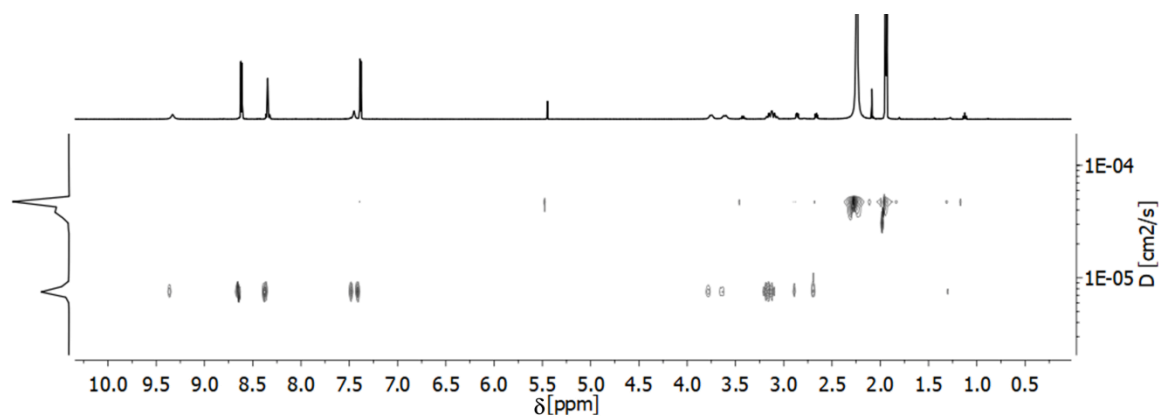
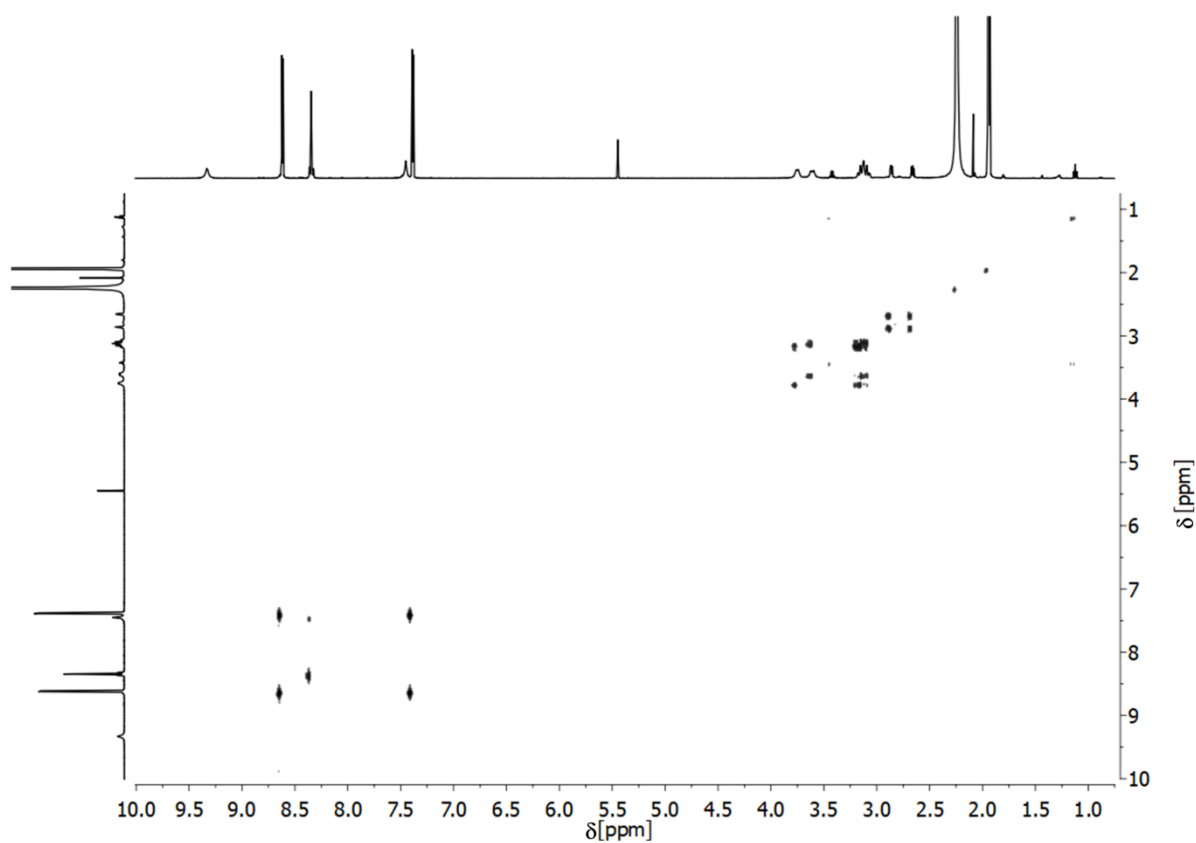


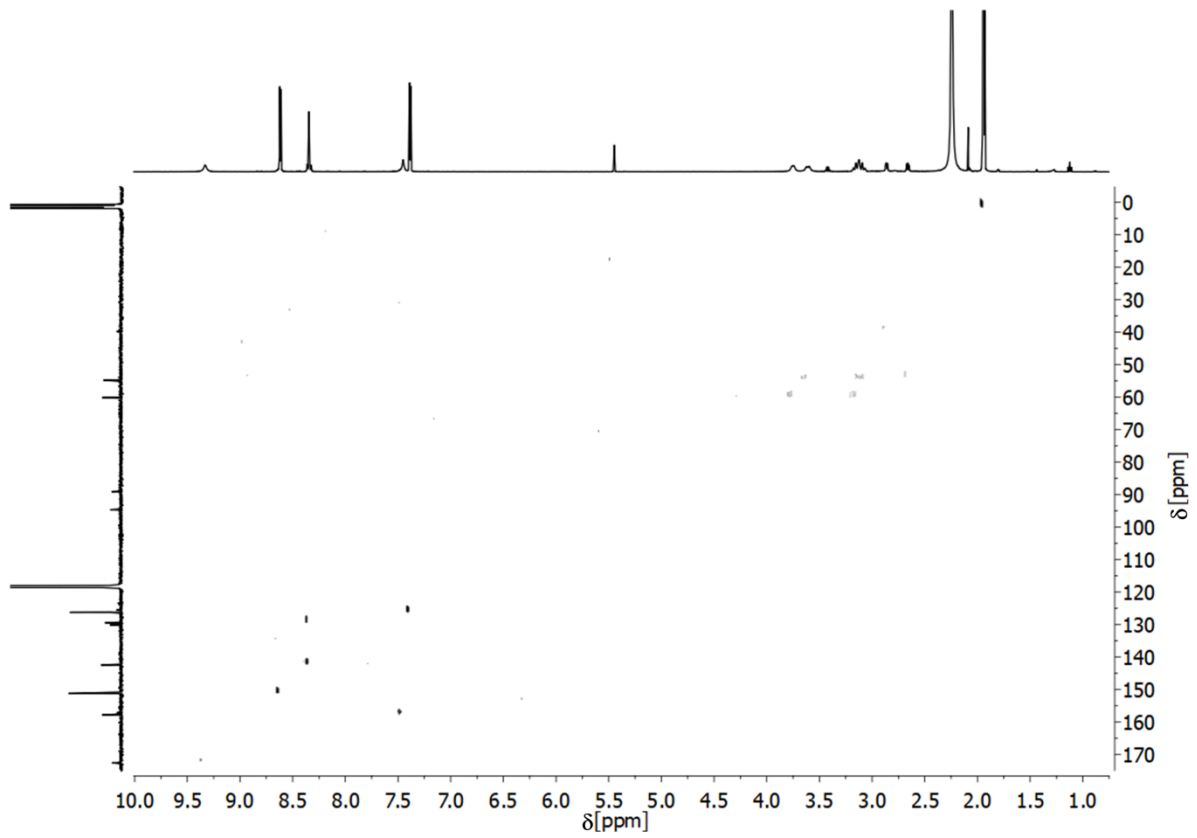
Abbildung 150:  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum (470 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K) von  $[\text{Fe}^{\text{Spac}}](\text{OTf})_2$ .



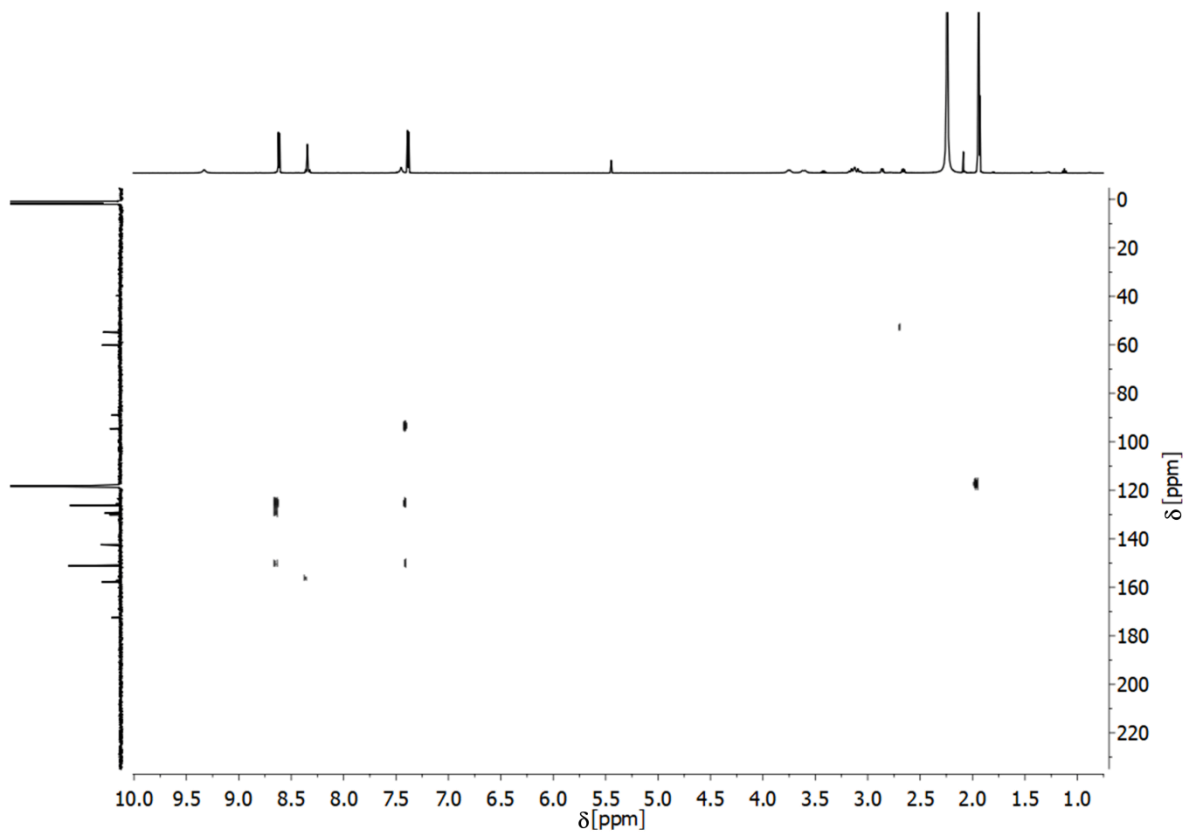
**Abbildung 151:**  $^1\text{H}$ -2D-DOSY-NMR Spektrum (500 MHz<sub>3</sub>, Acetonitril- $d_3$ , 298 K, 75 ms) von  $[\text{Fe}^{\text{Spac}}](\text{OTf})_2$ .



**Abbildung 152:**  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR Spektrum (500 MHz<sub>3</sub>, Acetonitril- $d_3$ , 298 K) von  $[\text{Fe}^{\text{Spac}}](\text{OTf})_2$ .



**Abbildung 153:**  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR Spektrum (500 MHz, 126 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K) von  $[\text{Fe}^{\text{Spac}}](\text{OTf})_2$



**Abbildung 154:**  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR Spektrum (500 MHz, 126 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K) von  $[\text{Fe}^{\text{Spac}}](\text{OTf})_2$

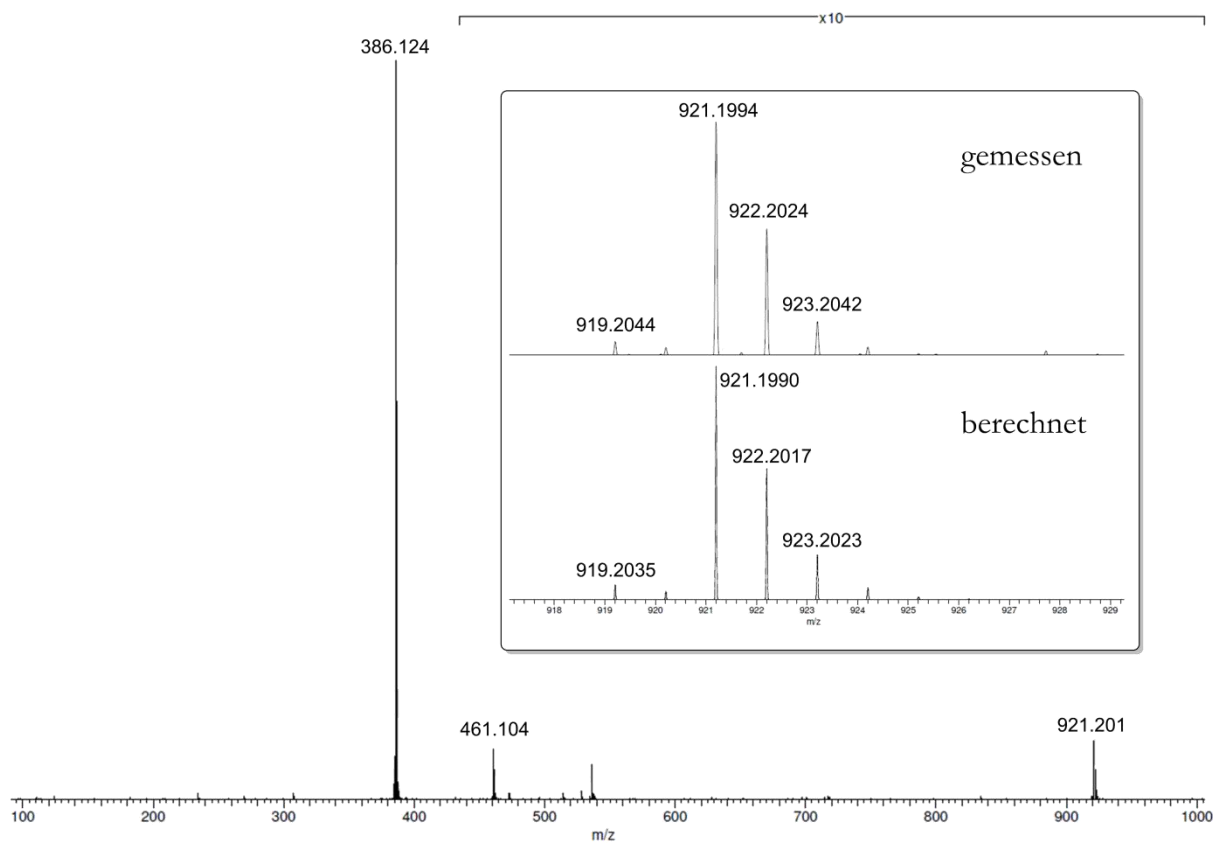


Abbildung 155: ESI(+) Massenspektrum von  $[\text{Fe}^{\text{Spac}}](\text{OTf})_2$ . Der Kasten zeigt die exakte Masse von  $[\text{Fe}^{\text{Spac}} + \text{OTf}]^+$ .

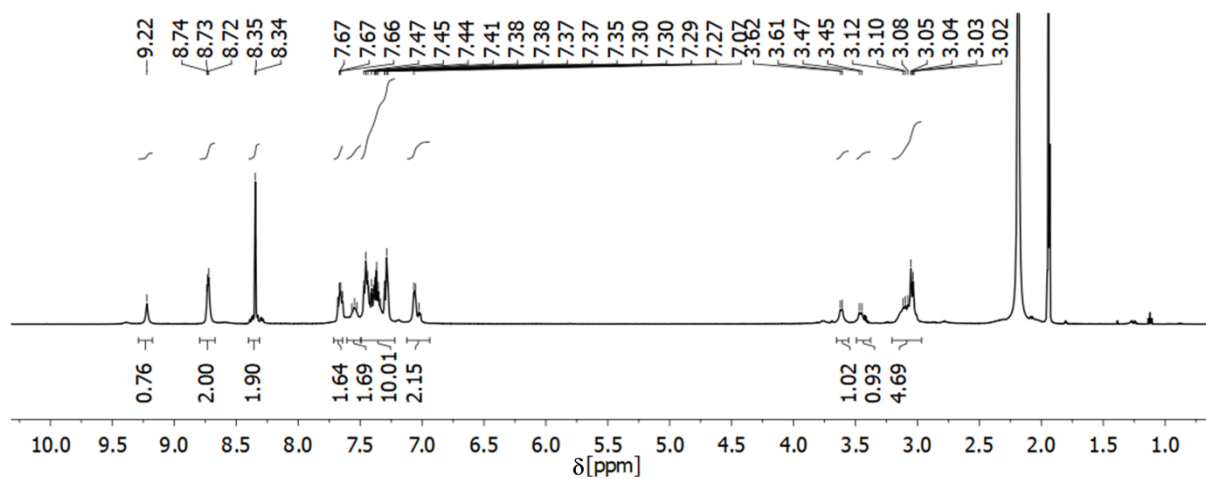


Abbildung 156:  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum (500 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K) von  $[\text{BP}^{\text{Spac}}]$ .

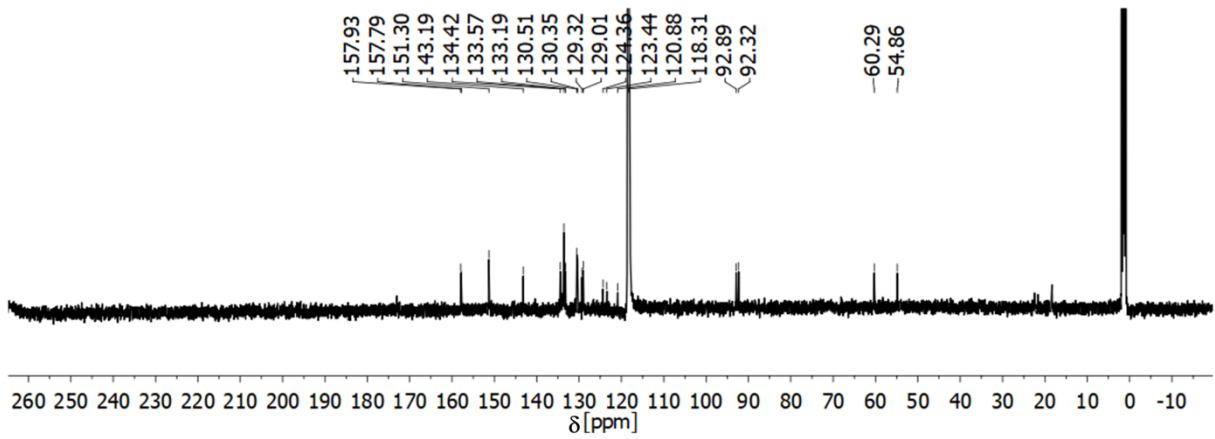


Abbildung 157:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum (126 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K) von  $[\text{BP}]^{\text{Spac}}$ .

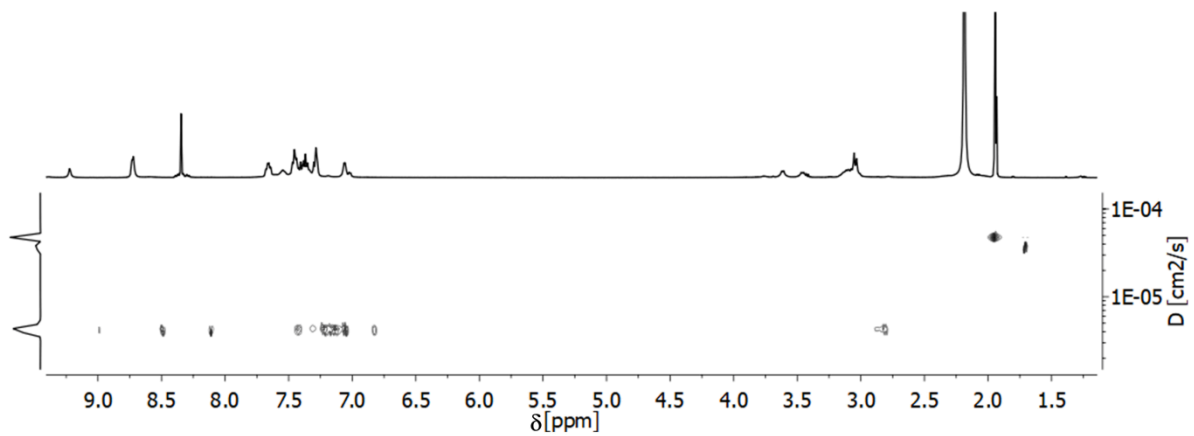
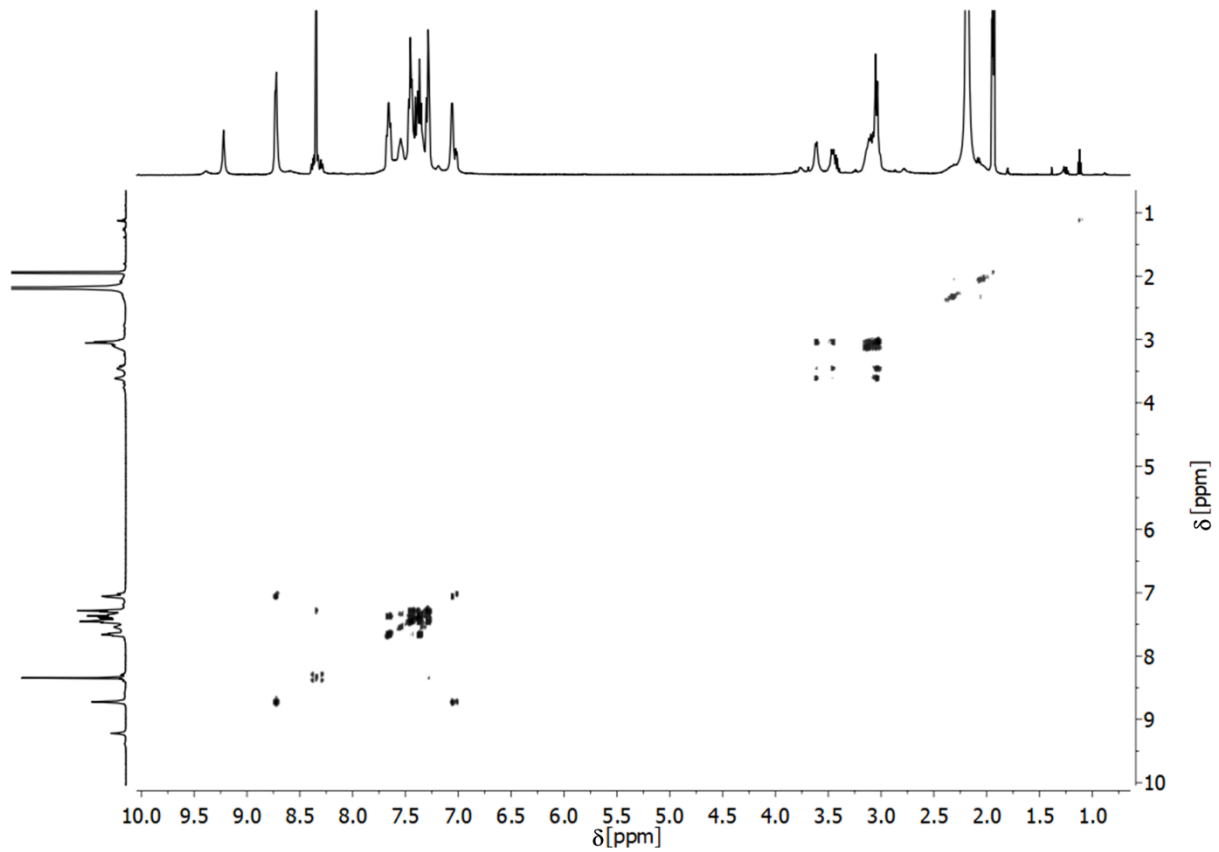
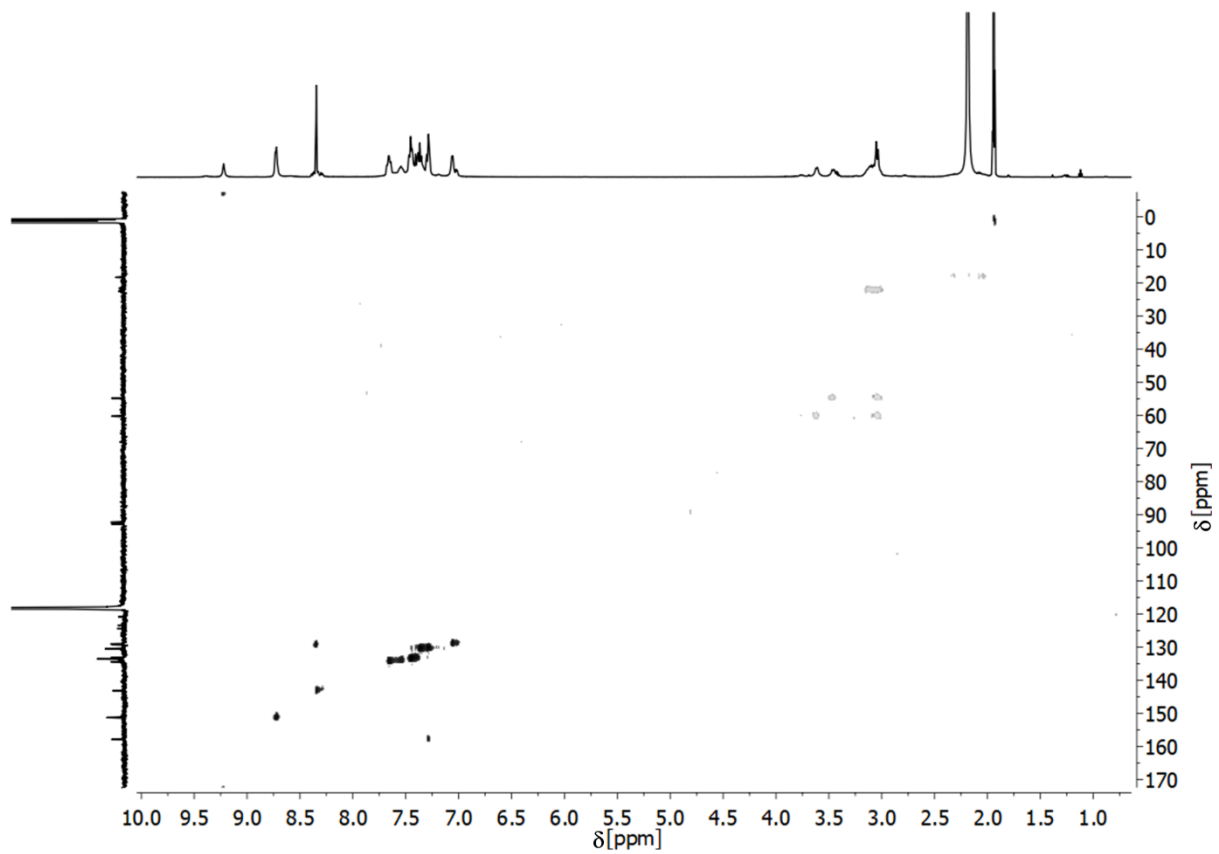


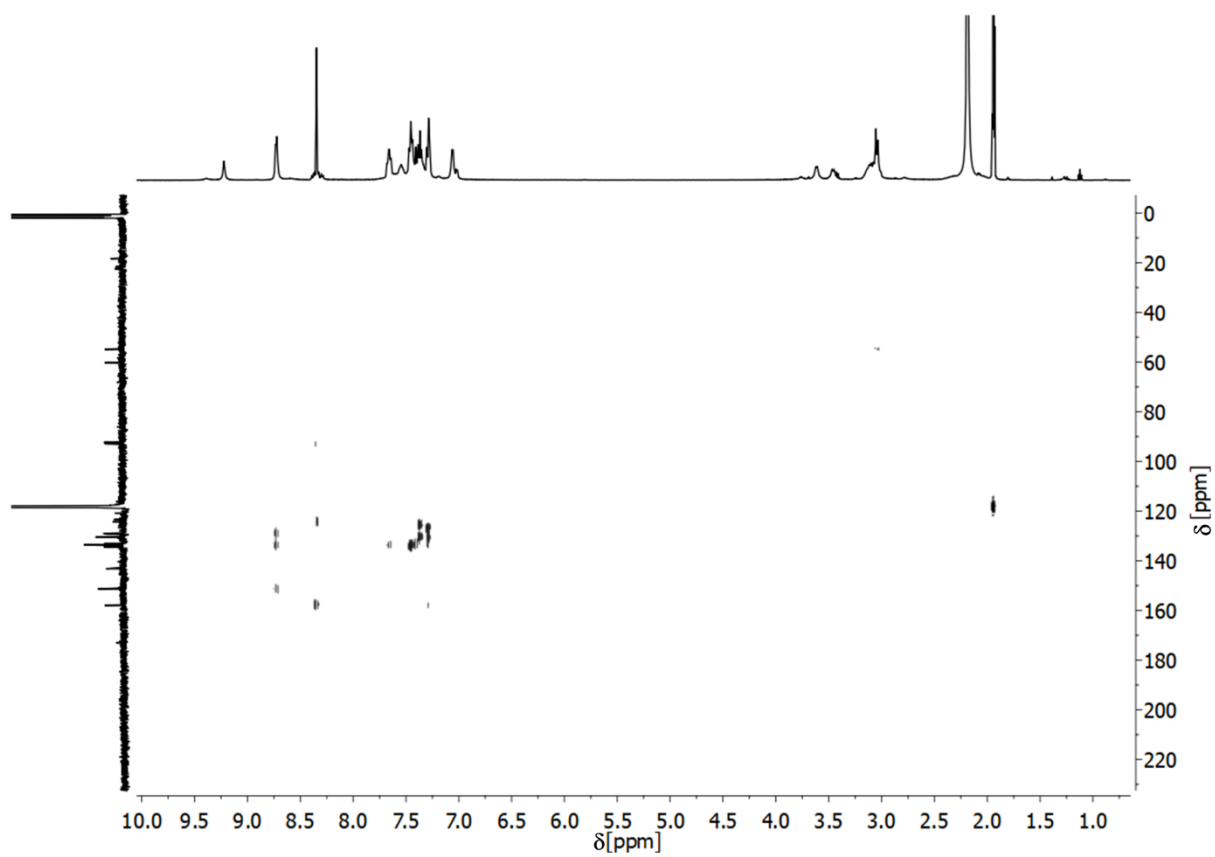
Abbildung 158:  $^1\text{H}$ -2D-DOSY-NMR Spektrum (500 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K, 150 ms) von  $[\text{BP}]^{\text{Spac}}$ .



**Abbildung 159:**  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR Spektrum (500 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K) von  $[\text{BP}]^{\text{spac}}$ .



**Abbildung 160:**  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR Spektrum (500 MHz, 126 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K) von  $[\text{BP}]^{\text{spac}}$ .



**Abbildung 161:**  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR Spektrum (500 MHz, 126 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 298 K) von **[BP<sup>Spac</sup>]**.

### 8.2.2 Zusatz zum Kapitel 3.3

Erfolglos getestete Kristallisationsbedingungen:

- Acetonitril gegen Diethylether bei Raumtemperatur (Dauer der Experimente: 1 Tag, 3 Tage, 5 Tage und 1 Woche)
- Acetonitril gegen Diethylether im Kühlschrank über 3 Wochen
- Acetonitril gegen Diisopropylether über eine und zwei Wochen
- Acetonitril gegen *tert*-Butylmethylether über eine und zwei Wochen
- 

### 8.2.3 Zusatz zum Kapitel 3.4

Für die heterobimetallischen Würfel  $[\text{Zn}^{\text{Imi}}]$ ,  $[\text{Zn}^{\text{Thi}}]$ ,  $[\text{Zn}^{\text{Nmi}}]$  wurden die folgenden Gäste erfolglos getestet:

$\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{70}$ , Coronen,  $(\text{NBu}_4)(\text{BPh}_4)$ ,  $(\text{NBu}_4)(\text{PF}_6)$ .

Daher wurden die entsprechenden Experimente mit den Eisen-Analoga nicht durchgeführt, da auch hier kein Erfolg erwartet wurde und die Analyse des Ergebnisses aufgrund des Paramagnetismus deutlich erschwert werden würde.



### 8.2.4 Zusatz zum Kapitel 3.5

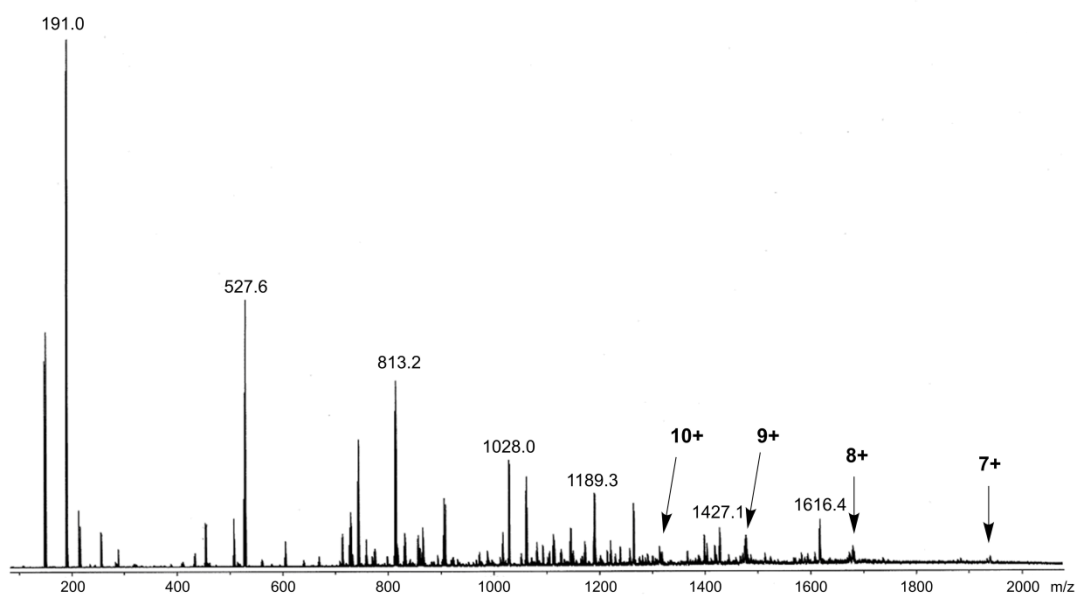
Für die Krone  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  wurden die folgenden Gäste erfolglos getestet:

$\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{70}$ , Coronen, Capsaicin, Cholesterin,  $(\text{NBu}_4)(\text{BPh}_4)$ .

Für die Krone  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(16)_{12}]$  wurden die folgenden Gäste erfolglos getestet:

$\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{70}$ , Coronen, Adamantan, Capsaicin, Cholesterin, Koffein, Rhodamin B,  $(\text{NBu}_4)(\text{BPh}_4)$ ,  $(\text{NBu}_4)(\text{PF}_6)$ .

Die Krone  $[\text{Fe}_4(\text{Pt}^{\text{di}})_4(\text{Pt}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$  konnte massenspektrometrisch bereits nachgewiesen werden (Abbildung 162). Leider waren die entsprechenden Signale nur sehr schwach, sodass dieses Ergebnis lediglich ein erster Hinweis auf den Komplex in der Gasphase ist.



**Abbildung 162:** Erstes ESI(+) Massenspektrum von  $[\text{Fe}_4(\text{Pt}^{\text{di}})_4(\text{Pt}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12}]$ . Die markierten Signale entsprechen der Spezies  $[\text{Fe}_4(\text{Pt}^{\text{di}})_4(\text{Pt}^{\text{tet}})(\text{Clath})_{12} - x \text{OTf}]^{x+}$ .

Die Krone  $[\text{Fe}_4(\text{Pd}^{\text{di}})_4(\text{Pd}^{\text{tet}})(\text{Clath}^{\text{Thi}})_{12}]$  konnte durch die langsame Diffusion von Diethylether in eine Lösung des Komplexes in Acetonitril kristallisiert werden. In Zukunft sollte getestet werden, ob sich diese Kristalle für die Röntgenbeugung mit Synchrotronstrahlung eignen.

Alle nicht im Anhang aufgeführten Daten und Spektren wurden bereits veröffentlicht, zur Veröffentlichung eingereicht, oder liegen als Manuskript vor.