

A,D-Neocuproin-überbrücktes Calix[6]aren

Dendrimerfixierung und Lanthanoidenkomplexe

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Jan Eggert

Kiel 2004

Referent: Prof. Dr. U. Lüning

Korreferent: Prof. Dr. R. Herges

Tag der mündlichen Prüfung: 09.06.2004

Zum Druck genehmigt: 09.06.2004

gez. Prof. Dr. W. Depmeier, Dekan

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Anleitung von

PROF. DR. ULRICH LÜNING

am Institut für Organische Chemie
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

im Zeitraum von Juni 2000 bis April 2004 angefertigt.

Teile davon entstanden unter Betreuung von

PROF. DR. JACK M. HARROWFIELD

an der University of Western-Australia in Perth / West-Australien
während eines DAAD-finanzierten Forschungsaufenthalts

von Oktober 2000 bis April 2001.

Die Ergebnisse der Diplomarbeit wurden übernommen.

Als erstes danke ich PROF. DR. ULRICH LÜNING für die Bereitstellung des interessanten Themas und die hervorragende Betreuung. Ich habe ihn als einen Menschen kennen und schätzen gelernt, der nicht nur durch seine fachliche Kompetenz zu überzeugen weiß, sondern auch durch die ihm eigene positive Grundeinstellung, seine Begeisterungsfähigkeit und Neugier eine Arbeitsatmosphäre geschaffen hat, in der die Freude an der Forschung mit allen ihren Höhen und Tiefen nie verloren ging.

Besonderer Dank gilt PROF. JACK M. HARROWFIELD und den MITGLIEDERN seiner Arbeitsgruppe, die mich im Zuge eines halbjährigen Forschungsaufenthalts an der University of Western Australia in Perth herzlich aufgenommen und tatkräftig unterstützt haben.

Allen aktuellen und ehemaligen MITGLIEDERN der Arbeitskreise LÜNING und WILLE, danke ich sehr. Eure Hilfsbereitschaft, viele wissenschaftliche oder auch nicht-wissenschaftliche Gespräche und Aktivitäten und der in jede Hinsicht freundschaftliche Umgang haben außerordentlich dazu beigetragen, dass ich mich in Eurer Mitte immer ausgesprochen wohl gefühlt habe. Besonders erwähnen möchte ich in diesem Zusammenhang PHILIP SCHULTZ und FRANK FAHRENKRUG, mit denen es ein Vergnügen war, lange Zeit in einem Labor "*Schulter an Schulter*" zu stehen und ARNE STADEMANN und TIM DREESSEN, die mich schon seit Beginn des Studiums durch "*Dick und Dünn*" begleitet haben.

Gedankt sei allen MITARBEITERN des Hauses, deren uneingeschränkter Einsatz einem das sichere Gefühl vermittelt hat, bei allen auftretenden Problemen und Problemchen immer den richtigen Ansprechpartner und eine Lösung finden zu können. Besonders gilt das für die spektroskopische Abteilung unter Leitung von DR. CHRISTIAN WOLFF, deren schneller und unersetzlicher Service sehr häufig in Anspruch genommen wurde.

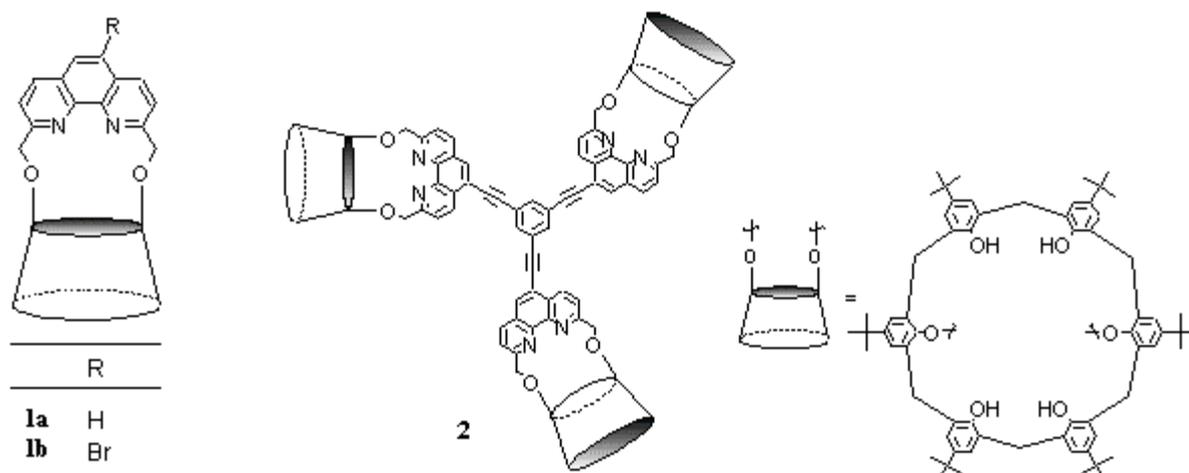
Aber auch meinen langjährigen FREUNDEN, die mir immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben, und mit denen mich so manche unvergessene Begebenheit verbindet, sei herzlich gedankt. Es ist eine wahre Freude, euer Freund zu sein.

Bei weitem der größte Dank gilt allerdings meiner FAMILIE, die mir immer den so wichtigen Rückhalt und die notwendige Kraft und Freude gegeben hat. Das gilt speziell für meine Geschwister TIM und MAREILLE, meinen Onkel BRUNO WENDEL und meine zu Lebzeiten sehr liebevolle und großzügige Großmutter MARIA WENDEL. Gerade meiner Mutter INGEBORG EGGERT, die mir durch ihre Hingabe und ihr Organisationstalent so manchen Weg geebnet hat und meinem Vater HORST EGGERT, der mir stets ein Vorbild war und dessen Andenken ich immer in Ehren halten werde, kann ich gar nicht genug für ihre allgegenwärtige Unterstützung und Liebe danken.

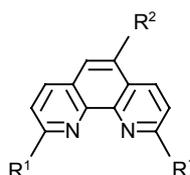
Für meine Eltern

Zusammenfassung der Arbeit

Die Zielsetzung, das Konkave Phenanthrolin **1a** in geeigneter Art und Weise zu funktionalisieren, um anschließend eine Fixierung an der Peripherie einer dendritischen Struktur zu ermöglichen, wurde mit der Darstellung des Calixaren-Trimers **2** erreicht.



Durch Verwendung einer Silylschutzgruppenstrategie wurde ein neuer Zugang zu diversen Brom-funktionalisierten Neocuproinderivaten **3a-e** eröffnet. Das Halogen ließ sich selektiv entweder an den Methylgruppen oder in 5-Position des Heterocyclus einführen. Die Synthese von 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**3a**) wurde erleichtert und die Ausbeute von 34 % auf 60 % gesteigert. Das bislang unbekannte 5-Bromneocuproin **3c** ließ sich über drei Stufen in einer Gesamtausbeute von 55 % im Grammaßstab darstellen. Eine Kombination der Funktionalisierungsmethoden war möglich und führte zu dem neuen Brückenbaustein 5-Brom-2,9-bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**3e**). Die Überbrückung von *tert*-Butylcalix[6]aren mit **3e** lieferte das neue Konkave Phenanthrolin **1b** in einer für diese Art von Reaktion ordentlichen Ausbeute von 41 %.



	R ¹	R ²
3a	CH ₂ Br	H
3b	CH ₂ -TBDMS	Br
3c	CH ₃	Br
3d	CH ₂ -TES	Br
3e	CH ₂ Br	Br

Die Verwendung von **3c** bzw. **3b** in unterschiedlichen Pd-katalysierten Kupplungsreaktionen (Suzuki, Sonogashira, Aminierung nach Buchwald/Hartwig) ermöglichte die Synthese diverser 5-funktionalisierter Neocuproinderivate in Ausbeuten von 44 % bis 71 %, ohne Optimierung der Reaktionsbedingungen.

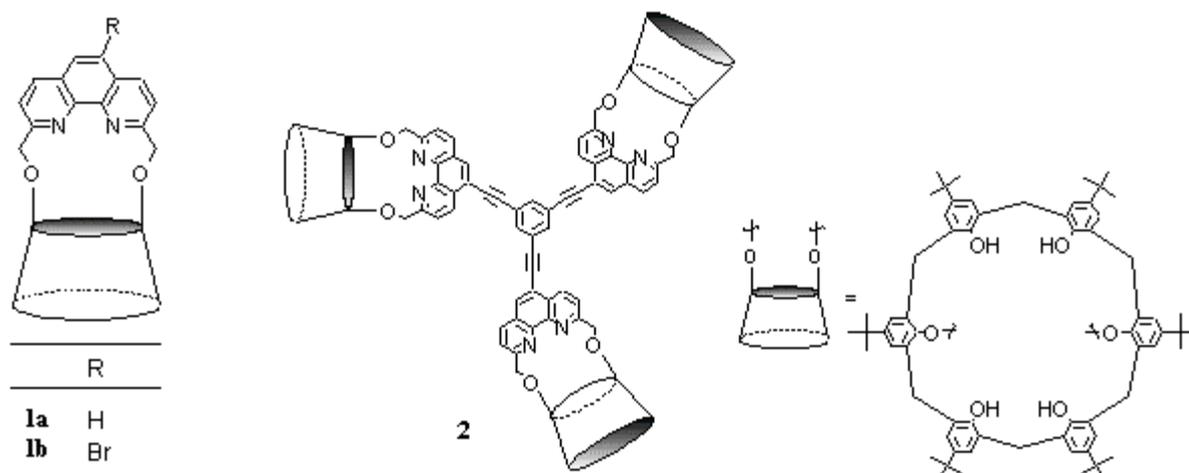
Die erfolgreiche Darstellung eines silyl-geschützten Aryl-Alkynyl-verknüpften Neocuproin-Trimers und mehrere Neocuproin-Dendrone bestätigten die Gangbarkeit der zur Fixierung von **1a** erarbeiteten Synthesestrategie. Der Syntheseweg konnte anschließend auf **1a** übertragen werden und resultierte in der Darstellung des fixierten Konkaven Phenanthrolins **2**.

Von **1a** wurden zwei Röntgenstrukturen erhalten, die das überbrückte Calixaren **1a** in einer unerwarteten *uduuuu*-Konformation zeigten. Diese Beobachtung war Anlass für eine rechnerische Konformationsanalyse unter Verwendung unterschiedlicher Rechenmethoden. Wenn die Rechenergebnisse auch nicht sonderlich konsistent waren, bestätigten sie doch die aus experimentellen Daten abgeleitete, hohe konformelle Flexibilität des Systems.

Des Weiteren wurden die La(III)-, Eu(III)-, Tb(III)- und Yb(III)-Komplexe des Neocuproin-überbrückten Calix[6]arens **1a** dargestellt und mittels UV-Titration wurden deren Assoziationskonstanten und Komplexstöchiometrien bestimmt.

Abstract

By synthesis of the concave 1,10-phenanthroline calixarene-trimer **2**, the goal of finding a suitable synthetic route for the functionalisation of the concave reagent **1a** and its incorporation into a dendritic structure was achieved.



A new pathway for the synthesis of various bromo-substituted neocuproine derivatives **3a-e** was opened by using a silyl-protecting-group strategy. The halogen was selectively introduced in either the 5-position of the heterocycle or on the benzylic methyl groups respectively. Using this strategy the synthesis of 2,9-bis(bromomethyl)-1,10-phenanthroline (**3a**) was simplified and improved, increasing the yield from 34 % to 60 %. The so far unknown 5-bromo-neocuproine **3c** was made by using a three step synthesis with an overall yield of 55 %. Combining both methods resulted in the new bridging unit 5-bromo-2,9-bis-(bromomethyl)-1,10-phenanthroline (**3e**). Bridging *tert*-butylcalix[6]arene with **3e** led to the new 5-bromo functionalized concave phenanthroline **1b** with 41 % yield, a good yield for this type of reaction.

	R ¹	R ²
3a	CH ₂ Br	H
3b	CH ₂ -TBDMS	Br
3c	CH ₃	Br
3d	CH ₂ -TES	Br
3e	CH ₂ Br	Br

Pd-catalysed reactions (Suzuki, Sonogashira, Buchwald/Hartwig-amination) were tested on **3c** and **3b** leading to a variety of 5-functionalized neocuproine derivatives in moderate to good yields of 44 % to 71 %, under unoptimized conditions.

A silyl-protected neocuproine trimer and different neocuproine dendrons based on aryl-alkynyl connectivity were synthesised to verify the intended reaction pathway for binding the concave phenanthroline **1a** to a dendritic core. This method was integrated into the synthesis of the bridged calixarene-trimer **2**.

Two x-ray crystal structures were determined for the concave ligand **1a**, crystallized from different solvent systems. In both structures the bridged calix[6]arene **1a** was found to adopt the unexpected *uduuuu*-conformation, calling for an computational analysis of different possible conformations. The simulation results, although non conclusive, indicate the high flexibility of the examined system, as predicted by previous NMR-experiments.

Furthermore, the La(III)-, Eu(III)-, Tb(III)- and Yb(III)-complexes with the concave ligand **1a** were synthesised and association-constants and stoichiometries were determined using UV-titration experiments.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen wurden entsprechend der Anleitung zur Anfertigung von Manuskripten für die Zeitschrift *European Journal of Organic Chemistry* verwandt. In Ergänzung hierzu bzw. hiervon abweichend wurden folgende Abkürzungen benutzt.

18-C-6	Kronenether 18-Krone-6
<i>rac</i> -BINAP	<i>rac</i> -2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
CI	chemische Ionisation
dba	Dibenzylidenaceton
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DME	Dimethoxyethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	electron spray ionisation
GPC	Gelpermeationschromatographie
GC	Gaschromatographie
HPLC	high performance liquid chromatography
L	Ligand
L -3 H	dreifach deprotonierter Ligand
LDA	Lithiumdiisopropylamid
MALDI-TOF	matrix assisted laser desorption ionisation - time of flight
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NCS	<i>N</i> -Chlorsuccinimid
Neocuproin	2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin
Phen	1,10-Phenanthrolin
Py	Pyridin
R_f	retention factor
TBAF	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid
TBDMS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
TES	Triethylsilyl
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
TMSA	Trimethylsilylacetylen

Inhaltsverzeichnis

THEORETISCHER TEIL

1	EINLEITUNG	1
1.1	Konkave Reagenzien	2
1.2	Calixarene	5
1.2.1	Einführung	5
1.2.2	Nummerierung des Calixarengerüsts	6
1.2.3	Calix[6]arene in Konkaven Reagenzien	8
1.3	Polymerfixierung	10
1.4	Dendrimerfixierung	11
1.4.1	Allgemeines über Dendrimere	11
1.4.2	Divergente Synthese	12
1.4.3	Konvergente Synthese	14
1.5	Ergebnisse der eigenen Diplomarbeit	16
2	AUFGABENSTELLUNG	18
3	SYNTHESEN	21
3.1	Ein alternativer Zugang zum Brückenbaustein 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (2a)	21
3.1.1	Bereits existierende Synthesemethoden	21
3.1.2	Vorversuche	23
3.1.3	Synthese und versuchte Bromierung von TBDMS-geschütztem Neocuproin 12a	25
3.1.4	Synthese und Bromierung von TES-geschütztem Neocuproin 13a	27
3.2	Synthese von 5-Brom-2,9-bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (2b) als Brückenbaustein	29
3.2.1	5-Brom-2,9-dimethyl-1,10-phenanthrolin (1b)	30

3.2.2	5-Brom-2,9-bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (2b) via Oxidation, Reduktion und Bromierung -----	33
3.2.3	5-Brom-2,9-bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (2b) via Silylierung und Silyl-Brom-Austausch -----	34
3.3	Synthese der überbrückten <i>tert</i>-Butylcalix[6]arene -----	34
3.3.1	Neocuproin-überbrücktes Calix[6]aren 15 -----	35
3.3.2	5-Bromneocuproin-überbrücktes Calix[6]aren 16 -----	37
3.4	5-Bromneocuproin (1b) in Pd-katalysierten Kupplungsreaktionen -----	38
3.4.1	2,9-Dimethyl-5-phenyl-1,10-phenanthrolin (18) via Suzuki-Kupplung -----	38
3.4.2	2,9-Dimethyl-5-(4-trimethylsilyl-phenyl)-1,10-phenanthrolin (20) via Suzuki-Kupplung -----	39
3.4.3	2,9-Dimethyl-5-(phenylethynyl)-1,10-phenanthrolin (22) via Sonogashira-Kupplung -----	40
3.4.4	2,9-Bis[(<i>tert</i> -butyldimethylsilyl)methyl]-5-[(trimethylsilyl)ethynyl]-1,10- phenanthrolin (25) via Sonogashira-Kupplung -----	41
3.4.5	Butyl-(2,9-dimethyl-1,10-phenanthrolin-5-yl)-amin (27) mittels Pd-katalysierter Aminierung -----	43
3.4.6	4-[(2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin-5-yl)amino]benzoesäuremethylester (29) mittels Pd-katalysierter Aminierung -----	44
3.4.7	Ergebnisse der Kupplungsversuche -----	45
3.5	Syntheseplanung zur Wahl eines geeigneten Dendrimers -----	47
3.5.1	Allgemeine Überlegungen -----	47
3.5.2	Strategie A -----	48
3.5.3	Strategie B -----	51
3.5.4	Strategie C -----	53
3.6	Synthese der Neocuproin-Dendrone nach Synthesestrategie C -----	55
3.6.1	2,9-Bis[(<i>tert</i> -butyldimethylsilyl)methyl]-5-ethynyl-1,10-phenanthrolin (38) -----	55
3.6.2	1,3,5-Triiodbenzol (44) als Kernbaustein -----	56
3.6.3	1,3,5-Tris[2,9-(<i>tert</i> -butyldimethylsilylmethyl)-1,10-phenanthrolinyl-5-ethynyl]- benzol (39) -----	56
3.6.4	1,3-Diod-5-[(trimethylsilyl)ethynyl]-benzol (46) als Verzweigungseinheit -----	57

3.6.5	3,5-Bis[2,9-(<i>tert</i> -butyldimethylsilylmethyl)-1,10-phenanthrolyl-5-ethinyl]-1-ethinyl-benzol (47)	58
3.7	Fixierung des A,D-Neocuproin-überbrückten Calix[6]arens 15	59
3.7.1	Synthese von 5-Ethinylneocuproin-überbrücktem <i>tert</i> -Butylcalix[6]aren 49	60
3.7.2	Fixierung des konkaven Reagenzes 15 als Trimer 52	60
3.7.3	Gelpermeationschromatographie	65
4	LANTHANOIDENKOMPLEXE	66
4.1	Allgemeines zu Lanthanoiden	66
4.2	Lanthanoide in Komplexen	66
4.3	Synthese der Komplexe von La ³⁺ , Eu ³⁺ , Tb ³⁺ , und Yb ³⁺ mit Neocuproin-überbrücktem Calix[6]aren 15 als Ligand	68
5	UNTERSUCHUNG DER LANTHANOIDENKOMPLEXE	71
5.1	Allgemeines zur Komplexbildung	71
5.2	Untersuchung der Komplexe mittels UV/VIS-Spektroskopie	72
5.2.1	Grundlagen zur Bestimmung der Komplexstabilitätskonstanten	72
5.2.2	Bestimmung der Assoziationskonstanten der Komplexe	75
6	STRUKTURUNTERSUCHUNGEN ZUM KONKAVEN LIGANDEN 15	80
6.1	Konformationen der Calixarene	80
6.1.1	Konformationen des Calix[4]arens 56	80
6.1.2	Konformationen des Calix[6]arens 14	82
6.2	Ergebnisse aus NMR-Untersuchungen	85
6.3	Röntgenstrukturen des Neocuproin-überbrückten Calix[6]arens 15	86
6.3.1	Röntgenstruktur von 15 , kristallisiert aus Chloroform/Acetonitril/Wasser	87
6.3.2	Röntgenstruktur von 15 , kristallisiert aus Pyridin/Wasser	88
6.3.3	Zusammenfassung der Röntgenstrukturuntersuchungen	89

6.4	Molecular Modelling einiger Konformationen des überbrückten Calix[6]arens 15	91
6.4.1	Allgemeine Bemerkungen zur Vorgehensweise	91
6.4.2	Ergebnisse der Rechnungen mit unterschiedlichen Methoden	93
6.4.3	Fazit	94
7	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	96
7.1	Zusammenfassung	96
7.1.1	Synthesen	96
7.1.2	Untersuchungen der Ln(III)-Komplexe und der Struktur des A,D-Neocuproin- überbrückten Calix[6]arens 15	98
7.2	Ausblick	99
EXPERIMENTELLER TEIL		
8	HINWEISE ZUM EXPERIMENTELLEN TEIL	102
8.1	Verwendete Geräte	102
8.1.1	Schmelzpunkte	102
8.1.2	IR-Spektren	102
8.1.3	Massenspektren	102
8.1.4	NMR-Spektren	102
8.1.5	Elementaranalysen	102
8.1.6	UV/VIS-Spektren	103
8.1.7	Chromatotron	103
8.1.8	Gelpermeationschromatographie (GPC)	103
8.1.9	Gaschromatographie (GC)	103
8.1.10	Computerprogramme	103
8.2	Chemikalien	104
8.3	Lösungsmittel	105
8.4	Absorbentien für Chromatographie und Filtration, Trockenmittel	106

8.5	Rechnungen -----	106
8.5.1	Hardware-----	106
8.5.2	Software-----	107
8.6	Anmerkungen zur Auswertung der Spektren -----	107
8.6.1	NMR-Spektren-----	107
8.6.2	Elementaranalysen-----	107
9	SYNTHESEN -----	109
9.1	Ein alternativer Zugang zum Brückenbaustein 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (2a) -----	109
9.1.1	2,9-Bis[(<i>tert</i> -butyldimethylsilyl)methyl]-1,10-phenanthrolin (12a)-----	109
9.1.2	5-Brom-2,9-bis[(<i>tert</i> -butyldimethylsilyl)methyl]-1,10-phenanthrolin (12b)---	110
9.1.3	2,9-Bis[(triethylsilyl)methyl]-1,10-phenanthrolin (13a)-----	111
9.1.4	2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (2a)-----	112
9.2	Synthese von 5-Brom-2,9-bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (2b) als Brückenbaustein -----	113
9.2.1	5-Brom-2,9-dimethyl-1,10-phenanthrolin (1b)-----	113
9.2.2	5-Brom-1,10-phenanthrolin-2,9-dicarbaldehyd (10b)-----	114
9.2.3	5-Brom-2,9-bis(hydroxymethyl)-1,10-phenanthrolin (5b)-----	115
9.2.4	5-Brom-2,9-bis[(triethylsilyl)methyl]-1,10-phenanthrolin (13b)-----	116
9.2.5	5-Brom-2,9-bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (2b)-----	117
9.3	Synthese der überbrückten <i>tert</i>-Butylcalix[6]arene -----	119
9.3.1	5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (15)-----	119
9.3.2	5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[5-brom-2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (16)-----	120
9.4	Versuche zur Eignung von 5-Brom-2,9-dimethyl-1,10-phenanthrolin (1b) in Pd-katalysierten Reaktionen -----	122
9.4.1	2,9-Dimethyl-5-phenyl-1,10-phenanthrolin (18)-----	122
9.4.2	2,9-Dimethyl-5-(4-trimethylsilyl-phenyl)-1,10-phenanthrolin (20)-----	123
9.4.3	2,9-Dimethyl-5-(phenylethynyl)-1,10-phenanthrolin (22)-----	124

9.4.4	2,9-Bis[(<i>tert</i> -butyldimethylsilyl)methyl]-5-[(trimethylsilyl)ethinyl]-1,10-phenanthrolin (25)-----	125
9.4.5	Butyl-(2,9-dimethyl-1,10-phenanthrolin-5-yl)-amin (27)-----	126
9.4.6	4-[(2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin-5-yl)amino]benzoesäuremethylester (29)--- -----	128
9.5	Synthese der Neocuproin-Dendrone nach Synthesestrategie C-----	129
9.5.1	Allgemeine Vorschrift zum Abspalten der TMS-Schutzgruppe -----	129
9.5.2	Allgemeine Vorschrift zur Sonogashira-Kreuzkupplung -----	129
9.5.3	5-Ethinyl-2,9-dimethyl-1,10-phenanthrolin (42)-----	130
9.5.4	2,9-Bis[(<i>tert</i> -butyldimethylsilyl)methyl]-5-ethinyl-1,10-phenanthrolin (38)---	131
9.5.5	1,3,5-Triiodbenzol (44)-----	132
9.5.6	1,3,5-Tris[2,9-(<i>tert</i> -butyldimethylsilylmethyl)-1,10-phenanthrolinyl-5-ethinyl]-benzol (39) -----	133
9.5.7	1,3-Dibrom-5-[(trimethylsilyl)ethinyl]-benzol (45) -----	134
9.5.8	1,3-Diiod-5-[(trimethylsilyl)ethinyl]-benzol (46)-----	135
9.5.9	3,5-Bis[2,9-(<i>tert</i> -butyldimethylsilylmethyl)-1,10-phenanthrolinyl-5-ethinyl]-1-(trimethylsilylethinyl)-benzol (40)-----	135
9.5.10	3,5-Bis[2,9-(<i>tert</i> -butyldimethylsilylmethyl)-1,10-phenanthrolinyl-5-ethinyl]-1-ethinyl-benzol (47) -----	137
9.6	Fixierung des A,D-Neocuproin-überbrückten Calix[6]arens 15-----	138
9.6.1	5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[5-(trimethylsilylethinyl)-2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]-calix[6]aren (48)-----	138
9.6.2	5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[5-ethinyl-2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (49) -----	140
9.6.3	Trimer 52 des Konkaven Liganden 15 -----	141
10	LANTHANOIDENKOMPLEXE-----	143
10.1	Darstellung unterschiedlicher Lanthanoidenkomplexe von A,D-überbrücktem <i>tert</i>-Butylcalix[6]aren-----	143
10.1.1	Anmerkungen zur Charakterisierung der Komplexe -----	143
10.1.2	Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung der Lanthanoidenkomplexe --	143
10.1.3	(C ₈₀ H ₈₉ N ₂ O ₆)·La -----	144

10.1.4	(C ₈₀ H ₈₉ N ₂ O ₆)·Eu -----	144
10.1.5	(C ₈₀ H ₈₉ N ₂ O ₆)·Tb -----	145
10.1.6	(C ₈₀ H ₈₉ N ₂ O ₆)·Yb -----	145
11	UNTERSUCHUNG DER LANTHANOIDENKOMPLEXE -----	147
11.1	UV/VIS-Titration -----	147
11.1.1	Allgemeine Bemerkungen-----	147
11.1.2	Titration der La(III)-, Eu(III)-, Tb(III)- und Yb(III)-Komplexe von 15 -----	147
11.2	Auswertung der UV-Spekten zur Bestimmung der Komplexstöchiometrien und der Assoziationskonstanten -----	148
11.2.1	Allgemeine Bemerkungen-----	148
11.2.2	Herleitung der maximal bestimmbaren Komplexstabilitätskonstanten-----	148
11.2.3	UV-Daten der Titration von 15 mit La(III)(NO ₃) ₃ (DMSO) ₄ -----	150
11.2.4	UV-Daten der Titration von 15 mit Eu(III)(ClO ₄) ₃ (DMSO) ₈ -----	152
11.2.5	UV-Daten der Titration von 15 mit Tb(III)(ClO ₄) ₃ (DMSO) ₈ -----	154
11.2.6	UV-Daten der Titration von 15 mit Yb(III)(NO ₃) ₃ (DMSO) ₃ -----	156
12	ANHANG -----	158
12.1	Einkristallstrukturbestimmung von 5-Brom-2,9-bis[(<i>tert</i>-butyldimethylsilyl)- methyl]-1,10-phenanthrolin (12b) -----	158
12.1.1	Messprotokoll-----	158
12.1.2	Strukturdaten-----	161
12.2	Einkristallstrukturbestimmung von 2,9-Bis[(<i>tert</i>-butyldimethylsilyl)methyl]-5- [(trimethylsilyl)ethinyl]-1,10-phenanthrolin (25) -----	167
12.2.1	Messprotokoll-----	167
12.2.2	Strukturdaten-----	169
12.3	Einkristallstrukturbestimmung von A,D-Neocuproin-überbrücktem <i>tert</i>-Butylcalix[6]arens 15, kristallisiert aus CHCl₃/CH₃CN/H₂O -----	174
12.3.1	Messprotokoll-----	174
12.3.2	Strukturdaten-----	176

12.4	Einkristallstrukturbestimmung von A,D-Neocuproin-überbrücktem	
	<i>tert</i>-Butylcalix[6]arens 15, kristallisiert aus Pyridin/H₂O	183
12.4.1	Messprotokoll	183
12.4.2	Strukturdaten	185
12.5	Einkristallstrukturbestimmung des Yb(III)-Komplexes von A,D-Neocuproin-	
	überbrücktem <i>tert</i>-Butylcalix[6]aren 15	192
12.5.1	Messprotokoll	192
12.5.2	Strukturdaten	194
13	LITERATUR	202

THEORETISCHER TEIL

1 Einleitung

Die Chemie ist nicht nur die Wissenschaft von der Umwandlung der Materie, sondern auch selbst im ständigen Wandel begriffen. Wie kaum in einem anderen Fach eröffneten sich in den letzten zwanzig bis dreißig Jahren durch interdisziplinäre Zusammenarbeit, sei es nun mit der Biologie (Biochemie), der Physik (Physikalische Chemie), der Informatik (Computerchemie) oder der Wirtschaft (Wirtschaftschemie), neue und vielversprechende Perspektiven für die Zukunft.

Aber mit neuen Möglichkeiten und unmittelbar gekoppelt an Veränderungen im Bewusstsein der Bevölkerung, die niemals zuvor so viel Wert auf Ökologie und Ökonomie gelegt hat wie heute, werden auch ständig wachsende Ansprüche an den modernen Chemiker gestellt. Begriffe wie Umweltschutz, Ressourcenschonung (nachwachsende Rohstoffe) und nicht zuletzt Recycling und Kostenersparnis haben ihren festen Platz in der Forschung, ob an der Hochschule oder in der freien Wirtschaft, eingenommen.

Was genau bedeutet das für den Spezialfall des präparativen Chemikers, oder besser, welchen Ansprüchen muss eine "gute" Synthese genügen?

Eine Reaktion sollte chemo-, regio-, diastereo- und enantioselektiv sein und natürlich möglichst unter vollständigem Umsatz zu den gewünschten Produkten verlaufen. Um dieses Ziel zu erreichen, werden häufig Katalysatoren eingesetzt, die viele Reaktionen überhaupt erst möglich machen.

Unser großes Vorbild, die Natur, erreicht diese Selektivität unter Verwendung einer bestimmten Klasse von Katalysatoren, den Enzymen, die in fast allen biochemischen Prozessen eine wichtige Rolle spielen. Enzyme betten das Reaktionszentrum mit Hilfe einer aus Proteinen gebildeten Spalte oder eines Hohlraumes in eine definierte geometrische Umgebung ein, die genau auf ein Substrat oder eine Gruppe strukturell verwandter Moleküle abgestimmt ist^[1]. Durch zunächst nichtkovalente Wechselwirkungen kann so die Produktverteilung gezielt beeinflusst werden. Zum Hohlraum komplementäre Substrate werden bevorzugt aufgenommen und unter Vermeidung von Nebenreaktionen stereoselektiv umgesetzt.

Dieses statische Grundprinzip der molekularen Erkennung wurde bereits 1894 von FISCHER formuliert, der in diesem Zusammenhang den Begriff des Schlüssel-Schloss-Prinzips prägte^[2]. Die enzymatische Katalyse hat mittlerweile ihren festen Platz in der Chemie

eingenommen, wenn auch die Übertragung von "in vivo" ablaufenden Reaktionen auf "in vitro" durchgeführte Synthesen mit einigen Problemen verbunden ist^[3]. Aufgrund ihres Proteincharakters sind die Enzyme hauptsächlich auf Reaktionen in wässrigem Milieu bei definiertem pH-Wert und gemäßigten Temperaturen beschränkt. Des Weiteren ist die Synthese gezielter, auf bestimmte Reaktionen abgestimmter, enzymatischer Katalysatoren zwar prinzipiell möglich (Immunantwort auf Übergangszustandsanaloge Moleküle unter Bildung von Antikörpern), aber mit großem zeitlichen und finanziellen Aufwand verbunden^[4]. Aber auch auf diesem Gebiet wurden wichtige Fortschritte erzielt, wie die Übertragung der Methode zur gerichteten Evolution funktionaler Proteine auf die Erzeugung enantioselektiver Enzyme zeigt^[5].

Ein Ziel des sich seit den siebziger Jahren stark entwickelnden Gebietes der Supramolekularen Chemie ist es, das Konzept der enzymatischen Katalyse auf eine niedermolekulare Ebene zu übertragen^[6]. Die wichtigste Rolle hierbei spielt der Schritt der molekularen Erkennung, d. h. die Selektion und die Bindung eines oder mehrerer Substratmoleküle durch ein synthetisches Rezeptormolekül. Für die Synthese von Molekülen mit strukturspezifischen Wechselwirkungen in Hohlräumen erhielten PETERSON, CRAM und LEHN 1987 den Nobelpreis für Chemie^[7].

Von LÜNING wurde 1987 erstmals eine Gruppe von Reagenzien vorgestellt, die zu molekularer Erkennung nicht auf Proteinbasis, sondern auf einer strukturell anspruchsloseren und chemisch unempfindlicheren Art und Weise fähig ist. Dabei handelt es sich um die Konkaven Reagenzien^[8].

1.1 Konkave Reagenzien

Nach dem Konzept der Konkaven Reagenzien kann die Selektivität von Standardchemikalien durch Einbindung in eine konkave Umgebung erhöht werden. Vergleichbar mit einer Glühbirne im Lampenschirm ist die funktionelle Gruppe der Konkaven Reagenzien in einen Bimakrocyclus eingebaut. Damit ist das reaktive Zentrum ähnlich abgeschirmt wie das aktive Zentrum in einem Enzym.

Auf diesem Prinzip beruhend wurden in den letzten fünfzehn Jahren eine Reihe von unterschiedlichen Konkaven Reagenzien mit verschiedenen Reaktionszentren synthetisiert und auf ihre katalytischen Eigenschaften hin untersucht. Es ist gelungen, sowohl Konkave Basen als auch Konkave Säuren darzustellen.

Erste Beispiele dafür waren die in der folgenden Abbildung veranschaulichten Konkaven Pyridine^[9] **I**.

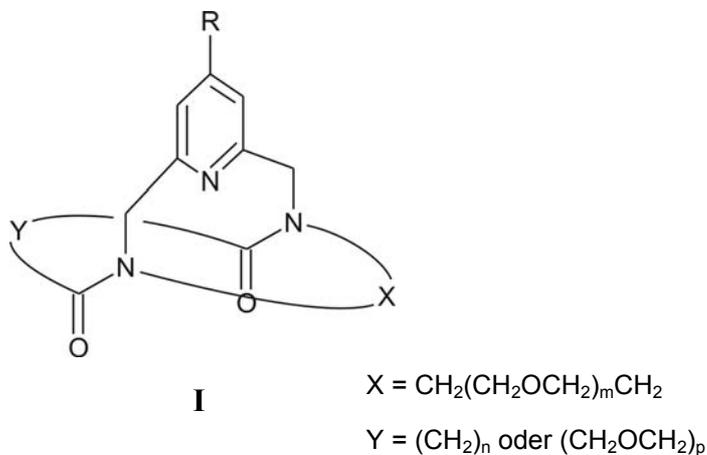


Abb. 1-1: Konkave Pyridine.

Die Kerneinheit ist ein 2,6-disubstituiertes Pyridin und der Ring des Bimakrocyclus besteht aus Polyether- bzw. Alkylenketten. Diese drei Komponenten werden in einer konvergenten Synthese sukzessiv zu dem entsprechenden Bimakrocyclus umgesetzt.

Diese Konkaven Pyridine wurden bislang erfolgreich als basische Katalysatoren bei der Addition von Alkoholen und Polyalkoholen an verschiedene Arylketene eingesetzt^[10]. Auch die selektive Einführung des Ketens als Schutzgruppe am konkreten Beispiel der Veresterung der Hydroxyfunktionen von Zuckern^[11] und Cellulose^[12] konnte erfolgreich durchgeführt werden.

Verwendet man an Stelle der Pyridine Benzolderivate mit Arylbrückenköpfen, so gelangt man zu der Substanzklasse der 2'-substituierten *m*-Terphenyle^[13] **II**, die erstmals durch eine von HART et al.^[14] entwickelte Synthese in guten Ausbeuten zugänglich waren.

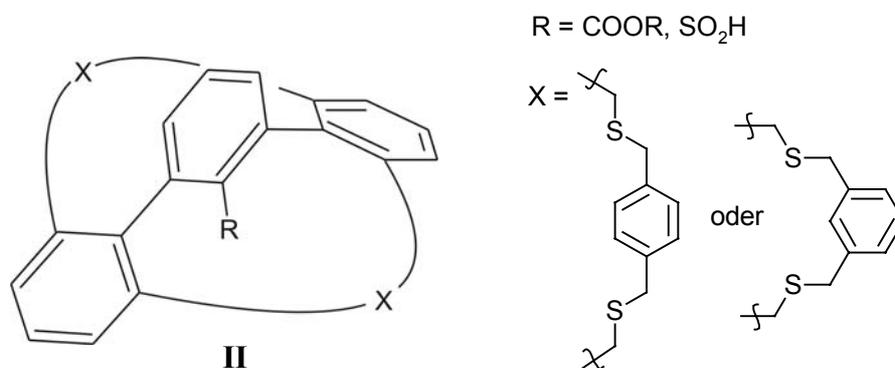


Abb. 1-2: Konkave Terphenyle

Eingesetzt wurden die Konkaven *m*-Terphenyle als selektive Protonierungsmittel von Enolaten und Esterenolaten^[15]. Ähnlich aufgebaut, da auch mit Arylbrückenköpfen versehen, sind die Konkaven 1,10-Phenanthroline^[16].

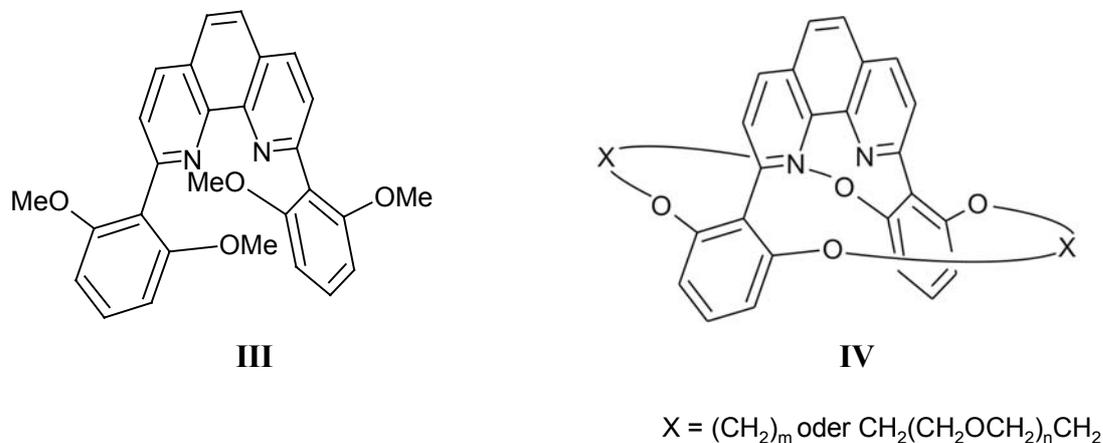


Abb. 1-3: Konkave Phenanthroline.

Die Synthese erfolgte zuerst über Darstellung des vierfach *ortho*-substituierten 2,9-Diarylphenanthrolinderivates **III** aufbauend auf einer Methode von SAUVAGE und DIETRICH-BUCHECKER^[17] mit anschließender Etherspaltung und einstufiger Biscyclisierung mit langkettigen Diiodiden oder Ditosylaten zum Bimakrocyclus^[16] **IV**. Eine alternative Syntheseroute via Ringschlussmetathese, die in guten Ausbeuten über eine Variation der Alkylkettenlänge einen schnellen Zugang zu einer ganzen Reihe analoger Verbindungen erlaubt, wurde von FAHRENKRUG ausgearbeitet^[18].

Besonders im Zusammenhang mit dem sich ständig erweiternden Gebiet der Übergangsmetallkatalyse ist diese Gruppe von Konkaven Reagenzien interessant. Die Konkaven 1,10-Phenanthroline **IV** besitzen mit den beiden Stickstoffatomen zwei Donorzentren und sind somit in der Lage, als bidentate, chelatisierende Liganden Metalle oder Metallionen zu komplexieren^[19]. Chelatisierte Metallionen können wie freie Ionen auch dazu genutzt werden, bestimmte Reaktionen zu katalysieren. Aber durch ihre Einbindung in eine konkave Umgebung sind sie nicht von allen Seiten her zugänglich wie ihre freien Analoga. Dadurch wird eine substratspezifische Selektivität der Produktverteilung erreicht. Nur Moleküle, die in die Öffnung der Konkaven Reagenzien passen sowie von zum Übergangszustand passender Geometrie sind, können ungehindert zu den Produkten reagieren.

Einsatz fanden die Konkaven Phenanthroline **IV** bislang bei der diastereoselektiven Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierung mit unterschiedlichen Diazoessigestern^[20], Palladium(II)-katalysierten Allylierungen von C-H aciden Verbindungen^[21], sowie bei Lewis-Säure-katalysierten Diels-Alder-Reaktionen^[22].

Die jüngste Gruppe von Konkaven Reagenzien wurde von ROSS auf Calixarenbasis entwickelt^{[23],[24],[25]} und von LÖFFLER^[26] und KONRAD^[27] modifiziert. Im nächsten Kapitel werden diese nach einigen allgemeinen Bemerkungen zu Calixarenen etwas näher betrachtet.

1.2 Calixarene

1.2.1 Einführung

Die Geschichte der Calixarene gründet auf Untersuchungen von 1872, die VON BAEYER an Reaktionen zwischen Phenol und Aldehyden durchgeführt hat^[28]. Die analytischen Methoden dieser Zeit erlaubten jedoch noch keine eindeutige Identifizierung der Reaktionsprodukte, und so sollte es noch gut siebzig Jahre dauern, bis ZINKE und ZIEGLER die Struktur des *p*-tert-Butylcalix[4]arens (**V**) bestimmen konnten^[29].

Bei Calixarenen handelt es sich um cyclische Oligomere, die durch Kondensation von *p*-Alkylphenolen und Formaldehyd unter alkalischen Reaktionsbedingungen darstellbar sind. Ein anderer Typ von cyclischen Oligomeren, die Calixresorcinarene oder Calixresorcarene **VI**, wurde säurekatalysiert durch Kondensation von Resorcinen mit Aldehyden dargestellt und von NIEDERL und VOGEL identifiziert^[30]. Der Name Calixaren (griech.: calix = Kelch) wurde bereits 1975 von GUTSCHE geprägt^[31], tauchte aber erst ab 1978 in der Literatur auf. Er bezieht sich auf die kelchartige Struktur, die Calixarene in ihrer bevorzugten *cone*-Konformation einnehmen. Mittlerweile wird der Begriff "Calixaren" für alle cyclischen Oligomere verwandt, die aus Phenolen oder Resorcinen, gleich welcher Größe oder Konformation, dargestellt werden.

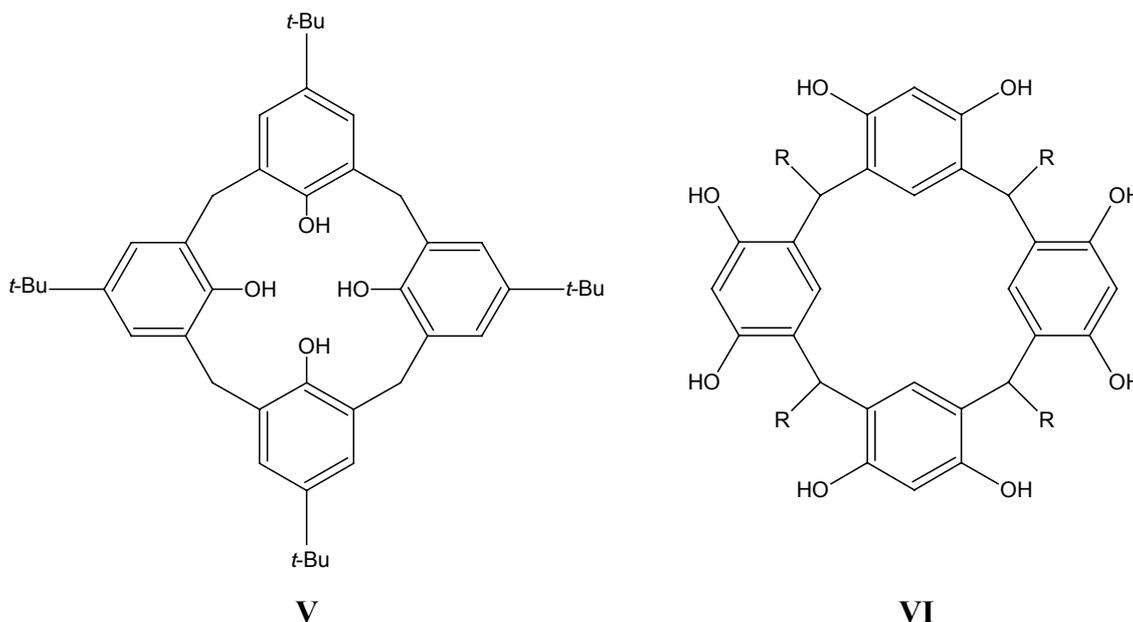


Abb. 1-4: *p*-*tert*-Butylcalix[4]aren und Calixresorcaren.

Vereinfachung und Effektivität heutiger Darstellungsmethoden sind hauptsächlich GUTSCHE et al.^{[32],[33],[34]} zu verdanken, die einstufige Synthesen für Calix[n]arene ($n = 4, 6, 8$) entwickelten. Andere wichtige Arbeiten, z.B. von HAYES und HUNTER^[35], KÄMMERER et al.^[36] und BÖHMER et al.^[37], verfolgten eine andere Synthesestrategie, indem sie mittels gezielter Verknüpfung der einzelnen Phenoleinheiten zu definierten Calixarensystemen kamen. Mittlerweile ist eine große Anzahl von Studien über Verknüpfung und Funktionalisierung von Calixarenen verfügbar^[38]. Eine gute Übersicht zu den Fortschritten der Calixarenchemie liefern auch einige Bücher^[39], die sich eingehend mit dieser Substanzklasse beschäftigen.

Charakteristisch für Calixarene ist die Fähigkeit, einen molekularen Hohlraum zu schaffen, in dem kleinere Moleküle komplexiert und somit eingeschlossen werden können. Diese Eigenschaft, gepaart mit der leichten Zugänglichkeit und den zahlreichen Modifizierungsmöglichkeiten, macht die Calixarenchemie so attraktiv.

1.2.2 Nummerierung des Calixarengerüstes

Die Nummerierung der Calixarene erfolgt in dieser Arbeit nach den von GUTSCHE vorgeschlagenen Regeln^[40].

So bedeutet *p*-R-Calix[*n*]aren:

p = *para*

R = Rest in Parastellung zur Hydroxyfunktion des Arylringes

n = Anzahl der verknüpften Aromaten

Zur Vereinfachung wird bei R = H der Name Calix[4]aren oder *x*-Hydroxycalix[*n*]aren verwendet. Am Beispiel von Molekül **V** wäre demnach der Name Calix[4]aren oder 25,26,27,28-Tetrahydroxycalix[4]aren.

Da in dieser Arbeit ausschließlich das Hexamer verwendet wurde, ist die in der Nomenklatur übliche Nummerierung in Abb. 1-5 am Calix[6]aren dargestellt. Die Verwendung von Buchstaben für die einzelnen Phenolringe geht auf ROSS und LÜNING zurück und wurde aufgrund der Abweichungen der *O*-funktionalisierten Calixarene von der üblicherweise verwendeten Nomenklatur vorgeschlagen^[23]. So wird ein 37,38,39-Trialkylderivat meistens mit 1,2,3-Trialkylderivat bezeichnet. Demzufolge wird beispielsweise die Überbrückung in dieser Arbeit eindeutiger mit den Buchstaben der an der Verknüpfung beteiligten Phenolringe angegeben (siehe Abb. 1-5).

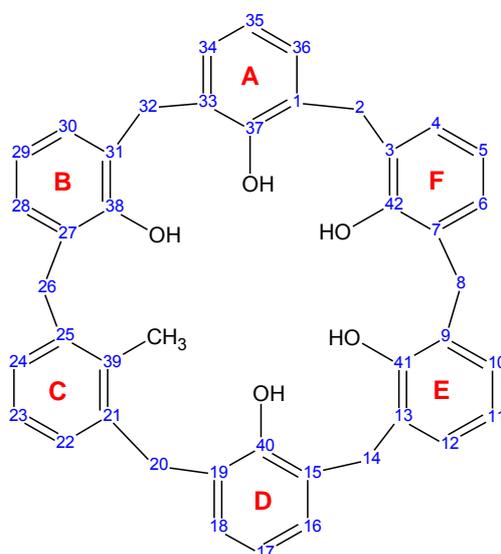


Abb. 1-5: Nummerierung des Calixarengerüstes.

Häufig findet man in der Literatur auch die Begriffe "*lower-rim*" (*narrow-rim*) und "*upper-rim*" (*wide-rim*). Diese Bezeichnungen gehen von der Kelchstruktur der Calixarene aus, wobei sich "*lower-rim*" auf den engeren (engl.: narrow) Sockel (Seite mit Hydroxygruppen) und "*upper-rim*" auf die weitere (engl.: wide) Öffnung des Kelches bezieht.

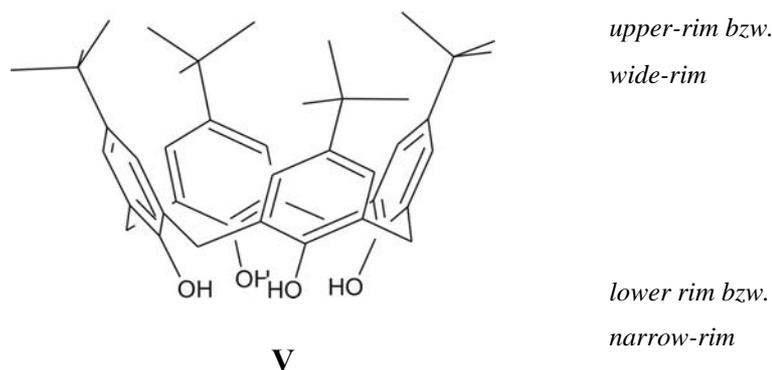


Abb. 1-6: *p-tert*-Butylcalix[4]aren.

Wegen der Möglichkeit der Rotation zweier benachbarter Arylringe um die σ -Bindungen der Methylenbrücken können Calixarene in verschiedenen Konformationen vorliegen. Das in Abbildung 1-6 dargestellte Calix[4]aren **V** liegt in der *cone*-Konformation vor (alle Hydroxygruppen auf einer Seite). Des weiteren gibt es noch Konformationen wie *partial-cone*, *alternate*, *1,2-alternate* usw. Da diese Nomenklatur bei größeren Calixarenen aber nicht mehr eindeutig ist, schlug GUTSCHE die Verwendung der Präfixe *u* (*up*) und *d* (*down*) für die Beschreibung der Stellung der Arylgruppen vor^[41]. Da den Konformeren der Calixarene in einem späteren Abschnitt dieser Arbeit noch eine besondere Bedeutung zukommt, werden sie in Kapitel 6.1 noch ausführlicher behandelt, doch sei zusätzlich auf einschlägige Literatur^[39] verwiesen.

1.2.3 Calix[6]arene in Konkaven Reagenzien

Einer neuen Synthesestrategie folgend ist es ROSS gelungen, eine weitere Gruppe von Konkaven Reagenzien zu schaffen^{[23],[24],[25]}. Anders als bei dem für Konkave Pyridine **I** und Terphenyle **II** eingeschlagenen Syntheseweg (siehe Kapitel 1.1) wurde ein leicht zugänglicher Monomakrocyclus mit einem Synthesebaustein, der eine funktionelle Gruppe enthält, überbrückt. Bei dem leicht zugänglichen Monomakrocyclus handelt es sich um *tert*-Butylcalix[6]aren. In Abb. 1-7 sind drei von ROSS^{[23],[24],[25]} dargestellte A,D-überbrückte Calix[6]arene **VII** abgebildet.

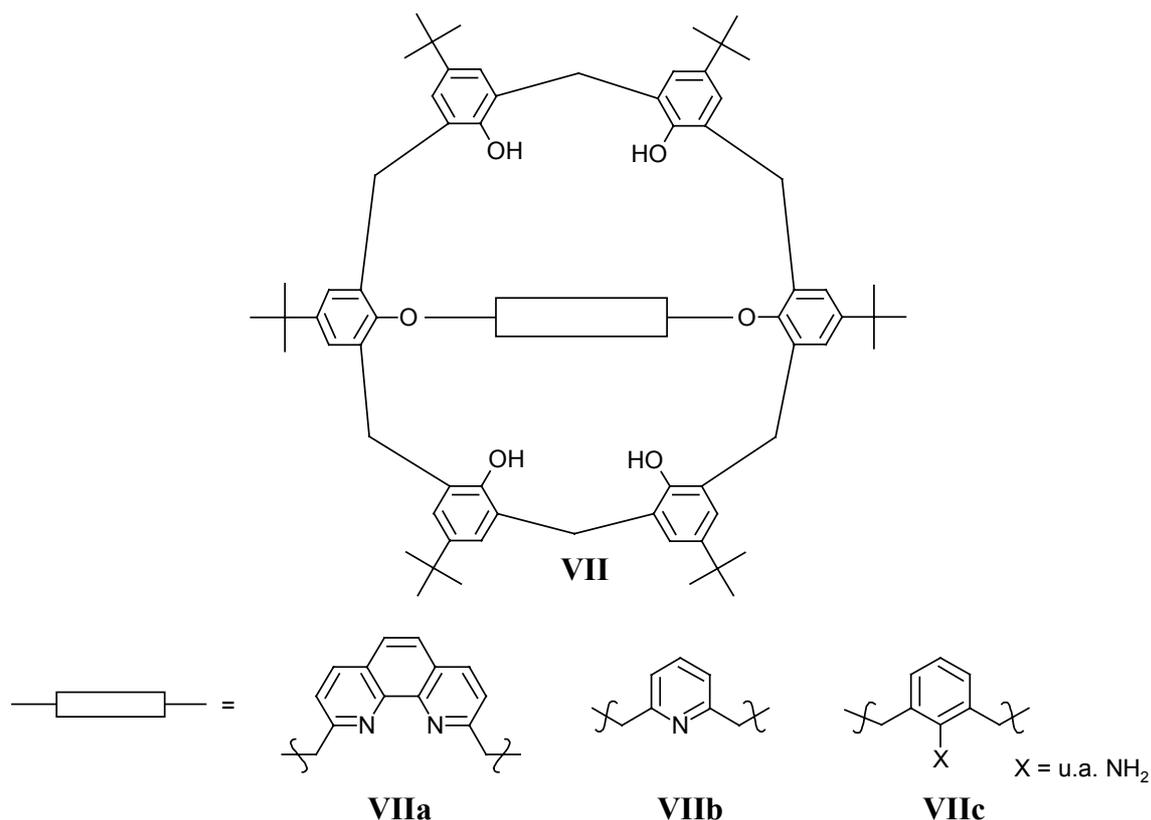


Abb. 1-7: Überbrückte Calix[6]arene.

Die Eigenschaften des 1,10-Phenanthrolin-überbrückten *tert*-Butylcalix[6]arens (**VIIa**) wurden von LÖFFLER^{[26],[42]} an der Kupfer-(I)-katalysierten Cyclopropanierungsreaktion von Alkenen mit Diazoessigestern getestet, wobei entgegengesetzte Selektivitäten bei der Produktverteilung zu den von HAGEN^[20] verwendeten Bimakrocyclen **IV** festgestellt wurden (siehe Kapitel 1.1).

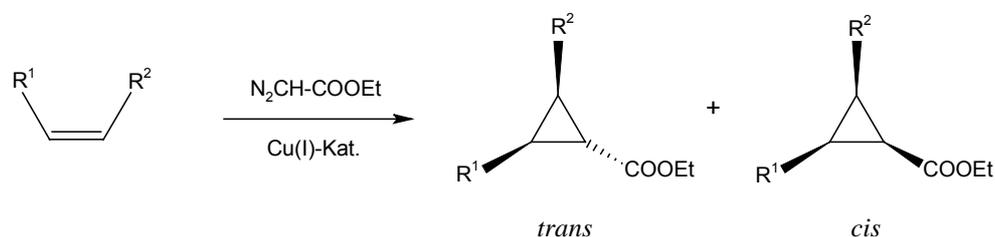


Abb. 1-8: Schema der Kupfer-(I)-katalysierten Cyclopropanierung.

Bei der Verwendung von **VIIa** als Liganden wurde das *cis*- bzw. *endo*-Produkt mit zufriedenstellender Selektivität bevorzugt gebildet.

1.3 Polymerfixierung

Die Synthese von selektiven Katalysatoren ist häufig mit großem zeitlichen wie auch finanziellen Aufwand verbunden. Des Weiteren sind die Ausbeuten nach den meist vielstufigen Synthesen gering. Um die Katalysatoren trotzdem effizient einsetzen zu können, sollten sie möglichst vollständig rückgewinnbar sein. Das ist beim Einsatz unfixierter Katalysatoren nicht selten ein Problem, da sie sich in ihrer Größe und Löslichkeit nur wenig von den Reaktionsprodukten unterscheiden und häufig schon während der Reaktion zersetzen. Eine Möglichkeit, die Rückgewinnung zu vereinfachen, ist die Fixierung auf einem polymeren Trägermaterial. Die wohl bekannteste Anwendung dieses Verfahrens ist die Festphasensynthese von Oligopeptiden nach MERRIFIELD^[43].

Immobilisierte Katalysatoren haben im Idealfall einige Vorteile:

- *erleichterte Durchführung (Einwaage, Filtration)*
- *einfacheres Recycling (Waschen), leichte Regeneration (mehr Reaktionscyclen möglich)*
- *Automatisierung (kontinuierliche Reaktionsführung, "batch"-Reaktion)*
- *Kostenersparnis (effizientere Rückgewinnung des teuren Reagenzes)*

Es gibt allerdings auch einige Nachteile zu berücksichtigen:

- *Aufwendige Herstellung der immobilisierten Katalysatoren*
- *Nebenreaktionen mit dem Polymer*
- *Heterogene Reaktionsführung*
- *Irreversible Verunreinigung des Trägerharzes mit unerwünschten Nebenprodukten*

Die Fixierung der Konkaven Pyridine **I** auf einem Merrifield-Polymer wurde bereits von HACKER durchgeführt^[44]. Die katalytischen Eigenschaften blieben dabei unverändert.

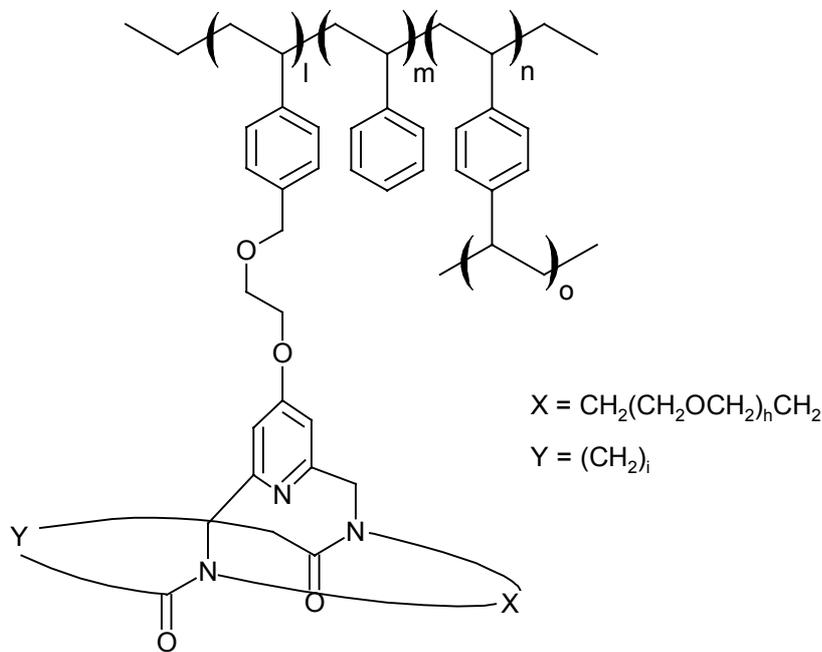


Abb. 1-9: Polymerfixiertes Konkaves Pyridin.

Möchte man die Katalyse unter homogenen Bedingungen durchführen, können zur Fixierung lösliche lineare Harze, die durch Polymerisation von Styrol und *p*-Chlormethylstyrol darstellbar sind, eingesetzt werden. Eine Abtrennung dieser Polymere ist aber im Vergleich zu den quervernetzten Harzen schwieriger. Nanofiltration ist eine Möglichkeit, aber die linearen Harze können sich durch die Membran winden, was zum Verlust des Katalysators führt.

Möchte man diese Probleme umgehen, stößt man zwangsläufig auf die Substanzklasse der Dendrimere.

1.4 Dendrimerfixierung

1.4.1 Allgemeines über Dendrimere

Dendrimere sind seit ca. zwei Jahrzehnten bekannt und wurden anfangs als Kaskadenmoleküle oder Arborole bezeichnet^[45]. Nach ersten Arbeiten^[46] an dieser neuen Molekülarchitektur, die noch durch die wenig ausgereiften analytischen Methoden eingeschränkt waren, erfuhr das Gebiet seit Anfang der 90er Jahre einen großen Wachstumsschub. Inzwischen wurde eine Vielzahl von Dendrimern mit unterschiedlichen Verzweigungsstücken, Kernen und Endgruppen synthetisiert. Deren bekannteste Vertreter,

die Poly(amido)amin-Dendrimere (PAMAM) und Poly(propylenimin)-Dendrimere (POPAM), sind in Kilogramm-Mengen in sehr hoher Reinheit erhältlich^[47].

Die Bezeichnung Dendrimer (griech.: dendron = Baum, meros = Teil) beschreibt anschaulich das Aussehen dieser Substanzklasse. In der Basis bestehen diese Moleküle aus einer Zentraleinheit und verästeln sich mit jeder Verzweigungseinheit nach außen hin mehr und mehr. Das verleiht ihnen das Aussehen einer Baumkrone oder eines Weihnachtssterns. Diese besondere Struktur findet sich in der Natur auch in der Verästelung der Härchen an den Füßen eines Gekkos wieder, die es ihm erlaubt, an sehr glatten Oberflächen Halt zu finden^[48]. In der synthetischen Chemie gibt es zwei grundlegend verschiedene Konzepte zur Darstellung von Dendrimeren: Die divergente^[46] und die konvergente^[49] Synthese. Im Folgenden werden diese kurz näher erläutert.

1.4.2 Divergente Synthese

Auf diesem Weg wird das Molekül von einer Kerneinheit ausgehend nach außen hin aufgebaut. Mit jeder Umsetzung aller Reaktionszentren der Peripherie entsteht dabei eine neue konzentrische Schicht, die auch als Generation bezeichnet wird. Mit jeder Verzweigungseinheit steigt die Anzahl der neuen Reaktionszentren exponentiell an, bis sterische Effekte eine weitere Reaktion der Endgruppen verhindern (Starburst-Effekt). Im Folgenden ist die Synthesesequenz an dem POPAM-Dendrimer^[50] gezeigt, welche auf dem von VÖGTLE^[46] basierenden Konzept der Kaskadensynthese beruht.

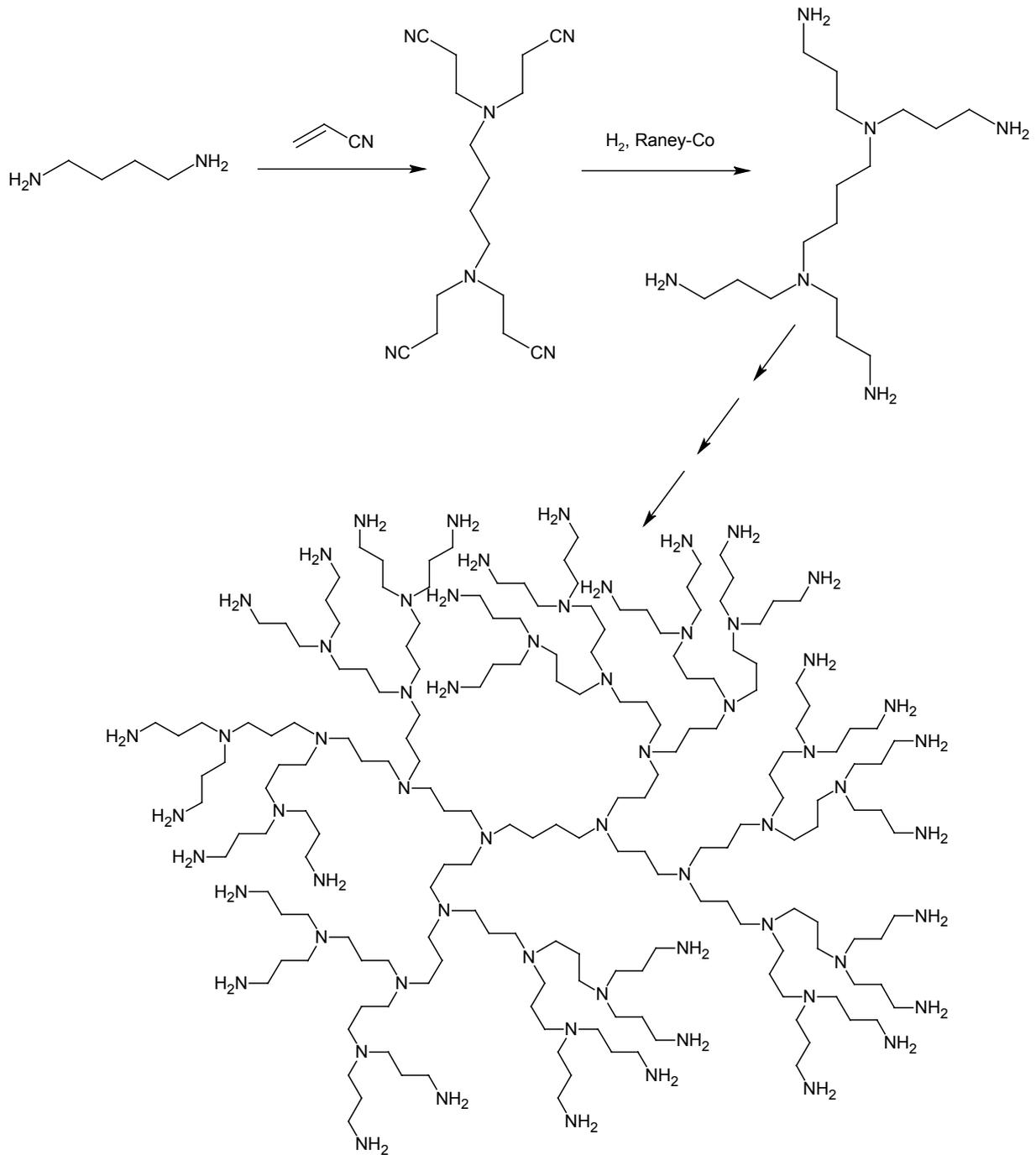


Abb. 1-10: Die divergente Synthese am Beispiel des POPAM-Dendrimers.

Die divergente Synthesestrategie hat den Vorteil, dass eine große Anzahl von Generationen erreicht werden kann. Es gibt allerdings auch einen schwerwiegenden Nachteil. Wenn nicht in jeder Generation alle Verknüpfungsstellen vollständig umgesetzt werden, kommt es zum Auftreten von Fehlstellen. Da sich die Moleküle, die Fehlstellen enthalten, in ihren Massen aber nur marginal vom perfekten Dendrimer unterscheiden, ist eine Abtrennung kaum möglich. Es bleibt letztendlich ein Rest an Polydispersität zurück.

1.4.3 Konvergente Synthese

Als alternative Strategie haben FRÉCHET und HAWKER^[49] sowie MILLER und NEENAN^[51] ab 1989 die Konvergente Synthesemethode entwickelt. Bei dieser Methode wird der umgekehrte Weg beschritten. Hier wird das Gerüst schrittweise von der Peripherie her nach innen aufgebaut und im letzten Schritt mit dem Kernstück zum fertigen Dendrimer verknüpft. Exemplarisch ist in Abb. 1-11 die Synthese eines von FRÉCHET^[49] entwickelten Polyarylkylether-Dendrimers gezeigt.

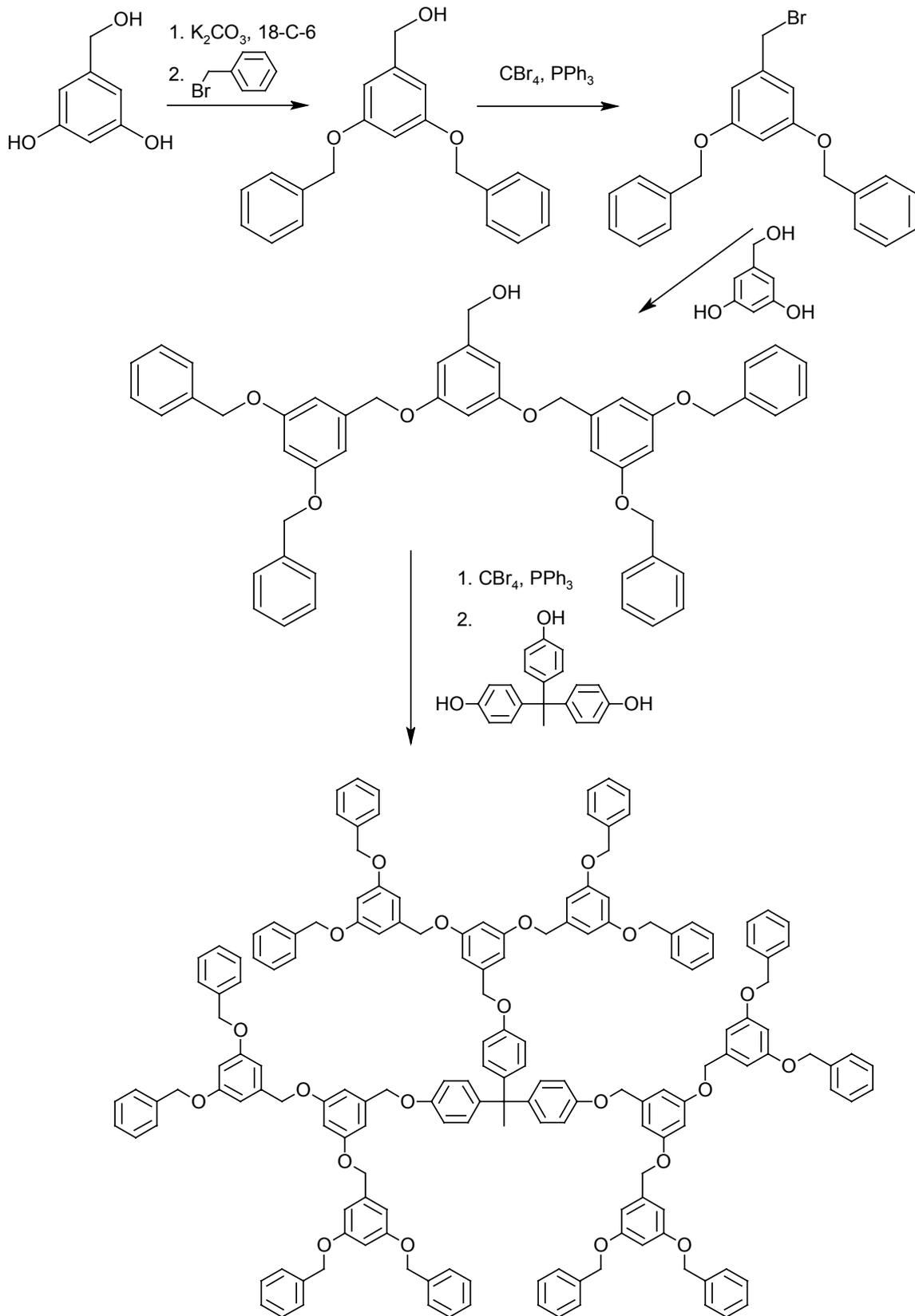


Abb. 1-11: Die konvergente Synthese am Beispiel eines Polyarylether-Dendrimers.

Der Vorteil dieser Methode liegt in der leichten Abtrennbarkeit nicht vollständig umgesetzter Produkte, da sich deren Molekülmassen von denen vollständig umgesetzter Produkte drastisch unterscheiden. Auf diese Weise kann man zu monodispersen Reaktionsprodukten gelangen, wenn auch die erreichte Generationenzahl nicht so groß ist wie die bei der mittels divergenter Synthese dargestellter Dendrimere.

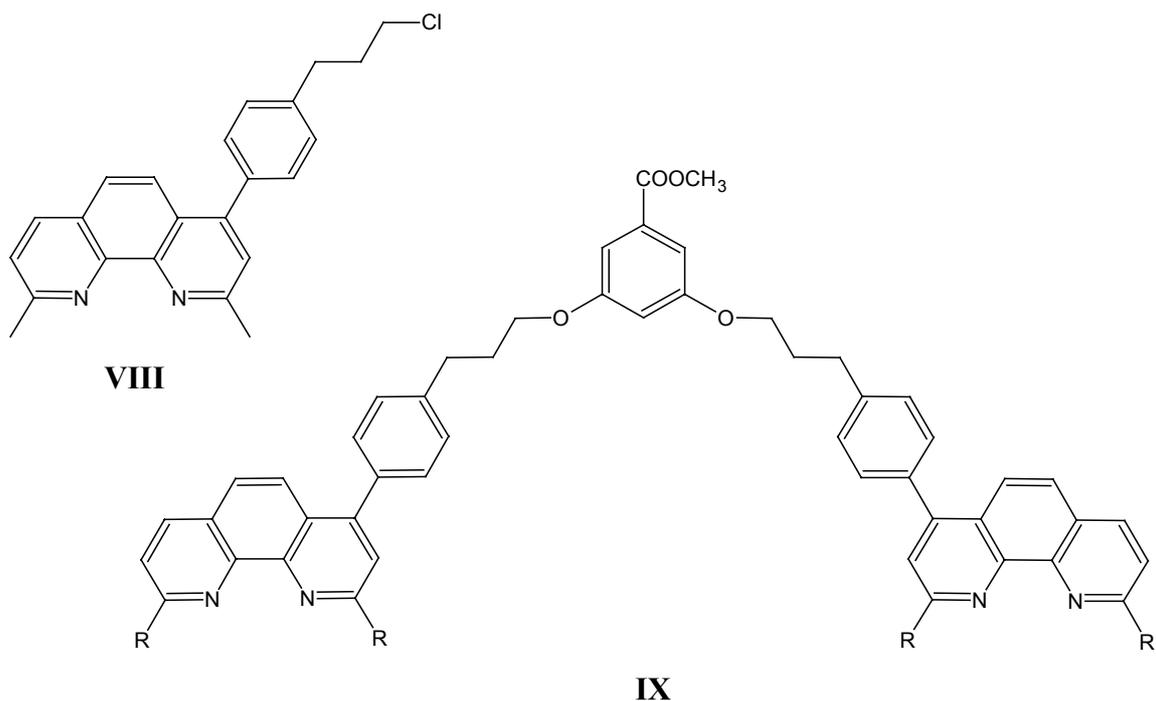
Die Forschungsvielfalt auf diesem Gebiet ist groß. So reicht das Spektrum dieser Substanzklasse mittlerweile von chiralen Molekülen^[52], über photoschaltbare Dendrimere mit terminalen Azobenzoleinheiten^[53], als Antwort auf eine Schlüsselreaktion in ihre Bausteine zerfallende Dendrimere^[54], bis hin zu selbstorganisierenden Systemen^[55]. Anwendung finden Dendrimere inzwischen in der Medizintechnik^[56], als Trägermaterialien für Medikamente im pharmakologischen Einsatz^[57], in Tonermaterialien für Kopierer^[58] und als Kontrastmittel für diagnostische Zwecke^[59]. Ausführlichere Informationen zu diesem Gebiet sind diversen Übersichtsartikeln und Büchern zu entnehmen^[60], auf die an dieser Stelle verwiesen werden muss.

Um den Bogen zurück zu den Konkaven Reagenzien zu spannen, sei an dieser Stelle erwähnt, dass es MARQUARDT^[61] gelang, konkave Pyridine **II** als Endgruppen, ohne Verlust der katalytischer Aktivität, auf einem FRÉCHET-Dendrimer zu fixieren.

1.5 Ergebnisse der eigenen Diplomarbeit

Die Zielsetzung der Diplomarbeit war es, eine Möglichkeit zu finden, das von ROSS^[24] erstmals synthetisierte 1,10-Phenanthrolin-überbrückte Calix[6]aren **VIIa** (siehe Abb. 1-7) in geeigneter Weise zu funktionalisieren, um somit eine Polymer- bzw. Dendrimerfixierung zu ermöglichen und durchzuführen.

Da die Versuche einer geeigneten direkten Funktionalisierung des Neocuproingrundgerüsts zu keinen einheitlichen Reaktionsprodukten führten, wurde nach einer anderen Möglichkeit gesucht, eine Ankergruppe (Spacer) anzubringen. Dieses gelang schließlich unter Verwendung einer literaturbekannten Aufbaumethode nach SAMMES et al.^[62] analog einer DOEBNER-V. MILLER-Synthese zur Darstellung funktionalisierter Chinoline.



	R
IXa	CH ₃
IXb	CHO
IXc	CH ₂ OH

Abb. 1-12: In der Diplomarbeit synthetisierte Verbindungen. Links: Neocuproin mit Ankergruppe. Rechts: Neocuproin-Dendrone.

Nach der Synthese des 1,10-Phenanthrolins **VIII** wurde eine Syntheseroute zur Darstellung des Konkaven Katalysators und zur Fixierung auf einem FRÉCHET-Polyaryllalkyl-Dendrimer ausgearbeitet. Es folgte eine Überprüfung der Durchführbarkeit anhand von Modellreaktionen und das Testen von möglichen Alternativen.

Dem Syntheseweg folgend gelang die Darstellung des Neocuproin-Dendrons **IX** und dessen vollständige Charakterisierung. Die nächsten beiden Folgestufen, die zum fixierten Neocuproin-überbrückten Calix[6]aren führen sollten, wurden ebenfalls durchgeführt, konnten allerdings aufgrund der Schwerlöslichkeit der resultierenden Verbindungen **IXb** und **IXc** nicht vollständig charakterisiert werden. Erste Versuche, die Synthese zu modifizieren, um eine bessere Löslichkeit der Zwischenstufen zu erreichen, lieferten noch nicht das erwünschte Ergebnis (siehe Kapitel 3.1.2).

2 Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Arbeit war die Fixierung des Neocuproin-überbrückten *tert*-Butylcalix[6]arens an der Peripherie einer dendritischen Struktur. Zum besseren Verständnis der Problemstellung zeigt Abb. 2-1 die Darstellung des Konkaven Phenanthrolins auf Calixarenbasis **VIIa** nach ROSS^[24].

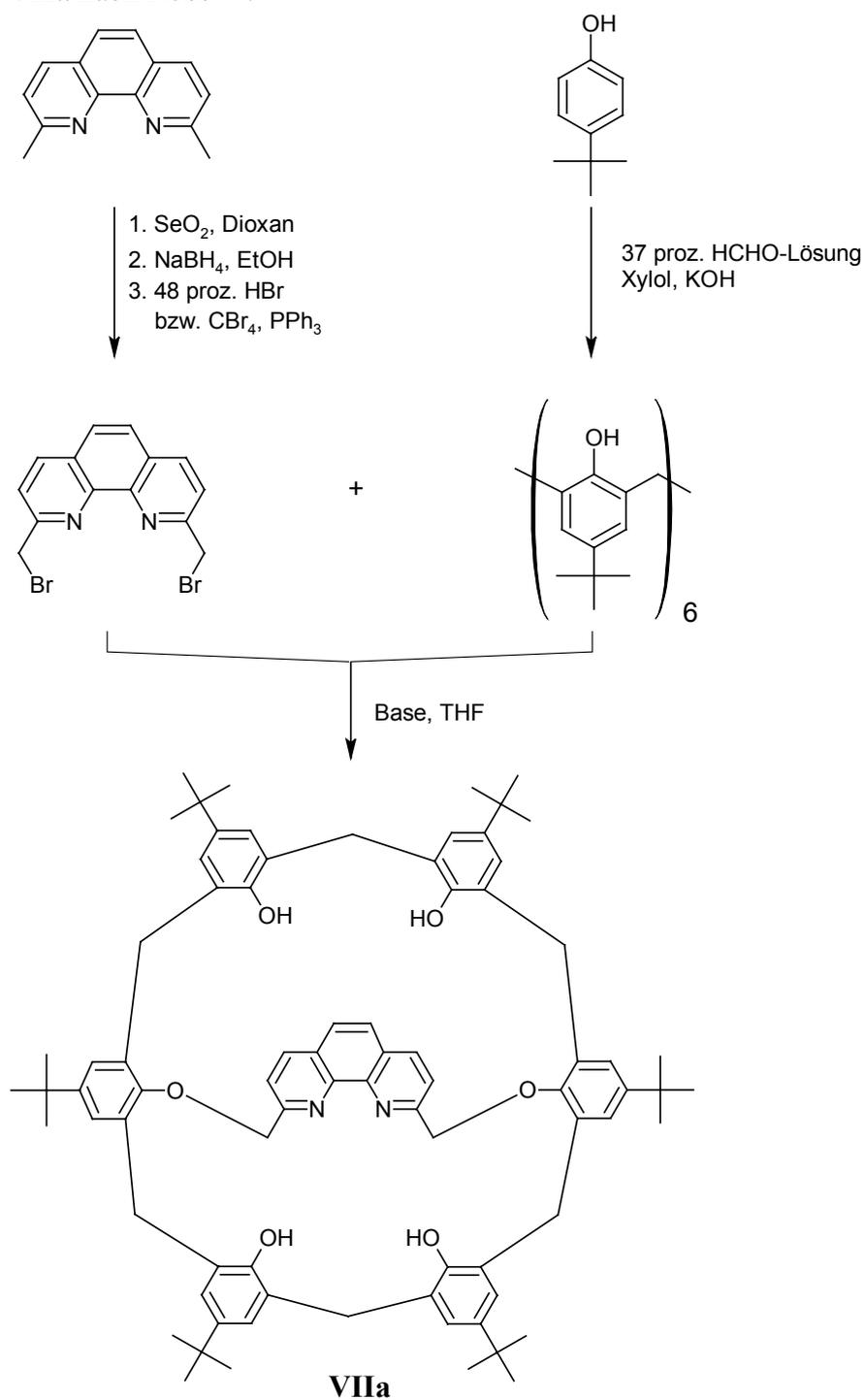


Abb. 2-1: Synthese des Neocuproin-überbrückten *tert*-Butylcalix[6]arens.

Zwar ermöglichte die in der Diplomarbeit verfolgte Synthesestrategie (siehe Kapitel 1.5) die Darstellung des Neocuproin-Dendrons **IX**, doch ein Problem von eher genereller Natur machte eine konsequente Weiterführung der Synthese auf dem bisher beschrittenen Weg unmöglich. Denn der limitierende oder in Hinblick auf die zunächst verfolgte Synthesestrategie besser terminierende Faktor war die Löslichkeit der Zwischenprodukte **IXb** und **IXc**. Einfache 1,10-Phenanthrolinderivate sind bekanntermaßen in organischen Lösungsmitteln nur mäßig löslich. Dabei wird die Löslichkeit von zwei wesentlichen Eigenschaften des Heterocyclus bestimmt. Zum einen sind die Phenanthrolin-Stickstoffatome in der Lage, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, und zum anderen neigen die planaren Phenanthrolinderivate im festen Zustand zum Stapeln. Im Gegensatz zu dem Bisaldehyd und Bisalkohol des Neocuproins, die zwar schwerlöslich, aber immer noch umsetzbar sind, waren die aus dem Dendron **IX** resultierenden polaren Zwischenprodukte auf dem Weg zum Bisbromid **IXd** nicht vollständig charakterisierbar und konnten auch nicht weiter umgesetzt werden.

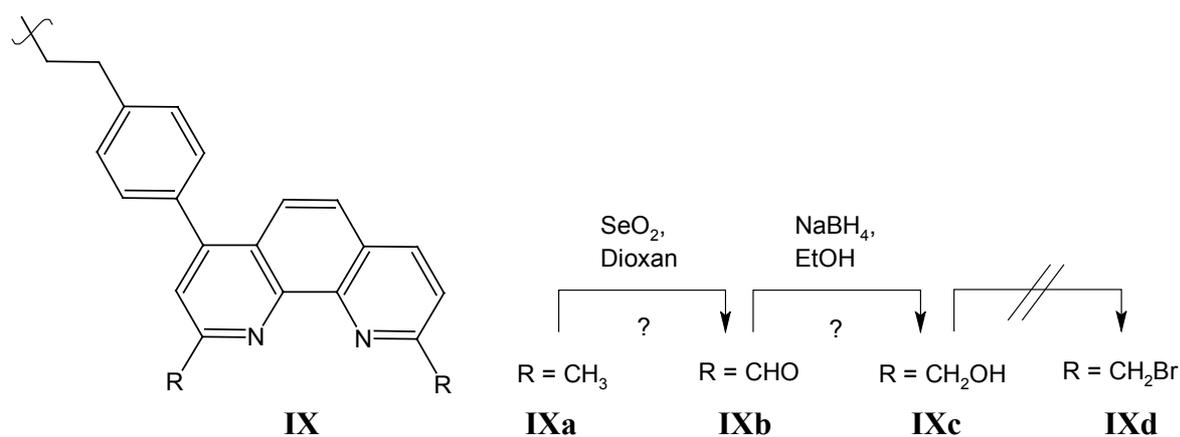


Abb. 2-2: Verfolgte Synthesestrategie und ihre Beschränkung.

Das erste Problem, mit dem es sich also zu beschäftigen galt, war eine neue Syntheseroute zur Funktionalisierung von Neocuproin zu finden, die möglichst über unpolare Zwischenstufen zum 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin verläuft. Auch die auf dem bisherigen Weg nach DEADY et al.^[63] nur sehr mäßigen erzielten Ausbeuten an Bisbromid von 34 % genügten kaum den Ansprüchen, die an die Zugänglichkeit einer Verbindung zu stellen sind, die quasi am Anfang einer längeren Synthesesequenz steht und somit zumindest in Grammmengen zugänglich sein sollte. Erste Ansätze, einen alternativen Reaktionspfad zu beschreiten,

wurden bereits in der Diplomarbeit verfolgt und sollten nun konsequent und systematisch fortgeführt werden (siehe Kapitel 3.1.2).

Die zweite Aufgabe dieser Arbeit bestand in der Darstellung und Untersuchung einiger Lanthanoiden-Komplexe mit dem Konkaven Phenanthrolin **VIIa** als Liganden (siehe Kapitel 4 und 5). Da bereits Ergebnisse zu den Eigenschaften einiger Übergangsmetallkomplexen von **VIIa** vorlagen^[26], war eine Ausweitung der Untersuchungen auf die Komplexe der *f*-Blockelemente nur naheliegend. Zudem vereint der in dieser Arbeit verwendete Ligand **VIIa** auf interessante Art und Weise die Eigenschaften des Phenanthrolins und des Calix[6]arens in sich, die beide schon separat zur Komplexbildung mit Vertretern der Lanthanoide eingesetzt wurden (siehe Kapitel 4.2). Dabei sollte die Bestimmung der Komplexstöchiometrien und der Assoziationskonstanten dieser Ln(III)-Komplexe einem Test im potentiellen Einsatz als Lumineszenzsonden^{[39c],[64],[65]} oder bei der katalytischen, sequenzspezifischen Spaltung der Phosphodiesterbrücken von RNA und DNA^[64] vorangestellt werden.

3 Synthesen

3.1 Ein alternativer Zugang zum Brückenbaustein 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (2a)

Zu dem in dieser Arbeit als Brückenbaustein benötigtem 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**2a**) sind in der Literatur mehrere Zugänge bekannt, die im Folgenden kurz skizziert werden sollen.

3.1.1 Bereits existierende Synthesemethoden

Der schnellste Zugang erfolgt theoretisch über eine direkte NBS-Bromierung von Neocuproin (**1a**) und wurde von MUKKALA et al.^[66] beschrieben. Die ohnehin bescheidene isolierte Ausbeute von 20 % konnte bei eigenen Versuchen nie erreicht werden, was damit zusammenhängt, dass es bei dieser Methode zur Bildung einer Vielzahl von Nebenprodukten kommt, bei denen es sich hauptsächlich um Produkte aus einer Mehrfachsubstitution der Methylgruppen handelt. Dieses Produktgemisch ließ sich nicht chromatographisch auftrennen und auch durch Kristallisation ließ sich das Dibromid **2a** nicht isolieren.

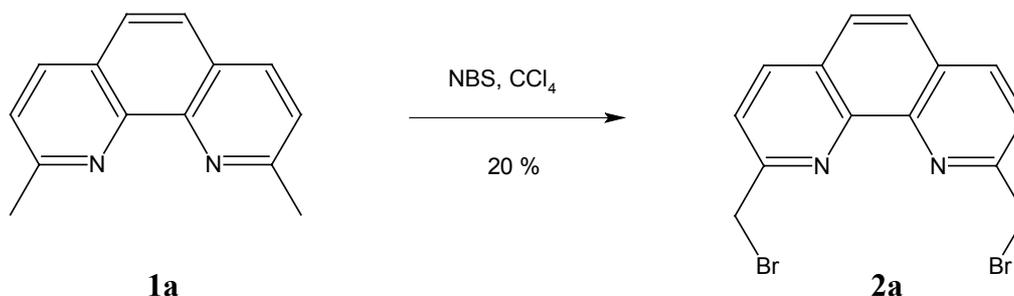


Abb. 3-1: NBS-Bromierung von Neocuproin **1a** nach MUKKALA et al.^[66].

Diverse Versuche, über Variation der Reaktionsbedingungen das Ergebnis zu verbessern, blieben ohne Erfolg. So wurde z. B. versucht, die radikalische Reaktion photochemisch oder auch thermisch durch Zugabe von Dibenzoylperoxid zu starten, was aber am Resultat nichts änderte.

Auch die Bromierung von Neocuproin mit Brom in Essigsäure, wie sie von STREKOWSKI et al.^[67] zur regioselektiven Funktionalisierung diverser Methylpyrimidine eingesetzt wurde, blieb leider erfolglos.

Die von NEWKOME et al.^[68] beschriebene vierstufige Synthesesequenz mit 65 % Gesamtausbeute zum 2,9-Bis(chlormethyl)-1,10-phenanthrolin konnte schon von LÖFFLER^[26a] nicht nachvollzogen werden und wurde daher nicht weiter verfolgt. Zudem wäre sie für diese Arbeit aufgrund der sehr harschen Reaktionsbedingungen keine geeignete Alternative.

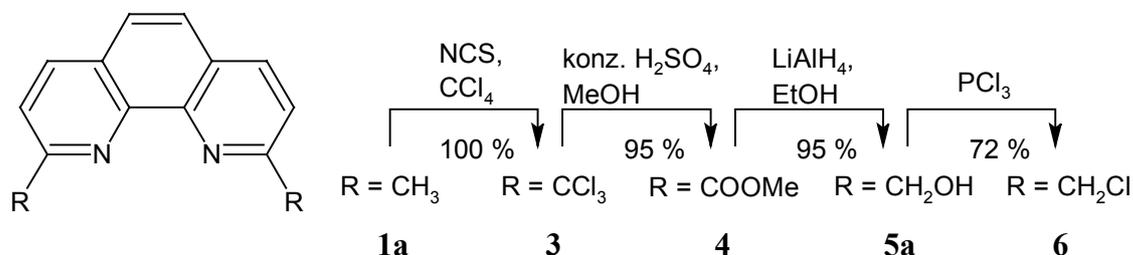


Abb. 3-2: Syntheseroute nach NEWKOME et al.^[68].

Eine weitere Methode, die erst 2002 von MAYOL et al.^[69] publiziert wurde, benötigt auch vier Stufen und ist mit einer Gesamtausbeute von 54 % beschrieben. Im Gegensatz zu den übrigen Syntheserouten wird in diesem Fall von 1,10-Phenanthrolin-2,9-dicarbonsäure (7) ausgegangen, welche nach Veresterung mit Pentafluorphenyltrifluoracetat, Natriumborhydridreduktion und anschließender Acylierung mit 30 proz. Bromwasserstoffsäure in das Dibromid 2a überführt wird.

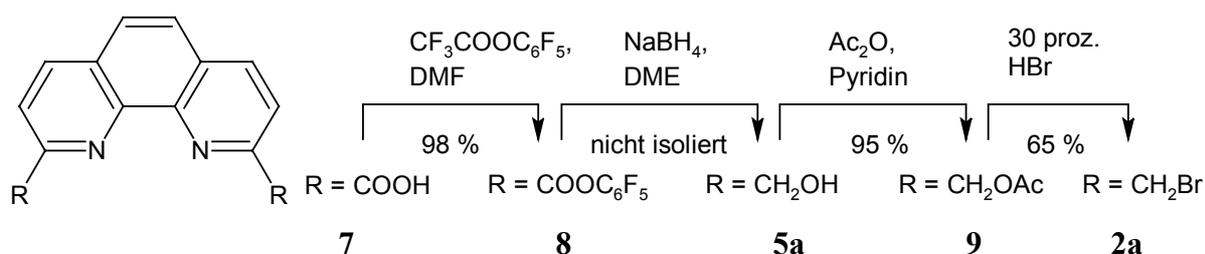


Abb. 3-3: Darstellung von 2a nach MAYOL et al.^[69].

Da aber auch diese Synthese über stark polare Zwischenstufen verläuft, stellt sie im Hinblick auf diese Arbeit keine Verbesserung zur bislang verwendeten Methode nach DEADY et al.^[63] dar, die hier als nächster und letzter literaturbekannter Weg beschrieben werden soll.

Die Methode nach DEADY et al.^[63] wird in der Literatur häufig als die Methode der Wahl zur Synthese von 2,9-Bis(bromomethyl)-1,10-phenanthrolin (2a) gefunden und wurde bislang auch in der Arbeitsgruppe LÜNING bevorzugt verwendet, wenn auch unter leicht modifizierten Bedingungen^[70]. Der größte Vorteil liegt trotz der geringen Gesamtausbeute von 34 % und

schlechten Löslichkeit zweier Zwischenstufen (Dialdehyd **10a**, Dialkohol **5a**) in der relativ guten Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

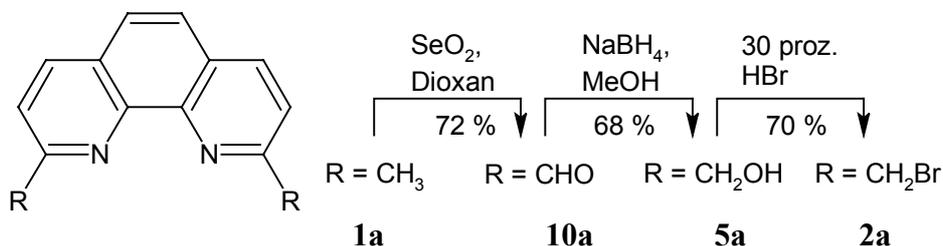


Abb. 3-4: Darstellung von **2a** nach DEADY et al.^[63].

Aber schon die Syntheseplanung der eigenen Diplomarbeit machte eine Modifizierung der Originalvorschrift nötig. So wurde die Umwandlung des Alkohols **5a** in das Bromid **2a** mit 30 proz. Bromwasserstoffsäure durch die unter wesentlich milderen Bedingungen ablaufende APPEL-Reaktion ersetzt^[71].

Die Vielzahl der unterschiedlichen Synthesestrategien, die einen Zeitraum von der ersten Veröffentlichung (1981) bis zur jüngsten Synthese (2002) umfasst, macht zwei Dinge deutlich:

1. *Die Synthese ist trotz einfacher Zielstruktur (siehe Kapitel 1.5) überraschenderweise nicht trivial und ob diverser Bemühungen immer noch alles andere als perfekt (entweder schlechte Ausbeuten oder eine hohe Anzahl von Syntheseschritten und damit verbunden ein erheblicher Zeitaufwand).*
2. *2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**2a**) war innerhalb den letzten 20 Jahren immer wieder von synthetischem Interesse.*

3.1.2 Vorversuche

Wie schon in Kapitel 3.1.1 ausgeführt, bestand nun trotz all der bereits existierenden Möglichkeiten zur Darstellung des Dibromids **2a**, sofern sie nachvollziehbar sind, die dringende Notwendigkeit, sowohl die Ausbeute zu steigern und mildere Bedingungen anzuwenden, als auch polare Zwischenprodukte zu meiden.

Die Nachteile der existierenden Methoden wurde schon in der eigenen Diplomarbeit erkannt und versucht zu umgehen^[71]. Dabei wurden große Hoffnungen auf eine Methode von FRASER et al.^[72] gesetzt, die bei Neocuproin sehr ähnlichen Synthesebausteinen, nämlich den

methylsubstituierten Bipyridinen, unter sehr milden Bedingungen und mit exzellenten Ausbeuten eine Bromierung erlaubt.

So sollte nach Deprotonierung der Methylgruppen in 2,9-Position mit Lithiumdiisopropylamid und anschließendem Abfangen des Dianions mit Trimethylsilylchlorid das gewünschte 2,9-Bis[(trimethylsilyl)methyl]-1,10-phenanthrolin (**11**) isoliert werden. Der nächste Schritt wäre dann eine Überführung der Silylgruppen mit Hilfe von Cäsiumfluorid und Dibromtetrafluorethan in trockenem DMF in das Bromid **2a**.

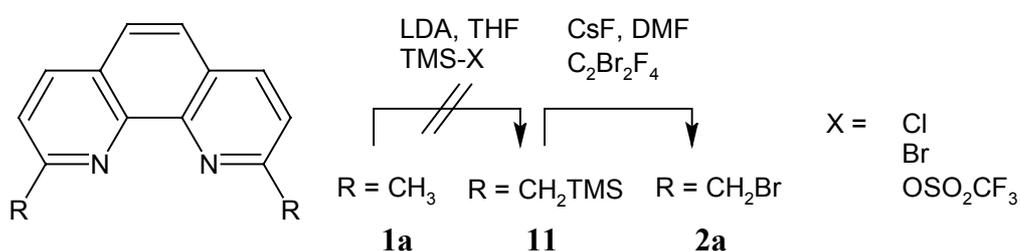


Abb. 3-5: Syntheseversuche analog zur Methode nach FRASER et al.^[72] für Methylbipyridine.

Nur lassen sich auf Bipyridine problemlos anwendbare Methoden leider nicht ohne weiteres auf Phenanthroline übertragen. So wurden erste erfolglose Versuche, diese Reaktion zu nutzen, bereits von LÖFFLER^[26b] unternommen, für den eine Verbesserung der Synthese zwar wünschenswert aber nicht essentiell war und daher nicht weiter verfolgt wurde.

Nach den Erfahrungen in der eigenen Diplomarbeit musste nun aber ein neuer Weg gefunden werden, und da nach der von FRASER et al.^[72] beschriebenen Synthesevorschrift das gewünschte Produkt nicht isoliert werden konnte, wurden die Reaktionsbedingungen systematisch variiert. So wurden zunächst unterschiedliche Silylierungsreagenzien verwendet, da angenommen wurde, dass Trimethylsilylchlorid nicht reaktiv genug sei. Aber auch das Trimethylsilylbromid bzw. -triflat brachten trotz höherer Reaktivität keine Besserung.

Auch wurde recht früh festgestellt, dass im Gegensatz zur Originalvorschrift ein relativ großer Überschuss an Base benötigt wird, da das angeblich wasserfreie, käuflich erworbene Neocuproin immer noch bis zu 0.2 Äquivalenten Wasser enthält (selbst durch Trocknung bei 100 °C i. Vak. < 0.1 mbar nicht vollständig zu entfernen). Unter diesen Bedingungen lassen sich allerdings nur silylierte Produkte isolieren, die mehr als eine TMS-Einheit pro Methylgruppe tragen. Da bei diesen Versuchen Trimethylsilylchlorid verwendet wurde, kann jedoch davon ausgegangen werden, dass dessen Reaktivität hinreichend groß ist und nicht zu

gering, wie zuvor angenommen. Des Weiteren ist auch ein Fehlschlagen der Reaktion aufgrund des größeren sterischen Anspruches des Neocuproins gegenüber dem Bipyridin (freie Drehbarkeit der Pyridineinheiten) auszuschließen, da sonst eine Mehrfachsilylierung nicht möglich sein sollte.

Nimmt man all diese Ergebnisse zusammen, scheint es vielmehr die Instabilität des Produktes zu sein, die für das Versagen der Reaktion verantwortlich ist. 2,9-Bis[(trimethylsilyl)methyl]-1,10-phenanthrolin (**11**) zersetzt sich vermutlich leider viel zu leicht, als dass es sich isolieren lassen würde. Aber auch ein direktes Abfangen des nach Zugabe von LDA gebildeten Dianions von **1a** führte trotz Zugabe der Reaktionslösung zu einem Überschuss an Bromierungsmittel (Brom, NBS, C₂Br₂F₄) nur zur Bildung von unlöslichem, wahrscheinlich polymerem Material.

Abhilfe sollte die Verwendung eines sperrigeren Silylierungsmittels bringen, von dem man sich zum einen die Unterdrückung der Mehrfachsilylierung und zum anderen die Bildung eines stabileren Reaktionsproduktes versprach.

3.1.3 Synthese und versuchte Bromierung von TBDMS-geschütztem Neocuproin **12a**

Als erstes fiel die Wahl auf *tert*-Butyldimethylsilylchlorid, welches in der Synthese häufig benutzt wird, um Alkohole zu schützen^[73]. Zudem sind die so geschützten Verbindungen bekanntermaßen deutlich stabiler als ihre Trimethylsilylanaloga.

Nach Optimierung der Reaktionsbedingungen gelang es schließlich, 2,9-Bis[(*tert*-butyldimethylsilyl)methyl]-1,10-phenanthrolin (**12a**) in nahezu quantitativer Ausbeute (98 %) zu isolieren. Dazu wurde Neocuproin in trockenem THF mit einem sechsfachen Überschuss an LDA deprotoniert und anschließend mit zwei Äquivalenten TBDMS-Cl abgefangen. Nach Filtration über Aluminiumoxid und Umkristallisieren aus *n*-Pentan ließ sich das Produkt **12a** im 10 g-Maßstab erhalten. Weichen die Reaktionsbedingungen vom Optimum ab, bildet sich auch das Monosilylierungsprodukt, welches sich aber leicht chromatographisch abtrennen lässt. Sollten unsymmetrisch 2,9-funktionalisierte Neocuproin-Derivate erforderlich sein, lässt sich das mit nur einer TBDMS-Gruppe substituierte Neocuproin durch Variation der Synthesebedingungen sicherlich auch gezielt darstellen.

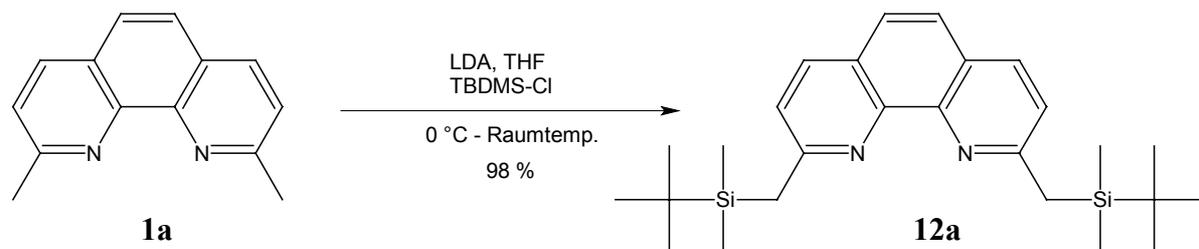


Abb. 3-6: Darstellung von 2,9-Bis[(*tert*-butyldimethylsilyl)methyl]-1,10-phenanthrolin (**12a**).

Nach diesem hart erkämpften Teilerfolg schien es zunächst unkompliziert, die weitere Umsetzung zum Dibromid auf dem von FRASER et al.^[72] beschriebenen Weg zu bewerkstelligen. Doch wie sich herausstellte, war man mit der Wahl der TBDMS-Gruppe, was Stabilität angeht, bereits über das Ziel hinausgeschossen.

Trotz vielfältiger Variation der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Zeit, Lösungsmittel) und sorgfältigstem Wasserausschluss (Schlenkbedingungen) zeigte DC-Kontrolle, dass kein Umsatz zum Dibromid **2a** stattfand. Um sicherzugehen wurden einige Versuche aufgearbeitet und per NMR-Untersuchung kontrolliert, was aber, bis auf die Anwesenheit von Neocuproin als Produkt einer teilweisen Zersetzung, den DC-Befund nur bestätigte. Auch die Verwendung von Ultraschall oder der Einsatz von auf Kieselgel adsorbiertem Tetrabutylammoniumfluorid (nur in dieser Form wasserfrei einsetzbar^[74]) als alternative Fluoridionenquelle halfen nichts. Unter basischen aprotischen Bedingungen zeigte sich das TBDMS-geschützte Neocuproin **12a** zu stabil.

Dann wurde versucht, eine NBS-Bromierung durchzuführen, in der Hoffnung der sterischen Anspruch dieser Funktionalität würde eine Mehrfachbromierung an den Methylgruppen unterdrücken. Da sich die TBDMS-Gruppen problemlos in sauren Milieu wieder abspalten lassen (siehe Kapitel 3.2.1), wäre somit eine Überführung in das Dibromid unter Einsatz einer zusätzlichen Stufe möglich gewesen. Aber leider ließ sich nach der NBS-Bromierung kein einheitliches Produkt isolieren und auch die Entschützung des Rohproduktes blieb erfolglos.

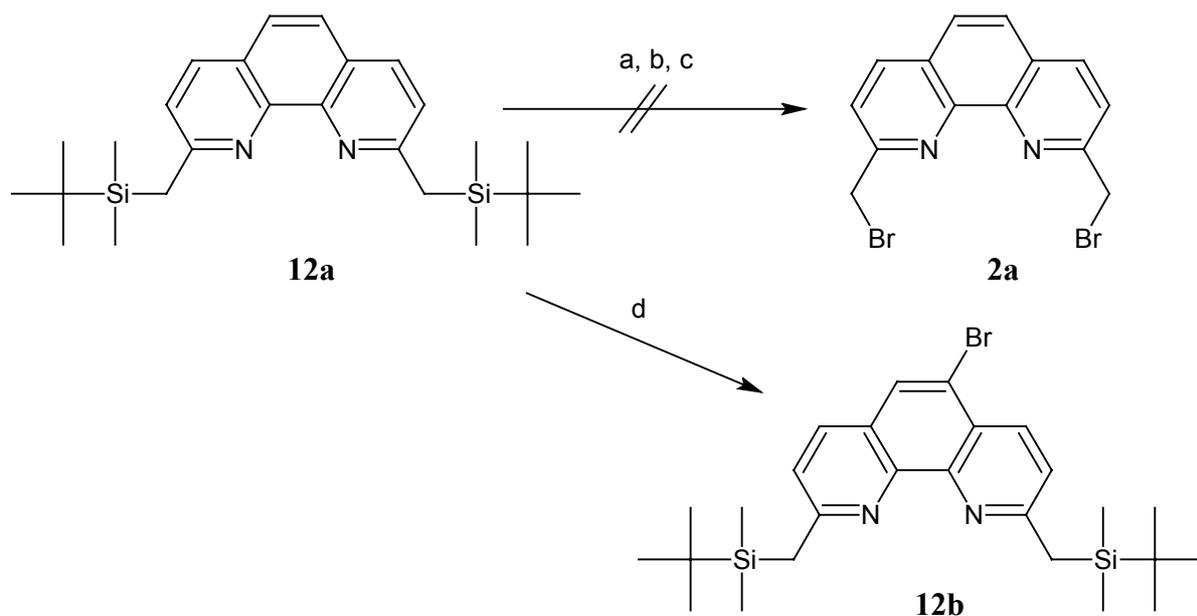


Abb. 3-7: Versuche zur Überführung der TBDMS-Gruppe in das Bromid. Reaktionsbedingungen: a) CsF, DMF oder THF, $C_2Br_2F_4$ unterschiedliche Reaktionszeiten und Temperaturen; b) Wasserfreies TBAF auf Kieselgel, DMF oder THF, $C_2Br_2F_4$ unterschiedliche Reaktionszeiten und Temperaturen; c) 1. NBS, AIBN, CCl_4 , $h\nu$ 2. HBr, Aceton; d) Br_2 , CH_2Cl_2 , Δ .

Auch wurde der Versuch unternommen, einen Silyl-Brom-Austausch unter analogen Bedingungen durchzuführen, die von UNDHEIM et al.^[75] für in α -Position TMS-geschützte Ketone erfolgreich waren. Dazu wurde das Neocuproinderivat **12a** unter Wasserausschluss in siedendem Dichlormethan tropfenweise mit Brom versetzt. DC-Kontrolle zeigte auch das Entstehen eines neuen Reaktionsproduktes, welches sich allerdings nach Isolation und Reinigung als 5-Brom-2,9-bis[*tert*-butyldimethylsilyl]methyl]-1,10-phenanthrolin (**12b**) herausstellte. Das synthetische Potential dieser Verbindung wurde sofort erkannt, aber hierzu an anderer Stelle mehr (siehe Kapitel 3.2).

Anstatt weiter an den Reaktionsbedingungen zu feilen, wurde eine weniger stabile Schutzgruppe ausgewählt. Zu diesem Zweck wurde die Triethylsilyl-Funktion eingesetzt, die in ihrer Stabilität zwischen der von *tert*-Butyldimethylsilyl und Trimethylsilyl einzuordnen ist.

3.1.4 Synthese und Bromierung von TES-geschütztem Neocuproin 13a

Die Synthese von 2,9-Bis[(triethylsilyl)methyl]-1,10-phenanthrolin (**13a**) fand unter analogen Bedingungen statt, wie sie auch schon zur Darstellung von TBDMS-funktionalisiertem

Neocuproin (**12a**) verwandt wurden (LDA, THF). Nur wurde diesmal TES-Cl eingesetzt, um das Dianion abzufangen, und nach chromatographischer Reinigung (mit Triethylamin deaktiviertes Kieselgel, um der geringeren Stabilität Rechnung zu tragen) wurde das Produkt **13a** in 84 %iger Ausbeute isoliert.

Mit **13a** als Ausgangssubstanz funktionierte auch die Überführung in das 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**2a**) unter Einsatz von CsF und Dibromtetrafluorethan in trockenem DMF (Standard-Schlenkbedingungen) mit einer Ausbeute von 71 % relativ problemlos. Der zusätzliche Einsatz von Ultraschall verkürzt die Reaktionszeit von ca. 18 h ohne auf ca. 2 h mit.

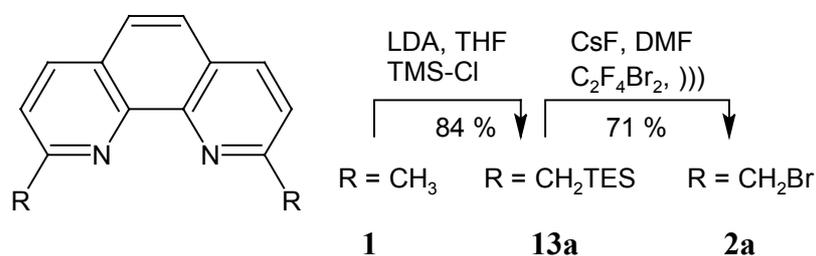


Abb. 3-8: Ein alternativer Zugang zu 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**2a**).

Somit konnte die Reaktionssequenz gegenüber der bisher verwandten^[63] um eine auf zwei Stufen verkürzt werden, und die Ausbeute wurde von 34 % auf insgesamt 60 % gesteigert. Ein weiterer Vorteil ist der wesentlich schnellere Zugang zu dem Dibromid, das nunmehr leicht im Grammaßstab über eine unpolare Zwischenstufe zugänglich ist.

3.2 Synthese von 5-Brom-2,9-bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**2b**) als Brückenbaustein

Will man eine Ankergruppe an dem überbrückten Calix[6]aren **15** anbringen, sieht man sich gleich mit mehreren Problemen konfrontiert:

- *Eine Funktionalisierung des Phenanthrolingerüsts nach der Überbrückung vorzunehmen, scheidet vollständig aus, da die hierzu benötigten harschen Reaktionsbedingungen den Bimakrocyclus **15** zerstören würden.*
- *Wird die Funktionalität vor der Veretherung des Calix[6]arens angebracht, sollte es nicht zu vieler synthetischer Schritte bedürfen, den Überbrückungsbaustein aufzubauen, da die Etherbildung nur mit mäßigen Ausbeuten verläuft. Zudem muss sich die Funktionalität des Bausteins, die zur späteren Fixierung dienen soll, unter den gegebenen Reaktionsbedingungen inert verhalten.*
- *Die sich anschließende(n) Reaktion(en) zur Fixierung müssen so gewählt werden, dass sie den Bimakrocyclus intakt lassen und keine Nebenreaktionen mit der Calix[6]aren-Einheit eingehen. Besonders störend können sich hier die freien phenolischen Hydroxygruppen auswirken, die eine ganze Reihe von Reaktionen unmöglich machen. Auch die Brückenköpfe sind aufgrund ihrer benzylichen Stellung nicht unter allen Bedingungen stabil (z. B. Reduktionslabilität).*

Die eher zufällige Isolation des in 5-Stellung Brom-funktionalisierten Neocuproinderivats **12b** könnte sich als elegante Lösung all dieser Probleme herausstellen. Die Bromfunktionalität sollte die Reaktionsbedingungen bei der Überbrückung aller Voraussicht nach unbeschadet überstehen, und dann würde die breite Palette an Pd-katalysierten Reaktionen zur Verfügung stehen, um eine Ankergruppe zur Dendrimerfixierung einzuführen. Da diese normalerweise unter sehr milden Bedingungen ablaufen, wäre auch eine Demontage des Bimakrocyclus nicht zu befürchten.

Bevor die Pd-katalysierten Reaktionen allerdings getestet wurden, musste zunächst überprüft werden, ob sich die Verbindung auch als Brückenbaustein eignet. Die dazu nötige Darstellung von 5-Brom-2,9-bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**2b**) erfolgte über mehrere synthetische Schritte und ist im Folgenden beschrieben.

3.2.1 5-Brom-2,9-dimethyl-1,10-phenanthrolin (**1b**)

Die Synthese des in 5-Stellung funktionalisierten Neocuproinderivats **1b** erfolgte in zwei Schritten aus **1a**. So konnte nach Optimierung der Reaktionsbedingungen zunächst das 5-Brom-2,9-bis[*tert*-butyldimethylsilyl]methyl]-1,10-phenanthrolin (**12b**) in 60 %iger Ausbeute erhalten werden.

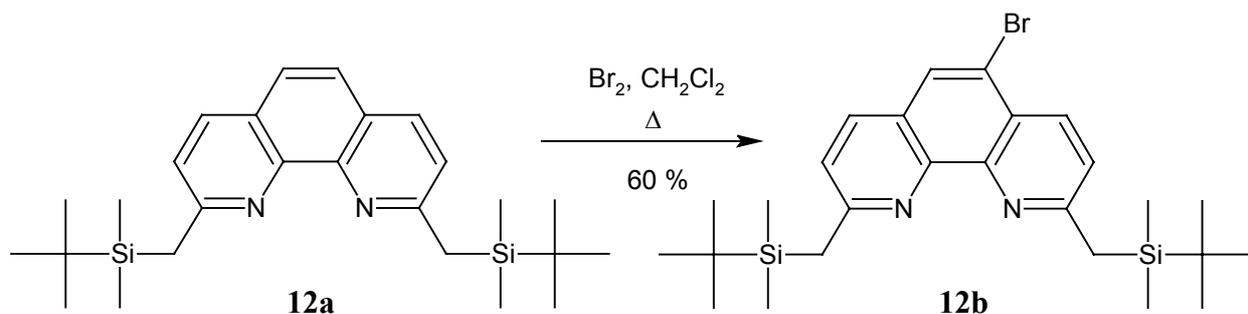


Abb. 3-9: Darstellung von 5-Brom-2,9-bis[*tert*-butyldimethylsilyl]methyl]-1,10-phenanthrolin (**12b**).

Dabei war nicht so sehr die Darstellung als vielmehr die Reinigung des Produktes ein Problem. Da die Bromierung mit Brom in Dichlormethan in der Siedehitze unter allen getesteten Bedingungen entweder nicht vollständig verlief oder zu einer Mehrfachbromierung am aromatischen System führte, musste das gewünschte Produkt aus dem entstandenen Gemisch isoliert werden.

Zwar lassen sich die Verunreinigungen chromatographisch abtrennen, doch aufgrund der großen Ähnlichkeit der Verbindungen gelingt dies nur nach mehrfacher chromatographischer Reinigung und ist mit einem erheblichen zeitlichen Aufwand verbunden. Doch nach Erhalten der Reinsubstanz lässt sich das Produkt auch direkt durch Kristallisation mit Hilfe von Impfkristallen aus dem Rohprodukt gewinnen, und die Synthese ist im Grammmaßstab durchführbar. Aus einem dieser Ansätze wurde ein Einkristall erhalten, der für eine Röntgenstrukturuntersuchung geeignet war.

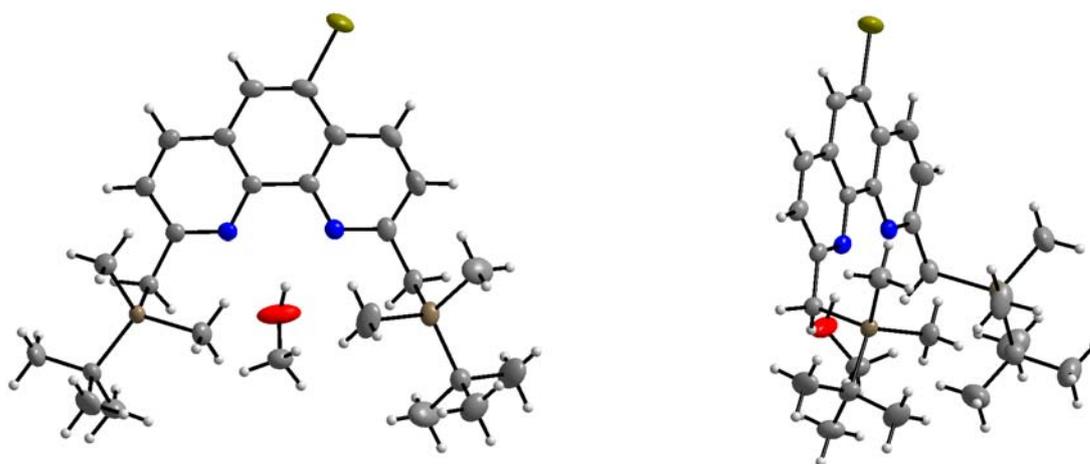


Abb. 3-10: Röntgenstruktur von 5-Brom-2,9-bis[(*tert*-butyldimethylsilyl)methyl]-1,10-phenanthrolin (**12b**) ($C_{26}H_{39}BrN_2Si_2 \cdot CH_3OH$, kristallisiert aus Methanol) in zwei Ansichten (größere Abbildungen im Anhang). Die Röntgenstruktur bestätigte die Einführung des Broms in 5-Position des Phenanthrolinrings und vermittelt einen guten Eindruck vom sterischen Anspruch der TBDMS-Gruppen. Gut zu sehen ist auch die für diese Verbindungsklasse typische Koordination von Wasserstoffbrücken-Donormolekülen (in diesem Fall Methanol) an die Phenanthrolin-Stickstoffatome.

Für die Überbrückung des *tert*-Butylcalix[6]arens war nun aber eine Überführung der TBDMS-Gruppen in Brom von Nöten. Da sich die TBDMS-Gruppen aber nicht direkt in Brom transformieren lassen (siehe Kapitel 3.1.3), musste dafür ein Umweg gewählt werden. Dazu wurden sie zunächst unter sauren Bedingungen (konz. Salzsäure, Aceton) abgespalten, und man erhielt das 5-Brom-2,9-dimethyl-1,10-phenanthrolin (**1b**) in 94 %iger Ausbeute.

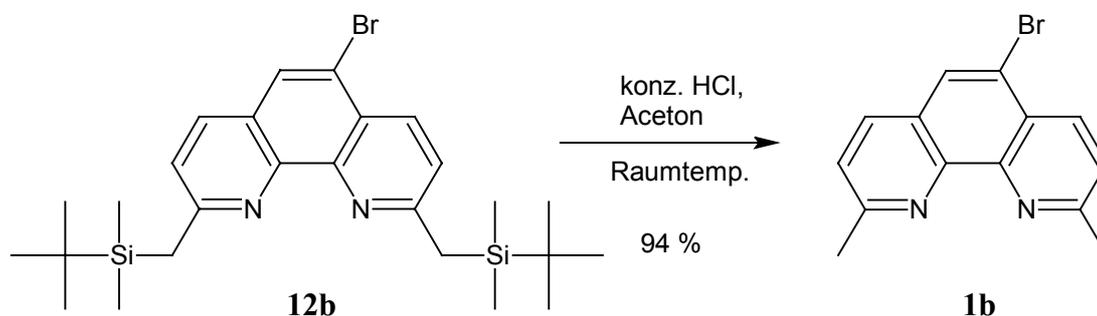


Abb. 3-11: Darstellung von 5-Brom-2,9-dimethyl-1,10-phenanthrolin (**1b**).

Wie Literaturrecherchen^[76] ergaben, handelt es sich bei dem Neocuproinderivat **1b** um eine neue Verbindung und damit drängten sich zwei Fragen auf:

1. Wenn sich das TBDMS-funktionalisierte Neocuproin **12a** in 5-Position bromieren lässt, warum sollte das dann nicht auch bei einfachem Neocuproin **1a** gelingen?
2. Und wenn die Synthese so simpel ist, warum gibt es dann diese Verbindung noch nicht, wo ihr Phenanthrolin-Analogon schon lange bekannt ist^[77] und auch noch in jüngster Zeit synthetisch genutzt wird^[78]?

Die elektronischen Unterschiede erschienen nicht so gravierend, als dass die Reaktion unmöglich sein sollte. Das wichtigste Problem dabei war eher eine geeignete und schnelle Analyseverfahren zu finden, um einen Umsatz überhaupt quantifizieren zu können. DC- und ebenso HPLC-Kontrolle schied aufgrund der starken Tailing Effekte dieser einfachen Phenanthrolinderivate aus, und so wurde ein hauseigenes GC-Gerät nach einer persönlichen Mitteilung von WIEGREFE^[79] aus der Arbeitsgruppe SCHMITTEL derart eingestellt (verkürzte Säule 10 m, 200 °C isotherm), dass diese Verbindungen mittels GC-Analytik untersucht werden konnten.

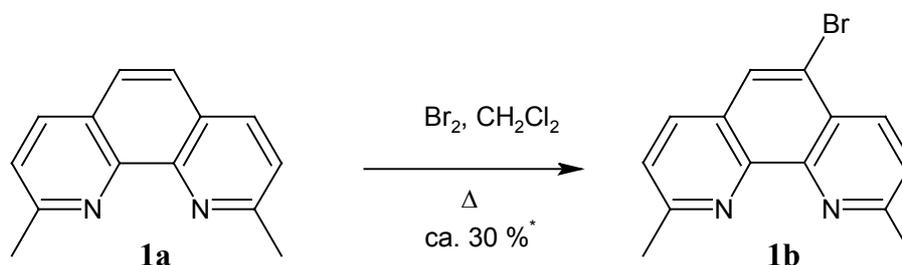


Abb. 3-12: Versuch der Darstellung von 5-Brom-2,9-dimethyl-1,10-phenanthrolin (**1b**) ausgehend von 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin (**1a**) (* Ausbeute wurde per GC-Analytik ermittelt).

Es zeigte sich, dass sich die Bromierung durchaus auch mit Neocuproin durchführen lässt. Nur waren die Ausbeuten trotz diverser Variationsversuche der Reaktionsbedingungen nie größer als 30 %. Die unternommenen Reinigungsversuche waren aber aufgrund der bekannten Nachteile, die das Phenanthrolingerüstes in sich birgt (erschwerter Chromatographierbarkeit, schlechte Löslichkeit), und der Ähnlichkeit von Produkt und Nebenprodukten zum Scheitern verurteilt. Die außerordentlich schwere Isolierbarkeit des Produktes und die Analytik zur Reaktionskontrolle scheint damit auch die Antwort auf die zweite Frage zu sein, und erklärt warum dieses einfache Neocuproinderivat **1b** bislang nicht literaturbekannt ist.

Durch Anbringen der sperrigen TBDMS-Gruppen werden die Stickstoffzentren voraussichtlich derart abgeschirmt, dass die Produkte allgemein wesentlich leichter handhabbar werden. Auch die Löslichkeit wird erhöht, was ein breiteres Spektrum an Lösungsmittelgemischen zur chromatographischen Reinigung zugänglich macht. Fortan wurde das 5-Bromneocuproin **1b** immer aus 2,9-Bis[(*tert*-butyldimethylsilyl)methyl]-1,10-phenanthrolin (**12a**) dargestellt.

Für die Überführung des 5-Bromneocuproins **1b** in das Tribromid **2b** waren nun zwei Methoden denkbar, die auch beide erfolgreich angewandt wurden.

3.2.2 5-Brom-2,9-bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**2b**) via Oxidation, Reduktion und Bromierung

Die altbekannte Syntheseroute nach DEADY et al.^[63] wurde auf 5-Brom-2,9-dimethyl-1,10-phenanthrolin (**1b**) übertragen. Dazu wurde zunächst das 5-Bromneocuproin **1b** mit Selendioxid in Dioxan/Wasser oxidativ in den Dialdehyd **10b** überführt (Ausbeute 62 %). Die sich anschließende Reduktion mit Natriumborhydrid in wasserfreiem Ethanol lieferte den Dialkohol **5b** in 72 %iger Ausbeute. Der folgende Umsatz mit 48 proz. Bromwasserstoffsäure lieferte schließlich 5-Brom-2,9-bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**2b**) in einer Ausbeute von 76 %, das ohne weitere Aufreinigung zur Überbrückung eingesetzt wurde.

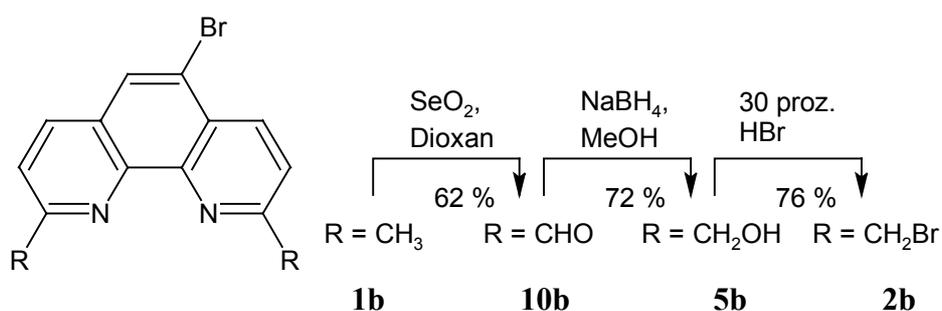


Abb. 3-13: Methode A zur Darstellung von 5-Brom-2,9-bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**2b**).

Da die Gesamtausbeute mit 34 % eher mäßig ist, wurde als nächstes der neu entwickelte Syntheseweg (siehe Kapitel 3.1.4) erprobt.

3.2.3 5-Brom-2,9-bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**2b**) via Silylierung und Silyl-Brom-Austausch

5-Bromneocuproin **1b** wurde mit LDA in wasserfreiem THF deprotoniert und anschließend mit Triethylsilylchlorid abgefangen. Chromatographische Reinigung an deaktiviertem Kieselgel lieferte das Produkt in einer Ausbeute von 72 %. Anschließend wurden die TES-Gruppen mit Hilfe von Cäsiumfluorid und Dibromtetrafluorethan in wasserfreiem DMF gegen Brom ausgetauscht und das mit einer Ausbeute von 74 %. Auf die Verwendung von Ultraschall wurde aufgrund der Empfindlichkeit des Produktes **2b** verzichtet. Das Rohprodukt lässt sich ohne weitere Reinigung zur Überbrückung des *tert*-Butylcalix[6]arens einsetzen.

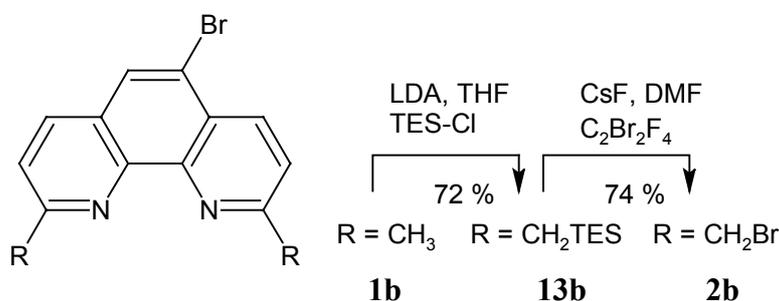


Abb. 3-14: Methode B zur Darstellung von 5-Brom-2,9-bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**2b**).

Diese Methode hat gegenüber der ersten außer einer erheblichen Zeitersparnis den Vorteil der größeren Gesamtausbeute von 53 % gegenüber 34 %.

3.3 Synthese der überbrückten *tert*-Butylcalix[6]arene

Im folgenden Abschnitt werden die Synthesen von zwei unterschiedlich überbrückten Calix[6]arenen beschrieben. Bei der ersten Verbindung handelt es sich um 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (**15**), das im Zuge dieser Arbeit noch für diverse Untersuchungen als Ligand benötigt wurde (siehe Kapitel 4 und 5). Die zweite Verbindung **16** unterscheidet sich von der ersten nur durch die Brom-Funktion in 5-Stellung des Brückenbausteins und wurde als Ausgangsverbindung für folgende Syntheseschritte (siehe Kapitel 3.7) eingesetzt.

3.3.1 Neocuproin-überbrücktes Calix[6]aren **15**

Das Bimakrocyclus **15** wurde erstmals 1997 von ROSS^[24] dargestellt und die Synthese konnte unter leicht modifizierten Bedingungen nachvollzogen werden.

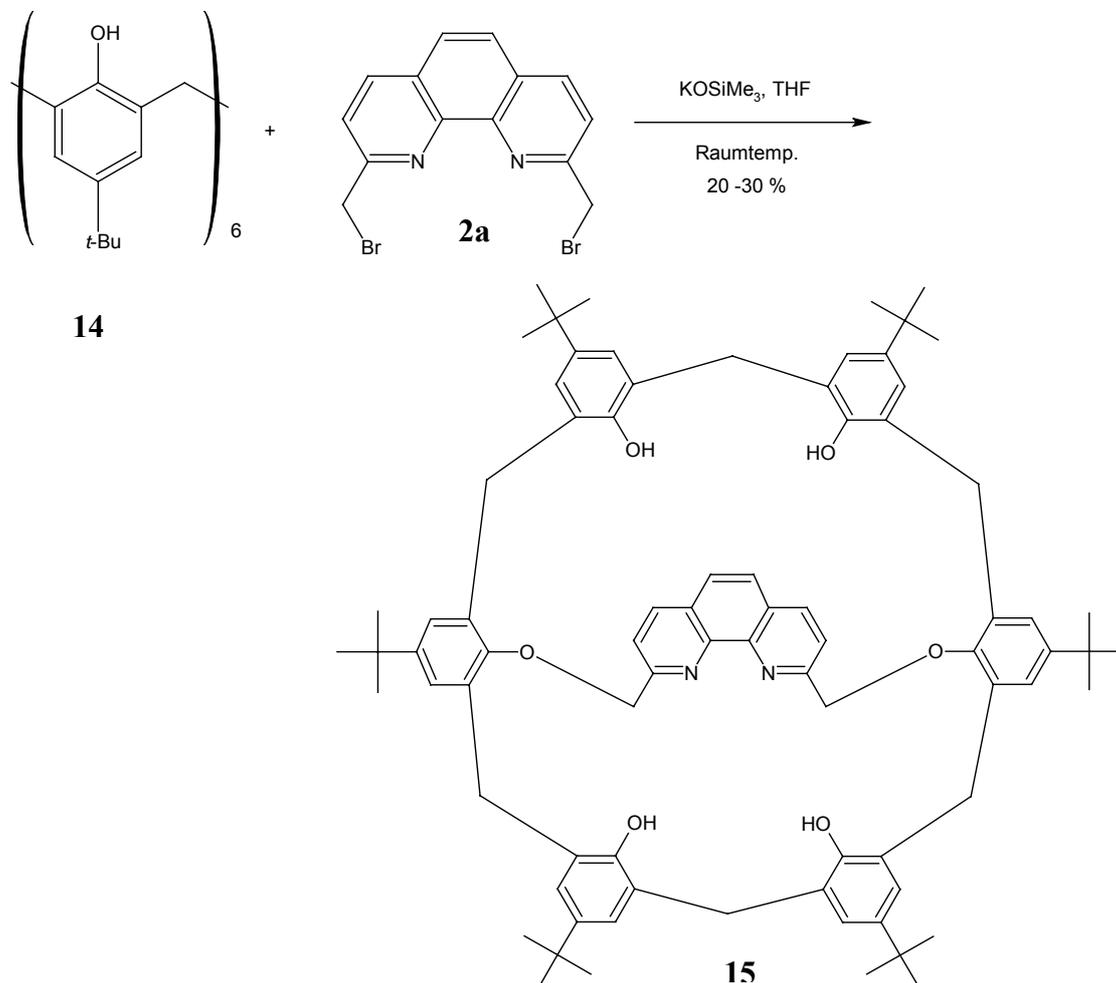


Abb. 3-15: Darstellung von 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin-überbrücktem *tert*-Butylcalix[6]aren **15**.

So wurde zunächst *tert*-Butylcalix[6]aren (**14**) in trockenem THF mit Base deprotoniert. Anschließend wurde eine Lösung des Dibromids unter Argonatmosphäre zugetropft und das Reaktionsgemisch für 24 h bei Raumtemp. gerührt. Um eine Polymerisation als mögliche Nebenreaktion zurückzudrängen wurde in verdünnter Lösung gearbeitet (~ 10 mmol/L).

Diverse Basen lassen sich für diese Veretherung verwenden, aber Kalium-*tert*-butanolat und Kaliumtrimethylsilanolat haben sich als die geeignetsten erwiesen. Anders als LÖFFLER^[26b], der dem Butanolat, welches etwas bessere Ausbeuten liefert, den Vorzug gab, wurde hier das teurere Silanolat eingesetzt, da sich bei Verwendung dieser Base die Aufreinigung einfacher gestaltete, und die Reinheit des Produktes **15** bei den sich anschließenden UV-

Untersuchungen von entscheidender Bedeutung war. Das Rohprodukt wurde chromatographisch gereinigt und ließ sich sowohl aus Pyridin/Wasser als auch aus Chloroform/Acetonitril/Wasser umkristallisieren. Aus beiden Lösungsmittelgemischen wurden röntgenfähige Kristalle erhalten, deren ungewöhnliche Geometrie Anlass zu einer rechnerischen Konformationsanalyse gab (siehe Kapitel 6.4). Nach dieser sehr intensiven Reinigung beschränkte sich die Ausbeute der Reaktion allerdings auf 20 %. Generell bewegen sich die Ausbeuten dieser Reaktion zwischen 30 und 40 %, allerdings gelang es KONRAD^[27b] kurz vor Ende dieser Arbeit unter Verwendung von Kaliumcarbonat als Base die Ausbeute auf 61 % zu steigern.

3.3.2 5-Bromneocuproin-überbrücktes Calix[6]aren **16**

Unter analogen Bedingungen, wie sie auch schon zur Darstellung von **15** verwendet wurden, gelang die Synthese von 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[5-brom-2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (**16**) in 42 %iger Ausbeute nach chromatographischer Reinigung des Rohproduktes.

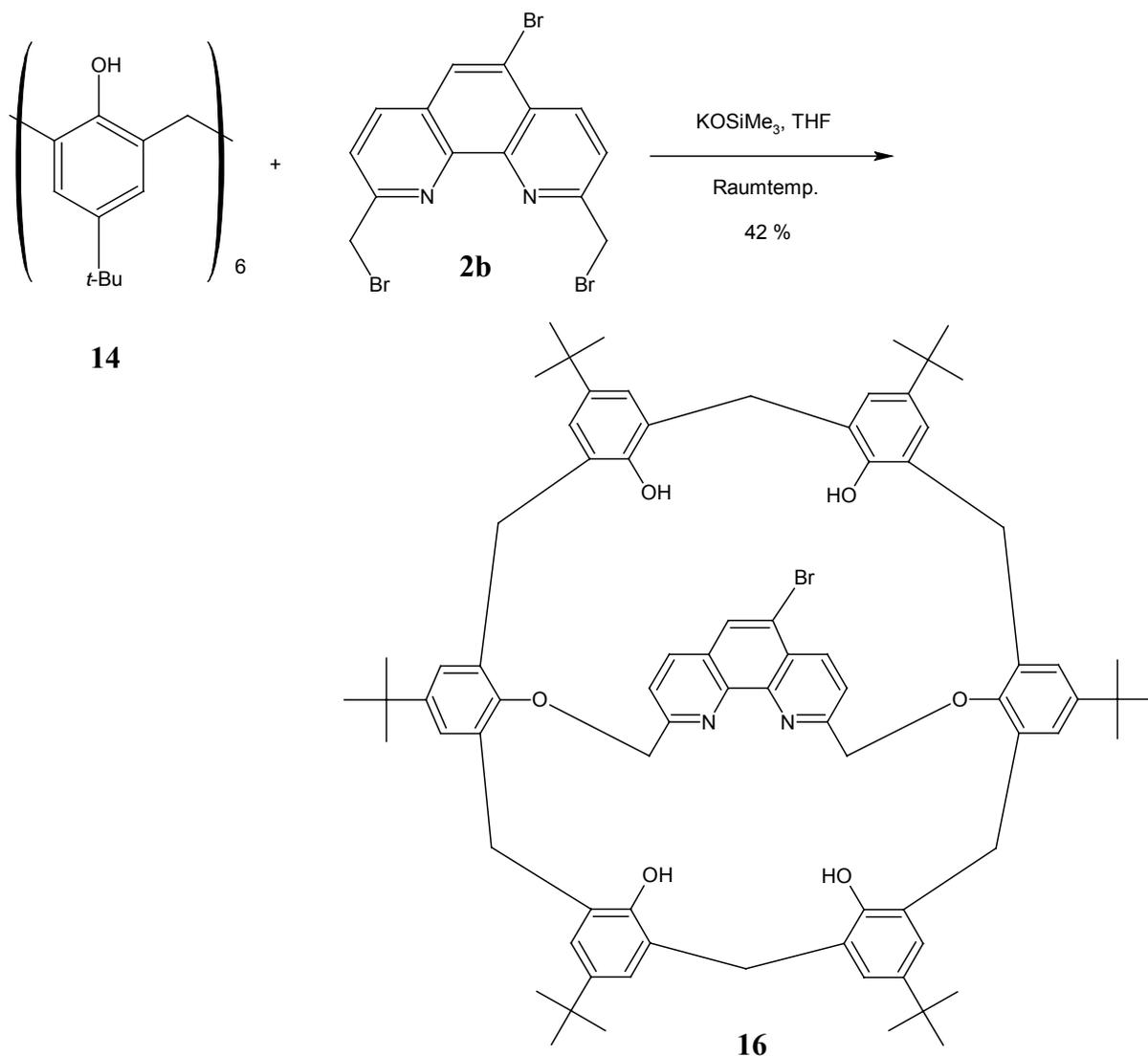


Abb. 3-16: Darstellung von 5-Brom-2,9-dimethyl-1,10-phenanthrolin-überbrücktem *tert*-Butylcalix[6]aren **16**.

Da die Ausbeuten der Überbrückungsreaktion für die Synthese eines Bimakrocyclus zwar nicht schlecht aber generell eher als bescheiden zu bezeichnen sind, wurde vor dem Einsatz von **16** zu weiteren Syntheseschritten zunächst die Tauglichkeit Pd-katalysierter Reaktionen an einer geeigneten, besser zugänglichen Verbindung getestet.

3.4 5-Bromneocuproin (**1b**) in Pd-katalysierten Kupplungsreaktionen

Zum Test von Pd-katalysierten Kupplungsreaktionen bot sich das 5-Bromneocuproin (**1b**) an, da es in nur zwei Syntheseschritten zugänglich ist und somit in ausreichender Menge zur Verfügung stand. Um in der späteren Anwendung auf das überbrückte Calix[6]aren möglichst flexibel zu sein und möglichst jetzt schon Reaktionen zu nutzen, die bereits bei Dendrimersynthesen Verwendung fanden^[60c,d], wurden drei unterschiedliche Pd-katalysierte Kupplungsreaktionen getestet.

1. *Suzuki-Kupplung*^[80]
2. *Sonogashira-Kupplung*^[81]
3. *Aminierung nach Buchwald/Hartwig*^[82]

Um eine Aussage über die allgemeine Verwendbarkeit der drei Methoden treffen zu können, wurde jede einzelne der drei Reaktionen an mindestens zwei unterschiedlichen Substraten getestet. Bei jeweils einem der Kupplungspartner handelte es sich um ein Standardsubstrat und bei dem anderen um einen, der mit einer Funktionalität versehen war, die für nachfolgende Syntheseschritte zur Verfügung stehen sollte.

3.4.1 2,9-Dimethyl-5-phenyl-1,10-phenanthrolin (**18**) via Suzuki-Kupplung

Zur Darstellung des Phenyl-substituierten Neocuproins **18** wurde das Bromid **1b** mit Benzolboronsäure (**17**) umgesetzt. Als Palladiumkatalysator wurde Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0), als Base Bariumhydroxid und als Lösungsmittel Dimethoxyethan verwendet. In der aktuellen Literatur findet man eine Vielzahl von unterschiedlichen Katalysator-Lösungsmittel-Base-Systemen, die gegebenenfalls an die Kupplungspartner angepasst werden müssen, um zum Erfolg zu gelangen. Das hier eingesetzte System basiert auf den guten Ergebnissen, die FAHRENKRUG^[18] mit der Kupplung diverser Boronsäuren an die 2,9-Position des Phenanthrolingrundkörpers gemacht hat. Nach chromatographischer Reinigung konnte das Kupplungsprodukt **18**, ohne Optimierung der Reaktionsbedingungen, in einer Ausbeute von 65 % isoliert werden.

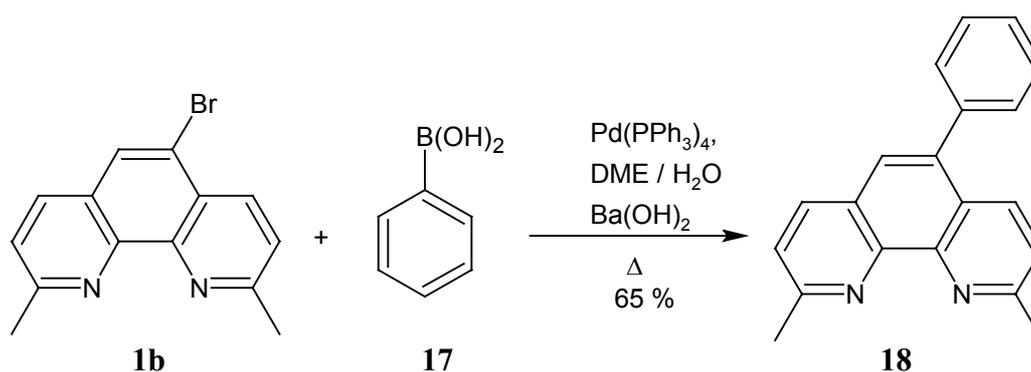


Abb. 3-17: Darstellung von 2,9-Dimethyl-5-phenyl-1,10-phenanthrolin (**18**) via Suzuki-Kupplung.

Bei 5-Phenylneocuproin (**18**) handelt es sich um eine bekannte Verbindung, deren Kupfer(I)komplexe bereits erfolgreich von SIGMAN et al.^[83] auf ihre Eigenschaften als Transkriptions-Inhibitoren geprüft wurden. Die Synthese erfolgte allerdings auf einem wesentlich umständlicheren Weg durch Methylierung der 2,9-Stellung von 5-Phenylphenanthrolin und lässt zudem keine einfache Variation des einzuführenden Substituenten zu.

3.4.2 2,9-Dimethyl-5-(4-trimethylsilyl-phenyl)-1,10-phenanthrolin (**20**) via Suzuki-Kupplung

Als Beispiel für die Allgemeingültigkeit dieser Methode als schnellem Zugang zu einer ganzen Reihe von Phenylneocuproin-Derivaten wurde die Reaktion auch mit (Trimethylsilyl)benzolboronsäure (**19**) durchgeführt. Unter Verwendung von Cäsiumcarbonat als Base und sonst zur Darstellung von **18** analogen Bedingungen konnte das Kreuzkupplungsprodukt in relativ guter Ausbeute (71 %) hergestellt werden.

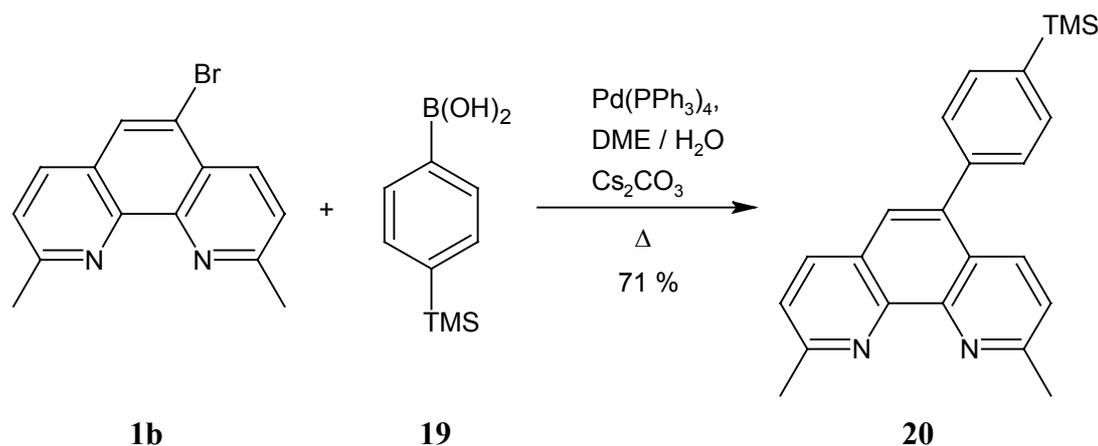


Abb. 3-18: Synthese von 2,9-Dimethyl-5-(4-trimethylsilyl-phenyl)-1,10-phenanthrolin (**20**) via Suzuki-Kupplung.

Mit der Trimethylsilylgruppe in *para*-Stellung des Phenylsubstituenten steht eine Funktionalität zur Verfügung, die sich für weitere Syntheseschritte nutzen lassen sollte (siehe Kapitel 3.5.2). Auf die Synthese weiterer homologer Vertreter dieser Reihe wurde vorerst verzichtet, und als nächstes wurde die Sonogashira-Kupplung genauer in Augenschein genommen.

3.4.3 2,9-Dimethyl-5-(phenylethynyl)-1,10-phenanthrolin (**22**) via Sonogashira-Kupplung

Zunächst wurde die Reaktion mit Phenylacetylen (**21**) als Kupplungspartner getestet. Als Palladiumkatalysator diente Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-dichlorid, als Lösungsmittel entgastes Dimethylformamid und als Base Triethylamin. Die Reaktion wurde im Ultraschallbad unter Anwesenheit von Kupfer(I)iodid durchgeführt und lieferte das gewünschte Kupplungsprodukt nach chromatographischer Reinigung in einer Ausbeute von 44 %. Wie auch schon bei der Suzuki-Kreuzkupplung lassen sich auch bei der Sonogashira-Kupplung die Reaktionsbedingungen vielfältig variieren (Lösungsmittel, Palladiumkatalysator, Temperatur, Base usw.). Da es bei dieser Untersuchung allerdings nicht um die Optimierung eines einzelnen Reaktionsschrittes, sondern eher um das Testen der prinzipiellen Anwendbarkeit ging, wurden die Reaktionsbedingungen zunächst nicht weiter verändert.

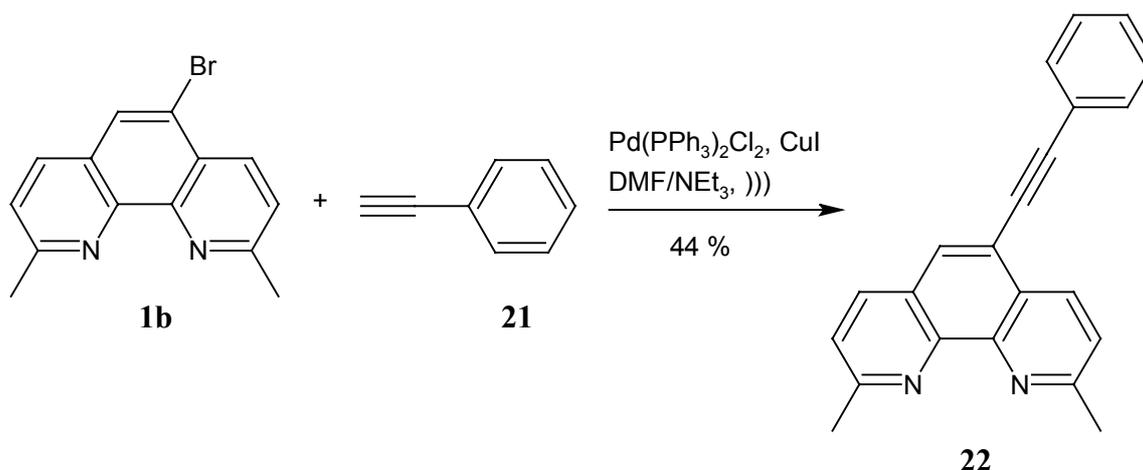


Abb. 3-19: Darstellung von 2,9-Dimethyl-5-(phenylethynyl)-1,10-phenanthrolin (**22**) via Sonogashira-Kupplung.

3.4.4 2,9-Bis[(*tert*-butyldimethylsilyl)methyl]-5-[(trimethylsilyl)ethynyl]-1,10-phenanthrolin (**25**) via Sonogashira-Kupplung

Als nächstes sollte die Sonogashira-Kupplung des Bromides **1b** mit Trimethylsilylacetylen (**23**) durchgeführt werden. Da sich unter den in Kapitel 3.4.3 beschriebenen Bedingungen allerdings kein Produkt isolieren ließ, wurden die von SCHMITTEL^[84] zur Kupplung von Phenanthrolin mit Trimethylsilylacetylen in 3-Position verwendeten Bedingungen eingesetzt. Ein Unterschied zur vorherigen Vorschrift war, dass der Bildung stabiler Kupfer(I)komplexe mit den Stickstoffatomen des Phenanthrolingerüsts Rechnung getragen wurde. So wurde bei der Aufarbeitung mit wässriger Kaliumcyanidlösung gewaschen, um den Kupfer-Phenanthrolin-Komplex zu zerstören und das Kupplungsprodukt freizugeben. Auch wurde die Reaktionszeit wesentlich verlängert und als Lösungsmittel diente nun Benzol.

Doch auch unter diesen modifizierten Reaktionsbedingungen konnte das gewünscht Produkt **24** lediglich in verunreinigter Form und einer Ausbeute von wenigen Prozent erhalten werden. Gründe für diesen unbefriedigenden Umsatz sind wohl wieder einmal die altbekannten Probleme mit sterisch anspruchslosen Phenanthrolinderivaten. So ist wohl die mäßige Löslichkeit und Bildung eines sehr stabilen Kupferkomplexes für einen nur unvollständigen Umsatz verantwortlich, der in Zusammenhang mit der erschwerten Abtrennung von Nebenprodukten bzw. Edukten diese schlechte Ausbeute erklärt.

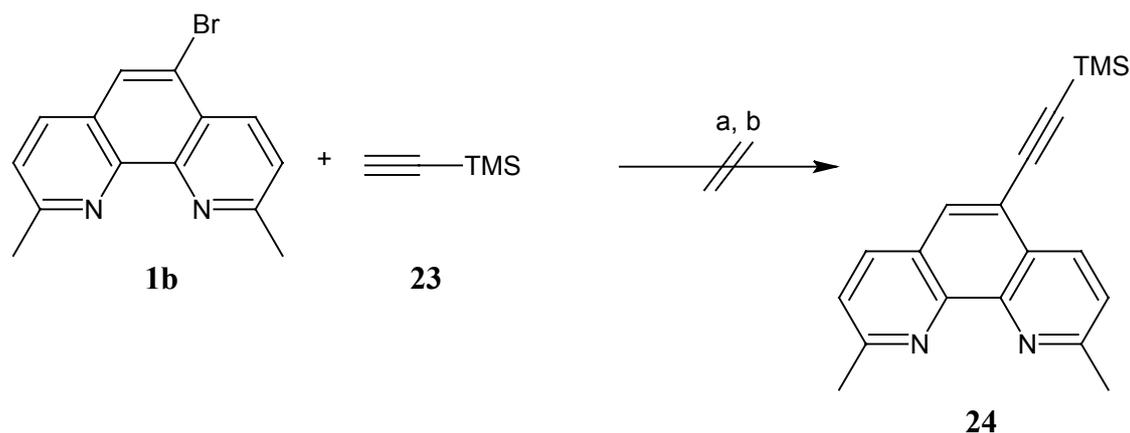


Abb. 3-20: Versuche zur Darstellung von 5-[(Trimethylsilyl)ethynyl]-2,9-dimethyl-1,10-phenanthrolin (**24**). Reaktionsbedingungen: a) Pd(PPh₃)Cl₂, CuI, DMF/NEt₃, TMSA, unterschiedliche Reaktionszeiten und Temperaturen mit und ohne Ultraschall; b) Pd(PPh₃)Cl₂, CuI, Benzol/NEt₃, TMSA, unterschiedliche Reaktionszeiten und Temperaturen, mit und ohne Ultraschall.

Auch hier lag die Lösung des Problems in der Verwendung des im Vergleich zum 5-Bromneocuproin **1b** sterisch anspruchsvolleren und besser löslichen 5-Brom-2,9-bis[(*tert*-butyldimethylsilyl)methyl]-1,10-phenanthrolin (**12b**). Unter gleichen Bedingungen konnte hier das erwartete Kupplungsprodukt **25** in einer Ausbeute von 53 % isoliert werden.

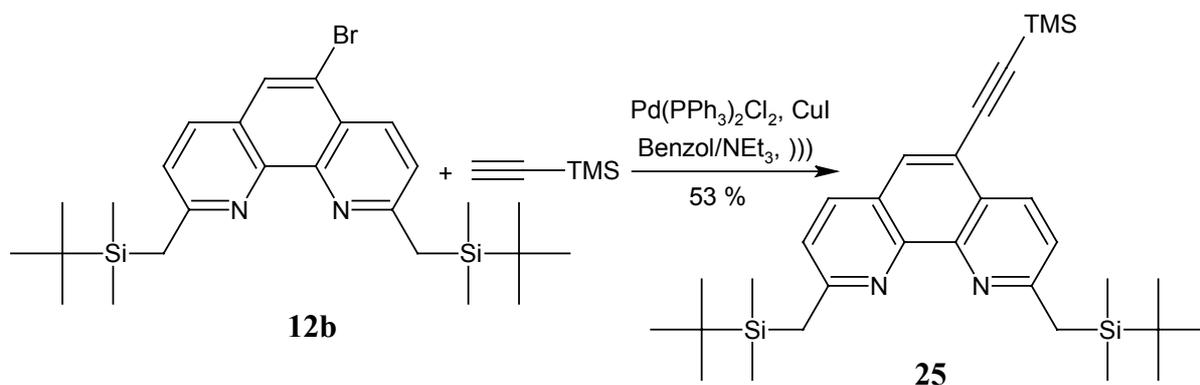


Abb. 3-21: Darstellung von 2,9-Bis[(*tert*-butyldimethylsilyl)methyl]-5-[(trimethylsilyl)ethynyl]-1,10-phenanthrolin (**25**) via Sonogashira-Kupplung.

Durch Umkristallisieren aus Methanol erhielt man röntgenfähige Kristalle, die die erwartete Struktur bestätigten.

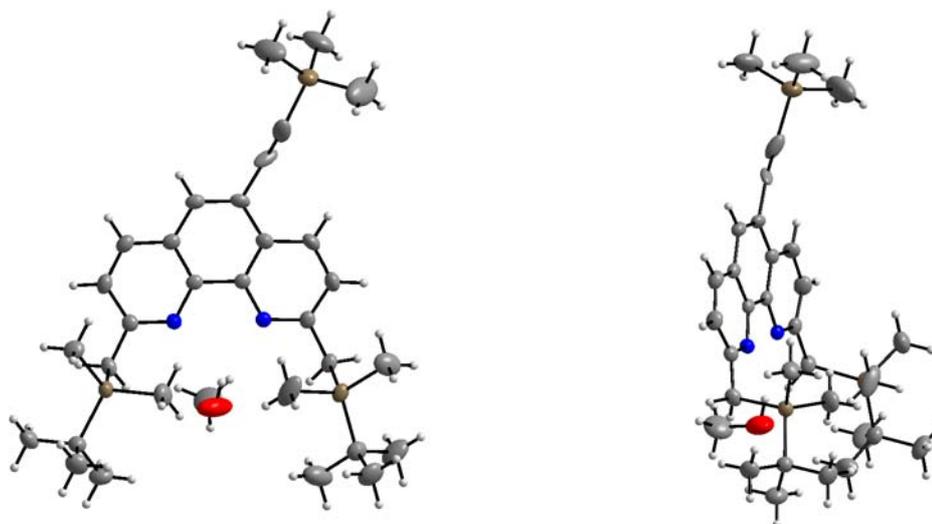


Abb. 3-22: Röntgenstruktur von 2,9-Bis[(*tert*-butyldimethylsilyl)methyl]-5-[(trimethylsilyl)ethinyl]-1,10-phenanthrolin (**25**) ($C_{31}H_{48}N_2Si_3 \cdot CH_3OH$, kristallisiert aus Methanol) in zwei Ansichten (größere Abbildungen im Anhang). Die Röntgenstruktur zeigt die nahezu lineare TMS-geschützte Alkinyleinheit in 5-Position des Phenanthrolinrings und vermittelt einen guten Eindruck vom sterischen Anspruch der TBDMS-Gruppen. Genau wie in der Röntgenstruktur des 5-Bromneocuproinderivates **12b** sieht man die für diese Verbindungsklasse typische Koordination von Wasserstoffbrücken-Donormolekülen (auch in diesem Fall Methanol) an die Phenanthrolin-Stickstoffatome.

3.4.5 Butyl-(2,9-dimethyl-1,10-phenanthrolin-5-yl)-amin (**27**) mittels Pd-katalysierter Aminierung

Eine weitere Methode aus der Gruppe der Kupplungsreaktionen mit Arylhalogeniden ist die Pd-katalysierte Aminierung, die gerade in den letzten Jahren immer breitere Anwendung gefunden hat und intensiv von BUCHWALD^[82a] und HARTWIG^[82b] untersucht wurde. Unter anderem funktioniert diese Variante auch mit Pyridinen^[85]. Diese Reaktion wurde zunächst mit *n*-Butylamin (**26**) als Kupplungspartner ausprobiert. Als Palladiumkatalysator fungierte Tris(benzylidenacetone)-dipalladium(0), als Ligand *rac*-BINAP, und als Base wurde Natrium-*tert*-butanolat verwendet. Nach 1 h Rückfluss in Toluol erhielt man das Produkt **27** nach chromatographischer Reinigung in 54 %iger Ausbeute.

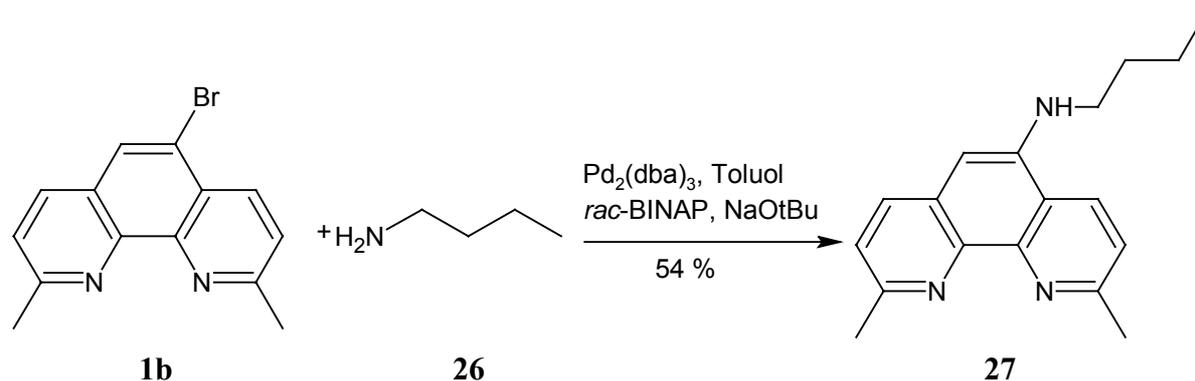


Abb. 3-23: Darstellung von Butyl-(2,9-dimethyl-1,10-phenanthrolin-5-yl)-amin **27** mittels Pd-katalysierter Aminierung.

Der Umsatz verläuft laut DC-Kontrolle glatt, nur gestaltet sich die chromatographische Reinigung des Produktes wieder einmal etwas schwieriger. Verantwortlich hierfür ist höchstwahrscheinlich die bei der Kupplung eingeführte, polare Aminofunktion, die in der Lage ist, Wasserstoffbrückenbindungen zu den Stickstoffatomen des Phenanthrolinringes auszubilden.

3.4.6 4-[(2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin-5-yl)amino]benzoesäuremethylester (**29**) mittels Pd-katalysierter Aminierung

Unter zur Synthese von **27** analogen Bedingungen, nur mit einer leicht verlängerter Reaktionszeit von 4 h wurde das Kupplungsprodukt aus 5-Bromneocuproin **1b** und 4-Aminobenzoesäuremethylester (**28**) hergestellt. Nach chromatographischer Reinigung wurde das Produkt in 46 %iger Ausbeute isoliert.

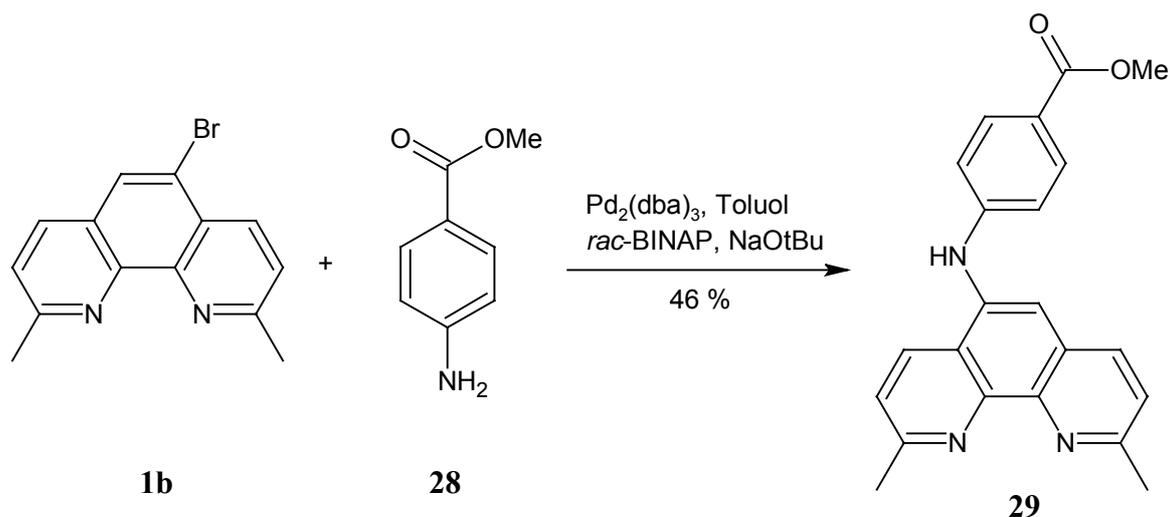


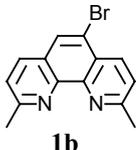
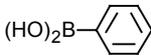
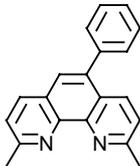
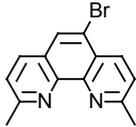
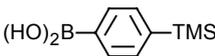
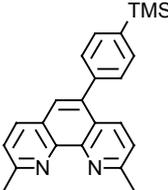
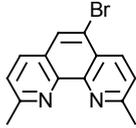
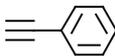
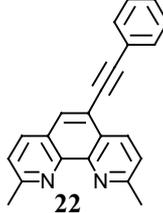
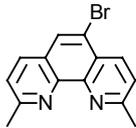
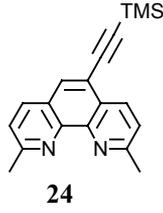
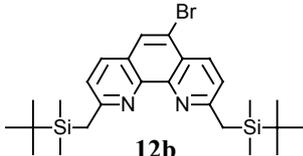
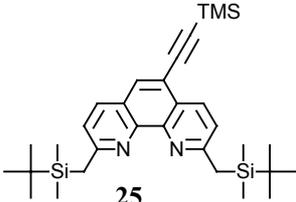
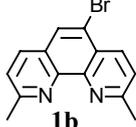
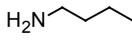
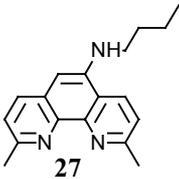
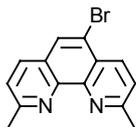
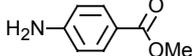
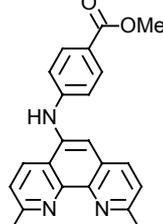
Abb. 3-24: Darstellung von 4-[(2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin-5-yl)amino]benzoesäuremethylester (**29**).

Auch hier verlief die Reaktion unter vollständigem Umsatz. Die relativ mäßige Ausbeute hängt wohl mit einer teilweisen Spaltung des Methylesters und der schwierigen chromatographischen Reinigung zusammen.

3.4.7 Ergebnisse der Kupplungsversuche

In der folgenden Tabelle sind noch einmal alle Versuche zu den Pd-katalysierten Kupplungsreaktionen in übersichtlicher Form zusammengefasst. Wie an den Ergebnissen zu sehen ist, ist 5-Brom-2,9-dimethyl-1,10-phenanthrolin (**1b**) ein geeigneter Baustein für Pd-katalysierte Kreuzkupplungen. Alle getesteten Methoden ließen sich erfolgreich anwenden, auch wenn sich die Aufarbeitung der Amine **27** und **29** am schwierigsten erwies.

Tab. 3-1: Übersicht über die Versuche zu den Pd-kat. Kupplungsreaktionen.

Bromid	Kupplungspartner	Produkt	Bedingungen	Zeit[h]	Ausb.[%]
 1b	 17	 18	a	18	65
 1b	 19	 20	b	24	71
 1b	 21	 22	c	3.5	44
 1b	 23	 24	d	24 [*]	~ 3
 12b	 23	 25	e	18	53
 1b	 26	 27	f	1	54
 1b	 28	 29	f	4	46

a) Pd(PPh₃)₄, DME/H₂O, Ba(OH)₂, Rückfluss; b) Pd(PPh₃)₄, DME/H₂O, Cs₂CO₃, Rückfluss; c) Pd(PPh₃)₂Cl₂, DMF/NEt₃, CuI,)); d) Pd(PPh₃)₂Cl₂, DMF/NEt₃ oder Benzol/NEt₃, CuI,)), div. Temp.; e) Pd(PPh₃)₂Cl₂, Benzol/NEt₃, CuI; f) Pd₂(dba)₃, *rac*-BINAP, NaOtBu, Rückfluss; * var. Reaktionszeit bis max. 24 h.

3.5 Syntheseplanung zur Wahl eines geeigneten Dendrimers

3.5.1 Allgemeine Überlegungen

Die bisher bewusst offen gestaltete Syntheseroute hat den Vorteil der großen Variabilität, da, wie in Kapitel 3.4 beschrieben, eine große Vielzahl an sehr unterschiedlichen Möglichkeiten zur weiteren Vorgehensweise zur Verfügung stand. Bevor jetzt auf der Basis des 5-Bromneocuproin-überbrückten Calix[6]arens eine Fixierung an eine geeignete Verzweigungseinheit oder einen Kern durchgeführt wurde, mussten erneut einige Fragen geklärt bzw. Einschränkungen bedacht werden.

- *Erlauben die Stabilität und die bereits vorhandenen Funktionalitäten des Bimakrocyclus **15** den Einsatz der zur Verknüpfung notwendigen Reaktionsbedingungen, und wie leicht sind diese bei Bedarf zu modifizieren?*
- *Beinhaltet der Reaktionsweg potentiell schlecht lösliche Zwischenstufen und lassen sich die Produkte gut isolieren und reinigen?*
- *Welche der hier getesteten Reaktionen (Suzuki, Sonogashira, Pd-kat. Aminierung) wurde bereits zum Aufbau von Dendrimern eingesetzt und sind auf die hier gestellte Problematik übertragbar?*

Die ersten zwei Punkte führten dazu, dass der in der eigenen Diplomarbeit^[71] beschrittene Reaktionspfad verlassen wurde. Zwar könnten die Probleme mit der Löslichkeit durch den neuen Zugang zu **2a** umgangen werden, aber zum einen stand mit dem 5-Bromneocuproin **1b** ein weitaus flexiblerer Brückenbaustein zur Verfügung, und zum anderen hätte die Wahl des Fréchet-Dendrimers wahrscheinlich zu schwer löslichen Problemen geführt. Denn die freien phenolischen Hydroxygruppen des Konkaven Phenanthrolins **15** sind zwar durch die Neocuproin-Brücke in ihrer Reaktivität stark eingeschränkt^[26], doch besteht trotzdem die Möglichkeit zu Nebenreaktionen, da zum Aufbau des Fréchet-Dendrimers Veretherungsreaktionen genutzt werden. Ein Schützen der Hydroxygruppen wäre zwar denkbar, doch gelingt dies nach LÖFFLER^[26] nur in geringen Ausbeuten, und über eine spätere Freisetzung der geschützten Gruppen ist nichts bekannt.

Die dritte Frage wurde natürlich schon vor dem Test der Kupplungsreaktionen bedacht und dementsprechend berücksichtigt. Um das Rad nicht vollständig neu erfinden zu müssen, wäre es natürlich wünschenswert, auf eine Synthesemethode zum Aufbau von Dendronen und

Dendrimere zurückgreifen zu können, die bereits erfolgreich durchgeführt wurde. Weiterhin bevorzugt wäre eine konvergente Synthesestrategie zur Darstellung des Dendrimergerüsts (leichtere Abtrennung von unvollständig umgesetzten Reaktionsprodukten). Auch sollten zunächst Neocuproindendrone aufgebaut werden, um die Durchführbarkeit der Methode vor Einsatz des in nur begrenzter Menge zur Verfügung stehenden, Brom-funktionalisierten konkaven Reagenzes **16** zu testen. Auf diesen Überlegungen fundieren die drei Synthesekonzepte (Strategie A,B,C), deren Vor- und Nachteile in den nächsten Kapiteln ausführlich besprochen werden.

3.5.2 Strategie A

Das erste Konzept beruht auf der von MILLER und NEENAN^[86] beschriebenen Synthese von Aryl-verzweigten Dendrimere mit Hilfe der Suzuki-Kupplung als zentralem Reaktionsschritt. Dazu müsste das bereits in Kapitel 3.4.2 beschriebene 2,9-Dimethyl-5-(4-trimethylsilyl-phenyl)-1,10-phenanthrolin (**20**) im ersten Schritt mit Bortribromid und basischer Aufarbeitung in die Boronsäure **30** überführt werden, damit dann eine Suzukikupplung zum Trimer **31** erfolgen kann. Alternativ könnte **30** aber auch an einen Brückenbaustein gekuppelt werden, um dann durch Wiederholung der Reaktionsfolge das Hexamer **33** zu erhalten (siehe Abb. 3-25).

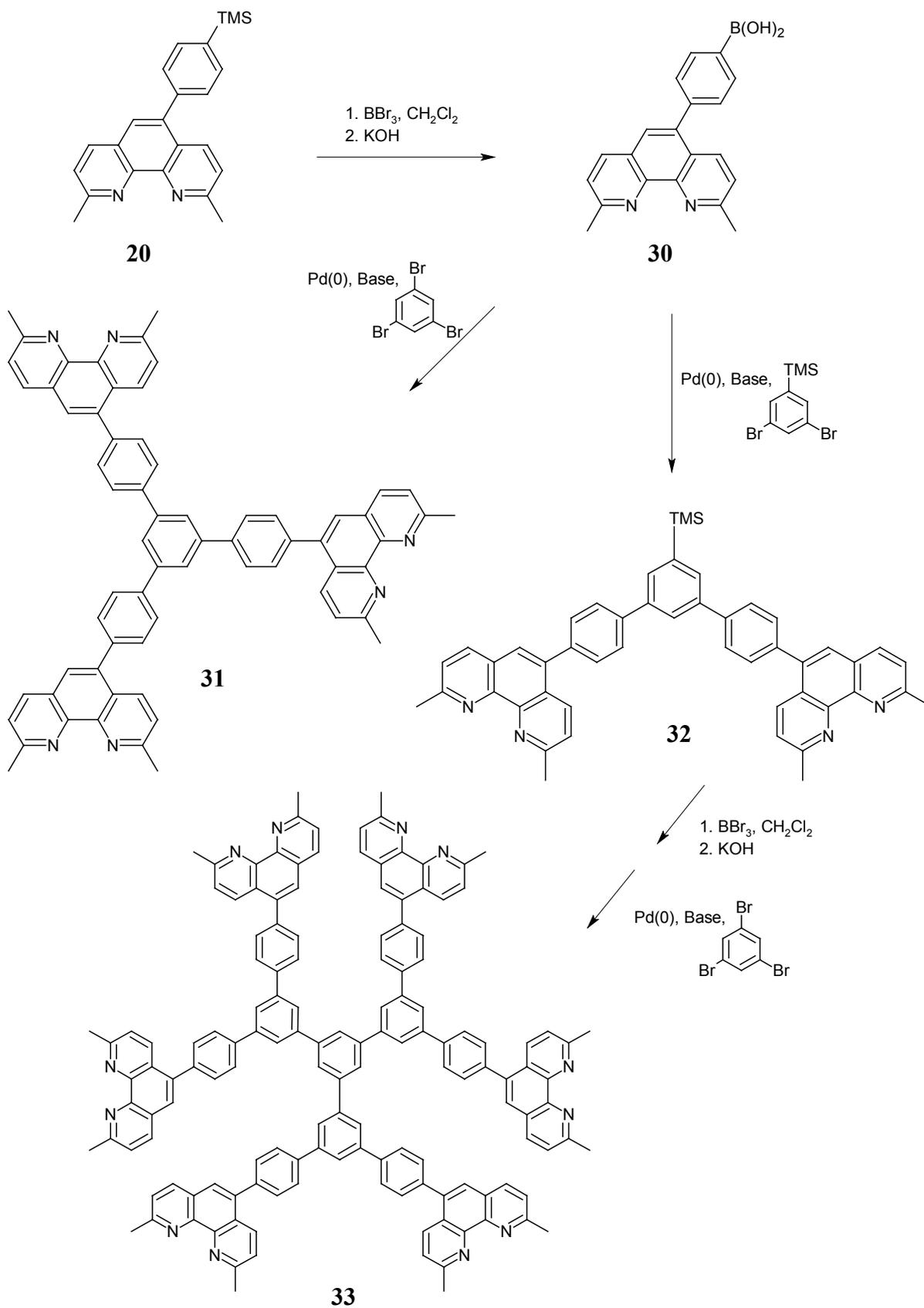


Abb. 3-25: Synthesestrategie A zur Darstellung von Neocuproin-Dendrimern unter Verwendung der Suzuki-Kreuzkupplung.

Erste Versuche, die Trimethylsilylgruppe in eine Boronsäure zu transformieren, führten zu einem unlöslichen Produktgemisch, das zwar laut massenspektroskopischen Untersuchungen die gewünschte Verbindung enthielt, aber sich nicht weiter aufreinigen ließ. Auch diesmal scheint das Problem in der starken Polarität der Boronsäure zu liegen, die durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zur Phenanthrolineinheit die Löslichkeit stark herabsetzt. Ein direktes Abfangen des intermediär gebildeten Bordibromids mit Methanol, um zu dem weniger polaren Ester **34** zu gelangen, war nicht erfolgreich. Eine mögliche Lösung des Problems wäre die Darstellung eines stabileren, cyclischen Boronsäureesters mit Pinakol oder Brenzkatechin.

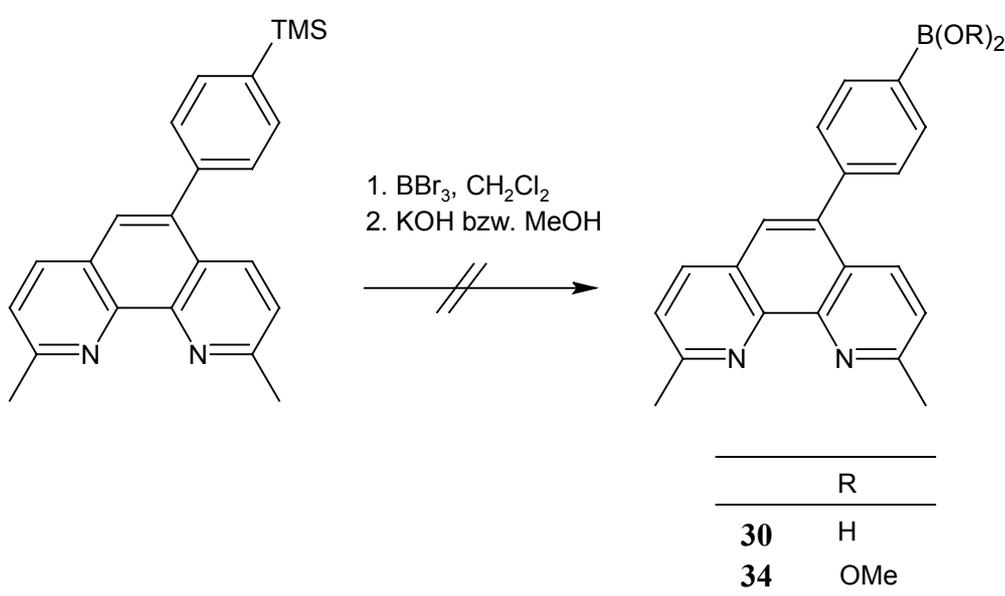


Abb. 3-26: Versuch zur Überführung der TMS-Gruppe in die Boronsäure **30** bzw. den Boronsäuredimethylester **34**.

Trotz allem wäre es fraglich, ob sich diese Strategie auf das überbrückte Calix[6]aren **15** übertragen ließe, da die freien, phenolischen Hydroxygruppen mit dem Bortribromid Nebenreaktionen eingehen könnten. Es müssten also entweder die OH-Gruppen geschützt (nur in sehr dürftigen Ausbeuten möglich^[26]) oder die Synthese modifiziert werden. Aufgrund dieser Schwierigkeiten wurde Syntheschiene A vorerst nicht weiter verfolgt.

3.5.3 Strategie B

Als zweite Möglichkeit wäre die Pd-katalysierte Kupplung eines Diamins mit 5-Bromneocuproin **1b** denkbar. Mit dem dann zur Verfügung stehenden, endständigen Amin hätte man eine funktionelle Gruppe zur Verfügung, die unter anderem über eine weitere katalytische Aminierung oder über den Weg einer klassischen Amidbildung zu zwei Trimeren **36** bzw. **37** führen würde. Da gerade zur Darstellung von Amiden eine riesige Auswahl an Möglichkeiten (Säurechloride, DCC-Aktivierung, Aktivester usw.) zur Wahl stehen, schien diese Variante sehr aussichtsreich.

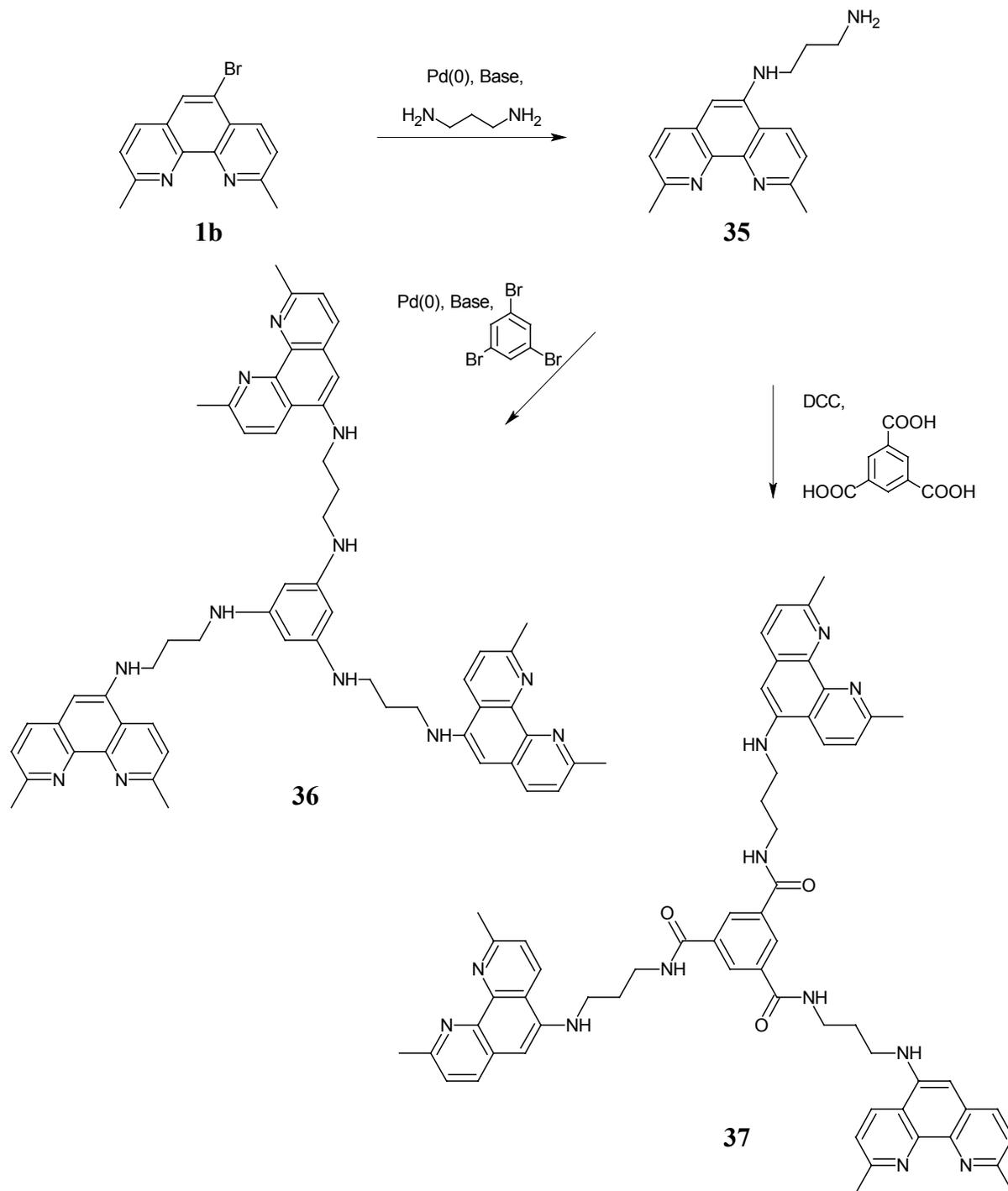


Abb. 3-27: Synthesestrategie B zur Darstellung von Neocuproin-Dendrimeren unter Verwendung der Pd-kat. Aminierung von Arylhalogeniden.

Leider stellte sich heraus, dass schon der erste Reaktionsschritt, die Kupplung des Diamins wieder zu sehr schlecht isolierbaren Produkten führt. Die Gründe dafür sind voraussichtlich die gleichen wie die in Kapitel 3.5.2 diskutierten.

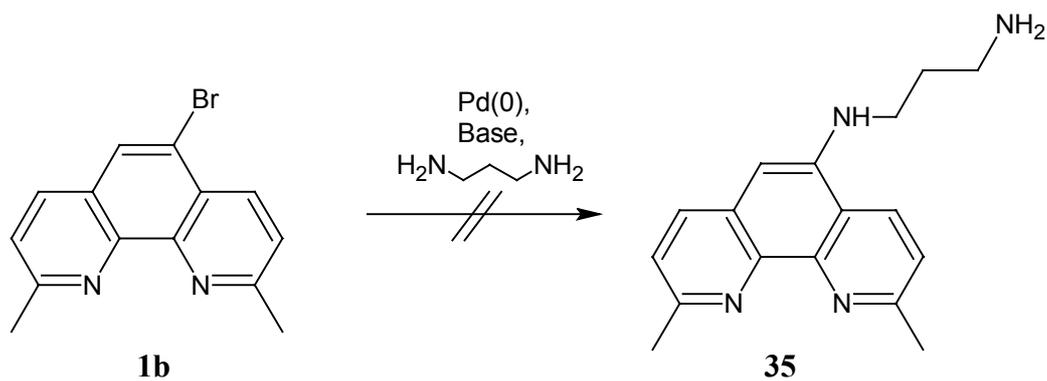


Abb. 3-28: Versuch zur Darstellung von *N*-(2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin-5-yl)propan-1,3-diamin (**35**).

Wie auch schon Strategie A wurde nun auch diese Strategie vorerst ruhen gelassen. Das bedeutet nicht, dass die beiden Syntheserouten nicht durchführbar sind, sondern nur, dass mit Strategie C eine weitere Option zur Verfügung stand, die erfolgversprechender war.

3.5.4 Strategie C

Die dritte und letztlich auch weiter verfolgte Syntheseroute basiert auf der von MOORE und XU^[87] etablierten Synthese von Phenylethynyl-Dendrimeren. Der Schlüsselschritt ist hierbei die Verwendung der Sonogashira-Kupplung. Übertragen auf die Dendrimerfixierung von Neocuproin **1a** ergibt sich damit folgendes Reaktionsschema.

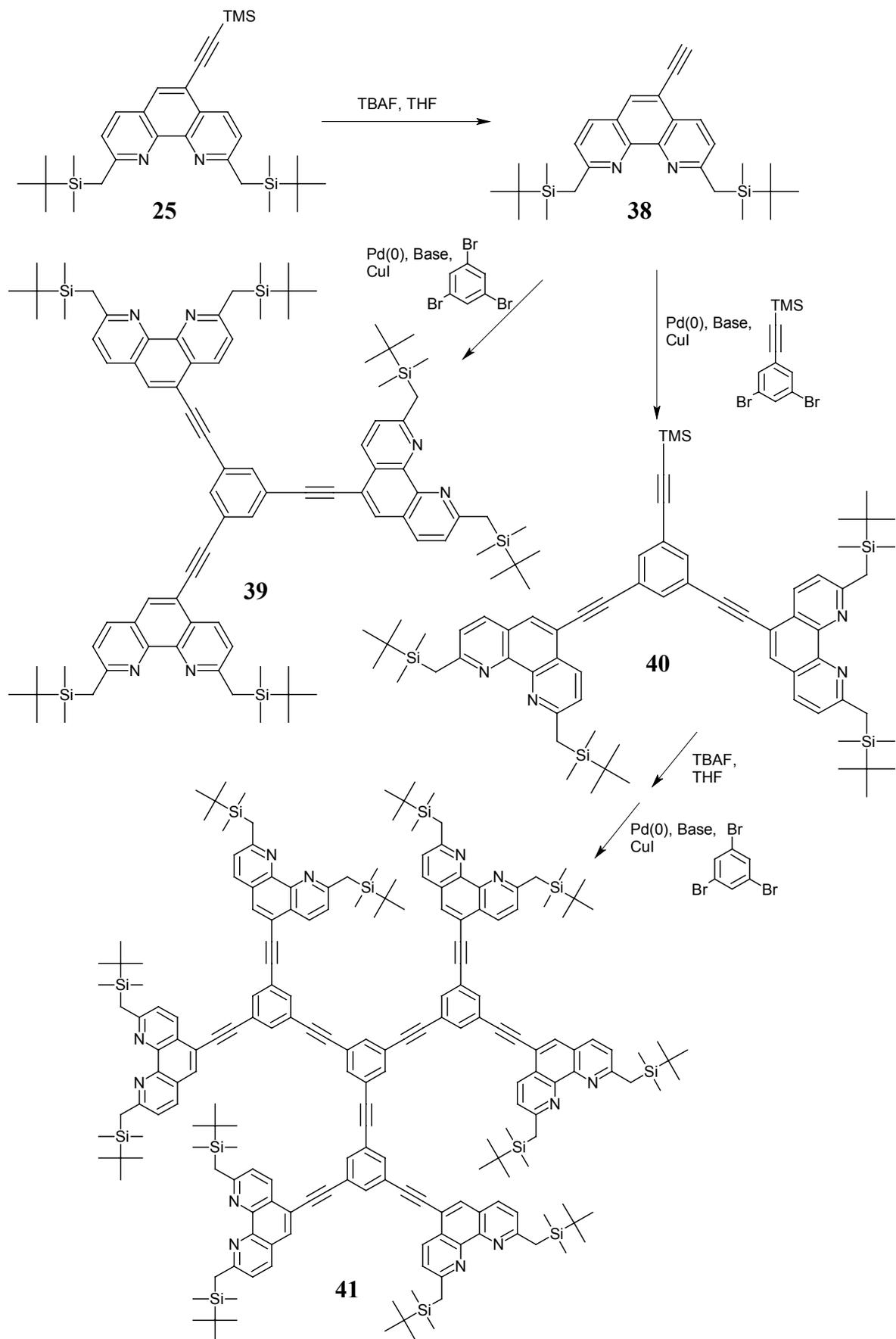


Abb. 3-29: Synthesestrategie C zur Darstellung von Neocuproin-Dendrimern unter Verwendung der Sonogashira-Kupplung.

3.6 Synthese der Neocuproin-Dendrone nach Synthesestrategie C

3.6.1 2,9-Bis[(*tert*-butyldimethylsilyl)methyl]-5-ethinyl-1,10-phenanthrolin (**38**)

Der erste Schritt auf dem Weg zur Synthese der Dendrone war das Entschützen von 2,9-Bis[(*tert*-butyldimethylsilyl)methyl]-5-[(trimethylsilyl)ethinyl]-1,10-phenanthrolin (**25**), um die freie Ethinyl-Funktion für weitere Kupplungsschritte freizusetzen. Dazu wurde eine Lösung von **25** in Tetrahydrofuran zunächst bei Raumtemperatur mit Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat versetzt, was allerdings die Abspaltung aller Silylgruppen bedingte (Ausbeute 64 %). Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt, lässt sich selektiv nur die TMS-Gruppe abspalten, und die TBDMS-Gruppen bleiben unangetastet, was aufgrund der besseren Löslichkeit dieser Verbindungen generell von Vorteil ist. Man erhielt das Neocuproinderivat **38** in einer Ausbeute von 71 %.

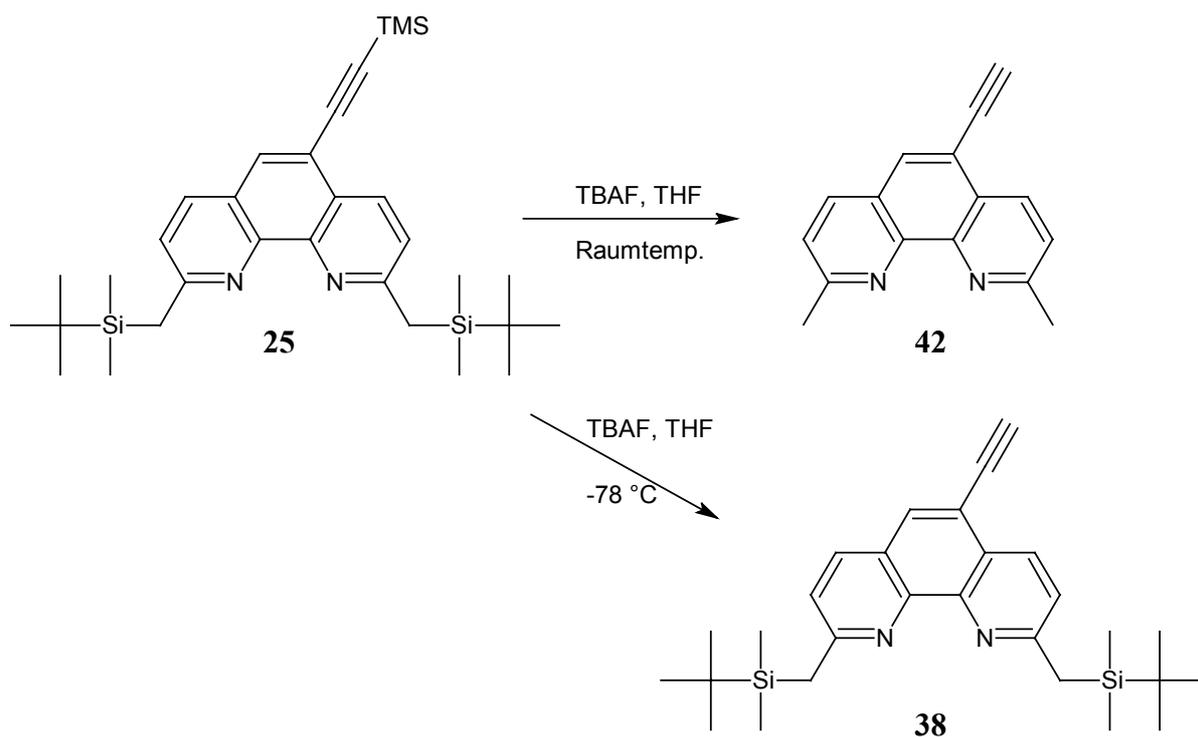


Abb. 3-30: Entschützen von Bis[(*tert*-butyldimethylsilyl)methyl]-5-[(trimethylsilyl)ethinyl]-1,10-phenanthrolin (**25**) mit TBAF in THF bei unterschiedlichen Temperaturen.

3.6.2 1,3,5-Triiodbenzol (**44**) als Kernbaustein

Als Nebenreaktion der Sonogashira-Reaktion wird häufig die oxidative Dimerisierung der Alkinkomponente beobachtet. Falls die sich die Kreuzkupplungsprodukte nur langsam bilden, findet man als Hauptprodukt das Homodimer aus der Konkurrenzreaktion. Diese Tatsache wird so auch von MOORE et al.^[87b] bei der Darstellung höherer Generationen der Phenylethynyl-Dendrimere beschrieben, bei denen die einzelnen Dendrone aufgrund ihres größeren sterischen Anspruchs nicht mehr so schnell mit dem Kernbaustein reagieren können. Bevor nun der Neocupruin-Baustein gekuppelt werden konnten, mussten geeignete Kern- bzw. Brückenbausteine synthetisiert werden. Da die Kreuzkupplung mit Aryliodiden sehr viel schneller abläuft als mit Arylbromiden, wurde 1,3,5-Tribrombenzol (**43**) in das Triiodid **44** überführt, um somit die mögliche Nebenreaktion zurückzudrängen.

Das Triiodid **44** wurde nach einer Vorschrift von MICHL et al.^[88] durch dreistündiges Erhitzen von 1,3,5-Tribrombenzol (**43**), Nickelpulver, Kaliumiodid und Iod in trockenem Dimethylformamid, noch stark verunreinigt mit unvollständig umgesetzten Edukt, erhalten. Nach Sublimation des Rohproduktes konnte das Triiodid in 42 %iger Ausbeute isoliert werden.

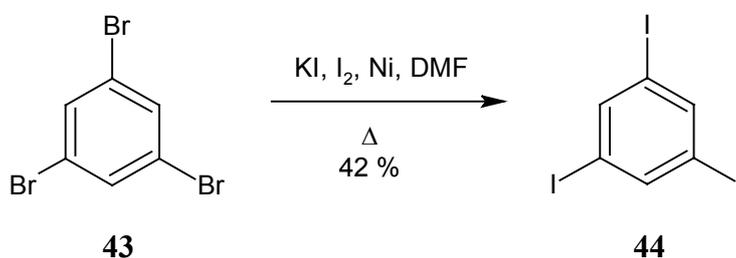


Abb. 3-31: Darstellung von 1,3,5-Triiodbenzol nach MICHL et al.^[88].

3.6.3 1,3,5-Tris[2,9-(*tert*-butyldimethylsilylmethyl)-1,10-phenanthrolyl-5-ethynyl]-benzol (**39**)

Als nächstes wurde nun das Kernstück **44** und das TBDMS-geschützte 5-Ethynylneocuproin **38** unter den gleichen Bedingungen, die schon zuvor bei der Sonogashira-Kupplung verwendet wurden, zum Trimer **39** umgesetzt. Nach Entfernen des Kupfers mit wässriger Kaliumcyanidlösung und chromatographischer Reinigung erhielt man das Produkt in, für eine dreifache Kupplung, guter Ausbeute von 58 %.

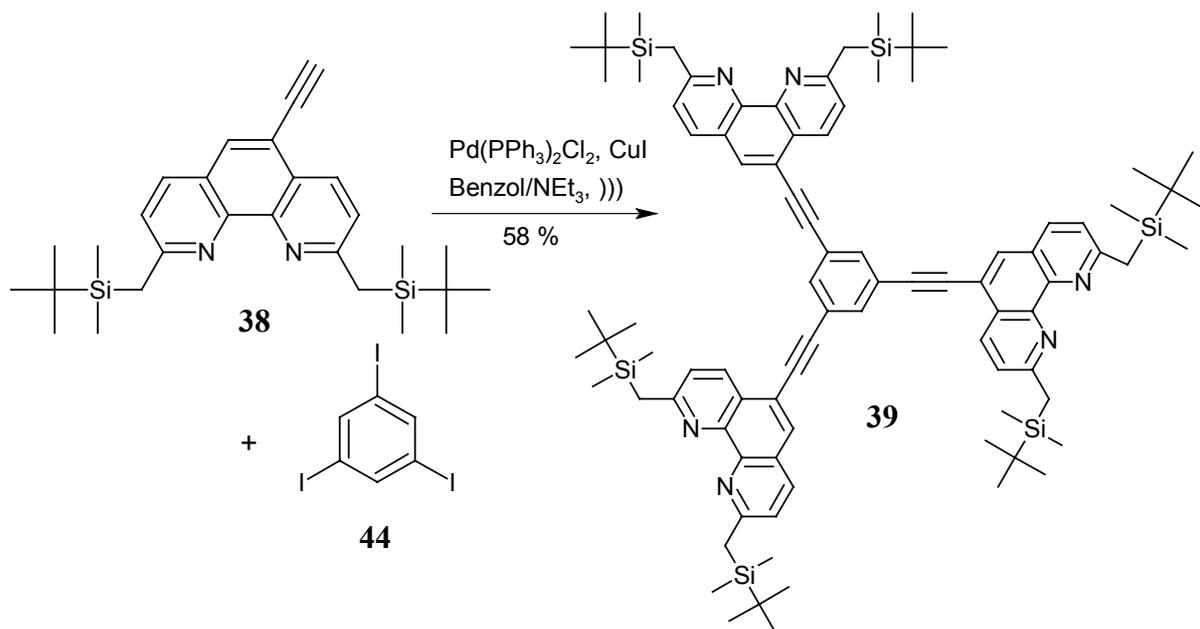


Abb. 3-32: Darstellung von 1,3,5-Tris[2,9-(*tert*-butyldimethylsilylmethyl)-1,10-phenanthrolyl-5-ethinyl]-benzol (**39**).

3.6.4 1,3-Diod-5-[(trimethylsilyl)ethinyl]-benzol (**46**) als Verzweigungseinheit

Um zu der iodierten Verzweigungseinheit **46** zu gelangen, wurde ausgehend vom Tribrombenzol **43** zunächst eine Sonogashira-Kupplung mit einem Äquivalent Trimethylsilylacetylen (TMSA) durchgeführt. Die Ausbeute an 1,3-Dibrom-5-[(trimethylsilyl)ethinyl]-benzol **45** liegt mit 58 % in der gleichen Größenordnung wie die 52 % Ausbeute auf dem von HUMPHREY et al.^[89] beschriebenen, zweistufigen Syntheseweg, der nach Monoiodierung von **43** die Kupplung mit TMSA folgen lässt.

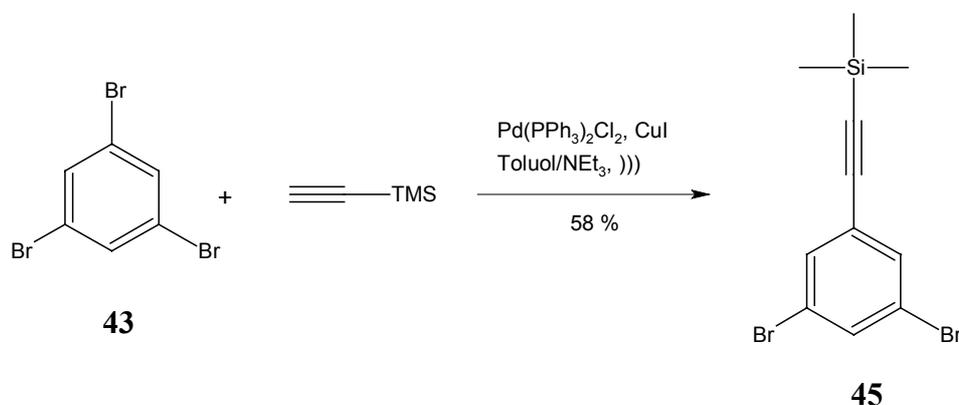


Abb. 3-33: Darstellung von 1,3-Dibrom-5-[(trimethylsilyl)ethinyl]-benzol (**45**).

Der Brom-Iod-Austausch erfolgte durch Lithiierung von **45** mit *tert*-Butyllithium in Diethylether und sich anschließendem Abfangen des Metallorganyls mit Iod^[89]. Man erhielt das Produkt **46** in 69 %iger Ausbeute.

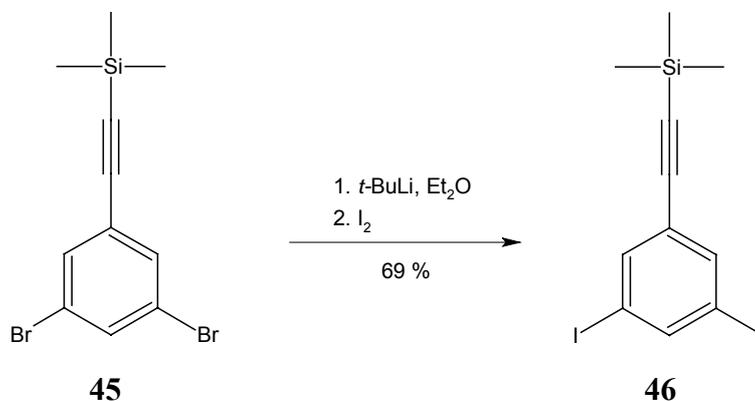


Abb. 3-34: Darstellung von 1,3-Diod-5-[(trimethylsilyl)ethinyl]-benzol (**46**) nach HUMPHREY et al. ^[89].

3.6.5 3,5-Bis[2,9-(*tert*-butyldimethylsilylmethyl)-1,10-phenanthrolinyl-5-ethinyl]-1-ethinyl-benzol (**47**)

Die Kreuzkupplung von 2,9-Bis[(*tert*-butyldimethylsilyl)methyl]-5-ethinyl-1,10-phenanthrolin (**38**) mit der Verzweigungseinheit **46** gab das Trimethylsilyl-geschützte Dendron **40** in einer Ausbeute von 56 %. Das anschließende Abspalten der TMS-Gruppe mit Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat in trockenem Tetrahydrofuran verlief glatt mit 81 %iger Ausbeute.

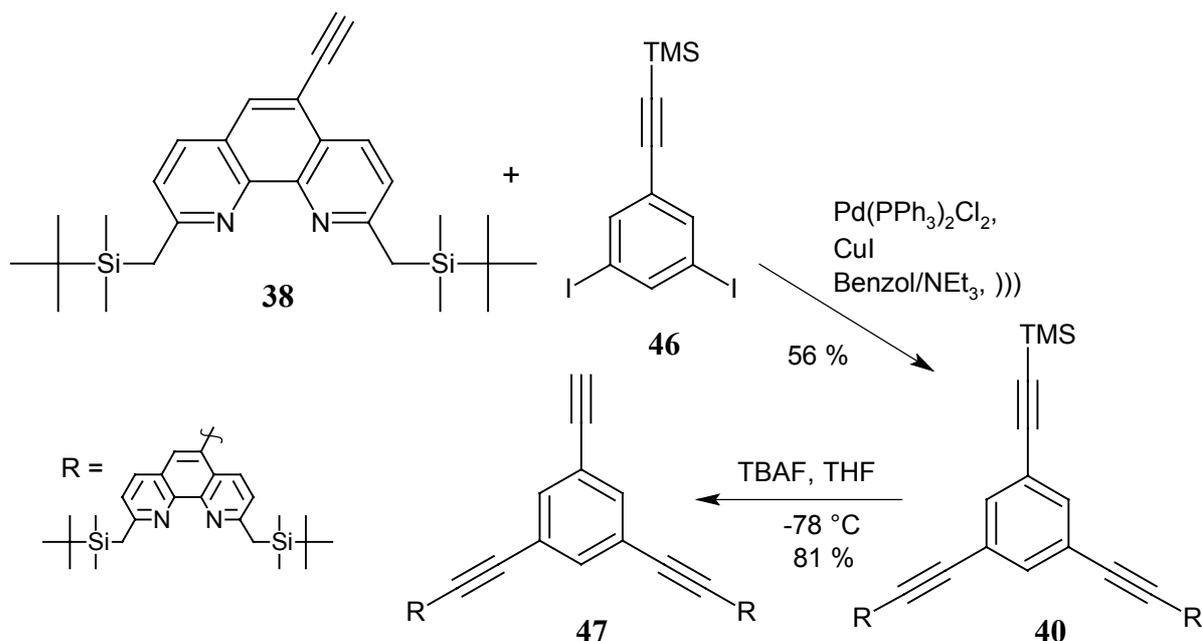


Abb. 3-35: Darstellung der Neocuproin-Dendrone **46** und **47**.

Ein erster Versuch, das erhaltene Neocuproin-Dendron **47** mittels Sonogashira-Kupplung mit 1,3,5-Triiodbenzol **44** zum Hexamer zu verknüpfen, führte zu leider zu einem undefinierbaren Produktgemisch. Dieses ließ sich weder chromatographisch trennen, noch eindeutig charakterisieren. Da für weitere Versuche nicht mehr genug Substanz zur Verfügung stand und die Fixierung von Neocuproin ursprünglich nur als Test der Methodik gedacht war, wurde die Darstellung des Neocuproin-Dendrimers der ersten Generation auf einen späteren Zeitpunkt verschoben. Doch ist es sehr wahrscheinlich, dass eine Optimierung der Reaktionsbedingungen (größerer Überschuss an **47**, mehr Katalysator) das gewünschte Neocuproin-Hexamer liefern wird.

3.7 Fixierung des A,D-Neocuproin-überbrückten Calix[6]arens **15**

Nachdem sich die Syntheseroute C an TBDMS-geschütztem Neocuproin bewährt hatte, sollte die Strategie zur Fixierung des konkaven Reagenzes **15** genutzt werden. Dazu musste ausgehend vom 5-Bromneocuproin-überbrücktem Calix[6]aren **16** eine Acetylenfunktion als Ankergruppe eingeführt werden, um anschließend eine Kupplung an einen Kernbaustein vorzunehmen. An dieser Stelle würde sich herausstellen, ob die vorher angestellten Überlegungen zur Wahl eines geeigneten Dendrimers (siehe Kapitel 3.5.1) richtig waren.

3.7.1 Synthese von 5-Ethynylneocuproin-überbrücktem *tert*-Butylcalix[6]aren **49**

Dieser erste Schritt zur Einführung der Ankergruppe über eine Sonogashira-Reaktion war gleichzeitig auch der Schlüsselschritt, der über das Gelingen aller weiteren Schritte entscheiden sollte. Tatsächlich wurden die schon beim Aufbau der Neocuproin-Dendrone verwandten Reaktionsbedingungen für die Sonogashira-Kupplung vom Bimakrocyclus **16** toleriert. Die Kupplung des Trimethylsilylacetylens (**23**) verlief erfolgreich mit einer isolierten Ausbeute von 54 %. Das Entfernen der TMS-Schutzgruppe mit Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat in THF funktionierte ebenso reibungslos in 91 %iger Ausbeute.

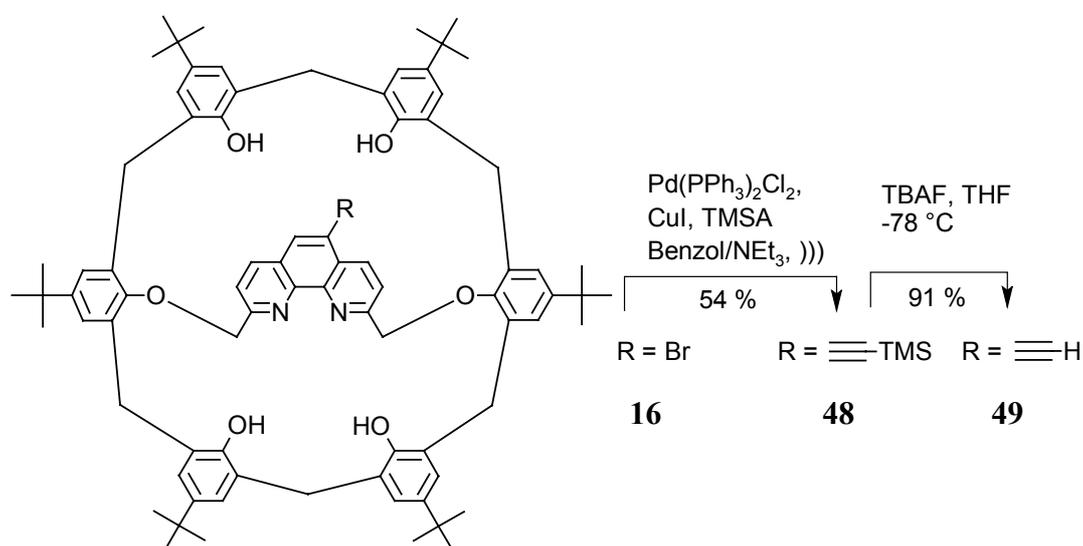


Abb. 3-36: Darstellung von 5-Ethynylneocuproin-überbrücktem *tert*-Butylcalix[6]aren **49**.

3.7.2 Fixierung des konkaven Reagenzes **15** als Trimer **52**

In einem ersten Versuch wurde dann versucht, **49** und 1,3,5-Triiodbenzol (**44**) zu kuppeln. Dazu wurde die Ethin-Komponente in relativ geringem Überschuss (3.3 Äquivalente) zum Kernbaustein gegeben, und wie es sich schon vorher bewährt hatte, mit Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid und Kupferiodid in einem Benzol/Triethylamin-Gemisch im Ultraschallbad für 18 h auf 50 °C erwärmt. Die Analytik gestaltete sich schwieriger als bei bisher synthetisierten Monomeren auf Calixarenbasis, da DC-Kontrolle aufgrund starker "Tailing-Effekte" wenig aufschlussreich war.

Nach einer Vorreinigung auf dem Chromatotron an Kieselgel wurde, da die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren auf ein Substanzgemisch hindeuteten, eine der Größe der Moleküle angemessene

analytische Methode, die MALDI-TOF-Massenspektroskopie eingesetzt, um Aufschluss über die Reaktionsprodukte zu erhalten. Wie sich herausstellte, war zwar das Trimer **52** gebildet worden, außerdem waren aber noch die Massenpeaks des aus einer unvollständigen zweifachen Kupplung resultierenden Dimers **51** und des durch die schon in Kapitel 3.6.2 erwähnte Nebenreaktion gebildete Homodimers **50** sicher zuzuordnen. Zwar lassen sich die Peakintensitäten im Massenspektrum nicht direkt als Ausbeuten der einzelnen Komponenten deuten, doch aufgrund von intensiver Erfahrung mit dieser Substanzklasse konnte abgeschätzt werden, dass es sich bei dem gewünschten Trimer **52** nicht um das Hauptprodukt handelte.

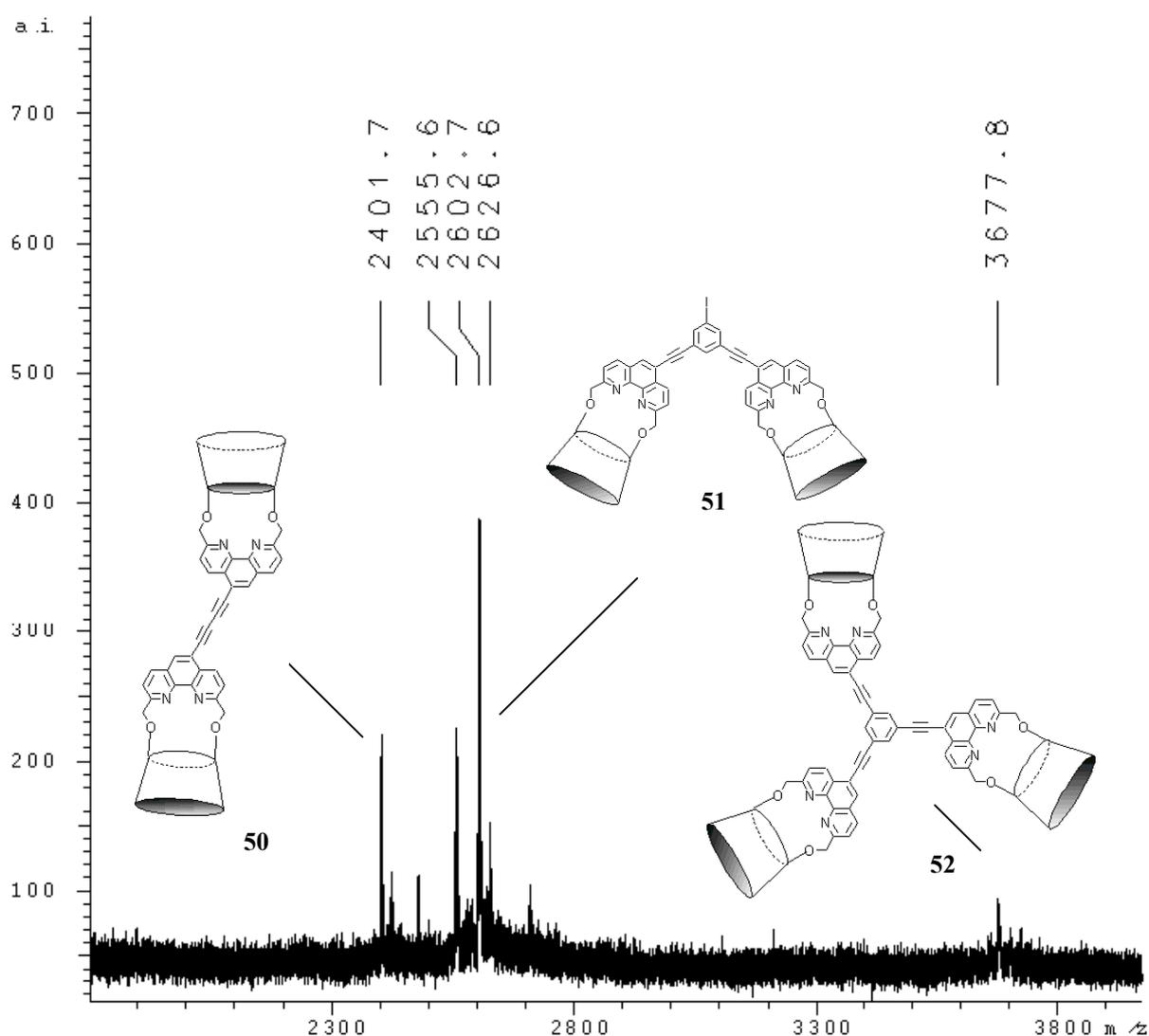


Abb. 3-37: Auszug aus einem MALDI-TOF-Massenspektrum der Reaktion von **49** mit Triiodbenzol (**44**). Außer dem Trimer **52** sind vor allem der Molekülpeak des unvollständig gekuppeltes Produktes **51** und des Homodimers **50** zu erkennen. Zur schematischen Darstellung des überbrückten Calixarens siehe Abb. 3-38.

Die Trennung der Substanzen mittels HPLC an Kieselgel- oder RP-Säulen führte schon mit dem einfachen überbrückten Calix[6]aren **15** wegen sehr breiter Peaks zu keiner vernünftigen Trennung. Da das Monomer **16** aber bereits über eine Molmasse von 1202 verfügt, unterscheiden sich das Trimer **52**, das Homodimer **50** und die unvollständig umgesetzten Produkte massiv in ihrer Größe, so dass eine Trennung via Gelpermeationschromatographie (GPC) versucht wurde. Da allerdings zu diesem Zeitpunkt noch keine saubere Referenzsubstanz zur Verfügung stand und unklar war, wie viel Trimer **52** während der Reaktion überhaupt gebildet wurde, lieferte die Methodik zu diesem Zeitpunkt kein eindeutiges Ergebnis.

Die Reaktion wurde also mit einem größeren Überschuss an 5-Ethynylneocuproin-überbrücktem Calix[6]aren **49** (fünf Äquivalente) und der doppelten der sonst üblichen Menge Kupfer- und Palladiumkatalysator wiederholt. Die MALDI-Massenspektren zeigten, dass sich die Vielfalt der Produkte auf zwei detektierbare reduziert hatte. Dabei handelte es sich um das Trimer **52** und das Homodimer **50** aus der oxidativen Kupplung der Ethynylkomponente **49**, welche sich durch Reinigung an Kieselgel mit Hilfe des Chromatotröns zumindest soweit trennen ließen, dass eine saubere Fraktion (Ausbeute 40 %) von **52** isoliert werden konnte.

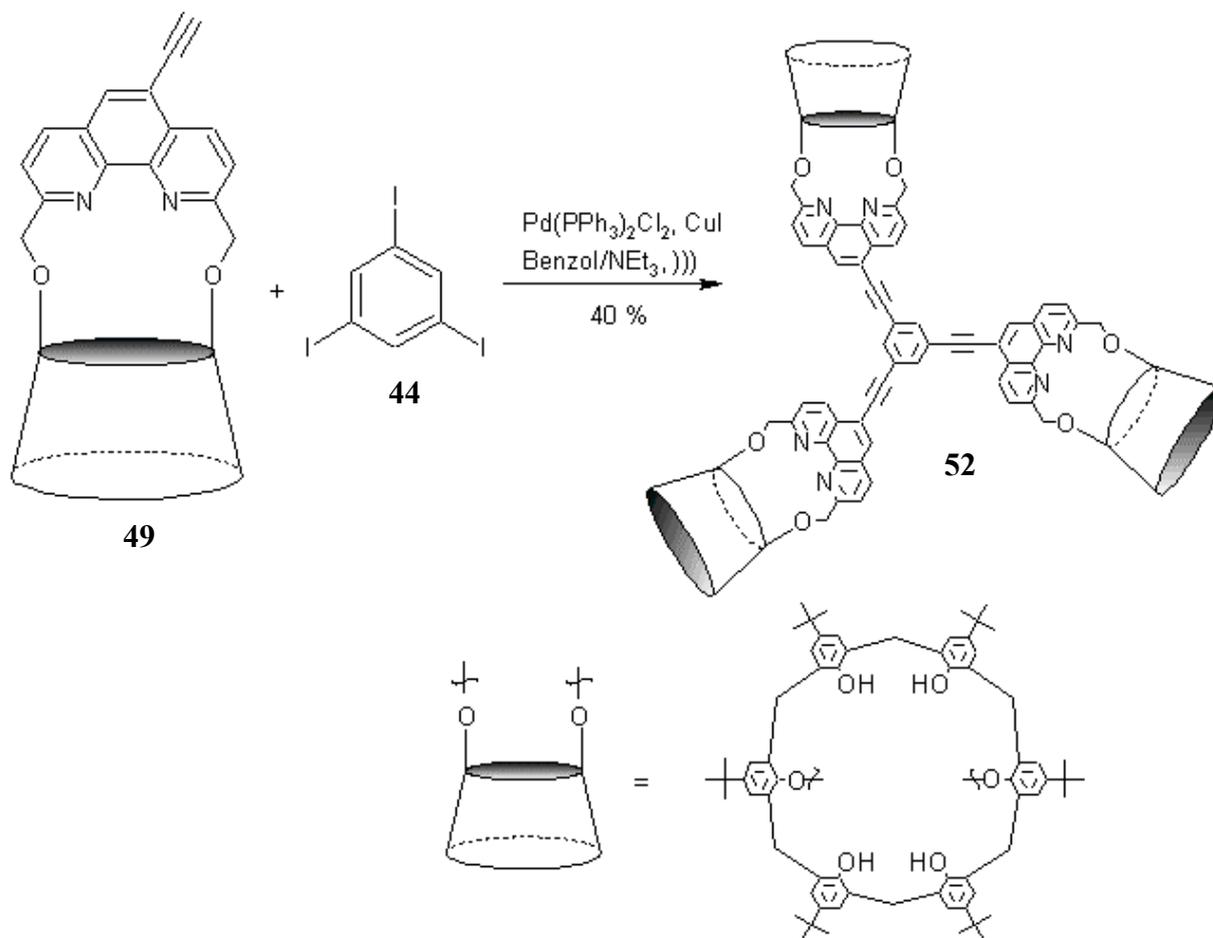


Abb. 3-38: Fixierung von **49** auf 1,3,5-Triiodbenzol (**44**) mittels Sonogashira-Kupplung.

Dass es sich bei dem Produkt tatsächlich um das dreifach gekuppelte handelt, ist außer über massenspektroskopische Daten auch noch am Verhältnis der Integrale der Aryl-Protonen des Kerns bei 8.00 ppm (s, 3 H, Ar- H) zu einem Satz an Phenanthrolin-Protonen, z.B. bei 8.89 ppm (d, $J = 8.5$ Hz, 3 H, Phen- H^4) festzumachen. Bei dem Trimer **52** müsste sich somit ein Verhältnis von 1 : 1 ergeben, welches auch beobachtet wird. Eine Abschätzung des Produktverhältnisses Dimer **50** / Trimer **52** ist analog über das Verhältnis der Integrale der jeweiligen Phenanthrolin- H^4 -NMR Signale möglich.

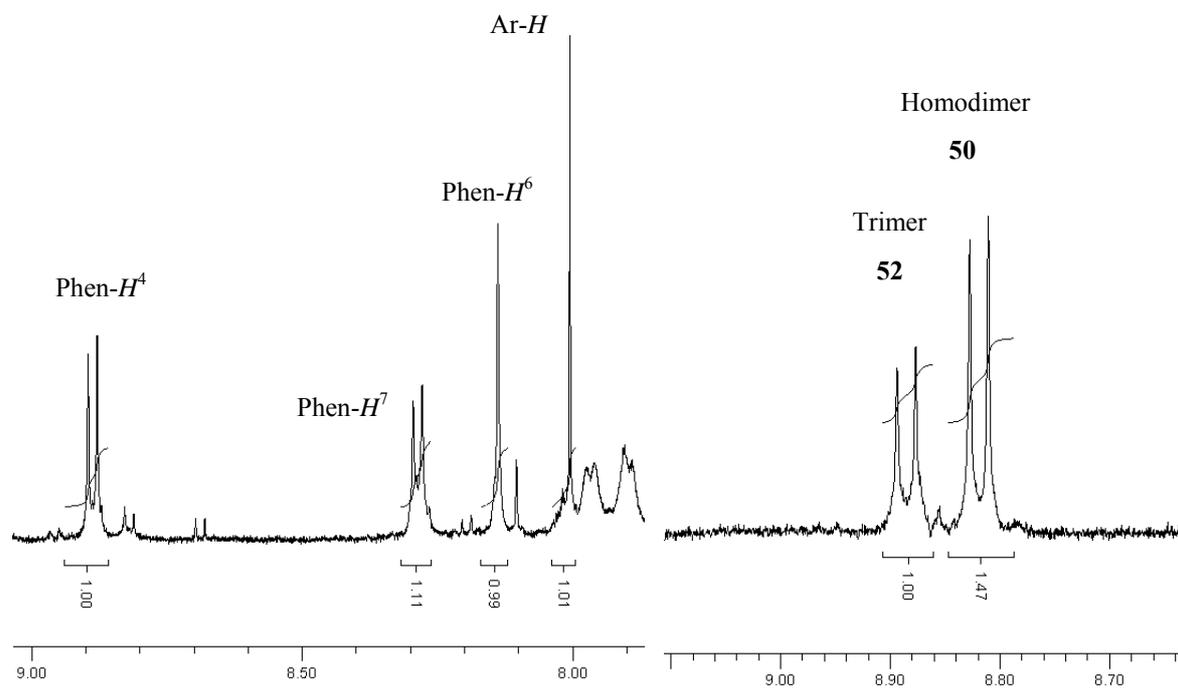


Abb. 3-39: Auszug aus dem aromatischen Bereich der ¹H-Spektren der Reaktion des konkaven Reagenzes **49** mit dem Kernbaustein **44**. Links: Verhältnis der Phenanthrolin-*H*-Integrale zu den Aryl-*H*-Integralen von 1 : 1. Rechts: Verhältnis der Phenanthrolin-*H*⁴-Signale von Trimer **52** zu Homodimer **50** aus einer Mischfraktion von 2 : 3.

Das Primärziel, die Fixierung des konkaven Reagenzes **15** an einer dendritischen Struktur vorzunehmen, war mit der Darstellung des Trimers **52** als kleinstem Vertreter einer Reihe also erreicht. Aus zeitlichen Gründen musste allerdings vorerst auf den Versuch der Synthese der nächsthöheren Generation (Hexamer analog Kapitel 3.5.4) verzichtet werden.

3.7.3 Gelpermeationschromatographie

Mit Hilfe der aufgereinigten Referenzsubstanzen war eine Analytik der Substanzgemische mittels GPC möglich. Um zukünftig die Aufreinigung der Dendrone unter Verwendung von präparativer GPC zu vereinfachen, sind in der folgenden Tabelle die Retentionszeiten (R_t) der wichtigsten Schlüsselverbindungen zur Fixierung des konkaven Reagenzes **15** angegeben.

Tab. 3-2: Retentionszeiten unterschiedlicher Schlüsselverbindungen (ermittelt via GPC-Analytik*).

Verbindung	M_r [g mol^{-1}]	R_t [min]
1,3,5-Triiodbenzol (44)	456	13.77
Neocuproin-überbrücktes Calix[6]aren 15	1178	10.09
5-Ethynylneocuproin-überbrücktes Calix[6]aren 49	1202	9.85
Homodimer 50	2401	9.07
Trimer 52	3677	8.59

* analytische Säule: MZ-SDplus 500 Å, 10 μm , gequollen in DMF; Abmessungen: 8 · 300 mm; Lösungsmittel: DMF, Temp.: 60 °C, Flussrate: 1 mL/min, UV-Detektion bei 280 nm.

4 Lanthanoidenkomplexe

4.1 Allgemeines zu Lanthanoiden

Als Lanthanoide (Ln, früher Lanthanide bzw. Seltenerdmetalle) bezeichnet man die Gruppe von Elementen angefangen bei Lanthan (Ordnungszahl 57) bis einschließlich Lutetium (Ordnungszahl 71). Bei diesen Elementen erfolgt ein Ausbau der noch nicht gesättigten vierten Schale durch 14 *f*-Elektronen von 18 auf 32 Elektronen (*f*-Block-Elemente). Die *f*-Orbitale haben nur geringe Abschirmeigenschaften, und somit reichen die Abstoßungseffekte zwischen den Elektronen nicht aus, die größer werdende Kernladung zu kompensieren. Das führt zur sogenannten *Lanthanoidenkontraktion*, die sich z.B. in der Abnahme der Ionenradien (hier für die Koordinationszahl 6) mit steigender Atommasse von 1.172 Å zu 1.001 Å von La³⁺ bis Lu³⁺ äußert.

Die 4-*f*-Orbitale haben zudem eine geringere radiale Ausdehnung als die besetzten 5s² und 5p⁶-Orbitale und sind dementsprechend von äußeren Einflüssen stärker abgeschirmt. Damit sind sich die Lanthanoide chemisch außerordentlich ähnlich, was früher zu größeren Schwierigkeiten bei ihrer Isolierung und Reindarstellung geführt hat. Das Vorkommen, die Isolierung und die physikalischen bzw. chemischen Eigenschaften sind ausführlich in der Literatur beschrieben^[90].

4.2 Lanthanoide in Komplexen

Die beständigste Oxidationsstufe der Lanthanoide ist die Dreiwertige (Ln³⁺ oder Ln(III)), wenn auch Samarium, Europium und Ytterbium in der zweiwertigen Form und Cer in der vierwertigen Form auftreten können. Wegen ihrer vergleichsweise großen Ionenradien bevorzugen Ln³⁺-Ionen hohe Koordinationszahlen im Bereich von 6 bis 9, die stark variieren können und zudem schwer vorhersagbar sind, da freie Koordinationsstellen häufig mit kleinen Molekülen abgesättigt werden. In dieser Form sind die Ln(III)-Ionen harte Säuren mit einer hohen Affinität für harte Basen wie Sauerstoff sowie kleinere Moleküle und Anionen (z.B. H₂O, Cl⁻ und OH⁻).

Aufgrund ihrer interessanten photochemischen, magnetischen und katalytischen Eigenschaften finden Ln-Komplexe in jüngerer Zeit beispielsweise Anwendung als Lumineszenzsensoren^{[64],[66],[91]}, (langlebige angeregte Zustände, enge Emissionsbanden), als

Kontrastmittel^{[59],[64]} (basierend auf dem paramagnetischen Gd^{3+} -Ion) und als Katalysatoren zur sequenzspezifischen Spaltung der Phosphordiesterbrücken in DNA und RNA^[64].

Besonders interessant in Hinblick auf diese Arbeit sind Liganden auf Phenanthrolin- oder Calixaren-Basis. Erstere wurden von SAMMES et al.^[62] in Form der Eu^{3+} und Tb^{3+} -Komplexe als Lumineszenzsonden zur selektiven Identifikation von DNA-Strängen verwendet. Ein weiteres Beispiel aus dieser Gruppe ist ein von XU et al.^[91] bzw. MUKKALA et al.^[66] verwendeter Phenanthrolin-Ligand zur fluoreszenzspektroskopischen Bestimmung von geringen Mengen an Tb^{3+} . Allerdings erfolgt die Koordination bei diesen Liganden nicht nur über die Ringstickstoffatome, sondern hauptsächlich über am Phenanthrolin-Grundgerüst angebrachte, sauerstoffhaltige Substituenten.

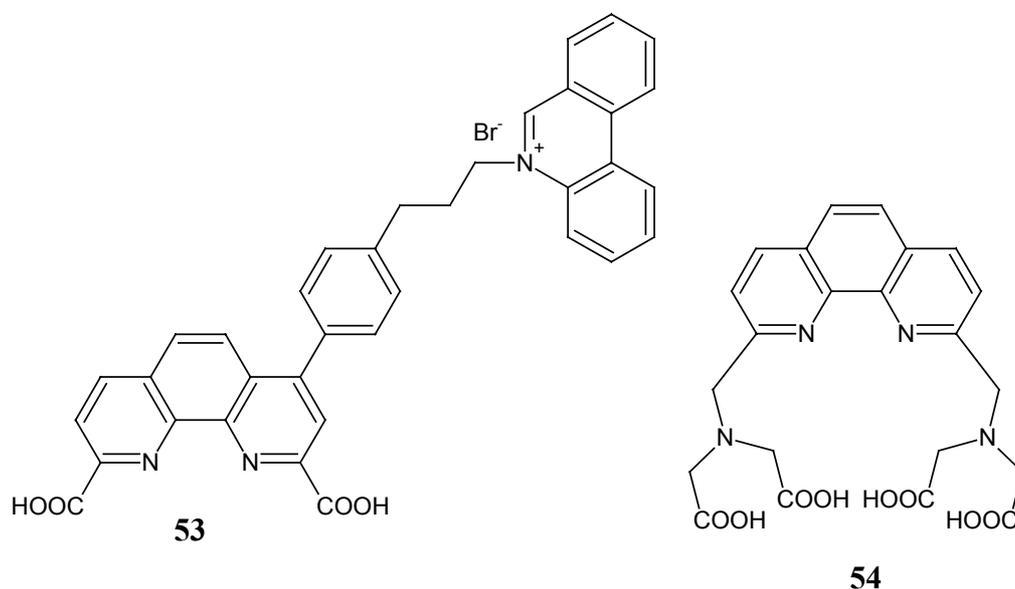


Abb. 4-1: Zwei Beispiele für Liganden auf Phenanthrolin-Basis. Links: Ligand **53** nach SAMMES et al.^[62] Rechts: Ligand **54** nach MUKKALA et al.^[66].

In den letzten Jahren wurden zahlreiche Ln-Komplexe mit Calixaren-Liganden synthetisiert und untersucht^[39c]. Das Calix[4]aren ist auch auf diesem Teilgebiet, wie auf dem gesamten Gebiet der Calixarenchemie, die bestuntersuchte Spezies. Untersuchungen an höheren Calix[n]arenen ($n = 5 - 8$) wurden ebenfalls durchgeführt. Der große Vorteil der Calixaren-Liganden im allgemeinen liegt in der relativen Flexibilität und guten Funktionalisierbarkeit der phenolischen Hydroxygruppen, die dazu in der Lage sind, sich dem Zentralion anzupassen ("induced fit"). So wurden außer den unmodifizierten Calixarenen auch viele substituierte Calixarene untersucht, die mit diversen funktionellen Gruppen sowohl am "*wider rim*" als auch am "*narrow rim*" ausgestattet sind. Zur Darstellung, den Eigenschaften und der

Verwendung dieser Komplexe finden sich in der Literatur^{[39c],[65]} mehrere Quellen, die eine gute Übersicht über dieses Gebiet vermitteln.

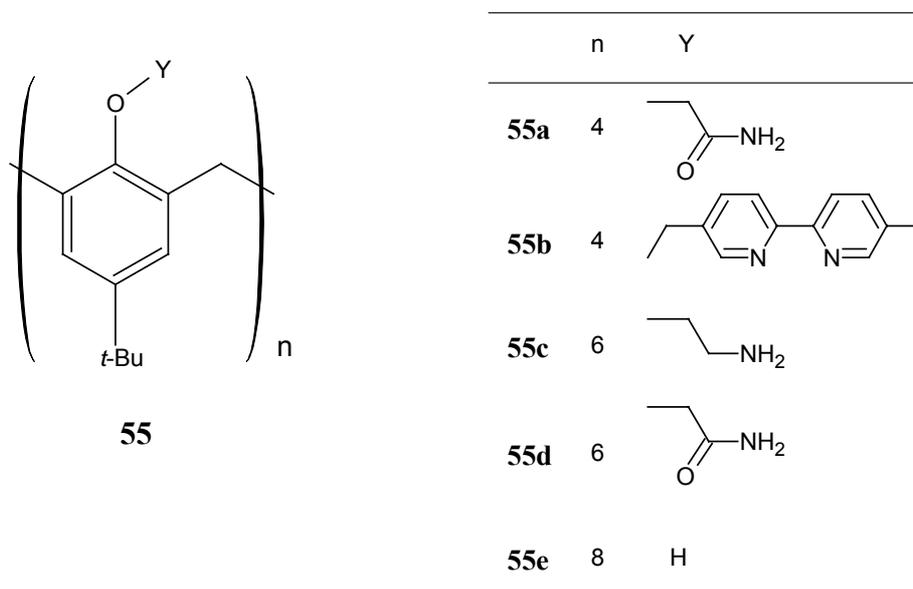


Abb. 4-2: Einige Beispiele für in der Literatur^[39c] beschriebene Liganden auf Calixaren-Basis.

4.3 Synthese der Komplexe von La^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , und Yb^{3+} mit Neocuproin-überbrücktem Calix[6]aren **15** als Ligand

Nachdem schon einige Übergangsmetallkomplexe des konkaven Phenanthrolins auf Calixarenbasis **15**^[26] synthetisiert und untersucht worden sind, war es naheliegend mehr über die Komplexe der *f*-Blockelemente herauszufinden. Außerdem vereint der in dieser Arbeit verwendete Ligand **15** die Eigenschaften des Phenanthrolins und des Calix[6]arens in sich. Beide Substanzklassen wurden schon separat zur Komplexbildung mit Lanthanoiden eingesetzt (siehe Kapitel 4.2).

Zur Darstellung der Komplexe wurden die von der Arbeitsgruppe um HARROWFIELD zur Verfügung gestellten Ln(III)-Chlorate bzw. Nitrate genutzt, die wasserfrei einsetzbar und gut handhabbar (nicht hygroskopisch) sind. Es war wichtig, die Komplexbildung möglichst unter Wasserausschluss vorzunehmen, um ein Ausfallen der schlecht löslichen Hydroxide der Lanthanoide ($\text{Ln}(\text{OH})_3$) zu vermeiden. Aus gleichem Grund wurde dem Lösungsmittel etwas Orthoameisensäuretriethylester zugesetzt. Als Lösungsmittel wurde wasserfreies Dimethylformamid verwendet, da die gebildeten Komplexe in den meisten organischen

Lösungsmitteln sehr schlecht löslich sind. In DMF bleiben die Komplexe, bei richtiger Konzentrationswahl, über einen relativ langen Zeitraum von Stunden bis zu Tagen in Lösung. Ein sofortiges Ausfallen war auch nicht erwünscht, da langsames Kristallisieren die Chancen erhöht, röntgenfähige Kristalle zu erhalten. So wurde eine äquimolare Lösung des jeweiligen Metallsalzes zu einer Lösung des Liganden **15** gegeben.

Mit Zugabe eines Überschusses an Triethylamin war die Komplexbildung rein qualitativ an einer mehr oder minder intensiven Färbung der Reaktionslösung zu erkennen (Eu - orange; La, Tb, Yb - gelb). Die nach mehreren Tagen ausgefallenen Komplexe wurden abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und konnten in einer Ausbeute von 45 % - 71 % isoliert werden. Der Yb(III)-Komplex lieferte einen röntgenfähigen Kristall, dessen Struktur gelöst wurde.

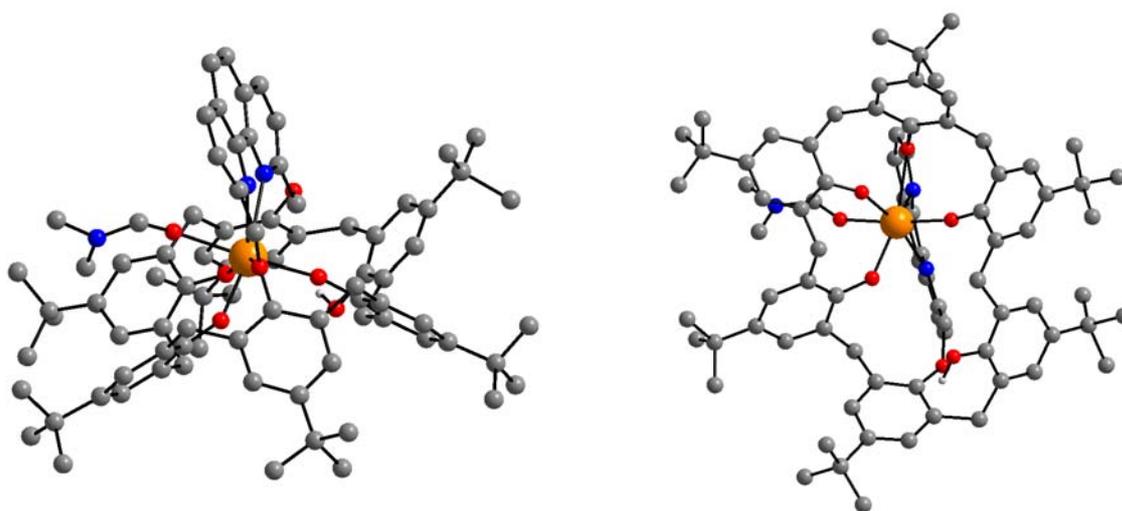


Abb. 4-3: Röntgenstruktur des Yb(III)-Komplexes von Neocuproin-überbrücktem *tert*-Butylcalix[6]aren **15** ($[\text{C}_{80}\text{H}_{89}\text{N}_2\text{O}_6 \cdot \text{Yb} \cdot \text{DMF}] \cdot 3 \text{ DMF}$, kristallisiert aus DMF). Links: Seitliche Ansicht entlang der Phenanthrolin-Ringebene. Rechts: Ansicht durch den Calixaren-Kelch (größere Abbildungen im Anhang). Nicht koordinierende Lösungsmittelmoleküle und alle Wasserstoffatome bis auf die der phenolischen Hydroxygruppen wurden der Übersicht halber entfernt. Die Neocuproin-Brücke ist zu einer Seite geneigt und steht somit nicht senkrecht auf der Calixaren-Ebene. Auch ist die Brücke zu einem Phenolring A bzw. D hin verschoben und das Calix[6]aren liegt in einer *uduuuu*-Konformation vor. Das Yb(III)-Ion ist siebenfach koordiniert, dabei werden 3 Bindungen zu deprotonierten, phenolischen Hydroxygruppen, eine zu einem Brückensauerstoff, eine zu dem Sauerstoff im koordinierten DMF und zwei zu den Phenanthrolin-Stickstoffatomen ausgebildet.

Anders als bei dem bereits von LÖFFLER^[26] synthetisierten Europium(III)-Komplex, in dem der konkave Phenanthrolin-Ligand **15** in seiner neutralen Form vorliegt, wurde hier durch Basenzugabe das deprotonierte, überbrückte Calix[6]aren **15** zur Komplexbildung genutzt. Anionische Calixarenkomplexe besitzen laut Literatur^[65] unter anderem den Vorteil einer höheren Stabilität gegenüber Hydrolyse. Auch sind die Komplexe unter basischen Bedingungen im Gegensatz zur ungeladenen Variante und den einzelnen Komponenten

(Metallsalze, Ligand **15**) farbig, was eine einfache Bestimmung der Bildungskonstante und der Komplexstöchiometrie via UV/VIS-Titration ermöglicht. Die angefertigten Massenspektren lieferten zwar ausschließlich die Molekülpeaks der 1 : 1 Metall/Ligand-Komplexe (M:L), doch konnte dieses Verhältnis durch Elementaranalytik nicht bestätigt werden, da die Messergebnisse aufgrund nur unvollständig zu entfernender Lösungsmittelreste bzw. Gegenionen und Wasser aus der Raumluft (DMF, DMSO, H₂O, ClO₄⁻, NO₃⁻) nicht aussagekräftig genug waren. Um die Frage nach den Komplexbildungskonstanten und der Stöchiometrie der Ln-Komplexe zu klären, wurde für alle vier Komplexe eine UV-Titration durchgeführt.

5 Untersuchung der Lanthanoidenkomplexe

5.1 Allgemeines zur Komplexbildung

Unter Komplexen (Koordinationsverbindungen) versteht man Moleküle oder Ionen ML_n , in denen an ein ungeladenes oder geladenes Zentralatom (M) entsprechend seiner Koordinationszahl (n) mehrere ungeladene oder geladene, ein oder mehratomige Gruppen, die Liganden (L), angelagert sind. Vereinfacht dargestellt kommt es zur Komplexbildung, wenn eine Wechselwirkung zwischen freien oder π -Elektronenpaaren des Liganden mit unbesetzten Orbitalen des Zentralatoms zu einem Energiegewinn führt. Zur Erklärung dieses Bindungszustands und der daraus folgenden Eigenschaften der Komplexe sei an dieser Stelle auf die ausführlich in der Literatur^[90] beschriebene *Valence-Bond*-, die *Ligandenfeld*- und die allgemeinere *Molekülorbitaltheorie* verwiesen.

Die Komplexbildung kann allgemein durch folgende Gleichung beschrieben werden:



L = Ligand

M = Zentralteilchen

m, n = Koordinationszahlen

K_{Ass} = Assoziationskonstante

Zur Bestimmung der Komplexstöchiometrie stehen verschiedene Methoden zur Verfügung^[92]. Eine Methode wäre die bereits erwähnte Bestimmung der Bindekonstanten aus einer Elementaranalyse oder nach der "Methode der kontinuierlichen Veränderung", dem sogenannten "Job-Plot"^{[92],[93]}.

Eine andere Möglichkeit ist die Ableitung der Stöchiometrie aus einer Titrationskurve, denn prinzipiell kann die Bindekonstante aus der Konzentrationsabhängigkeit einer beliebigen Eigenschaft abgeleitet werden, die direkt proportional zu der Konzentration nur einer der Komponenten (M, L oder $M_m L_n$) ist. Bei dieser Eigenschaft kann es sich z.B. um Absorption,

Fluoreszenz, die chemische Verschiebung δ eines NMR-Signals oder die Leitfähigkeit handeln, denn nach dem Massenwirkungsgesetz gilt:

$$K_{\text{Ass}} = \frac{[\text{M}_m \text{L}_n]}{[\text{M}]^m \cdot [\text{L}]^n}$$

5.2 Untersuchung der Komplexe mittels UV/VIS-Spektroskopie

Die in dieser Arbeit untersuchte Größe war die Absorption von elektromagnetischer Strahlung in einem Wellenlängenbereich von 190 - 820 nm (UV/VIS-Spektroskopie). Diese Methode bot sich an, da die gebildeten Komplexe eine LMCT-Absorptionsbande (ligand to metal charge transfer) im sichtbaren Bereich des Spektrums aufweisen, in dem weder die eingesetzten Metallsalze noch der Ligand **15** absorbierten. Diese Spektroskopieart hat außerdem den Vorteil einer kurzen Messzeit und einem verhältnismäßig einfachen apparativen Aufwand. Da die zur Messung benötigte Substanzmenge ausgesprochen gering ist und die maximal bestimmbare Komplexstabilitätskonstante direkt von der eingesetzten Substanzmenge abhängt (siehe Kapitel 10), ist diese Methode bei relativ schwerlöslichen Verbindungen und großen Assoziationskonstanten geradezu ideal.

5.2.1 Grundlagen zur Bestimmung der Komplexstabilitätskonstanten

Die Absorption (Extinktion) einer Lösung lässt sich durch das Lambert-Beersche Gesetz beschreiben:

Gl. 1:
$$A = \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

A = Absorption

I_0 = Intensität des einfallenden Lichts

I = Intensität des austretenden Lichts

ε = molarer Extinktionskoeffizient

c = Konzentration

d = Schichtdicke der Lösung

Werden die Spektren immer in der gleichen Küvette aufgenommen, ist die Schichtdicke (d) konstant und Gl. 1 lässt sich zu Gl. 2 vereinfachen:

Gl. 2:
$$\frac{A}{d} = A' = \varepsilon \cdot c$$

Die Absorption ist in verdünnter Lösung eine additive Eigenschaft, so dass für n absorbierende Spezies in der Lösung gilt:

Gl. 3:
$$A'_{\text{ges}} = \sum_n A'_n = \sum_n \varepsilon_n \cdot c_n$$

Unterscheiden sich der Extinktionskoeffizient von Komplex und Ausgangssubstanzen, folgt für die Änderung der Konzentration einer absorbierenden Spezies in der Lösung auch eine Änderung der Gesamtabsorption. Erfolgt die Metallsalzzugabe bei der titrimetrischen Bestimmung der Assoziationskonstante (K_{Ass}) zu einer definierten Menge an freiem Liganden in kleinen Schritten, liegen drei unterschiedliche Spezies in der Lösung vor (Metallsalz, freier Ligand und Komplex). Für die Gesamttextinktion ergibt sich somit aus Gl. 2 und Gl. 3:

Gl. 4:
$$A'_{\text{ges}} = A'_M + A'_L + A'_{\text{ML}}$$

Gl. 5:
$$= \varepsilon_M \cdot c_M + \varepsilon_L \cdot c_L + \varepsilon_{\text{ML}} \cdot c_{\text{ML}}$$

Bei einer Komplexstöchiometrie von 1 : 1 (Metall : Ligand) kann die Konzentration des Metallions und des freien Liganden durch $c_M = c_{M_0} - c_{\text{ML}}$ bzw. $c_L = c_{L_0} - c_{\text{ML}}$ ersetzt werden (c_{M_0} , c_{L_0} = eingesetzte Konzentration des Metallsalzes bzw. des freien Liganden). Damit wird aus Gl. 5:

Gl. 6:
$$A'_{\text{ges}} = \varepsilon_M \cdot (c_{M_0} - c_{\text{ML}}) + \varepsilon_L \cdot (c_{L_0} - c_{\text{ML}}) + \varepsilon_{\text{ML}} \cdot c_{\text{ML}}$$

Nach der Konzentration des Komplexes (c_{ML}) aufgelöst:

$$\text{Gl. 7:} \quad c_{ML} = \frac{A'_{\text{ges}} - \varepsilon_L \cdot c_{L_0} - \varepsilon_M \cdot c_{M_0}}{(\varepsilon_{ML} - \varepsilon_L - \varepsilon_M)}$$

Der Extinktionskoeffizient des Komplexes (ε_{ML}) ist durch Zugabe eines großen Überschusses an Metallion zu dem vorgelegten Liganden bestimmbar. Unter der Annahme, dass der Ligand vollständig komplexiert vorliegt, entspricht die Konzentration des Komplexes (c_{ML}) der des eingesetzten Liganden (c_{L_0}). Mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes erhält man:

$$\text{Gl. 8:} \quad c_{ML} = \frac{\frac{A'_{\text{ges}}}{c_{L_0}} - \frac{A'_{L_0}}{c_{L_0}} - \frac{A'_{M_0}}{c_{M_0}}}{\frac{A'_{\text{max}}}{c_{L_0}} - \frac{A'_{L_0}}{c_{L_0}} - \frac{A'_{M_0}}{c_{M_0}}}$$

Da die verwendeten Metallsalze nicht in dem untersuchten Wellenlängenbereich absorbieren ($A'_{M_0} = 0$), folgt:

$$\text{Gl. 9:} \quad c_{ML} = \frac{\frac{A'_{\text{ges}}}{c_{L_0}} - \frac{A'_{L_0}}{c_{L_0}}}{\frac{A'_{\text{max}}}{c_{L_0}} - \frac{A'_{L_0}}{c_{L_0}}}$$

$$\text{Gl. 10:} \quad = \frac{A'_{\text{ges}} - A'_{L_0}}{A'_{\text{max}} - A'_{L_0}} \cdot c_{L_0}$$

Mit dem Massenwirkungsgesetz für einen 1 : 1 -Komplex, ergibt sich für K_{Ass} ein Ausdruck der nur bekannte oder bestimmbare Variablen enthält:

$$\text{Gl. 11:} \quad K_{\text{Ass}} = \frac{c_{ML}}{(c_{M_0} - c_{ML})(c_{L_0} - c_{ML})}$$

Diese Gleichung gilt allerdings nur für 1 : 1-Komplexe. Eine analoge mathematische Betrachtung würde auch für einen 2 : 1-Komplex ein Ergebnis liefern. Allerdings nur, wenn der gebildete Komplex die einzige vorliegende Spezies am Äquivalenzpunkt ist. Da die

Stöchiometrie aber nicht von vornherein klar war, wurde die Auswertung mit dem Programm Specfit/32^[94] vorgenommen. Das Problem wird hier auf eine wesentlich effizientere Art und Weise gelöst, nämlich über eine numerische Kurvenanpassung, die es erlaubt, mehrere gleichzeitig vorliegende Stöchiometrien mit zu berücksichtigen.

5.2.2 Bestimmung der Assoziationskonstanten der Komplexe

Bevor die Komplexe mittels UV-Titration vermessen werden konnten, musste ein Lösungsmittel gefunden werden, in dem sowohl die Metallsalze, der freie Ligand als auch die gebildeten Komplexe im untersuchten Konzentrationsbereich löslich sind. Das Lösungsmittel musste außerdem die Anforderung erfüllen, im für die Auswertung erforderlichen Wellenlängenbereich (350 nm - 600 nm) transparent zu sein. Zunächst wurde versucht, das von LÖFFLER verwendete binäre System von Acetonitril/Chloroform einzusetzen, um die ermittelten Konstanten mit denen der Übergangsmetalle vergleichen zu können. Es stellte sich allerdings heraus, dass die Löslichkeit der Ln-Komplexe darin nicht groß genug war, und daher wurde schließlich auf trockenes Dimethylsulfoxid (DMSO) zurückgegriffen.

Die Titration erfolgte immer nach dem gleichen Prinzip. Es wurde eine Lösung des Liganden **15** ($c = 1.0 \text{ mM}$) in DMSO vorgelegt und mit 4 Äquivalenten Triethylamin versetzt. Die Metallsalzzugabe erfolgte dann in Schritten von 0.1 Äquivalenten, wobei die Konzentration der Salzlösung in DMSO so gewählt wurde, dass pro Zugabe 5 μL benötigt wurden (die Volumenänderung wurde bei der Auswertung mit Specfit/32^[94] berücksichtigt). Die auf 25 °C temperierte Lösung wurde gerührt und vor jeder Messung wurde fünf Minuten gewartet, um eine vollständige Durchmischung und eine Einstellung des Gleichgewichtes abzuwarten. Die Messung der Spektren erfolgte in einem Wellenlängenbereich von 190 nm - 810 nm (gerätebedingt) wobei das Spektrum von 190 nm - 263 nm von der Eigenabsorption des Lösungsmittels (DMSO uv-cutoff = 263 nm) bestimmt wird. Zur Auswertung wurde dann der Bereich des Spektrums (350 nm - 600 nm) verwendet, dessen Absorptionsänderung der Bildung der Lanthanoiden-Komplexe zuzuschreiben war. Die Titration wurde solange fortgeführt, bis die Spektren keine Änderung mehr zeigten. In der folgenden Abbildung ist exemplarisch das Titrationsspektrum des konkaven Phenanthrolins **15** mit $\text{Tb(III)(ClO}_4)_3(\text{DMSO})_8$ gezeigt.

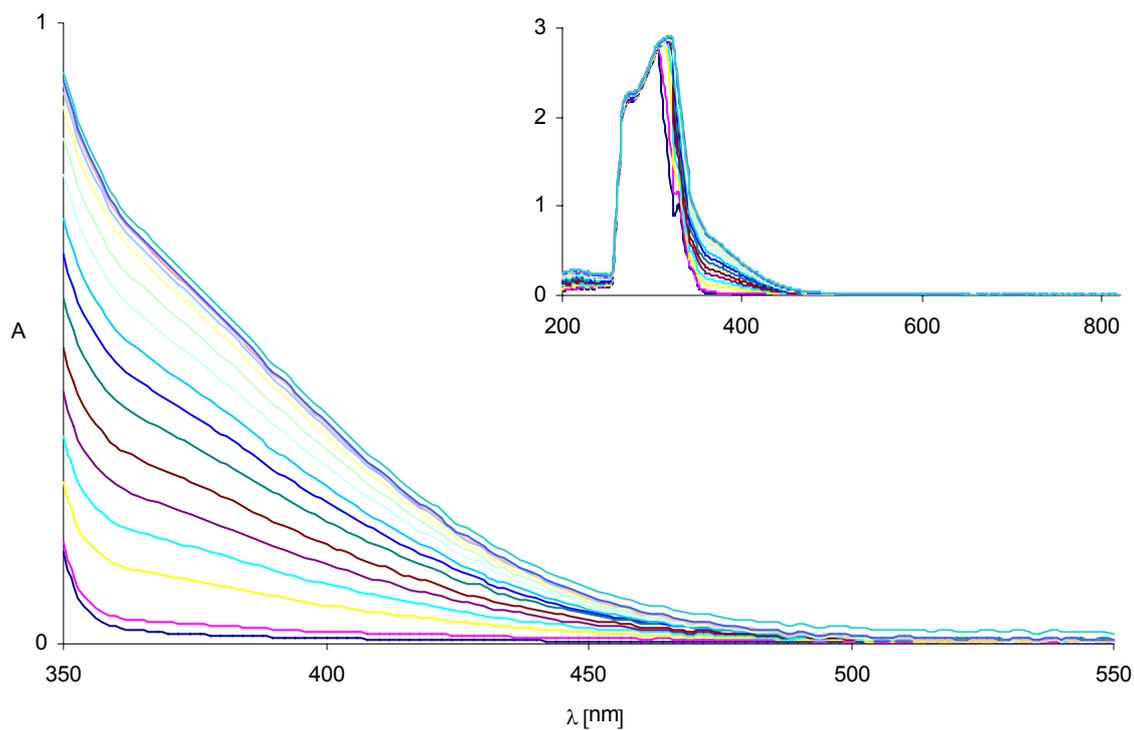


Abb. 5-1: Titrationsspektrum vom Liganden **15** mit $\text{Tb(III)(ClO}_4)_3(\text{DMSO})_8$ in DMSO; vollständig (oben rechts), und der für die Auswertung relevante Ausschnitt.

Die unterste Titrationskurve entspricht dabei der Absorption des freien Liganden. Deutlich zu erkennen ist, dass die Absorption im Bereich von 350 nm bis 500 nm mit Zugabe des Metallsalzes schrittweise zunimmt, bis sie ab einem Verhältnis Metallsalz/Ligand von 1 : 1 nahezu konstant bleibt. Besser zu erkennen ist dies allerdings in einer Auftragung von ΔA gegen Äquivalente Metallsalz bei einer festen Wellenlänge.

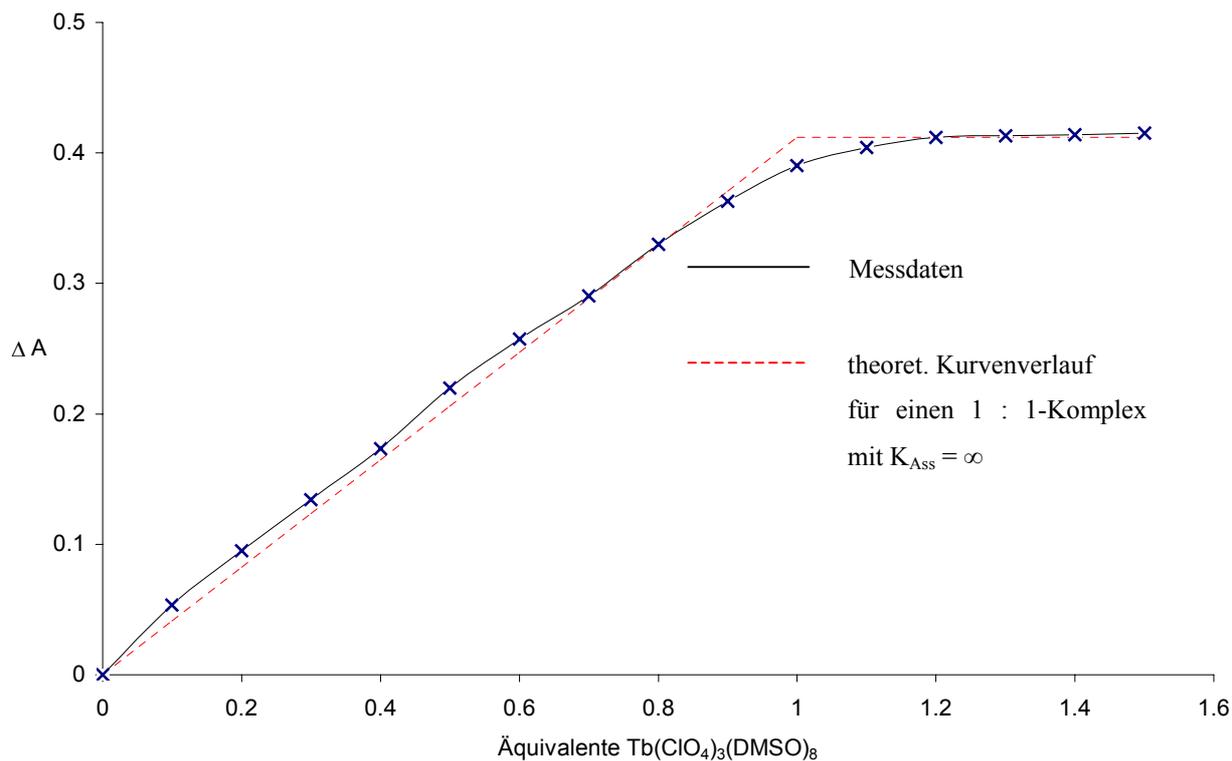


Abb. 5-2: Auftragung der Absorptionsänderung (ΔA) über die Metallsalzzugabe bei einer Wellenlänge (λ) von 390 nm in DMSO.

Die gute Übereinstimmung von theoretischem und praktischem Kurvenverlauf ist auch ein rein qualitatives Indiz für die ausschließliche Bildung eines 1 : 1-Komplexes. Bestätigt wird dieser Befund durch die numerische Auswertung der Titrationskurven zur Bestimmung der Assoziationskonstanten, denn nur eine Kurvenanpassung mit einem Metall/Ligand-Verhältnis von 1 : 1 liefert Werte mit einer vernünftigen Fehlertoleranz.

Tab. 5-1: Ergebnisse der Berechnung der Assoziationskonstanten K_{Ass} und der Komplexstöchiometrie unter Verwendung von Specfit/32^[94], für die Ln(III)-Komplexe des Calixarenliganden **15**.

Lanthanoid	Kurvenanpassung bei [nm]	$\log K_{\text{Ass}}$	Standardabweichung	M : L
La	350 - 600	4.0	0.3	1 : 1
Eu	350 - 600	4.7	0.3	1 : 1
Tb	350 - 550	4.5	0.3	1 : 1
Yb	370 - 500	4.2	0.2	1 : 1

Um besser erkennen zu können, ob der Ligand **15** eine gewisse Selektivität gegenüber den untersuchten Lanthanoiden zeigt, die mit der *Lanthanoidenkontraktion* zusammenhängt, wurden die erhaltenen Assoziationskonstanten gegen den jeweiligen Ionenradius aufgetragen.

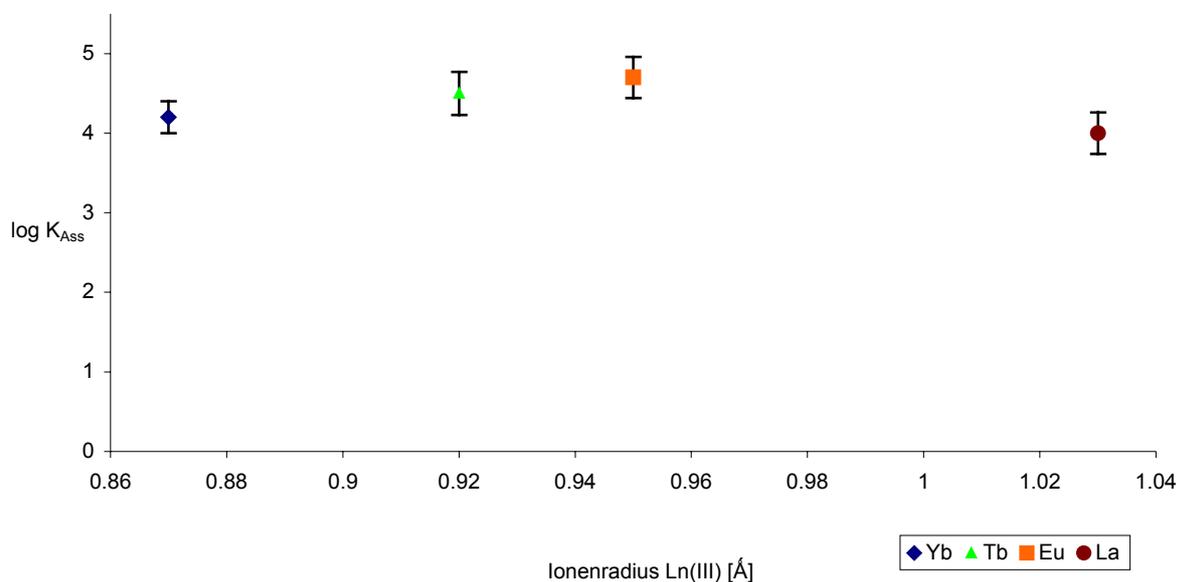


Abb. 5-3: Auftragung der gemessenen Assoziationskonstanten ($\log K_{\text{Ass}}$) der Ln(III)-Komplexe des Calixarenliganden **15** gegen den Radius der Ln(III)-Ionen mit Fehlerbalken für die Standardabweichung.

Obwohl zur Bestimmung der Assoziationskonstanten Lanthanoide gewählt wurden, die aus dem Anfang, der Mitte und dem Ende der Reihe stammen, konnte sich, wie aus Abb. 5-3 ersichtlich wird, kein eindeutiger Trend zu der Größe der Ionen feststellen lassen. Um ganz

sicher zu gehen, müssten noch weitere Messwerte aufgenommen werden. Die Wahrscheinlichkeit, eine Korrelation zum Ionenradius zu finden, ist jedoch relativ gering, da das überbrückte Calix[6]aren **15** in der Lage ist, sich mittels der räumlich flexiblen, phenolischen Hydroxygruppen, dem Zentralteilchen anzupassen.

6 Strukturuntersuchungen zum konkaven Liganden 15

Die geometrischen Eigenheiten der erhaltenen Röntgenstrukturen des Neocuproin-überbrückten Calix[6]arens **15** warfen einige Fragen auf, die zu diskutieren zunächst einer genaueren Erläuterung der möglichen Konformationen der Calixarene und deren Nomenklatur bedarf.

6.1 Konformationen der Calixarene

Aufgrund der freien Drehbarkeit um die σ -Bindungen der Methylengruppe zweier benachbarter Aryl-Ringe können die Calixarene in unterschiedlichen Konformationen vorliegen. Dabei kommt es zu einer Inversion einer oder mehrerer Aryleinheiten. Die Anzahl der möglichen Konformere und deren Flexibilität hängt dabei stark von der Größe der Calix[n]arene ab. Die selektive Fixierung in nur einer räumlichen Anordnung und deren Untersuchung stellt eine nicht gerade einfache Aufgabe dar, die allerdings auch eine ganze Reihe von neuen Möglichkeiten eröffnet. Nicht ohne Grund wird das am besten untersuchte Mitglied dieser Verbindungsklasse, das Calix[4]aren, auch als "dreidimensionaler Benzolring des Chemikers" bezeichnet. Wo es einem Chemiker gelingt, mit Hilfe des Benzolrings Substituenten gezielt in einer Ebene (zwei Dimensionen) auszurichten, lässt sich das Grundgerüst des Calix[4]arens dazu nutzen, Substituenten in eine bestimmte geometrische Ausrichtung im Raum (drei Dimensionen) zu bringen. Weil das Calix[4]aren über weniger Konformere verfügt als seine größeren Homologen und auch nicht ganz so flexibel und damit leichter handhabbar ist, widmen sich ihm ca. 80 % der Literatur dieses Gebietes.

6.1.1 Konformationen des Calix[4]arens **56**

Die Calix[4]arene können theoretisch in vier unterschiedlichen, stabilen Konformationen vorliegen. Funktionalisierte Calix[4]arene liegen meist in einer Vorzugskonformation vor, doch lassen sich auch mehrere Konformere nebeneinander isolieren. Folgt man der "Kelch"-Analogie der Calixarene, werden diese meist mit den Hydroxygruppen nach unten orientiert dargestellt. Die vorliegende Arbeit befasst sich jedoch mit überbrückten Calixarenen und damit ist eine Darstellung vorteilhaft, in der die Hydroxygruppen nach oben zeigen. Die folgenden Abbildungen weichen daher gegebenenfalls von der in der Literatur üblichen Darstellungsweise ab (siehe Kapitel 1.2.2), was aber auf die Nomenklatur keinen Einfluss hat. Des Weiteren werden die Calixarene der Übersichtlichkeit halber in einigen Abbildungen fortan schematisch dargestellt.

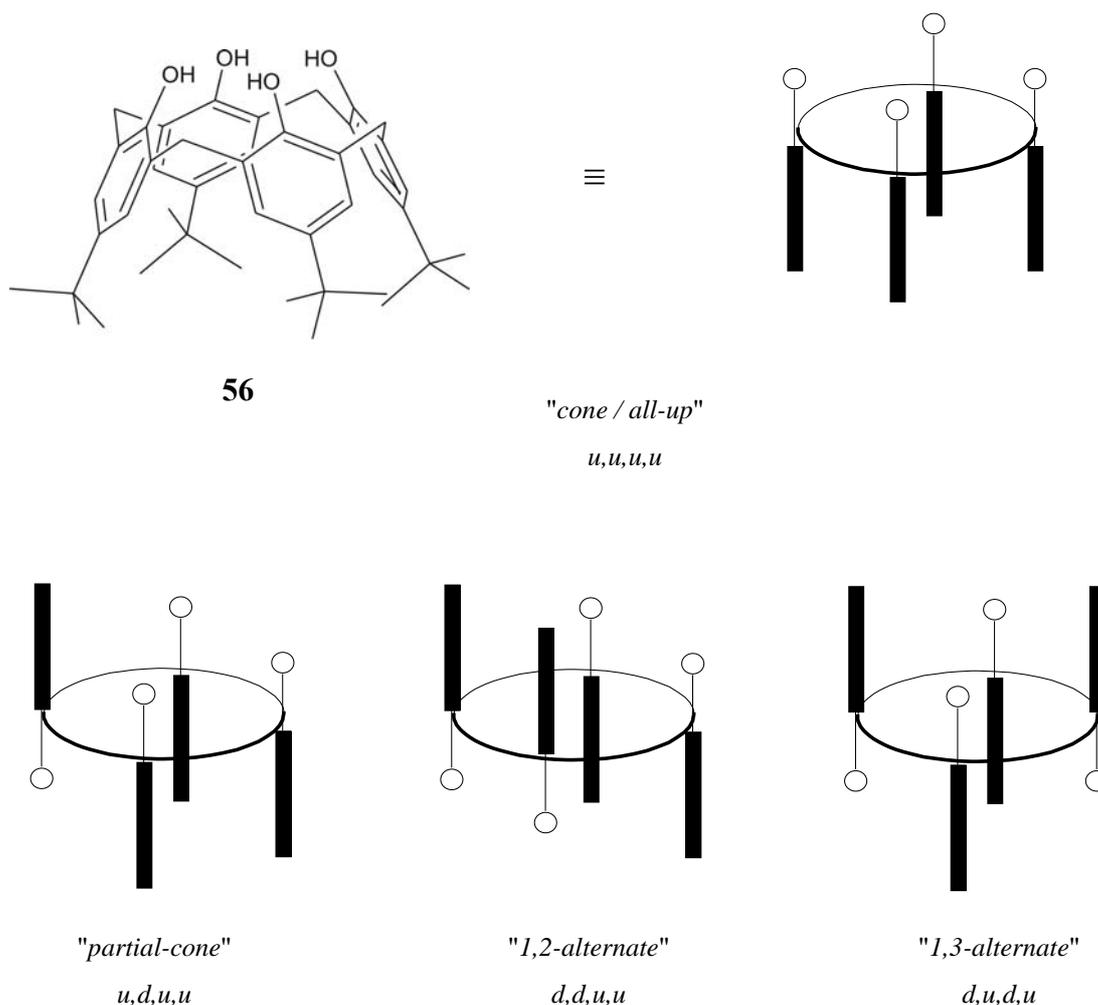


Abb. 6-1: Stabile Konformere des Calix[4]arens **56**.

In Abb. 6-1 sind die vier stabilen Konformere des *tert*-Butylcalix[4]arens (**56**) mit zwei alternativen Möglichkeiten der Nomenklatur wiedergegeben. Die Termini "*cone*", "*partial-cone*" und "*alternate*" sind auf größere Calixarene leider nicht mehr eindeutig übertragbar und daher wurde von GUTSCHE^[40] eine allgemeiner anwendbare Nomenklatur vorgeschlagen. Die Abkürzung "*up*" (*u*) bzw. "*down*" (*d*) beschreibt normalerweise die Orientierung der Arylgruppen am "*upper-rim*" - oben - und den Hydroxygruppen am "*lower-rim*" - unten - (siehe Einleitung). Bei der hier verwendeten Form der Darstellung werden daher logischerweise die Hydroxygruppen statt der Arylgruppen als Orientierungspunkt verwendet. Es ergibt sich jedoch in jedem Fall für die "*cone*"-Konformation die alternative Bezeichnung "*u,u,u,u*".

Da die einzelnen Phenoleinheiten der Calixarene, wie bereits erwähnt, sehr flexibel sind, wurden zusätzlich die Termini "*in*" und "*out*" eingeführt^[39b]. Diese Erweiterung der Nomenklatur bezieht sich auf eine mögliche und häufig beobachtete Abweichung von der idealisierten Stellung der Arylringe (nahezu senkrecht auf der Ringebene der Calixarene). Das Kürzel "*in*" bedeutet damit - hin zum - und "*out*" - weg vom - Calixarenring.

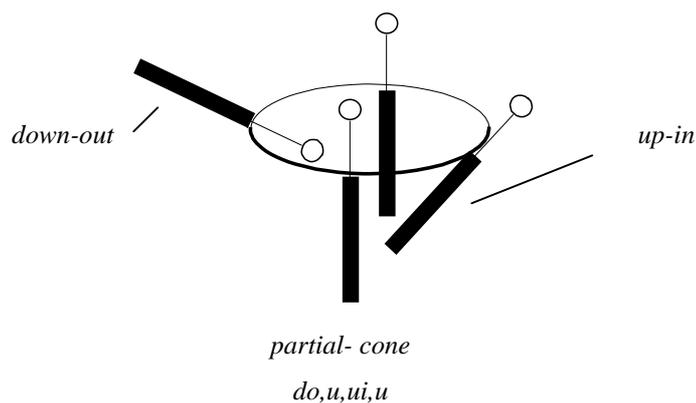


Abb. 6-2: Erläuterungen zur um "*in*" und "*out*" (bezogen auf die Arylringe) erweiterten Calixarennomenklatur.

6.1.2 Konformationen des Calix[6]arens 14

Die konformative Mobilität und Vielfalt der Calix[6]arene übertrifft die der Calix[4]arene bei weitem, und so sind im Folgenden die möglichen Hauptkonformationen und ihre Nomenklatur wiedergegeben.

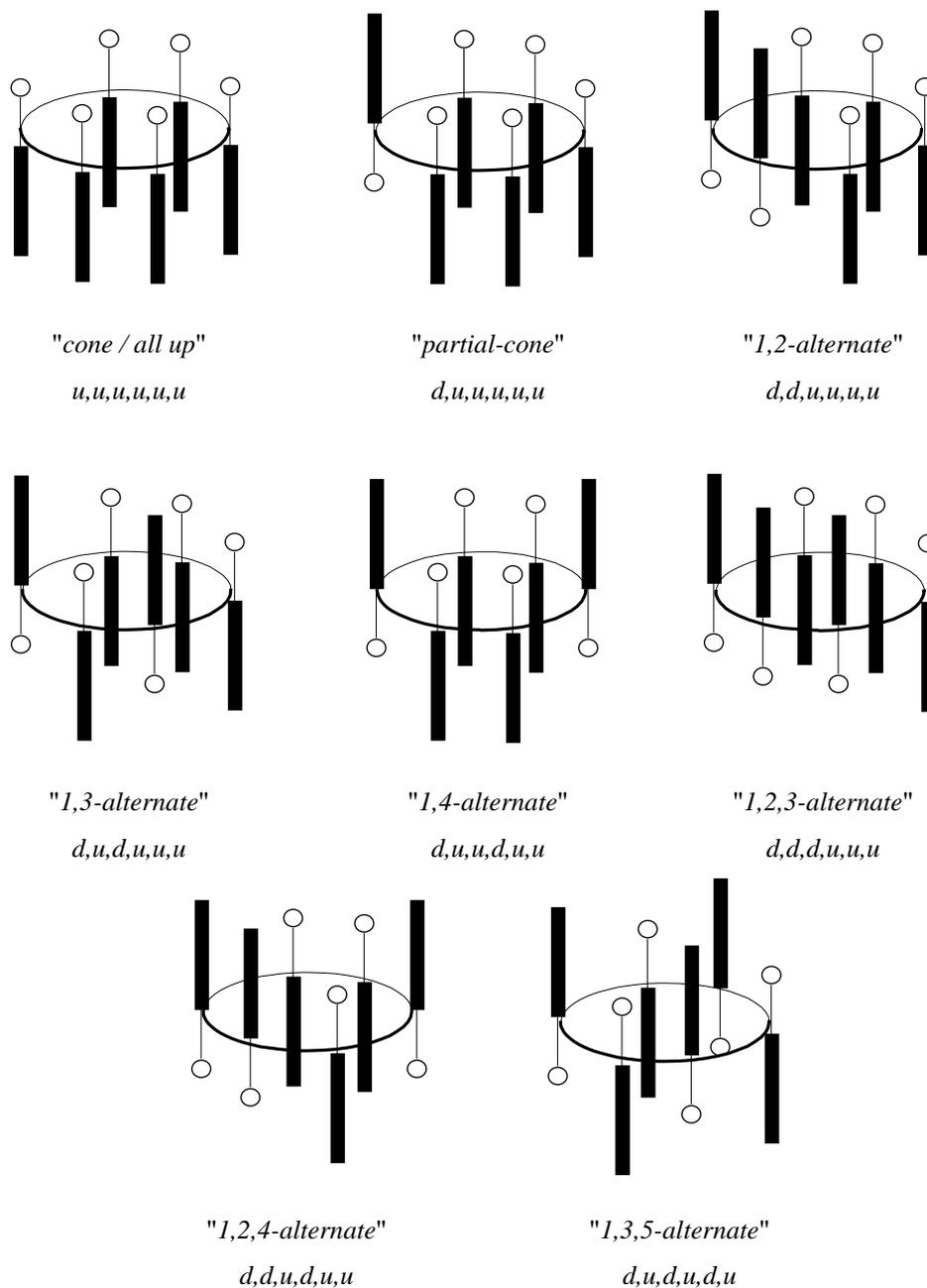


Abb. 6-3: Die acht möglichen Hauptkonformere des Calix[6]arens 14.

Am hier behandelten Spezialfall des A,D-überbrückten Calix[6]arens 15 wird abschließend noch eine weitere Verfeinerung der Konformationsnomenklatur erläutert. Dabei geht es um die möglichen Extremstellungen der Methylengruppen zwischen den Phenylringen im Bezug zum gebildeten Calixarenring. Um deren geometrische Eigenheiten zu beschreiben, werden die Begriffe "*winged*" und "*pinched*" verwendet⁹⁵. In

Abb. 6-4 ist der Sachverhalt schematisch dargestellt. Die betreffenden Methylgruppen sind rot markiert. Steht die Methylgruppe nach außen wird sie mit "winged" bezeichnet, steht sie nach innen nennt man sie "pinched". Abhängig von der Stellung und gegebenenfalls vorhandenen Substituenten ergeben sich damit für die resultierenden Konformere auch unterschiedliche Energien.

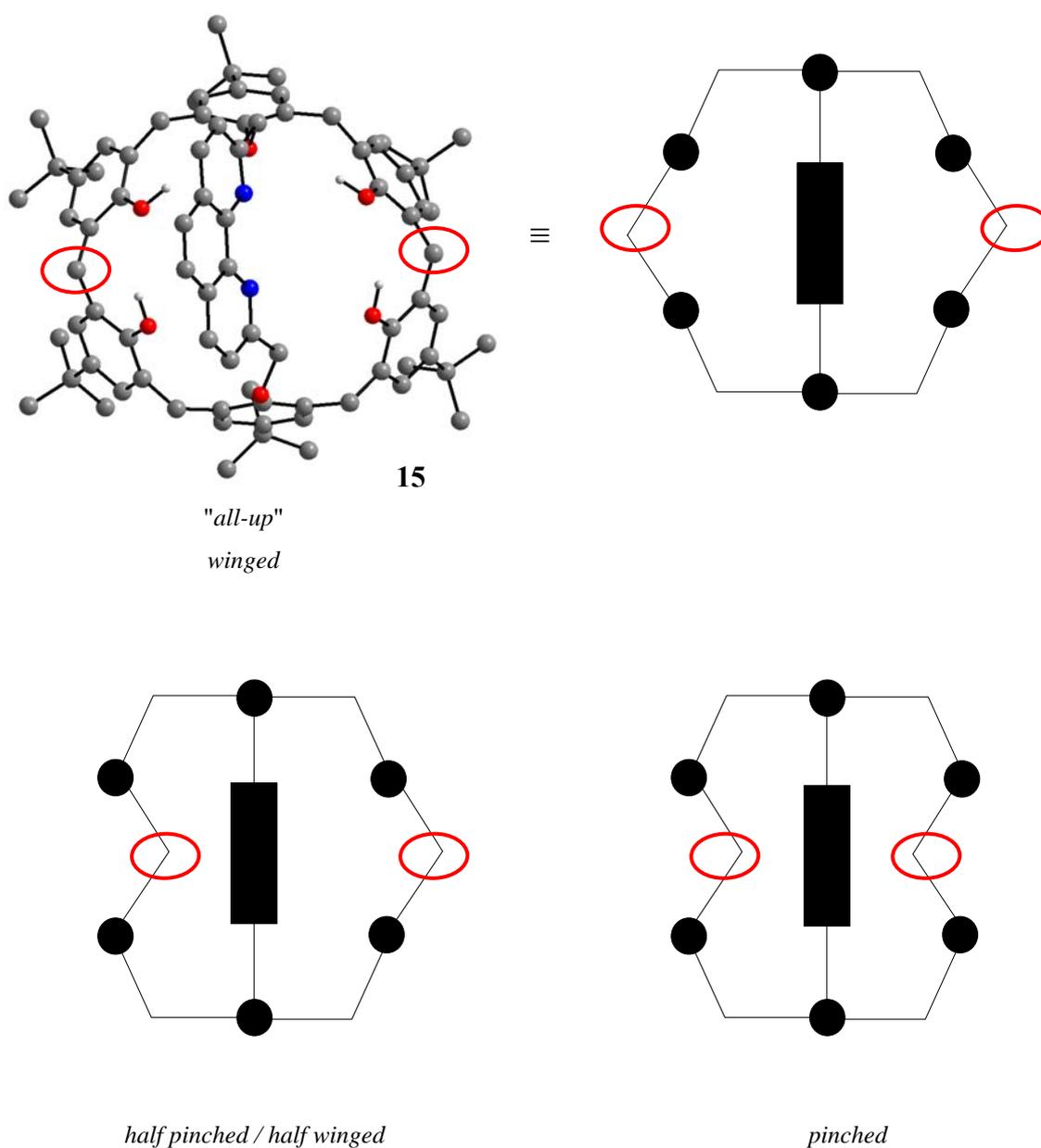


Abb. 6-4: Erläuterung der "pinched-winged"-Nomenklatur anhand des Neocuproin-überbrückten Calix[6]arens **15** (cone-Konformation als Kugel-Stab-Modell aus PM3-Rechnung in Ansicht von oben) und dessen schematischer Darstellung. Die *winged* oder *pinched* angeordneten Methylengruppen von Interesse sind rot gekennzeichnet.

6.2 Ergebnisse aus NMR-Untersuchungen

^1H -NMR-Untersuchungen stellen eine gute Möglichkeit der Konformationsanalyse von Calixarenen in Lösung dar. Von besonderer Aussagekraft sind dabei die Anzahl und Form der Signale der Methylenprotonen zwischen den Arylgruppen und die der Protonen der *tert*-Butylgruppen in *para*-Stellung der Aromaten (falls vorhanden).

Zwei Systeme auf der Basis des überbrückten Calix[6]arens sind bislang sehr ausgiebig mittels NMR-Messungen untersucht worden. Dabei handelt es sich zum einen um den freien Liganden **15** und zum anderen um dessen Kupfer(I)-Komplex. Die Details dieser Untersuchungen wurden von LÖFFLER^[26] ausführlich beschrieben, und so beschränkt sich der folgende Abschnitt darauf, eine eher qualitative Zusammenfassung der Ergebnisse und der daraus resultierenden Erkenntnisse über das untersuchte System zu geben.

Die ^1H -NMR-Spektren lassen auf sehr symmetrische Moleküle schließen, bei denen die Neocuproin-Brücke symmetrisch oberhalb des Calixarenrings angeordnet ist. Untersuchungen an vergleichbaren Molekülen^[96] (Xylol bzw. 2,6-Pyridin-überbrückte Calix[6]arene) ergaben allerdings, dass die Brücke zu einer Seite geneigt vorliegt und damit die Ebene der Brückenbausteine und die des Calixarenrings nicht senkrecht aufeinander stehen. Dass diese niedrigere Symmetrie in den Spektren nicht zu sehen ist, liegt an einer auf der NMR-Zeitskala schnellen "Flip"-Bewegung, die die beiden Konformere ineinander umwandelt. Eine Möglichkeit, diesen Sachverhalt genauer zu untersuchen, war die von LÖFFLER^[26] durchgeführte Messung der Spektren bei einer niedrigeren Temperatur, um damit den Schwingmechanismus zu verlangsamen und eine Aufspaltung der Signale zu erreichen. Für den freien Liganden **15** war selbst bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ (geräteimmanentes Limit) keine Aufspaltung festzustellen. Bei dem Kupfer(I)-komplex des Liganden **15** kam es allerdings schon bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Aufspaltung der Signale, die auf eine niedrigere Symmetrie schließen lässt, und die sich nicht allein durch ein Einfrieren der Flip-Bewegung deuten lässt. Eine mögliche Erklärung dafür wäre der Einfluss des Kupferions selbst oder das Vorliegen einer anderen als der bisher für den Liganden **15** angenommenen "*all-up*"-Konformation (siehe Kapitel 6.3).

Zusammengefasst ergibt sich damit folgendes Bild:

- Die Brücke steht nur im zeitlichen Mittel (NMR-Zeitskala) symmetrisch über dem Calixarenring, d.h. sie führt eine schnelle Flip-Bewegung von einer Seite zur anderen aus.
- Die hohe Symmetrie der Spektren lässt sich nur mit einer "all-up"-Konformation des Calixarens in Einklang bringen. Tieftemperatur-NMR-Daten deuten allerdings darauf hin, dass auch diese Konformation eher eine zeitlich gemittelte "Wahrheit" widerspiegelt.

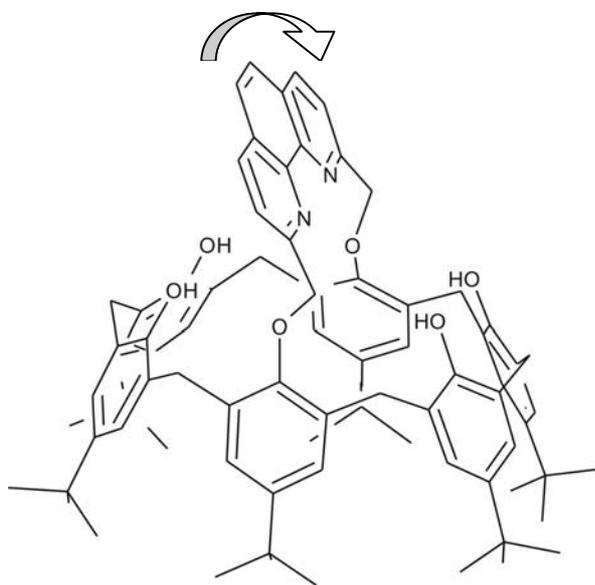


Abb. 6-5: Schematische Darstellung des überbrückten Calix[6]arens **15** mit angelegter Flip-Bewegung der Neocuproin-Brücke.

6.3 Röntgenstrukturen des Neocuproin-überbrückten Calix[6]arens **15**

Für eine Strukturuntersuchung ist es immer von Vorteil, auch etwas über die Geometrie der Verbindung in fester Phase zu wissen. Im Zuge dieser Arbeit gelang es erstmals, röntgenfähige Kristalle des konkaven Liganden **15** zu erhalten, die es erlaubten, Vergleiche mit den bislang erhaltenen Daten anzustellen. Insgesamt wurden drei Röntgenstrukturanalysen des Neocuproin-überbrückten Calix[6]arens gelöst. Zwei davon

zeigen den freien Liganden **15** und eine den Yb(III)-Komplex desselben, der an anderer Stelle beschrieben ist (siehe Kapitel 4.3).

6.3.1 Röntgenstruktur von **15**, kristallisiert aus Chloroform/Acetonitril/Wasser

Der erste röntgenfähige Kristall wurde aus einem Lösungsmittelgemisch von Chloroform/Acetonitril/Wasser erhalten.

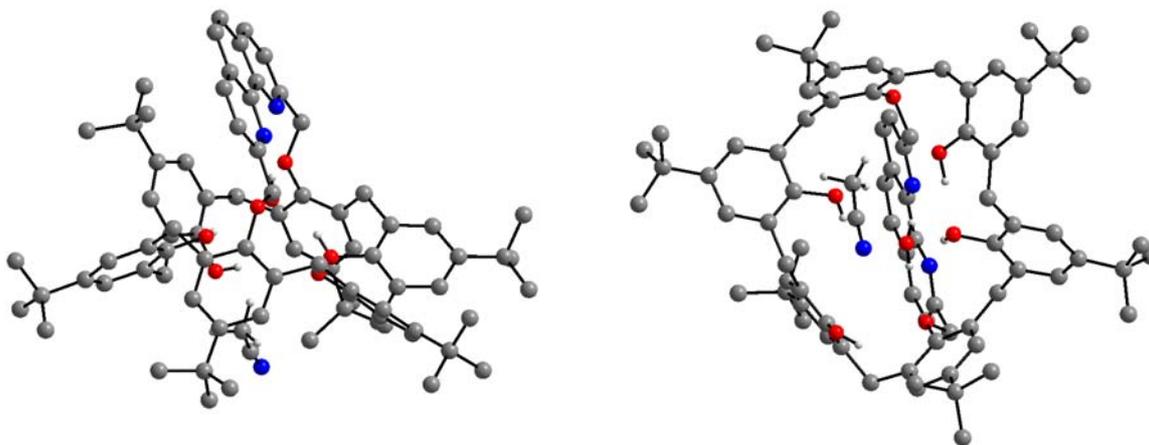


Abb. 6-6: Röntgenstruktur des A,D-Neocuproin-überbrückten *tert*-Butylcalix[6]arens **15**.

($[\text{C}_{80}\text{H}_{92}\text{N}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}] \cdot \text{CHCl}_3 \cdot 2.5 \text{ CH}_3\text{CN}$, kristallisiert aus Chloroform/Acetonitril/Wasser). Links: Seitliche Ansicht entlang der Phenanthrolin-Ringebene. Rechts: Ansicht durch den Calixaren-Kelch (größere Abbildungen im Anhang). Nicht koordinierende Lösungsmittelmoleküle und alle Wasserstoffatome, bis auf die der phenolischen Hydroxygruppen, des koordinierten Wassers und des eingeschlossenen Acetonitrils, wurden der Übersicht halber entfernt.

Die Röntgenstruktur bestätigte die Vermutung, dass die Neocuproin-Brücke abgewinkelt ist, doch liegt sie nicht symmetrisch über dem Calixarenring, sondern ist zu einer der verbrückten Arylgruppen hin verschoben. Das Calixaren liegt außerdem entgegen aller Erwartung nicht in der "all-up" bzw. *uuuuuu*-Konformation vor. Stattdessen ist eine der phenolischen Einheiten, die auf der Seite der Brücke liegt, invertiert, so dass sich eine "partial-cone"- bzw. *uduuuu*-Konformation ergibt. Eine solche Konformation wurde in der Literatur für ein überbrücktes Calix[6]aren bislang nur ein einziges mal und zwar von GOTO et al.^[97] mittels Röntgenstruktur bestätigt. Im Unterschied zu der hier vorliegenden Struktur sind dort die phenolischen Hydroxygruppen mit Benzylethern funktionalisiert, und somit wird das Calix[6]aren in seiner Konformation fixiert. Schön zu sehen ist auch die Eigenheit des Phenanthrolins, Wasser zu koordinieren, das sich auch durch intensives Trocknen der Substanzen nicht mehr entfernen

lässt. Ein Molekül Acetonitril ist auf eine für diese Substanzklasse typische Weise im Hohlraum des Calixarengerüsts (der Cavity) eingeschlossen.

6.3.2 Röntgenstruktur von **15**, kristallisiert aus Pyridin/Wasser

Die zweite gelöste Röntgenstruktur wurde von einem Kristall erhalten, der aus dem Lösungsmittelgemisch Pyridin/Wasser kristallisiert wurde.

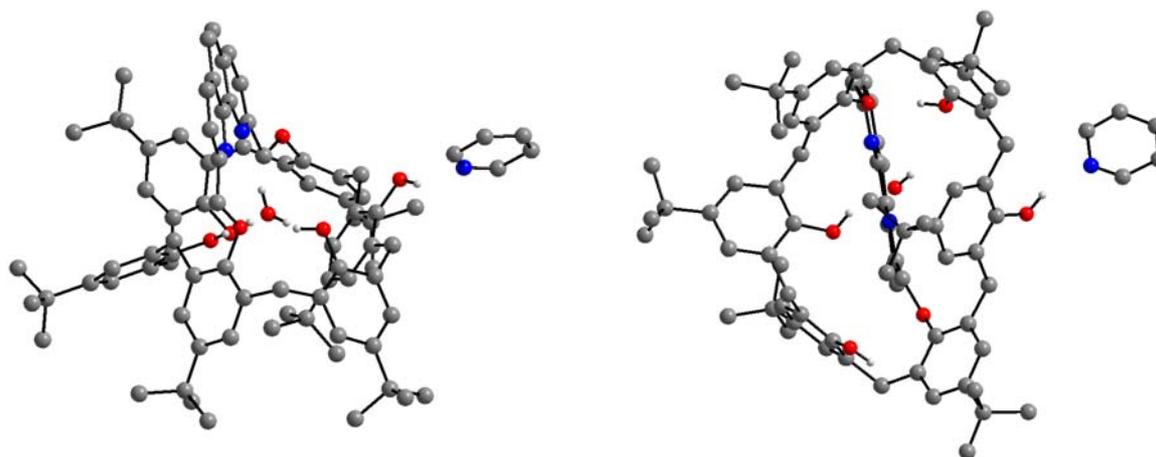


Abb. 6-7: Röntgenstruktur des A,D-Neocuproin-überbrückten *tert*-Butylcalix[6]arens **15** ($[\text{C}_{80}\text{H}_{92}\text{N}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{Py}] \cdot 0.5 \text{Py}$ kristallisiert aus Pyridin/Wasser). Links: Seitliche Ansicht entlang der Phenanthrolin-Ringebene Rechts: Ansicht durch den Calixaren-Kelch (größere Abbildungen im Anhang). Nicht koordinierende Lösungsmittelmoleküle und alle Wasserstoffatome, bis auf die der phenolischen Hydroxygruppen und des koordinierten Wassers, wurden der Übersicht halber entfernt.

Wie auch schon bei der vorherigen Röntgenstruktur beobachtet, liegt das überbrückte Calix[6]aren **15** in einer *uduuuu*-Konformation vor. Auch hier liegt die Brücke näher an einer der verbrückten Arylgruppen und ist leicht zu einer Seite geneigt, wenn auch nicht so stark wie bei der aus Chloroform/Acetonitril/Wasser gewonnenen Struktur. Wiederum ist ein Wassermolekül an die Phenanthrolin-Stickstoffatome koordiniert und interessanterweise zwingt ein Pyridinmolekül, das über eine Wasserstoffbrückenbindung an einen phenolischen Arylring gebunden ist, diesen in eine "*up-in*"-Konformation (*ui*).

6.3.3 Zusammenfassung der Röntgenstrukturuntersuchungen

Um eine bessere Übersicht über die Übereinstimmungen und Unterschiede zwischen der aus den NMR-Messungen abgeleiteten Struktur und den Röntgenstrukturen zu bekommen, sind im Folgenden die wichtigsten Details noch einmal zusammengefasst.

Übereinstimmungen:

- *Wie schon erwartet, zeigen die Röntgenstrukturen eine zu einer Seite abgewinkelte Neocuproinbrücke, d.h. die Ebene der Brückeneinheit steht nicht senkrecht auf der Ebene des Calixarenrings.*
- *An die Neocuproin-Stickstoffatome ist, wie aus NMR-Messungen hervorgeht und in den Röntgenstrukturen zu sehen ist, ein Wassermolekül über eine Wasserstoffbrückenbindung koordiniert.*

Unterschiede:

- *Die Neocuproin-Brücke befindet sich nicht symmetrisch zwischen den verbrückten Phenolgruppen, sondern ist zu einer Seite hin verschoben. Diese Tatsache wie auch das Kippen der Brücke sind aufgrund der Flexibilität der Brücke in ständiger Bewegung und geben somit ein NMR-Spektrum, das auf eine symmetrischere Konformation schließen lässt.*
- *Auf der NMR-Zeitskala liegt das Calix[6]aren 15 im Mittel in einer "all-up"-Konformation vor, in allen drei Röntgenstrukturen allerdings in einer uuuuuu-Konformation. Auch diese Tatsache und der Einfluss des Lösungsmittels auf die Konformation (Pyridin, ui) deutet auf eine große Mobilität des untersuchten Systems hin.*

Wie kommen diese gefunden Diskrepanzen zustande, auf welchen Effekten beruhen sie und lassen sich vielleicht Vorhersagen für das untersuchte System anstellen? Diese Fragen sind nicht neu und schon einige Arbeitsgruppen haben sich auf dem Gebiet der Calix[n]arene mit diesem Thema auseinandergesetzt^[39].

Die Bevorzugung einer oder mehrerer bestimmter Konformationen wird in der Literatur hauptsächlich durch die Fähigkeit der phenolischen Hydroxygruppen zur Ausbildung

intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen erklärt^[39]. Vereinfacht gilt: Je mehr Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den benachbarten Hydroxygruppen ausgebildet werden können, desto stabiler das Konformer.

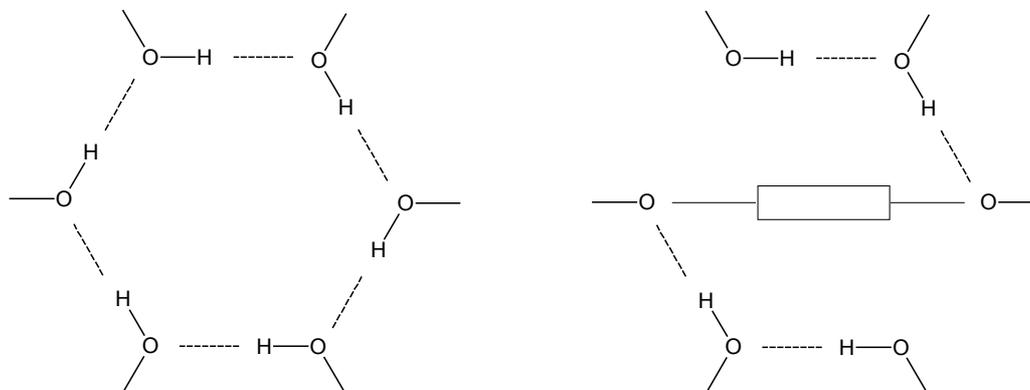


Abb. 6-8: Schematische Darstellung zur energetischen Bevorzugung der *cone*-Konformation des Calix[6]arens durch die Möglichkeit zur Ausbildung eines cyclischen Systems von Wasserstoffbrückenbindungen. Links: Unsubstituiertes Calix[6]aren **14**. Rechts: A,D-überbrücktes Calix[6]aren**15**.

Diese Betrachtungsweise führt zu einer grundsätzlichen Bevorzugung der *cone*-Konformation, in der alle Hydroxygruppen miteinander in Wechselwirkung stehen. Besonders gilt dies für das Calix[4]aren, in dem die Hydroxygruppen in der *cone*-Konformation genau im richtigen Abstand zueinander sind, um sehr feste Wasserstoffbrückenbindungen zueinander auszubilden. Im Fall des Calix[6]arens **14** sind die Wasserstoffbrücken aufgrund der Größe des Systems schon schwächer, aber der Trend zur Begünstigung der "*all-up*"-Konformation bleibt dennoch erhalten. Aber wie für alle Regeln gibt es hier natürlich Ausnahmen, und im Falle einer so starken Vereinfachung und im Anbetracht der Vielfalt der sich von den einfachen, unsubstituierten Calix[n]arenen abgeleiteten Verbindungen, sind es derer viele.

Betrachtet man z.B. die Struktur unterschiedlicher Calix[6]arene in fester Phase, findet man eine ganze Reihe unterschiedlicher Konformere. Wie kann das sein? Eine einleuchtende Erklärung dafür ist die Abhängigkeit der durch Röntgenstrukturanalyse bestimmten Konformation von der Wahl des zur Kristallisation benutzten Lösungsmittels, wie sie von BOTT et. al.^[98] beschrieben wird. So findet sich die *cone*-Konformation bevorzugt, wenn ein Lösungsmittel verwendet wurde, das die Wasserstoffbrückenbindungen des Calixarens nicht

angreift. Wurde ein Lösungsmittel verwendet, das Wasserstoffbrücken bricht (z.B. Aceton, DMSO), dann wird das 1,2,3-alternate Konformer (*uuuddd*) bevorzugt gefunden.

Der gleiche Effekt wird bei Funktionalisierung der Hydroxygruppen beobachtet. Die Ausbildung eines cyclischen Systems von Wasserstoffbrückenbindungen wird gestört, und damit muss die *cone*-Konformation nicht mehr notwendigerweise die stabilste sein^[39b]. Für A,D-überbrückte Calix[6]arene **15** bleibt, wie aus Abb. 6-8 hervorgeht, eine "*all-up*"-Konformation zumindest vorteilhaft, und so wurde auch lediglich einmal ein *uduuuu*-Konformer isoliert. Dieses Konformer liegt, wie bereits erwähnt^[97], in einer vollständig benzylierten Form vor, in der die Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, zumindest nach der Reaktion, keine Rolle mehr spielt.

Warum findet sich in den drei Röntgenstrukturen des untersuchten Neocuproin-überbrückten Calix[6]arens **15** ausschließlich das *uduuuu*-Konformer? Da es in der Calixaren-Literatur Beispiele^[39] gibt, in denen eine rechnerische Betrachtung dieser Problematik in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten steht, wurde auf diesem Wege versucht zu klären, ob die Antwort auf die Frage in den Energien der Konformationen selbst liegt, also in der Struktur des Moleküls zu finden ist, oder durch äußere Einflüsse (Lösungsmittel, Packungseffekte im Kristall) bedingt wird.

6.4 Molecular Modelling einiger Konformationen des überbrückten Calix[6]arens 15

6.4.1 Allgemeine Bemerkungen zur Vorgehensweise

In der Literatur gibt es zahlreiche Arbeiten, die sich mit der computergestützten Untersuchung der Konformationen von Calixarenen beschäftigen^[39]. Um einen sinnvollen Einstieg in derartige Berechnungen zu finden, wurde die Literatur zu Rechnungen an Systemen herangezogen, die dem hier untersuchten möglichst ähnlich sind. Besonders interessant sind in dieser Hinsicht die Arbeiten von THONDORF^[96] und GOTO et al.^[99a], die sich mit der Frage nach der Vorzugskonformation unterschiedlicher A,D-Xylyl-überbrückter Calix[6]arene beschäftigt haben, wenn auch die Ergebnisse bei identischen Verbindungen bei Verwendung unterschiedlicher Rechenmethoden im Detail voneinander abweichen. Unterschiedliche Rechenmethoden können zu unterschiedlichen Ergebnissen führen (A,D-Xylyl-überbrücktes Calix[6]aren; THONDORF, *MM3*: *all-up*, *half pinched* - *half winged*; GOTO et al.,

MM3/[GB/SA CHCl₃]: all-up, pinched*). Von BÜHL et al.^[100] wurde zur Klärung des Mechanismus der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierung unter Verwendung des Neocuproin-überbrückten Calix[6]arens **15** als Liganden eine *DFT*-Methode (BP86) eingesetzt. Um zu sehen, ob die unterschiedlichen in der Literatur verwendeten Rechenansätze ähnliche Ergebnisse liefern, wurden bei der hier vorliegenden Konformationsanalyse mehrere unterschiedliche Methoden verwendet. Dabei kamen im wesentlichen drei Rechenmethoden aus unterschiedlichen Programmpaketen zum Einsatz:

1. MacroModel7.1^[101] - *MM3** - molekularmechanische Methode
2. Gaussian98^[102] - *PM3* - semiempirische Methode
3. Turbomole^[103] - *BP86/SVP* - Dichtefunktionalmethode

Zusätzlich zu den in der Literatur verwendeten wurde noch eine semiempirische Methodik mit aufgenommen, und somit sind Programme aus fast allen Klassen des Molecular Modelling dabei, einzig und allein eine "ab initio"-Methode wurde aufgrund der Größe des Moleküls und dem damit verbundenen hohen Rechenaufwand nicht verwendet.

Die Startgeometrie der Moleküle wurde für die *uduuuu*-Konformation aus den Röntgenstrukturen übernommen, wobei alle in der Struktur enthaltenen Lösungsmittelmoleküle entfernt wurden. Aus den Röntgenstrukturen wurden dann die übrigen *uuuuuu*-Startkonformationen abgeleitet (mittels ACD/Chemsketch in die grobe Form gebracht, dann mit *MM+*-Kraftfeldrechnung^[104] voroptimiert) und anschließend wurde die Geometrie für alle fünf Startkonformationen auf *PM3*-Basis optimiert.

Die weitere Unterteilung der *all-up* Konformation in *pinched* (*pp*), *half pinched - half winged* (*pw*), und *winged* (*ww*) wurde vorgenommen, um die Ergebnisse später mit denen von THONDORF^[96] und GOTO et al.^[99a] vergleichen zu können und gegebenenfalls Trends zu erkennen. Die aus den *PM3*-Rechnungen erhaltenen Geometrien wurden dann als Startgeometrien für eine *MM3**-Optimierung und *BP86/SVP*-Optimierung verwendet. Die *MM3**-Optimierung wurde insgesamt zweimal durchgeführt, einmal unter Berücksichtigung des Lösungsmittels Chloroform (verwendete Methodik zur Berücksichtigung des Lösungsmiteleinflusses: GB/SA CHCl₃^[101b]) und einmal ohne. Diese geschah um den Einfluss eines Lösungsmittels auf die berechneten Energien abschätzen zu können, und um

eine gute Vergleichbarkeit mit den von GOTO et al.^[99] ermittelten Daten zu gewährleisten. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tab. 6-1 zusammengefasst.

6.4.2 Ergebnisse der Rechnungen mit unterschiedlichen Methoden

Vorweg die wichtige Bemerkung, dass bei grundsätzlich allen Berechnungen die eingesetzte Konformation auch nach der Optimierung erhalten bleibt, d.h. eine "all-up"-pinched Konformation blieb "all-up"-pinched, die *uduuuu*-Konformation aus der Pyridin/Wasser Röntgenstruktur blieb weiterhin *uduuuu*, auch wenn sich im Detail Unterschiede ergaben.

Tab. 6-1: ΔE [kJ/mol] nach Optimierung ausgehend von unterschiedlichen Startgeometrien unter Verwendung unterschiedlicher Methoden.

Methode	<i>uduuuu</i>	<i>uduuuu</i>	<i>all-up</i>	<i>all-up</i>	<i>all-up</i>
	CHCl ₃ /CH ₃ CN/H ₂ O	Py/H ₂ O	<i>ww</i>	<i>pw</i>	<i>pp</i>
<i>PM3</i>	28.3	15.7	0.0	9.5	25.6
<i>MM3*</i>	4.4	3.4	0.0	4.2	18.0
<i>MM3*</i> (GB/SA CHCl ₃)	0.3	0.0	17.4	4.2	2.9
<i>BP86/SVP</i>	22.1	25.5	9.9	5.6	0.0

Auf den ersten Blick scheinen die Ergebnisse ausgesprochen inhomogen und unbefriedigend, doch lässt sich das Resultat zumindest nachvollziehen. Was diese Ergebnisse leider nicht liefern, ist eine übereinstimmende Tendenz zur Bevorzugung einer bestimmten Konformation. Zwar war zu vermuten, dass sich die Ergebnisse der Methoden aufgrund unterschiedlicher Gewichtung und Behandlung der molekularen Kräfte^[105] (Wasserstoffbrückenbindungen, van der Waals Wechselwirkungen usw.) unterscheiden würden, aber die Trends innerhalb der unterschiedlichen Methoden variieren so stark, dass sich eine detaillierte Diskussion der einzelnen berechneten Energiewerte erübrigt. Da die Konformationen aus den Röntgenstrukturen aufgrund von Packungseffekten und Lösungsmiteleinfluss generell keine gute Referenz zur Bewertung der Güte von Rechnungen in der Gasphase darstellen, kann keiner der Methoden in Hinsicht auf Realitätsnähe der Vorzug gegeben werden.

Trotzdem lassen sich einige Schlüsse aus der Tabelle ziehen:

- *Die Konformationen sind sich energetisch ausgesprochen ähnlich. Die größte Abweichung beträgt 28.3 kJ/mol, was in etwa der Größenordnung einer Wasserstoffbrückenbindung^[92] entspricht.*
- *Allein die Berücksichtigung eines relativ unpolaren Lösungsmittels als Zusatzoption bei der MM3*-Rechnung ändert die energetische Abfolge der Konformationen.*

6.4.3 Fazit

Zwei sehr gegensätzliche Meinungen sind in der Literatur zum Thema Rechnungen an Calixarenen zu finden. So warnt LIPKOWITZ^[106] nach einem Vergleich der Ergebnisse diverser rechnerischer Methoden, die zur Vorhersage der Energien der Konformere des Tetramethylethers des Calix[4]arens **56** genutzt wurden, vor deren Unzuverlässigkeit in Hinsicht auf die Beschreibung der "realen" Zustände in Lösung. Andererseits präsentieren z.B. GOTO et al.^[99] Ergebnisse aus MM3*-Kraftfeldrechnungen, die in guter Übereinstimmung mit den erhaltenen Röntgenstrukturen stehen, wenn auch nur in einer seiner früheren Veröffentlichungen zu diesem Thema eine molekularmechanische Differenzierung zur *pp*-, *pw* und *ww-cone*-Konformation erfolgt. Was bedeutet das jetzt für die hier durchgeführte Untersuchung?

Sowohl aus den Rechnungen wie auch aus den experimentellen Daten wird ganz deutlich, dass wir es hier mit einem ausgesprochen flexiblen System zu tun haben.

Das cyclische System von Wasserstoffbrückenbindungen, das der *cone*-Konformation des unsubstituierten Calix[6]arens seine Stabilität verleiht, ist durch eine Brücke unterbrochen, die dem Molekül eine zusätzliche sterische Spannung gibt. Diese Brücke befindet sich nicht nur ständig in einer schnellen Flip-Bewegung, sondern bewegt sich auch noch zwischen der A- und D-Phenolgruppe hin und her. Des weiteren kann auch zumindest ein Arylring zur Zeit invertieren, da sich im zeitlichen Mittel eine *cone*-Konformation zeigt (NMR), aber in der Röntgenstruktur eine *uduuuu*-Konformation zu beobachten ist. Diese Mobilität bedingt eine Vielzahl sich energetisch nur minimal unterscheidender lokaler Minima auf der Potentialhyperfläche, die auch die relativ unbefriedigenden Rechenergebnisse erklären. Dieser Befund wird zusätzlich durch eine Monte-Carlo-Multiple-Minimum-Konformationsanalyse

(MCMM) gestützt, die das Vorliegen einer großen Anzahl sich energetisch kaum unterscheidender lokaler Minima auf der Potentialhyperfläche bestätigt:

Tab. 6-2: Ergebnisse einer MMCM-Konformationsanalyse auf MM3* (GB/SA CHCl₃) Niveau*.

Anzahl unabhängiger Konformere	innerhalb von:	
	[kcal]	[kJ]
46	1	4
334	2	8
937	3	13
1799	5	21
1943	10	42

* Anzahl der Schritte: 2000, Ausgangsgeometrie: PM3-optimierte *uuuuuu-ww*-Konformation.

Jede Methode läuft schnell in ein mit großer Wahrscheinlichkeit anderes lokales Minimum, was einen Vergleich der Ergebnisse fast unmöglich macht. Von noch größerem Interesse als die Minima wären eigentlich die Energien der Übergangszustände zwischen den Konformationen, welche allerdings noch schwerer zu fassen sind. Bis jetzt wurde zudem noch der Einfluss des Lösungsmittels außer Acht gelassen, das zum einen die Wasserstoffbrückenbindungen (siehe Abb. 6-7) und zum anderen auch die Konformation durch Einschluss in der Cavity (siehe Abb. 6-6) oder komplex gebunden an das Phenanthrolin beeinflussen kann.

Alles in allem haben wir es hier mit einem System zu tun, das sich nicht so ohne weiteres auf eine einfache Problemstellung reduzieren lässt, was für mathematische Betrachtungen generell von Vorteil wäre. Für ein starreres System mit größeren Energieunterschieden der einzelnen Konformationen (Calix[4]aren, sterisch anspruchsvoll verethertes Calix[6]aren) mag eine rechnerische Konformationsanalyse durchaus sinnvoll sein, doch sollte man einer Pauschalisierung der Ergebnisse durchaus skeptisch gegenüberstehen und die Rechnungsergebnisse durch Vergleiche mit geeigneten experimentellen Daten bestätigen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

7.1.1 Synthesen

In der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, einen einfachen und schnellen Zugang zu diversen Brom-funktionalisierten Neocuproinderivaten zu finden. Dabei ließ sich das Halogen selektiv entweder an den benzylicchen Methylgruppen oder in 5-Position des Phenanthrolinringes einführen. Die Synthese des Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**2a**) ließ sich im Vergleich zur bisher bevorzugten Syntheseroute^[63] von drei auf zwei Stufen verkürzen und die Ausbeute von 34 % auf 60 % steigern. Das zuvor in der Literatur nicht beschriebene 5-Bromneocuproin **1b** wurde über drei Stufen mit einer Gesamtausbeute von 55 % im Grammaßstab dargestellt. Dabei erlaubte die Verwendung einer Silylschutzgruppenstrategie ein Umgehen des Problems von polaren, schwerlöslichen Zwischenstufen. Eine Kombination der Reaktionssequenzen lieferte 5-Brom-2,9-bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**2b**), das zur Überbrückung von *tert*-Butylcalix[6]aren **15** geeignet war und das neue Konkave Phenanthrolin **16** lieferte.

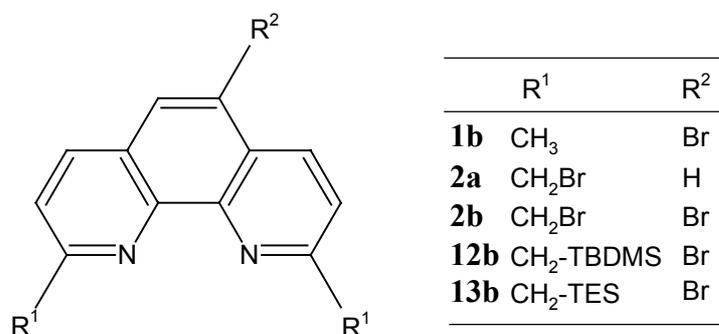


Abb. 7-1: Einige synthetisierte Neocuproinderivate.

Auch stellte sich **2a** als potenter Kupplungspartner in unterschiedlichen getesteten Pd-katalysierten Reaktionen (Sonogashira, Suzuki, Aminierung nach BUCHWALD/HARTWIG) heraus, wobei sich die Produkte in für Heterocyclenkupplungen guten Ausbeuten von 44 % bis 71 % (Reaktionsbedingungen nicht optimiert) isolieren ließen.

Nach Synthese der mit Hilfe von Pd-katalysierten Reaktionen fast beliebig funktionalisierbaren Neocuproinderivate waren die besten Voraussetzungen zur Dendrimerfixierung des überbrückten Calix[6]arens **15** gegeben. Vor ersten Versuchen in dieser Richtung wurden aber zunächst zu Testzwecken drei Synthesestrategien zur Darstellung von Neocuproin-Dendrimeren ausgearbeitet. Das im Schlüsselschritt über eine Sonogashira-Kupplung aufzubauende Aryl-Alkynyl-verknüpfte Dendrimer stellte sich als das am leichtesten zu realisierende heraus, und so wurden auf dieser Basis einige Neocuproin-Dendrone **40** bzw. **47** und ein Neocuproin-Trimer **39** dargestellt. Dieses Reaktionsschema konnte dann auch auf das 5-Bromneocuproin-überbrückte Calix[6]aren **16** übertragen werden. Das Ziel einer Fixierung des Konkaven Phenanthrolins **15** wurde mit der Synthese des Trimers **52** erreicht.

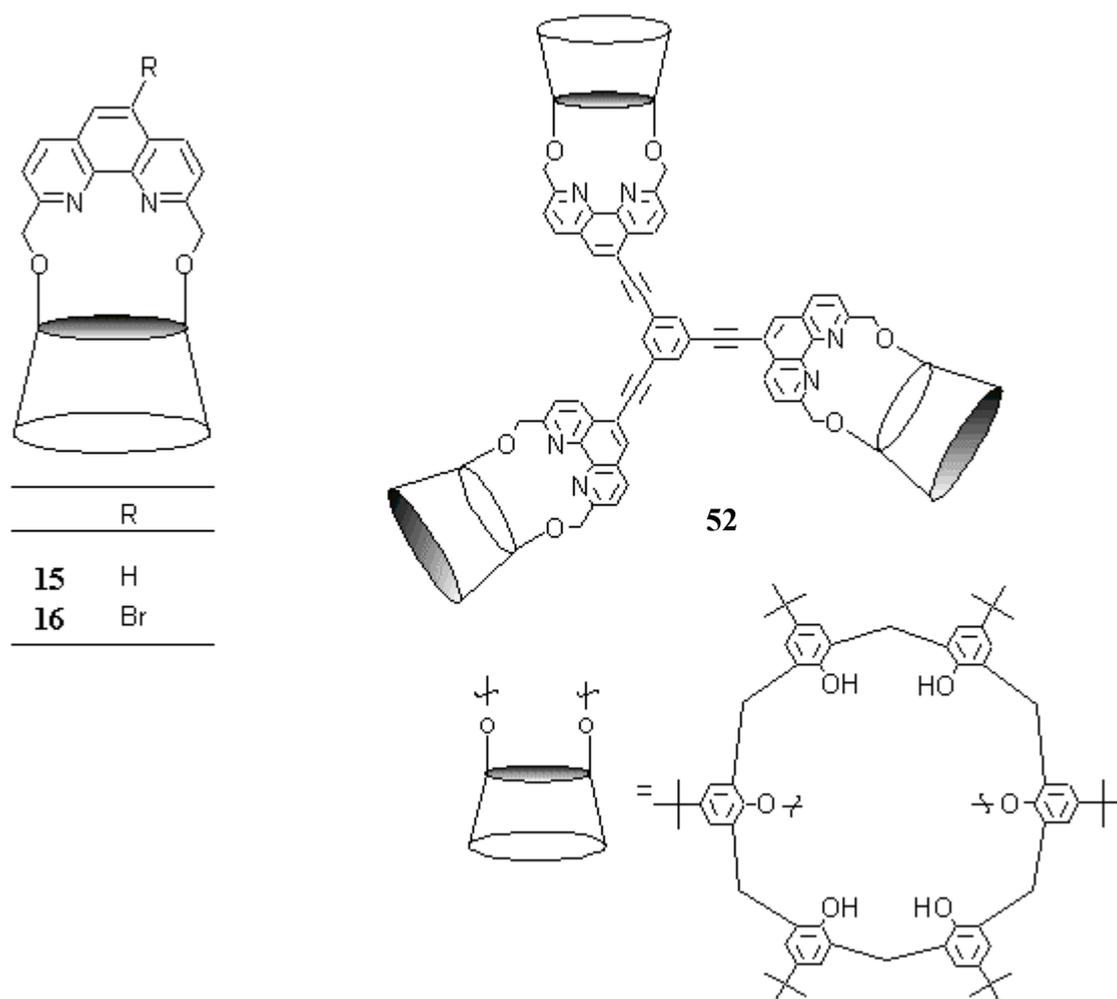


Abb. 7-2: In dieser Arbeit synthetisierte Verbindungen auf Basis des Neocuproin-überbrückten Calix[6]arens **15**.

Um die Eigenschaften der Komplexe des Konkaven Phenanthrolins **15** mit einigen Vertretern der *f*-Blockelemente zu untersuchen, wurden die La(III)-, Eu(III)-, Tb(III)- und Yb(III)-Komplexe des Neocuproin-überbrückten Calix[6]arens dargestellt.

7.1.2 Untersuchungen der Ln(III)-Komplexe und der Struktur des A,D-Neocuproin-überbrückten Calix[6]arens **15**

Mittels UV-Titration wurden die Assoziationskonstanten und die Komplexstöchiometrien der Ln(III)-Komplexe von **15** bestimmt. Für alle vier Komplexe (La(III), Eu(III), Tb(III), Yb(III)) ergab sich eine Stöchiometrie von 1 : 1 und die Bindekonstante in DMSO lag in einem Bereich von $\log K_{\text{Ass}} = 4.0 - 4.7$. Eine Korrelation der Assoziationskonstanten zum Ionenradius konnte nicht festgestellt werden, was einen Hinweis auf eine gewisse Anpassungsfähigkeit des Liganden im Bezug auf die Größe des Zentralions (*induced fit*) liefert.

Im Zuge der Arbeit wurden aus insgesamt fünf Reaktionsansätzen röntgenfähige Kristalle erhalten. Zwei davon stammten von in 5-Position funktionalisierten *tert*-Butyldimethylsilylgeschützten Neocuproinen **12b** und **25** und bestätigten die Regiochemie der Substitution in 5-Position und lieferten einen guten Eindruck des sterischen Anspruches der Silylgruppen. Insgesamt drei lieferten die Struktur des Neocuproin-überbrückten *tert*-Butylcalix[6]arens **15**. Davon zeigen zwei den reinen Liganden **15** (aus unterschiedlichen Lösungsmittelgemischen kristallisiert) und eine den Yb-Komplex von **15**, der die Vermutung bestätigte, dass die Bindung der Ln(III)-Ionen hauptsächlich über die deprotonierten phenolischen Hydroxygruppen des Calix[6]arens erfolgt. Obwohl es im Detail Unterschiede zwischen den drei Röntgenstrukturuntersuchungen gibt, insbesondere da eine den Yb-Komplex von **15** zeigt und die zwei des reinen Liganden **15** aus unterschiedlichen Lösungsmitteln gewonnen wurden, liegen alle in einer für überbrückte Calix[6]arene eher unüblichen *uduuuu*-Konformation vor.

Diese Beobachtung gab Anlass zu einer computergestützten Konformationsanalyse des freien Liganden **15**. Die Ergebnisse dieser mit unterschiedlichen Methoden durchgeführten Untersuchungen waren allerdings nicht sehr konsistent, was auf eine große Anzahl lokaler Minima der sich energetisch ähnlichen Konformere zurückzuführen ist. Vergleiche mit den von LÖFFLER aus NMR-Daten erhaltenen Ergebnissen^[26b] bestätigen die starke Flexibilität des Systems. Die Konformation des Liganden wird daher leicht von äußeren Faktoren beeinflusst

(in feste Phase: Packungseffekte im Kristall; in Lösung: Komplexierung von Metallionen oder Lösungsmittelmolekülen).

7.2 Ausblick

Durch die in dieser Arbeit vorgestellten neuen Möglichkeiten zur Funktionalisierung von Neocuproin **1a** sowohl in 5-Position als auch an den Methylgruppen der 2,9-Position wurde der Grundstein für diverse weiterführende Untersuchungen und Synthesen gelegt. Im Kontext der dendritischen Strukturen lässt sich das Neocuproin-Grundgerüst durchaus mit dem Stamm eines Baumes vergleichen, dessen Äste und Zweige die zukünftigen und bereits durchgeführten Forschungsrichtungen darstellen.

Wie aus der Literatur hervorgeht, erlebten die Phenanthrolin-Liganden gerade so etwas wie eine Renaissance und erfreuen sich besonders in Form ihrer Übergangsmetallkomplexe wachsender Beliebtheit. So wurden in den letzten Jahren basierend auf dem 1,10-Phenanthrolin Grundgerüst einige chirale Liganden für die asymmetrische Katalyse entwickelt und getestet^[107]. Das 1,10-Phenanthrolin-Grundgerüst eignet sich aber auch als Ligand bei der Kupfer(I)-katalysierten Veretherung von Arylhalogeniden mit Alkoholen^[108]. Einige jüngst unter Verwendung von Bipyridin-Liganden durchgeführte Palladium- und Nickel-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen^[109] sollten auch unter Neocuproin-Katalyse durchführbar sein. Somit diene die Darstellung des Neocuproin-Trimers und der Neocuproin-Dendrone nicht nur der Überprüfung der Realisierbarkeit der ausgearbeiteten Synthesestrategie zur Fixierung des Konkaven Phenanthrolins, sondern stellt auch selbst ein lohnendes Forschungsthema dar. Auf Basis der hier durchgeführten Synthese der Alkynyl-Aryl-Dendrone **12b** und **25** des Neocuproins könnten leicht höhere Generationen dargestellt werden, deren Einsatz als leicht abtrennbarer Katalysator (Nanofiltration) in übergangsmetallkatalysierten Reaktionen in reiner, oder nach geeigneter Modifizierung^[110] chiraler Form, zu testen wäre. Dabei sollte auch die Möglichkeit der hier begonnenen Darstellungen der Neocuproin-Dendrimere **31** und **33** bzw. **36** und **37** auf Basis von Phenyl- oder Alkylamin-Verzweigungseinheiten nicht aus den Augen verloren werden.

Aber auch der Vergleich der Eigenschaften des Calixaren-Trimers **52** mit denen des Monomers **15** als Katalysator in der Cu(I)-katalysierten Cyclopropanierung^[26] steht noch aus. Ein Fortführen der Synthese und damit die Darstellung eines Hexamers, das aufgrund seiner

hohen Molmasse bereits als leicht abtrennbarer Katalysator (Nanofiltration) einsetzbar sein sollte, wäre ein attraktives Ziel für künftige Arbeiten. Die schlechte Löslichkeit der Ln(III)-Komplexe des Konkaven Liganden **15** könnte sich in Hinblick auf eine spätere potentielle Anwendung in der katalytischen Phosphorsäureesterspaltung^[64] als Problem herausstellen, das sich aber vielleicht durch die Dendrimerfixierung (möglicherweise verbesserte Löslichkeit) umgehen ließe. Besonders naheliegend wäre außerdem eine Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften der in dieser Arbeit dargestellten Eu(III)- und Tb(III)-Komplexe von **15**. Die Abschirmung von Lösungsmittelmolekülen durch den Liganden im Komplex sollte einerseits die Lebensdauer der angeregten Zustände erhöhen und andererseits könnte durch den Liganden absorbierte, elektromagnetische Strahlung auf das Zentralion übertragen werden, woraus sich interessante Eigenschaften als Lumineszenzsensoren oder Lumineszenzmarker ergeben könnten.

Zusätzlich stehen durch die neuen Möglichkeiten zur Funktionalisierung der 5-Position der Neocuproin-Brücke diverse Kupplungsreaktionen zur Verfügung, um zusätzliche, chromophore Gruppen zu implementieren, so wie das zur Zeit von LIEBIG^[111] an einen Konkaven Pyridin erprobt wird. Auch wäre eine Fixierung einer chiralen Form des Konkaven Liganden **15**, an deren Synthese sich KONRAD^[27b] derzeit versucht, denkbar. Alles in allem hat diese Arbeit auf dem Gebiet der Phenanthrolin-Chemie einige Türen geöffnet, die zu durchschreiten anderen vorbehalten sein wird.

EXPERIMENTELLER TEIL

8 Hinweise zum experimentellen Teil

8.1 Verwendete Geräte

8.1.1 Schmelzpunkte

Schmelzpunktbestimmungsgerät nach Dr. Tottoli, Fa. Büchi (bis 250 °C).

Electrothermal Melting Point Apparatus, Fa. Electrothermal Engineering Ltd. (bis 360 °C).

Alle angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

8.1.2 IR-Spektren

1600 Series FT-IR-Spektrometer, Fa. Perkin-Elmer.

Alle Werte sind in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben.

8.1.3 Massenspektren

Massenspektrometer MAT 8230, Fa. Finnigan.

Massenspektrometer MAT 8200, Fa. Finnigan.

MALDI-TOF-Massenspektrometer Biflex III, Fa. Bruker-Daltonics.

ESI-Massenspektrometer Esquire-LC, Fa. Bruker-Daltonics.

FAB-Massenspektrometer VG Autospec High Resolution, Department of Chemistry, University of Western-Australia, Perth.

8.1.4 NMR-Spektren

FT-NMR-Spektrometer AC 200 (^1H : 200 MHz, ^{13}C : 50 MHz), Fa. Bruker.

FT-NMR-Spektrometer ARX 300 (^1H : 300 MHz, ^{13}C : 75 MHz), Fa. Bruker.

FT-NMR-Spektrometer DRX 500 (^1H : 500 MHz, ^{13}C : 125 MHz), Fa. Bruker.

Als Bezugspunkt für die chemischen Verschiebungen wurde Tetramethylsilan (TMS) verwendet. Bei Verbindungen, die Silylgruppen tragen, wurde das jeweilige Lösungsmittel als Standard herangezogen. Die chemischen Verschiebungen (δ) sind in ppm angegeben.

8.1.5 Elementaranalysen

Elemental Analyser 240, Fa. Perkin-Elmer, Laboratorium der Universität Freiburg.

EA3000CHNS, Fa. HEKAtech GmbH, Institut für Anorganische Chemie der CAU zu Kiel.

8.1.6 UV/VIS-Spektren

8452A Diode Array Spektrometer, Fa. Hewlett-Packard.

8.1.7 Chromatotron

Chromatotron Model 7924T, Fa. Harrison Research.

8.1.8 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Pumpen: Waters 510, Fa. Waters mit Waters U6K Injektor, 1.00 mL Probenschleife, Fa. Waters; Waters 600E, Fa. Waters mit Rheodyne 7725i Injektor, 500 µL Probenschleife, Fa. Waters.

Refraktometer: Waters 410, Fa. Waters.

UV-Detektor: Waters 486, Fa. Waters; Waters 2487, Fa. Waters.

Säulenofen: Jetstream 2 Plus, Fa. Peltier.

Datenaufnahme: Millennium32-Chromatographie Manager Vers. 3.20, Fa. Waters.

Säule (GPC/analytisch): MZ-SDplus 500 Å, 10 µm, 8 · 300 mm, gequollen in DMF, Fa. MZ-Analysentechnik.

8.1.9 Gaschromatographie (GC)

Gaschromatograph: HRGC 5300 Mega Series, Fa. Carlo Erba Instruments.

Integrator: MFC 500, Fa. Carlo Erba Instruments.

Detektion: Flammenionisationsdetektor (FID; 250 °C).

Säulentyp: Optima 1, 10 m, 0.32 mm Ø, 0.25 µm Schichtdicke, Fa. Macherey-Nagel.

Trägergas: Stickstoff (2ml/min).

Split: 20:1.

Temperaturprogramm: 200 °C isotherm.

8.1.10 Computerprogramme

Strukturen: ACD/Chemsketch, Version 5.12, Fa. Advanced Chemistry Development Inc.

Auswertung der UV/VIS-Spektren: SPECFIT/32, Fa. Spectrum Software Associates.

Auswertung der NMR-Spektren: MestRe-C, Beta Version 3.5.1, J. C. C. Gómez, F. J. S. López.

Literaturrecherche: Beilstein Crossfire, Fa. Beilstein Informationssystem GmbH; Scifinder Scholar 2002, American Chemical Society.

8.2 Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden kommerziell erworben und, falls nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung eingesetzt.

4-Aminobenzoesäuremethylester: Fa. Aldrich, 98 %.

Bariumhydroxid-Octahydrat: Fa. Merck, reinst.

Benzolboronsäure: Fa. Aldrich, 97 %.

rac-BINAP: Fa. Aldrich 97 %.

Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid: Fa. Fluka, purum, ≥ 98 %.

Brom: Fa. Aldrich, > 99 %.

Bromwasserstoffsäure: Fa. Fluka, 48 proz. in H₂O.

n-Butylamin: Fa. Acros, 99.5 %.

tert-Butyldimethylsilylchlorid: Fa. Fluka, purum, ~ 97 %.

tert-Butyllithium: Fa. Aldrich, 1.7 M Lösung in Pentan

Cäsiumcarbonat: Fa. Aldrich, 99 %.

Cäsiumfluorid: Fa. Fluka, purum, 98 %.

Dibromtetrafluorethan: Fa. ABCR, 98 %.

Iod: Fa. Fluka, purum p.a., ≥ 99.5 %.

Kaliumcyanid: Fa. Aldrich, 97 %.

Kaliumiodid: Fa. Merck, reinst.

Kaliumtrimethylsilanolat: Fa. Aldrich, 90 %.

LDA: Fa. Fluka, ~ 2 M Lösung in THF/Heptan/Ethylbenzol.

Natriumborhydrid: Fa. Fluka, > 97 %.

Natrium-*tert*-butanolat: Fa. Acros, 98 %.

Neocuproin: Fa. Chempur, 99 %.

Nickel-Pulver: Fa. Aldrich, - 100 mesh, 99 %.

Phenylacetylen: Fluka, purum, 97 %.

Selendioxid: Fa. Fluka, > 97 %.

Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat: Fa. Fluka, pract., ~ 95 %.

Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0): Fa. Fluka, purum, ≥ 97 %.

1,3,5-Tribrombenzol: Fluka, purum, ≥ 98 %.

Triethylsilylchlorid: Fa. Acros, 99 %.

Trimethylsilylacetylen: Fa. Fluka, purum, ≥ 98 %.

4-(Trimethylsilyl)benzolboronsäure: Fa. Aldrich.

Tris(benzylidenaceton)-dipalladium(0): Fa. Fluka, purum, ~ 97 %.

tert-Butylcalix[6]aren: wurde in der eigenen Diplomarbeit nach einer Vorschrift von GUTSCHE et al.^[33] dargestellt.

Folgende Lanthanoidensalze wurden freundlicherweise von der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. J. M. HARROWFIELD zur Verfügung gestellt:

La(III)(NO₃)₃(DMSO)₄

Eu(III)(ClO₄)₃(DMSO)₈

Tb(III)(ClO₄)₃(DMSO)₈

Yb(III)(ClO₄)₃(DMSO)₈

Yb(III)(NO₃)₃(DMSO)₃

Alle weiteren verwendeten Chemikalien waren von techn. Qualität und wurden ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt.

8.3 Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden bei Bedarf wie folgt gereinigt und getrocknet. Wasserfreie Lösungsmittel wurden entweder sofort nach der Destillation eingesetzt oder über Molekularsieb gelagert (Typ in Klammern angegeben).

Aceton:	über P ₄ O ₁₀ unter Rückfluss erhitzt und destilliert (3 Å).
Acetonitril:	über Calciumhydrid unter Rückfluss erhitzt und destilliert (3 Å).
Benzol:	mit Benzophenon als Indikator über Natrium bis zur Blaufärbung unter Rückfluss erhitzt und destilliert (4 Å).
Chloroform:	über Calciumchlorid/Kaliumcarbonat unter Rückfluss erhitzt und destilliert.
Cyclohexan:	über Calciumchlorid/Kaliumcarbonat unter Rückfluss erhitzt und destilliert.
1,2-Dichlorethan:	über P ₄ O ₁₀ unter Rückfluss erhitzt und destilliert (4 Å).
Dichlormethan:	über Calciumhydrid unter Rückfluss erhitzt und destilliert.
DME:	Fa. Aldrich, 99+ %.
DMF:	Fa. Fluka, > 99.5 %, < 0,01 % Wasser (4 Å).

DMSO:	Fa. Merck, < 0.05% Wasser (4 Å).
Dioxan:	mit Benzophenon als Indikator über Natrium bis zur Blaufärbung unter Rückfluss erhitzt und destilliert.
Methanol:	über Magnesium erhitzt und destilliert (3 Å).
Tetrachlorkohlenstoff:	über P ₄ O ₁₀ unter Rückfluss erhitzt und destilliert.
THF:	Fa. Merck, > 99.8 %, < 0.005 % Wasser, mit Triphenylmethan als Indikator über Lithiumaluminiumhydrid bis zur Rotfärbung unter Rückfluss erhitzt und destilliert.
Toluol:	mit Benzophenon als Indikator über Natrium bis zur Blaufärbung unter Rückfluss erhitzt und destilliert.

8.4 Absorbentien für Chromatographie und Filtration, Trockenmittel

Falls nicht anders angegeben, wurde bei der Säulenchromatographie Kieselgel (Korngröße: 0.04 - 0.063 mm) im Gewichtsverhältnis von mind. 100 : 1 zum jeweiligen aufzutrennenden Substanzgemisch eingesetzt.

Kieselgel für die Säulenchromatographie: Fa. Macherey-Nagel, Korngröße 0.04 - 0.063 mm.

Aluminiumoxid für Chromatographie: Fa. Fluka, Korngröße 0.05 - 0.15 mm, pH = 9.5 ± 0.5.

Kieselgel für Chromatotron: Fa. Aldrich, Merck Typ 7749, TLC-Qualität mit Gipszusatz und Fluoreszenzindikator.

Aluminiumoxid für Chromatotron: Fa. Merck, neutral, F254.

DC-Aluminiumfolien: Fa. Merck, Kieselgel 60 F254.

DC-Aluminiumfolien: Fa. Merck, Aluminiumoxid, neutral, F254.

Kieselgur: Fa. Fluka, p.A.

Magnesiumsulfat: techn. Reinheit.

Natriumsulfat: techn. Reinheit.

8.5 Rechnungen

8.5.1 Hardware

AMD-Athlon, Suse Linux 7.1 Distribution.

8.5.2 Software

Strukturoptimierung *MM3**-Niveau: Macromodel^[101], Version 7.1, Fa. Schrödinger.

Strukturoptimierung *PM3*-Niveau: Gaussian 98^[102], Revision A.6, Fa. Gaussian Inc.

Strukturoptimierung *BP86/SVP*-Niveau: TURBOMOLE^[103], Version 5-5, Quantum Chemistry Group, Universität Karlsruhe, Germany.

Voroptimierung: Hyperchem, Release 6.03, Fa. Hypercube Inc.

8.6 Anmerkungen zur Auswertung der Spektren

8.6.1 NMR-Spektren

Bei Spektren von Verbindungen, die das Neocuproin-Grundgerüst enthalten, hängt die Lage bzw. Reihenfolge der einzelnen ¹H / ¹³C-Signale sehr stark vom übrigen Substitutionsmuster ab. So wurden in dieser Arbeit eine Reihe von Neocuproinderivaten hergestellt, die in der 5-Position unterschiedliche Substituenten tragen (Brom, Amin, Ethinyl, Aryl usw.). Es wurde allerdings festgestellt, dass innerhalb einer Gruppe (z. B. alle Derivate, die in 5-Stellung Brom-funktionalisiert sind) die Abfolge der Signale (δ) die gleiche ist. Daher wurde von mind. einer dieser Schlüsselverbindungen (sind im Syntheseteil entsprechend gekennzeichnet) eine vollständige Charakterisierung und Zuordnung mittels zweidimensionaler Messtechniken (COSY, HMBC, HSQC) durchgeführt. Für die übrigen Verbindungen der gleichen Gruppe wurden die Signale analog zugeordnet, deshalb ist im Einzelfall eine Vertauschung von Signalen nicht auszuschließen.

8.6.2 Elementaranalysen

1,10-Phenanthrolin und seine Derivate sind in der Lage, über Wasserstoffbrückenbindungen Wasser oder andere polare Donormoleküle (z.B. Alkohole) relativ fest zu binden. Daher ist es nicht ungewöhnlich, dass sich selbst nach ausgiebiger Trocknung nicht alles Wasser aus den Produkten entfernen ließ. Dieses wie auch andere nicht vollständig zu entfernende Lösungsmittelreste wurden gegebenenfalls bei der Berechnung der Elementaranalysen berücksichtigt, sofern sie auch im entsprechenden NMR (dort allerdings nicht mit aufgeführt) bestätigt werden konnten.

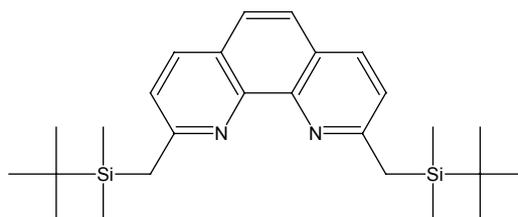
Für alle Substanzen, bei denen die Elementaranalysen nicht innerhalb einer Fehlertoleranz von ± 0.3 % lagen, wurde, falls möglich, ein hochauflösendes Massenspektrum aufgenommen.

9 Synthesen

9.1 Ein alternativer Zugang zum Brückenbaustein 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (2a)

9.1.1 2,9-Bis[(*tert*-butyldimethylsilyl)methyl]-1,10-phenanthrolin (12a)

4.17 g (20.0 mmol) Neocuproin **1a** wurden unter Argonatmosphäre in 90 mL trockenem THF gelöst, auf 0 °C abgekühlt und tropfenweise mit 60.0 mL (120 mmol) einer 2 M Lösung von LDA in THF/Heptan/Ethylbenzol versetzt. Die Kühlung



wurde entfernt und das Reaktionsgemisch für 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von 6.18 g (41.0 mmol) TBDMS-Cl in 35 mL trockenem THF langsam zugetropft und für weitere 30 min bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 30 mL Wasser unter Eiskühlung abgebrochen und nach Zusatz von weiteren 40 mL Wasser wurden die Phasen getrennt. Die wässr. Phase wurde zweimal mit jeweils 30 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigte org. Phase wurden über Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde filtriert (Aluminiumoxid pH 10, CH₂Cl₂) und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das resultierende gelbliche Öl wurde i. Vak. (< 0.1 mbar) getrocknet und aus *n*-Pentan bei -18 °C umkristallisiert. Man erhielt das Produkt in Form von farblosen, nadelförmigen Kristallen.

Ausb.: 8.61 g (98 %)

Schmp.: 78 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2953, 2927 (aliph. C-H), 1591 (arom. C=C), 1490, 1469 (aliph. C-H), 844, 808 (arom. C-H).

MS (CI, 70 eV): m/z (%) = 437 (100) [MH⁺], 380 (1) [MH⁺ - C(CH₃)₃], 379 (5) [M⁺ - C(CH₃)₃].

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.00 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, Phen-*H*^{4,7}), 7.59 (s, 2 H, Phen-^{5,6}), 7.27 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, Phen-*H*^{3,8}), 2.77 (s, 4 H, -CH₂-), 0.95 (s, 18 H, -C(CH₃)₃), 0.00 (s, 12 H, -Si(CH₃)₂).

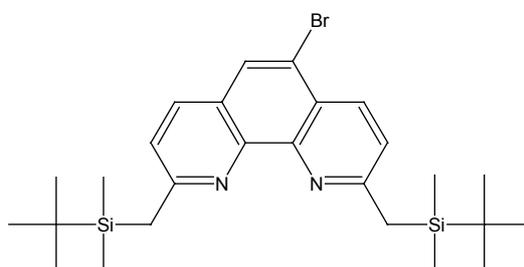
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 162.05$ (Phen- $\text{C}^{2,9}$), 145.56 (Phen- $\text{C}^{10a,b}$), 135.37 (Phen- $\text{C}^{4,7}$), 125.78 (Phen- $\text{C}^{4a,6a}$), 124.56 (Phen- $\text{C}^{3,8}$), 122.75 (Phen- $\text{C}^{5,6}$), 27.46 (Phen- CH_2), 26.54 ($\text{Si-C}(\text{CH}_3)_3$), 17.01 ($\text{Si-C}(\text{CH}_3)_3$), -6.08 (Si-CH_3).

EA: $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{Si}_2$ ber.: C 71.50, H 9.23, N 6.41
gef.: C 71.65, H 9.37, N 6.37

Produkt ist säure- und hitzeempfindlich. Die Lagerung erfolgte bei $-18\text{ }^\circ\text{C}$ unter Argon.

9.1.2 5-Brom-2,9-bis[(*tert*-butyldimethylsilyl)methyl]-1,10-phenanthrolin (12b)

Eine Lösung von 7.13 g (16.3 mmol) 2,9-Bis[(*tert*-butyldimethylsilyl)methyl]-1,10-



phenanthrolin (**12a**) in 80 mL trockenem CH_2Cl_2 wurde unter Argonatmosphäre zum Sieden erhitzt und innerhalb von 15 min mit 2.51 mL (48.9 mmol) Brom, gelöst in 40 mL trockenem CH_2Cl_2 , versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 45 min unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden der Lösung unter Eiskühlung 50 mL 2 N NaOH zugesetzt und das Reaktionsgemisch wurde für 15 min stark gerührt. Nach Zugabe von weiteren 50 mL 2 N NaOH wurden die Phasen getrennt. Die wässr. Phase wurde zweimal mit jeweils 30 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde mit 40 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt (braunes Öl) wurde filtriert (Aluminiumoxid neutral, Dichlormethan), aus Methanol umkristallisiert (Zusatz von Kristallisationskeimen, $4\text{ }^\circ\text{C}$ - $-18\text{ }^\circ\text{C}$) und i. Vak. (< 0.1 mbar) getrocknet. Man erhielt das Produkt in Form eines farbl. Feststoffes.

Ausb.: 5.00 g (60 %)

Schmp.: $58\text{ }^\circ\text{C}$

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3447 (MeO-H), 2925 (aliph. C-H), 1602 (arom. C=C), 1489 (aliph. C-H), 1140 (MeC-O), 840 (arom. C-H).

MS (CI, 70 eV): m/z (%) = 517, 515 (80,85) [MH^+], 459, 457 (8,10) [$\text{MH}^+ - t\text{Bu}$], 237 (29) [$\text{MH}^+ - \text{Br}$].

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.41 (d, J = 8.5 Hz, 1 H, Phen- H^4), 7.94 (s, 1 H, Phen- H^6), 7.92 (d, J = 8.3 Hz, 1 H, Phen- H^7), 7.34 (d, J = 8.5 Hz, 1 H, Phen- H^3), 7.28 (d, J = 8.3 Hz, 1 H, Phen- H^8), 2.80 (s, 2 H, PhenC²-CH₂), 2.76 (s, 2 H, PhenC⁹-CH₂), 0.95 (s, 9 H, PhenC²CH₂Si-C(CH₃)₃), 0.94 (s, 9 H, PhenC⁹CH₂Si-C(CH₃)₃), -0.01 (s, 6 H, PhenC²CH₂Si(CH₃)₂), -0.02 (s, 6 H, PhenC⁹CH₂Si(CH₃)₂).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 163.07 (Phen-C²), 162.75 (Phen-C⁹), 146.08 (Phen-C^{10b}), 145.02 (Phen-C^{10a}), 135.14 (Phen-C⁴), 134.50 (Phen-C⁷), 127.75 (Phen-C⁶), 126.12 (Phen-C^{6a}), 124.95 (Phen-C^{4a}), 123.51 (Phen-C³), 123.34 (Phen-C⁸), 118.76 (Phen-C⁵), 27.70 (PhenC⁹-CH₂), 27.46 (PhenC²-CH₂), 26.89 (PhenC²CH₂Si-C(CH₃)₃), 26.51 (PhenC⁹CH₂Si-C(CH₃)₃), 17.04 (PhenC²CH₂Si(CH₃)₂), 17.03 (PhenC⁹CH₂Si(CH₃)₂), -6.07 (PhenC²CH₂Si(CH₃)₂), -6.09 (PhenC⁹CH₂Si(CH₃)₂).

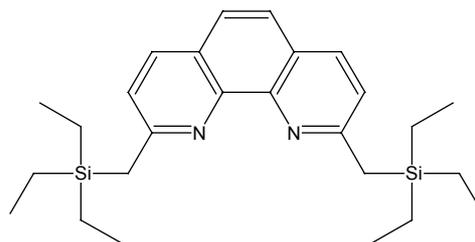
EA: C ₂₆ H ₃₉ BrN ₂ Si ₂	ber.: C 60.56, H 7.62, N 5.43
C ₂₆ H ₃₉ BrN ₂ Si ₂ · 0.6 CH ₃ OH	ber.: C 59.73, H 7.80, N 5.24
	gef.: C 59.74, H 7.87, N 5.22

Aus diesem Ansatz wurden Kristalle gewonnen, die für eine Röntgenstrukturanalysen (siehe Abb. 3-10) geeignet waren.

Produkt ist säure- und hitzeempfindlich. Die Lagerung erfolgte bei -18 °C unter Argon.

9.1.3 2,9-Bis[(triethylsilyl)methyl]-1,10-phenanthrolin (13a)

Eine Lösung von 1.04 g (5.00 mmol) Neocuproin **1a** wurde unter Argonatmosphäre in 20 mL trockenem THF auf 0 °C abgekühlt und zügig mit 15.0 mL (30.0 mmol) einer 2 M Lösung von LDA in THF/Heptan/Ethylbenzol versetzt. Die Kühlung



wurde entfernt und das Reaktionsgemisch für 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden 1.72 mL (10.2 mmol) TES-Cl zugetropft, und die Lösung wurde für weitere 30 min bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktion wurde unter Eiskühlung durch Zugabe von 40 mL Wasser abgebrochen, und die Phasen wurden getrennt. Die wässr. Phase wurde zweimal mit jeweils 35 mL THF extrahiert, die vereinigte org. Phase mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt flashchromatographisch gereinigt (Kieselgel, deaktiviert mit

Cyclohexan/Triethylamin, 5 : 1; Eluent: Cyclohexan/Essigester/Triethylamin, 100 : 10 : 1, $R_f = 0.53$). Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknung i. Vak. (< 0.1 mbar) erhielt man das Produkt in Form eines gelben Feststoffes.

Ausb.: 1.83 g (84 %)

Schmp.: 34 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2950 (aliph. C-H), 1589 (arom. C=C), 1489 (aliph. C-H), 849, 750, 731 (arom. C-H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 436 (38) [M⁺], 407 (100) [M⁺ - Et].

HRMS: C₂₆H₄₀N₂Si₂ gef.: 436.27300 ber.: 436.27301 ($\Delta = 0.0$ ppm)

C₂₅¹³CH₄₀N₂Si₂ gef.: 437.27540 ber.: 437.27637 ($\Delta = 2.2$ ppm)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.99$ (d, $J = 8.5$ Hz, 2 H, Phen- $H^{4,7}$), 7.59 (s, 2 H, Phen- $H^{5,6}$), 7.28 (d, $J = 8.5$ Hz, 2 H, Phen- $H^{3,8}$), 2.77 (s, 4 H, CH₂), 0.90 (t, $J = 8.2$ Hz, 18 H, CH₂CH₃), 0.61 (q, $J = 8.2$ Hz, 12 H, CH₂CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 161.97$ (Phen-C^{2,9}), 145.61 (Phen-C^{10a,b}), 135.37 (Phen-C^{4,7}), 125.76 (Phen-C^{4a,6a}), 124.54 (Phen-C^{3,8}), 122.53 (Phen-C^{5,6}), 26.78 (Phen-CH₂), 7.32 (Si-CH₂CH₃), 3.31 (Si-CH₂CH₃).

EA: C₂₆H₄₀N₂Si₂ ber.: C 71.50, H 9.23, N 6.41

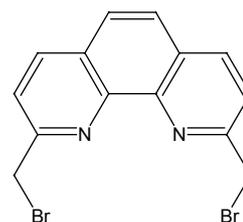
C₂₆H₄₀N₂Si₂ · 0.1 C₈H₁₀ ber.: C 71.95, H 9.27, N 6.26

gef.: C 71.89, H 9.41, N 6.04

Produkt ist säure- und hitzeempfindlich. Die Lagerung erfolgte bei -18 °C unter Argon.

9.1.4 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (2a)

Eine Lösung von 1.31 g (3.00 mmol) 2,9-Bis[(triethylsilyl)methyl]-1,10-phenanthrolin (**13a**) in 15 mL trockenem DMF wurde unter Argonatmosphäre mit 7.79 g (30.0 mmol) Dibromtetrafluorethan und anschließend mit 1.81 g (12.0 mmol) Cäsiumfluorid (vor Gebrauch für 2 h bei 100 °C i. Vak. (< 0.1 mbar) getrocknet) versetzt und für 2 h im Ultraschallbad behandelt. Nach dem Entfernen von überschüssigem Dibromtetrafluorethan i.



Vak. wurde der Rückstand unter Rühren und Eiskühlung mit 25 mL Wasser versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und i. Vak. (< 0.1 mbar) für 18 h getrocknet. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Dichlormethan/Essigester/Ethanol, 20 : 4 : 1, $R_f = 0.40$). Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Produkt in Form eines leicht gelblichen Feststoffes erhalten.

Ausb.: 780 mg (71 %)

Schmp.: 171 °C (Zers.)

Lit.^[63]: 175-176 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2922 (aliph. C-H), 1619, 1549 (arom. C=C), 1469 (aliph. C-H), 854 (arom. C-H).

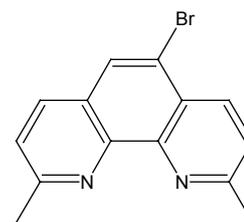
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 368, 366, 364 (17,33,17) [M^+], 287, 285 (98,98) [$M^+ - \text{Br}$], 206 (100) [$M^+ - 2 \text{ Br}$].

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.29 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H, Phen- $H^{4,7}$), 7.92 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H, Phen- $H^{3,8}$), 7.82 (s, 2 H, Phen- $H^{5,6}$), 4.97 (s, 4 H, CH_2Br).

9.2 Synthese von 5-Brom-2,9-bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (2b) als Brückenbaustein

9.2.1 5-Brom-2,9-dimethyl-1,10-phenanthrolin (1b)

Zu einer Lösung von 4.50 g (8.73 mmol) 5-Brom-2,9-bis[(*tert*-butyldimethylsilyl)methyl]-1,10-phenanthrolin (**12b**) in 25 mL Aceton wurden 2 mL konz. HCl gegeben und das Reaktionsgemisch wurde für 3 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde unter Eiskühlung solange 2 N NaOH zugegeben, bis die Lösung basische Reaktion zeigte.



Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und i. Vak. (< 0.1 mbar) getrocknet. Man erhielt das Produkt in Form eines farbl. Feststoffes.

Ausb.: 2.36 g (94 %)

Schmp.: 172 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2938 (aliph. C-H), 1604 (arom. C=C), 1492 (aliph. C-H), 874, 820 (arom. C-H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 316, 314 (100,99) [M^+], 288, 486 (76,77) [$M^+ - CHO$], 260, 258 (86,91) [$M^+ - 2 CHO$], 177 (34) [$M^+ - Br, - 2 CHO$].

HRMS: $C_{14}H_7^{79}BrN_2O_2$ gef.: 313.96900 ber.: 313.96909 ($\Delta = 0.3$ ppm)
 $C_{14}H_7^{81}BrN_2O_2$ gef.: 315.96690 ber.: 315.96704 ($\Delta = 0.4$ ppm)

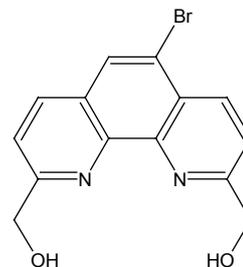
1H -NMR (500 MHz, $[D_6]DMSO$): $\delta = 10.33$ (d, $J = 0.9$ Hz, 1 H, Phen C^2 -CHO), 10.29 (d, $J = 0.9$ Hz, 1 H, Phen C^9 -CHO), 8.83 (dd, $J = 8.5$ Hz, $J = 0.9$ Hz, 1 H, Phen- H^4), 8.71 (s, 1 H, Phen- H^6), 8.69 (dd, $J = 8.3$ Hz, $J = 0.9$ Hz, 1 H, Phen- H^7), 8.35 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, Phen- H^3), 8.27 (d, $J = 8.3$ Hz, 1 H, Phen- H^8).

^{13}C -NMR (125 MHz, $[D_6]DMSO$): $\delta = 193.40$ (Phen C^9 -CHO), 193.13 (Phen C^2 -CHO), 152.39 (Phen- C^9), 152.35 (Phen- C^2), 145.54 (Phen- C^{10b}), 144.52 (Phen- C^{10a}), 137.67 (Phen- C^7), 137.65 (Phen- C^4), 132.38 (Phen- C^6), 131.37 (Phen- C^{6a}), 129.92 (Phen- C^{4a}), 122.41 (Phen- C^5), 121.00 (Phen- C^3), 120.68 (Phen- C^8).

Die korrekte Zuordnung der NMR-Signale wurde durch Verwendung zweidimensionaler Messtechniken (HMBC, HSQC, COSY) sichergestellt.

9.2.3 5-Brom-2,9-bis(hydroxymethyl)-1,10-phenanthrolin (5b)

Zu einer Suspension von 965 mg (3.06 mmol) 5-Brom-1,10-phenanthrolin-2,9-dicarbaldehyd (**10b**) in 30 mL wasserfreiem Ethanol wurden unter Eiskühlung und Argonatmosphäre portionsweise 181 mg (4.78 mmol) Natriumborhydrid gegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 3 h unter Rückfluss erhitzt, mit 10 mL Aceton versetzt und für weitere 15 min zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand mit 30 mL Wasser für 10 min zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde der Niederschlag abgesaugt und i. Vak. (< 0.1 mbar) getrocknet.



Ausb.: 706 mg (72 %)

Schmp.: 205 °C (Zers.)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3332 (O-H), 1604 (arom. C=C), 1497 (aliph. C-H), 1067 (C-H), 820 (arom. C-H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 320, 318 (72,79) [M^+], 303, 301 (19,43) [$M^+ - OH$], 289, 287 (68,26) [$M^+ - CH_2OH$], 239 (14) [$M^+ - Br$].

HRMS: $C_{14}H_{11}^{79}BrN_2O_2$ gef.: 318.00200 ber.: 318.00400 ($\Delta = 0.6$ ppm)
 $C_{14}H_{11}^{81}BrN_2O_2$ gef.: 319.99820 ber.: 319.99835 ($\Delta = 0.5$ ppm)

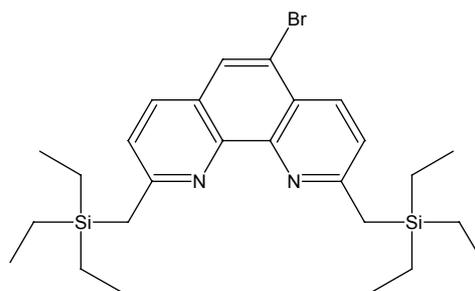
1H -NMR (300 MHz, $[D_6]DMSO$): $\delta = 8.65$ (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, Phen- H^4), 8.47 (d, $J = 8.3$ Hz, 1 H, Phen- H^7), 8.42 (s, 1 H, Phen- H^6), 8.02 (d, $J = 8.5$, 1 H, Phen- H^3), 7.90 (d, $J = 8.3$ Hz, 1 H, Phen- H^8), 5.77 (s, 2 H, CH_2OH), 4.92 (s, 2 H, Phen C^2 - CH_2OH), 4.87 (s, 2 H, Phen C^9 - CH_2OH).

^{13}C -NMR (75 MHz, $[D_6]DMSO$): $\delta = 163.35$ (Phen- C^9), 163.03 (Phen- C^2), 144.92 (Phen- C^{10b}), 143.75 (Phen- C^{10a}), 136.21 (Phen- C^7), 136.00 (Phen- C^4), 129.30 (Phen- C^6), 127.80 (Phen- C^{6a}), 126.15 (Phen- C^{4a}), 121.27 (Phen- C^3), 120.98 (Phen- C^8), 119.00 (Phen- C^5), 64.89 (Phen C^9 - CH_2OH), 64.59 (Phen C^2 - CH_2OH).

EA: $C_{14}H_{11}BrN_2O_2$ ber.: C 52.69, H 3.47, N 8.78
 $C_{14}H_{11}BrN_2O_2 \cdot 0.6 H_2O \cdot 0.5 EtOH$ ber.: C 51.03, H 4.34, N 7.94
gef.: C 50.96, H 4.06, N 7.63

9.2.4 5-Brom-2,9-bis[(triethylsilyl)methyl]-1,10-phenanthrolin (13b)

Zu einer Lösung von 287 mg (1.00 mmol) 5-Brom-2,9-dimethyl-1,10-phenanthrolin (**1b**) in 10 mL trockenem THF wurden unter Argonatmosphäre und Eiskühlung 3.00 mL (6.00 mmol) einer 2 M Lösung LDA in THF/Heptan/Ethylbenzol gegeben und das Reaktionsgemisch nach Entfernen der Kühlung für



1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden 309 mg (2.05 mmol) TES-Cl zügig zugetropft und dann wurde für weitere 30 min gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 20 mL Wasser unter Eiskühlung abgebrochen, und die Phasen wurden getrennt. Die wässr. Phase wurde zweimal mit jeweils 20 mL THF extrahiert, die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Kieselgel, deaktiviert mit Cyclohexan/Triethylamin, 5 : 1; Eluent: Cyclohexan/Essigester/Triethylamin, 100 : 10 : 1, $R_f = 0.57$). Nach Entfernen des

Lösungsmittels und 24 h Trocknung i. Vak. (< 0.1 mbar) erhielt man das Produkt in Form eines gelben Öls.

Ausb.: 370 mg (72 %)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2951 (aliph. C-H), 1603 (arom. C=C), 1492 (aliph. C-H), 776, 734 (arom. C-H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 516, 514 (31,28) [M⁺], 487, 485 (92,78) [M⁺ - Et].

HRMS: C₂₆H₃₉⁷⁹BrN₂Si₂ gef.: 514.18378 ber.: 514.18358 (Δ = -0.2 ppm)

 C₂₆H₃₉⁸¹BrN₂Si₂ gef.: 516.18144 ber.: 516.18146 (Δ = 0.0 ppm)

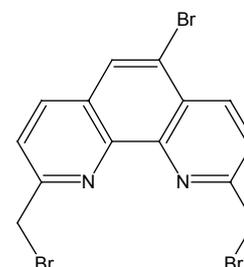
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.40 (d, *J* = 8.5 Hz, 1 H, Phen-*H*⁴), 7.93 (s, 1 H, Phen-*H*⁶), 7.91 (d, *J* = 8.3 Hz, 1 H, Phen-*H*⁷), 7.36 (d, *J* = 8.5 Hz, 1 H, Phen-*H*³), 7.28 (d, *J* = 8.3 Hz, 1 H, Phen-*H*⁸), 2.79 (s, 2 H, PhenC²-CH₂), 2.75 (s, 2 H, PhenC⁹-CH₂), 0.91 (t, *J* = 7.9 Hz, 9 H, PhenC²CH₂Si-CH₂CH₃), 0.89 (t, *J* = 7.9 Hz, 9 H, PhenC⁹CH₂Si-CH₂CH₃), 0.01 (s, 6 H, PhenC²CH₂Si(CH₃)₂), -0.02 (s, 6 H, PhenC⁹CH₂Si(CH₃)₂).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 162.99 (Phen-C²), 162.66 (Phen-C⁹), 146.12 (Phen-C^{10b}), 145.06 (Phen-C^{10a}), 135.14 (Phen-C⁴), 134.51 (Phen-C⁷), 127.75 (Phen-C⁶), 126.11 (Phen-C^{6a}), 124.94 (Phen-C^{4a}), 123.66 (Phen-C³), 123.32 (Phen-C⁸), 118.74 (Phen-C⁵), 26.99 (PhenC⁹-CH₂), 26.76 (PhenC²-CH₂), 7.31 (PhenC^{2,9}CH₂Si-CH₂CH₃), 3.32 (PhenC^{2,9}CH₂Si-CH₂CH₃).

9.2.5 5-Brom-2,9-bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (2b)

Variante A

Eine Lösung von 319 mg (1.00 mmol) 5-Brom-2,9-bis(hydroxymethyl)-1,10-phenanthrolin (**5b**) in 20 mL wässr. 48 proz. Bromwasserstoffsäure wurde für 2.5 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch unter Eiskühlung mit Natriumcarbonat neutralisiert, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde i. Vak. (< 0.1 mbar) getrocknet und ohne weitere Reinigung für die folgende Reaktion verwendet.



Ausb.: 339 mg (76 %)

Variante B

Eine Lösung von 2.93 g (5.68 mmol) 5-Brom-2,9-bis[(triethylsilyl)methyl]-1,10-phenanthrolin (**13b**) und 14.8 g (56.8 mmol) Dibromtetrafluorethan in 30 mL trockenem DMF wurde unter Argonatmosphäre mit 3.45 mg (22.7 mmol) Cäsiumfluorid (zuvor 2 h i. Vak. [< 0.1 mbar] bei 100 °C getrocknet) versetzt und für 24 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Eiskühlung mit 20 mL Wasser versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. (< 0.1 mbar) getrocknet.

Ausb.: 1.87 g (74 %)

Das Rohprodukt wurde zur besseren Charakterisierung flashchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Dichlormethan/Ethanol, 40 : 1, $R_f = 0.35$), was allerdings erhebliche Ausbeuteverluste zur Folge hatte.

Schmp.: 165 °C (Zers.)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2949 (aliph. C-H), 1602 (arom. C=C), 1449 (aliph. C-H), 747, 692 (arom. C-H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 448, 446, 444, 442 (8,26,26,8) [M^+], 367, 365, 363 (52,100,52) [$M^+ - \text{Br}$], 286, 284 (42,42) [$M^+ - 2 \text{ Br}$], 205 (59) [$M^+ - 3 \text{ Br}$].

HRMS: $\text{C}_{14}\text{H}_9^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}_2\text{N}_2$ gef.: 445.82775 ber.: 445.82748 ($\Delta = -0.6$ ppm)
 $\text{C}_{13}^{13}\text{CH}_9^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}_2\text{N}_2$ gef.: 446.83065 ber.: 446.83084 ($\Delta = 0.4$ ppm)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.70 (d, $J = 8.6$ Hz, 1 H, Phen- H^4), 8.21 (d, $J = 8.3$ Hz, 1 H, Phen- H^7), 8.16 (s, 1 H, Phen- H^6), 8.00 (d, $J = 8.6$, 1 H, Phen- H^3), 7.92 (d, $J = 8.3$ Hz, 1 H, Phen- H^8), 4.98 (s, 2 H, Phen C^2 - CH_2Br), 4.94 (s, 2 H, Phen C^9 - CH_2Br).

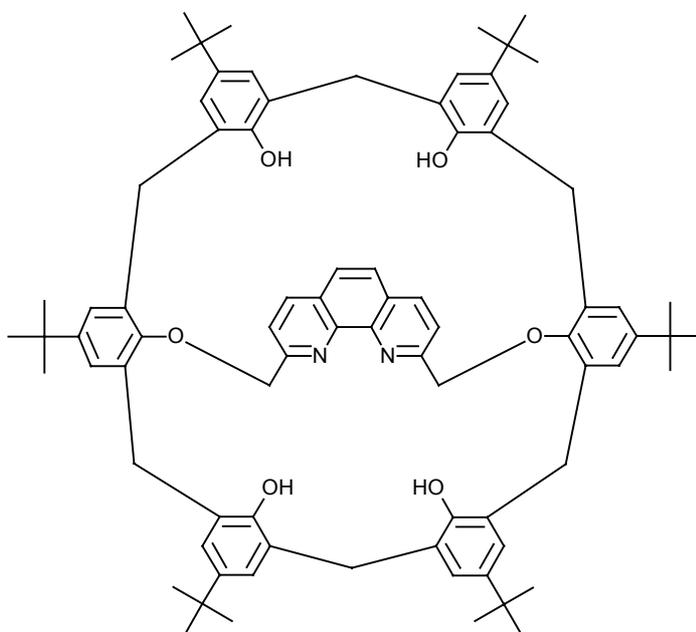
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 158.36 (Phen- C^9), 158.30 (Phen- C^2), 145.20 (Phen- C^{10b}), 144.19 (Phen- C^{10a}), 137.45 (Phen- C^7), 136.54 (Phen- C^4), 129.80 (Phen- C^6), 128.36 (Phen- C^{6a}), 127.46 (Phen- C^{4a}), 124.41 (Phen- C^3), 124.30 (Phen- C^8), 121.12 (Phen- C^5), 34.82 (Phen C^9 - CH_2Br), 34.10 (Phen C^2 - CH_2Br).

Das Produkt zeigte sich besonders empfindlich gegenüber basischen Bedingungen.

9.3 Synthese der überbrückten *tert*-Butylcalix[6]arene

9.3.1 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (15)

Zu einer Suspension von 3.00 g (3.08 μmol) *tert*-Butylcalix[6]aren (14) in 200 mL trockenem THF wurden unter Argonatmosphäre 2.62 g (20.4 mmol) Kaliumtrimethylsilanolat gegeben, wobei sich der Feststoff auflöste und sich die Lösung nach Rühren bei Raumtemp. für 15 min rot färbte. Anschließend wurde eine Suspension von 1.37 g (3.74 mmol) 2,9-bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (2a) in 250 mL trockenem THF innerhalb von 4 h zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 48 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wurden 50 mL 0.1 N HCl zugesetzt und das THF wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 200 mL Dichlormethan aufgenommen, die Phasen wurden getrennt. Die org. Phase wurde mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Cyclohexan/Essigester, 2 : 1, $R_f = 0.33$). Nach 24 h Trocknung i. Vak. (< 0.1 mbar) wurde das Produkt in Form eines leicht gelblichen Feststoffes erhalten und ließ sich sowohl aus Pyridin/Wasser als auch aus Chloroform/Acetonitril/Wasser umkristallisieren.



Ausb.: 893 mg (20 %)

Lit.^[24]: 38 %

Schmp.: 259 - 260 °C (Zers.)

Lit.^[24]: 259 - 260 °C (Zers.)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3420 (O-H), 2960 (aliph. C-H), 1594 (arom. C=C), 1454 (aliph. C-H), 1199 (O-H), 873 (arom. C-H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 1177 (95) [M^+], 1160 (15) [$M^+ - \text{OH}$], 1159 (20) [$M^+ - \text{H}_2\text{O}$], 208 (100).

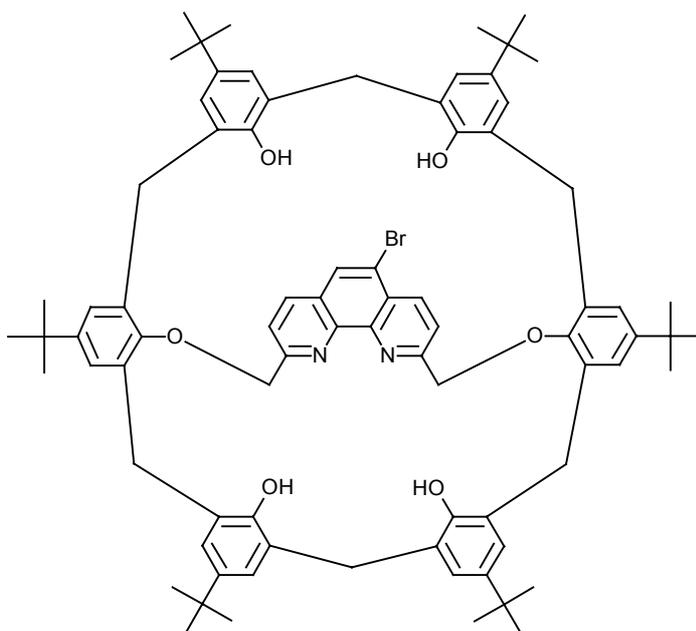
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, D₂O-Austausch): δ = 8.26 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, Phen- $H^{4,7}$), 7.83 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, Phen- $H^{3,8}$), 7.75 (s, 2 H, Phen- $H^{5,6}$), 6.97 (d, 4 H, J = 2.5 Hz, Ar- H), 6.96 (s, 4 H, Ar- H), 6.87 (d, 4 H, J = 2.5 Hz, Ar- H), 5.52 (s, 4 H, Phen- CH_2), 4.50 (d, J = 15.7 Hz, 4 H, Ar- CH_2 -Ar), 3.82 (d, J = 14.6 Hz, 2 H, Ar- CH_2 -Ar), 3.59 (d, J = 14.6 Hz, 2 H, Ar- CH_2 -Ar), 3.54 (d, J = 15.7 Hz, 4 H, Ar- CH_2 -Ar), 1.15 (s, 18 H, CH_3), 1.11 (s, 36 H, CH_3).

Vor dem D₂O-Austausch erscheint das OH-Signal als breites Singulett (ca. 7.4 - 7.9 ppm), welches die Signale der Phenanthrolinbrücke teilweise überlagert.

Aus diesem Ansatz wurden Kristalle (aus unterschiedlichen Lösungsmittelgemischen) gewonnen, die für zwei Röntgenstrukturanalysen (siehe Anhang) geeignet waren.

9.3.2 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[5-brom-2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (16)

Zu einer Suspension von 675 mg (693 μ mol) *tert*-Butylcalix[6]aren (14) in 40 mL trockenem THF wurden unter Argonatmosphäre 533 mg (4.16 mmol) Kaliumtrimethylsilanolat gegeben, wobei sich der Feststoff auflöste und sich die Lösung nach Rühren bei Raumtemp. für 15 min rot färbte. Anschließend wurde eine Suspension von 339 mg (762 μ mol) 5-Brom-2,9-bis(brommethyl)-1,10-



phenanthrolin (2b) in 50 mL trockenem THF innerhalb von 15 min zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 20 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wurden 20 mL 0.1 N HCl zugesetzt und das THF wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 100 mL Dichlormethan aufgenommen, die Phasen wurden getrennt. Die org. Phase wurde mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Cyclohexan/Essigester, 3 : 1; DC, 2 : 1, R_f = 0.58). Man erhielt das Produkt in Form eines gelblichen Feststoffes.

Ausb.: 356 mg (42 %)

Schmp.: 265 °C (Zers.)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3421 (O-H), 2960 (aliph. C-H), 1605 (arom. C=C), 1482 (aliph. C-H), 1199 (O-H), 875 (arom. C-H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 1257, 1255 (100,70) [M⁺].

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.65 (d, J = 8.6 Hz, 1 H, Phen- H^4), 8.14 (d, J = 8.4 Hz, 1 H, Phen- H^7), 8.05 (s, 1 H, Phen- H^6), 7.90 (d, J = 8.6 Hz, 1 H, Phen- H^3), 7.82 (d, J = 8.2 Hz, 1 H, Phen- H^8), 7.64 (s, 4 H, OH), 6.93-6.98 (m, 8 H, Ar^{B,C,E,F}-H), 6.87 (m_c, 4 H, Ar^{A,B}-H), 5.55 (s, 2 H, PhenC²-CH₂), 5.49 (s, 2 H, PhenC⁹-CH₂), 4.49 (d, J = 15.4 Hz, 2 H, Ar-CH₂-Ar), 4.48 (d, J = 15.4 Hz, 2 H, Ar-CH₂-Ar), 3.79 (d, J = 14.6 Hz, 2 H, Ar-CH₂-Ar), 3.61 (d, J = 14.6 Hz, 2 H, Ar-CH₂-Ar), 3.53 (d, J = 15.4 Hz, 4 H, Ar-CH₂-Ar), 1.16 (s, 9 H, CH₃), 1.16 (s, 9 H, CH₃), 1.12 (s, 18 H, CH₃), 1.12 (s, 18 H, CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 158.99 (Phen-C²), 158.76 (Phen-C⁹), 151.00 (Ar^{A,D}-C¹), 149.70 (Ar^{B,C,E,F}-C¹), 147.12, 147.07 (Ar^{A,D}-C⁴), 145.62 (Phen-C^{10b}), 144.59 (Phen-C^{10a}), 142.18 (Ar^{B,C,E,F}-C⁴), 136.76 (Phen-C⁴), 135.97 (Phen-C⁷), 132.98 (Ar^{B,C,E,F}-C^{2,6}), 129.06 (Phen-C⁶), 128.07 (Phen-C^{6a}), 127.10 (Phen-C^{4a}), 126.51, 126.49 (Ar^{A,D}-C^{2,6}), 125.57, 125.52 (Ar^{A,D}-C^{3,5}), 125.14 (Ar^{B,C,E,F}-C^{3,5}), 120.58 (Phen-C³), 120.44 (Phen-C⁸), 120.16 (Phen-C⁵), 73.59 (PhenC⁹-CH₃), 73.46 (PhenC²-CH₃), 34.25 (Ar^{A,D}-C(CH₃)₃), 33.80 (Ar^{B,C,E,F}-C(CH₃)₃), 32.20 (Ar-CH₂), 31.79 (Ar-CH₂), 31.46 (Ar^{B,C,E,F}-C(CH₃)₃), 31.36 (Ar^{A,D}-C(CH₃)₃).

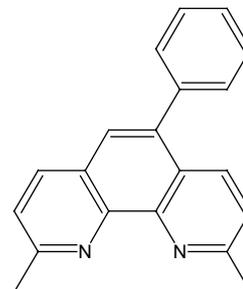
Die korrekte Zuordnung der NMR-Signale wurde durch Verwendung zweidimensionaler Messtechniken (HMBC, HSQC, COSY) sichergestellt.

EA: C ₈₀ H ₉₁ BrN ₂ O ₆	ber.: C 76.47, H 7.30, N 2.23
C ₈₀ H ₉₁ BrN ₂ O ₆ ·1.5 H ₂ O·0.7 C ₆ H ₁₂	ber.: C 75.33, H 7.69, N 2.09
	gef.: C 75.28, H 7.68, N 1.91

9.4 Versuche zur Eignung von 5-Brom-2,9-dimethyl-1,10-phenanthrolin (1b) in Pd-katalysierten Reaktionen

9.4.1 2,9-Dimethyl-5-phenyl-1,10-phenanthrolin (18)

Eine Suspension von 101 mg (350 μmol) 5-Brom-2,9-dimethyl-1,10-phenanthrolin (**1b**), 40.6 mg (35.0 μmol) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0), 48.8 mg (400 μmol) Benzolboronsäure (**17**) und 221 mg (700 μmol) $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (gelöst in 1 mL Wasser) in 10 mL DME wurden für 18 h unter Argonatmosphäre zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Reaktionsgemisch zwischen



Dichlormethan und Wasser partitioniert. Die wässr. Phase wurde mit 30 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten org. Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand chromatographisch gereinigt (Aluminiumoxid pH 10, CH_2Cl_2 , $R_f = 0.6$).

Ausb.: 65.0 mg (65 %)

Schmp.: 165 °C

Lit.^[83]: 158 - 159

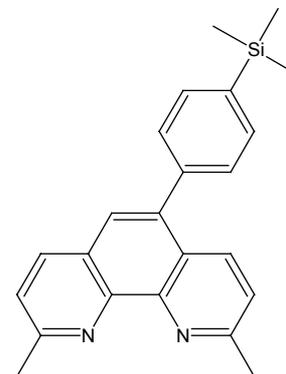
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2989 (aliph. C-H), 1586 (arom. C=C), 1492 (aliph. C-H), 891, 823 (arom. C-H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 284 (100) [M^+].

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.16 (d, J = 8.5 Hz, 1 H, Phen- H^4), 8.13 (d, J = 8.2 Hz, 1 H, Phen- H^7), 7.65 (s, 1 H, Phen- H^6), 7.55-7.46 (m, 5 H, Ar- $H^{2,3,4,5,6}$), 7.52 (d, J = 8.2 Hz, 1 H, Phen- H^8), 7.43 (d, J = 8.5 Hz, 1 H, Phen- H^3), 2.97 (s, 3 H, PhenC²- CH_3), 2.96 (s, 3 H, PhenC⁹- CH_3).

9.4.2 2,9-Dimethyl-5-(4-trimethylsilyl-phenyl)-1,10-phenanthrolin (20)

Zu einer Lösung von 750 mg (2.61 mmol) 5-Brom-2,9-dimethyl-1,10-phenanthrolin (**1b**), 557 mg (2.87 mmol) 4-(Trimethylsilyl)benzolboronsäure (**19**) und 302 mg (261 μ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) in 50 mL DME wurden unter Argonatmosphäre 1.70 g (5.22 mmol) Cäsiumcarbonat, gelöst in 5 mL Wasser, gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 h unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemp. zwischen Dichlormethan und Wasser partitioniert. Die Phasen wurden getrennt und die wässr. Phase wurde zweimal mit jeweils 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch gereinigt (Aluminiumoxid neutral, Cyclohexan/Essigester, 10 : 1; DC, 5 : 1, R_f = 0.44).



Ausb.: 660 mg (71 %)

Schmp.: 205 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2953 (aliph. C-H), 1588, 1552 (arom. C=C), 1488 (aliph. C-H), 852, 835 (arom. C-H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 356 (73) [M^+], 341 (100) [$M^+ - \text{CH}_3$].

HRMS: $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Si}$ gef.: 356.17080 ber.: 356.17087 (Δ = 0.2 ppm)

$\text{C}_{22}^{13}\text{CH}_{24}\text{N}_2\text{Si}$ gef.: 357.17400 ber.: 357.17422 (Δ = 0.6 ppm)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.19 (d, J = 8.5 Hz, 1 H, Phen- H^4), 8.11 (d, J = 8.2 Hz, 1 H, Phen- H^7), 7.68 (ddd, J = 8.1 Hz, J = 1.8 Hz, J = 1.4 Hz, 2 H, Ar- $H^{3,5}$), 7.64 (s, 1 H, Phen- H^6), 7.51 (ddd, J = 8.1 Hz, J = 1.8 Hz, J = 1.4 Hz, 2 H, Ar- $H^{2,6}$), 7.50 (d, J = 8.2 Hz, 1 H, Phen- H^8), 7.42 (d, J = 8.5 Hz, 1 H, Phen- H^3), 2.96 (s, 3 H, Phen C^2 - CH_3), 2.95 (s, 3 H, Phen C^9 - CH_3), 0.35 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 159.31 (Phen- C^9), 159.07 (Phen- C^2), 145.48 (Phen- C^{10b}), 144.78 (Phen- C^{10a}), 140.02 (Ar- C^4), 139.65 (Ar- C^1), 137.77 (Phen- C^5), 136.26 (Phen- C^7), 134.78 (Phen- C^4), 133.49 (Ar- $C^{3,5}$), 129.30 (Ar- $C^{2,6}$), 126.26 (Phen- C^{6a}), 125.89 (Phen- C^{4a}), 125.52 (Phen- C^6), 123.76 (Phen- C^8), 123.17 (Phen- C^3), 25.98 (Phen C^9 - CH_3), 25.80 (Phen C^2 - CH_3), -1.06 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

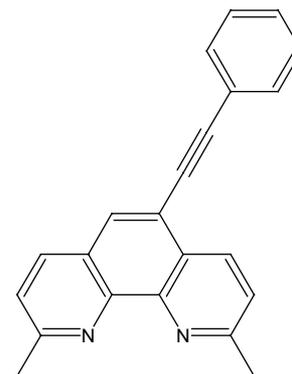
Die korrekte Zuordnung der NMR-Signale wurde durch Verwendung zweidimensionaler Messtechniken (HMBC, HSQC, COSY) sichergestellt.

EA:	$C_{23}H_{24}N_2Si$	ber.:	C 77.48, H 6.78, N 7.86
	$C_{23}H_{24}N_2Si \cdot 0.4 H_2O \cdot 0.3 C_6H_{12}$	ber.:	C 76.57, H 7.36, N 7.20
		gef.:	C 76.63, H 7.10, N 7.02

9.4.3 2,9-Dimethyl-5-(phenylethynyl)-1,10-phenanthrolin

(22)

Eine Lösung von 101 mg (350 μ mol) 5-Brom-2,9-dimethyl-1,10-phenanthrolin (**1b**), 12.3 mg (17.5 μ mol) Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid, 6.67 mg (35.0 μ mol) Kupfer(I)iodid und 2.50 mL Triethylamin in 10 mL trockenem DMF wurde für 30 min im Ultraschallbad mit Argon gespült. Anschließend wurden 53.6 mg (525 μ mol) Phenylacetylen (**21**) langsam zugetropft und das



Reaktionsgemisch für weitere 3.5 h im Ultraschallbad belassen. Anschließend wurden 20 mL Wasser zugegeben und der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt. Der Feststoff wurde in Dichlormethan aufgenommen, die Lösung über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch gereinigt (Aluminiumoxid pH 10, CH_2Cl_2 , $R_f = 0.34$) und aus Chloroform/*n*-Pentan umkristallisiert.

Ausb.: 47.2 mg (44 %)

Schmp.: 128 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2983 (aliph. C-H), 1604 (arom. C=C), 1484 (aliph. C-H), 885, 832, 749 (arom. C-H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 308 (100) [M^+].

HRMS: $C_{22}H_{16}N_2$	gef.: 308.13134	ber.: 308.13135	($\Delta = 0.0$ ppm)
$C_{21}^{13}CH_{16}N_2$	gef.: 309.13443	ber.: 309.13470	($\Delta = 0.9$ ppm)

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.70 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H, Phen- H^4), 8.08 (d, $J = 8.3$ Hz, 1 H, Phen- H^7), 8.00 (s, 1 H, Phen- H^6), 7.63-7.68 (m, 2 H, Ar- $H^{2,6}$), 7.58 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H,

Phen- H^3), 7.49 (d, $J = 8.3$ Hz, 1 H, Phen- H^8), 7.39-7.44 (m, 3 H, Ar- $H^{3,4,5}$), 2.97 (s, 3 H, Phen- C^2 - CH_3), 2.95 (s, 3 H, Phen- C^9 - CH_3).

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 160.17$ (Phen- C^9), 159.77 (Phen- C^2), 145.21 (Phen- C^{10a}), 144.99 (Phen- C^{10b}), 136.03 (Phen- C^7), 134.91 (Phen- C^4), 131.68 (Ar- $C^{2,6}$), 129.70 (Phen- C^6), 128.75 (Ar- C^4), 128.49 (Ar- $C^{3,5}$), 126.46 (Phen- C^{4a}), 126.16 (Phen- C^{6a}), 123.88 (Phen- C^8), 123.79 (Phen- C^3), 122.78 (Ar- C^1), 118.69 (Phen- C^5), 94.65 (Phen- $C\equiv C$), 86.19 (Phen- $C\equiv C$), 25.99 (Phen- C^9 - CH_3), 25.83 (Phen- C^2 - CH_3).

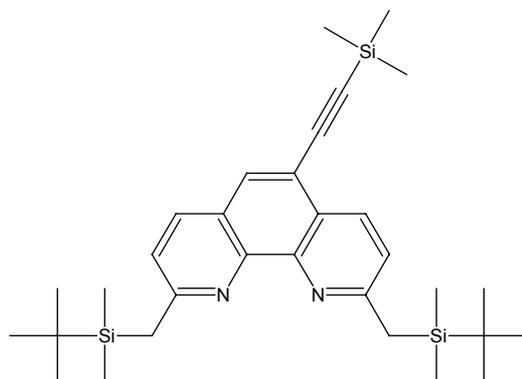
EA: $C_{22}H_{16}N_2$ ber.: C 85.69, H 5.23, N 9.08

$C_{22}H_{16}N_2 \cdot 0.35 CHCl_3 \cdot 0.15 C_5H_{12}$ ber.: C 81.66, H 5.83, N 7.97

gef.: C 81.31, H 5.61, N 7.68

9.4.4 2,9-Bis[(*tert*-butyldimethylsilyl)methyl]-5-[(trimethylsilyl)ethynyl]-1,10-phenanthrolin (25)

Eine Lösung von 1.61 g (3.12 mmol) 5-Brom-2,9-bis[(*tert*-butyldimethylsilyl)methyl]-1,10-phenanthrolin (**12b**) in 50 mL trockenem Benzol und 10 mL trockenem Triethylamin wurde im Ultraschallbad und leichtem Argonstrom für 15 min entgast. Anschließend wurden 1.30 mL (9.36 mmol) Trimethylsilylacetylen (**23**), 59.4 mg (312 μ mol) Kupfer(I)iodid und 109 mg



(156 μ mol) Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid zugegeben und das Reaktionsgemisch für 18 h im Ultraschallbad auf 50 °C erwärmt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in 50 mL Dichlormethan aufgenommen. Die org. Phase wurde mit 50 mL 2 M Kaliumcyanidlösung und 50 mL Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch (Aluminiumoxid neutral, Cyclohexan/Essigester, 40 : 1, DC = 20 : 1, $R_f = 0.33$) gereinigt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, und nach Umkristallisieren aus Methanol erhielt man das Produkt in Form eines farbl. Feststoffes.

Ausb.: 886 mg (53 %)

Schmp.: 99 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2952 (aliph. C-H), 2146 (C≡C), 1602 (arom. C=C), 1484 (aliph. C-H), 874, 844 (arom. C-H).

MS (CI, 70 eV): m/z (%) = 533 (100) [MH⁺], 475 (41) [MH⁺ - *tert*-Butyl], 419 (10) [MH⁺ - 2 *tert*-Butyl].

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.48 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H, Phen-*H*⁴), 7.94 (d, *J* = 8.3 Hz, 1 H, Phen-*H*⁷), 7.86 (s, 1 H, Phen-*H*⁶), 7.35 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H, Phen-*H*³), 7.26 (d, *J* = 8.3 Hz, 1 H, Phen-*H*⁸), 2.77 (s, 2 H, PhenC²-CH₂), 2.76 (s, 2 H, PhenC⁹-CH₂), 0.94 (s, 9 H, PhenC²CH₂Si-C(CH₃)₃), 0.94 (s, 9 H, PhenC⁹CH₂Si-C(CH₃)₃), 0.34 (s, 9 H, C≡C-Si(CH₃)₃), -0.02 (s, 12 H, PhenC^{2,9}CH₂Si-(CH₃)₂).

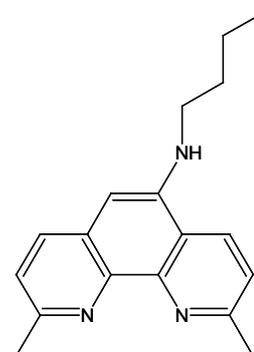
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 163.25 (Phen-C⁹), 162.54 (Phen-C²), 145.63 (Phen-C^{10a}), 145.11 (Phen-C^{10b}), 135.29 (Phen-C⁷), 134.05 (Phen-C⁴), 129.66 (Phen-C⁶), 125.51 (Phen-C^{4a}), 125.04 (Phen-C^{6a}), 123.16 (Phen-C^{3,8}), 117.53 (Phen-C⁵), 102.24 (Phen-C≡C-TMS), 99.34 (Phen-C≡C-TMS), 27.78 (PhenC⁹-CH₂), 27.48 (PhenC²-CH₂), 26.54 (PhenC^{2,9}CH₂Si-C(CH₃)₃), 17.06 (PhenC^{2,9}CH₂Si-C(CH₃)₃), 0.09 (Si-(CH₃)₃), -6.06 (PhenC^{2,9}CH₂Si-(CH₃)₂).

EA: C ₃₁ H ₄₈ N ₂ Si ₃	ber.: C 69.86, H 9.08, N 5.26
C ₃₁ H ₄₈ N ₂ Si ₃ ·1.9 CH ₃ OH	ber.: C 66.54, H 9.44, N 4.72
	gef.: C 66.44, H 9.09, N 4.93

Aus diesem Ansatz wurden Kristalle gewonnen, die für eine Röntgenstrukturanalysen (siehe Abb. 3-22) geeignet waren.

9.4.5 Butyl-(2,9-dimethyl-1,10-phenanthrolin-5-yl)-amin (27)

Eine Lösung von 101 mg (350 μ mol) 5-Brom-2,9-dimethyl-1,10-phenanthrolin (**1b**), 18.1 mg (17.5 μ mol) Pd₂(dba)₃·CHCl₃, 21.8 mg (35.0 μ mol) *rac*-BINAP, 102 mg (1.40 mmol) *n*-Butylamin (**26**) und 47.1 mg (490 μ mol) Natrium-*tert*-butanolat in 10 mL trockenem Toluol wurde unter Argonatmosphäre für 1 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in 25 mL Dichlormethan aufgenommen und mit 25 mL Wasser versetzt.



Die Phasen wurden getrennt, die org. Phase wurde mit 20 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde filtriert (Aluminiumoxid basisch, CH₂Cl₂) und anschließend

chromatographisch gereinigt (Chromatotron, Aluminiumoxid, Cyclohexan/Essigester, 2 : 1, R_f = 0.14).

Ausb.: 53 mg (54 %)

Schmp.: 186 °C (Zers.)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3301 (N-H), 2926 (aliph. C-H), 1604 (arom. C=C), 1498 (aliph. C-H), 831 (arom. C-H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 279 (75) [M⁺], 236 (100) [M⁺ - C₃H₇].

HRMS: C ₁₈ H ₂₁ N ₃	gef.:279.17350	ber.:279.17355	(Δ = 0.2 ppm)
C ₁₇ ¹³ CH ₂₁ N ₃	gef.:280.17690	ber.:280.17691	(Δ = 0.0 ppm)

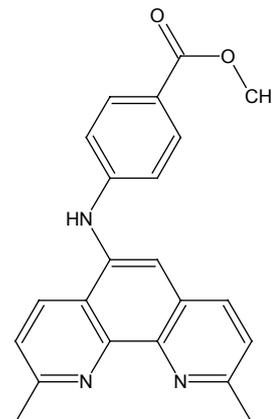
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.14 (d, J = 8.5 Hz, 1 H, Phen- H^4), 7.91 (d, J = 8.2 Hz, 1 H, Phen- H^7), 7.47 (d, J = 8.5 Hz, 1 H, Phen- H^3), 7.35 (d, J = 8.2 Hz, 1 H, Phen- H^8), 6.64 (s, 1 H, Phen- H^6), 4.23 (s, 1 H, NH), 3.33 (m_c, 2 H, NHCH₂), 2.93 (s, 3 H, PhenC²-CH₃), 2.85 (s, 3 H, PhenC⁹-CH₃), 1.80 (m_c, 2 H, NHCH₂CH₂), 1.55 (m_c, 2 H, CH₂CH₃), 1.01 (t, J = 7.3 Hz, 3 H, CH₂CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 158.87 (Phen-C²), 155.00 (Phen-C⁹), 146.00 (Phen-C^{10b}), 140.69 (Phen-C^{10a}), 140.60 (Phen-C⁵), 134.21 (Phen-C⁷), 128.65 (Phen-C⁴), 128.43 (Phen-C^{6a}), 123.68 (Phen-C⁸), 122.44 (Phen-C³), 120.01 (Phen-C^{4a}), 99.86 (Phen-C⁶), 43.96 (NHCH₂CH₂), 31.47 (NHCH₂CH₂), 25.73 (PhenC²-CH₃), 25.56 (PhenC⁹-CH₃), 20.55 (CH₂CH₃), 13.98 (CH₂CH₃).

Die korrekte Zuordnung der NMR-Signale wurde durch Verwendung zweidimensionaler Messtechniken (HMBC, HSQC) sichergestellt.

9.4.6 4-[(2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin-5-yl)amino]benzoesäuremethylester (29)

Eine Lösung von 101 mg (350 μmol) 5-Brom-2,9-dimethyl-1,10-phenanthrolin (**1b**), 18.1 mg (17.5 μmol) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$, 21.8 mg (35.0 μmol) *rac*-BINAP, 106 mg (700 μmol) 4-Aminobenzoesäuremethylester (**28**) und 47.1 mg (490 μmol) Natrium-*tert*-butanolat in 10 mL trockenem Toluol wurde unter Argonatmosphäre für 4 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in 25 mL Dichlormethan aufgenommen und mit 25 mL Wasser versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die org. Phase wurde mit 20 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde filtriert (Aluminiumoxid basisch, CH_2Cl_2) und anschließend chromatographisch gereinigt (Chromatotron, Kieselgel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$; DC, Aluminiumoxid, CH_2Cl_2 , $R_f = 0.23$).



Ausb.: 57.2 mg (46 %)

Schmp.: 239 °C (Zers.)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3227 (N-H), 2913 (aliph. C-H), 1716 (C=O), 1600 (arom. C=C), 1512 (aliph. C-H), 849 (arom. C-H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 257 (100) [M^+], 298 (12) [$\text{M}^+ - \text{COOMe}$], 222 (4) [$\text{M}^+ - \text{Ar}$].

HRMS: $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$ gef.: 357.14820 ber.: 356.14774 ($\Delta = -1.3$ ppm)

$\text{C}_{21}^{13}\text{CH}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$ gef.: 358.15280 ber.: 358.15109 ($\Delta = -4.8$ ppm)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.31 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, Phen- H^4), 8.01 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H, Phen- H^7), 7.93 (ddd, $J = 8.9$ Hz, $J = 2.5$ Hz, $J = 2.0$ Hz, 2 H, Ar- $H^{2,6}$), 7.62 (s, 1 H, Phen- H^6), 7.46 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H, Phen- H^8), 7.44 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, Phen- H^3), 6.91 (ddd, $J = 8.9$ Hz, $J = 2.5$ Hz, $J = 2.0$ Hz, 2 H, Ar- $H^{3,5}$), 6.43 (s, 1 H, NH), 3.88 (s, 3 H, COOCH_3), 2.92 (s, 3 H, Phen $\text{C}^2\text{-CH}_3$), 2.91 (s, 3 H, Phen $\text{C}^9\text{-CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 166.92 (COOCH_3), 159.77 (Phen- C^2), 158.68 (Phen- C^9), 149.49 (Ar- C^4), 146.26 (Phen- C^{10b}), 143.69 (Phen- C^{10a}), 135.54 (Phen- C^7), 134.33 (Phen- C^5), 131.56 (Ar- $\text{C}^{2,6}$), 131.42 (Phen- C^4), 126.76 (Phen- C^{6a}), 123.90 (Ar- C^8), 123.49 (Phen- C^{4a}),

123.33 (Phen-C³), 121.39 (Ar-C¹), 117.22 (Phen-C⁶), 115.01 (Ar-C^{3,5}), 25.77 (PhenC²-CH₃), 25.74 (PhenC⁹-CH₃).

Die korrekte Zuordnung der NMR-Signale wurde durch Verwendung zweidimensionaler Messtechniken (HMBC, HSQC) sichergestellt.

EA: C ₂₂ H ₁₉ N ₃ O ₂	ber.: C 73.93, H 5.36, N 11.76
C ₂₂ H ₁₉ N ₃ O ₂ ·0.83 CH ₃ OH·0.25 CH ₂ Cl ₂	ber.: C 68.41, H 5.68, N 10.37
	gef.: C 68.67, H 5.40, N 9.94

9.5 Synthese der Neocuproin-Dendrone nach Synthesestrategie C

9.5.1 Allgemeine Vorschrift zum Abspalten der TMS-Schutzgruppe

Eine Lösung der zu entschützenden Verbindung in THF (hplc grade) wurde auf -78 °C abgekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 1 - 1.1 Äquivalenten TBAF · 3 H₂O in ¼ des vorgelegten Volumens THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei -78 °C gerührt und anschließend mit dem gleichen Volumen an Wasser versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde noch einmal das gleiche Volumen an Dichlormethan zugesetzt und die Phasen wurden getrennt. Die wässr. Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde gegebenenfalls chromatographisch gereinigt.

9.5.2 Allgemeine Vorschrift zur Sonogashira-Kreuzkupplung

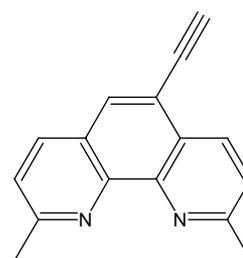
Eine Lösung des entsprechenden Iodids bzw. Bromids in trockenem Benzol und trockenem Triethylamin (die Mengen der entsprechenden Verbindung und des Lösungsmittels sind jeweils angegeben) wurde unter Schlenkbedingungen mit dem Alkinierungsreagenz versetzt und für 15 - 30 min im Ultraschallbad und leichten Argonstrom entgast (im Falle von TMSA wurde dieses aufgrund seiner leichten Flüchtigkeit erst nach dem Entgasen zugesetzt). Anschließend wurden 10 - 20 mol % Kupferiodid und 5 - 10 mol % Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid pro angestrebter Kupplung zugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde für 18 h (oder bis DC-Kontrolle den vollständigen Verbrauch der Halogenverbindung anzeigte) im Ultraschallbad auf 50 °C (betriebsbedingt) erwärmt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Bei Verwendung von

Kupplungsbausteinen, die das Phenanthrolingerüst enthielten, wurde die Lösung mit einer 2 M wässr. Kaliumcyanidlösung und Wasser, in allen anderen Fällen zweimal mit einer ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch gereinigt.

Bei Abweichungen von der allgemeinen Vorschrift sind diese direkt bei den jeweiligen Synthesen mit aufgeführt.

9.5.3 5-Ethynyl-2,9-dimethyl-1,10-phenanthrolin (42)

Zu einer Lösung von 115 mg (216 μmol) 2,9-Bis[(*tert*-butyldimethylsilyl)methyl]-5-ethynyl-1,10-phenanthrolin (**25**) in 5 mL THF wurde unter Rühren bei Raumtemp. eine Lösung von 94.7 mg (300 μmol) TBAF \cdot 3 H₂O in 2 mL THF gegeben. Das



Reaktionsgemisch wurde nach 10 min mit 20 mL Wasser versetzt und zweimal mit jeweils 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch (Chromatotron, Aluminiumoxid neutral, Cyclohexan/Essigester, 5 : 1, $R_f = 0.28$) gereinigt. Man erhielt das Produkt in Form eines farbl. Feststoffes.

Ausb.: 32.0 mg (64 %)

Schmp.: 185 °C (Zers.)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3138 (C \equiv C-H), 2921 (aliph. C-H), 2086 (C \equiv C), 1587 (arom. C=C), 1487 (aliph. C-H), 894, 836 (arom. C-H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 232 (100) [M^+], 217 (6) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$].

HRMS: C₁₆H₁₂N₂ gef.: 232.09980 ber.: 232.10005 ($\Delta = 1.1$ ppm)

 C₁₅¹³CH₁₂N₂ gef.: 233.10320 ber.: 233.10341 ($\Delta = 0.9$ ppm)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.63 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H, Phen- H^4), 8.11 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H, Phen- H^7), 8.00 (s, 1 H, Phen- H^6), 7.57 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H, Phen- H^3), 7.51 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H, Phen- H^8), 3.50 (s, 1 H, -C \equiv CH), 2.96 (s, 3 H, PhenC²-CH₃), 2.95 (s, 3 H, PhenC⁹-CH₃).

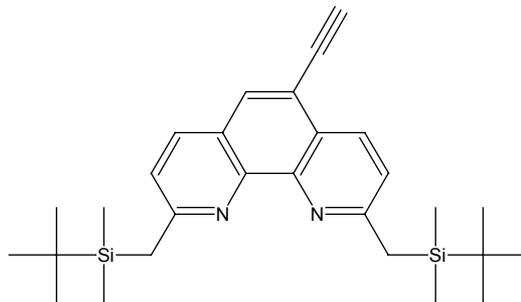
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 160.59 (Phen-C⁹), 159.95 (Phen-C²), 145.48 (Phen-C^{10a}), 144.96 (Phen-C^{10b}), 136.12 (Phen-C⁷), 134.79 (Phen-C⁴), 130.89 (Phen-C⁶), 126.54 (Phen-

C^{4a}), 125.93 (Phen- C^{6a}), 124.94 (Phen- C^8), 124.94 (Phen- C^3), 117.63 (Phen- C^5), 82.43 (Phen- $C\equiv CH$), 80.55 (Phen- $C\equiv CH$), 26.06 (Phen C^9 - CH_3), 25.88 (Phen C^2 - CH_3).

Die korrekte Zuordnung der NMR-Signale wurde durch Verwendung zweidimensionaler Messtechniken (HMBC, HSQC, COSY) sichergestellt.

9.5.4 2,9-Bis[(*tert*-butyldimethylsilyl)methyl]-5-ethinyl-1,10-phenanthrolin (38)

Synthese nach der allgemeinen Vorschrift zum Abspalten der TMS-Schutzgruppe (siehe Kapitel 9.5.1). Ansatzgröße: 107 mg (200 μ mol) 2,9-Bis[(*tert*-butyldimethylsilyl)methyl]-5-[(trimethylsilyl)ethinyl]-1,10-phenanthrolin (**25**) in 8 mL THF, 63.1 mg (200 μ mol) TBAF \cdot 3 H₂O in 1 mL



THF. Reaktionsdauer: 5 min. Das Rohprodukt wurde chromatographisch gereinigt (Chromatotron, Aluminiumoxid neutral, Cyclohexan/Essigester, 20 : 1; DC, 10 : 1, R_f = 0.43). Man erhielt das Produkt in Form eines farbl. Feststoffes.

Ausb.: 65.0 mg (71 %)

Schmp.: 141 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3138 (C \equiv C-H), 2951 (aliph. C-H), 2074 (C \equiv C), 1604 (arom. C=C), 1482 (aliph. C-H), 845 (arom. C-H).

MS (CI, 70 eV): m/z (%) = 461 (100) [MH⁺], 403 (42) [MH⁺ - *tert*-Butyl].

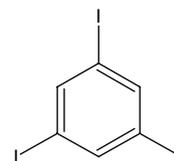
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.51 (d, J = 8.4 Hz, 1 H, Phen- H^4), 7.96 (d, J = 8.3 Hz, 1 H, Phen- H^7), 7.90 (s, 1 H, Phen- H^6), 7.35 (d, J = 8.4 Hz, 1 H, Phen- H^3), 7.28 (d, J = 8.3 Hz, 1 H, Phen- H^8), 3.45 (s, 1 H, C \equiv CH), 2.78 (s, 2 H, Phen C^2 -CH₂), 2.77 (s, 2 H, Phen C^9 -CH₂), 0.94 (s, 9 H, Phen C^2 CH₂Si-C(CH₃)₃), 0.94 (s, 9 H, Phen C^9 CH₂Si-C(CH₃)₃), -0.01 (s, 12 H, Phen $C^{2,9}$ CH₂Si-(CH₃)₂).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 163.49 (Phen- C^9), 162.72 (Phen- C^2), 145.78 (Phen- C^{10a}), 145.17 (Phen- C^{10b}), 135.29 (Phen- C^7), 133.86 (Phen- C^4), 130.20 (Phen- C^6), 125.54 (Phen- C^{4a}), 124.94 (Phen- C^{6a}), 123.20 (Phen- $C^{3,8}$), 116.53 (Phen- C^5), 81.69 (Phen-C \equiv CH), 81.05 (Phen-C \equiv CH), 27.86 (Phen C^9 -CH₂), 27.54 (Phen C^2 -CH₂), 26.53 (Phen $C^{2,9}$ CH₂Si-C(CH₃)₃), 17.06 (Phen $C^{2,9}$ CH₂Si-C(CH₃)₃), -6.06 Phen $C^{2,9}$ CH₂Si-(CH₃)₂.

EA: C ₂₈ H ₄₀ N ₂ Si ₂	ber.:	C 72.98, H 8.75, N 6.08
C ₂₈ H ₄₀ N ₂ Si ₂ ·0.2 H ₂ O	ber.:	C 72.41, H 8.77, N 6.03
	gef.:	C 72.51, H 8.64, N 6.25

9.5.5 1,3,5-Triiodbenzol (44)

Zu einer Suspension von 2.20 g (7.00 mmol) 1,3,5-Tribrombenzol (**43**), 4.00 g (68.2 mmol) Nickel-Pulver und 7.00 g (42.2 mmol) Kaliumiodid in 25 mL trockenem DMF wurden unter Argonatmosphäre 10.2 g (40.2 mmol) Iod gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das erstarrte Gemisch mit 100 mL 1 N HCl und 100 mL Dichlormethan in einen Schütteltrichter überführt, und die Phasen wurden getrennt. Die wässr. Phase wurde zweimal mit jeweils 20 mL Dichlormethan extrahiert, und die vereinigten org. Phasen wurden zweimal mit jeweils 50 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Zur Reinigung des Rohproduktes wurden zunächst leichter flüchtige Bestandteile mittels Sublimation bei 60 °C (< 0.1 mbar) während 24 h abgetrennt und anschließend wurde das Produkt bei 140 °C (< 0.1 mbar) innerhalb von 12 h sublimiert.



Ausb.: 1.34 g (42 %)

Lit.^[88]: 75 %

Schmp.: 179 °C

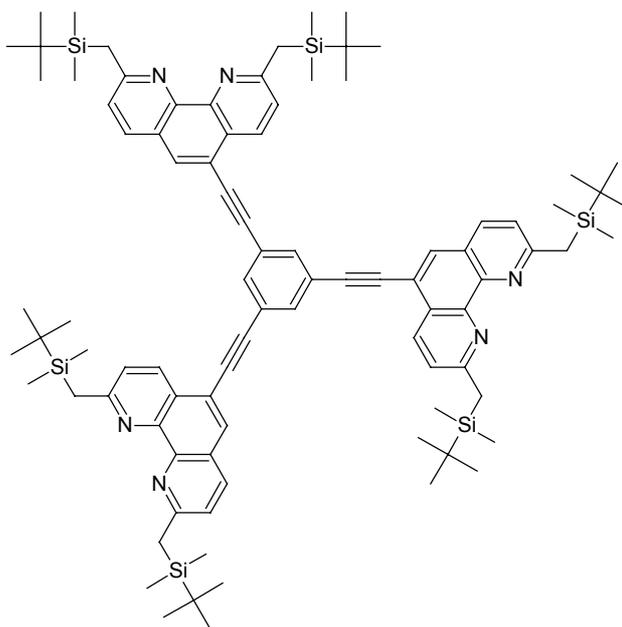
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1532 (arom. C=C), 846 (arom. C-H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 455 (100) [M⁺], 328 (24) [M⁺ - I], 202 (13) [M⁺ - 2 I].

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.00 (s, 3 H, Ar-H).

9.5.6 1,3,5-Tris[2,9-(*tert*-butyldimethylsilylmethyl)-1,10-phenanthrolinyl-5-ethynyl]-benzol (39)

Synthese nach der allgemeinen Vorschrift zur Sonogashira-Kreuzkupplung (siehe Kapitel 9.5.2). Ansatzgröße: 184 mg (400 μmol) 2,9-Bis(*tert*-butyldimethylsilylmethyl)-5-ethynyl-1,10-phenanthrolin (38), 45.6 mg (100 μmol) 1,3,5-Triiodbenzol (44), 5.71 mg (30.0 μmol) Kupfer(I)iodid in 5 mL trockenem Benzol mit 1 mL trockenem Triethylamin, 10.5 mg (15.0 μmol) Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid. Das Rohprodukt wurde chromatographisch gereinigt (Chromatotron, Aluminiumoxid, Cyclohexan/Essigester, 10 : 1, $R_f = 0.1$). Man erhielt das Produkt in Form eines gelben Feststoffes.



Ausb.: 84.0 mg (58 %)

Schmp.: 222 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2924 (aliph. C-H), 1602 (arom. C=C), 1483 (aliph. C-H), 843 (arom. C-H).

MS (MALDI-TOF): m/z (%) = 1478 (26) [MNa^+], 1456 (100) [MH^+], 1341 (23) [$\text{MH}^+ - \text{TBDMS}$].

HRMS: $\text{C}_{90}\text{H}_{121}\text{N}_6\text{Si}_6$ gef.: 1453.8377 ber.: 1453.8286 ($\Delta = -7.4$ ppm)

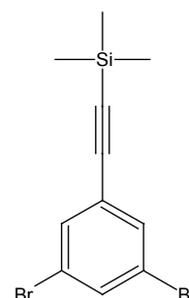
$\text{C}_{89}^{13}\text{CH}_{121}\text{N}_6\text{Si}_6$ gef.: 1454.8303 ber.: 1454.8301 ($\Delta = -0.1$ ppm)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.64 (d, $J = 8.3$ Hz, 3 H, Phen- H^4), 8.02 (d, $J = 8.4$ Hz, 3 H, Phen- H^7), 7.99 (s, 1 H, Phen- H^6), 7.95 (s, 3 H, Ar- $H^{2,4,6}$), 7.43 (d, $J = 8.4$ Hz, 3 H, Phen- H^3), 7.32 (d, $J = 8.3$ Hz, 3 H, Phen- H^8), 2.82 (s, 6 H, PhenC 2 - CH_2), 2.81 (s, 6 H, PhenC 9 - CH_2), 0.97 (s, 54 H, PhenC 2,9 CH $_2$ Si-C(CH_3) $_3$), 0.03 (s, 18 H, PhenC 2 CH $_2$ Si(CH_3) $_2$), 0.02 (s, 18 H, PhenC 9 CH $_2$ Si(CH_3) $_2$).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 163.57$ (Phen- C^9), 162.85 (Phen- C^2), 145.82 (Phen- C^{10a}), 145.33 (Phen- C^{10b}), 135.35 (Phen- C^7), 134.32 (Ar- $\text{C}^{2,4,6}$), 133.92 (Phen- C^4), 129.70 (Phen- C^6), 125.44 (Phen- C^{4a}), 125.19 (Phen- C^{6a}), 124.29 (Ar- $\text{C}^{1,3,5}$), 123.43 (Phen- C^8), 123.29 (Phen- C^3), 117.11 (Phen- C^5), 92.25 (Phen- $\text{C}\equiv\text{C}$), 88.42 (Phen- $\text{C}\equiv\text{C}$), 27.96 (Phen- C^9 - CH_2), 27.67 (Phen- C^2 - CH_2), 26.58 (Phen- $\text{C}^9\text{CH}_2\text{Si-C}(\text{CH}_3)_3$), 26.56 (Phen- $\text{C}^2\text{CH}_2\text{Si-C}(\text{CH}_3)_3$), 17.09 (Phen- $\text{C}^9\text{CH}_2\text{Si-C}(\text{CH}_3)_3$), 17.08 (Phen- $\text{C}^2\text{CH}_2\text{Si-C}(\text{CH}_3)_3$), -6.01 (Phen- $\text{C}^{2,9}\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

9.5.7 1,3-Dibrom-5-[(trimethylsilyl)ethynyl]-benzol (45)

Synthese nach der allgemeinen Vorschrift zur Sonogashira-Kreuzkupplung (siehe Kapitel 9.5.2). Ansatzgröße: 1.89 g (6.00 mmol) 1,3,5-Tribrombenzol (43), 589 mg (6.00 mmol) Trimethylsilylacetylen und 114 mg (600 μmol) Kupfer(I)iodid in 20 mL trockenem Toluol mit 4 mL trockenem Triethylamin, 211 mg (300 μmol) Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid. Reste der Ausgangsverbindung wurden nach Filtration (Aluminiumoxid neutral, Cyclohexan) durch Auskristallisieren aus *n*-Pentan bei $-18\text{ }^\circ\text{C}$ entfernt. Man erhielt das Produkt in Form eines farbl. Öls.



Ausb.: 1.16 g (58 %)

Lit.^[89]: 93 %

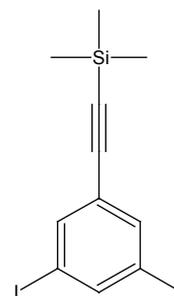
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2959 (aliph. C-H), 2158 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1583, 1551 (arom. $\text{C}=\text{C}$), 1420 (aliph. C-H), 844 (arom. C-H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 334, 332, 330 (11,20,10) [M^+], 319, 317, 315 (52,100,50) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$].

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.60$ (t, $J = 1.8$ Hz, 1 H, Ar- H^2), 7.53 (d, $J = 1.8$ Hz, 2 H, Ar- $\text{H}^{4,6}$), 0.24 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

9.5.8 1,3-Diod-5-[(trimethylsilyl)ethinyl]-benzol (46)

Eine Lösung von 827 mg (2.49 mmol) 1,3-Dibrom-5-[(trimethylsilyl)ethinyl]-benzol (**45**) in 30 mL trockenem Ether wurde unter Argonatmosphäre auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt, tropfenweise mit 5.86 mL (9.96 mmol) einer 1.7 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan versetzt und für 30 min gerührt. Anschließend wurde langsam eine Lösung von 1.90 g (7.47 mmol) Iod in 20 mL trockenem Ether zugegeben. Nach 10 min Rühren bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde die Kühlung entfernt, und das Reaktionsgemisch wurde für weitere 30 min gerührt. Die Lösung wurde mit 50 mL ges. Natriumthiosulfatlösung gewaschen und die Phasen wurden getrennt. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Cyclohexan, $R_f = 0.51$) und man erhielt das Produkt in Form eines farbl. Öls.



Ausb.: 729 mg (69 %)

Lit.^[89]: 93 %

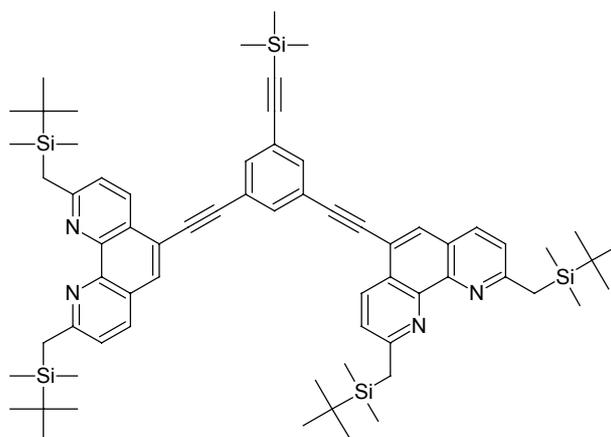
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2957 (aliph. C-H), 2162 (C≡C), 1567, 1525 (arom. C=C), 1407 (aliph. C-H), 885, 844 (arom. C-H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 426 (50) [M^+], 411 (100) [$M^+ - \text{CH}_3$].

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.98 (t, $J = 1.6$ Hz, 1 H, Ar- H^2), 7.76 (d, $J = 1.6$ Hz, 2 H, Ar- $H^{4,6}$), 0.23 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

9.5.9 3,5-Bis[2,9-(*tert*-butyldimethylsilylmethyl)-1,10-phenanthrolinyl-5-ethinyl]-1-(trimethylsilylethynyl)-benzol (40)

Synthese nach der allgemeinen Vorschrift zur Sonogashira-Kreuzkupplung (siehe Kapitel 9.5.2). Ansatzgröße: 340 mg (738 μmol) 2,9-Bis(*tert*-butyldimethylsilylmethyl)-1,10-phenanthrolin (**38**), 126 mg (295 μmol) 1,3-Diod-5-(trimethylsilylethynyl)-benzol (**46**) in 10 mL Benzol mit 2 mL Triethylamin, 11.4 mg (60.0 μmol) Kupfer(I)iodid, 21.1 mg (30.0 μmol) Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid. Das Rohprodukt wurde



flashchromatographisch gereinigt (Aluminiumoxid neutral, Cyclohexan/Essigester, 10 : 1, DC, 5 : 1, $R_f = 0.44$). Man erhielt das Produkt als farbl. Feststoff.

Ausb.: 181 mg (56 %)

Schmp.: 254 - 259 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2950 (aliph. C-H), 1603 (arom. C=C), 1483 (aliph. C-H), 882, 843 (arom. C-H).

MS (ESI): m/z (%) = 1092 (100) [MH^+], 1020 (14) [$\text{MH}^+ - \text{TMS}$].

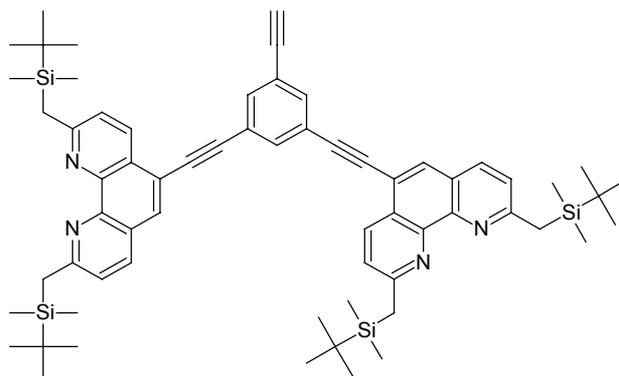
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.58 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H, Phen- H^4), 7.99 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H, Phen- H^7), 7.94 (s, 2 H, Phen- H^6), 7.86 (t, $J = 1.6$ Hz, 1 H, Ar- H^4), 7.76 (d, $J = 1.6$ Hz, 2 H, Ar- $H^{2,6}$), 7.40 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H, Phen- H^3), 7.30 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H, Phen- H^8), 2.81 (s, 4 H, Phen C^2 - CH_2), 2.79 (s, 4 H, Phen C^9 - CH_2), 0.96 (s, 18 H, Phen C^2 $\text{CH}_2\text{Si-C}(\text{CH}_3)_3$), 0.96 (s, 18 H, Phen C^9 $\text{CH}_2\text{Si-C}(\text{CH}_3)_3$), 0.30 (s, 9 H, $\text{C}\equiv\text{C-Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.01 (s, 12 H, Phen C^2 $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.01 (s, 12 H, Phen C^9 $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 163.50 (Phen- C^9), 162.80 (Phen- C^2), 145.80 (Phen- C^{10a}), 145.31 (Phen- C^{10b}), 135.34 (Phen- C^7), 134.68 (Ar- $C^{2,6}$), 134.27 (Ar- C^4), 133.92 (Phen- C^4), 129.60 (Phen- C^6), 125.43 (Phen- C^{4a}), 125.18 (Phen- C^{6a}), 124.24 (Ar- C^1), 124.00 (Ar- $C^{3,5}$), 123.26 (Phen- C^3), 123.23 (Phen- C^8), 117.15 (Phen- C^5), 103.15 (Ar- $\text{C}\equiv\text{C-TMS}$), 96.24 (Ar- $\text{C}\equiv\text{C-TMS}$), 92.25 (Phen- $\text{C}\equiv\text{C}$), 88.17 (Phen- $\text{C}\equiv\text{C}$), 27.93 (Phen C^9 - CH_3), 27.64 (Phen C^2 - CH_3), 26.56 (Phen C^9 $\text{CH}_2\text{Si-C}(\text{CH}_3)_3$), 26.55 (Phen C^2 $\text{CH}_2\text{Si-C}(\text{CH}_3)_3$), 17.09 (Phen C^9 $\text{CH}_2\text{Si-C}(\text{CH}_3)_3$), 17.08 (Phen C^2 $\text{CH}_2\text{Si-C}(\text{CH}_3)_3$), -0.10 (Si- $(\text{CH}_3)_3$), -6.01 (Phen $C^{2,9}$ $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

EA: $\text{C}_{67}\text{H}_{90}\text{N}_4\text{Si}_5$	ber.:	C 73.70, H 8.31, N 5.13
$\text{C}_{67}\text{H}_{90}\text{N}_4\text{Si}_5 \cdot 0.7 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{C}_6\text{H}_{12}$	ber.:	C 73.32, H 8.56, N 4.89
	gef.:	C 73.32, H 8.59, N 4.96

9.5.10 3,5-Bis[2,9-(*tert*-butyldimethylsilylmethyl)-1,10-phenanthrolinyl-5-ethynyl]-1-ethynyl-benzol (47)

Synthese nach der allgemeinen Vorschrift zum Abspalten der TMS-Schutzgruppe (siehe Kapitel 9.5.1). Ansatzgröße: 277 mg (254 μmol) 3,5-Bis[2,9-(*tert*-butyldimethylsilylmethyl)-1,10-phenanthrolinyl-5-ethynyl]-1-(trimethylsilylethynyl)-benzol (40) in 20 mL THF, 80.0 mg (254 μmol) TBAF \cdot 3 H₂O in 4



mL THF. Reaktionsdauer: 1 h. Das Produkt wurde i. Vak. (< 0.1 mbar) getrocknet und als gelber Feststoff erhalten. Eine chromatographische Reinigung war nicht nötig.

Ausb.: 210 mg (81 %)

Schmp.: 235 °C (Zers.)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2925 (aliph. C-H), 2154 (C \equiv C), 1602 (arom. C=C), 1483 (aliph. C-H), 842 (arom. C-H).

MS (ESI): m/z (%) = 1020 (100) [MH⁺], 510 (53) [MH₂²⁺].

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.58 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, Phen- H^4), 8.00 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, Phen- H^7), 7.95 (s, 2 H, Phen- H^6), 7.89 (t, J = 1.6 Hz, 1 H, Ar- H^4), 7.77 (d, J = 1.6 Hz, 2 H, Ar- $H^{2,6}$), 7.40 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, Phen- H^3), 7.30 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, Phen- H^8), 3.20 (s, 1 H, C \equiv CH), 2.81 (s, 4 H, PhenC²-CH₂), 2.79 (s, 4 H, PhenC⁹-CH₂), 0.96 (s, 18 H, PhenC²CH₂Si-C(CH₃)₃), 0.96 (s, 18 H, PhenC⁹CH₂Si-C(CH₃)₃), 0.01 (s, 24 H, PhenC^{2,9}CH₂Si(CH₃)₂).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 163.55 (Phen-C⁹), 162.83 (Phen-C²), 145.82 (Phen-C^{10a}), 145.32 (Phen-C^{10b}), 135.34 (Phen-C⁷), 134.82 (Ar-C^{2,6}), 134.65 (Ar-C⁴), 133.88 (Phen-C⁴), 129.67 (Phen-C⁶), 125.42 (Phen-C^{4a}), 125.17 (Phen-C^{6a}), 124.15 (Ar-C¹), 123.28 (Ar-C^{3,5}), 123.23 (Phen-C^{3,8}), 117.05 (Phen-C⁵), 92.07 (Phen-C \equiv CH), 88.37 (Phen-C \equiv CH), 81.94 (Ar-C \equiv CH), 78.76 (Ar-C \equiv CH), 27.94 (PhenC⁹-CH₃), 27.65 (PhenC²-CH₃), 26.57 (PhenC⁹CH₂Si-C(CH₃)₃), 26.55 (PhenC²CH₂Si-C(CH₃)₃), 17.09 (PhenC⁹CH₂Si-C(CH₃)₃), 17.08 (PhenC²CH₂Si-C(CH₃)₃), -6.01 (PhenC^{2,9}CH₂Si-(CH₃)₂).

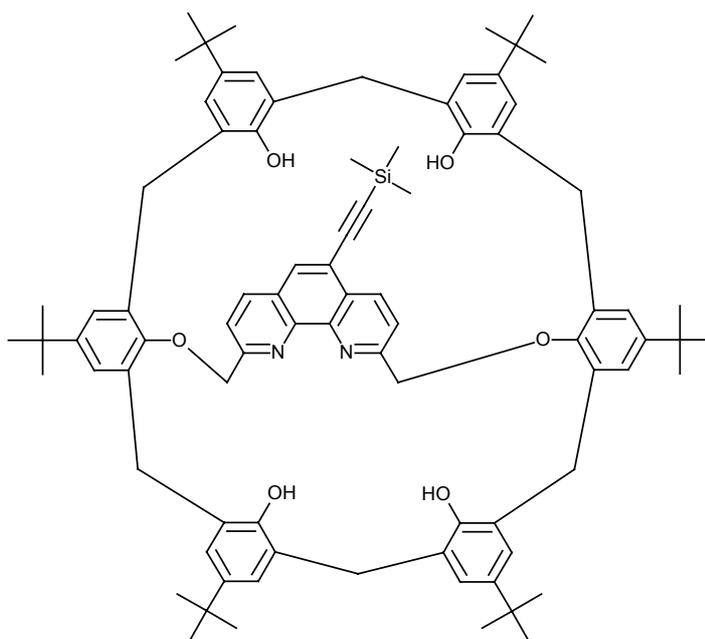
EA: C ₆₄ H ₈₂ N ₄ Si ₄	ber.: C 75.38, H 8.10, N 5.49
C ₆₄ H ₈₂ N ₄ Si ₄ ·0.4 H ₂ O·0.4 C ₆ H ₁₂	ber.: C 75.19, H 8.33, N 5.28
	gef.: C 75.17, H 8.44, N 5.38

Vor Bestimmung der Elementaranalyse wurde die Substanz chromatographisch gereinigt (Aluminiumoxid neutral, Cyclohexan/Essigester, 10 : 1, DC, 5 : 1, R_f = 0.32).

9.6 Fixierung des A,D-Neocuproin-überbrückten Calix[6]arens 15

9.6.1 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[5-(trimethylsilyl)ethynyl]-2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]-calix[6]aren (48)

Synthese nach der allgemeinen Vorschrift zur Sonogashira-Kreuzkupplung (siehe Kapitel 9.5.2). Ansatzgröße: 101 mg (80.0 μmol) 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[5-brom-2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (**16**) in 5 mL Benzol mit 1 mL Triethylamin, 111 μL (800 μmol) Trimethylsilylacetylen (**23**),



1.52 mg (4.00 μmol) Kupfer(I)iodid, 2.81 mg (8.00 μmol) Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid. Das Rohprodukt wurde chromatographisch gereinigt (Chromatotron, Kieselgel, Cyclohexan/Essigester, 5 : 1, R_f = 0.29).

Ausb.: 55 mg (54 %)

Schmp.: 169 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3372 (O-H), 2957 (aliph. C-H), 2066 (C≡C), 1603 (arom. C=C), 1482 (aliph. C-H), 1198 (O-H), 843 (arom. C-H).

MS (MALDI-TOF): m/z (%) = 1313 (91) [MK⁺], 1297 (100) [MNa⁺].

HRMS: C₈₅H₁₀₁N₂O₆Si gef.: 1273.7384 ber.: 1273.7429 (Δ = 3.5 ppm)

C₈₄¹³CH₁₀₁N₂O₆Si gef.: 1274.7452 ber.: 1274.7462 (Δ = 0.8 ppm)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.75 (d, J = 8.5 Hz, 1 H, Phen-*H*⁴), 8.21 (d, J = 8.3 Hz, 1 H, Phen-*H*⁷), 8.01 (s, 1 H, Phen-*H*⁶), 7.89 (d, J = 8.5 Hz, 1 H, Phen-*H*³), 7.86 (d, J = 8.3 Hz, 1 H, Phen-*H*⁸), 7.71 (s, 2 H, OH), 7.60 (s, 2 H, OH), 6.97-6.99 (m, 8 H, Ar^{B,C,E,F}-*H*), 6.90, (m_c, 2 H, Ar^{A,B}-*H*), 6.87, (m_c, 2 H, Ar^{A,B}-*H*), 5.56 (s, 2 H, PhenC²-CH₂), 5.52 (s, 2 H, PhenC⁹-CH₂), 4.51 (d, J = 15.3 Hz, 2 H, Ar-CH₂-Ar), 4.50 (d, J = 15.3 Hz, 2 H, Ar-CH₂-Ar), 3.82 (d, J = 14.7 Hz, 2 H, Ar-CH₂-Ar), 3.61 (d, J = 14.7 Hz, 2 H, Ar-CH₂-Ar), 3.55 (d, J = 15.4 Hz, 2 H, Ar-CH₂-Ar), 3.54 (d, J = 15.4 Hz, 2 H, Ar-CH₂-Ar), 1.18 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.17 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.14 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 1.12 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 0.38 (s, 9 H, C \equiv C-Si(CH₃)₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 159.27 (Phen-C⁹), 158.44 (Phen-C²), 151.11 (Ar^{A,D}-C¹), 149.75, 149.73 (Ar^{B,C,E,F}-C¹), 147.06, 146.99 (Ar^{A,D}-C⁴), 145.15 (Phen-C^{10a}), 144.80 (Phen-C^{10b}), 142.16, 142.13 (Ar^{B,C,E,F}-C⁴), 136.71 (Phen-C⁷), 135.65 (Phen-C⁴), 133.08, 133.00 (Ar^{B,C,E,F}-C^{2,6}), 130.74 (Phen-C⁶), 127.58 (Phen-C^{4a}), 127.15 (Phen-C^{6a}), 126.54, 126.51 (Ar^{A,D}-C^{2,6}), 125.60, 125.46 (Ar^{A,D}-C^{3,5}), 125.14, 125.06 (Ar^{B,C,E,F}-C^{3,5}), 120.18 (Phen-C⁸), 120.06 (Phen-C³), 119.19 (Phen-C⁵), 101.41 (Phen-C \equiv C), 100.88 (Phen-C \equiv C), 73.60 (PhenC⁹-CH₃), 73.56 (PhenC²-CH₂), 34.27 (Ar^{A,D}-C(CH₃)₃), 33.82 (Ar^{B,C,E,F}-C(CH₃)₃), 32.30 (Ar-CH₂), 31.61 (Ar-CH₂), 31.47 (Ar^{B,C,E,F}-C(CH₃)₃), 31.38 (Ar^{A,D}-C(CH₃)₃), 0.02 (Si-(CH₃)₃).

EA: C₈₅H₁₀₀N₂O₆Si ber.: C 80.15, H 7.91, N 2.20

C₈₅H₁₀₀N₂O₆Si·2.0 H₂O·0.6 C₆H₁₂ ber.: C 78.23, H 8.24, N 2.06

gef.: C 78.20, H 8.09, N 1.71

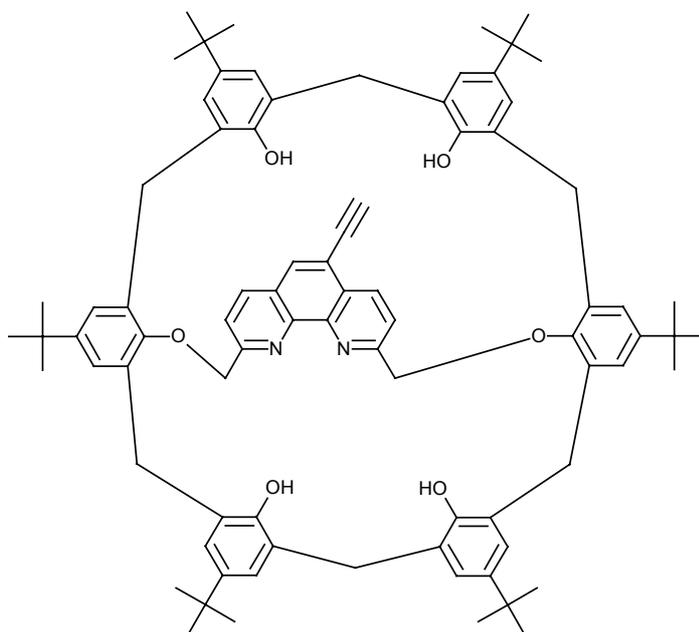
9.6.2 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[5-ethynyl-2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (49)

Synthese nach der allgemeinen Vorschrift zum Abspalten der TMS-Schutzgruppe (siehe Kapitel 9.5.1).

Ansatzgröße: 220 mg (173 μ mol)

5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[5-(trimethylsilylethynyl)-2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (48) in 15 mL

THF, 59.9 mg (190 μ mol) TBAF \cdot 3 H₂O in 5 mL THF. Der Reaktionsverlauf wurde mittels DC-Kontrolle



(Kieselgel, Cyclohexan/Essigester, 5 : 1, R_f = 0.15) verfolgt und schon nach 20 min war vollständiger Umsatz festzustellen. Eine chromatographische Reinigung war nicht nötig.

Ausb.: 190 mg (91 %)

Schmp.: 302 °C (Zers.)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3307 (O-H), 2957 (aliph. C-H), 1604 (arom. C=C), 1482 (aliph. C-H), 1197 (O-H), 873, 818 (arom. C-H).

MS (MALDI-TOF): m/z (%) = 1225 (56) [MNa⁺], 1203 (100) [MH⁺].

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.75 (d, J = 8.5 Hz, 1 H, Phen- H^4), 8.21 (d, J = 8.3 Hz, 1 H, Phen- H^7), 8.03 (s, 1 H, Phen- H^6), 7.87 (d, J = 8.5 Hz, 1 H, Phen- H^3), 7.86 (d, J = 8.3 Hz, 1 H, Phen- H^8), 7.67 (s, 2 H, OH), 7.54 (s, 2 H, OH), 6.95-6.97 (m, 8 H, Ar^{B,C,E,F}-H), 6.88 (m_c, 2 H, Ar^{A,B}-H), 6.85 (m_c, 2 H, Ar^{A,B}-H), 5.53 (s, 2 H, PhenC²-CH₂), 5.51 (s, 2 H, PhenC⁹-CH₂), 4.50 (d, J = 15.3 Hz, 2 H, Ar-CH₂-Ar), 4.48 (d, J = 15.3 Hz, 2 H, Ar-CH₂-Ar), 3.80 (d, J = 14.7 Hz, 2 H, Ar-CH₂-Ar), 3.60 (d, J = 14.7 Hz, 2 H, Ar-CH₂-Ar), 3.53 (d, J = 14.6 Hz, 4 H, Ar-CH₂-Ar), 3.52 (s, 1 H, C \equiv CH), 1.16 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.15 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.12 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 1.11 (s, 18 H, C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 159.59 (Phen-C⁹), 158.53 (Phen-C²), 151.15 (Ar^{A,D}-C¹), 149.78, 149.73 (Ar^{B,C,E,F}-C¹), 147.15, 147.01 (Ar^{A,D}-C⁴), 145.31 (Phen-C^{10a}), 144.88 (Phen-

C^{10b}), 142.20, 142.15 ($Ar^{B,C,E,F}-C^4$), 136.74 (Phen- C^7), 135.45 (Phen- C^4), 133.09, 133.00 ($Ar^{B,C,E,F}-C^{2,6}$), 131.35 (Phen- C^6), 127.64 (Phen- C^{4a}), 127.04 (Phen- C^{6a}), 126.56, 126.33 ($Ar^{A,D}-C^{2,6}$), 125.63, 125.50 ($Ar^{A,D}-C^{3,5}$), 125.17, 125.11 ($Ar^{B,C,E,F}-C^{3,5}$), 120.26 (Phen- C^8), 120.20 (Phen- C^3), 118.21 (Phen- C^5), 82.92 (Phen- $C\equiv CH$), 80.36 (Phen- $C\equiv CH$), 73.66 (Phen- $C^{2,9}-CH_2$), 34.27 ($Ar^{A,D}-C(CH_3)_3$), 33.82 ($Ar^{B,C,E,F}-C(CH_3)_3$), 32.32 ($Ar-CH_2$), 31.69 ($Ar-CH_2$), 31.47 ($Ar^{B,C,E,F}-C(CH_3)_3$), 31.39, 31.37 ($Ar^{A,D}-C(CH_3)_3$).

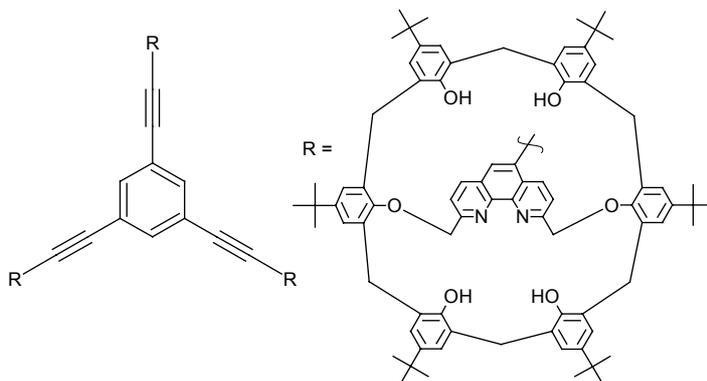
EA: $C_{82}H_{92}N_2O_6$	ber.: C 81.96, H 7.72, N 2.33
$C_{82}H_{92}N_2O_6 \cdot 3.5 H_2O \cdot 0.7 C_6H_{12}$	ber.: C 78.22, H 8.18, N 2.12
	gef.: C 78.20, H 8.24, N 2.11

9.6.3 Trimer 52 des Konkaven Liganden 15

Synthese nach der allgemeinen
Vorschrift zur Sonogashira-
Kreuzkupplung (siehe Kapitel 9.5.2).

Ansatzgröße: 81.0 mg (67.4 μ mol)

5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-
37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[5-
ethinyl-2,9-(1,10-phenanthrolin)diyl-
bis(methylenoxy)]calix[6]aren (**49**)



in 5 mL Benzol mit 1 mL Triethylamin, 6.14 mg (13.5 μ mol) 1,3,5-Triiodbenzol (**46**), 1.54 mg (4.05 μ mol) Kupfer(I)iodid, 2.84 mg (8.10 μ mol) Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid. Das Rohprodukt wurde chromatographisch gereinigt (Chromatotron, Kieselgel, Cyclohexan/Essigester, zunächst 10 : 1, dann 5 : 1, R_f = 0.05) und man erhielt das Produkt in Form eines gelben Feststoffes.

Ausb.: 20.0 mg (40 %)

Schmp.: 277 °C (Zers.)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3422 (O-H), 2960 (aliph. C-H), 1604 (arom. C=C), 1482 (aliph. C-H), 1198 (O-H), 875, 801 (arom. C-H).

MS (MALDI-TOF): m/z (%) = 3700 (50) [MNa^+], 3679 (57) [MH^+], 2732 (57) [MNa^+ - *tert*-Butylcalix[6]aren], 2710 (71) [MH^+ - *tert*-Butylcalix[6]aren], 1760 (53) [MNa^+ - 2 *tert*-Butylcalix[6]aren], 1738 (100) [MH^+ - 2 *tert*-Butylcalix[6]aren].

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.89 (d, J = 8.5 Hz, 3 H, Phen- H^4), 8.29 (d, J = 8.3 Hz, 3 H, Phen- H^7), 8.14 (s, 3 H, Phen- H^6), 8.00 (s, 3 H, Ar- H), 7.97 (d, J = 8.5 Hz, 3 H, Phen- H^3), 7.89 (d, J = 8.3 Hz, 3 H, Phen- H^8), 7.83-7.51 (s, 12 H, OH), 6.97 (m_c, 24 H, Ar^{B,C,E,F}- H), 6.87 (m_c, 12 H, Ar^{A,B}- H), 5.58 (s, 6 H, PhenC²-CH₂), 5.54 (s, 6 H, PhenC⁹-CH₂), 4.52 (d, J = 15.3 Hz, 6 H, Ar-CH₂-Ar), 4.50 (d, J = 15.3 Hz, 6 H, Ar-CH₂-Ar), 3.81 (d, J = 14.5 Hz, 2 H, Ar-CH₂-Ar), 3.62 (d, J = 14.7 Hz, 6 H, Ar-CH₂-Ar), 3.55 (d, J = 15.3 Hz, 12 H, Ar-CH₂-Ar), 1.17 (s, 27 H, C(CH₃)₃), 1.16 (s, 27 H, C(CH₃)₃), 1.12 (s, 108 H, C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 159.54 (Phen-C⁹), 158.79 (Phen-C²), 151.04 (Ar^{A,D}-C¹), 149.70 (Ar^{B,C,E,F}-C¹), 147.12, 147.04 (Ar^{A,D}-C⁴), 145.28 (Phen-C^{10a}), 144.97 (Phen-C^{10b}), 142.18 (Ar^{B,C,E,F}-C⁴), 136.80 (Phen-C⁷), 135.45 (Phen-C⁴), 132.99 (Ar^{B,C,E,F}-C^{2,6}), 130.86 (Phen-C⁶), 127.44 (Phen-C^{4a}), 127.22 (Phen-C^{6a}), 126.50, 126.25 (Ar^{A,D}-C^{2,6}), 126.12 (Ar-C^{2,4,6}), 125.58, 125.49 (Ar^{A,D}-C^{3,5}), 125.13 (Ar^{B,C,E,F}-C^{3,5}), 124.10 (Ar-C^{1,3,5}), 120.35 (Phen-C⁸), 120.23 (Phen-C³), 118.63 (Phen-C⁵), 93.12 (Phen-C \equiv C), 87.86 (Phen-C \equiv C), 73.61 (PhenC^{2,9}-CH₂), 34.25 (Ar^{A,D}-C(CH₃)₃), 33.80 (Ar^{B,C,E,F}-C(CH₃)₃), 32.24 (Ar-CH₂), 31.65 (Ar-CH₂), 31.45 (Ar^{B,C,E,F}-C(CH₃)₃), 31.35 (Ar^{A,D}-C(CH₃)₃).

EA: C ₂₅₂ H ₂₇₆ N ₆ O ₁₈	ber.: C 82.32, H 7.57, N 2.29
C ₂₅₂ H ₂₇₆ N ₆ O ₁₈ ·12 H ₂ O·2 C ₆ H ₁₂ ·1.8 CDCl ₃	ber.: C 74.62, H 7.63, N 1.96
	gef.: C 74.50, H 7.80, N 1.94

Die zur rechnerischen Anpassung der Elementaranalyse verwendeten Lösungsmittelmoleküle ließen sich auch nach mehrtägigem Trocken i. Vak. (< 0.1 mbar) nicht entfernen. Das Deutero-Chloroform stammt aus einer vorangehenden NMR-Untersuchung, die auch die Anwesenheit der anderen Lösungsmittel belegt.

10 Lanthanoidenkomplexe

10.1 Darstellung unterschiedlicher Lanthanoidenkomplexe von A,D-überbrücktem *tert*-Butylcalix[6]aren

10.1.1 Anmerkungen zur Charakterisierung der Komplexe

Alle in den folgenden Synthesen beschriebenen Produkte sind nach Reinigung und Trocknung in den meisten gängigen Lösungsmitteln (inkl. DMSO und DMF) schwer löslich. Eine Ausnahme scheint Pyridin zu sein, welches aber, wie massenspektroskopische Untersuchungen zeigten, die Komplexe zumindest teilweise wieder zerstört. Da die Lanthanoid-Komplexe bei Verwendung von DMF als Lösungsmittel aber nur sehr langsam ausfallen und relativ große Kristalle bilden, wurde dieses benutzt, um eine Umkristallisieren zur weiteren Aufreinigung zu vermeiden und gegebenenfalls röntgenfähige Kristalle zu erhalten.

Die aufgenommenen Elementaranalysen weichen sehr stark von den theoretisch berechneten Werten ab, was wahrscheinlich sowohl auf mitgefällte Gegenionen aus den Metallsalzen als auch nicht zu entfernendes Lösungsmittel zurückzuführen ist (siehe Röntgenstrukturanalysen im Anhang). Auf eine Aufführung der Werte wurde daher verzichtet. Wiederum aufgrund der Schwerlöslichkeit der Reaktionsprodukte wurden die Massenspektren direkt aus den Reaktionslösungen aufgenommen.

10.1.2 Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung der Lanthanoidenkomplexe

50.0 mg (42.5 μmol) 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (**15**) wurden in 1 - 2 mL trockenem DMF gelöst und mit einigen Tropfen Orthoameisensäuretriethylester versetzt. Nach Zugabe einer Lösung von 1 Äquivalent des entsprechenden Lanthaniodensalzes in 1 - 2 mL trockenem DMF mit etwas Orthoameisensäuretriethylester wurden einige Tropfen trockenes Triethylamin zugesetzt, woraufhin sich die Lösung orange (im Falle von $\text{Eu(III)(ClO}_4)_3(\text{DMSO})_8$) bzw. gelb (im Falle aller übrigen Lanthanoidensalze) färbte. Nach 3-7 d wurde der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, mit Acetonitril und Diethylether gewaschen und für 48 h i. Vak. (< 0.1 mbar) getrocknet.

10.1.3 (C₈₀H₈₉N₂O₆)·La

Synthese nach der allgemeinen Vorschrift zur Darstellung der Lanthanoidenkomplexe (siehe Kapitel 10.1.2).

Ansatzgröße:

50.0 mg (42.5 μmol) 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (**15**) in 1 mL trockenem DMF

27.1 mg (42.5 μmol) La(III)(NO₃)₃(DMSO)₄ in 1 mL trockenem DMF

Man erhielt das Produkt in Form eines gelben Feststoffes.

Ausb.: 26.0 mg (47 %)

Schmp.: > 310 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3412 (O-H), 2952, 2905 (aliph. C-H), 1653, (arom. C=C), 1479 (aliph. C-H), 1205 (O-H), 870, 856, 829 (arom. C-H).

MS (FAB): m/z (%) = 1313 (100) [(L - 2 H)La⁺], 1177 (20) [LH⁺].

HRMS: C₈₀H₉₀N₂O₆·La gef.: 1313.58375 ber.: 1313.58624 (Δ = 1.9 ppm)

C₇₉¹³CH₉₀N₂O₆·La gef.: 1314.58700 ber.: 1314.58959 (Δ = 2.0 ppm)

10.1.4 (C₈₀H₈₉N₂O₆)·Eu

Synthese nach der allgemeinen Vorschrift zur Darstellung der Lanthanoidenkomplexe (siehe Kapitel 10.1.2).

Ansatzgröße:

50.0 mg (42.5 μmol) 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (**15**) in 2 mL trockenem DMF,

45.7 mg (42.5 μmol) Eu(III)(ClO₄)₃(DMSO)₈ in 2 mL trockenem DMF.

Man erhielt das Produkt in Form eines orangen Feststoffes.

Ausb.: 40.1 mg (71 %)

Schmp.: > 310 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3420 (O-H), 2952, 2924 (aliph. C-H), 1652 (arom. C=C), 1459 (aliph. C-H), 1193 (O-H), 873, 858, 829 (arom. C-H).

MS (FAB): m/z (%) = 1327 (100) [(L - 2 H)Eu⁺], 1177 (10) [LH⁺].

HRMS: C₈₀H₉₀N₂O₆·Eu gef.: 1327.60127 ber.: 1327.60113 (Δ = 0.1 ppm)
 C₇₉¹³CH₉₀N₂O₆·Eu gef.: 1328.60470 ber.: 1328.60446 (Δ = - 0.2 ppm)

10.1.5 (C₈₀H₈₉N₂O₆)·Tb

Synthese nach der allgemeinen Vorschrift zur Darstellung der Lanthanoidenkomplexe (siehe Kapitel 10.1.2).

Ansatzgröße:

50.0 mg (42.5 μmol) 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (**15**) in 1 mL trockenem DMF,

50.0 mg (42.5 μmol) Tb(III)(ClO₄)₃(DMSO)₈ in 1 mL trockenem DMF.

Man erhielt das Produkt in Form eines gelben Feststoffes.

Ausb.: 25.3 mg (45 %)

Schmp.: > 310 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3414 (O-H), 2956 (aliph. C-H), 1653 (arom. C=C), 1481 (aliph. C-H), 1197 (O-H), 874, 857, 829 (arom. C-H).

MS (FAB): m/z (%) = 1333 (100) [(L - 2 H)Tb⁺], 1177 (10) [LH⁺].

HRMS: C₈₀H₉₀N₂O₆·Tb gef.: 1333.60652 ber.: 1333.60524 (Δ = 1.0 ppm)
 C₇₉¹³CH₉₀N₂O₆·Tb gef.: 1334.60839 ber.: 1334.60858 (Δ = 0.1 ppm)

10.1.6 (C₈₀H₈₉N₂O₆)·Yb

Synthese nach der allgemeinen Vorschrift zur Darstellung der Lanthanoidenkomplexe (siehe Kapitel 10.1.2).

Ansatzgröße:

50.0 mg (42.5 μmol) 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (**15**) in 1 mL trockenem DMF,

44.6 mg (42.5 μmol) Yb(ClO₄)₃(DMSO)₈ in 1 mL trockenem DMF.

Man erhielt das Produkt in Form eines gelben Feststoffes.

Ausb.: 28.4 mg (50 %)

Schmp.: > 310 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3415 (O-H), 2957 (aliph. C-H), 1651 (arom. C=C), 1478 (aliph. C-H), 1199 (O-H), 870, 858, 831 (arom. C-H).

MS (FAB): m/z (%) = 1349 (100) [(L -2 H)Yb⁺], 1177 (64) [LH⁺].

HRMS: C₈₀H₉₀N₂O₆·Yb gef.: 1348.62869 ber.: 1348.61875 (Δ = - 7.4 ppm)

 C₇₉¹³CH₉₀N₂O₆·Yb gef.: 1349.62295 ber.: 1349.62210 (Δ = - 0.6 ppm)

Aus diesem Ansatz wurden Kristalle gewonnen, die für eine Röntgenstrukturanalyse (siehe Abb. 4-3) geeignet waren.

11 Untersuchung der Lanthanoidenkomplexe

11.1 UV/VIS-Titration

11.1.1 Allgemeine Bemerkungen

Die Aufnahme der UV/VIS-Spektren erfolgte mit einem HP 8452A Diode-Array Spektrometer der Firma Hewlett-Packard, das mit einem externen Computer verbunden war. Die Reaktionslösungen wurden in einer Quarzküvette mit einer Schichtdicke von 1.00 cm auf 25°C thermostatisiert und in einem Wellenlängenbereich von 190 - 820 nm vermessen. Um eine möglichst gute Vergleichbarkeit der Daten zu gewährleisten, wurde dieselbe Küvette sowohl bei der Messung der Hintergrund- als auch aller Titrationspektren verwendet.

Als Lösungsmittel wurde DMSO verwendet, da entweder der Ligand (**15**), die Metallsalze oder auch die Komplexe im verwendeten Konzentrationsbereich in allen anderen getesteten Lösungsmitteln (u.a. Chloroform, Acetonitril) nicht hinreichend löslich waren. Demzufolge erfolgte auch der Nullabgleich des UV/VIS-Spektrometers gegen DMSO.

11.1.2 Titration der La(III)-, Eu(III)-, Tb(III)- und Yb(III)-Komplexe von **15**

In einer Messküvette wurde eine Lösung des verwendeten Liganden **15** (L) ($c = 1.0 \text{ mM}$) vorgelegt und mit 4 Äquivalenten trockenem Triethylamin versetzt. Anschließend wurde das entsprechende Metallsalz (M) in 0.1-äquimolaren Schritten zugegeben, wobei die Konzentration der Metallsalzlösung so gewählt wurde, dass pro Zugabe 5 μL notwendig waren. Durch die Wahl der verwendeten Konzentration wurde gewährleistet, dass die Absorption des Komplexes (ML) im für die Auswertung relevanten Wellenlängenbereich den Wert von 1 nicht überstieg.

Des Weiteren wurde die Reaktionslösung während der Titration gerührt und zwischen den Zugaben mind. 5 min gewartet, um eine vollständige Durchmischung und Einstellung des Gleichgewichtes sicherzustellen. Die Titration wurde solange fortgesetzt, bis sich die Spektren nicht mehr änderten.

11.2 Auswertung der UV-Spektren zur Bestimmung der Komplexstöchiometrien und der Assoziationskonstanten

11.2.1 Allgemeine Bemerkungen

Sämtliche UV-Spektren wurden mit dem Programm Specfit/32^[94] ausgewertet. Dabei wurde zur Auswertung der angegebene Wellenlängenbereich des Spektrums herangezogen, der eindeutig einer LMCT (ligand to metal charge transfer) Absorptionsbande des Komplexes M_mL_n zuzuordnen ist. Eine Kurvenanpassung über diesen Bereich erlaubte dann die Überprüfung unterschiedlicher Komplexstöchiometrien und die Bestimmung der Assoziationskonstanten (K_{Ass}).

11.2.2 Herleitung der maximal bestimmbaren Komplexstabilitätskonstanten

Die maximal bestimmbare Assoziationskonstante hängt sowohl von der gewählten Ausgangskonzentration (c_0) als auch den Messfehlern ab und ergibt sich aus folgender Überlegung.

Für das Dissoziationsgleichgewicht gilt^[112]:

$$K_{Diss} = \frac{\alpha^2 \cdot c_0}{1 - \alpha}$$

K_{Diss} = Dissoziationskonstante

α = Dissoziationsgrad

c_0 = Ausgangskonzentration

Bei einem abgeschätzten Fehler von 10 % für die Messwerte der Titration (resultierend aus Geräte-, Wäge-, Rundungs- und Pipettierfehler) ist eine Dissoziation $\leq 10\%$ ($\alpha \leq 0.1$) nicht mehr bestimmbar.

Daraus ergibt sich für den höchste bestimmbare Assoziationskonstante ($K_{\text{Ass,max}}$) bzw. ihren Logarithmus mit der Ausgangskonzentration ($c_0 = 0.001 \text{ molL}^{-1}$) und dem Fehler von 10 % ($\Delta c = 0.0001 \text{ molL}^{-1}$):

mit
$$K_{\text{Ass,max}} = \frac{1}{K_{\text{Diss,max}}} \quad \text{und} \quad K_{\text{Diss,max}} = \frac{\alpha^2 \cdot (c_0 - \Delta c)}{1 - \alpha}$$

zu
$$\log K_{\text{Ass,max}} = 5.0$$

11.2.3 UV-Daten der Titration von **15** mit $\text{La(III)(NO}_3)_3(\text{DMSO})_4$

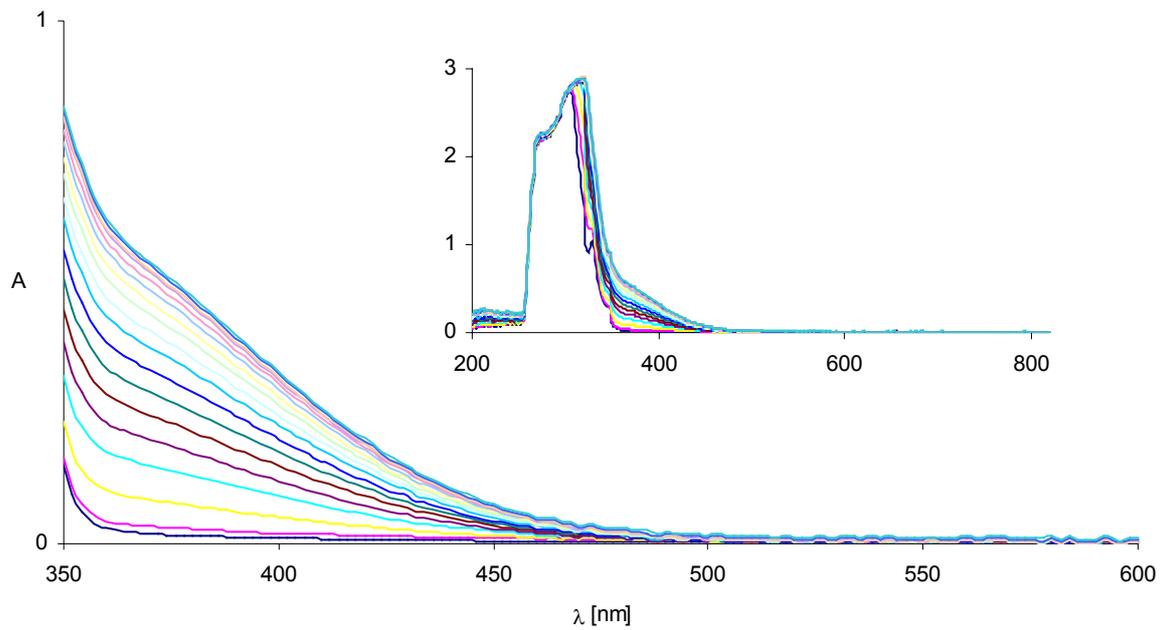


Abb. 11-1: Titrationspektrum von Ligand **15** mit $\text{La(III)(NO}_3)_3(\text{DMSO})_4$ in DMSO; vollständig (ober rechts), und der für die Auswertung relevante Ausschnitt.

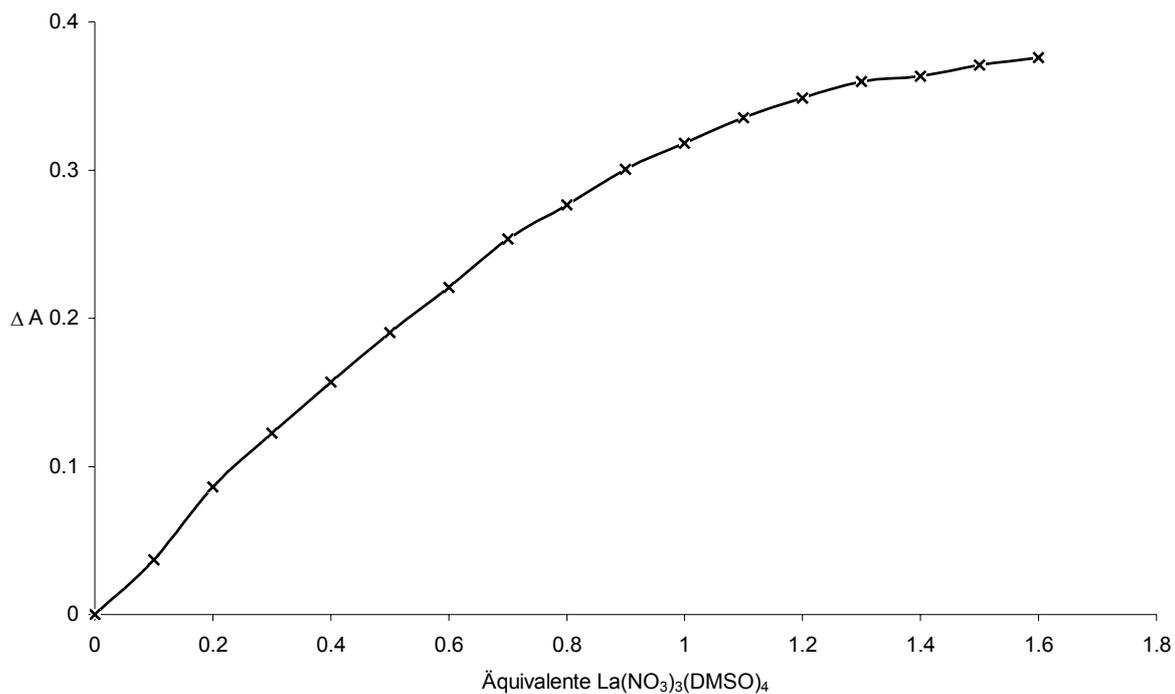


Abb. 11-2: Auftragung der Absorptionsänderung (ΔA) des Titrationspektrums von Ligand **15** über die Metallsalzzugabe bei einer Wellenlänge (λ) von 390 nm in DMSO.

Tab. 11-1: Ergebnisse der Berechnung der Assoziationskonstanten für den La-Komplex von **15** unter Verwendung von Specfit/32^[94]

Lanthanoid	Kurvenanpassung bei [nm]	$\log K_{\text{Ass}}$	Standardabweichung	M : L
La	350 - 600	4.0	0.3	1 : 1

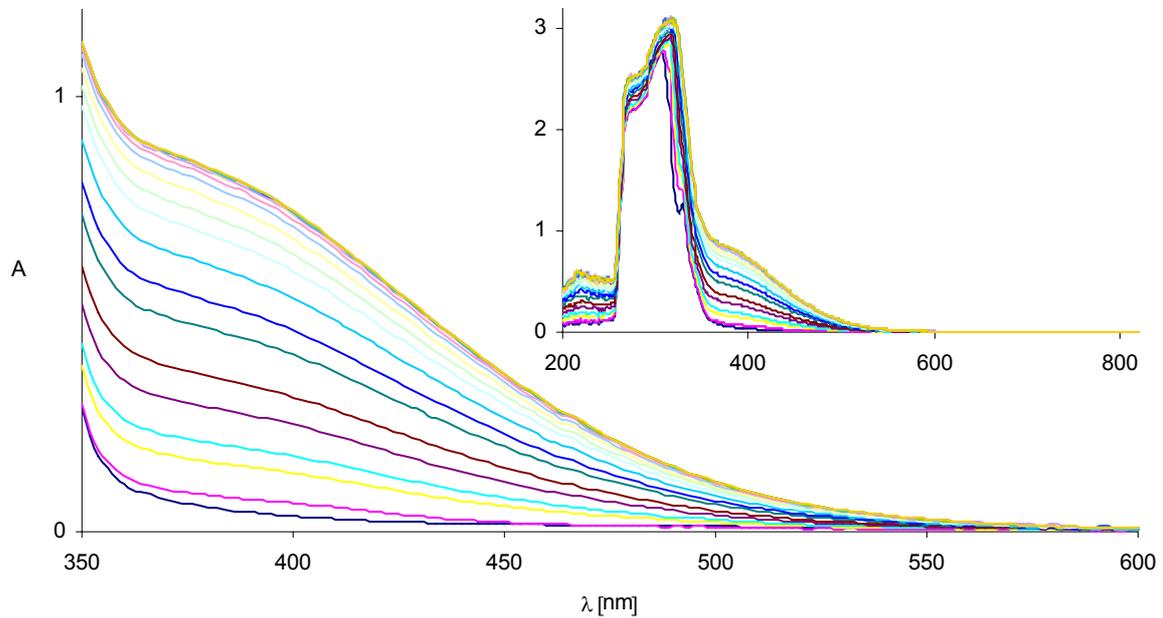
11.2.4 UV-Daten der Titration von **15** mit $\text{Eu(III)(ClO}_4)_3(\text{DMSO})_8$ 

Abb. 11-3: Titrationspektrum von Ligand **15** mit $\text{Eu(III)(ClO}_4)_3(\text{DMSO})_8$ in DMSO; vollständig (ober rechts), und der für die Auswertung relevante Ausschnitt.

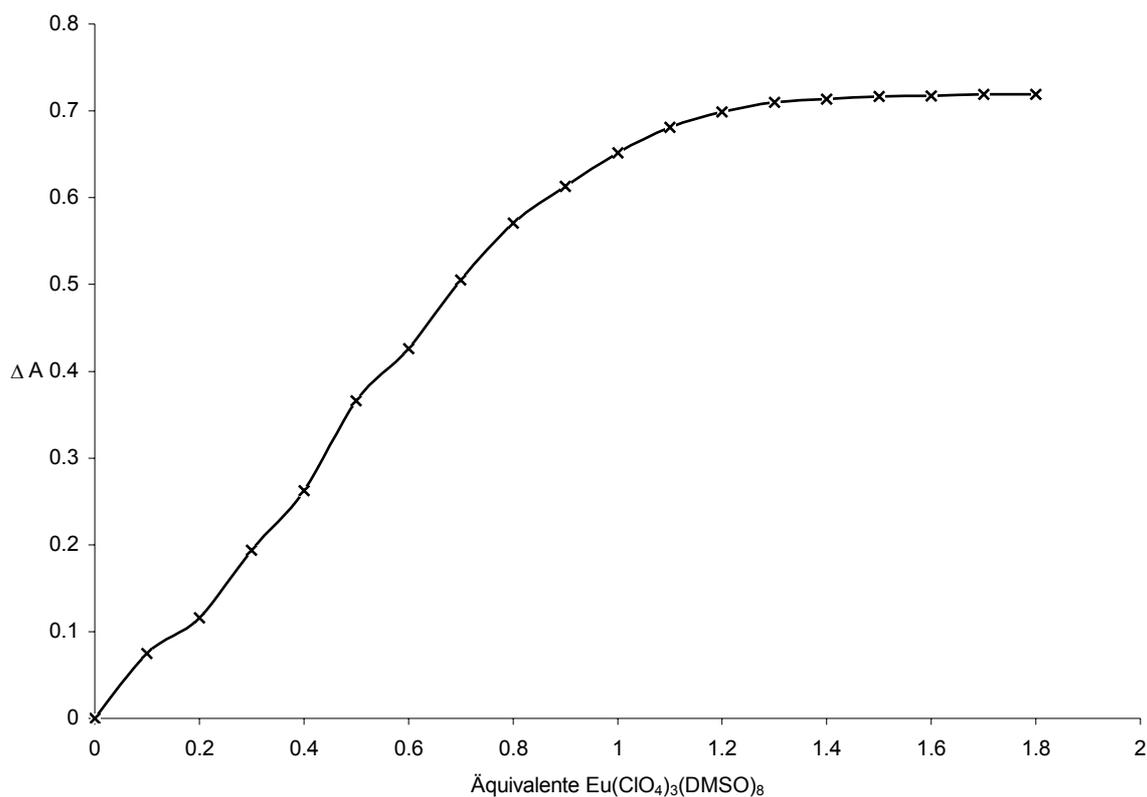


Abb. 11-4: Auftragung der Absorptionsänderung (ΔA) des Titrationsspektrums von Ligand **15** über die Metallsalzzugabe bei einer Wellenlänge (λ) von 390 nm in DMSO.

Tab. 11-2: Ergebnisse der Berechnung der Assoziationskonstanten für den Eu-Komplex von **15** unter Verwendung von Specfit/32^[94]

Lanthanoid	Kurvenanpassung bei [nm]	$\log K_{\text{Ass}}$	Standardabweichung	M : L
Eu	350 - 600	4.7	0.3	1 : 1

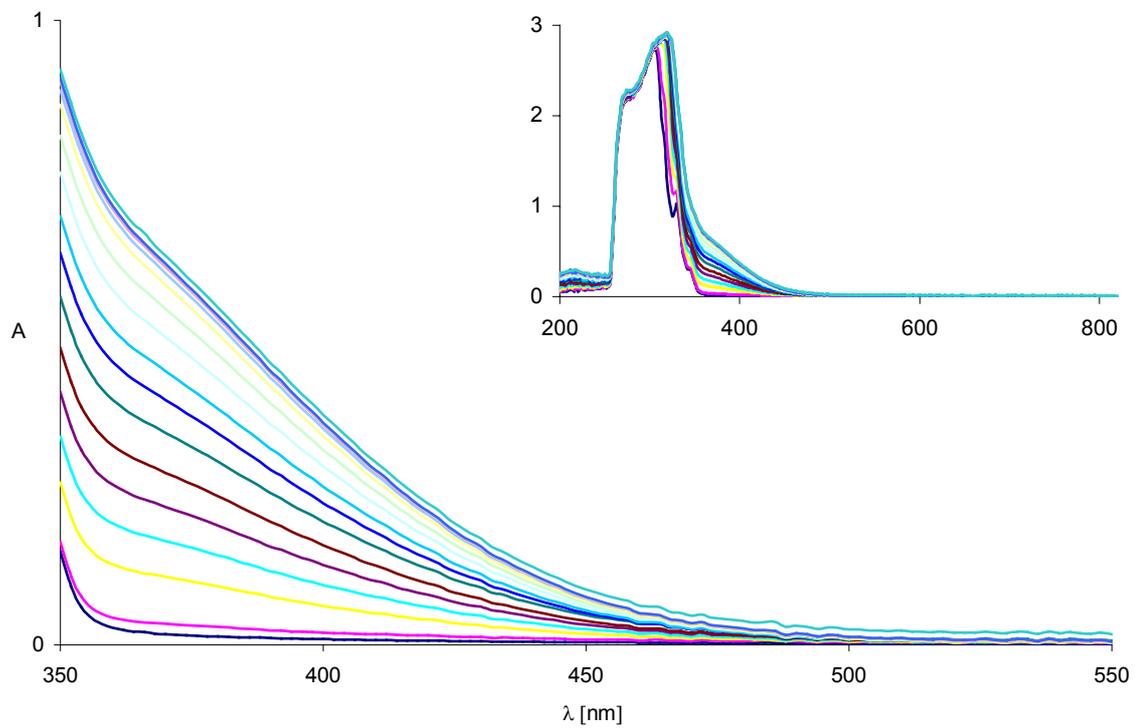
11.2.5 UV-Daten der Titration von 15 mit $\text{Tb(III)(ClO}_4)_3(\text{DMSO})_8$ 

Abb. 11-5: Titrationsspektrum von Ligand **15** mit $\text{Tb(III)(ClO}_4)_3(\text{DMSO})_8$ in DMSO; vollständig (ober rechts), und der für die Auswertung relevante Ausschnitt.

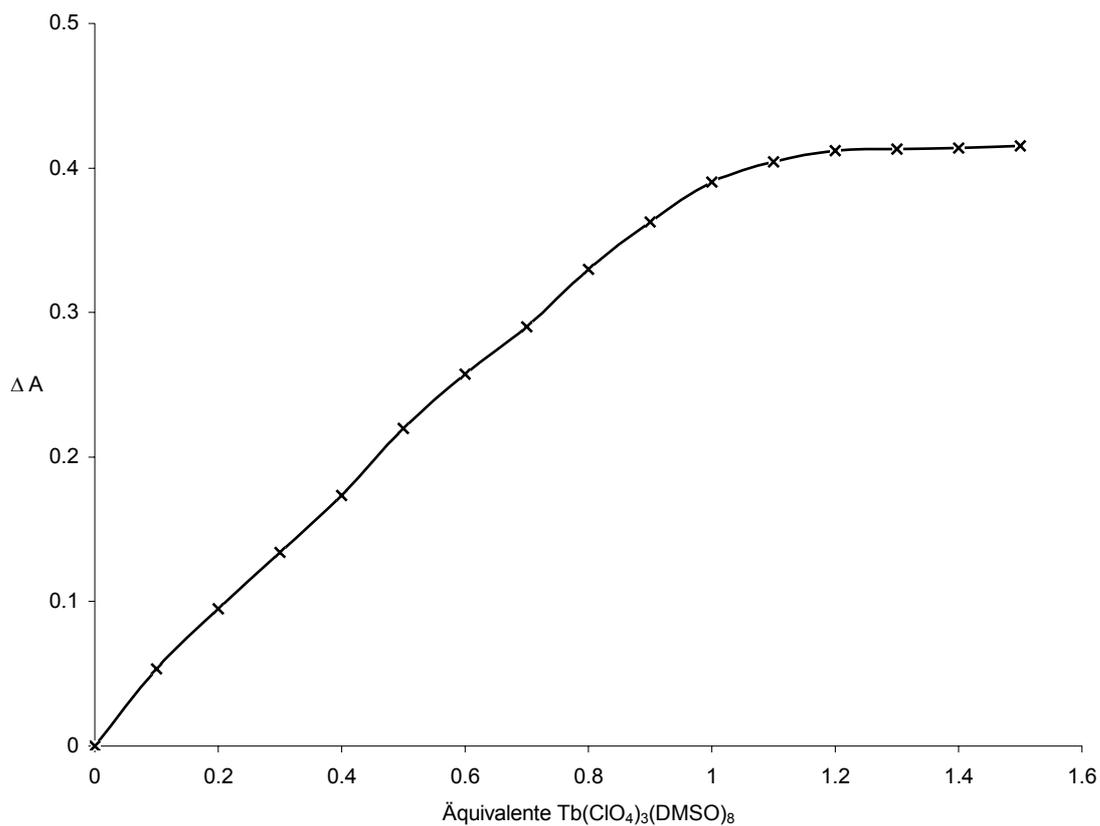


Abb. 11-6: Auftragung der Absorptionsänderung (ΔA) des Titrationspektrums von Ligand **15** über die Metallsalzzugabe bei einer Wellenlänge (λ) von 390 nm in DMSO.

Tab. 11-3: Ergebnisse der Berechnung der Assoziationskonstanten für den Tb-Komplex von **15** unter Verwendung von Specfit/32^[94]

Lanthanoid	Kurvenanpassung bei [nm]	$\log K_{\text{Ass}}$	Standardabweichung	M : L
Tb	350 - 550	4.5	0.3	1 : 1

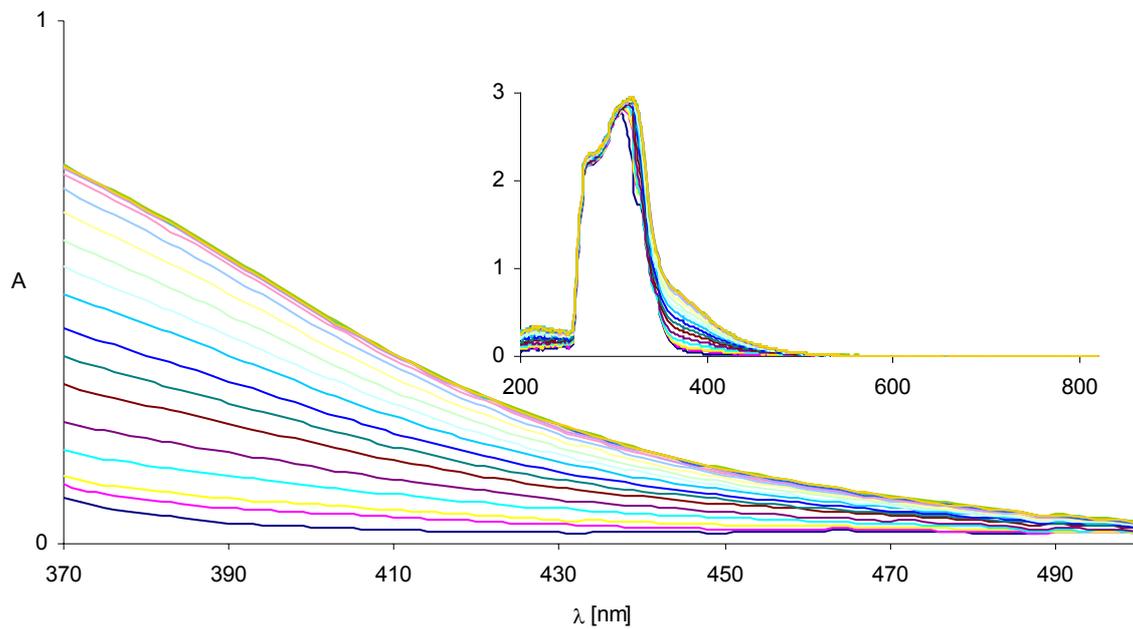
11.2.6 UV-Daten der Titration von **15** mit $\text{Yb(III)(NO}_3)_3(\text{DMSO})_3$ 

Abb. 11-7: Titrationspektrum von Ligand **15** mit $\text{Yb(III)(NO}_3)_3(\text{DMSO})_3$ in DMSO; vollständig (ober rechts), und der für die Auswertung relevante Ausschnitt.

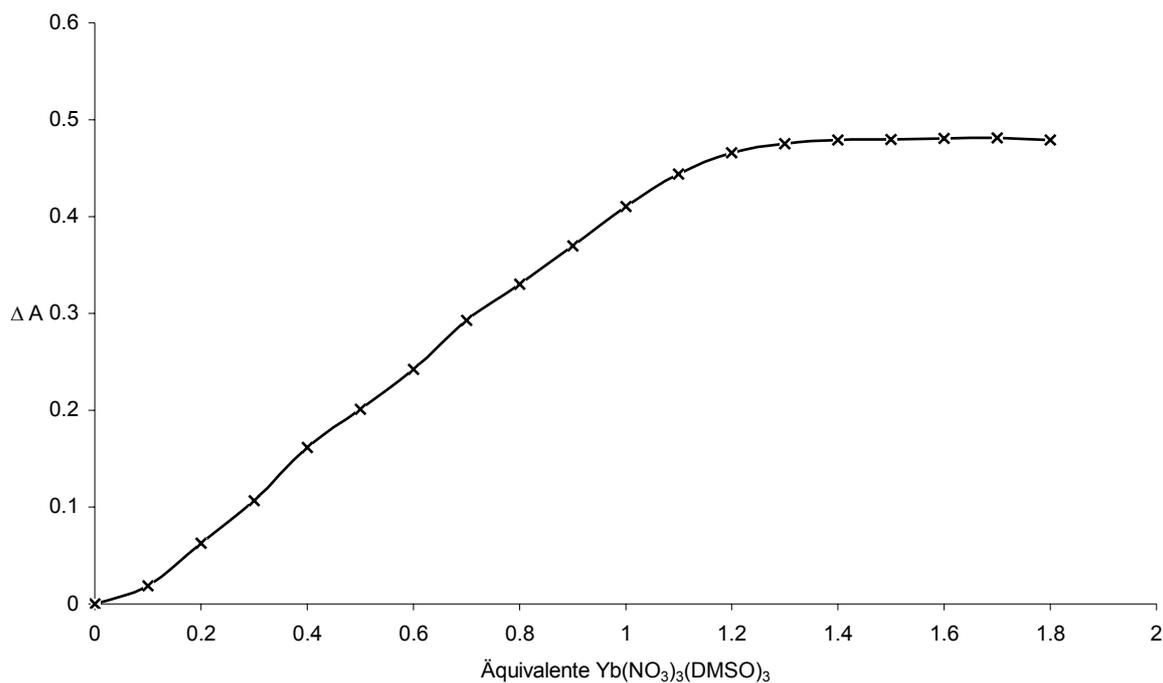


Abb. 11-8: Auftragung der Absorptionsänderung (ΔA) des Titrationspektrums von Ligand **15** über die Metallsalzzugabe bei einer Wellenlänge (λ) von 390 nm in DMSO.

Tab. 11-4: Ergebnisse der Berechnung der Assoziationskonstanten für den Yb-Komplex von **15** unter Verwendung von Specfit/32^[94]

Lanthanoid	Kurvenanpassung bei [nm]	$\log K_{\text{Ass}}$	Standardabweichung	M : L
Yb	370 - 500	4.2	0.2	1 : 1

12 Anhang

12.1 Einkristallstrukturbestimmung von 5-Brom-2,9-bis[(*tert*-butyldimethylsilyl)methyl]-1,10-phenanthrolin (12b)

12.1.1 Messprotokoll

Kristall-Daten:

Verbindung:	$C_{26}H_{39}BrN_2Si_2 \cdot MeOH$
Formel:	$C_{26}H_{39}BrN_2Si_2 \cdot CH_3OH$
Kristall-Farbe, -Habitus:	Transparenter, farbloser Block
Kristallformat:	0.2 mm · 0.1 mm · 0.08 mm
Molekulargewicht:	547.72 g/mol
Raumgruppe:	triklin P-1; IT – Nr.: 2
Berechnete Dichte:	1.212 g · cm ⁻³
F(000):	580
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $24^\circ \leq 2\theta \leq 46^\circ$ a = 10.255 (1) Å α = 66.54 (1) ° b = 10.070 (1) Å β = 71.60 (1) ° c = 13.934 (1) Å γ = 84.64 (1) ° V = 1500.3 (2) Å ³ Z = 2

Datensammlung:

Gerät:	STOE Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	150 K
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$ $-13 \leq h \leq 13$ $-15 \leq k \leq 15$ $-18 \leq l \leq 18$
Messbereich in Phi:	0-195° (195 Bilder à 1°)
Belichtungszeit/Bild	5 min
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	60 mm
Indizierung:	861 Reflexe
Mosaikbreite:	0.011
Integration:	Dynamische Profile
Orientierungskontrolle:	min.: 80/ max.: 300

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	13267 gemessene Reflexe 0 systematische ausgelöschte Reflexe 6771 unabhängige Reflexe
----------	---

	0	unterdrückte Reflexe	
	6771	unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet	
	5293	unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	26.35		
Rint.:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0405$		
Absorptionskorrektur:	keine; $\mu = 1.47 \text{ mm}^{-1}$		
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)		
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)		
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit:		
	27 C-, 2 N-, 2 Br-, 2 Si-, 1 O-Atom(e)	anisotrope Auslenkungsparameter	
	44 H-Atome	isotrope Auslenkungsparameter	
	310 Parameter full matrix verfeinert		
Reflexe pro Parameter:	21.8		
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{\text{C-H}}(\text{methyl}) = 0.98 \text{ \AA}$; $d_{\text{C-H}}(\text{aromatisch}) = 0.95 \text{ \AA}$; ; $d_{\text{C-H}}(\text{methylen}) = 0.99 \text{ \AA}$) und mit festen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{Caromatisch(methylen)}) = 1.5 \times U_{\text{eq}}(\text{Cmethyl})$] nach dem Reitermodell verfeinert. Die O-H-Wasserstoffpositionen wurden einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen, deren Bindungslängen idealisiert ($d_{\text{O-H}} = 0.82 \text{ \AA}$) und mit festen isotropen Temperaturfaktoren nach dem Reitermodell verfeinert [$U_{\text{iso}} = 1.5 \times U_{\text{eq}}(\text{O})$].		
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome		
LP-Korrektur:	Ja		
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_c (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$ $x = 0.026$ (3)		
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.054 \cdot P)^2 + 0.51 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$		
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus		
Restelektronendichte:	Max.: 0.49 / Min.: -0.56 e/\AA^3		
R1 für 5293 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $		= 0.0406
R1 für alle 6771 Reflexe			= 0.0574
wR2 für 5293 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$		= 0.0973
wR2 für alle 6771 Reflexe			= 0.1052
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$		= 1.027
Restrained GoF (Alle R.)			= 1.179
Restraints	1		

Bemerkungen:

Datensammlung und Datenreduktion: STOE IPDS-Programmpaket; Graphik: SHELXTL PC XP;

Graphik: SHELXTL PC XP; Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Es wurde darüber hinaus eine zusätzliche Messung durchgeführt und die beiden Datensätze aufeinander skaliert.

1: Bis $\Phi = 34^\circ$ mit 5 min. pro Bild.

Der Bromsubstituent ist in zwei Orientierungen ungeordnet und wurde mit einem Splitmodell verfeinert. Es kann jedoch nicht entschieden werden, ob die Ursache für die Unordnung auf zwei unterschiedliche Orientierungen des Moleküls im Kristall oder eine geringfügige Verunreinigung mit der zweifach bromsubstituierten Verbindung zurückzuführen ist.

Die Röntgenstrukturanalyse wurde am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel von DR. CHRISTIAN NÄTHER aufgenommen und gelöst.

12.1.2 Strukturdaten

Tab. 12-1: Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X		Y		Z		U _{eq}
Br(1)	2080	(1)	580	(1)	8678	(1)	42 (1)
Br(1')	4324	(8)	-733	(6)	8427	(5)	71 (3)
N(1)	3790	(2)	3124	(2)	4345	(2)	25 (1)
N(2)	6099	(2)	1812	(2)	4084	(2)	24 (1)
C(1)	2677	(3)	3781	(2)	4463	(2)	29 (1)
C(2)	1723	(3)	3592	(3)	5499	(2)	39 (1)
C(3)	1907	(3)	2690	(3)	6419	(2)	37 (1)
C(4)	3057	(3)	1952	(2)	6326	(2)	29 (1)
C(5)	3328	(3)	960	(2)	7233	(2)	32 (1)
C(6)	4431	(3)	270	(2)	7106	(2)	30 (1)
C(7)	5396	(3)	543	(2)	6041	(2)	26 (1)
C(8)	6574	(3)	-147	(2)	5868	(2)	29 (1)
C(9)	7466	(3)	156	(2)	4836	(2)	28 (1)
C(10)	7208	(2)	1150	(2)	3945	(2)	24 (1)
C(11)	5206	(2)	1516	(2)	5113	(2)	23 (1)
C(12)	3987	(2)	2229	(2)	5254	(2)	24 (1)
C(13)	2514	(3)	4777	(2)	3430	(2)	32 (1)
Si(1)	3374	(1)	6272	(1)	3118	(1)	31 (1)
C(14)	5230	(4)	6029	(3)	3016	(4)	55 (1)
C(15)	2508	(4)	6763	(3)	4276	(3)	55 (1)
C(16)	3165	(3)	7433	(2)	1781	(2)	34 (1)
C(17)	3777	(5)	7026	(4)	836	(3)	70 (1)
C(18)	3852	(4)	8648	(3)	1490	(3)	54 (1)
C(19)	1628	(4)	7654	(4)	1896	(3)	63 (1)
C(20)	8193	(3)	1497	(2)	2819	(2)	26 (1)
Si(2)	9634	(1)	2592	(1)	2501	(1)	23 (1)
C(21)	10423	(3)	2008	(2)	3646	(2)	34 (1)
C(22)	8894	(3)	4099	(2)	2394	(2)	37 (1)
C(23)	10959	(3)	2678	(2)	1162	(2)	30 (1)
C(24)	11709	(3)	1484	(3)	1320	(3)	46 (1)
C(25)	12031	(3)	3702	(3)	771	(3)	49 (1)
C(26)	10258	(3)	2930	(3)	273	(2)	44 (1)
O(1)	4819	(3)	2761	(2)	2199	(2)	66 (1)
C(31)	5618	(3)	3777	(3)	1427	(2)	42 (1)

Tab. 12-2: Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}		U_{22}		U_{33}		U_{23}		U_{13}		U_{12}	
Br(1)	42	(1)	52	(1)	24	(1)	-15	(1)	3	(1)	-9	(1)
Br(1')	98	(6)	61	(4)	39	(3)	12	(2)	-30	(3)	-32	(3)
N(1)	24	(1)	25	(1)	29	(1)	-13	(1)	-8	(1)	-2	(1)
N(2)	20	(1)	24	(1)	25	(1)	-8	(1)	-6	(1)	-4	(1)
C(1)	24	(1)	30	(1)	40	(1)	-19	(1)	-11	(1)	-1	(1)
C(2)	24	(2)	46	(2)	47	(2)	-24	(1)	-6	(1)	4	(1)
C(3)	26	(2)	48	(2)	35	(1)	-20	(1)	0	(1)	-4	(1)
C(4)	24	(1)	34	(1)	30	(1)	-15	(1)	-4	(1)	-8	(1)
C(5)	32	(2)	37	(1)	23	(1)	-12	(1)	-1	(1)	-15	(1)
C(6)	33	(2)	31	(1)	25	(1)	-7	(1)	-8	(1)	-10	(1)
C(7)	26	(1)	26	(1)	26	(1)	-7	(1)	-7	(1)	-9	(1)
C(8)	27	(1)	25	(1)	32	(1)	-4	(1)	-13	(1)	-4	(1)
C(9)	24	(1)	25	(1)	33	(1)	-8	(1)	-10	(1)	-2	(1)
C(10)	22	(1)	23	(1)	27	(1)	-8	(1)	-7	(1)	-4	(1)
C(11)	22	(1)	24	(1)	24	(1)	-9	(1)	-7	(1)	-5	(1)
C(12)	22	(1)	27	(1)	25	(1)	-12	(1)	-5	(1)	-6	(1)
C(13)	27	(1)	33	(1)	43	(1)	-20	(1)	-16	(1)	4	(1)
Si(1)	29	(1)	31	(1)	42	(1)	-21	(1)	-15	(1)	3	(1)
C(14)	39	(2)	43	(2)	97	(3)	-30	(2)	-37	(2)	3	(1)
C(15)	75	(3)	49	(2)	49	(2)	-29	(2)	-15	(2)	-6	(2)
C(16)	31	(2)	34	(1)	39	(1)	-16	(1)	-11	(1)	3	(1)
C(17)	101	(4)	58	(2)	44	(2)	-25	(2)	-10	(2)	8	(2)
C(18)	59	(2)	37	(2)	66	(2)	-13	(2)	-27	(2)	-2	(1)
C(19)	39	(2)	61	(2)	77	(3)	-8	(2)	-27	(2)	0	(2)
C(20)	23	(1)	27	(1)	27	(1)	-9	(1)	-7	(1)	-1	(1)
Si(2)	19	(1)	21	(1)	25	(1)	-8	(1)	-5	(1)	1	(1)
C(21)	31	(2)	38	(1)	35	(1)	-12	(1)	-13	(1)	0	(1)
C(22)	36	(2)	29	(1)	42	(1)	-16	(1)	-6	(1)	4	(1)
C(23)	25	(1)	29	(1)	29	(1)	-8	(1)	-1	(1)	2	(1)
C(24)	45	(2)	44	(2)	41	(2)	-19	(1)	-2	(1)	16	(1)
C(25)	30	(2)	50	(2)	51	(2)	-15	(1)	7	(1)	-11	(1)
C(26)	44	(2)	50	(2)	28	(1)	-10	(1)	-5	(1)	3	(1)
O(1)	106	(2)	56	(1)	32	(1)	0	(1)	-27	(1)	-41	(1)
C(31)	49	(2)	39	(2)	32	(1)	-9	(1)	-8	(1)	-1	(1)

Tab. 12-3: H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
H(2)	953	4090	5558	46
H(3)	1264	2559	7119	44
H(5)	2707	784	7950	38
H(6)	4564	-393	7722	37
H(8)	6741	-815	6466	35
H(9)	8263	-300	4712	34
H(13A)	1522	4895	3512	38
H(13B)	2921	4530	2804	38
H(14A)	5682	5774	2408	82
H(14B)	5311	5401	3704	82
H(14C)	5672	6784	2883	82
H(15A)	1534	6886	4330	82
H(15B)	2946	7521	4140	82
H(15C)	2591	6138	4965	82
H(17A)	3321	6263	1004	104
H(17B)	4763	6908	731	104
H(17C)	3641	7643	163	104
H(18A)	3440	8932	2085	81
H(18B)	3717	9241	807	81
H(18C)	4839	8547	1393	81
H(19A)	1216	7933	2494	94
H(19B)	1158	6900	2060	94
H(19C)	1534	8270	1207	94
H(20A)	7680	1869	2279	31
H(20B)	8603	756	2726	31
H(21A)	10804	1216	3706	51
H(21B)	9719	1929	4338	51
H(21C)	11160	2573	3494	51
H(22A)	9629	4671	2232	55
H(22B)	8200	4017	3091	55
H(22C)	8467	4398	1804	55
H(24A)	11040	823	1567	69
H(24B)	12180	1324	1871	69
H(24C)	12384	1545	621	69
H(25A)	11567	4470	674	74
H(25B)	12699	3759	71	74
H(25C)	12508	3530	1321	74
H(26A)	9805	3705	145	66
H(26B)	9573	2283	517	66
H(26C)	10951	2964	-411	66
H(10I)	4636	2654	2846	99
H(31A)	5699	4312	1783	63
H(31B)	5187	4205	850	63
H(31C)	6536	3535	1102	63

Tab. 12-4: Geometrieparameter

Bindungslängen [Å]

Br(1) - C(5)	1.910	(3)	Br(1') - C(6)	1.729	(6)
N(1) - C(1)	1.332	(3)	N(1) - C(12)	1.357	(3)
N(2) - C(10)	1.336	(3)	N(2) - C(11)	1.359	(3)
C(1) - C(2)	1.407	(4)	C(1) - C(13)	1.510	(4)
C(2) - C(3)	1.366	(4)	C(3) - C(4)	1.414	(4)
C(4) - C(12)	1.420	(3)	C(4) - C(5)	1.436	(4)
C(5) - C(6)	1.349	(4)	C(6) - C(7)	1.427	(3)
C(7) - C(11)	1.413	(3)	C(7) - C(8)	1.413	(4)
C(8) - C(9)	1.361	(4)	C(9) - C(10)	1.419	(3)
C(10) - C(20)	1.488	(3)	C(11) - C(12)	1.457	(3)
C(13) - Si(1)	1.911	(3)	Si(1) - C(14)	1.868	(3)
Si(1) - C(15)	1.872	(3)	Si(1) - C(16)	1.897	(3)
C(16) - C(17)	1.519	(4)	C(16) - C(18)	1.534	(4)
C(16) - C(19)	1.541	(4)	C(20) - Si(2)	1.901	(2)
Si(2) - C(22)	1.871	(3)	Si(2) - C(21)	1.875	(3)
Si(2) - C(23)	1.900	(3)	C(23) - C(26)	1.537	(4)
C(23) - C(24)	1.537	(4)	C(23) - C(25)	1.541	(4)
O(1) - C(31)	1.384	(3)			

Bindungswinkel [°]

C(1) - N(1) - C(12)	118.6	(2)	C(10) - N(2) - C(11)	118.3	(2)
N(1) - C(1) - C(2)	122.0	(2)	N(1) - C(1) - C(13)	116.6	(2)
C(2) - C(1) - C(13)	121.3	(2)	C(3) - C(2) - C(1)	119.9	(3)
C(2) - C(3) - C(4)	119.8	(2)	C(3) - C(4) - C(12)	116.5	(2)
C(3) - C(4) - C(5)	124.4	(2)	C(12) - C(4) - C(5)	119.2	(2)
C(6) - C(5) - C(4)	122.5	(2)	C(6) - C(5) - Br(1)	118.1	(2)
C(4) - C(5) - Br(1)	119.4	(2)	C(5) - C(6) - C(7)	119.6	(2)
C(5) - C(6) - Br(1')	104.3	(4)	C(7) - C(6) - Br(1')	135.9	(4)
C(11) - C(7) - C(8)	117.3	(2)	C(11) - C(7) - C(6)	121.0	(2)
C(8) - C(7) - C(6)	121.7	(2)	C(9) - C(8) - C(7)	119.3	(2)
C(8) - C(9) - C(10)	120.2	(2)	N(2) - C(10) - C(9)	121.8	(2)
N(2) - C(10) - C(20)	117.9	(2)	C(9) - C(10) - C(20)	120.3	(2)
N(2) - C(11) - C(7)	123.2	(2)	N(2) - C(11) - C(12)	117.9	(2)
C(7) - C(11) - C(12)	118.9	(2)	N(1) - C(12) - C(4)	123.1	(2)
N(1) - C(12) - C(11)	118.0	(2)	C(4) - C(12) - C(11)	118.8	(2)
C(1) - C(13) - Si(1)	112.4	(2)	C(14) - Si(1) - C(15)	109.6	(2)

Bindungswinkel [°]

C(14) - Si(1) - C(16)	111.0 (2)	C(15) - Si(1) - C(16)	110.4 (2)
C(14) - Si(1) - C(13)	108.9 (2)	C(15) - Si(1) - C(13)	108.1 (2)
C(16) - Si(1) - C(13)	108.7 (2)	C(17) - C(16) - C(18)	108.9 (3)
C(17) - C(16) - C(19)	108.1 (3)	C(18) - C(16) - C(19)	107.1 (3)
C(17) - C(16) - Si(1)	111.8 (2)	C(18) - C(16) - Si(1)	110.6 (2)
C(19) - C(16) - Si(1)	110.2 (2)	C(10) - C(20) - Si(2)	114.0 (2)
C(22) - Si(2) - C(21)	109.5 (2)	C(22) - Si(2) - C(23)	111.7 (2)
C(21) - Si(2) - C(23)	110.3 (2)	C(22) - Si(2) - C(20)	108.8 (2)
C(21) - Si(2) - C(20)	108.9 (2)	C(23) - Si(2) - C(20)	107.6 (2)
C(26) - C(23) - C(24)	108.7 (2)	C(26) - C(23) - C(25)	109.1 (2)
C(24) - C(23) - C(25)	108.5 (3)	C(26) - C(23) - Si(2)	110.3 (2)
C(24) - C(23) - Si(2)	110.7 (2)	C(25) - C(23) - Si(2)	109.6 (2)

Torsionswinkel [°]

C(12) - N(1) - C(1) - C(2)	1.4 (3)	C(12) - N(1) - C(1) - C(13)	179.2 (2)
N(1) - C(1) - C(2) - C(3)	-1.7 (4)	C(13) - C(1) - C(2) - C(3)	-179.4 (2)
C(1) - C(2) - C(3) - C(4)	0.0 (4)	C(2) - C(3) - C(4) - C(12)	1.7 (4)
C(2) - C(3) - C(4) - C(5)	-178.2 (2)	C(3) - C(4) - C(5) - C(6)	179.3 (2)
C(12) - C(4) - C(5) - C(6)	-0.6 (3)	C(3) - C(4) - C(5) - Br(1)	0.0 (3)
C(12) - C(4) - C(5) - Br(1)	-179.9 (2)	C(4) - C(5) - C(6) - C(7)	1.8 (3)
Br(1) - C(5) - C(6) - C(7)	-178.9 (2)	C(4) - C(5) - C(6) - Br(1')	177.6 (3)
Br(1) - C(5) - C(6) - Br(1')	-3.2 (3)	C(5) - C(6) - C(7) - C(11)	-0.9 (3)
Br(1') - C(6) - C(7) - C(11)	-174.9 (4)	C(5) - C(6) - C(7) - C(8)	179.5 (2)
Br(1') - C(6) - C(7) - C(8)	5.4 (5)	C(11) - C(7) - C(8) - C(9)	0.6 (3)
C(6) - C(7) - C(8) - C(9)	-179.7 (2)	C(7) - C(8) - C(9) - C(10)	-0.3 (3)
C(11) - N(2) - C(10) - C(9)	0.3 (3)	C(11) - N(2) - C(10) - C(20)	-178.8 (2)
C(8) - C(9) - C(10) - N(2)	-0.2 (3)	C(8) - C(9) - C(10) - C(20)	179.0 (2)
C(10) - N(2) - C(11) - C(7)	0.0 (3)	C(10) - N(2) - C(11) - C(12)	-178.9 (2)
C(8) - C(7) - C(11) - N(2)	-0.5 (3)	C(6) - C(7) - C(11) - N(2)	179.8 (2)
C(8) - C(7) - C(11) - C(12)	178.4 (2)	C(6) - C(7) - C(11) - C(12)	-1.2 (3)
C(1) - N(1) - C(12) - C(4)	0.5 (3)	C(1) - N(1) - C(12) - C(11)	179.9 (2)
C(3) - C(4) - C(12) - N(1)	-2.1 (3)	C(5) - C(4) - C(12) - N(1)	177.9 (2)
C(3) - C(4) - C(12) - C(11)	178.6 (2)	C(5) - C(4) - C(12) - C(11)	-1.5 (3)
N(2) - C(11) - C(12) - N(1)	2.0 (3)	C(7) - C(11) - C(12) - N(1)	-177.0 (2)
N(2) - C(11) - C(12) - C(4)	-178.6 (2)	C(7) - C(11) - C(12) - C(4)	2.4 (3)
N(1) - C(1) - C(13) - Si(1)	-89.4 (2)	C(2) - C(1) - C(13) - Si(1)	88.5 (3)
C(1) - C(13) - Si(1) - C(14)	56.7 (2)	C(1) - C(13) - Si(1) - C(15)	-62.3 (2)
C(1) - C(13) - Si(1) - C(16)	177.8 (2)	C(14) - Si(1) - C(16) - C(17)	61.8 (3)
C(15) - Si(1) - C(16) - C(17)	-176.4 (3)	C(13) - Si(1) - C(16) - C(17)	-58.0 (3)
C(14) - Si(1) - C(16) - C(18)	-59.7 (3)	C(15) - Si(1) - C(16) - C(18)	62.1 (3)
C(13) - Si(1) - C(16) - C(18)	-179.5 (2)	C(14) - Si(1) - C(16) - C(19)	-177.9 (2)
C(15) - Si(1) - C(16) - C(19)	-56.1 (3)	C(13) - Si(1) - C(16) - C(19)	62.3 (2)
N(2) - C(10) - C(20) - Si(2)	91.3 (2)	C(9) - C(10) - C(20) - Si(2)	-87.8 (2)
C(10) - C(20) - Si(2) - C(22)	-69.9 (2)	C(10) - C(20) - Si(2) - C(21)	49.3 (2)
C(10) - C(20) - Si(2) - C(23)	168.9 (2)	C(22) - Si(2) - C(23) - C(26)	-68.4 (2)
C(21) - Si(2) - C(23) - C(26)	169.6 (2)	C(20) - Si(2) - C(23) - C(26)	50.9 (2)
C(22) - Si(2) - C(23) - C(24)	171.3 (2)	C(21) - Si(2) - C(23) - C(24)	49.3 (2)
C(20) - Si(2) - C(23) - C(24)	-69.4 (2)	C(22) - Si(2) - C(23) - C(25)	51.7 (2)
C(21) - Si(2) - C(23) - C(25)	-70.3 (2)	C(20) - Si(2) - C(23) - C(25)	171.0 (2)

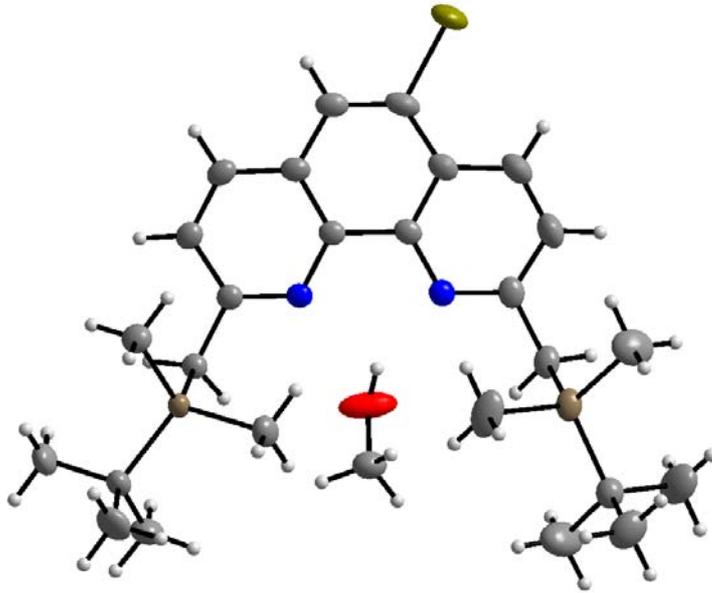


Abb. 12-1: $C_{26}H_{39}BrN_2Si_2 \cdot CH_3OH$ (kristallisiert aus Methanol) in der Aufsicht auf den Phenanthrolinring.

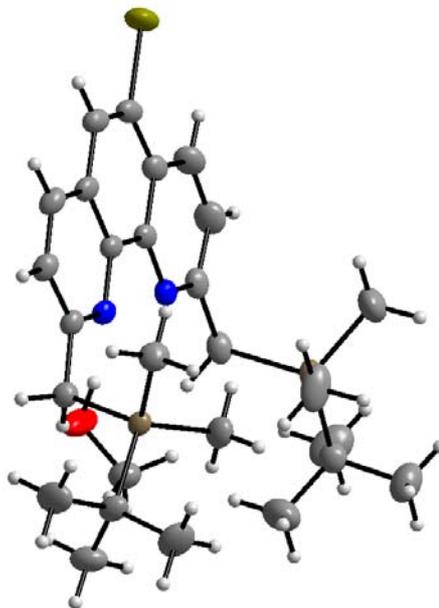


Abb. 12-2: $C_{26}H_{39}BrN_2Si_2 \cdot CH_3OH$ (kristallisiert aus Methanol) in der Seitenansicht.

12.2 Einkristallstrukturbestimmung von 2,9-Bis[(*tert*-butyldimethylsilyl)-methyl]-5-[(trimethylsilyl)ethinyl]-1,10-phenanthrolin (25)

12.2.1 Messprotokoll

Kristall-Daten:

Verbindung:	$C_{31}H_{48}N_2Si_3 \cdot MeOH$
Formel:	$C_{31}H_{48}N_2Si_3 \cdot CH_3OH$
Kristall-Farbe, -Habitus:	transparente, farblose Platte
Kristallformat:	0.3 mm · 0.2 mm · 0.04 mm
Molekulargewicht:	565.03 g/mol
Raumgruppe:	triklin P-1; IT – Nr.: 2
Berechnete Dichte:	1.050 g · cm ⁻³
F(000):	616
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $4.8^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$
	a = 10.428 (1) Å $\alpha = 85.61 (1)^\circ$
	b = 11.314 (1) Å $\beta = 89.88 (1)^\circ$
	c = 15.695 (2) Å $\gamma = 75.43 (1)^\circ$
	V = 1786.6 (3) Å ³
	Z = 2

Datensammlung:

Gerät:	STOE Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	170 K
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ -12 $\leq h \leq 12$ -13 $\leq k \leq 13$ -18 $\leq l \leq 18$
Messbereich in Phi:	0-200° (153 Bilder à 1°)
Belichtungszeit/Bild	18 min
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	60 mm
Indizierung:	1045 Reflexe
Mosaikbreite:	0.016
Integration:	Dynamische Profile
Orientierungskontrolle:	min.: 80 / max.: 300

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	12919 gemessene Reflexe
	0 systematische ausgelöschte Reflexe
	5918 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	5918 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	4536 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches I/ $\sigma(I)$	15.21
R _{int} :	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0716$

Absorptionskorrektur:	keine	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 31 C-, 2 N-, 3 Si-, 1 O-Atom(e) 52 H-Atome 344 Parameter full matrix verfeinert	anisotrope Auslenkungsparameter isotrope Auslenkungsparameter
Reflexe pro Parameter:	17.2	
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert (d_{C-H} (methyl) = 0.98 Å; d_{C-H} (aromatisch) = 0.95 Å; d_{C-H} (methylen) = 0.99 Å); d_{O-H} (hydroxyl) = 0.84 Å) und mit festen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{iso} = 1.2 \times U_{eq}(C_{aromatisch(methylen)}) = 1.5 \times U_{eq}(C_{methyl/hydroxyl})$] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	keine	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0961 \cdot P)^2 + 1.09 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 0.78 / Min.: -0.47 e/Å ³	
R1 für 4536 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0614
R1 für alle 5918 Reflexe		= 0.0814
wR2 für 4536 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.1595
wR2 für alle 5918 Reflexe		= 0.1743
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.021
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.021
Restraints	0	

Bemerkungen:

Datensammlung und Datenreduktion: STOE IPDS-Programmpaket; Graphik: SHELXTL PC XP;

Graphik: SHELXTL PC XP; Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Die Röntgenstrukturanalyse wurde am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel von DR. CHRISTIAN NÄTHER aufgenommen und gelöst.

12.2.2 Strukturdaten

Tab. 12-5: Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
N(1)	11304 (2)	7160 (2)	4108 (2)	23 (1)
N(2)	8848 (2)	8637 (2)	3677 (2)	24 (1)
C(1)	12466 (3)	6368 (2)	4319 (2)	27 (1)
C(2)	12947 (3)	6151 (3)	5168 (2)	34 (1)
C(3)	12235 (3)	6782 (3)	5806 (2)	32 (1)
C(4)	11013 (3)	7644 (2)	5591 (2)	26 (1)
C(5)	10219 (3)	8367 (3)	6223 (2)	29 (1)
C(6)	9065 (3)	9199 (3)	5977 (2)	29 (1)
C(7)	8577 (3)	9333 (2)	5115 (2)	26 (1)
C(8)	7356 (3)	10146 (3)	4853 (2)	32 (1)
C(9)	6902 (3)	10169 (3)	4035 (2)	34 (1)
C(10)	7668 (3)	9386 (2)	3447 (2)	27 (1)
C(11)	9303 (3)	8609 (2)	4490 (2)	23 (1)
C(12)	10582 (3)	7780 (2)	4736 (2)	23 (1)
C(21)	13191 (3)	5669 (2)	3615 (2)	29 (1)
Si(1)	12683 (1)	4182 (1)	3497 (1)	30 (1)
C(22)	10841 (3)	4534 (4)	3490 (3)	64 (1)
C(23)	13408 (5)	3079 (3)	4428 (3)	59 (1)
C(24)	13366 (3)	3537 (3)	2465 (2)	39 (1)
C(25)	12711 (6)	4393 (4)	1691 (3)	75 (1)
C(26)	13096 (4)	2270 (3)	2402 (3)	58 (1)
C(27)	14870 (4)	3395 (4)	2432 (3)	66 (1)
C(31)	7152 (3)	9317 (3)	2571 (2)	31 (1)
Si(2)	6192 (1)	8092 (1)	2535 (1)	27 (1)
C(32)	4788 (3)	8455 (3)	3296 (2)	38 (1)
C(33)	7317 (4)	6560 (3)	2874 (3)	48 (1)
C(34)	5538 (3)	8107 (3)	1405 (2)	31 (1)
C(35)	4541 (3)	9343 (3)	1147 (2)	41 (1)
C(36)	4823 (4)	7069 (3)	1358 (2)	46 (1)
C(37)	6682 (4)	7915 (4)	766 (2)	49 (1)
C(41)	10700 (4)	8153 (3)	7165 (2)	37 (1)
C(42)	10929 (3)	7954 (3)	7798 (3)	49 (1)
Si(3)	11214 (1)	7594 (1)	9019 (1)	42 (1)
C(43)	9590 (5)	7871 (6)	9551 (3)	86 (2)
C(44)	12179 (5)	8631 (5)	9388 (3)	73 (1)
C(45)	12173 (8)	5965 (5)	9221 (4)	119 (3)
O(1)	10466 (5)	7567 (3)	2171 (2)	98 (1)
C(50)	10970 (5)	8573 (5)	1974 (3)	72 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Tab. 12-6: Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(1)	36 (1)	23 (1)	24 (1)	1 (1)	-4 (1)	0 (1)
N(1)	24 (1)	22 (1)	25 (1)	-2 (1)	1 (1)	-8 (1)
N(2)	24 (1)	25 (1)	24 (1)	0 (1)	0 (1)	-7 (1)
C(1)	24 (1)	22 (1)	35 (2)	-3 (1)	-1 (1)	-8 (1)
C(2)	27 (1)	34 (2)	40 (2)	-1 (1)	-9 (1)	-4 (1)
C(3)	36 (2)	34 (2)	27 (2)	0 (1)	-10 (1)	-10 (1)
C(4)	29 (1)	26 (1)	27 (2)	-2 (1)	-2 (1)	-13 (1)
C(5)	39 (2)	30 (1)	22 (2)	-5 (1)	-2 (1)	-17 (1)
C(6)	36 (2)	28 (1)	26 (2)	-7 (1)	5 (1)	-14 (1)
C(7)	28 (1)	24 (1)	28 (2)	-5 (1)	4 (1)	-12 (1)
C(8)	30 (1)	27 (1)	38 (2)	-8 (1)	7 (1)	-7 (1)
C(9)	26 (1)	28 (1)	45 (2)	-4 (1)	0 (1)	-2 (1)
C(10)	25 (1)	26 (1)	29 (2)	-1 (1)	1 (1)	-10 (1)
C(11)	26 (1)	21 (1)	25 (2)	-3 (1)	3 (1)	-11 (1)
C(12)	25 (1)	20 (1)	26 (2)	-3 (1)	1 (1)	-10 (1)
C(21)	22 (1)	26 (1)	39 (2)	-3 (1)	3 (1)	-6 (1)
Si(1)	27 (1)	23 (1)	40 (1)	-3 (1)	5 (1)	-7 (1)
C(22)	34 (2)	45 (2)	122 (4)	-29 (2)	18 (2)	-18 (2)
C(23)	88 (3)	39 (2)	51 (2)	7 (2)	-4 (2)	-23 (2)
C(24)	44 (2)	30 (2)	43 (2)	-6 (1)	2 (2)	-8 (1)
C(25)	121 (4)	56 (2)	44 (3)	-4 (2)	-12 (3)	-19 (3)
C(26)	68 (2)	37 (2)	72 (3)	-21 (2)	9 (2)	-15 (2)
C(27)	54 (2)	62 (2)	85 (3)	-25 (2)	32 (2)	-16 (2)
C(31)	25 (1)	33 (2)	33 (2)	5 (1)	-4 (1)	-8 (1)
Si(2)	25 (1)	26 (1)	28 (1)	0 (1)	0 (1)	-5 (1)
C(32)	36 (2)	43 (2)	38 (2)	-5 (2)	10 (1)	-14 (1)
C(33)	50 (2)	33 (2)	53 (2)	5 (2)	-8 (2)	-2 (2)
C(34)	33 (2)	33 (2)	28 (2)	-3 (1)	0 (1)	-9 (1)
C(35)	46 (2)	40 (2)	36 (2)	2 (2)	-13 (2)	-8 (1)
C(36)	51 (2)	44 (2)	49 (2)	-7 (2)	-7 (2)	-21 (2)
C(37)	54 (2)	58 (2)	37 (2)	-12 (2)	10 (2)	-17 (2)
C(41)	59 (2)	21 (1)	32 (2)	-2 (1)	29 (2)	-14 (1)
C(42)	37 (2)	35 (2)	77 (3)	-22 (2)	-17 (2)	-7 (1)
Si(3)	46 (1)	50 (1)	29 (1)	-5 (1)	2 (1)	-10 (1)
C(43)	61 (3)	153 (5)	51 (3)	-23 (3)	15 (2)	-39 (3)
C(44)	80 (3)	113 (4)	37 (2)	-2 (3)	-11 (2)	-46 (3)
C(45)	187 (7)	68 (3)	67 (4)	19 (3)	12 (4)	23 (4)
O(1)	165 (4)	75 (2)	48 (2)	-22 (2)	9 (2)	-15 (2)
C(50)	60 (3)	97 (4)	61 (3)	-8 (3)	28 (2)	-22 (2)

Tab. 12-7: H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
H(2)	13764	5568	5302	41
H(3)	12558	6643	6380	39
H(6)	8575	9699	6386	34
H(8)	6853	10673	5242	38
H(9)	6076	10707	3857	40
H(21A)	14156	5477	3734	35
H(21B)	13008	6188	3069	35
H(22A)	10484	5113	3001	96
H(22B)	10509	4896	4021	96
H(22C)	10559	3777	3446	96
H(23A)	14377	2912	4420	88
H(23B)	13142	2313	4389	88
H(23C)	13084	3436	4961	88
H(25A)	12881	5201	1726	112
H(25B)	11753	4473	1693	112
H(25C)	13081	4049	1163	112
H(26A)	12139	2348	2416	86
H(26B)	13531	1713	2884	86
H(26C)	13447	1942	1865	86
H(27A)	15057	4197	2466	98
H(27B)	15208	3059	1894	98
H(27C)	15306	2838	2914	98
H(31A)	7905	9136	2175	37
H(31B)	6565	10123	2372	37
H(32A)	4196	9254	3114	58
H(32B)	5139	8477	3871	58
H(32C)	4294	7823	3299	58
H(33A)	8051	6371	2474	71
H(33B)	6820	5931	2875	71
H(33C)	7670	6575	3450	71
H(35A)	3809	9478	1549	62
H(35B)	4194	9330	569	62
H(35C)	4989	10007	1158	62
H(36A)	5445	6279	1524	69
H(36B)	4500	7067	772	69
H(36C)	4074	7203	1747	69
H(37A)	7322	7133	923	73
H(37B)	7122	8584	781	73
H(37C)	6330	7908	189	73
H(43A)	9089	7316	9351	128
H(43B)	9091	8721	9412	128
H(43C)	9731	7721	10171	128
H(44A)	13035	8477	9102	110
H(44B)	12325	8483	10007	110
H(44C)	11687	9484	9249	110
H(45A)	13025	5845	8932	178
H(45B)	11669	5428	9000	178
H(45C)	12329	5768	9837	178
H(101)	10470	7513	2708	147
H(50A)	10263	9324	2006	108
H(50B)	11321	8540	1394	108
H(50C)	11682	8566	2382	108

Tab. 12-8: Geometrieparameter

Bindungslängen [Å]

N(1) - C(1)	1.338	(4)	N(1) - C(12)	1.366	(3)
N(2) - C(10)	1.339	(4)	N(2) - C(11)	1.358	(4)
C(1) - C(2)	1.405	(4)	C(1) - C(21)	1.500	(4)
C(2) - C(3)	1.381	(4)	C(3) - C(4)	1.419	(4)
C(4) - C(12)	1.401	(4)	C(4) - C(5)	1.456	(4)
C(5) - C(6)	1.364	(4)	C(5) - C(41)	1.543	(5)
C(6) - C(7)	1.429	(4)	C(7) - C(8)	1.411	(4)
C(7) - C(11)	1.419	(4)	C(8) - C(9)	1.364	(4)
C(9) - C(10)	1.428	(4)	C(10) - C(31)	1.492	(4)
C(11) - C(12)	1.458	(4)	C(21) - Si(1)	1.909	(3)
Si(1) - C(22)	1.861	(4)	Si(1) - C(23)	1.875	(4)
Si(1) - C(24)	1.891	(3)	C(24) - C(27)	1.537	(5)
C(24) - C(25)	1.539	(6)	C(24) - C(26)	1.539	(4)
C(31) - Si(2)	1.907	(3)	Si(2) - C(33)	1.872	(3)
Si(2) - C(32)	1.872	(3)	Si(2) - C(34)	1.899	(3)
C(34) - C(37)	1.541	(4)	C(34) - C(35)	1.544	(4)
C(34) - C(36)	1.547	(4)	C(41) - C(42)	1.017	(5)
C(42) - Si(3)	1.936	(5)	Si(3) - C(44)	1.850	(4)
Si(3) - C(43)	1.853	(4)	Si(3) - C(45)	1.866	(5)
O(1) - C(50)	1.383	(6)			

Bindungswinkel [°]

C(1) - N(1) - C(12)	118.7	(2)	C(10) - N(2) - C(11)	118.9	(2)
N(1) - C(1) - C(2)	121.7	(3)	N(1) - C(1) - C(21)	116.6	(3)
C(2) - C(1) - C(21)	121.6	(3)	C(3) - C(2) - C(1)	120.2	(3)
C(2) - C(3) - C(4)	118.9	(3)	C(12) - C(4) - C(3)	117.5	(3)
C(12) - C(4) - C(5)	120.3	(3)	C(3) - C(4) - C(5)	122.2	(3)
C(6) - C(5) - C(4)	119.7	(3)	C(6) - C(5) - C(41)	121.6	(3)
C(4) - C(5) - C(41)	118.7	(3)	C(5) - C(6) - C(7)	121.3	(3)
C(8) - C(7) - C(11)	117.2	(3)	C(8) - C(7) - C(6)	122.5	(3)
C(11) - C(7) - C(6)	120.3	(3)	C(9) - C(8) - C(7)	119.6	(3)
C(8) - C(9) - C(10)	120.1	(3)	N(2) - C(10) - C(9)	121.2	(3)
N(2) - C(10) - C(31)	117.3	(2)	C(9) - C(10) - C(31)	121.4	(3)
N(2) - C(11) - C(7)	122.9	(3)	N(2) - C(11) - C(12)	118.4	(2)
C(7) - C(11) - C(12)	118.6	(3)	N(1) - C(12) - C(4)	123.0	(2)
N(1) - C(12) - C(11)	117.4	(2)	C(4) - C(12) - C(11)	119.5	(2)
C(1) - C(21) - Si(1)	112.0	(2)	C(22) - Si(1) - C(23)	110.9	(2)
C(22) - Si(1) - C(24)	111.0	(2)	C(23) - Si(1) - C(24)	109.9	(2)
C(22) - Si(1) - C(21)	108.2	(2)	C(23) - Si(1) - C(21)	107.9	(2)
C(24) - Si(1) - C(21)	108.8	(2)	C(27) - C(24) - C(25)	108.4	(3)
C(27) - C(24) - C(26)	108.5	(3)	C(25) - C(24) - C(26)	109.0	(3)
C(27) - C(24) - Si(1)	110.5	(3)	C(25) - C(24) - Si(1)	110.5	(3)
C(26) - C(24) - Si(1)	109.8	(2)	C(10) - C(31) - Si(2)	112.3	(2)
C(33) - Si(2) - C(32)	109.6	(2)	C(33) - Si(2) - C(34)	110.4	(2)
C(32) - Si(2) - C(34)	110.4	(2)	C(33) - Si(2) - C(31)	109.3	(2)
C(32) - Si(2) - C(31)	108.0	(2)	C(34) - Si(2) - C(31)	109.1	(2)
C(37) - C(34) - C(35)	108.6	(3)	C(37) - C(34) - C(36)	109.1	(3)
C(35) - C(34) - C(36)	108.7	(3)	C(37) - C(34) - Si(2)	110.5	(2)
C(35) - C(34) - Si(2)	110.4	(2)	C(36) - C(34) - Si(2)	109.5	(2)
C(42) - C(41) - C(5)	172.9	(4)	C(41) - C(42) - Si(3)	175.4	(4)
C(44) - Si(3) - C(43)	110.2	(2)	C(44) - Si(3) - C(45)	110.3	(3)
C(43) - Si(3) - C(45)	111.2	(3)	C(44) - Si(3) - C(42)	107.5	(2)
C(43) - Si(3) - C(42)	109.2	(2)	C(45) - Si(3) - C(42)	108.4	(2)

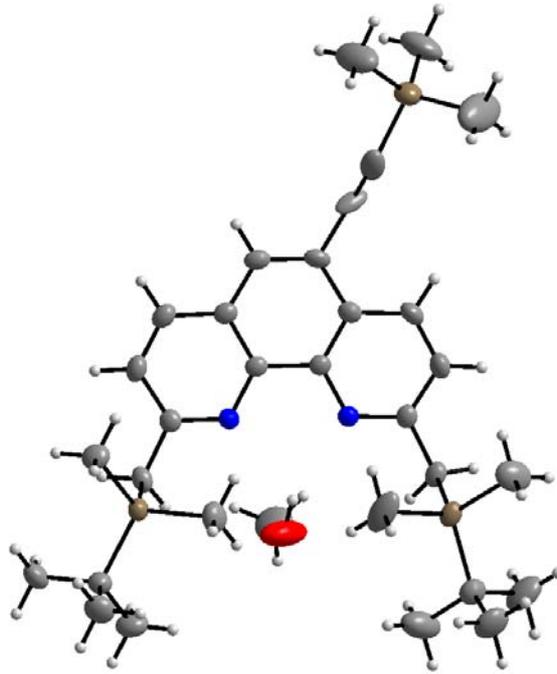


Abb. 12-3: C₃₁H₄₈N₂Si₃·CH₃OH (kristallisiert aus Methanol) in der Aufsicht auf den Phenanthrolinring.

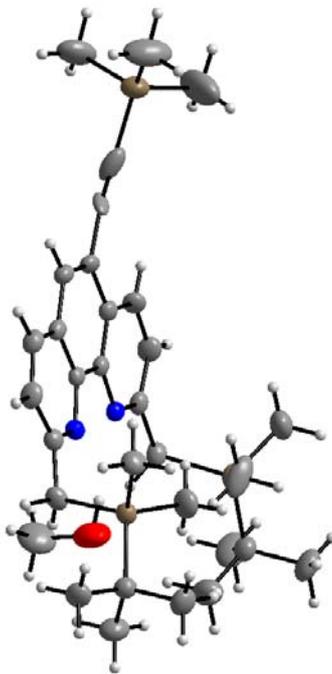


Abb. 12-4: C₃₁H₄₈N₂Si₃·CH₃OH (kristallisiert aus Methanol) in der Seitenansicht.

12.3 Einkristallstrukturbestimmung von A,D-Neocuproin-überbrücktem *tert*-Butylcalix[6]arens 15, kristallisiert aus CHCl₃/CH₃CN/H₂O

12.3.1 Messprotokoll

Kristall-Daten:

Verbindung:	(C ₈₀ H ₉₂ N ₂ O ₆ ·H ₂ O·CH ₃ CN)·CHCl ₃ ·2.5 CH ₃ CN
Formel:	C ₈₀ H ₉₂ N ₂ O ₆ ·H ₂ O·CHCl ₃ ·3.5 CH ₃ CN
Kristall-Farbe, -Habitus:	farbloses Prisma
Kristallformat:	0.45 mm · 0.35 mm · 0.22 mm
Molekulargewicht:	1417.65 g/mol
Raumgruppe:	monoklin C 1 2/c 1
Berechnete Dichte:	1.149 g · cm ⁻³
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 7383 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 4° ≤ 2θ ≤ 37° a = 34.290 (2) Å α = 90.00 ° b = 26.038 (2) Å β = 111.69 (10) ° c = 19.752 (10) Å γ = 90.00 (10) ° V = 16387.3 (18) Å ³ Z = 8

Datensammlung:

Gerät:	Bruker Smart CCD Diffractometer
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	150 K
Messbereich:	4° ≤ 2θ ≤ 50° -40 ≤ h ≤ 37 -30 ≤ k ≤ 30 -23 ≤ l ≤ 23

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	80008 gemessene Reflexe 0 systematische ausgelöschte Reflexe 14396 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 14396 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 10334 unabhängige Reflexe mit Fo > 4σ(Fo)
R _{int} :	Σ F _o ² - (F _o ²) _{mean} / [Σ F _o ²] = 0.038
Absorptionskorrektur:	numerisch; μ = 1.66 mm ⁻¹
Strukturlösung:	Direkte Methoden (Xtal3.6)
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F ² (Xtal3.6)
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 86 C-, 3 Cl-, 4.5 N-, 7 O-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 102.5 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter 980 Parameter full matrix verfeinert
Reflexe pro Parameter:	14.7
Wasserstoffatome:	mixed

Atomformfaktoren: Für Neutralatome

LP-Korrektur: Ja

Restelektronendichte: Max.: 1.39 / Min.: - 0.54 e/Å³

R1 für 14233 Fo>4σ(Fo) $R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$ = 0.069

wR2 für 14233 Fo>4σ(Fo) $wR2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}^{1/2}$ = 0.082

Goodness of fit (Alle R.) $S = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$ = 1.78

Bemerkungen:

Die Röntgenstrukturanalyse wurde am Department of Chemistry der University of Western-Australia in Perth von PROF. DR. ALLAN WHITE und BRIAN SKELTON aufgenommen und gelöst.

12.3.2 Strukturdaten

Tab. 12-9: Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
O1A	2613 (7)	4538 (8)	4752 (12)	279 (11)
C1A	2894 (10)	4799 (12)	4518 (17)	254 (15)
C2A	3259 (10)	4562 (12)	4530 (17)	260 (15)
C3A	3506 (10)	4823 (13)	4215 (18)	299 (16)
C4A	3396 (10)	5303 (13)	3889 (19)	300 (16)
C41A	3650 (11)	5576 (14)	3499 (2)	410 (2)
C42A	3808 (12)	6088 (15)	3872 (3)	540 (2)
C43A	4026 (13)	5254 (16)	3505 (3)	540 (2)
C44A	3362 (14)	5673 (18)	2698 (2)	570 (2)
C5A	3029 (10)	5528 (12)	3900 (18)	290 (16)
C6A	2771 (10)	5281 (12)	4200 (17)	268 (15)
C0A	2347 (10)	5502 (12)	4130 (18)	290 (16)
O1B	2190 (8)	5171 (10)	2630 (14)	346 (13)
C1B	1925 (10)	5015 (12)	2974 (18)	263 (15)
C2B	1977 (10)	5170 (12)	3674 (18)	266 (15)
C3B	1680 (10)	5010 (13)	3962 (18)	291 (16)
C4B	1334 (10)	4713 (13)	3569 (18)	294 (16)
C41B	1002 (11)	4535 (14)	3869 (2)	347 (18)
C42B	565 (11)	4720 (16)	3362 (2)	430 (2)
C43B	1006 (12)	3947 (16)	3897 (2)	480 (2)
C44B	1088 (12)	4748 (17)	4631 (2)	480 (2)
C5B	1298 (10)	4561 (12)	2870 (18)	289 (16)
C6B	1588 (10)	4701 (12)	2567 (18)	273 (15)
C0B	1551 (11)	4521 (13)	1812 (18)	326 (17)
O1C	1724 (8)	3479 (11)	2399 (14)	376 (13)
C1C	1358 (10)	3584 (13)	1831 (18)	289 (16)
C2C	1257 (11)	4071 (13)	1522 (18)	305 (16)
C3C	877 (11)	4132 (13)	933 (19)	323 (17)
C4C	600 (10)	3729 (13)	640 (18)	308 (17)
C41C	190 (11)	3803 (14)	-10 (2)	366 (18)
C42C	-170 (3)	3586 (4)	184 (6)	600 (6)
C43C	95 (3)	4350 (4)	-211 (6)	690 (6)
C44C	228 (3)	3486 (5)	-631 (4)	620 (6)
C42'C	-82 (4)	3330 (5)	-256 (8)	1000 (7)
C43'C	-78 (3)	4196 (6)	189 (7)	910 (8)
C44'C	275 (3)	4023 (7)	-660 (5)	1020 (9)
C5C	719 (10)	3249 (13)	962 (18)	305 (17)
C6C	1093 (10)	3166 (13)	1549 (18)	287 (16)
C0C	1220 (10)	2635 (13)	1860 (18)	297 (16)
O1D	1940 (7)	2056 (8)	2796 (12)	280 (11)
C1D	1901 (10)	2141 (12)	2078 (17)	249 (15)
C2D	1547 (10)	2394 (12)	1604 (18)	262 (15)
C3D	1488 (10)	2403 (13)	868 (18)	301 (16)
C4D	1766 (11)	2177 (13)	592 (18)	314 (17)
C41D	1676 (12)	2168 (16)	-230 (2)	420 (2)
C42D	1879 (2)	1704 (2)	-430 (2)	950 (4)
C43D	1862 (15)	2652 (2)	-434 (2)	720 (3)
C44D	1208 (14)	2162 (2)	-675 (2)	630 (3)
C5D	2127 (10)	1962 (12)	1094 (18)	289 (16)
C6D	2202 (10)	1940 (12)	1834 (18)	255 (15)
C0D	2595 (10)	1687 (12)	2359 (18)	278 (16)
O1E	2794 (7)	2712 (10)	2630 (15)	385 (13)
C1E	3098 (10)	2421 (13)	2516 (18)	292 (16)
C2E	3003 (10)	1902 (12)	2360 (17)	269 (16)
C3E	3304 (10)	1590 (12)	2255 (17)	269 (15)

C4E	3698 (10)	1771 (13)	2313 (17)	278 (16)
C41E	4017 (10)	1400 (14)	2201 (2)	339 (17)
C42E	4088 (12)	948 (15)	2721 (2)	450 (2)
C43E	4439 (12)	1662 (16)	2330 (2)	490 (2)
C44E	3846 (12)	1204 (15)	1417 (2)	420 (2)
C5E	3777 (10)	2292 (13)	2459 (18)	284 (16)
C6E	3479 (10)	2625 (13)	2546 (18)	289 (16)
C0E	3574 (11)	3197 (13)	2669 (2)	325 (17)
O1F	3061 (7)	3602 (9)	3362 (13)	310 (12)
C1F	3482 (10)	3568 (12)	3787 (18)	267 (15)
C2F	3743 (11)	3365 (12)	3459 (19)	300 (16)
C3F	4171 (11)	3328 (13)	3865 (2)	353 (18)
C4F	4347 (11)	3490 (14)	4585 (2)	364 (18)
C41F	4818 (12)	3473 (19)	5032 (3)	600 (3)
C42F	4886 (19)	3147 (3)	5738 (4)	1220 (5)
C43F	4979 (16)	3999 (3)	5275 (5)	1480 (6)
C44F	5067 (14)	3202 (3)	4653 (3)	950 (4)
C5F	4075 (10)	3703 (13)	4885 (18)	310 (16)
C6F	3647 (10)	3748 (12)	4507 (18)	265 (15)
C0F	3379 (10)	4026 (12)	4843 (18)	284 (16)
N01	2050 (8)	2901 (10)	4297 (14)	268 (13)
C02	1868 (10)	2975 (12)	4794 (17)	282 (16)
C03	1554 (11)	2645 (13)	4847 (18)	331 (17)
C04	1440 (12)	2222 (14)	4372 (2)	378 (19)
C05	1629 (12)	2146 (13)	3882 (2)	353 (18)
C06	1933 (10)	2498 (12)	3857 (17)	275 (16)
C061	2144 (10)	2449 (13)	3315 (17)	281 (16)
C07	1360 (12)	2749 (14)	5363 (2)	381 (19)
N01'	2288 (9)	3738 (10)	5212 (15)	301 (14)
C02'	1985 (10)	3423 (13)	5268 (17)	277 (16)
C03'	1775 (11)	3523 (13)	5750 (18)	302 (16)
C04'	1884 (11)	3974 (14)	6167 (18)	329 (17)
C05'	2184 (11)	4294 (13)	6101 (18)	320 (17)
C06'	2379 (11)	4160 (13)	5616 (18)	300 (16)
C061'	2709 (11)	4498 (14)	5519 (19)	341 (17)
C07'	1462 (11)	3169 (14)	5791 (19)	358 (18)
O01	2384 (8)	3735 (11)	3724 (14)	331 (13)
N011	2647 (3)	4277 (2)	1245 (4)	1480 (5)
C011	2443 (2)	3918 (2)	1233 (4)	970 (4)
C012	2245 (18)	3470 (2)	1289 (3)	770 (3)
N021	5895 (5)	5396 (6)	3487 (8)	1300 (5)
C021	6087 (5)	5048 (8)	3634 (6)	1290 (12)
C022	6340 (3)	4584 (4)	3796 (6)	1790 (8)
C021'	5989 (10)	4550 (11)	3941 (18)	2610 (16)
N021'	5697 (9)	4534 (9)	4071 (14)	2700 (11)
N031	5815 (5)	6002 (5)	3194 (8)	1450 (5)
C031	5490 (6)	5930 (6)	2914 (12)	1710 (8)
C032	5000	5762 (10)	2500	3200 (12)
Cl11	456 (17)	2591 (3)	2798 (4)	1520 (4)
Cl12	146 (15)	3321 (3)	2069 (3)	1640 (4)
Cl13	-394 (5)	2678 (4)	1776 (8)	3590 (12)
C10	0	2984 (6)	2500	2150 (14)
Cl21	5000	3091 (3)	2500	1800 (6)
Cl22	4636 (15)	4061 (3)	2744 (3)	2460 (5)
Cl23	5060 (11)	4428 (11)	3204 (17)	4040 (15)
Cl24	4587 (3)	3535 (4)	2092 (6)	1480 (3)
C20	5000	3786 (9)	2500	2320 (18)

Tab. 12-10: Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O1A	30 (12)	28 (12)	27 (12)	-2 (10)	11 (10)	0 (10)
C1A	24 (17)	25 (17)	26 (17)	-5 (14)	8 (14)	-5 (14)
C2A	26 (17)	24 (17)	25 (17)	-1 (14)	5 (14)	-4 (14)
C3A	23 (17)	29 (19)	36 (2)	1 (14)	8 (15)	-2 (15)
C4A	25 (18)	25 (18)	38 (2)	-4 (14)	10 (15)	-1 (15)
C41A	30 (2)	35 (2)	61 (3)	1 (16)	21 (19)	10 (19)
C42A	34 (2)	35 (2)	95 (4)	-3 (18)	26 (2)	10 (2)
C43A	44 (2)	46 (2)	84 (3)	3 (2)	40 (2)	12 (2)
C44A	53 (3)	67 (3)	59 (3)	6 (2)	31 (2)	21 (2)
C5A	27 (18)	23 (17)	35 (2)	-2 (14)	9 (15)	1 (15)
C6A	26 (17)	24 (17)	28 (18)	-1 (14)	7 (14)	-5 (14)
C0A	28 (18)	25 (18)	32 (19)	1 (14)	8 (15)	-1 (14)
O1B	30 (14)	42 (15)	32 (14)	-8 (12)	13 (12)	2 (12)
C1B	25 (17)	23 (17)	32 (19)	3 (14)	12 (15)	5 (14)
C2B	24 (17)	22 (17)	32 (19)	4 (14)	8 (15)	1 (14)
C3B	27 (18)	30 (19)	30 (18)	6 (15)	11 (15)	1 (15)
C4B	25 (18)	31 (19)	33 (2)	4 (15)	10 (15)	4 (15)
C41B	30 (19)	40 (2)	35 (2)	-2 (16)	14 (16)	4 (16)
C42B	31 (2)	52 (2)	51 (2)	-1 (18)	19 (18)	5 (2)
C43B	43 (2)	46 (2)	56 (3)	-2 (19)	20 (2)	14 (2)
C44B	39 (2)	67 (3)	42 (2)	-4 (2)	22 (19)	2 (2)
C5B	25 (18)	25 (18)	35 (2)	-2 (14)	9 (15)	1 (15)
C6B	27 (18)	25 (18)	29 (18)	4 (14)	9 (15)	2 (14)
C0B	35 (2)	32 (2)	32 (2)	-3 (16)	13 (16)	-1 (15)
O1C	33 (15)	35 (15)	34 (15)	0 (12)	1 (12)	-5 (12)
C1C	25 (18)	33 (2)	29 (18)	2 (15)	10 (15)	-3 (15)
C2C	32 (19)	32 (2)	29 (19)	-1 (15)	13 (16)	-3 (15)
C3C	36 (2)	29 (19)	33 (2)	5 (16)	14 (17)	2 (15)
C4C	27 (18)	33 (2)	33 (2)	3 (15)	11 (15)	-4 (16)
C41C	27 (19)	43 (2)	36 (2)	4 (16)	6 (16)	-1 (17)
C42C	26 (4)	78 (8)	68 (7)	10 (5)	7 (4)	9 (6)
C43C	45 (6)	59 (6)	69 (7)	2 (5)	-18 (5)	15 (5)
C44C	42 (5)	108 (9)	26 (4)	18 (6)	0 (4)	-6 (5)
C42'C	67 (8)	65 (8)	104 (10)	-12 (6)	-43 (7)	12 (7)
C43'C	47 (7)	128 (12)	80 (8)	41 (7)	2 (6)	-16 (8)
C44'C	45 (6)	212 (17)	39 (6)	-33 (8)	4 (5)	36 (8)
C5C	25 (18)	32 (2)	35 (2)	-1 (15)	12 (16)	-7 (15)
C6C	25 (18)	32 (2)	31 (18)	3 (15)	12 (15)	-4 (15)
C0C	26 (18)	30 (19)	33 (2)	-1 (15)	11 (15)	-2 (15)
O1D	33 (13)	25 (12)	26 (12)	-3 (10)	11 (10)	-3 (10)
C1D	27 (17)	22 (17)	27 (18)	-4 (14)	10 (14)	-3 (14)
C2D	27 (18)	20 (17)	33 (19)	-2 (14)	12 (15)	-3 (14)
C3D	31 (19)	28 (18)	30 (19)	3 (15)	9 (15)	2 (15)
C4D	34 (2)	29 (19)	31 (19)	1 (16)	13 (16)	1 (15)
C41D	43 (2)	54 (2)	29 (2)	9 (2)	16 (17)	3 (18)
C42D	140 (5)	112 (5)	32 (3)	63 (4)	29 (3)	-2 (3)
C43D	58 (3)	111 (4)	42 (3)	-17 (3)	12 (2)	24 (3)
C44D	51 (3)	110 (4)	28 (2)	-19 (3)	13 (2)	-10 (2)
C5D	27 (18)	28 (18)	34 (2)	-1 (15)	14 (16)	-5 (15)
C6D	24 (17)	20 (17)	32 (19)	-3 (13)	10 (15)	-3 (14)
C0D	28 (18)	24 (18)	30 (18)	0 (14)	9 (15)	-5 (14)
O1E	32 (14)	29 (14)	60 (17)	-3 (11)	24 (13)	-14 (13)
C1E	27 (18)	33 (2)	29 (18)	3 (15)	10 (15)	-4 (15)
C2E	27 (18)	29 (18)	25 (17)	0 (14)	9 (14)	-2 (14)
C3E	27 (18)	27 (18)	24 (17)	-1 (14)	7 (14)	-3 (14)
C4E	27 (18)	32 (2)	24 (17)	1 (15)	8 (14)	-4 (14)
C41E	27 (18)	35 (2)	40 (2)	3 (15)	12 (16)	-5 (16)

C42E	33 (2)	45 (2)	55 (3)	12 (18)	11 (19)	3 (2)
C43E	31 (2)	51 (3)	69 (3)	2 (19)	22 (2)	-13 (2)
C44E	41 (2)	40 (2)	51 (2)	3 (18)	24 (2)	-11 (18)
C5E	24 (17)	33 (2)	29 (18)	-3 (15)	10 (14)	-5 (15)
C6E	31 (19)	28 (18)	28 (18)	-4 (15)	12 (15)	-4 (15)
C0E	34 (2)	30 (19)	39 (2)	-4 (15)	20 (17)	-4 (16)
O1F	25 (13)	34 (14)	33 (14)	1 (10)	10 (11)	-6 (11)
C1F	25 (17)	20 (17)	34 (2)	-1 (14)	11 (15)	2 (14)
C2F	33 (2)	20 (17)	40 (2)	-5 (14)	16 (16)	-3 (15)
C3F	30 (2)	29 (2)	51 (2)	-2 (15)	21 (18)	-7 (17)
C4F	26 (19)	32 (2)	50 (2)	-1 (15)	12 (17)	-5 (17)
C41F	28 (2)	75 (3)	68 (3)	7 (2)	8 (2)	-19 (3)
C42F	67 (4)	200 (8)	81 (4)	60 (5)	6 (3)	14 (5)
C43F	31 (3)	131 (6)	249 (10)	-20 (3)	13 (4)	-114 (6)
C44F	30 (3)	134 (5)	109 (5)	23 (3)	10 (3)	-40 (4)
C5F	31 (2)	25 (18)	33 (2)	-1 (15)	8 (16)	-3 (15)
C6F	28 (18)	19 (17)	33 (19)	1 (13)	12 (15)	3 (14)
C0F	31 (18)	25 (18)	28 (18)	1 (14)	8 (15)	0 (14)
N01	32 (15)	26 (15)	23 (14)	1 (12)	11 (12)	1 (12)
C02	32 (19)	29 (19)	23 (17)	3 (15)	10 (15)	5 (14)
C03	41 (2)	33 (2)	27 (19)	-1 (16)	15 (16)	5 (15)
C04	47 (2)	34 (2)	36 (2)	-10 (17)	21 (18)	1 (17)
C05	48 (2)	26 (19)	34 (2)	-6 (17)	19 (18)	-1 (15)
C06	31 (19)	24 (18)	25 (18)	3 (15)	8 (15)	5 (14)
C061	28 (18)	28 (18)	26 (18)	-1 (14)	8 (15)	-3 (14)
C07	44 (2)	41 (2)	34 (2)	-7 (18)	20 (18)	3 (17)
N01'	34 (16)	30 (16)	28 (15)	0 (13)	14 (13)	-1 (13)
C02'	31 (18)	29 (18)	25 (17)	3 (15)	12 (15)	4 (14)
C03'	33 (19)	34 (2)	24 (18)	3 (15)	11 (15)	4 (15)
C04'	40 (2)	37 (2)	25 (18)	7 (17)	17 (16)	4 (15)
C05'	38 (2)	33 (2)	26 (18)	4 (16)	12 (16)	-2 (15)
C06'	34 (2)	30 (19)	25 (18)	1 (15)	10 (15)	-1 (15)
C061'	38 (2)	36 (2)	30 (2)	-3 (16)	15 (16)	-8 (16)
C07'	39 (2)	45 (2)	28 (2)	-1 (17)	19 (17)	1 (17)
O01	36 (14)	33 (15)	34 (14)	-8 (11)	16 (12)	-7 (12)
N011	227 (8)	75 (4)	197 (7)	5 (5)	141 (7)	28 (4)
C011	170 (7)	48 (3)	121 (5)	23 (4)	110 (5)	27 (3)
C012	91 (4)	62 (3)	101 (4)	3 (3)	62 (4)	5 (3)
C021	129 (14)	175 (18)	54 (8)	-83 (15)	0 (8)	-57 (10)
C022	132 (8)	121 (7)	196 (11)	-35 (6)	-42 (7)	8 (7)
Cl11	102 (3)	214 (6)	181 (5)	66 (4)	100 (4)	44 (4)
Cl12	117 (3)	226 (6)	121 (3)	-63 (4)	12 (3)	54 (4)
Cl13	419 (17)	177 (8)	331 (16)	34 (9)	-38 (12)	-102 (10)
C10	185 (17)	114 (11)	260 (2)	0	-21	0
Cl21	300 (11)	114 (5)	141 (6)	0	98	0
Cl22	172 (4)	350 (7)	251 (5)	58(4)	118 (4)	140 (5)
C20	152 (14)	380 (3)	228 (18)	0	140	0

Tab. 12-11: H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
H04	1220	1992	4385	440
H05	1554	1855	3554	410
H061a	2432	2364	3559	330
H061b	2126	2769	3065	330
H07	1147	2516	5401	450
H04'	1746	4058	6498	400
H05'	2259	4607	6379	390
H061'a	2984	4353	5760	400
H061'b	2707	4831	5725	400
H07'	1324	3230	6130	430
H3A	3763	4663	4223	340
H42Aa	3972	6265	3646	760
H42Ab	3986	6032	4378	760
H42Ac	3582	6301	3863	760
H43Aa	4183	5433	3264	770
H43Ab	3937	4934	3271	770
H43Ac	4214	5190	3999	770
H44Aa	3518	5844	2443	800
H44Ab	3133	5885	2673	800
H44Ac	3261	5357	2456	800
H5A	2950	5865	3686	340
H0aA	2317	5835	3908	340
H0bA	2340	5542	4605	340
H1B	2421 (14)	5238 (18)	2940 (3)	680 (16)
H3B	1715	5109	4449	350
H42Ba	358	4609	3544	610
H42Bb	500	4577	2885	610
H42Bc	561	5083	3327	610
H43Ba	801	3824	4082	670
H43Bb	1275	3825	4208	670
H43Bc	942	3805	3422	670
H44Ba	877	4636	4802	660
H44Bb	1085	5116	4615	660
H44Bc	1354	4637	4957	660
H5B	1059	4354	2586	330
H0Ba	1453	4803	1480	390
H0Bb	1822	4425	1829	390
H1C	1833 (13)	3706 (16)	2630 (2)	520 (15)
H3C	802	4469	726	370
H42Ca	-427	3620	-206	760
H42Cb	-187	3782	598	760
H42Cc	-117	3240	335	760
H43Ca	-170	4386	-582	840
H43Cb	307	4496	-351	840
H43Cc	93	4539	216	840
H44Ca	-18	3507	-1054	860
H44Cb	293	3139	-492	860
H44Cc	460	3623	-757	860
H42'Ca	-342	3414	-624	1310
H42'Cb	-165	3227	178	1310
H42'Cc	50	3061	-354	1310
H43'Ca	-330	4262	-182	1290
H43'Cb	82	4528	311	1290
H43'Cc	-117	4102	629	1290
H44'Ca	17	4092	-1063	1430
H44'Cb	457	3838	-798	1430
H44'Cc	401	4380	-520	1430

H5C	534	2959	768	360
H0Ca	1333	2657	2382	350
H0Cb	977	2417	1723	350
H3D	1240	2576	533	350
H42Da	1818	1695	-943	1300
H42Db	1765	1393	-304	1300
H42Dc	2171	1706	-176	1300
H43Da	1808	2661	-941	1020
H43Db	2155	2666	-168	1020
H43Dc	1735	2952	-312	1020
H44Da	1148	2162	-1189	900
H44Db	1073	2467	-573	900
H44Dc	1073	1871	-562	900
H5D	2337	1820	924	340
H0Da	2594	1720	2843	320
H0Db	2585	1328	2246	320
H1E	2905 (13)	3027 (18)	2870 (2)	650 (14)
H3E	3241	1234	2148	310
H42Ea	4287	710	2661	640
H42Eb	3830	764	2630	640
H42Ec	4191	1058	3218	640
H43Ea	4632	1426	2253	700
H43Eb	4559	1794	2813	700
H43Ec	4402	1944	1996	700
H44Ea	4044	977	1333	590
H44Eb	3800	1488	1080	590
H44Ec	3589	1030	1312	590
H5E	4046	2427	2507	340
H0Ea	3777	3287	2459	380
H0Eb	3323	3385	2418	380
H1F	2894 (14)	3651 (17)	3590 (2)	660 (15)
H3F	4353	3181	3645	410
H42Fa	5178	3124	6035	1690
H42Fb	4781	2804	5607	1690
H42Fc	4741	3297	6018	1690
H43Fa	5271	4002	5543	1970
H43Fb	4834	4156	5546	1970
H43Fc	4929	4216	4840	1970
H44Fa	5358	3199	4942	1350
H44Fb	5031	3375	4200	1350
H44Fc	4972	2857	4536	1350
H5F	4192	3821	5386	370
H0Fa	3129	3831	4767	330
H0Fb	3529	4052	5362	330
H01a	2412 (14)	3969 (18)	4030 (3)	650 (15)
H01b	2299 (14)	3440 (2)	3950 (3)	760 (15)
H012a	2266	3407	1780	1140
H012b	2360	3177	1132	1140
H012c	1950	3484	992	1140
H022a	6457	4525	3452	2130
H022b	6558	4646	4271	2130
H022c	6176	4301	3841	2130
H022'a	6295	4279	3603	2460
H022'b	6572	4658	4252	2460
H022'c	6322	4866	3493	2460
H032a	4920	5721	1989	1770
H032b	4806	5985	2596	1770
H032c	4958	5447	2702	1770

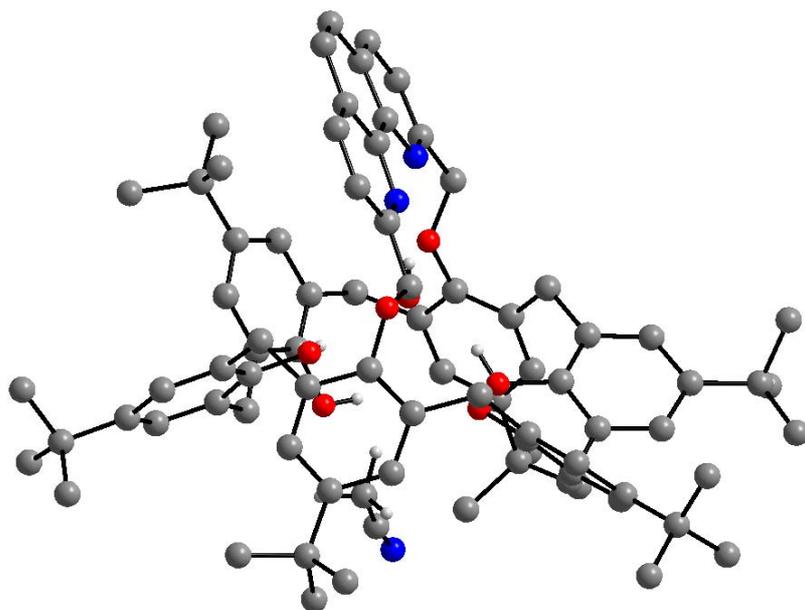


Abb.12-5: ($C_{80}H_{92}N_2O_6$) kristallisiert aus Chloroform/Acetonitril/Wasser. Seitliche Ansicht entlang der Phenanthrolin-Ringebene. Nicht koordinierende Lösungsmittelmoleküle und alle Wasserstoffatome, bis auf die der phenolischen Hydroxygruppen, des koordinierten Wassers und des eingeschlossenen Acetonitrils, wurden der Übersicht halber entfernt.

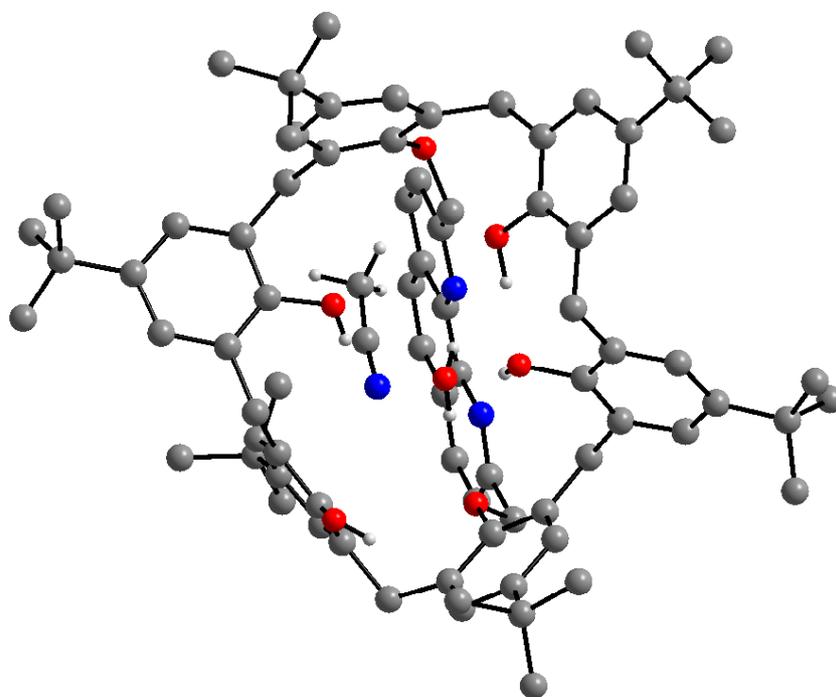


Abb. 12-6: ($C_{80}H_{92}N_2O_6$) kristallisiert aus Chloroform/Acetonitril/Wasser. Ansicht durch den Calixaren-Kelch (zur Art der Darstellung s.o.).

12.4 Einkristallstrukturbestimmung von A,D-Neocuproin-überbrücktem *tert*-Butylcalix[6]arens 15, kristallisiert aus Pyridin/H₂O

12.4.1 Messprotokoll

Kristall-Daten:

Verbindung:	(C ₈₀ H ₉₂ N ₂ O ₆ ·H ₂ O·2 Py) · 0.5 Py
Formel:	(C ₈₀ H ₉₂ N ₂ O ₆)·H ₂ O·2.5 C ₅ H ₅ N
Kristall-Farbe, -Habitus:	farbloser Block
Kristallformat:	0.65 mm · 0.25 mm · 0.15 mm
Molekulargewicht:	1314.29 g/mol
Raumgruppe:	triklin P-1; IT – Nr.: 2
Berechnete Dichte:	1.149 g · cm ⁻³
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 7383 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 5° ≤ 2θ ≤ 45°
	a = 13.083 (2) Å α = 75.27 (3) °
	b = 13.919 (2) Å β = 80.05 (3) °
	c = 22.641 (3) Å γ = 73.45 (3) °
	V = 3799.8 (9) Å ³
	Z = 2

Datensammlung:

Gerät:	Bruker Smart CCD Diffractometer
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	150 K
Messbereich:	5° ≤ 2θ ≤ 58° -17 ≤ h ≤ 17 -18 ≤ k ≤ 18 -30 ≤ l ≤ 30

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	78279 gemessene Reflexe 0 systematische ausgelöschte Reflexe 19988 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 19988 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 14233 unabhängige Reflexe mit Fo > 4σ(Fo)
R _{int} :	Σ F _o ² - (F _o ²) _{mean} / [Σ F _o ²] = 0.037
Absorptionskorrektur:	numerisch; μ = 0.72 mm ⁻¹
Strukturlösung:	Direkte Methoden (Xtal3.6)
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F ² (Xtal3.6)
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 87.5 C-, 3.5 N-, 7 O-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 101.5 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter 1296 Parameter full matrix verfeinert
Reflexe pro Parameter:	15.4
Wasserstoffatome:	mixed

Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Restelektronendichte:	Max.: 0.58 / Min.: - 0.45 e/Å ³	
R1 für 14233 Fo>4σ(Fo)	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.051
wR2 für 14233 Fo>4σ(Fo)	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.059
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.09

Bemerkungen:

Die Röntgenstrukturanalyse wurde am Department of Chemistry der University of Western-Australia in Perth von PROF. DR. ALLAN WHITE und BRIAN SKELTON aufgenommen und gelöst.

12.4.2 Strukturdaten

Tab. 12-12: Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
O1A	1345 (9)	7161 (9)	3751 (5)	27 (9)
C1A	864 (12)	8016 (13)	3330 (7)	23 (12)
C2A	1294 (12)	8862 (13)	3121 (8)	25 (12)
C3A	700 (13)	9749 (13)	2761 (8)	28 (13)
C4A	-310 (14)	9822 (13)	2609 (8)	28 (13)
C41A	-936 (16)	10813 (15)	2216 (10)	40 (16)
C42A	-865 (6)	11715 (4)	2462 (3)	80 (6)
C43A	-265 (5)	10946 (5)	1553 (3)	76 (5)
C44A	-2029 (4)	10843 (4)	2161 (3)	70 (5)
C42'A	-561 (4)	11745 (3)	2159 (2)	48 (4)
C43'A	-982 (5)	10625 (4)	1598 (3)	67 (5)
C44'A	-2157 (4)	11068 (4)	2550 (3)	69 (5)
C5A	-709 (13)	8951 (13)	2819 (8)	28 (13)
C6A	-143 (12)	8044 (13)	3176 (8)	24 (12)
C0A	-604 (13)	7111 (13)	3384 (8)	27 (13)
O1B	529 (9)	7011 (9)	2138 (5)	28 (9)
C1B	614 (12)	6141 (12)	2600 (7)	22 (12)
C2B	101 (12)	6136 (12)	3195 (8)	23 (12)
C3B	266 (13)	5202 (13)	3625 (8)	26 (12)
C4B	913 (13)	4287 (13)	3486 (8)	25 (12)
C41B	1162 (15)	3256 (14)	3952 (8)	32 (14)
C42B	2363 (17)	2948 (16)	4038 (10)	43 (17)
C43B	510 (18)	3319 (16)	4576 (9)	45 (17)
C44B	898 (18)	2423 (16)	3712 (10)	44 (18)
C5B	1413 (13)	4333 (12)	2887 (8)	24 (12)
C6B	1287 (12)	5240 (12)	2444 (7)	21 (11)
C0B	1893 (13)	5261 (13)	1808 (7)	23 (12)
O1C	3581 (9)	5361 (9)	2318 (6)	27 (9)
C1C	3759 (12)	4484 (12)	2113 (7)	21 (11)
C2C	2923 (12)	4419 (12)	1820 (7)	21 (11)
C3C	3027 (13)	3554 (12)	1597 (7)	22 (12)
C4C	3935 (13)	2720 (12)	1658 (7)	24 (12)
C41C	4003 (15)	1774 (13)	1409 (9)	31 (14)
C42C	3777 (2)	2099 (17)	738 (11)	52 (2)
C43C	3176 (2)	1219 (18)	1794 (13)	57 (2)
C44C	5116 (19)	1027 (16)	1437 (12)	51 (2)
C5C	4732 (13)	2796 (12)	1965 (7)	24 (12)
C6C	4669 (12)	3661 (12)	2193 (7)	21 (11)
C0C	5597 (12)	3683 (12)	2500 (7)	22 (11)
O1D	7065 (9)	4534 (9)	2872 (5)	22 (8)
C1D	7221 (12)	4429 (12)	2261 (7)	20 (11)
C2D	6493 (12)	4050 (12)	2057 (7)	20 (11)
C3D	6633 (13)	4011 (13)	1439 (7)	23 (12)
C4D	7464 (13)	4330 (13)	1030 (7)	24 (12)
C41D	7551 (15)	4281 (15)	352 (8)	31 (14)
C42D	7706 (2)	3173 (19)	305 (10)	56 (2)
C43D	6515 (2)	4943 (2)	83 (9)	56 (2)
C44D	8491 (2)	4674 (3)	-27 (10)	63 (3)
C5D	8162 (13)	4701 (13)	1256 (7)	25 (12)
C6D	8051 (12)	4764 (12)	1870 (7)	22 (11)
C0D	8773 (12)	5261 (13)	2083 (7)	24 (12)
O1E	7160 (10)	6461 (9)	2876 (5)	28 (9)
C1E	7581 (12)	6948 (13)	2321 (7)	23 (12)
C2E	8365 (12)	6418 (13)	1931 (7)	23 (12)
C3E	8720 (13)	6980 (14)	1371 (7)	26 (13)

C4E	8331 (13)	8038 (14)	1182 (8)	27 (13)
C41E	8734 (16)	8598 (16)	549 (9)	37 (16)
C42E	9926 (17)	8538 (18)	534 (11)	48 (19)
C43E	8599 (3)	8065 (2)	60 (10)	67 (3)
C44E	8115 (19)	9724 (19)	392 (10)	52 (2)
C5E	7570 (13)	8541 (13)	1592 (8)	27 (13)
C6E	7193 (12)	8012 (13)	2159 (7)	24 (12)
C0E	6287 (13)	8558 (13)	2564 (8)	25 (12)
O1F	4328 (9)	9029 (9)	3400 (5)	27 (9)
C1F	4294 (13)	8744 (12)	2868 (7)	21 (11)
C2F	5188 (12)	8518 (12)	2444 (7)	22 (11)
C3F	5040 (13)	8282 (12)	1908 (7)	24 (12)
C4F	4045 (13)	8245 (12)	1785 (7)	23 (12)
C41F	3935 (14)	8047 (14)	1163 (8)	28 (13)
C42F	4688 (19)	7012 (16)	1074 (9)	42 (17)
C43F	2783 (18)	8053 (19)	1113 (9)	44 (19)
C44F	4248 (17)	8904 (15)	646 (8)	36 (16)
C5F	3182 (13)	8423 (12)	2234 (7)	23 (12)
C6F	3293 (12)	8666 (12)	2775 (7)	22 (11)
C0F	2369 (13)	8875 (14)	3273 (8)	26 (13)
N01	3744 (10)	5197 (10)	4054 (6)	22 (10)
C02	4141 (13)	4510 (12)	4557 (7)	21 (11)
C03	3504 (14)	4317 (13)	5124 (7)	25 (12)
C04	2407 (15)	4823 (15)	5143 (8)	32 (14)
C05	2006 (14)	5494 (15)	4633 (8)	31 (14)
C06	2709 (13)	5685 (13)	4097 (7)	23 (12)
C061	2314 (13)	6471 (13)	3538 (7)	25 (12)
C07	3981 (15)	3643 (14)	5651 (7)	31 (14)
N01'	5858 (11)	4097 (10)	3955 (6)	21 (10)
C02'	5271 (13)	3970 (12)	4512 (7)	21 (11)
C03'	5706 (14)	3320 (13)	5046 (7)	26 (13)
C04'	6804 (15)	2819 (15)	4989 (8)	34 (14)
C05'	7397 (14)	2953 (14)	4431 (8)	31 (14)
C06'	6884 (13)	3591 (13)	3921 (7)	23 (12)
C061'	7520 (13)	3626 (14)	3299 (8)	30 (13)
C07'	5035 (16)	3178 (14)	5618 (7)	32 (14)
O01	4829 (10)	5996 (10)	2873 (6)	31 (10)
N101	5727 (17)	9869 (18)	3739 (10)	59 (2)
C102	6617 (5)	9190 (4)	4035 (3)	62 (5)
C103	7148 (7)	9546 (5)	4366 (4)	96 (8)
C104	6847 (7)	10564 (6)	4366 (4)	105 (9)
C105	6000 (5)	11204 (4)	4060 (3)	76 (6)
C106	5495 (4)	10767 (4)	3717 (2)	54 (5)
C102'	6052 (5)	9426 (4)	4282 (3)	71 (6)
C103'	6122 (6)	9869 (5)	4745 (3)	84 (7)
C104'	5772 (5)	10892 (5)	4676 (3)	73 (6)
C105'	5324 (4)	11473 (4)	4140 (3)	66 (5)
C106'	5301 (5)	10986 (4)	3710 (3)	64 (5)
C201	-352 (4)	9779 (4)	4468 (2)	181 (6)
N201	-352 (4)	9779 (4)	4468 (2)	181 (6)
C202	646 (4)	9234 (4)	4705 (17)	141 (5)
C203	-929 (4)	10560 (4)	4805 (2)	159 (5)

Tab. 12-13: Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O1A	19 (5)	30 (6)	27 (6)	1 (5)	1 (5)	-8 (5)
C1A	17 (7)	26 (8)	26 (8)	0 (6)	1 (6)	-11 (6)
C2A	17 (7)	32 (9)	28 (8)	-5 (6)	0 (6)	-13 (7)
C3A	22 (8)	27 (9)	35 (9)	-6 (7)	0 (7)	-11 (7)
C4A	23 (8)	24 (8)	37 (9)	0 (6)	-4 (7)	-12 (7)
C41A	35 (10)	26 (9)	56 (13)	-1 (8)	-15 (9)	-6 (9)
C42A	110 (5)	30 (3)	102 (5)	14 (3)	-54 (4)	-25 (3)
C43A	62 (3)	78 (4)	55 (3)	15 (3)	-11 (3)	9 (3)
C44A	36 (2)	44 (3)	113 (5)	1 (2)	-30 (3)	12 (3)
C42'A	39 (2)	24 (2)	80 (3)	-5 (17)	-23 (2)	-3 (2)
C43'A	100 (4)	39 (3)	65 (3)	-16 (3)	-46 (3)	7 (2)
C44'A	24 (2)	34 (2)	131 (5)	8 (18)	-8 (3)	-2 (3)
C5A	16 (7)	27 (9)	40 (10)	0 (6)	-5 (7)	-14 (7)
C6A	16 (7)	24 (8)	31 (8)	-2 (6)	2 (6)	-13 (7)
C0A	17 (7)	26 (8)	38 (9)	-3 (6)	1 (7)	-12 (7)
O1B	28 (6)	23 (6)	30 (6)	-1 (5)	-6 (5)	-5 (5)
C1B	18 (7)	22 (8)	28 (8)	-5 (6)	-6 (6)	-6 (6)
C2B	16 (7)	24 (8)	31 (8)	-5 (6)	-1 (6)	-10 (7)
C3B	19 (7)	29 (9)	28 (8)	-7 (6)	4 (6)	-9 (7)
C4B	21 (8)	25 (8)	28 (8)	-6 (6)	1 (6)	-5 (6)
C41B	31 (9)	27 (9)	29 (9)	-3 (7)	6 (7)	-2 (7)
C42B	36 (11)	40 (11)	40 (11)	-1 (9)	-5 (9)	2 (9)
C43B	51 (13)	38 (11)	33 (10)	-8 (10)	12 (9)	-1 (8)
C44B	50 (12)	29 (10)	50 (12)	-12 (9)	4 (10)	-6 (9)
C5B	19 (7)	24 (8)	29 (8)	-4 (6)	0 (6)	-8 (6)
C6B	16 (7)	25 (8)	25 (8)	-5 (6)	-3 (6)	-9 (6)
C0B	22 (8)	25 (8)	22 (7)	-3 (6)	-5 (6)	-6 (6)
O1C	24 (6)	27 (6)	35 (6)	-4 (5)	-6 (5)	-14 (5)
C1C	21 (7)	22 (8)	20 (7)	-8 (6)	1 (6)	-6 (6)
C2C	20 (7)	23 (8)	18 (7)	-5 (6)	0 (6)	-4 (6)
C3C	23 (8)	25 (8)	20 (7)	-8 (6)	-2 (6)	-5 (6)
C4C	26 (8)	22 (8)	24 (8)	-9 (6)	1 (6)	-5 (6)
C41C	34 (10)	22 (8)	39 (10)	-9 (7)	-4 (8)	-10 (7)
C42C	77 (17)	36 (12)	47 (12)	-3 (11)	-18 (12)	-23 (10)
C43C	64 (16)	37 (12)	79 (17)	-31 (11)	13 (13)	-20 (12)
C44C	47 (13)	31 (11)	79 (17)	2 (9)	-15 (12)	-28 (11)
C5C	21 (7)	21 (8)	27 (8)	-4 (6)	-1 (6)	-4 (6)
C6C	19 (7)	25 (8)	20 (7)	-8 (6)	0 (6)	-4 (6)
C0C	18 (7)	25 (8)	23 (7)	-5 (6)	-2 (6)	-4 (6)
O1D	20 (5)	28 (6)	17 (5)	-4 (5)	-4 (4)	-4 (4)
C1D	17 (7)	24 (8)	17 (7)	-1 (6)	-3 (6)	-5 (6)
C2D	16 (7)	20 (7)	22 (7)	-2 (6)	-1 (6)	-4 (6)
C3D	20 (7)	26 (8)	24 (8)	-4 (6)	-4 (6)	-8 (6)
C4D	24 (8)	28 (8)	20 (7)	-5 (6)	-1 (6)	-7 (6)
C41D	31 (9)	43 (11)	21 (8)	-11 (8)	-1 (7)	-10 (7)
C42D	80 (18)	55 (15)	37 (11)	-14 (13)	0 (11)	-25 (11)
C43D	56 (14)	74 (17)	26 (10)	0 (12)	-12 (10)	-4 (10)
C44D	64 (16)	118 (2)	25 (10)	-52 (16)	13 (10)	-25 (12)
C5D	21 (8)	29 (9)	23 (8)	-7 (6)	2 (6)	-6 (6)
C6D	16 (7)	24 (8)	23 (7)	-3 (6)	-2 (6)	-6 (6)
C0D	16 (7)	32 (9)	23 (8)	-6 (6)	0 (6)	-8 (6)

O1E	31 (6)	30 (6)	22 (6)	-11 (5)	5 (5)	-6 (5)
C1E	19 (7)	33 (9)	20 (7)	-12 (6)	-1 (6)	-6 (6)
C2E	16 (7)	32 (9)	24 (8)	-9 (6)	-3 (6)	-9 (7)
C3E	19 (7)	38 (10)	23 (8)	-12 (7)	1 (6)	-9 (7)
C4E	21 (8)	40 (10)	24 (8)	-15 (7)	-2 (6)	-4 (7)
C41E	37 (10)	45 (11)	28 (9)	-19 (9)	3 (8)	-2 (8)
C42E	34 (11)	47 (13)	56 (13)	-17 (9)	15 (10)	-4 (10)
C43E	107 (2)	80 (2)	25 (10)	-50 (18)	0 (12)	-4 (11)
C44E	46 (13)	53 (14)	41 (12)	-13 (11)	1 (10)	13 (10)
C5E	20 (8)	30 (9)	30 (8)	-10 (7)	-4 (7)	-3 (7)
C6E	18 (7)	31 (9)	25 (8)	-9 (6)	-2 (6)	-8 (7)
C0E	20 (8)	29 (9)	28 (8)	-9 (6)	-2 (6)	-9 (7)
O1F	23 (6)	35 (7)	26 (6)	-10 (5)	-2 (5)	-12 (5)
C1F	23 (8)	19 (7)	21 (7)	-6 (6)	-3 (6)	-5 (6)
C2F	20 (7)	21 (8)	24 (7)	-6 (6)	-3 (6)	-4 (6)
C3F	23 (8)	24 (8)	24 (8)	-8 (6)	2 (6)	-6 (6)
C4F	25 (8)	22 (8)	23 (8)	-8 (6)	-3 (6)	-5 (6)
C41F	33 (9)	31 (9)	23 (8)	-13 (7)	-2 (7)	-8 (7)
C42F	61 (14)	35 (11)	31 (10)	-9 (10)	-2 (9)	-15 (8)
C43F	44 (12)	71 (15)	32 (10)	-29 (11)	-4 (9)	-20 (10)
C44F	48 (11)	38 (11)	24 (9)	-16 (9)	-5 (8)	-5 (7)
C5F	20 (7)	24 (8)	26 (8)	-7 (6)	-5 (6)	-5 (6)
C6F	18 (7)	22 (8)	24 (7)	-5 (6)	-2 (6)	-4 (6)
C0F	20 (8)	34 (9)	27 (8)	-8 (7)	-1 (6)	-13 (7)
N01	21 (6)	24 (7)	19 (6)	-5 (5)	-2 (5)	-6 (5)
C02	25 (8)	23 (8)	17 (7)	-7 (6)	-1 (6)	-5 (6)
C03	30 (9)	26 (8)	20 (7)	-9 (7)	2 (6)	-6 (6)
C04	32 (9)	39 (10)	22 (8)	-11 (8)	8 (7)	-7 (7)
C05	23 (8)	39 (10)	28 (9)	-5 (7)	4 (7)	-10 (7)
C06	21 (8)	27 (8)	22 (7)	-5 (6)	0 (6)	-9 (6)
C061	18 (7)	29 (9)	23 (8)	1 (6)	-1 (6)	-9 (6)
C07	41 (10)	31 (9)	18 (7)	-11 (8)	3 (7)	-4 (7)
N01'	21 (6)	24 (7)	18 (6)	-5 (5)	-3 (5)	-3 (5)
C02'	26 (8)	21 (8)	17 (7)	-7 (6)	-4 (6)	-4 (6)
C03'	32 (9)	27 (9)	18 (7)	-7 (7)	-5 (6)	-2 (6)
C04'	34 (10)	39 (10)	22 (8)	-2 (8)	-12 (7)	3 (7)
C05'	25 (8)	37 (10)	27 (8)	-1 (7)	-9 (7)	-2 (7)
C06'	22 (8)	26 (8)	21 (7)	-5 (6)	-6 (6)	-3 (6)
C061'	21 (8)	37 (10)	23 (8)	3 (7)	-5 (6)	-1 (7)
C07'	44 (11)	31 (9)	17 (7)	-9 (8)	-5 (7)	2 (7)
O01	34 (7)	31 (7)	29 (6)	-12 (5)	-10 (5)	-1 (5)
N101	60 (13)	80 (15)	58 (12)	-42 (12)	-4 (10)	-24 (11)
C102	69 (3)	62 (3)	69 (3)	-31 (3)	-19 (3)	-15 (3)
C103	134 (6)	70 (4)	110 (5)	-47 (4)	-71 (5)	-2 (4)
C104	148 (7)	74 (4)	126 (6)	-41 (5)	-75 (6)	-27 (4)
C105	94 (5)	51 (3)	102 (5)	-28 (3)	-43 (4)	-18 (3)
C106	65 (3)	64 (3)	53 (3)	-27 (3)	-11 (2)	-31 (2)
C102'	89 (4)	47 (3)	87 (4)	-13 (3)	-24 (3)	-28 (3)
C103'	124 (6)	72 (4)	76 (4)	-31 (4)	-48 (4)	-19 (3)
C104'	90 (4)	76 (4)	79 (4)	-39 (3)	-7 (3)	-45 (3)
C105'	49 (3)	50 (3)	114 (5)	-14 (2)	-6 (3)	-41 (3)
C106'	72 (4)	45 (3)	79 (4)	-27 (3)	2 (3)	-14 (3)
C201	175 (5)	114 (3)	137 (4)	44 (3)	72 (3)	29 (3)
N201	175 (5)	114 (3)	137 (4)	44 (3)	72 (3)	29 (3)
C202	150 (4)	124 (3)	64 (2)	59 (3)	35 (2)	-6 (2)

C203	119 (3)	143 (4)	100 (3)	91 (3)	25 (3)	12 (3)
------	---------	---------	---------	--------	--------	--------

Tab. 12-14: H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
H04	1958 (16)	4681 (15)	5536 (9)	36 (5)
H05	1271 (17)	5862 (16)	4631 (9)	40 (6)
H061a	2848 (14)	6844 (13)	3332 (8)	23 (5)
H061b	2159 (14)	6138 (14)	3243 (8)	24 (5)
H07	3507 (16)	3544 (15)	6037 (9)	34 (5)
H04'	7137 (16)	2393 (16)	5336 (9)	39 (6)
H05'	8174 (16)	2601 (15)	4381 (9)	35 (5)
H061'a	8267 (17)	3598 (17)	3327 (10)	46 (6)
H061'b	7555 (17)	2999 (17)	3163 (10)	46 (6)
H07'	5377 (16)	2726 (15)	5971 (9)	33 (5)
H3A	1020 (15)	10330 (15)	2626 (9)	31 (5)
H42Aa	-1230	12360	2244	78
H42Ab	-94	11742	2417	78
H42Ac	-1090	11647	2890	78
H43Aa	-615	11526	1274	97
H43Ab	-200	13407	1382	97
H43Ac	439	10975	1574	97
H44Aa	-2368	11479	1918	90
H44Ab	-2430	10799	2576	90
H44Ac	-2069	10292	2013	90
H42'Aa	-992	12324	1911	58
H42'Ab	169	11647	1977	58
H42'Ac	-595	11883	2557	58
H43'Aa	-1345	11230	1340	85
H43'Ab	-1310	10087	1636	85
H43'Ac	-251	10422	1402	85
H44'Aa	-2579	11699	2368	90
H44'Ab	-2150	11060	2984	90
H44'Ac	-2503	10531	2557	90
H5A	-1406 (16)	8953 (15)	2715 (9)	33 (5)
H0Aa	-746 (15)	6952 (15)	3834 (9)	32 (5)
H0Ab	-1307 (15)	7303 (15)	3226 (9)	32 (5)
H1B	160 (2)	7534 (18)	2277 (11)	57 (7)
H3B	-85 (15)	5233 (14)	4032 (8)	27 (5)
H42Ba	2550 (2)	2267 (19)	4327 (11)	60 (7)
H42Bb	2580 (2)	3486 (19)	4199 (11)	60 (7)
H42Bc	2830 (2)	2830 (18)	3643 (11)	57 (7)
H43Ba	700 (2)	2630 (2)	4876 (12)	68 (8)
H43Bb	-289 (17)	3511 (16)	4532 (9)	40 (6)
H43Bc	699 (17)	3828 (17)	4769 (10)	44 (6)
H44Ba	1032 (19)	1769 (18)	4012 (11)	56 (7)
H44Bb	1361 (19)	2305 (18)	3302 (11)	54 (7)
H44Bc	100 (2)	2620 (2)	3651 (12)	68 (8)
H5B	1912 (14)	3694 (14)	2779 (8)	23 (5)
H0Ba	1447 (15)	5188 (15)	1524 (9)	29 (5)
H0Bb	2017 (14)	5927 (13)	1651 (8)	21 (4)
H1C	4102 (18)	5442 (17)	2479 (10)	49 (6)
H3C	2434 (15)	3511 (15)	1410 (9)	30 (5)
H42Ca	3810 (2)	1480 (19)	566 (11)	61 (7)
H42Cb	4330 (2)	2520 (2)	469 (14)	96 (10)
H42Cc	3040 (2)	2530 (2)	712 (11)	64 (8)
H43Ca	3210 (2)	610 (2)	1651 (12)	73 (8)
H43Cb	2450 (2)	1690 (2)	1758 (12)	66 (8)
H43C	2220 (2)	1000 (2)	2240 (12)	71 (8)

H44Ca	5130(2)	438(19)	1260(11)	60(7)
H44Cb	5270(2)	730(2)	1886(12)	66(8)
H44Cc	5690(2)	1400(2)	1178(12)	66(8)
H5C	5367(14)	2241(14)	2019(8)	26(5)
H0Ca	5375(14)	4106(13)	2805(8)	22(4)
H0Cb	5898(15)	2972(15)	2736(9)	31(5)
H3D	6137(15)	3750(14)	1291(8)	26(5)
H42Da	7740(2)	3150(2)	-140(11)	65(8)
H42Db	7050(2)	2930(2)	525(12)	72(8)
H42Dc	8430(3)	2710(2)	470(14)	100(11)
H43Da	6570(2)	4900(2)	-353(11)	63(7)
H43Db	6420(2)	5680(2)	125(12)	77(9)
H43Dc	5890(2)	4650(2)	323(13)	86(9)
H44Da	8520(2)	4620(2)	-459(12)	72(8)
H44Db	9180(2)	4240(2)	131(12)	69(8)
H44Dc	8430(2)	5460(2)	-18(13)	83(9)
H5D	8743(15)	4942(14)	990(8)	26(5)
H0Da	9487(15)	5083(14)	1863(8)	27(5)
H0Db	8833(15)	4985(14)	2539(8)	27(5)
H1E	7164(17)	5830(17)	2880(10)	44(6)
H3E	9253(14)	6614(14)	1096(8)	25(5)
H42Ea	10150(2)	8870(2)	106(11)	66(8)
H42Eb	10344(17)	7819(17)	635(10)	46(6)
H42Ec	10018(19)	8925(18)	832(11)	54(7)
H43Ea	8870(2)	8410(2)	-338(12)	70(8)
H43Eb	7820(2)	8110(2)	85(14)	93(10)
H43Ec	8980(2)	7310(2)	127(12)	72(8)
H44Ea	8360(2)	10046(19)	-21(11)	61(7)
H44Eb	8216(19)	10116(18)	689(11)	55(7)
H44Ec	7310(2)	9817(19)	408(11)	60(7)
H5E	7276(14)	9269(13)	1486(8)	22(4)
H0Ea	6382(15)	8270(14)	2995(8)	29(5)
H0Eb	6323(15)	9289(15)	2504(9)	32(5)
H1F	4873(18)	9244(17)	3390(10)	49(6)
H3F	5667(14)	8133(13)	1598(8)	21(4)
H42Fa	4638(18)	6875(17)	676(10)	50(6)
H42Fb	4505(18)	6443(18)	1410(10)	52(7)
H42Fc	5477(19)	7006(18)	1084(11)	56(7)
H43Fa	2750(2)	7947(19)	717(11)	58(7)
H43Fb	2253(19)	8745(18)	1164(11)	56(7)
H43Fc	2562(17)	7507(17)	1435(10)	46(6)
H44Fa	4175(16)	8785(15)	243(9)	36(5)
H44Fb	5003(18)	8941(17)	644(10)	46(6)
H44Fc	3775(16)	9590(15)	698(9)	36(5)
H5F	2501(13)	8373(13)	2167(8)	19(4)
H0Fa	2560(15)	8356(15)	3657(9)	30(5)
H0Fb	2323(15)	9546(14)	3352(9)	29(5)
H01a	5230(2)	6330(2)	2781(13)	82(9)
H01b	4820(2)	5670(2)	3245(12)	68(8)
H102	6803	8454	4024	79
H103	7815	9090	4547	116
H104	7148	10833	4614	152
H105	5746	11930	4071	88
H106	4956	11244	3467	53
H102'	6251	8674	4369	79
H103'	6466	9456	5101	104
H104'	5785	11234	4986	93
H105'	5078	12216	4097	80
H106'	4883	11430	3291	53
H201	-571	9647	4150	246
H202	1121	8684	4521	169
H203	-1602	10992	4659	186

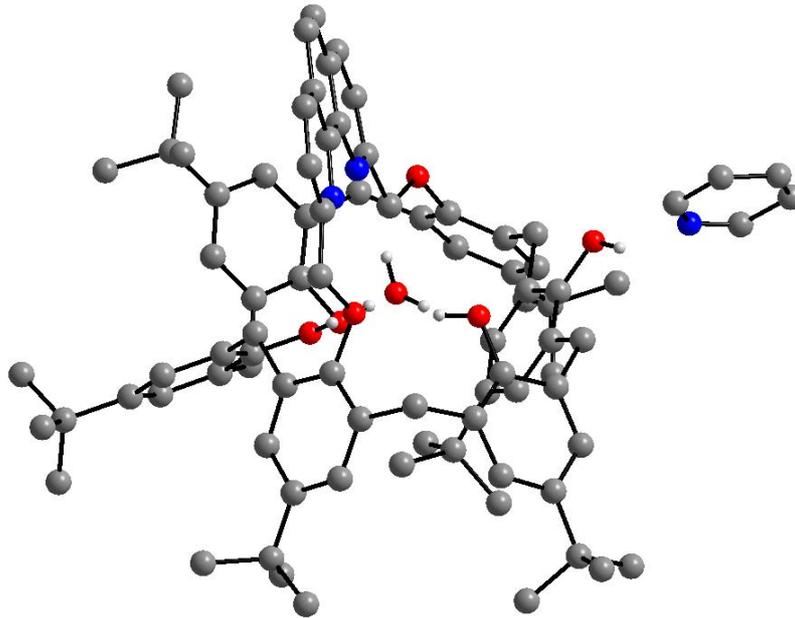


Abb.12-7: ($C_{80}H_{92}N_2O_6$) kristallisiert aus Pyridin/Wasser. Seitliche Ansicht entlang der Phenanthrolin-Ringebene. Nicht koordinierende Lösungsmittelmoleküle und alle Wasserstoffatome, bis auf die der phenolischen Hydroxygruppen und des koordinierten Wassers, wurden der Übersicht halber entfernt.

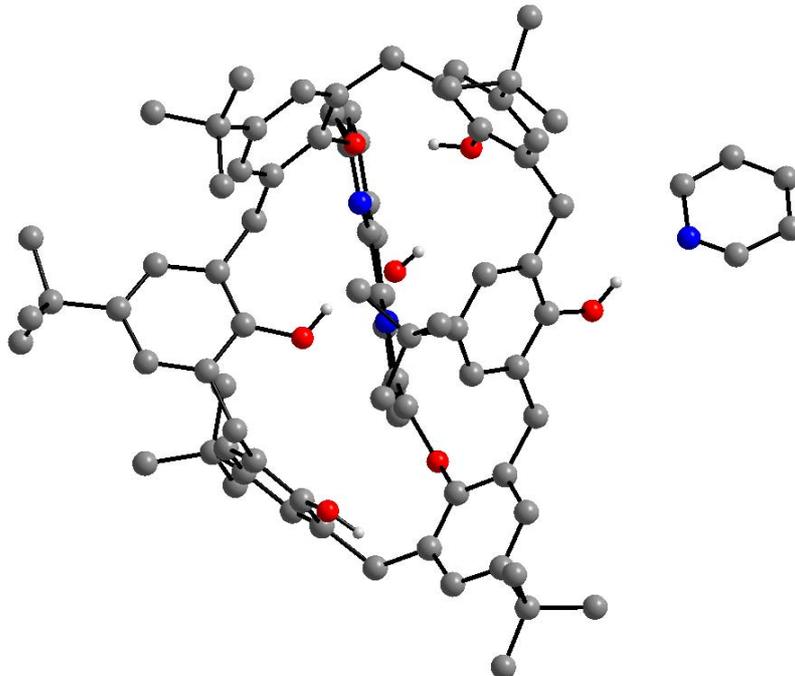


Abb. 12-8: ($C_{80}H_{92}N_2O_6$) kristallisiert aus Pyridin/Wasser. Ansicht durch den Calixaren-Kelch (zur Art der Darstellung s.o.).

12.5 Einkristallstrukturbestimmung des Yb(III)-Komplexes von A,D-Neocuproin-überbrücktem *tert*-Butylcalix[6]aren 15

12.5.1 Messprotokoll

Kristall-Daten:

Verbindung:	(C ₈₀ H ₈₉ N ₂ O ₆ ·Yb·DMF) · 3 DMF		
Formel:	C ₈₀ H ₈₉ N ₂ O ₆ ·Yb·4 CHON(CH ₃) ₂		
Kristall-Farbe, -Habitus:	gelbe Nadel		
Kristallformat:	0.30 mm · 0.06 mm · 0.05 mm		
Molekulargewicht:	1640.02 g/mol		
Raumgruppe:	orthorhombisch P-1; P b c a		
Berechnete Dichte:	1.256 g · cm ⁻³		
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 1960 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 5° ≤ 2θ ≤ 48°		
	a = 30.707 (6) Å	α = 90.00 °	
	b = 17.440 (4) Å	β = 90.00 °	
	c = 32.377 (8) Å	γ = 90.00 °	
	V = 17339 (7) Å ³		
	Z = 8		

Datensammlung:

Gerät:	Bruker Smart CCD Diffractometer
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	150 K
Messbereich:	5° ≤ 2θ ≤ 50° -33 ≤ h ≤ 33 -20 ≤ k ≤ 20 -38 ≤ l ≤ 38

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	150882	gemessene Reflexe
	0	systematische ausgelöschte Reflexe
	14423	unabhängige Reflexe
	0	unterdrückte Reflexe
	14423	unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	7433	unabhängige Reflexe mit Fo > 4σ(Fo)
R _{int} :	Σ F _o ² - (F _o ²) _{mean} / [Σ F _o ²] = 0.27	
Absorptionskorrektur:	numerisch; μ = 11.4 mm ⁻¹	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (Xtal3.6)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F ² (Xtal3.6)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit:	
	92 C-, 6 N-, 10 O-, 1 Yb-Atom(e)	anisotrope Auslenkungsparameter
	117 H-Atome	isotrope Auslenkungsparameter
	959 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	15.0	

Wasserstoffatome:	no ref	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Restelektronendichte:	Max.: 3.03 / Min.: - 1.62 e/Å ³	
R1 für 14233 Fo>4σ(Fo)	$R1 = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$	= 0.055
wR2 für 14233 Fo>4σ(Fo)	$wR2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}^{1/2}$	= 0.057
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.16

Bemerkungen:

Die Röntgenstrukturanalyse wurde am Department of Chemistry der University of Western-Australia in Perth von PROF. DR. ALLAN WHITE und BRIAN SKELTON aufgenommen und gelöst.

12.5.2 Strukturdaten

Tab. 12-15: Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Yb	7067 (14)	7083 (2)	8501 (12)	165 (2)
O11	7513 (2)	6573 (3)	9098 (18)	190 (4)
C11	7817 (3)	7042 (6)	9300 (3)	190 (5)
C12	8246 (3)	7041 (6)	9170 (3)	210 (6)
C13	8536 (3)	7521 (6)	9378 (3)	240 (6)
C14	8416 (3)	7996 (6)	9709 (3)	220 (6)
C141	8732 (4)	8509 (6)	9936 (3)	340 (7)
C142	8734 (7)	8312 (12)	10407 (6)	350 (5)
C143	9197 (6)	8454 (10)	9766 (5)	310 (5)
C144	8588 (5)	9363 (9)	9895 (5)	190 (4)
C142'	8527 (14)	9050 (3)	10221 (15)	1110 (17)
C143'	8917 (16)	8140 (3)	10303 (17)	1200 (2)
C144'	9000 (17)	8920 (3)	9685 (16)	1300 (2)
C15	7977 (3)	7963 (6)	9822 (2)	240 (5)
C16	7667 (3)	7484 (6)	9628 (3)	210 (6)
C1	7198 (3)	7475 (5)	9757 (3)	220 (6)
O21	7714 (2)	7473 (3)	8467 (2)	210 (4)
C21	8089 (4)	7456 (5)	8265 (3)	220 (6)
C22	8152 (3)	7883 (6)	7904 (3)	220 (5)
C23	8542 (4)	7826 (6)	7687 (3)	290 (7)
C24	8877 (4)	7360 (6)	7813 (3)	330 (7)
C241	9304 (3)	7263 (6)	7563 (3)	360 (7)
C242	9396 (4)	6396 (7)	7509 (4)	550 (9)
C243	9285 (4)	7628 (8)	7147 (4)	720 (11)
C244	9681 (4)	7605 (7)	7804 (4)	630 (10)
C25	8823 (3)	6967 (6)	8183 (3)	280 (6)
C26	8435 (3)	7010 (6)	8411 (3)	210 (6)
C2	8398 (3)	6552 (5)	8803 (3)	250 (6)
O31	6921 (2)	7706 (3)	7933 (18)	230 (4)
C31	7070 (3)	7740 (4)	7541 (3)	160 (5)
C32	6807 (3)	7479 (5)	7207 (3)	220 (6)
C33	6982 (3)	7404 (5)	6817 (3)	260 (6)
C34	7406 (4)	7630 (6)	6714 (3)	280 (7)
C341	7577 (4)	7548 (7)	6281 (3)	350 (7)
C342	7544 (4)	6730 (7)	6141 (3)	610 (9)
C343	8065 (4)	7798 (8)	6250 (3)	590 (9)
C344	7321 (4)	8077 (8)	5991 (3)	620 (9)
C35	7645 (3)	7960 (6)	7041 (3)	280 (6)
C36	7488 (3)	8016 (5)	7443 (3)	230 (6)
C3	7782 (3)	8396 (6)	7762 (3)	260 (6)
O41	5623 (2)	7905 (4)	7839 (18)	250 (4)
C41	5755 (3)	8340 (6)	7506 (3)	280 (7)
C42	5532 (3)	9046 (6)	7446 (3)	220 (6)
C43	5616 (4)	9463 (6)	7096 (3)	300 (7)
C44	5912 (4)	9229 (6)	6798 (3)	310 (7)
C441	5995 (4)	9711 (7)	6403 (3)	490 (8)
C442	6056 (8)	9187 (12)	6039 (6)	560 (6)
C443	6423 (7)	10202 (12)	6467 (7)	640 (7)
C444	5611 (7)	10278 (12)	6313 (6)	550 (6)
C442'	6352 (13)	9420 (2)	6117 (12)	740 (12)
C443'	6048 (13)	10540 (2)	6475 (12)	830 (12)
C444'	5559 (13)	9680 (2)	6156 (13)	850 (13)
C45	6143 (3)	8565 (6)	6878 (3)	280 (6)
C46	6068 (3)	8107 (5)	7228 (3)	240 (6)
C4	6326 (3)	7351 (5)	7265 (3)	210 (6)

O51	6090 (2)	9790 (4)	8047 (2)	300 (4)
C51	5799 (3)	9459 (6)	8323 (3)	220 (6)
C52	5971 (3)	9278 (5)	8710 (3)	190 (6)
C53	5698 (4)	8981 (6)	9003 (3)	290 (7)
C54	5259 (4)	8842 (7)	8918 (3)	390 (8)
C541	4961 (4)	8463 (8)	9252 (4)	600 (4)
C542	5111 (9)	7813 (19)	9404 (9)	810 (9)
C543	4927 (9)	9144 (17)	9607 (9)	820 (10)
C544	4464 (9)	8487 (16)	9097 (9)	590 (8)
C542'	4895 (8)	7549 (15)	9103 (8)	560 (8)
C543'	5187 (8)	8307 (14)	9674 (7)	490 (7)
C544'	4552 (9)	8776 (17)	9281 (9)	610 (8)
C55	5103 (3)	8980 (6)	8522 (3)	320 (6)
C56	5372 (4)	9286 (6)	8216 (3)	270 (7)
C5	5213 (3)	9351 (6)	7775 (3)	290 (7)
O61	6844 (19)	7856 (4)	8956 (17)	190 (3)
C61	6810 (3)	8386 (5)	9259 (3)	180 (6)
C62	6964 (3)	8220 (5)	9660 (3)	150 (6)
C63	6908 (3)	8769 (6)	9971 (3)	230 (6)
C64	6720 (3)	9479 (6)	9912 (3)	240 (6)
C641	6660 (4)	10040 (6)	10271 (3)	350 (7)
C642	7095 (4)	10160 (6)	10493 (3)	500 (8)
C643	6346 (4)	9686 (6)	10581 (3)	530 (8)
C644	6480 (4)	10821 (6)	10136 (3)	380 (7)
C65	6583 (3)	9632 (5)	9511 (3)	210 (6)
C66	6619 (3)	9117 (5)	9183 (3)	160 (2)
C6	6465 (3)	9339 (5)	8768 (3)	230 (6)
N01	6265 (2)	6478 (4)	8367 (2)	150 (5)
C02	6237 (3)	5696 (5)	8410 (2)	170 (6)
C03	5888 (3)	5261 (6)	8272 (3)	260 (6)
C04	5530 (3)	5655 (6)	8093 (3)	350 (7)
C05	5550 (3)	6437 (6)	8057 (3)	320 (7)
C06	5923 (3)	6834 (5)	8202 (3)	180 (6)
C061	5937 (3)	7683 (5)	8149 (3)	260 (7)
C07	5884 (3)	4446 (6)	8309 (3)	290 (7)
N01'	6891 (2)	5731 (4)	8813 (2)	160 (5)
C02'	6585 (3)	5301 (5)	8630 (3)	170 (6)
C03'	6571 (3)	4494 (6)	8649 (3)	220 (6)
C04'	6916 (3)	4120 (5)	8856 (3)	220 (6)
C05'	7220 (3)	4547 (6)	9053 (3)	210 (6)
C06'	7192 (3)	5356 (5)	9032 (3)	210 (6)
C061'	7495 (3)	5822 (5)	9276 (3)	220 (6)
C07'	6215 (3)	4067 (5)	8476 (3)	270 (6)
O10	7312 (3)	6139 (4)	8065 (2)	340 (5)
C10	7542 (7)	5568 (10)	7982 (6)	390 (13)
C10'	7548 (11)	6142 (17)	7785 (10)	400 (2)
N10	7797 (3)	5525 (5)	7657 (3)	350 (6)
C101	7844 (7)	6103 (12)	7365 (6)	450 (15)
C102	8029 (5)	4755 (9)	7568 (6)	350 (12)
C101'	8110 (14)	5730 (3)	7299 (13)	900 (4)
C102'	7890 (11)	4960 (2)	7898 (11)	600 (2)
O20	5912 (5)	4521 (11)	6977 (8)	2500 (2)
C20	6248 (6)	4617 (11)	6815 (7)	1060 (16)
N20	6564 (4)	4982 (6)	6997 (3)	530 (8)
C201	6549 (6)	5301 (9)	7402 (4)	970 (13)
C202	6973 (5)	5073 (9)	6786 (4)	930 (12)
O30	5224 (6)	5666 (13)	10115 (6)	1500 (2)
O30'	5597 (15)	6580 (3)	10302 (12)	2800 (3)
C30	5498 (6)	6106 (10)	10011 (5)	1140 (7)
N30	5699 (5)	6097 (8)	9637 (4)	970 (11)
C301	5498 (7)	5619 (12)	9306 (5)	1370 (18)
C302	6094 (5)	6560 (11)	9541 (7)	1510 (19)

O40	5416 (11)	5960 (2)	6696 (7)	2010 (8)
C40	5384 (6)	6572 (16)	6496 (6)	2010 (8)
N40	5197 (6)	6643 (13)	6087 (6)	2010 (8)
C401	5027 (10)	5970 (2)	5878 (7)	2010 (8)
C402	5179 (15)	7386 (16)	5887 (9)	2010 (8)
O40'	4530 (17)	6090 (6)	5753 (10)	1000 (7)
C40'	4880 (18)	6043 (17)	5948 (8)	1000 (7)
N40'	5128 (8)	6690 (2)	6107 (6)	1000 (7)
C401'	4970 (3)	7463 (12)	6043 (12)	1000 (7)
C402'	5531 (8)	6550 (7)	6329 (9)	1000 (7)

Tab. 12-16: Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Yb	20 (2)	16 (18)	14 (18)	0 (3)	-1 (3)	-1 (2)
O11	22 (4)	14 (4)	21 (4)	-7 (3)	-1 (3)	-3 (3)
C11	30 (7)	13 (5)	15 (5)	6 (5)	-1 (4)	7 (5)
C12	26 (7)	17 (5)	20 (5)	-4 (6)	-3 (5)	3 (5)
C13	18 (7)	24 (6)	30 (6)	1 (5)	-2 (5)	6 (5)
C14	24 (7)	23 (6)	19 (5)	2 (6)	-8 (5)	6 (5)
C141	43 (8)	40 (7)	19 (6)	-6 (6)	-1 (6)	-12 (5)
C15	32 (7)	21 (5)	18 (4)	11 (7)	0 (5)	-3 (5)
C16	17 (7)	28 (6)	20 (6)	6 (5)	-5 (5)	7 (5)
C1	21 (7)	21 (6)	23 (6)	-1 (5)	2 (5)	4 (5)
O21	23 (4)	26 (4)	16 (3)	3 (3)	-1 (4)	2 (4)
C21	39 (8)	14 (5)	14 (6)	-4 (5)	2 (5)	-10 (5)
C22	23 (6)	19 (5)	24 (5)	-12 (6)	2 (5)	-6 (5)
C23	42 (8)	23 (7)	23 (6)	-12 (6)	11 (5)	-1 (5)
C24	38 (8)	20 (6)	39 (7)	-8 (5)	10 (6)	-4 (5)
C241	25 (7)	44 (8)	40 (7)	-4 (6)	25 (6)	0 (6)
C242	46 (9)	42 (8)	77 (9)	-4 (6)	35 (8)	-16 (7)
C243	76 (11)	82 (12)	58 (9)	21 (9)	45 (8)	17 (8)
C244	40 (9)	53 (9)	97 (11)	-16 (7)	41 (8)	-27 (8)
C25	28 (7)	23 (6)	34 (6)	4 (5)	12 (5)	-5 (5)
C26	35 (7)	12 (5)	17 (6)	-2 (5)	6 (5)	-6 (5)
C2	30 (7)	18 (6)	28 (6)	8 (5)	-2 (5)	-5 (5)
O31	28 (5)	27 (4)	15 (3)	0 (3)	0 (3)	5 (3)
C31	17 (6)	16 (5)	16 (5)	-2 (5)	-4 (6)	1 (4)
C32	26 (7)	13 (5)	27 (6)	-5 (5)	4 (5)	4 (5)
C33	31 (8)	24 (5)	23 (5)	-2 (5)	-6 (5)	-3 (4)
C34	38 (8)	25 (6)	21 (6)	-1 (5)	-2 (6)	-1 (5)
C341	36 (8)	47 (7)	22 (6)	-9 (6)	13 (6)	-10 (6)
C342	88 (11)	62 (9)	34 (7)	-19 (8)	30 (8)	-13 (7)
C343	57 (10)	101 (11)	19 (6)	-20 (8)	13 (6)	-15 (7)
C344	96 (11)	69 (10)	21 (6)	-2 (9)	13 (7)	3 (6)
C35	30 (7)	23 (5)	31 (6)	-5 (6)	4 (5)	7 (6)
C36	37 (7)	18 (6)	13 (5)	6 (5)	-7 (5)	-4 (5)
C3	26 (7)	19 (6)	33 (6)	-6 (5)	0 (5)	-2 (5)
O41	19 (4)	26 (4)	30 (4)	2 (4)	-5 (3)	3 (4)
C41	36 (8)	29 (6)	19 (6)	0 (6)	-15 (6)	8 (5)
C42	18 (7)	28 (6)	19 (6)	-1 (5)	-6 (5)	-5 (5)
C43	34 (8)	21 (6)	36 (7)	0 (5)	-23 (6)	1 (5)
C44	40 (8)	33 (7)	21 (6)	0 (6)	-8 (6)	2 (5)
C441	72 (10)	45 (8)	31 (7)	13 (7)	-1 (7)	13 (6)
C45	33 (7)	30 (6)	20 (6)	-4 (6)	-1 (5)	8 (5)
C46	27 (7)	20 (7)	24 (6)	10 (5)	-10 (5)	0 (5)
C4	25 (7)	24 (6)	13 (5)	1 (5)	-9 (5)	3 (4)

O51	29 (5)	33 (4)	29 (4)	-6 (4)	-4 (4)	3 (3)
C51	14 (7)	20 (6)	30 (6)	-4 (5)	4 (5)	-1 (5)
C52	15 (7)	23 (6)	18 (6)	2 (5)	-5 (5)	-7 (5)
C53	32 (8)	29 (7)	27 (6)	3 (5)	-8 (6)	-8 (5)
C54	34 (8)	58 (8)	27 (6)	-2 (7)	6 (6)	6 (6)
C55	25 (7)	36 (6)	33 (6)	6 (5)	1 (6)	-15 (6)
C56	27 (8)	24 (6)	29 (6)	7 (5)	-12 (6)	-8 (5)
C5	22 (7)	31 (7)	34 (6)	1 (5)	-14 (6)	2 (5)
O61	22 (4)	17 (3)	17 (3)	3 (3)	-2 (3)	1 (3)
C61	10 (6)	29 (6)	14 (5)	-1 (5)	0 (5)	-2 (5)
C62	11 (7)	24 (5)	10 (5)	-3 (4)	8 (4)	1 (4)
C63	26 (7)	27 (6)	15 (5)	0 (5)	0 (5)	0 (5)
C64	17 (7)	30 (6)	25 (6)	-10 (5)	-4 (5)	1 (5)
C641	55 (9)	21 (6)	29 (6)	0 (6)	15 (6)	-7 (5)
C642	66 (9)	44 (7)	39 (6)	13 (8)	-14 (8)	-19 (6)
C643	91 (11)	32 (7)	37 (7)	1 (7)	40 (7)	-3 (6)
C644	52 (9)	34 (7)	28 (6)	8 (6)	6 (6)	-9 (5)
C65	20 (7)	18 (6)	24 (6)	2 (5)	6 (5)	3 (5)
C6	26 (7)	19 (6)	23 (6)	5 (5)	2 (5)	-3 (5)
N01	18 (5)	17 (4)	10 (4)	0 (4)	3 (4)	-3 (3)
C02	25 (6)	16 (5)	10 (5)	2 (5)	1 (4)	4 (4)
C03	29 (7)	17 (6)	31 (6)	-2 (5)	-8 (5)	0 (5)
C04	23 (7)	28 (7)	53 (8)	-9 (6)	-16 (6)	-4 (6)
C05	22 (7)	39 (8)	37 (7)	4 (6)	-12 (6)	1 (6)
C06	24 (7)	20 (6)	9 (5)	0 (5)	-1 (5)	3 (4)
C061	24 (7)	29 (7)	26 (6)	0 (5)	-9 (5)	3 (5)
C07	23 (7)	31 (7)	31 (6)	-7 (6)	-8 (5)	-5 (5)
N01'	14 (5)	26 (5)	8 (4)	-1 (4)	0 (4)	4 (4)
C02'	13 (6)	21 (5)	17 (5)	4 (5)	5 (4)	-4 (4)
C03'	28 (7)	20 (6)	19 (6)	5 (5)	10 (5)	3 (5)
C04'	23 (8)	17 (6)	26 (6)	2 (5)	12 (5)	-4 (5)
C05'	21 (7)	22 (6)	20 (5)	5 (5)	7 (5)	8 (5)
C06'	23 (8)	22 (6)	17 (5)	-1 (5)	5 (5)	-1 (5)
C061'	34 (7)	14 (5)	17 (5)	5 (5)	-5 (5)	6 (5)
C07'	26 (7)	24 (5)	30 (6)	-1 (5)	-3 (6)	-7 (6)
O10	45 (5)	27 (5)	29 (4)	-2 (4)	12 (4)	-2 (4)
C10	59 (16)	21 (12)	36 (11)	11 (11)	-6 (12)	5 (10)
C10'	50 (2)	20 (19)	60 (2)	3 (17)	20 (2)	16 (18)
N10	52 (8)	32 (6)	21 (5)	12 (5)	16 (5)	2 (5)
C101	60 (2)	40 (13)	39 (12)	-7 (11)	21 (12)	-3 (10)
C102	27 (14)	29 (10)	49 (12)	23 (9)	5 (10)	-16 (9)
C101'	90 (4)	80 (4)	90 (3)	0 (3)	60 (3)	10 (3)
C102'	40 (2)	60 (2)	80 (3)	10 (2)	30 (2)	10 (2)
O20	102 (14)	178 (17)	460 (3)	-51 (14)	-110 (18)	101 (19)
C20	57 (14)	108 (16)	154 (18)	-28 (13)	-42 (14)	35 (14)
N20	64 (9)	55 (7)	39 (6)	-15 (6)	3 (6)	-1 (6)
C201	161 (17)	82 (12)	47 (9)	57 (12)	-2 (10)	-11 (9)
C202	104 (14)	105 (13)	70 (10)	-38 (11)	33 (10)	11 (10)
O30	98 (17)	160 (2)	190 (2)	33 (16)	29 (16)	74 (18)
N30	115 (13)	120 (12)	57 (9)	66 (10)	1 (9)	-6 (9)
C301	200 (2)	133 (18)	81 (13)	46 (16)	-31 (14)	-43 (13)
C302	55 (12)	120 (17)	280 (3)	-28 (11)	96 (15)	9 (17)

Tab. 12-17: H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
H13	8848	7540	9285	440
H142a	8961	8616	10538	800
H142b	8859	7772	10422	800
H142c	8482	8335	10522	800
H143a	9396	8802	9907	880
H143b	9202	8672	9470	880
H143c	9310	7975	9750	880
H144a	8784	9700	10027	810
H144b	8304	9423	10039	810
H144c	8542	9508	9619	810
H142'a	8721	9348	10382	360
H142'b	8366	8726	10448	360
H142'c	8304	9352	10113	810
H143'a	9274	8214	10283	1210
H143'b	9214	7681	9903	1210
H143'c	8918	7583	10288	1210
H144'a	9190	9373	9714	800
H144'b	8779	9343	9436	800
H144'c	9135	8716	9394	880
H15	7885	8300	10048	380
H1a	7175	7367	10050	390
H1b	7048	7057	9617	390
H23	8584	8131	7433	500
H242a	9652	6293	7361	1000
H242b	9154	6143	7373	1000
H242c	9421	6144	7780	1000
H243a	9545	7566	6991	1300
H243b	9227	8177	7165	1300
H243c	9047	7419	6982	1300
H244a	9957	7555	7666	1090
H244b	9718	7359	8075	1090
H244c	9641	8146	7863	1090
H25	9062	6646	8287	470
H2a	8187	6144	8762	430
H2b	8671	6309	8866	430
H33	6797	7191	6601	400
H342a	7644	6664	5862	1010
H342b	7241	6553	6145	1010
H342c	7705	6393	6315	1010
H343a	8178	7729	5978	1000
H343b	8242	7465	6431	1000
H343c	8107	8304	6337	1000
H344a	7412	8021	5707	1080
H344b	7337	8593	6068	1080
H344c	7008	7933	5991	1080
H35	7935	8172	6986	480
H3a	7889	8868	7652	440
H3b	7601	8530	8001	440
H43	5446	9938	7055	490
H442a	6125	9466	5796	1440
H442b	5803	8887	5995	1440
H442c	6296	8840	6096	1440
H443a	6457	10552	6254	1410
H443b	6659	9880	6503	1410
H443c	6379	10495	6727	1410
H444a	5656	10534	6063	1120
H444b	5563	10596	6533	1120

H444c	5347	9950	6275	1120
H442'a	6405	9730	5889	1140
H442'b	6263	8904	6006	1140
H442'c	6616	9321	6264	1140
H443'a	6023	10793	6203	1410
H443'b	6244	10674	6629	1410
H443'c	5740	10695	6597	1410
H444'a	5506	9871	5906	780
H444'b	5280	9712	6326	780
H444'c	5489	9042	6080	780
H45	6372	8409	6681	480
H4a	6273	7134	7539	360
H4b	6220	6985	7069	360
H51	5942	9689	7788	440
H53	5819	8855	9280	450
H542a	4927	7571	9605	1300
H542b	5396	7867	9527	1300
H542c	5151	7423	9183	1300
H543a	4763	9070	9851	1780
H543b	4808	9659	9494	1780
H543c	5221	9340	9709	1780
H544a	4250	8306	9264	1160
H544b	4433	8209	8820	1160
H544c	4379	9023	9007	1160
H542'a	4706	7251	9273	1140
H542'b	5174	7271	9092	1140
H542'c	4781	7511	8820	1140
H543'a	5011	8059	9850	950
H543'b	5261	8823	9783	950
H543'c	5454	8060	9618	950
H544'a	4372	8486	9483	930
H544'b	4389	8624	9010	930
H544'c	4530	9269	9311	930
H55	4795	8869	8457	510
H5a	4938	9071	7744	450
H5b	5149	9878	7715	450
H63	7009	8632	10252	410
H642a	7066	10508	10724	850
H642b	7312	10366	10312	850
H642c	7207	9683	10604	850
H643a	6294	9997	10818	870
H643b	6450	9188	10684	870
H643c	6064	9577	10456	870
H644a	6447	11169	10363	700
H644b	6200	10768	10005	700
H644c	6670	11067	9936	700
H65	6435	10128	9459	370
H6a	6559	9867	8709	410
H6b	6614	9026	8562	410
H04	5271	5368	7996	530
H05	5303	6707	7932	540
H061a	5882	7942	8409	440
H061b	6232	7840	8069	440
H07	5630	4151	8209	460
H04'	6939	3560	8856	360
H05'	7453	4301	9210	360
H061'a	7405	5851	9563	440
H061'b	7785	5593	9279	440
H07'	6211	3503	8488	450
H10	7522	5131	8165	580
H101a	7779	6583	7477	780
H101b	7671	6000	7130	780

H101c	8160	6113	7287	580
H102a	8304	4858	7455	700
H102b	7855	4474	7380	700
H102c	8051	4461	7823	700
H10'	7564	6614	7613	350
H101'a	8018	5479	7069	440
H101'b	8391	5444	7391	440
H101'c	8165	6234	7285	440
H102'a	7844	5107	8185	700
H102'b	7676	4542	7859	700
H102'c	8164	4767	7871	700
H20	6246	4336	6521	1610
H201a	8734	10510	7457	1320
H201b	8399	9906	7607	1320
H201c	8240	10708	7441	1320
H202a	7175	5350	6952	1540
H202b	6936	5330	6530	1540
H202c	7099	4573	6729	1540
H30	5562	6460	10222	500
H30'	5268	5703	10066	2350
H301a	5713	5370	9139	1770
H301b	5318	5218	9427	1770
H301c	5313	5913	9128	1770
H302a	6036	7052	9414	1840
H302b	6307	6305	9380	1840
H302c	6233	6719	9795	1840
H40	5611	6992	6519	1510
H401a	4653	5964	6091	2230
H401b	5084	5582	5948	2230
H401c	4833	6122	5651	2230
H402a	5254	7796	6046	1500
H402b	5314	7390	5625	1500
H402c	4828	7446	5842	1500
H40'	5156	5615	5884	620
H401'a	4694	7335	6165	1410
H401'b	5116	7850	6216	1410
H401'c	4936	7689	5776	1410
H402'a	5648	6091	6302	1870
H402'b	5817	6818	6073	1870
H402'c	5664	7041	6417	1870

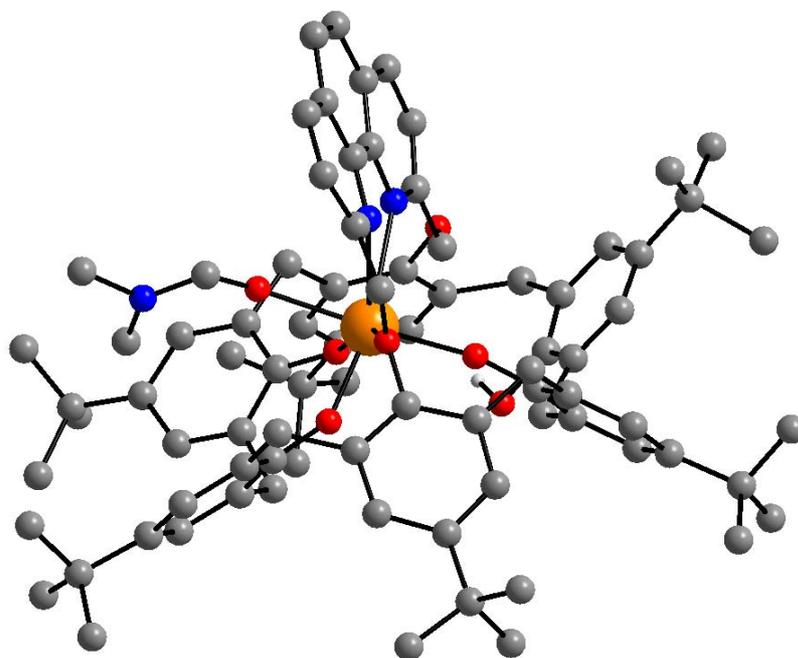


Abb.12-9: $C_{80}H_{89}N_2O_6 \cdot Yb(III)$ kristallisiert aus DMF. Seitliche Ansicht entlang der Phenanthrolin-Ringebene. Nicht koordinierende Lösungsmittelmoleküle und alle Wasserstoffatome, bis auf die der phenolischen Hydroxygruppen wurden der Übersicht halber entfernt.

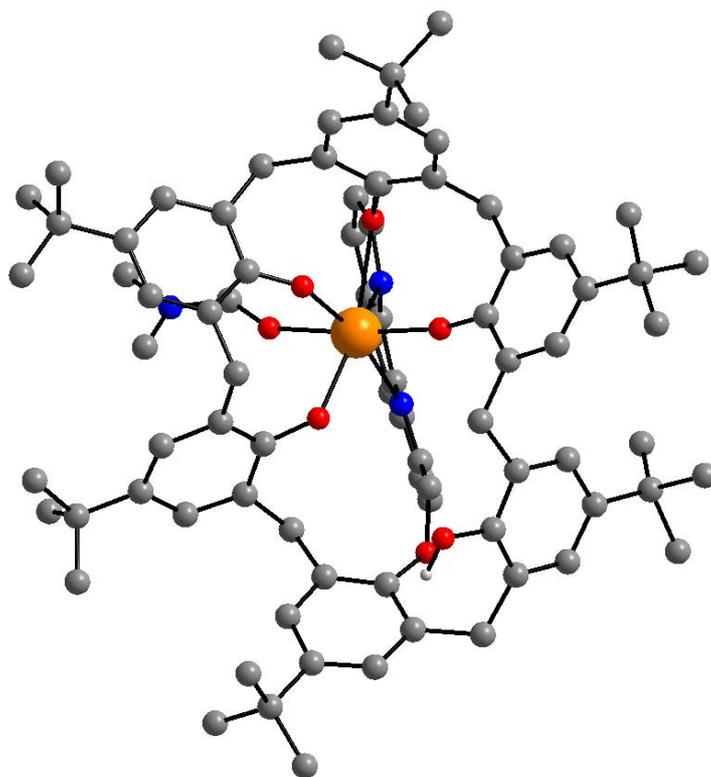


Abb. 12-10: $C_{80}H_{89}N_2O_6 \cdot Yb(III)$ kristallisiert aus DMF. Ansicht durch den Calixaren-Kelch (zur Art der Darstellung s.o.).

13 Literatur

- [1] L. Stryer, *Biochemie*, Spektrum der Wissenschaft Verlagsgesellschaft, Heidelberg, **1990**.
- [2] a) E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, 27, 2985 - 2993.
b) A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2455 - 2468; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2363 - 2376.
- [3] H. L. Holland, *Organic Synthesis of Oxidative Enzymes*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1992**.
- [4] P. G. Schultz, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1336 - 1348; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1283 - 1295.
- [5] a) M. T. Reetz, A. Zonta, K. Schimossek, K. Liebeton, K.-E. Jaeger, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2961 - 2963; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2830 - 2832.
b) M. T. Reetz, S. Wilensek, D. Zha, K.-E. Jaeger, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3701 - 3703; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 3589 - 3591.
c) D. Zha, S. Wilensek, M. Hermes, K.-E. Jaeger, M. T. Reetz, *Chem. Commun.* 2001, 2664 - 2665.
d) M. T. Reetz, K.-E. Jaeger, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 407 - 412.
- [6] a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1995**.
b) F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner Verlag, Stuttgart, **1989**.
- [7] Nobel Vorträge:
a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 91 - 116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 89 - 114.
b) D. J. Cram, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1041 - 1052; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1009 - 1020.
c) C. J. Pedersen, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1053 - 1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1021 - 1027.
- [8] a) U. Lüning, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 949 - 955.
b) U. Lüning, *Top. Curr. Chem.* **1995**, 175, 57 - 99.
c) U. Lüning, *J. Mat. Chem* **1997**, 7, 175 - 182.
d) U. Lüning, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 527 - 532.
- [9] U. Lüning, R. Baumstark, K. Peters, H. G. v. Schnering, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 129 - 143.
- [10] U. Lüning, W. Schyja, S. Petersen, *Liebigs Ann.* **1996**, 2099 - 2105.
- [11] a) U. Lüning, W. Schyja, S. Petersen, W. Hacker, T. Marquardt, K. Wagner, M. Bolte, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1077 - 1084.
b) S. Schröder, *Diplomarbeit*, Universität Kiel, **1999**.
c) H. Lengsfeld, *Diplomarbeit*, Universität Kiel, **1999**.

-
- [12] a) P. Schultz, *Dissertation*, Universität Kiel, **2001**.
b) P. Schultz, U. Lüning, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 961 - 967.
- [13] a) U. Lüning, H. Baumgartner, *Synlett* **1993**, 571 - 572.
b) U. Lüning, C. Wangnick, K. Peters, H. G. v. Schnering, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 397 - 402.
c) U. Lüning, M. Müller, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 99 - 102; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 80 - 82.
- [14] T. K. Vinod, H. Hart, *Top. Curr. Chem.* **1994**, *172*, 119 - 178.
- [15] U. Lüning, H. Baumgartner, C. Manthey, B. Meynhardt, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7922 - 7926.
- [16] U. Lüning, M. Müller, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 643 - 645.
- [17] a) C. O. Dietrich-Buchecker, P. A. Marnot, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 5291 - 5294.
b) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5095 - 5098.
- [18] a) F. Fahrenkrug, *Diplomarbeit*, Universität Kiel, **2000**.
b) F. Fahrenkrug, *Dissertation*, Universität Kiel, **2003**.
c) U. Lüning, M. Abbass, F. Fahrenkrug, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3294 - 3303.
- [19] a) U. Lüning, M. Müller, M. Gelbert, K. Peters, H. G. v. Schnering, M. Keller, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2297 - 2306.
b) M. Gelbert, C. Körber, O. Friedrich, F. Fahrenkrug, M. Keller, U. Lüning, *Supramolecular Chem.* **2002**, *14*, 199 - 210.
- [20] a) M. Hagen, U. Lüning, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 231 - 234.
b) M. Hagen, *Dissertation*, Universität Kiel, **1999**.
- [21] a) B. Meynhardt, *Dissertation*, Universität Kiel, **1999**.
b) B. Meynhardt, U. Lüning, C. Wolff, C. Näther, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2327 - 2335.
- [22] a) M. Gelbert, *Dissertation*, Universität Freiburg, **1995**.
b) M. Gelbert, U. Lüning, *Supramolecular Chem.* **2001**, *12*, 435 - 444.
- [23] a) H. Ross, *Diplomarbeit*, Universität Kiel, **1994**.
b) H. Ross, U. Lüning, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2723 - 2725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2555 - 2557.
- [24] a) H. Ross, *Dissertation*, Universität Kiel, **1997**.
b) H. Ross, U. Lüning, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4539 - 4542.
- [25] H. Ross, U. Lüning, *Liebigs Ann.* **1996**, 1367 - 1373.
- [26] a) F. Löffler, *Diplomarbeit*, Universität Kiel, **1998**.
b) F. Löffler, *Dissertation*, Universität Kiel, **2001**.
c) F. Löffler, U. Lüning, G. Gohar, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 935 - 938.
- [27] a) S. Konrad, *Diplomarbeit*, Universität Kiel, **2003**.
b) S. Konrad, *Dissertation in Vorbereitung*, Universität Kiel.
- [28] a) A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1872**, *5*, 25 - 26.

- b) A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1872**, 5, 280 - 282.
c) A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1872**, 5, 1094 - 1100.
- [29] a) A. Zinke, E. Ziegler, *Wiener Chem. Ztg.* **1944**, 47, 151 - 161.
b) A. Zinke, E. Ziegler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1944**, 77, 264 - 272.
- [30] J. B. Niederl, H. J. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 2512 - 2514.
- [31] C. D. Gutsche, R. Muthukrishnan, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 4905 - 4906.
- [32] C. D. Gutsche, M. Iqbal, *Org. Synth.* **1990**, 68, 234 - 238.
- [33] C. D. Gutsche, B. Dhawan, M. Leonis, D. Stewart, *Org. Synth.* **1990**, 68, 238 - 242.
- [34] J. H. Munch, C. D. Gutsche, *Org. Synth.* **1990**, 68, 243 - 246.
- [35] B. T. Hayes, R. F. Hunter, *J. Appl. Chem.* **1958**, 8, 743 - 748
- [36] a) H. Kämmerer, G. Happel, F. Caesar, *Makromol. Chem.* **1972**, 162, 179 - 197.
b) G. Happel, B. Mathiasch, H. Kämmerer, *Makromol. Chem.* **1975**, 176, 3317 - 3334.
c) H. Kämmerer, G. Happel, *Makromol. Chem.* **1978**, 179, 1199 - 1207.
d) H. Kämmerer, G. Happel, *Makromol. Chem.* **1980**, 181, 2049 - 2062.
e) H. Kämmerer, G. Happel, B. Mathiasch, *Makromol. Chem.* **1981**, 182, 1685 - 1694.
- [37] a) V. Böhmer, P. Chim, H. Kämmerer, *Makromol. Chem.* **1979**, 180, 2503 - 2506.
b) V. Böhmer, F. Marschollek, L. Zetta, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3200 - 3205.
c) V. Böhmer, L. Merkel, U. Kunz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 896 - 897.
- [38] V. Böhmer, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 785 - 818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 713 - 745.
- [39] a) C. D. Gutsche, *Calixarenes*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1992**.
b) C. D. Gutsche, *Calixarenes revisited*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1998**. Und darin zitierte Literatur.
c) Z. Asfari, V. Böhmer, J. M. Harrowfield, J. Vicens (eds), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, *Calixarenes 2001*, **2001**.
- [40] C. D. Gutsche in J. Vicens and V. Böhmer (eds), *Calixarenes, a Versatile Class of Macrocyclic Compounds*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, **1990**, 3 - 37. Und darin zitierte Literatur.
- [41] S. Kanamathareddy, C. D. Gutsche, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6572 - 6579.
- [42] a) F. Löffler, M. Hagen, U. Lüning, *Synlett* **1999**, 11, 1826 - 1828.
b) B. König, T. Fricke, U. Lüning, M. Hagen, M. Müller, M. Bahadır, *J. prakt. Chem.* **1999**, 341, 218 - 221.
- [43] a) R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2149 - 2154.
b) R. B. Merrifield, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 6488 - 6491.
- [44] a) U. Lüning, M. Gerst, *J. prakt. Chem.* **1992**, 334, 656 - 660.
b) W. Hacker, *Dissertation*, Universität Freiburg, **1996**.
c) U. Lüning, W. Hacker, *J. prakt. Chem.* **1999**, 341, 662 - 667.
- [45] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules: Concepts, Syntheses, Perspectives*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [46] a) E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis*, **1978**, 155 - 158.

- b) R. G. Denkewalter, J. F. Kolc, W. J. Lukasavage (Allied Corp.), USA Pat. 4289872, **1981**, [*Chem. Abstr.* **1985**, 102, P79324q].
- c) D. A. Tomalia, H. Baker, J. R. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.* **1985**, 17, 117 - 132.
- d) G. R. Newkome, Z.-Q. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2003 - 2004.
- [47] Zu umfassenden Informationen über kommerziell erhältliche Dendrimere:
<http://www.sigma-aldrich.com>
<http://www.dendritech.com>
- [48] K. Autumn, Y. A. Liang, S. T. Hsieh, W. Zeschß, W. P. Chan, T. W. Kenny, R. Fearing, R. J. Full, *Nature* **2000**, 405, 681 - 685.
- [49] a) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1010 - 1013.
b) M. Sayaraman, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12996 - 12997.
- [50] a) C. Wörner, R. Mülhaupt, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1367 - 1369; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1306 - 1308.
b) E. M. M. De Brabander-van den Berg, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1370 - 1372, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1308 - 1311.
- [51] T. M. Miller, T. X. Neenan, *Chem. Mater.* **1990**, 2, 346 - 347.
- [52] G. R. Newkome, X. Lin, C. D. Weis, *Tetrahedron Asymmetry* **1991**, 2, 957 - 960.
- [53] H. B. Meikelburger, K. Rissanen, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1161 - 1169.
- [54] R. J. Amir, N. Pessah, M. Shamis, D. Shabat, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4632 - 4637, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, 42, 4494 - 4499.
F. M. H. de Groot, C. Albrecht, R. Koekkoek, P. H. Beusker, H. W. Scheeren, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4628 - 4632, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, 42, 4490-4494.
- [55] a) M. Kawa, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 286 - 296.
b) J. Issberner, F. Vögtle, L. De Cola, V. Balzani, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 706 - 712.
c) M. Plevoets, F. Vögtle, L. De Cola, V. Balzani, *New. J. Chem.* **1999**, 63 - 69.
- [56] a) J. Haensler, F. Szoka, *Bioconjugate Chem.* **1993**, 4, 372 - 379.
b) D. Meyer, S. Le Greneur (Guerbet S.A.), *FR-A 91/15037*, **1991**, [*Chem. Abstr.* **1993**, 120, 72540v].
c) N. A. Peppas, A. B. Argade, Proc. Int. Symp. Controlled Released Bioact. Mater. **1993**, 20, 143 - 144.
d) R. F. Barth, D. M. Adams, A. H. Soloway, F. Alam, M. V. Darby, *Bioconjugate Chem.* **1994**, 5, 58 - 66.
- [57] U. Boas, P. M. H. Heegaard, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 43 - 63.
- [58] F. M. Winnick, J. M. Duff, G. G. Sacripante, A. R. Davidson (Xerox Corp.), US-A 5256516 A 931026, **1993**, [*Chem. Abstr.* **1993**, 120, 90707i].
- [59] D. A. Tomalia, L. R. Wilson, (DOW-Chemical Co.), CA-A 1316364 A1 920420, **1993**, [*Chem. Abstr.* **1993**, 120, 256197].

- [60] a) M. Fischer, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 934 - 955; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 884 - 905.
b) A. W. Bosnan, H. M. Janssen, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1665 - 1688.
c) S. M. Grayson, J. M. J. Fréchet, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3819 - 3867.
d) G. R. Newcome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendrimers and Dendrons*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, **2001**.
- [61] a) T. Marquardt, *Diplomarbeit*, Universität Kiel, **1997**.
b) T. Marquardt, *Dissertation*, Universität Kiel, **1999**.
c) U. Lüning, T. Marquardt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 1681 - 1682.
d) U. Lüning, T. Marquardt, *J. prakt. Chem.* **1999**, *341*, 222 - 227.
- [62] S. T. Mullins, P. G. Sammes, R. M. West, G. Yahioğlu, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1* **1995**, 75 - 81.
- [63] C. J. Chandler, L. W. Deady, J. A. Reiss, *J. Heterocyclic Chem.* **1981**, *18*, 599 - 601.
- [64] C. Piguet, J.-C. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 347 - 358. Und darin zitierte Literatur.
- [65] J. Vicens, V. Böhmer (eds), *Calixarenes, A Versatile Class of Macrocyclic Compounds*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, **1990**.
- [66] V.-M. Mikkola, C. Sund, M. Kwiatkowski, P. Pasanen, M. Högberg, J. Kankare, H. Takalo, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 1621 - 1632.
- [67] L. Streckowski, R. L. Wydra, L. Janda, D. B. Harden, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5610 - 5614.
- [68] G. R. Newcome, G. E. Kiefer, W. E. Puckett, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 5112 - 5114.
- [69] V. Esposito, A. Galeone, L. Mayol, G. Oliviero, A. Randazzo, M. Varra, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 4228 - 4233.
- [70] H. Ross, *Dissertation*, Universität Kiel **1997**, 126 - 127.
- [71] J. Eggert, *Diplomarbeit*, Universität Kiel, **2000**.
- [72] a) S. A. Savage, A. P. Smith, C. L. Fraser, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 10048 - 10051.
b) C. L. Fraser, N. R. Anastasi, J. J. S. Lamba, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 9314 - 9317.
- [73] T. C. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 3. Aufl., John Wiley & Sons, New York, **1999**.
- [74] L. Paquette, *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Wiley & Sons, Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, **1995**.
- [75] T. Benneche, M. L. Christiansen, K. Undheim, *Acta Chem. Scand.* **1986**, 700 - 702.
- [76] Scifinder-Recherche, CAS-Datenbank, 15.04.2004.
- [77] N. V. Nederlandsche Kininefabriek, FR 804454, **1936**, [*Chem. Abstr.* **1936**, *31*, 25077]
- [78] Scifinder-Strukturrecherche vom 20.04.2004 ergab 25 Hits seit **1999**.
- [79] A. Wiegrefe, Universität Siegen, *pers. Mitteilung*, **2002**.
- [80] Zur Suzuki-Kreuzkupplung:
a) A. Suzuki, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 178 - 184.
b) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457 - 2483.

- c) A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 83 - 90.
- d) F. Diederich, P. J. Stang, *Metal-Catalysed Cross-Coupling Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [81] Zur Sonogashira-Kupplung:
- a) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467 - 4470.
- b) K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 46 - 49.
- c) I. B. Campell, *The Sonogashira Cu-Pd-Catalysed Alkyne Coupling Reaktion*, in R. J. K. Taylor (eds), *Organocopper Reagents: A Practical Approach*, Oxford University Press, Oxford, U. K., **1994**.
- d) P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2740 - 2767; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 2632 - 2657.
- [82] Zur Pd-katalysierten Aminierung:
- a) U. K. Singh, E. R. Strieter, D. G. Blackmond, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14104 - 14114.
- b) J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2154 - 2177; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 2047 - 2067.
- [83] D. Sigman, A. Mazumder, V. Hoang, D. Perrin, Y. Xu, *Biochemistry* **1996**, 35, 5318 - 5326.
- [84] C. Michel, D. Habibi, M. Schmittel, *Molecules*, **2001**, 6, M224.
- [85] S. Wagaw, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 7240 - 7241.
- [86] T. M. Miller, T. X. Neenan, *Chem. Mater.* **1990**, 1010 - 1013.
- [87] a) J. S. Moore, Z. Xu, *Polym. Prepr.* **1991**, 32, 629 - 630.
- b) Z. Xu, M. Kahr, K. L. Walker, C. L. Wilkins, J. F. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4537 - 4550.
- [88] U. Schöberl, T. F. Magnera, R. M. Harrison, F. Fleischer, J. L. Pflug, P. F. H. Schwab, X. Meng, D. Lipiak, B. C. Noll, V. S. Allured, T. Rudalevige, S. Lee, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3907 - 3917.
- [89] A. M. McDonagh, C. E. Powell, J. P. Morrall, M. P. Cifuentes, M. G. Humphrey, *Organometallics* **2003**, 22, 1402 - 1413.
- [90] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1995**.
- [91] P. Lin, H. Zheng, Q-Z. Zhu, J.-G. Xu, *Microchim. Acta* **2002**, 140, 125-129. Die exakte Übereinstimmung der hier als "neu" vorgestellten Verbindung mit der 10 Jahre früher von Mukkula et al.^[66] publizierten ist wohl nur ein Versehen.....ein Schelm, wer Böses dabei denkt....
- [92] H. J. Schneider, A. Yatsimirsky, *Principles and Methods in Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, **2000**.
- [93] P. Job, *Ann. Chim.* **1928**, 9, 113 - 135.

- [94] Specfit/32 Global Analysis System, Fa. Spectrum Associates, Marlborough, MA, USA.
- [95] a) M. A. Molins, P. M. Nieto, C. Sanchez, P. Prados, J. de Mendoza, M. Pons, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6924 - 6931.
b) R. G. Janssen, J. P. M. van Duynhoven, W. Verboom, G. J. van Hummel, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 3666 - 3675.
c) W. P. van Hoorn, F. C. J. M. van Veggel and D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 7180 - 7184.
- [96] U. Lüning, H. Ross, I. Thondorf, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 1313 - 1317.
- [97] S. Akine, K. Goto, T. Kawashima, *Tetrahedron Letters* **2002**, *44*, 1171 - 1174.
- [98] W. J. Wolfgang, L. K. Talafuse, J. M. Smith, M. J. Adams, F. Adeobga, M. Valenzuela, E. Rodriguez, K. Contreras, D. M. Carter, A. Bacchus, A. R. McGuffey, S. G. Bott *Supramol. Chem.* **1996**, *7*, 67 - 78.
- [99] a) T. Saiki, S. Akine, K. Goto, N. Tokitoh, T. Kawashima, R. Okazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 1893 - 1902.
b) S. Akine, K. Goto, T. Kawashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 2167 - 2174.
- [100] M. Bühl, F. Terstegen, F. Löffler, B. Meynhardt, S. Kierse, M. Müller, C. Näther, U. Lüning, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2151 - 2160.
- [101] MacroModel Version 7.1, Fa. Schrödinger.
a) W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11225 - 11236. Und darin zitierte Literatur.
b) I. Kolossváry, W. Guida, *J. Comp. Chem.* **1999**, *15*, 1671 - 1684. Und darin zitierte Literatur.
- [102] Gaussian 98 (Revision A.6), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- [103] TURBOMOLE, Version 5-5, Quantum Chemistry Group, University of Karlsruhe, Germany.
Density Functional:
Efficient Molecular Numerical Integration Schemes
O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346 - 354.
Parallel Version:
Performance of parallel TURBOMOLE for Density Functional Calculations

- M. v. Arnim, R. Ahlrichs, *J. Comp. Chem.* **1998**, *19*, 1746 - 1754.
RI-J Method:
Auxiliary Basis Sets to Approximate Coulomb Potentials
K. Eichkorn, O. Treutler, H. Oehm, M. Haeser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283 - 289.
K. Eichkorn, O. Treutler, H. Oehm, M. Haeser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652 - 660.
Auxiliary Basis Sets for Main Row Atoms and their Use to approximate Coulomb Potentials
K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theo. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119 - 123.
- [104] Hyperchem, Release 6.03, Fa. Hypercube Inc., **2000**.
- [105] Eine Übersicht über die verschiedenen Rechenmethoden geben:
a) F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, **1999**.
b) R. W. Kunz, *Molecular Modelling für Anwender*, B. G. Teubner, Stuttgart, **1997**.
- [106] K. B. Lipkowitz, G. Pearl, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6729 - 6736.
- [107] E. Schoffers, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 1145 - 1152. Und darin zitierte Literatur.
- [108] M. Wolter, G. Nordmann, G. E. Job, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2002**, 973 - 976.
- [109] G. A. Grasa, A. C. Hillier, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1077-1080.
- [110] B. Koning, J. Butler, R. Hulst, R. Stroetinga, R. M. Kellogg, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2735 - 2743.
- [111] T. Liebig, *Dissertation in Vorbereitung*, Universität Kiel.
- [112] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, 217.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich des Eides statt, dass die vorliegende Dissertation – abgesehen von der wissenschaftlichen Beratung meines Doktorvaters, Prof. Dr. U. Lüning – nach Inhalt und Form die eigene Arbeit ist. Es wurde bislang noch kein Promotionsversuch unternommen.

Jan Eggert

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Vor- und Zuname: Jan Eggert
Adresse: Olshausenstr. 9, 24118 Kiel
Geburtsdatum: 25.03.1973
Geburtsort: Hamburg
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung:

1979-1983 Grundschule (Theodor-Storm-Schule, Heiligenhafen)
1983-1993 Gymnasium (Freiherr-vom-Stein-Schule, Oldenburg i. H.)
12.06.1993 Allgemeine Hochschulreife

Grundwehrdienst:

1993-1994 Zivildienst (Kurheim Baltic, Arbeiterwohlfahrt, Großenbrode)

Studium:

WS 1994/95 Immatrikulation an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel,
Studienfach Chemie Diplom
01.07.1997 Vordiplomsprüfung
19.07.1999 Hauptdiplomsprüfung
08.1999-05.2000 Diplomarbeit mit dem Thema "Neocuproin-Dendrone für die Synthese
von 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calixaren-Dendrimeren" unter
Anleitung von Prof. Dr. U. Lüning
22.05.2000 Diplom
seit 06.2000 Dissertation an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel unter
Anleitung von Prof. Dr. U. Lüning
10.2000-04.2001 Forschungsaufenthalt an der University of Western Australia, Perth
unter Betreuung von Prof. Jack M. Harrowfield.

Sonstige Tätigkeiten:

Wissenschaftliche Hilfskraft

12.1997-06.1998 GEOMAR (Institut für marine Geowissenschaften der CAU zu Kiel)
09.1998-12.1998 Institut für Meereskunde der CAU zu Kiel
10.1999-02.2000 Institut für Organische Chemie der CAU zu Kiel

Wissenschaftlicher Angestellter

seit 06.2000 Institut für Organische Chemie der CAU zu Kiel
Betreuung des "Organisch Chemisches Grundpraktikums für Anfänger"
und des Praktikums "Organische Analytik" für Studierende der Chemie.