

Linker-Synthese und postsynthetische Modifikation von MOFs

*Triazin-, Stilben- und Biphenyl-basierte Strukturen zur Darstellung
funktionalisierter MOFs und zur postsynthetischen Implementierung
von Wasserstoffbrückenmustern*



Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Arne Klinkebiel

Kiel 2015

1. Gutachter: Prof. Dr. U. Lüning

2. Gutachter: Prof. Dr. N. Stock

Tag der mündlichen Prüfung: 10.07.2015

Zum Druck genehmigt: 10.07.2015

gez. Prof. Dr. Wolfgang J. Duschl, Dekan

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von
Prof. Dr. Ulrich Lüning
am Otto-Diels-Institut für Organische Chemie
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
in der Zeit von März 2011 bis Juni 2014 angefertigt.

Teile dieser Arbeit entstanden im SPP 1362 „Poröse Materialien“
und wurden veröffentlicht:

- [1] A. Klinkebiel, N. Reimer, M. Lammert, N. Stock, U. Lüning, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 9306–9308.
- [2] S. Halis, N. Reimer, A. Klinkebiel, U. Lüning, N. Stock, *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, 216, 13-19.
- [3] E. Mühlbauer, A. Klinkebiel, O. Beyer, S. Wuttke, U. Lüning, T. Bein., *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, 216, 51-55.

Hiermit erkläre ich, Arne Klinkebiel, an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Inhalt und Form dieser Arbeit sind, abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer Prof. Dr. Ulrich Lüning, durch mich eigenständig erarbeitet und verfasst worden. Die Arbeit entstand unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Weder die gesamte Arbeit noch Teile davon habe ich an anderer Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens eingereicht. Dies ist mein erster Promotionsversuch.

Kiel, den 01.06.2015

Arne Klinkebiel

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während meiner Promotionszeit unterstützt haben, sei es durch jedwedige Hilfestellung oder Ablenkung.

Mein größter Dank gilt meinem Doktorvater, Prof. Dr. Ulrich Lüning, für die Möglichkeit an diesem vielseitigen und spannenden Thema arbeiten zu dürfen. Auch für die langen Diskussionen, die freie Hand und die stets offene Tür möchte ich mich an dieser Stelle bedanken.

Für die große Unterstützung und die selbstverständliche Integration in die Arbeitsgruppe gilt mein Dank Prof. Dr. Norbert Stock. Ich danke der gesamten Arbeitsgruppe Stock für die gute und intensive Zusammenarbeit, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Besonderer Dank gilt Dr. Stephan Bernt für die technische und geistige Unterstützung.

Weiterer Dank gilt den Kooperationspartnern Prof. Dr. Thomas Bein, Dr. Stefan Wuttke, Erika Mühlbauer, Prof. Dr. Bettina Lotsch, Prof. Dr. Senker und Dr. Julia Wack.

Den Mitarbeitern des Instituts danke ich für die Messung zahlreicher NMR- und Massenspektren, für die fruchtbaren Diskussionen und die strapazierfähigen Nerven.

Der gesamten Arbeitsgruppe Lüning danke ich für die schöne Zeit und die willkommenen Ablenkungen. Besonders bedanken möchte ich mich bei Tim, Britta, Frank, Laura, Jens, Andreas und natürlich Ole, nicht zuletzt wegen seiner tatkräftigen Unterstützung während des F3-Praktikums. Auch meinen Bachelorstudenten Victoria Bonin und Jarmo Kalinski danke ich für die gute und unterhaltsame Zusammenarbeit.

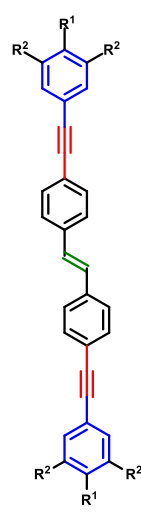
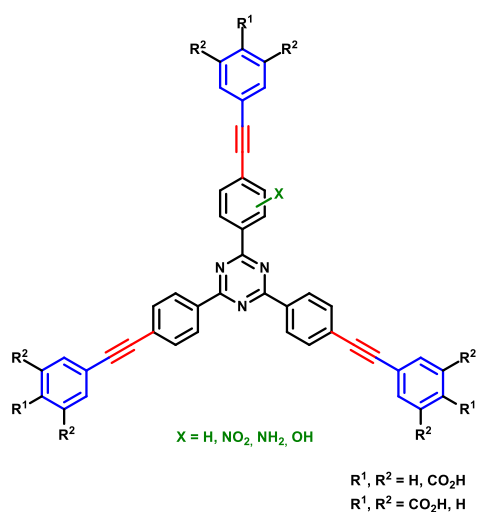
Meinen Kommilitonen und Freunden danke ich für die stärkende Freundschaft, für die Ablenkung und den Ausgleich in den letzten Jahren. Ihr wisst, wer gemeint ist.

Meinen Eltern Sabine und Jürgen danke ich für die bedingungslose Unterstützung während meines Studiums und der Promotion, für all den Zuspruch und die Stärkung in den letzten Jahren.

Zuletzt geht mein allergrößter Dank an Anne, für ihre Riesengeduld und ihr Verständnis. Dafür, dass sie mich immer unterstützt und mir in dieser anstrengenden Zeit den Rücken frei gehalten hat.

Zusammenfassung

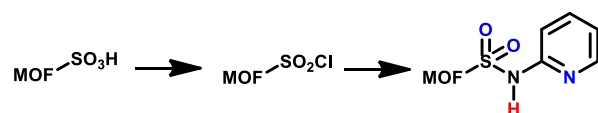
Die Implementierung von Wasserstoffbrückenbindungsmustern in metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs) zur Untersuchung und Kontrolle selektiver Wirt-Gast-Wechselwirkungen war Ziel des Projekts „*Targeting selective host-guest-interactions in metal-organic frameworks. Synthesis, NMR studies and sensor design*“ und Teil eines Schwerpunktprogramms der DFG (SPP-1362). Die Variation von zwei- und dreifach-Wasserstoffbrückenmustern in isostrukturellen MOFs sollte grundlegende Erkenntnisse zu den Wechselwirkungen zwischen den Rezeptoren und eingesetzten Gast-Molekülen liefern.



Zu diesem Zwecke wurden im Rahmen dieser Dissertation verschiedene funktionalisierte tri- und hexadentate Triazin-Linker, bi- und tetradentate Stilben-Linker und verschieden funktionalisierte Biphenyl-Linker zur Darstellung entsprechender isostruktureller Gerüstverbindungen synthetisiert. Die amino- und nitro-funktionalisierten Biphenyl- und

Triazin-Linker konnten erfolgreich zur Darstellung der isoretikularen Strukturen DUT-5 und PCN-6 verwendet werden.

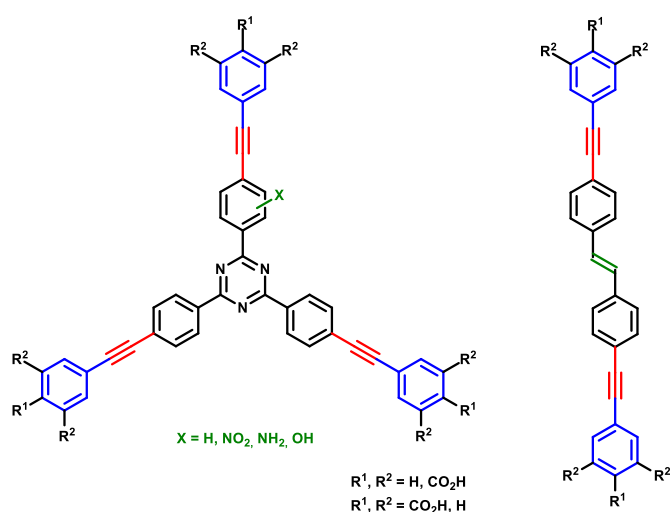
Zwei- und dreifach-Wasserstoffbrückenmuster wurden sowohl über die kovalente als auch die koordinative



postsynthetische Modifikation in die Strukturen CAU-1 und Cr-MIL-101 implementiert. Z. B. stellt die Überführung des Sulfonsäure-funktionalisierten Cr-MIL-101 in ein intermediäres Sulfonsäurechlorid mit anschließender Substitution durch ein entsprechendes Amin eine neuartige und vielseitige Methode zur postsynthetischen Modifikation Sulfonsäure-funktionalisierter Strukturen dar. Die Koordination eines Wasserstoffbrücken-basierten PET-Sensors auf Anthracen-Basis an die ungesättigten Koordinationsstellen im Cr-MIL-101 mit dem Versuch zur Detektion von Fluorid-Anionen stellt ein erstes Konzept für mögliche sensorische Anwendungen dar.

Abstract

The implementation of hydrogen bonding patterns into metal organic frameworks (MOFs) for the examination and characterization of selective host-guest interactions was the objective of the project “*Targeting selective host-guest-interactions in metal-organic frameworks. Synthesis, NMR studies and sensor design*” and part of a priority programm of the DFG (SPP-1362). The variation of double and triple hydrogen bonding-patterns in isostructural MOFs should give a fundamental understanding of interactions between receptor and analyte-molecules.

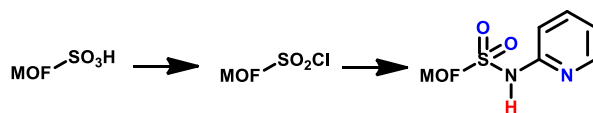


For the preparation of different isostructural MOFs, different functionalized tri- and hexadentate triazines, bi- and tetradentate stilbenes and different functionalized biphenyl-linkers with varied functionalizations were synthesized in this work. Nitro and aminefunctionalized biphenyl and triazine linkers were successfully introduced into the structures DUT-5

and PCN-6.

Double and triple hydrogen bonding patterns were implemented successfully via covalent and coordinative postsynthetic modifications

into the structures CAU-1-NH₂ and Cr-MIL-101-SO₃H. The transformation of Cr-MIL-101-SO₃H via the corresponding acid chloride and subsequent substitution with an amine for example, is a novel and versatile method for the postsynthetic modification of sulfonic acid functionalized structures. The coordination of hydrogen bond based PET sensors to the coordinatively unsaturated sites of Cr-MIL-101 for the detection of fluoride anions is a promising concept for new sensor applications.



Abkürzungsverzeichnis

AG	Arbeitsgruppe
aliph.	Aliphatisch
Ar	Aryl (NMR)
arom.	aromatisch
BBC	4,4',4''-[Benzene-1,3,5-triyl-tris(benzene-4,1-diyl)]-tribenzoate
BDC	Benzene dicarboxylic acid
BET	Brunnauer-Emmet-Teller
BHEHPI	5,5',5''-[($\{$ [Benzene-1,3,5-triyltris(benzene-4,1-diyl)]-tris(ethyne-2,1-diyl) $\}$)-tris(benzene-4,1-diyl)]-tris(ethyne-2,1-diyl)]triisophthalate
BHEI	5,5',5''-[Benzene-1,3,5-triyl-tris(buta-1,3-diyne-4,1-diyl)]triisophthalate
BNETPI	5,5',5''-[($\{$ [Benzene-1,3,5-triyl-tris(ethyne-2,1-diyl)]tris(benzene-4,1-diyl) $\}$)-tris(buta-1,3-diyne-4,1-diyl)]triisophthalate
BPDC	Biphenyldicarboxylic acid
BTB	4,4',4''-Benzene-1,3,5-triyl-tribenzoate
BTC	Benzenetricarboxylic acid
BTE	4,4',4''-[Benzene-1,3,5-triyl-tris(ethyne-2,1-diyl)]-tribenzoate
BTEI	5,5',5''-[Benzene-1,3,5-triyl-tris(ethyne-2,1-diyl)]-triisophthalate
BTPI	5,5',5''-[Benzene-1,3,5-triyl-tris(benzene-4,1-diyl)]-triisophthalate
BTTI	5,5',5''-[Benzene-1,3,5-triyl-tris(biphenyl-4,4'-diyl)]triisophthalate
ber.	berechnet
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
br.	breit (NMR)
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
<i>n</i> BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
CAU	Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
CI	chemische Ionisation
CI-CCA	4-Chlor- α -cyanozimtsäure

COF	Covalent organic framework
COSY	Correlated spectroscopy
CTF	Covalent triazine framework
CUS	Coordinatively unsaturated site
CYCU	Chung Yuan Christian University
d	Dublett (NMR)
DBDMH	1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
Def.	Deformationsschwingung
demin.	Demineralisiert
DIPEA	Diisopropylethylamin
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DME	Dimethoxyethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DPPA	Diphenylphosphorylazid
DPPB	1,4-Bis(diphenylphosphin)butan
DPPF	1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen
DPPP	1,3-Bis(diphenylphosphin)propan
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ESI	Elektronenspray-Ionisation
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
HKUST	Hongkong University of Science and Technology
HMBC	Hetero Nuclear Multiple Bond Correlation
HOMO	Highest occupied molecule orbital
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry
HSQC	Hetero Single Quantum Coherence
HTB	4,4',4''-(1,3,3a,4,6,7,9-heptaazaphenalene-2,5,8-triyl)tribenzoate
i. Vak.	im Vakuum
IR	Infrarot

IRMOF	Isorecticular metal-organic framework
konz.	konzentriert
Lit.	Literatur
LUMO	Lowest unoccupied molecule orbital
m	Multiplett (NMR)
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation – Time Of Flight
m _c	zentriertes Multiplett (NMR)
MDG	metallierungsdirigierende Gruppe
MIL	Matériel Institut Lavoisier
MO	Molekülorbital
MOF	Metal-organic framework
MS	Massenspektrometrie
MTN	Mobil-thirty-nine
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Naph	Naphthyridin (NMR)
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NU	Northwestern University
org.	organisch
PCN	Porous coordination network
PCP	Porous coordination polymer
PET	Photinduced electron transfer
Ph	Phenyl (NMR)
PSD	Postsynthetic deprotection
PSM	Postsynthetische Modifikation
PTEI	5,5',5''-[(Benzene-1,3,5-triyl-tris(benzene-4,1-diyl))-tris(ethyne-2,1-diyl)] triisophthalate
Py	Pyridin
q	Quartett (NMR)
quant.	quantitativ
quint.	Quintett (NMR)
Raumtemp.	Raumtemperatur
R _f	Retentionsfaktor
s	Singulett (NMR)

SBTc	Stilbenetetracarboxylic acid
SBU	Secondary building unit
SDC	Stilbenedicarboxylic acid
Suc	Succinimid (NMR)
t	Triplett (NMR)
TABB	4,4',4''-[(1,3,5-Triazine-2,4,6-triyl)-tris(benzene-4,1-diyl)]-tribenzoate
TATAB	4,4',4''-[(1,3,5-Triazine-2,4,6-triyl)tris(azanediyl)]tribenzoate
TATB	4,4',4''-(1,3,5-Triazine-2,4,6-triyl)tribenzoate
TCA	4,4',4''-Tricarboxytriphenylamine
TPDC	Terphenyldicarboxylic acid
TPT	2,4,6-tris(4-pyridyl)-1,3,5-triazine
Tri	Triazin (NMR)
TTCA	Triphenylene-2,6,10-tricarboxylate
TTEI	5,5',5''-{[(Benzene-1,3,5-triyl-tris(ethyne-2,1-diyl)]tris(benzene-4,1-diyl)tris(ethyne-2,1-diyl)}triisophthalate
UMCM	University of Michigan crystalline material
THF	Tetrahydrofuran
Val.	Valenzschwingung
wässr.	wässrig

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Die Darstellung poröser MOFs	2
1.1.1	Triazin-basierte Strukturen	12
1.1.2	Stilben-basierte Strukturen	14
1.2	Postsynthetische Modifikation von MOFs	16
1.2.1	Kovalente postsynthetische Modifikation	16
1.2.2	Koordinative postsynthetische Modifikation	18
1.2.3	Einbau von Wasserstoffbrückenbindungs-Bausteinen durch postsynthetische Modifikation	19
2	Aufgabenstellung	22
2.1	Linker-Synthese	24
2.2	Postsynthetische Modifikation	26
3	Triazin-basierte Linker	29
3.1	Einleitung	29
3.2	Synthese	34
3.2.1	Symmetrische Triazin-Linker	35
3.2.1.1	Synthesestrategie	35
3.2.1.2	Versuche zur Synthese symmetrisch substituierter Triazinlinker durch Trimerisierung funktionalisierter Benzonnitrile	37
3.2.1.3	Versuche zur Synthese eines symmetrisch funktionalisierten Triazinlinkers durch direkte Nitrierung	42
3.2.1.4	Versuche zur Synthese eines Hexacarboxytriazinlinkers	44
3.2.2	Monofunktionalisierte Triazin-Linker	48
3.2.2.1	Synthesestrategie	48
3.2.2.2	Synthese von nitro-funktionalisierten Triazin-Linkern durch Oxidation der entsprechenden Alkylaromaten	50
3.2.2.3	Synthese von amino-funktionalisierten Triazin-Linkern	59
3.2.2.4	Synthese eines methoxy-funktionalisierten Triazin-Linkers	65
3.2.3	<i>p</i> -Bromphenyl-substituierte Triazine	69
3.2.3.1	Synthese eines <i>p</i> -bromphenyl-substituierten Triazins	70

3.2.3.2	Synthese eines <i>p</i> -bromphenyl-substituierten Triazins mit Nitrofunktion.....	71
3.2.3.3	Synthese eines <i>p</i> -bromphenyl-substituierten Triazins mit Methoxyfunktion.....	74
3.2.4	Versuche zur Synthese eines nitro-funktionalisierten Triazin-Linkers ausgehend von einem <i>p</i> -bromphenyl-substituierten Triazin.....	78
3.2.5	Biphenyl- und diphenylethin-substituierte Triazinlinker	80
3.2.5.1	Synthesestrategie.....	80
3.2.5.2	Synthese der Biphenyl-substituierten Triazin-Linker	83
3.2.5.3	Synthese der erweiterten Triazinlinker mit Acetylen-Spacer	91
3.3	Phosphonsäure-substituierte Triazinlinker.....	97
3.3.1	Synthesestrategie.....	97
3.3.2	Versuche zur Synthese eines nitro-funktionalisierten Phosphonsäure-Triazinlinkers.....	98
3.3.3	Darstellung der Phosphonsäureester-substituierten Biphenyl-triazine	104
3.4	Publikation: Funktionalisierte PCN-6-MOFs.....	106
4	Stilben-basierte Linker	114
4.1	Einleitung.....	135
4.2	Synthese	136
4.2.1	Tetracarboxystilbenlinker	136
4.2.2	Biphenyl- und diphenylethin-substituierte Stilbenlinker.....	139
4.2.2.1	Synthesestrategie.....	139
4.2.2.2	Biphenyl-substituierte Stilbenlinker.....	140
4.2.2.3	Diphenylethin-substituierte Stilbenlinker.....	144
5	Publikation: Biphenyl-basierte Linker	148
6	Postsynthetische Modifikation.....	175
6.1	Einbindung von Wasserstoffbrückenbindungs-bausteinen in MOFs durch kovalente postsynthetische Modifikation.....	175
6.1.1	Einleitung.....	175
6.1.2	Synthese.....	180
6.1.2.1	Derivate der Naphthyridin- und Pyridincarbonsäuren zur postsynthetischen Darstellung von Amidinen	180
6.1.2.2	Verbindungen zur postsynthetischen Darstellung von Harnstoffen.....	188
6.1.2.3	Sulfonsäurederivate	190

6.1.3	Ergebnisse zur kovalenten postsynthetischen Modifikation von CAU-1-NH ₂ und Cr-MIL-SO ₃ H	195
6.1.3.1	Postsynthetische Modifikation von CAU-1-NH ₂ unter Verwendung von reaktiven Derivaten der Pyridincarbonsäure	195
6.1.3.2	Postsynthetische Modifikation von CAU-1-NH ₂ zur Darstellung von Harnstoffen	200
6.1.3.3	<i>Publikation:</i> Postsynthetische Modifikation von CAU-1-NH ₂ und Cr-MIL-SO ₃ H zur Darstellung von Sulfonamiden	201
6.2	Einbau eines Fluoreszenzrezeptors über koordinative postsynthetische Modifikation	229
6.2.1	Einleitung	229
6.2.2	Synthese	231
6.2.3	Ergebnisse	234
7	Zusammenfassung und Ausblick	239
7.1	Linker-Synthese	239
7.2	Postsynthetische Modifikationen	245
7.3	Ausblick	247
8	Experimenteller Teil	249
8.1	Allgemeine Hinweise	249
8.1.1	Verwendete Geräte	249
8.1.1.1	Schmelzpunktbestimmung	249
8.1.1.2	NMR-Spektroskopie	249
8.1.1.3	Massenspektrometrie	250
8.1.1.4	IR-Spektroskopie	250
8.1.1.5	Elementaranalysen	250
8.1.1.6	Röntgenbeugung	250
8.1.1.7	Sorptionsmessungen	251
8.1.2	Verwendete Chemikalien	251
8.1.3	Verwendete Lösungsmittel	255
8.2	Synthese von Triazin-Linkern	256
8.2.1	Symmetrische Triazin-Linker	256
8.2.1.1	2,4,6-Tris(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin (41)	256
8.2.1.2	2,4,6-Tris(4-carboxyphenyl)-1,3,5-triazin (50)	257
8.2.1.3	3,5-Dimethylbenzoesäurechlorid (57)	257

8.2.1.4	3,5-Dimethylbenzoesäureamid (58).....	258
8.2.1.5	3,5-Dimethylbenzotrinitril (42).....	259
8.2.1.6	2,4,6-Tris(3,5-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin (59).....	260
8.2.2	Monofunktionalisierte Triazin-Linker.....	261
8.2.2.1	4-Methyl-2-nitro-benzoesäurechlorid (68).....	261
8.2.2.2	4-Methyl-3-nitro-benzoesäurechlorid (67).....	261
8.2.2.3	2-(4-Methyl-3-nitrophenyl)-4,6-bis-(4-methylphenyl)- 1,3,5-triazin (70).....	262
8.2.2.4	2-(4-Methyl-2-nitrophenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)- 1,3,5-triazin (69).....	263
8.2.2.5	Tetrabutylammoniumpermanganat (85).....	264
8.2.2.6	2-(4-Carboxy-3-nitrophenyl)-4,6-bis(4-carboxyphenyl)- 1,3,5-triazin (72).....	264
8.2.2.7	2-(4-Carboxy-2-nitrophenyl)-4,6-bis(4-carboxyphenyl)- 1,3,5-triazin (69).....	265
8.2.2.8	2-(3-Amino-4-methylphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)- 1,3,5-triazin (89).....	267
8.2.2.9	2-(3-Acetamido-4-methylphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)- 1,3,5-triazin (86).....	268
8.2.2.10	2-[3-Acetamido-4-carboxyphenyl]-4,6-bis(4-carboxyphenyl)- 1,3,5-triazin (90).....	269
8.2.2.11	2-(3-Amino-4-carboxyphenyl)-4,6-bis(4-carboxyphenyl)- 1,3,5-triazin (87).....	270
8.2.2.12	2-(2-Amino-4-carboxyphenyl)-4,6-bis(4-carboxyphenyl)- 1,3,5-triazin (88).....	271
8.2.2.13	3-Methoxy-4-methyl-benzoesäurechlorid (92).....	273
8.2.2.14	2-(3-Methoxy-4-methylphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)- 1,3,5-triazin (93).....	273
8.2.2.15	2-(4-Carboxy-3-methoxyphenyl)-4,6-bis(4-carboxyphenyl)- 1,3,5-triazin (94).....	274
8.2.2.16	2-(3-Hydroxy-4-methylphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)- 1,3,5-triazin (95).....	275
8.2.3	<i>p</i> -Bromphenyl-substituierte Triazine.....	277
8.2.3.1	2,4,6-Tris(4-bromphenyl)-1,3,5-triazin (97).....	277
8.2.3.2	4-Brom-3-nitrobenzoesäure (102).....	278
8.2.3.3	4-Brom-3-nitrobenzoesäurechlorid (103).....	278

8.2.3.4	2-(4-Brom-3-nitrophenyl)-4,6-bis(4-bromphenyl)-1,3,5-triazin (104) ...	279
8.2.3.5	4-Brom-3-hydroxy-benzoesäure (105).....	280
8.2.3.6	4-Brom-3-hydroxy-benzoesäuremethylester (106).....	281
8.2.3.7	4-Brom-3-methoxy-benzoesäuremethylester (107)	281
8.2.3.8	4-Brom-3-methoxy-benzoesäure (108)	282
8.2.3.9	4-Brom-3-methoxy-benzoesäurechlorid (109)	283
8.2.3.10	2-(4-Brom-3-methoxyphenyl)-4,6-bis(4-bromphenyl)- 1,3,5-triazin (99)	284
8.2.4	Biphenyl- und diphenylethin-substituierte Triazin-Linker	285
8.2.4.1	5-Bromisophthalsäure (128)	285
8.2.4.2	5-Brom-dimethyl-isophthalsäurediester (129).....	285
8.2.4.3	5-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)- isophthalsäuredimethyl-ester (120)	286
8.2.4.4	2-[4`-(Methoxycarbonyl)-2-nitro-(1,1`-biphenyl)-4-yl]-4,6- bis[4`-(methoxy-carbonyl)-(1,1`-biphenyl)-4-yl]-1,3,5-triazin (122).....	288
8.2.4.5	2-[2-Methoxy-4`-(methoxycarbonyl)-(1,1`-biphenyl)- 4-yl]-4,6-bis[4`-(methoxycarbonyl)-(1,1`-biphenyl)-4-yl]- 1,3,5-triazin (124).....	290
8.2.4.6	2-[2-Amino-4`-carboxy-(1,1`-biphenyl)-4-yl]-4,6-bis[4`-carboxy- (1,1`-biphenyl)-4-yl]-1,3,5-triazin (123)	292
8.2.4.7	2-[4`-Carboxy-2-nitro-(1,1`-biphenyl)-4-yl]-4,6-bis[4`-carboxy- (1,1`-biphenyl)-4-yl]-1,3,5-triazin (132)	294
8.2.4.8	2-[2-Amino-4`-carboxy-(1,1`-biphenyl)-4-yl]-4,6-bis[4`-carboxy- (1,1`-biphenyl)-4-yl]-1,3,5-triazin (133)	296
8.2.4.9	2-[4`-Carboxy-2-methoxy-(1,1`-biphenyl)-4-yl]-4,6-bis[4`-carboxy- (1,1`-biphenyl)-4-yl]-1,3,5-triazin (134)	297
8.2.4.10	2,4,6-Tris[3`,5`-bis(methoxycarbonyl)-(1,1`-biphenyl)-4-yl]- 1,3,5-triazin (125).....	299
8.2.4.11	2-[3`,5`-Bis(methoxycarbonyl)-2-nitro-(1,1`-biphenyl)-4-yl]-4,6-bis [3`,5`-bis(methoxycarbonyl)-(1,1`-biphenyl)-4-yl]-1,3,5-triazin (126) ...	300
8.2.4.12	2-[3`,5`-Bis(methoxycarbonyl)-2-methoxy-(1,1`-biphenyl)-4-yl]- 4,6-bis[3`,5`-bis(methoxy-carbonyl)-(1,1`-biphenyl)-4-yl]- 1,3,5-triazin (127).....	302
8.2.4.13	2,4,6-Tris[3`,5`-bis(carboxy)-(1,1`-biphenyl)-4-yl]-1,3,5-triazin (135) ...	304
8.2.4.14	2-[3`,5`-Dicarboxy-2-nitro-(1,1`-biphenyl)-4-yl]- 4,6-bis[3`,5`-dicarboxy-(1,1`-biphenyl)-4-yl]-1,3,5-triazin (136)	305

8.2.4.15	2-[3',5'-Dicarboxy-2-methoxy-(1,1'-biphenyl)-4-yl]-..... 4,6-bis[3',5'-dicarboxy-(1,1'-biphenyl)-4-yl]-1,3,5-triazin (137).....	307
8.2.4.16	2,4,6-Tris{4-[(trimethylsilyl)ethinyl]-phenyl}-1,3,5-triazin (145).....	309
8.2.4.17	2-{3-Nitro-4-[(trimethylsilyl)ethinyl]-phenyl}-..... 4,6-bis{4-[(trimethylsilyl)ethinyl]-phenyl}-1,3,5-triazin (146).....	310
8.2.4.18	2-{3-Methoxy-4-[(trimethylsilyl)ethinyl]-phenyl}-..... 4,6-bis{4-[(trimethylsilyl)ethinyl]-phenyl}-1,3,5-triazin (147).....	312
8.2.4.19	2,4,6-Tris(4-ethinylphenyl)-1,3,5-triazin (138).....	313
8.2.5	Phosphonsäureester-substituierte Triazin-Linker.....	324
8.2.5.1	4-Iod-3-nitro-benzoesäure (161).....	324
8.2.5.2	4-Iod-3-nitro-benzoesäurechlorid (162).....	324
8.2.5.3	2-(4-Iod-3-nitrophenyl)-4,6-bis(4-iodphenyl)-1,3,5-triazin (159).....	325
8.2.5.4	(4-Bromphenyl)phosphonsäure-diethylester (165).....	326
8.2.5.5	[4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]-..... phosphonsäurediethylester (166).....	326
8.2.5.6	2,4,6-Tris[4'-(diethoxyphosphoryl)-(1,1'-biphenyl)-4-yl]-..... 1,3,5-triazin (167).....	327
8.2.5.7	2-[4'-(Diethoxyphosphoryl)-2-nitro-(1,1'-biphenyl)-4-yl]-4,6-bis..... [4'-(diethoxyphosphoryl)-(1,1'-biphenyl)-4-yl]-1,3,5-triazin (168).....	329
8.3	Stilben-basierte Linker.....	331
8.3.1	Di- und Tetracarboxystilben-Linker.....	331
8.3.1.1	(<i>E</i>)-1,2-Bis[4-(methoxycarbonyl)phenyl]ethen (173).....	331
8.3.1.2	(<i>E</i>)-1,2-Bis[3,5-bis(methoxycarbonyl)phenyl]ethen (171).....	331
8.3.1.3	(<i>E</i>)-1,2-Bis[3,5-bis(carboxy)phenyl]ethen (7).....	332
8.3.2	Biphenyl- und diphenylethin-substituierte Stilben-Linker.....	334
8.3.2.1	(<i>E</i>)-1,2-Bis(4-bromphenyl)ethen (175).....	334
8.3.2.2	(<i>E</i>)-4,4'-Bis[3,5-bis(methoxycarbonyl)phenyl]-stilben (178).....	335
8.3.2.3	(<i>E</i>)-4,4'-Bis[3,5-bis(carboxy)phenyl]-stilben (8).....	336
8.3.2.4	2-Methyl-4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-..... benzoesäuremethylester (180).....	337
8.3.2.5	(<i>E</i>)-4,4'-Bis[4-(methoxycarbonyl)-3-methyl-phenyl]-stilben (181).....	338
8.3.2.6	(<i>E</i>)-4,4'-Bis[4-carboxy-3-methyl-phenyl]-stilben (183).....	339
8.3.2.7	(<i>E</i>)-4,4'-Bis(trimethylsilylethinyl)stilben (184).....	340
8.3.2.8	(<i>E</i>)-4,4'-Bis(ethinyl)stilben (176).....	341

8.3.2.9	(E)-4,4'-Bis{[3,5-bis(ethyloxycarbonyl)phenyl]-ethin-1-yl}- stilben (186)	341
8.4	Postsynthetische Modifikation	343
8.4.1	Wasserstoffbrückenbindungsbausteine für die kovalente postsynthetische Modifikation	343
8.4.1.1	2-(<i>tert</i> -Butylcarbonylamido)-pyridin (200)	343
8.4.1.2	2-(<i>tert</i> -Butylcarbonylamido)-3-formyl-pyridin (201)	344
8.4.1.3	2-Amino-3-formyl-pyridin (202)	345
8.4.1.5	2-[(Succinimidooxy)-carbonyl]pyridin (212)	346
8.4.1.6	2-Pyridincarbonsäurechlorid-hydrochlorid (214)	347
8.4.1.7	2-Pyridincarbonsäureanhydrid (222)	347
8.4.1.8	2-(Acetamido)-6-methylpyridin (224)	348
8.4.1.9	6-(Acetamido)-pyridin-2-carbonsäure (225)	349
8.4.1.10	Dimer von 2-Isocyanatopyridin (229)	349
8.4.1.11	<i>N</i> -Pyridin-2-yl- <i>O</i> -ethylcarbammat (231)	350
8.4.2	Fluoreszenzrezeptor für die koordinative postsynthetische Modifikation	351
8.4.2.1	9-(Brommethyl)-anthracen (245)	351
8.4.2.2	9-(Azidomethyl)-anthracen (246)	352
8.4.2.3	9-(Aminomethyl)-anthracen (247)	352
8.4.2.4	9-(Isothiocyanatomethyl)anthracen (248)	353
8.4.2.5	1-(Anthracen-9-ylmethyl)-3-(phenylmethyl)thioharnstoff (249)	354
8.4.2.6	1-(Anthracen-9-ylmethyl)-3-benzylthioharnstoff (243)	355
9	Literaturverzeichnis	357

1 Einleitung

Metall-organische Gerüstverbindungen^[1–6] (*metal-organic frameworks*, MOFs) oder auch poröse Koordinationspolymere (*porous coordination polymers*, PCPs) sind durch bi- oder polydentate organische Liganden (Linker) aufgebaute Hybridnetzwerke, welche durch Metallionen untereinander verknüpft sind. Die ein-, zwei- oder drei-dimensionalen Strukturen bilden ein reguläres Porensystem (Mikro- bis Mesoporen) und besitzen eine daraus resultierende, hohe Oberfläche. Vielfältige Eigenschaften wie z. B. die strukturelle Flexibilität (*soft porous crystals*^[7–9]) und die Möglichkeit der Variation der Porengröße und -form, der Struktur und Beschaffenheit der organischen Linker sowie der Oberflächenfunktionalität und damit ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften machen sie zu vielversprechenden Materialien in Bereichen wie der Gas-Sorption^[10–12], Trennung^[13], Katalyse^[14–16], Sensorik^[17], Wirkstoff-Transport^[18–21] und vielem mehr.^[1,3,22–24]

Zwar geht das strukturelle Konzept eines Koordinationsnetzwerks und die Bezeichnung „Koordinationspolymer“ auf den Beginn des 20. Jahrhunderts zurück, die genauere Untersuchung dieser Materialien war jedoch erst durch die Möglichkeit der Röntgenbeugung gegeben.^[3] So erfuhren die zwei-dimensionalen, cyano-verbrückten HOFMANN-Verbindungen^[25] (1897) ihre strukturelle Charakterisierung erst 1949^[26], das erste drei-dimensionale Netzwerk „Berliner Blau“^[27] (1936) erst durch IWAMOTO^[28] im Jahre 1967. Im Jahr 1959 publizierte SAITO^[29] mit der Kristallstruktur von Bis(adiponitril)kupfer(I)nitrat das erste metall-organische Hybridnetzwerk. Für diese Art von Verbindungen führte YAGHI^[30] 1995 die Bezeichnung „metal-organic framework“ ein. Die Charakterisierung dieser Verbindungen durch die *reversible* Ad- und Desorption von Gast-Molekülen ohne Verlust des strukturellen Aufbaus als *permanent poröse* Materialien (in Analogie zu den Zeolithen) erfolgte erstmals 1997.^[31–32]

Im Jahr 1999 verhalf YAGHI^[33] dieser Substanzklasse mit der Darstellung des stabilen und hochporösen MOF-5 zum Durchbruch. Dieser setzt sich aus Zn_4O -Clustern zusammen, welche durch jeweils sechs Terephthalat-Ionen (BDC-Linker, *benzene dicarboxylic acid*) untereinander zu einem kubischen, drei-dimensionalen und hochporösen Netzwerk verknüpft sind (s. Abb. 1.1). Die Verbindung besitzt permanente Porosität, ist stabil bis zu einer Temperatur von 300 °C und mit einer Oberfläche von 3800 m²/g^[34] (*Brunauer-Emmett-Teller*, BET^[35–36]) liegt diese weit über den Sorptionskapazitäten der Zeolithe. MOF-5 zählt zu den am besten untersuchten Verbindungen seiner Klasse.

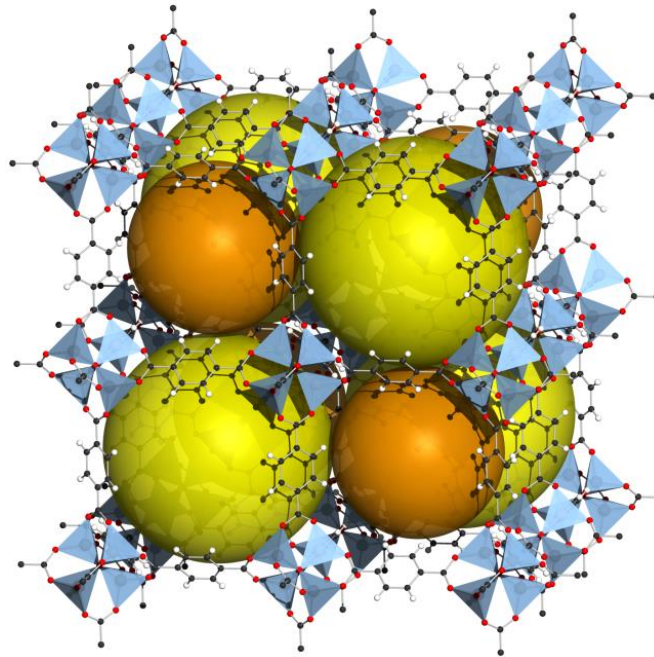


Abb. 1.1 Acht Zellen der Struktur von MOF-5. Die gelben/orangefarbene Kugeln verdeutlichen die zwei unterschiedlichen Durchmesser der Poren (13.8 und 9.2 Å). Die vier Zn₄O-Tetraeder sind in **blau** dargestellt. (•) Kohlenstoff, (◦) Wasserstoff, (◦) Sauerstoff (Bild: T. Boehle^[1]).

1.1 Die Darstellung poröser MOFs

Bei der Modifizierung der chemischen und physikalischen Eigenschaften von MOFs ist vor allem die Veränderung der Porenfunktionalität (s. Kap. 1.2) und die Vergrößerung der Porenoberfläche sowie der Porendurchmesser von großem Interesse. Meilensteine bei der Darstellung neuer Strukturen mit großen BET-Oberflächen waren neben MOF-5^[33] (3800 m²/g)^[34], MOF-177^[37-38] (4150 m²/g), MIL-101^[39] (4230 m²/g), UMCM-1^[40] und UMCM-2^[41] (4160 und 5200 m²/g). Eine Strategie zur Darstellung neuer hochporöser Strukturen ist die Erweiterung der eingesetzten Linker: Die aktiven Adsorptionsstellen pro Masseneinheit nehmen bei der Verwendung von verlängerten Linkern zu. Die Verwendung von immer längeren Linkern ist jedoch durch die Interpenetration, also dem Ineinanderwachsen zweier identischer Netzwerke, und der zunehmenden Labilität der Netzwerke (viele Netzwerke kollabieren bei der „Aktivierung“, also der Desorption aller Gastmoleküle im Vakuum) limitiert. Während die Interpenetration zweier Netzwerke mitunter durch eine Anpassung der Reaktionsbedingungen^[42], dem Einsatz von Additiven^[43] oder der Wahl einer Struktur verhindert werden kann, deren Topologie die Interpenetration unmöglich

macht^[44], können schonendere Aktivierungsmethoden, wie die Trocknung mit überkritischem Kohlenstoffdioxid, den Zerfall mancher Netzwerke verhindern^[45].

Bei der Konstruktion eines hochporösen MOFs ist weiterhin zu beachten, dass die angegebene BET-Oberfläche oft mit der geometrischen Oberfläche eines MOFs korreliert, was die Notwendigkeit eines nicht zu großen Porendurchmessers mit sich bringt (die Interpenetration zweier Strukturen und die damit verbundenen Erhöhung der Gesamtoberfläche kann in diesem Zusammenhang also durchaus sinnvoll sein, s. Kap. 1.1.1).^[36,46-47] Darüber hinaus bieten die eventuell vorhandenen funktionellen Gruppen in den Poren und die Metall-SBUs (*secondary building units*, SBUs) zusätzlich aktive Adsorptionsstellen. Eine *in situ*-Kristallstrukturuntersuchung von MOF-5 bei der Adsorption von Stickstoff zeigte, dass die Adsorptionsstellen nicht nur an der Fläche und den Ecken der Benzoleinheit zu lokalisieren sind, sondern auch an der Zinkoxid-SBU, was mit ein Grund für die hohe Oberfläche bei vergleichsweise kleinem Linker des MOF-5 ist.^[48] Die stufenweise Erweiterung durch zusätzlich eingefügte Phenylringe (IRMOFs^[42], s. u.) führt nach SCHNOBRICH^[49] (der die theoretische Oberfläche bei Einsatz eines unendlich langen Polyphenyl-Linkers berechnete) zu einer maximalen Oberfläche von 10577 m²/g. Zur Konstruktion neuer hochporöser Strukturen ist also sowohl die Wahl der Struktur, als auch der Einsatz neuartiger, verlängerter und/oder funktionalisierter Linker von entscheidender Bedeutung. Eine Strategie zur gezielten Implementation erweiterter Linker in eine Struktur unter Beibehalt dieser bietet die retikuläre Synthese.^[50]

Retikuläre Synthese

Ein grundlegendes Problem bei der klassischen Synthese von Festkörpermaterialeien ist die mangelnde Kontrolle über die Struktur des Produkts, da die Korrelation zwischen dieser und den Edukten oft gering ist. Zudem erhöht die Flexibilität koordinativer Bindungen die strukturelle Vielfalt. Um eine Voraussage über eine bestimmte Zielstruktur und deren Eigenschaften treffen zu können (in Analogie zur Retrosynthese in der organischen Chemie) ist es notwendig, bestimmte unveränderbare Baueinheiten (SBUs, s. o.) miteinander zu kombinieren.^[51-52] Dazu müssen diese direkt eingesetzt werden oder die jeweiligen Synthesebedingungen zur *in situ*-Darstellung dieser bekannt sein. Diese, als „retikuläre Synthese“ (*reticular synthesis*^[50]) bezeichnete Strategie sei kurz am Beispiel des MOF-5 (s. Kap.1, Abb. 1.1) verdeutlicht: Im MOF-5 sind jeweils vier Zinkatome zentral über ein

Sauerstoffatom verbrückt und durch jeweils drei Sauerstoffatome der insgesamt sechs Carboxylatgruppen umgeben (s. Abb. 1.2, a). Jedes dieser sechs Carboxylat-Kohlenstoffatome besetzt eine Ecke der oktaedrischen SBU, jede SBU umfasst also vier ZnO_4 -Tetraeder (s. Abb. 1.2, b + c). In der kubischen Struktur des MOF-5 besetzen diese Oktaeder die Ecken und sind über die Kanten durch Benzol-Linker (s. Abb. 1.2, d + e) untereinander verknüpft. In der Praxis wird demnach ein Zinksalz mit Terephthalsäure unter genau den Synthesebedingungen umgesetzt, die eine Bildung der oktaedrischen SBU begünstigen, um die gewünscht Struktur zu erhalten. Aufgrund der Größe und der relativ starren Eigenschaften von SBU und Linker resultiert eine besonders stabile und poröse Struktur.^[50] Auf einige der auf diese Weise dargestellten isoretikularen Strukturen durch den Einsatz linearer bidentater und trigonaler tri- und hexadenter Linker wird im Folgenden detaillierter eingegangen.^[51-59]

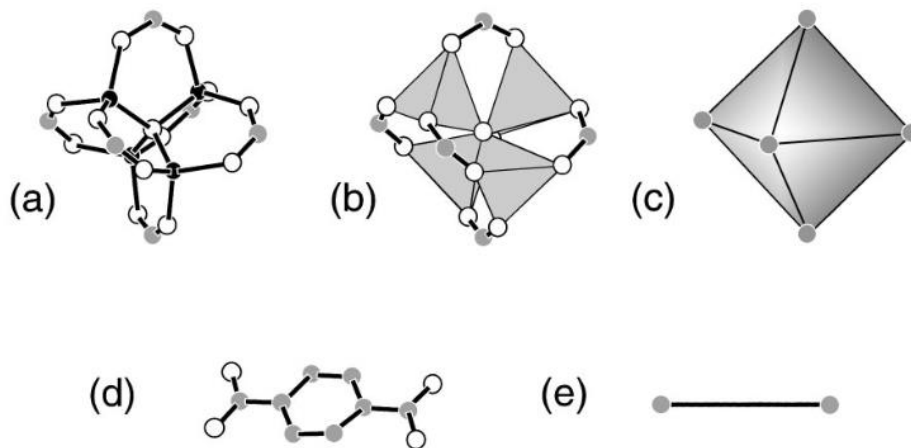


Abb. 1.2 Die Baueinheiten des MOF-5: (a) Vier Zinkatome (•) sind zentral über ein Sauerstoffatom (◦) verbrückt und von sechs Carboxylatgruppen umgeben. (b) Die selben vier ZnO_4 -Tetraeder. (c) Die oktaedrische $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6$ -SBU. Alle sechs Ecken sind durch die Carboxylat-Kohlenstoffatome (•) besetzt. (d) Der BDC-Linker. (e) Der BDC-Linker vereinfacht als „Link“ dargestellt, dessen Enden den Carboxylat-Kohlenstoffatomen (•) entsprechen.^[51] (Bild aus [51]).

Lineare bidentate Linker

Die Strategie der retikularen Synthese ermöglicht die gezielte Veränderung der Poreneigenschaften, wie Größe, Oberfläche und chemischer Funktionalisierung. Auf diese Weise kombinierte YAGHI^[42] die $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6$ -SBU mit weiteren bidentaten Linkern unter Beibehalt der Struktur (unter Anpassung der Reaktionsbedingungen der ursprünglichen MOF-5-Synthese^[33]), wie verschieden funktionalisierten Terephthalsäuren, Biphenyl- oder Terphenyldicarbonsäuren. Bei dieser Serie isoretikularer MOFs (IRMOF-1 – IRMOF-16, wobei der IRMOF-1 dem oben besprochenen MOF-5 entspricht) nimmt der innere Porendurchmesser bei dem Einsatz z. B. einer dipentoxy-funktionalisierten (IRMOF-5) gegenüber der unfunktionalisierten Terephthalsäure (IRMOF-1, bzw. MOF-5) erwartungsgemäß ab (von 18.5 Å auf 12.8 Å). Durch den Einsatz von Biphenyl- (IRMOF-10) und Terphenyldicarbonsäure (IRMOF-16) hingegen, konnte der innere Porendurchmesser auf 24.5 Å, bzw. 28.8 Å vergrößert werden.

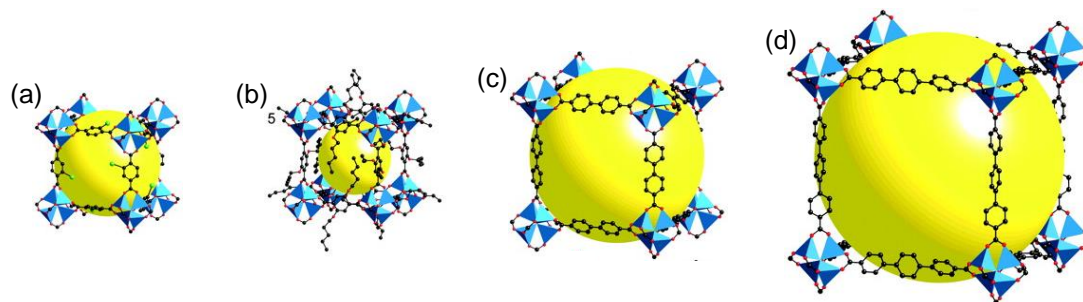


Abb. 1.3 Kristallstrukturen einiger ausgewählter IRMOFs. Die Zinktetraeder sind in **blau** dargestellt, die Sauerstoffatome in **rot** und die Linker in **schwarz**. Die gelbe Kugel veranschaulicht den inneren Durchmesser der Poren. (a) IRMOF-1/MOF-5 [$\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$], $r_{\text{Poren}} = 18.5 \text{ \AA}$. (b) IRMOF-5 [$\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC-OC}_5\text{H}_{11})_3$], $r_{\text{Poren}} = 12.8 \text{ \AA}$. (c) IRMOF-10 [$\text{Zn}_4\text{O}(\text{BPDC})_3$], $r_{\text{Poren}} = 24.5 \text{ \AA}$. (d) IRMOF-16 [$\text{Zn}_4\text{O}(\text{TPDC})_3$], $r_{\text{Poren}} = 28.8 \text{ \AA}$.^[42] (Bild aus [42]).

Trigonale, tridentate Linker

Der Ersatz des tridentaten TCA-Linkers ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{TCA})_2$, MOF-150^[62]) durch den BTB-Linker ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{BTB})_2$, MOF-177^[38]) in Kombination mit der $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6$ -SBU unter den bereits etablierten Bedingungen^[33] (s. Abb. 1.4) ist ein Beispiel für die Unterbindung der Interpenetration durch die Wahl eines nicht-interpenetrierfähigen Netzwerkes (s. o.).

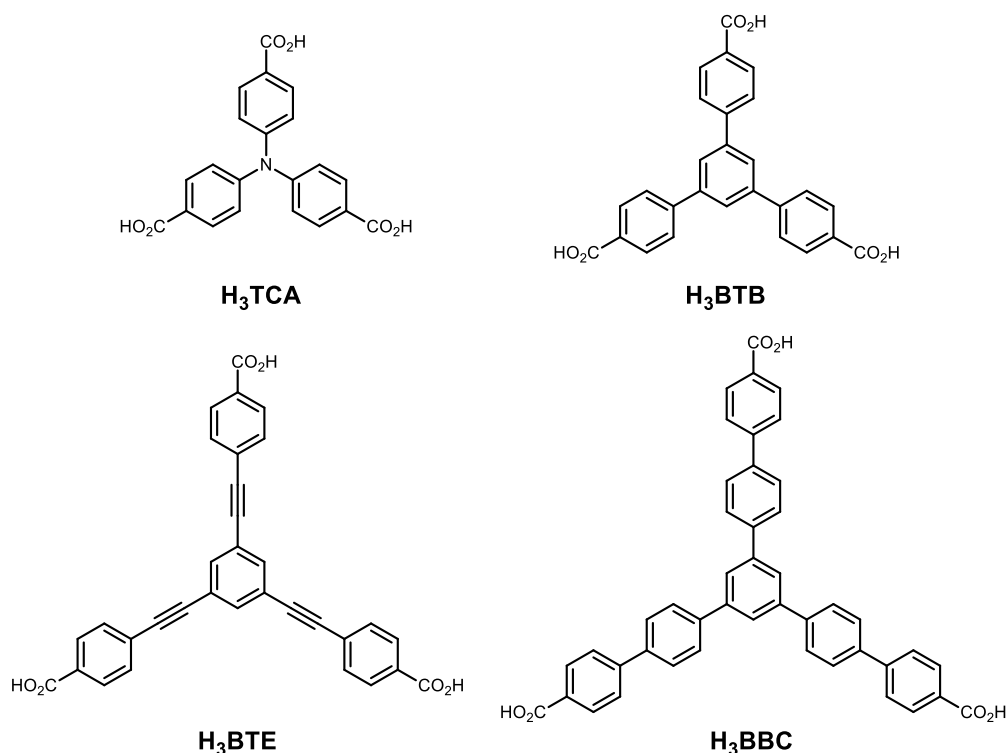


Abb. 1.4 Einsatz tridentater Linker zur Darstellung isoretikularer Strukturen mit der $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6$ -SBU: (a) $\text{Zn}_4\text{O}(\text{TCA})_2$ [MOF-150]^[62]; interpenetriert und ist nicht isostrukturell mit den folgenden Verbindungen, (b) $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BTB})_2$ [MOF-177]^[38], (c) $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BTE})_2$ [MOF-180]^[44], (d) $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BBC})_2$ [MOF-200]^[44].

Die in diesem Fall gebildete nicht-interpenetrierende Struktur ließ sich durch den Einsatz erweiterter tridentater Linker erfolgreich erweitern ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{BTE})_2$, MOF-180 und $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BBC})_2$, MOF-200; s. Abb. 1.5).^[44] MOF-200 zeichnet sich durch eine Dichte von 0.20 g/cm^3 (MOF-5: 0.59 g/cm^3) und der bis heute höchsten publizierten CO_2 -Aufnahmekapazität aus (2347 mg/g bei 50 bar und 298 K). Die BET-Oberfläche beträgt $4530 \text{ m}^2/\text{g}$. Durch den kombinierten Einsatz des BTE-Linkers mit der Biphenyldicarbonsäure im MOF-210 wurde mit $6240 \text{ m}^2/\text{g}$ einer der bis heute höchsten Porenoberflächen erzielt.^[44]

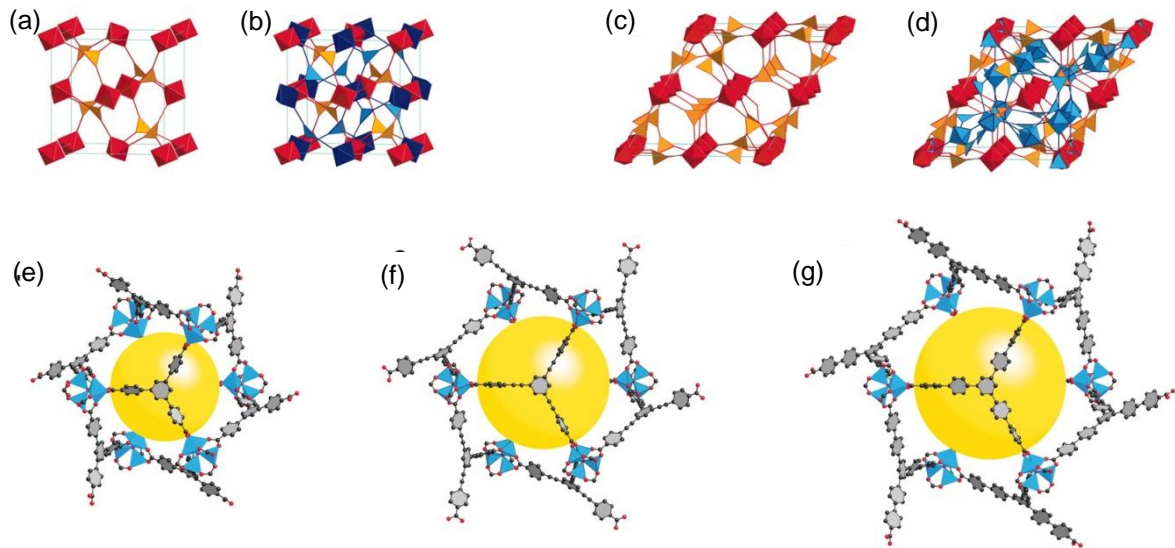


Abb. 1.5 (a) Ein einzelnes Netzwerk des MOF-150. (b) Zwei interpenetrierende Netzwerke im MOF-150. (c) Ein einzelnes Netzwerk im MOF-177/180/200. (d) Die Interpenetration zweier identischer Netzwerke im MOF-177/180/200 ist nicht möglich. (e) Kristallstruktur von MOF-177 $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BTB})_2]$. (f) Kristallstruktur von MOF-180 $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BTE})_2]$. (g) Kristallstruktur von MOF-200 $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BBC})_2]$. Die Zinktetraeder sind in **blau** dargestellt, die Sauerstoffatome in **rot** und die Linker in **schwarz**.^[44] (Bild aus [44]).

Ein weiteres Beispiel für diese Synthese isoretikulärer Strukturen durch Verwendung erweiterter polydentater Linker ist HKUST-1^[63] (*Hongkong University of Science and Technology*). Diese Verbindung setzt sich aus $\text{Cu}_2(\text{CO}_2)_4$ -SBUs zusammen: Dabei sind zwei Kupferatome über vier Carboxylatgruppen verbrückt. Aufgrund ihrer Schaufelrad-ähnlichen Struktur, werden sie oft als „paddlewheel“-SBUs bezeichnet. Die axialen Koordinationsstellen sind unbesetzt und derartige Lewis-saure Zentren können beispielsweise durch Gastmoleküle besetzt oder als aktive Zentren in der heterogenen Katalyse eingesetzt werden (s. a. Kap. 1.2 und Kap. 6.2).^[64-65] Auch können sie als Verknüpfungspunkt z. B. für Bipyridyle zum Aufbau zwei-dimensionaler Strukturen dienen. Im HKUST-1 sind die $\text{Cu}_2(\text{CO}_2)_4$ -SBUs über tridentate BTC-Linker (*benzene tricarboxylic acid*) verbrückt (s. Abb. 1.6). Die dreidimensionale Struktur bietet Kanäle von 1 nm Durchmesser, zeigt eine hohe thermische Stabilität und bietet eine BET-Oberfläche von $1800 \text{ m}^2/\text{g}$.

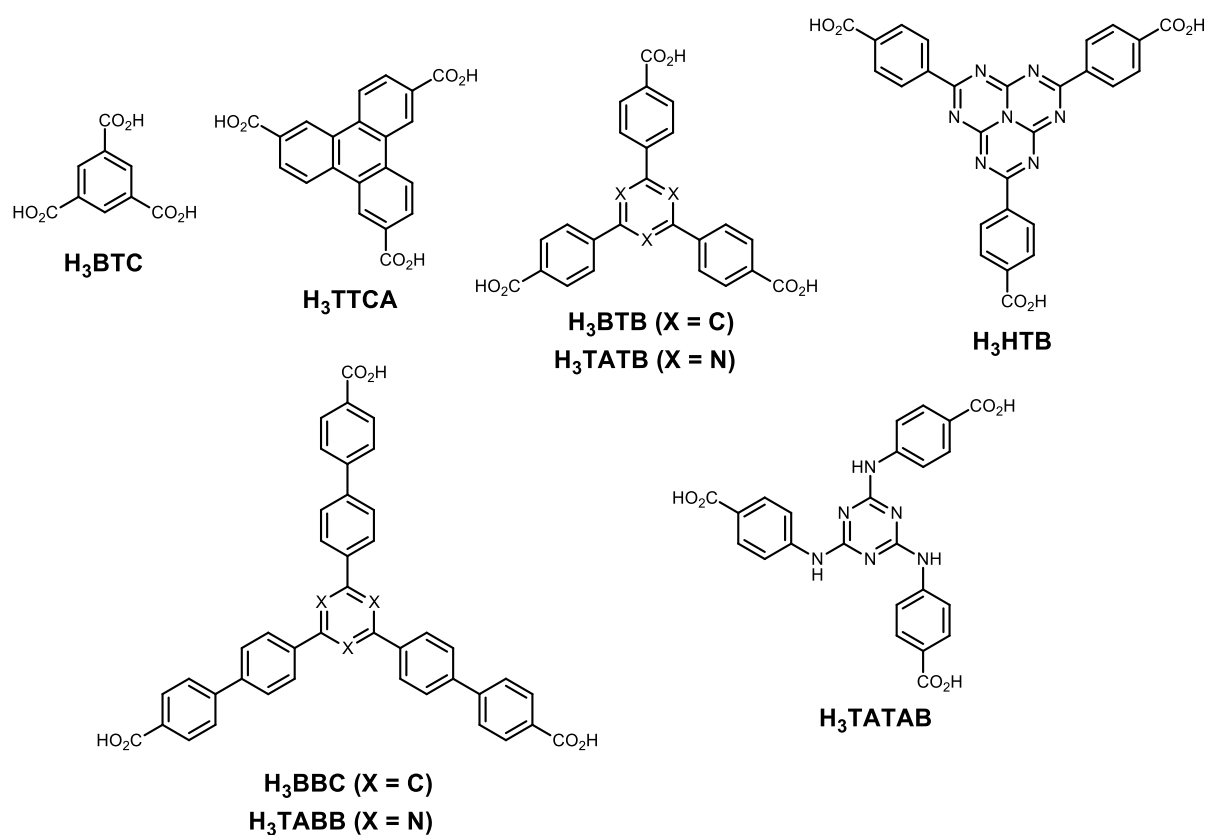


Abb. 1.6 Einsatz tridentater Linker zur Darstellung isoretikulärer Serien mit der Cu₂(CO₂)₄-SBU: (a) Cu₃(BTC)₂ [HKUST-1]^[63], (b) Cu₃(TTCA)₂ [PCN-20]^[66], (c) Cu₃(BTB)₂ [MOF-14, MOF-143]^[67-68] [a], (d) Cu₃(TATB)₂ [PCN-6, PCN-6']^{[69][43][a]}, Cu₃(HTB)₂ [PCN-HTB, PCN-HTB']^{[70][a]}, Cu₃(BBC)₂ [MOF-399]^[71], Cu₃(TABB)₂ [MOF-388]^{[71][b]}, Cu₃(TATAB)₂ (Meso-MOF-1)^[72].

[a] Von diesen Strukturen existieren sowohl eine interpenetrierte als auch eine nicht-interpenetrierte Struktur.
[b] Diese Struktur interpenetriert.

Durch den Einsatz verschiedener tridentater Linker (s. Abb. 1.6) konnten zwei isoretikuläre Serien dieser Verbindung dargestellt werden, wobei die Länge der Elementarzelle vom MOF-399^[71] [Cu₃(BBC)₂] um den Faktor 17.4 größer als die der Ursprungsverbindung HKUST-1 ist (86.31 Å statt 26.34 Å, s. Abb. 1.7). Der innere Porendurchmesser beträgt 43.2 Å, die Verbindung hat mit 94 % des Gesamtvolumen den bisher größten publizierten Hohlraum ist und mit 0.126 g/cm³ die bisher niedrigste Dichte (bulk).

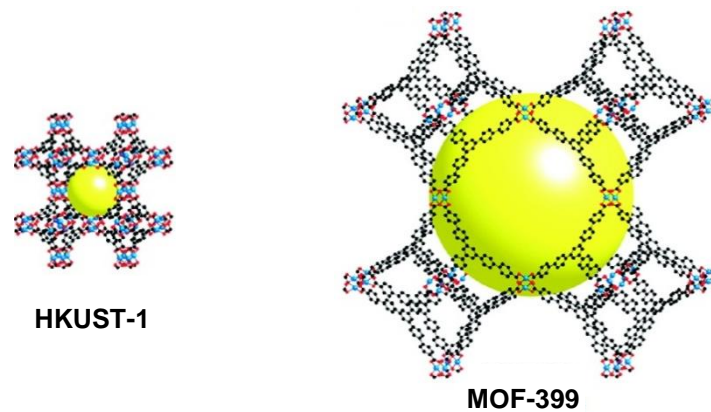


Abb. 1.6 Kristallstrukturen von HKUST-1/MOF-199 [$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$] und MOF-399 [$\text{Cu}_3(\text{BBC})_2$]. Die Zellparameter nehmen um den Faktor 17.4 zu. Die Zinktetraeder sind in **blau** dargestellt, die Sauerstoffatome in **rot** und die Linker in **schwarz**. (Bild aus [2]).

Hexadentate Linker

Der Einsatz des hexadentaten BHEI-Linkers in NU-111 ($\text{Cu}_3(\text{BHEI})$) ist ein Beispiel für die Verwendung eines Hexacarboxylats als Linker. HUPP^[73] konnte zeigen, dass der Einsatz von Dreifachbindungen anstelle von Phenylringen eine weitere Strategie zur Erhöhung der Porenoberfläche darstellt. Diese liegt bei Einsatz des hexadentaten

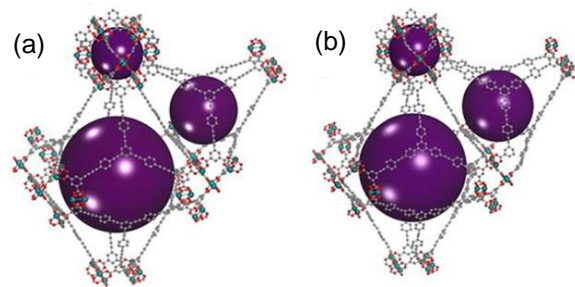


Abb. 1.7 Kristallstrukturen von NU-109 (a) und NU-110 (b). Die violetten Kugeln verdeutlichen die drei unterschiedlich großen Käfige innerhalb der Struktur.^[45] (Bild aus [45]).

BHEI-Linkers in NU-111 ($\text{Cu}_3(\text{BHEI})$) über der von PCN-69 ($\text{Cu}_3(\text{BTPI})$) und NOTT-112 ($\text{Cu}_3(\text{BTPI})$) (s. Abb. 1.8). Die isoretikuläre Serie unter dem Einsatz von verlängerten trigonalen hexadentaten Linkern mit der $\text{Cu}_2(\text{CO}_2)_4$ -SBUs ist die bisher ausführlichste zur Implementierung stark verlängerter, trigonaler Linker. Der NU-109 ($\text{Cu}_3(\text{BNETPI})$) und der NU-110 ($\text{Cu}_3(\text{BHEHPI})$) bieten unter Verwendung der beiden längsten bisher verwendeten trigonalen hexadentaten Linker TTEI und BNETPI die bisher höchsten publizierten Oberflächen ($7010 \text{ m}^2/\text{g}$ und $7140 \text{ m}^2/\text{g}$) (s. Abb. 1.7 und Abb. 1.8). Den Rekord des größten Porenvolumens mit $4.04 \text{ cm}^3/\text{g}$ hält ebenfalls der NU-110. Die mit 9 wt % (56 bar, 77 K) höchste Wasserstoffaufnahmekapazität hat der NU-100 $\text{Cu}_3(\text{TTEI})$.^[45]

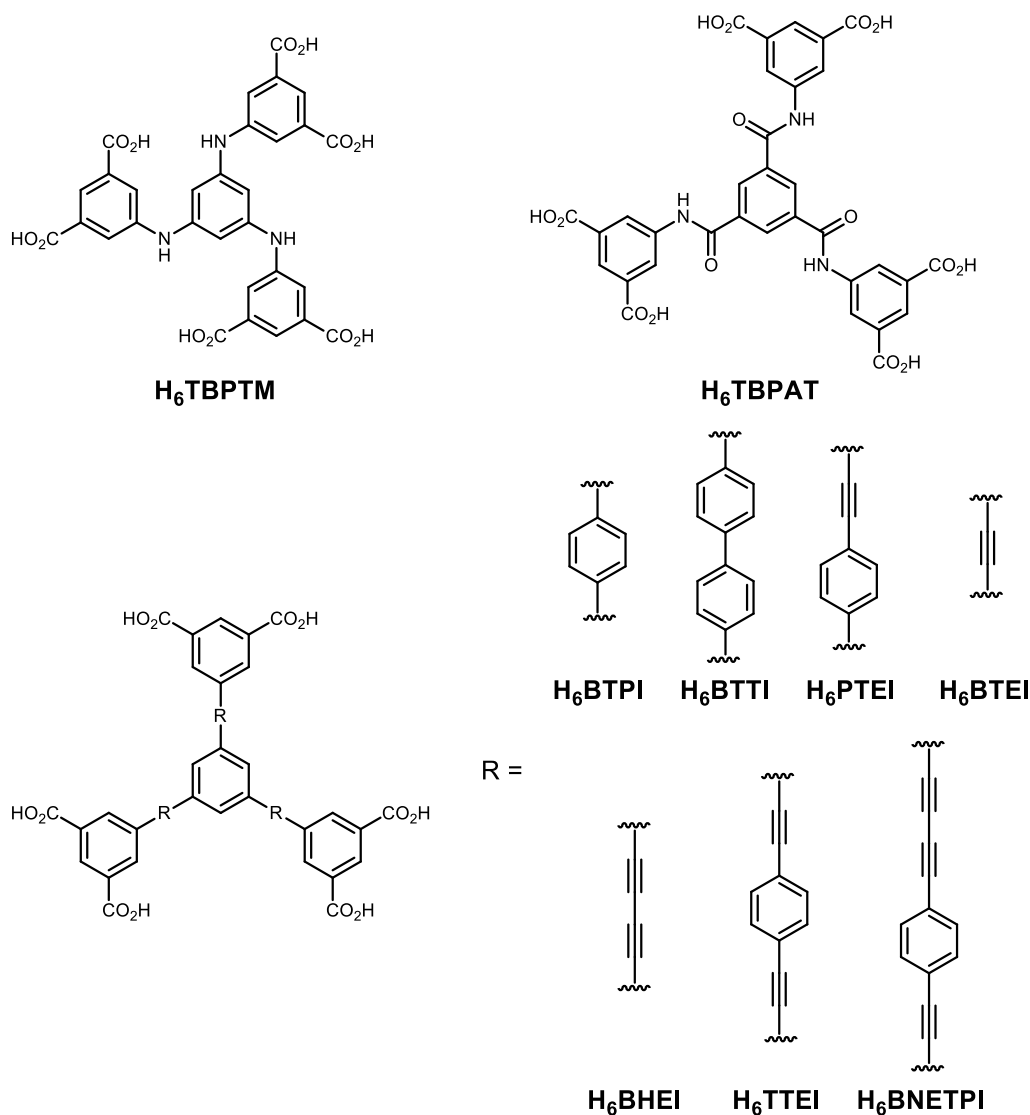


Abb. 1.8 Einsatz verlängerter hexadentater Linker zur Darstellung folgender isoretikularer Struktur unter Verwendung einer $\text{Cu}_2(\text{CO}_2)_6\text{-SBU}$: (a) $\text{Cu}_3(\text{TBPTM})^{[74]}$, (b) $\text{Cu}_3(\text{TBPAT})^{[75]}$, (c) $\text{Cu}_3(\text{BTPI})$ [NOTT-112]^[76], (d) $\text{Cu}_3(\text{PTEI})$ [NOTT-116/PCN-68]^[68,77], (e) $\text{Cu}_3(\text{BTEI})$ [PCN-61]^[78], (f) $\text{Cu}_3(\text{BTTI})$ [PCN-69]^[79], (g) $\text{Cu}_3(\text{TTEI})$ [PCN-610/NU-100]^[68], (h) $\text{Cu}_3(\text{BNETPI})$ [NU-109]^[45], (i) $\text{Cu}_3(\text{BHEHPI})$ [NU-110/NU-110]^[45], (j) $\text{Cu}_3(\text{BHEI})$ [NU-111]^[73]. Nicht abgebildet: $\text{Cu}_3(\text{NTEI})$ [PCN-66]^{[73][45]}, $\text{Cu}_3(\text{BTETCA})$ [NU-108]^[80].

Die oben aufgeführten Beispiele verdeutlichen das Potential der retikularen Synthese unter dem Einsatz stark erweiterter Linker. Neben den oben bereits erwähnten Problemen der Interpenetration und der Labilität solcher Netzwerke bleibt die mangelnde Verfügbarkeit entsprechender Linker eines der größten Hindernisse bei der Erforschung hochporöser Strukturen. Während bei der Verwendung von Linkern mit Benzolkern bereits zahlreiche Beispiele beschrieben sind (s. Abb. 1.8), beschränkt sich die Zahl an Linkern mit Triazin-kernen auf drei Beispiele (s. Kap. 1.1.1). Bis heute sind keine hexadentaten Triazin-Linker bekannt, auch funktionalisierte Varianten sind nicht beschrieben.

Im Gegensatz dazu kommen erweiterte lineare, bidentate Linker, wie Biphenyl- oder Terphenyldicarbonsäuren mittlerweile in vielen Strukturen zum Einsatz, was vor allem an ihrer kommerziellen Verfügbarkeit liegt. Hier bleibt die Einführung von funktionellen Gruppen und die damit verbundene Oberflächefunktionalisierung der Poren einer der Hauptaufgaben. Bei alternativen bi- und tetradentaten linearen Systemen, wie beispielsweise Stilben-basierten Linkern, ist eine Erweiterung bis heute hingegen nicht bekannt.

Im Folgenden seien ausgewählte Strukturen vorgestellt, die sich für eine isoretikuläre Erweiterung unter Einsatz von Triazin- (Kap. 1.1.1), Stilben- (Kap. 1.1.2) und Biphenyl-basierten (Kap. 1.1.3) Linkern anbieten.

1.1.1 Triazin-basierte Strukturen

Von den in Kap. 1.1 beschriebenen Triazin-basierten Linkern soll im Folgenden nur auf die rein aromatischen Systeme H₃TATB und H₃TABB eingegangen werden (s. Abb. 1.10). Die Verwendung des Melamin-basierten H₃TATAB findet in nur wenigen Strukturen seine Anwendung (s. a. Kap. 1.1).^[72,81-82] Erwähnt sei zudem der Einsatz des Pyridin-substituierten Triazins (TPT) in MOFs, dessen Stickstoff (ähnlich eingesetzter Bipyridyl-Linker) ebenfalls an Metallzentren koordinieren kann (s. Abb. 1.9).^[83-85] Die durch ionothermale Trimerisierung aromatischer Nitrile gebildeten mikroporösen und thermisch stabilen Triazin-basierten Polymernetzwerke (*covalent triazine frameworks*, CTFs^[86-90]) seien an dieser Stelle ebenfalls erwähnt. Sie stellen einen Teil neuartiger und vielversprechender poröser, kovalent verknüpfter organischer Netzwerke dar (*covalent organic frameworks*, COFs^[91-93]).

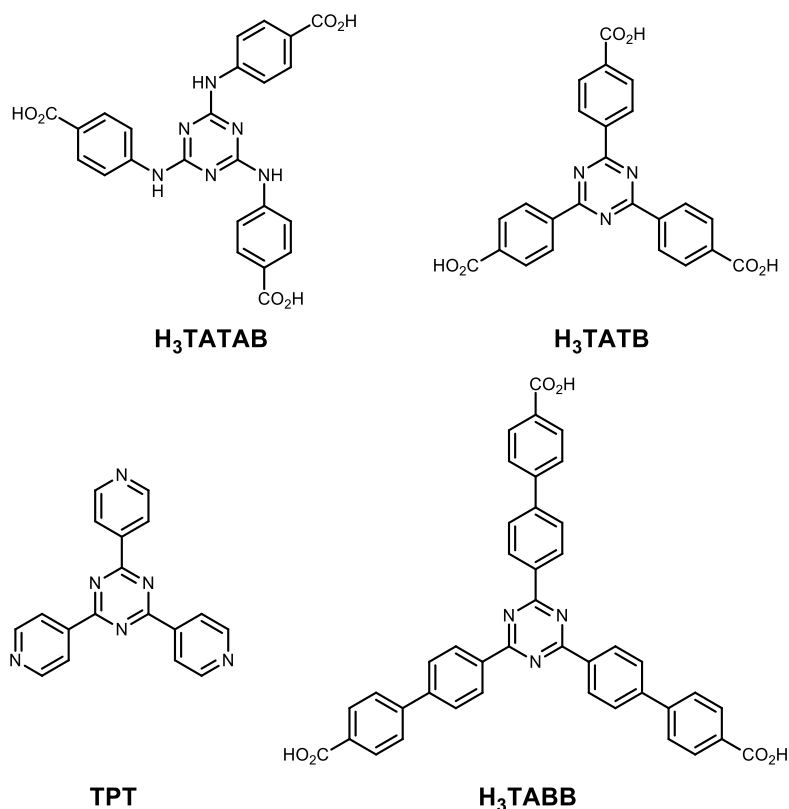


Abb. 1.10 Verwendete Triazin-basierte Linker zum Aufbau von MOFs.

Der H₃TATB-Linker (s. Abb. 1.10) findet in einer Vielzahl von Strukturen seinen Einsatz, vor allem in Kombination mit Zink und Kupfer, aber auch Mangan, Cadmium, Nickel, Kobalt und einigen seltenen Erden.^[47,70,94-104] Im Hinblick auf eine isoretikuläre Funktionalisierung und Erweiterung dieser Strukturen werden im Folgenden drei hervorgehoben.

PCN-6, PCN-6` [Cu₃(TATB₂)]

Die Abwesenheit der Wasserstoffatome am Triazinkern des H₃TATB (im Gegensatz zu den entsprechenden Benzol-basierten Linkern) führt zu einer Koplanarität der peripheren Aromaten (durchschnittlicher Diederwinkel: 4.5 °). Die wesentlich stärkere Delokalisierung der π -Elektronen und die damit verbundene Verstärkung der intermolekularen Wechselwirkungen machte sich ZHOU^[47] im Jahr 2006 bei der Konstruktion eines interpenetrierenden Netzwerkes unter Verwendung der Cu₂(CO₂)₄-SBU zur Optimierung der Wasserstoffaufnahme Kapazität^[53,57,105–109] zunutze (PCN-6: isostrukturell zu HKUST-1^[63]). Die daraus resultierende Verdoppelung der Oberfläche, die Verringerung des Porendurchmessers (und ein damit verbundener, besserer „fit“ für das Wasserstoffmolekül) und die axialen, unbesetzten Koordinationsstellen der Kupfer-SBU führen zu einer Wasserstoffaufnahme Kapazität von 1.9 Gew-% (760 torr, 77 K). Der innere Durchmesser des Hohlraums innerhalb der gebildeten Kubooktaeder beträgt 30.3 Å, die Oberfläche (Langmuir) beträgt 3800 m²/g. Beim Einsatz des non-planaren H₃BTB-Linkers (Diederwinkel: 37.1 °) unter ähnlichen Bedingungen resultiert eine Struktur unterschiedlicher Struktur (MOF-14^[67]).^[47]

Ein Jahr später gelingt ZHOU^[70] die Synthese des nicht-interpenetrierenden Netzwerk PCN-6` durch den Einsatz eines Additivs in Form von Oxalsäure. Die Oberfläche und die Wasserstoffaufnahme Kapazität dieser Verbindung nehmen erwartungsgemäß auf 2700 m²/g und 1.62 Gew-% (760 torr, 77 K) ab. Ein genauer Mechanismus dieser Synthese ist noch nicht bekannt.^[70]

Die hohe Oberfläche und die Möglichkeit der Darstellung interpenetrierter und nicht interpenetrierter Strukturen durch den Einsatz von Additiven machen den *mikroporösen* PCN-6/PCN-6` zu einem vielversprechenden Kandidaten für die isoretikuläre Erweiterung durch den Einsatz funktionalisierter und erweiterter Triazin-Linker.

Tb-MOF [Tb₁₆(TATB)₁₆]

Zur Darstellung eines *mesoporösen* MOFs verwendete KIM^[104] den H₃TATB-Linker in Kombination mit Terbiumnitrat. Das dreidimensionale Netzwerk hat eine Struktur, welche der von MIL-100 und MIL-101 ähnlich ist (MTN-Zeotyp^[39]) und umfasst zwei verschieden große Käfige: Ein *l*-Käfig (*large*) mit einem inneren Durchmesser von 4.7 nm und vier hexagonalen, sowie zwölf pentagonalen Fenstern, mit einem Durchmesser von 1.7 nm und 1.3 nm. Über

erstere sind die *l*-Käfige untereinander und über die pentagonalen Fenster mit *s*-Käfigen (*small*) verbunden. Diese haben einen inneren Durchmesser von 3.9 nm. Die BET-Oberfläche der Verbindung beträgt 1419 m²/g.^[104]

Für Anwendungen, bei denen es weniger auf eine hohe Oberfläche, sondern vielmehr auf die Substratdurchlässigkeit in den Poren ankommt (Katalyse, Wirt-Gast-Wechselwirkungen usw.) ist der mesoporöse Tb-MOF eine interessanter Kandidat für eine isoretikuläre Erweiterung durch den Einsatz funktionalisierter und erweiterter Triazine.

MOF-388 [Cu₃(TABB)₂]

Der Einsatz des um einen peripheren Phenylring verlängerten H₃TABB-Linker (s. Abb. 1.10) in Kombination mit der Cu₂(CO₂)₄-SBU führte zu dem interpenetrierenden Netzwerk MOF-388 [Cu₃(TABB)₂]. Dieses ist nicht isoretikular zu HKUST-1^[63] [Cu₃(BTC)₂] und besitzt die gleiche Topologie wie MOF-14^[67]/MOF-143^[45] [Cu₂(BTB)₃]. Die Erweiterung des Linkers führt zu einer Vergrößerung des inneren Durchmessers des Käfigs von 20.4 Å auf 27.1 Å.^[71]

Der Einsatz funktionalisierter Triazin-Linker könnte die Interpenetration der Netzwerke im MOF-388 verhindern und so großporige und funktionalisierte Verbindungen mit hohen Oberflächen zugänglich machen.

1.1.2 Stilben-basierte Strukturen

Stilben-basierte MOFs stellen eine weitere interessante Klasse im Hinblick auf eine isoretikuläre Erweiterung dar, was vor allem auf die speziellen Eigenschaften der eingesetzten Linker zurückzuführen ist: So zeigen einige auf Stilbenen basierende Strukturen Liganden-basierte Lumineszenz.^[110–112] Darüber hinaus bietet die Doppelbindung die Möglichkeit der postsynthetischen Modifikation (*postsynthetic modification*, PSM, s. Kap. 1.2): BAUER^[113] konnte zeigen, dass sich die Doppelbindung in einem Zn₄O(SDC)₃-MOF^[111] diastereoselektiv bromieren lässt. Im Gegensatz zu ebenfalls beschriebenen postsynthetischen Additionsreaktionen^[114] an Seitenketten ist dies ein rares Beispiel für die postsynthetische Modifizierung der Linkerstruktur selbst.

Fast alle bisher beschriebenen Stilben-basierten Strukturen bauen auf dem bidentaten Linker SDC und dem tetradentaten SBTC auf (s. Abb. 1.11). Von den bekannten Strukturen sollen zwei kurz hervorgehoben werden.

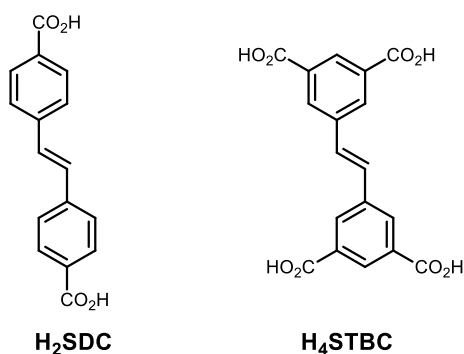


Abb. 1.11 Die Stilben-basierten Linker H₂SDC und H₄STBC.

CYCU-3 [Al(OH)(SDC)₂]

Diese aluminiumbasierte Struktur bildet ein dreidimensionales Netzwerk, das sowohl Mikro- als auch Mesoporen enthält. Die Porendurchmesser betragen 15.0 und 29.4 Å, die BET-Oberfläche beträgt 2757 m²/g. Die Wasserstoff- und Kohlenstoffdioxidaufnahmekapazitäten liegen bei 1.64 Gew.-% (1 atm, 77K), bzw. 12.45 Gew.-% (1 atm, 273 K).

PCN-11 [Cu₂(SBTC)]

Diese kupferbasierte Struktur bietet Porendurchmesser von ca. 8 Å und eine BET-Oberfläche von 1931 m²/g. Neben den ungesättigten Koordinationsstellen an den Kupfer-SBUs bietet diese Struktur eine Aufnahmekapazität von 2.55 Gew.-% (1 atm, 77 K) und für Methan bei 35 bar (*excess methane uptake*) von 171 cm³/cm³ (298 K).

Da von den in den oben beschriebenen Strukturen eingesetzten Linkern bis heute keine erweiterten Varianten bekannt sind, bleibt die Darstellung von phenyl und phenylethin-substituierten Stilben-Linkern und deren isoretikuläre Implementierung in etablierte Strukturen ein vielversprechender Forschungsansatz.

1.2 Postsynthetische Modifikation von MOFs

Werden funktionalisierte Linker (also *präsynthetisch* modifizierte Linker) für die Darstellung von MOFs eingesetzt, können die jeweiligen funktionellen Gruppen die Netzbildung durch Interaktion mit dem eingesetzten Metall verhindern. Auch sind die Eigenschaften vieler funktioneller Gruppen wie die Herabsetzung der Löslichkeit oder die thermische Stabilität nicht mit den Synthesebedingungen der Gerüststrukturen vereinbar. Diese Limitierungen lassen sich durch die *postsynthetische Modifikation*^[115] (PSM) eines Netzwerkes umgehen, also der Funktionalisierung des eingesetzten organischen Linkers nach der Netzbildung unter Beibehalt der kristallinen Struktur. Voraussetzungen dafür sind ausreichend große Poren und eine hohe Stabilität des Netzwerkes gegenüber den jeweiligen Synthesebedingungen. Auf diese Weise ist eine Vielzahl an isostrukturellen Verbindungen zugänglich.

1.2.1 Kovalente postsynthetische Modifikation

Geprägt wurde die postsynthetische Modifikation durch COHEN^[116] im Jahr 2007, wobei der Begriff in Analogie zu der post-translationalen Modifikation von Proteinen gewählt wurde.^[117-118] Dabei versetzte er den amino-funktionalisierten IRMOF-3 (s. Kap. 1.1) mit Essigsäureanhydrid und konnte auf diese Weise den entsprechend acetamid-funktionalisierten IRMOF-3 (IRMOF-3-AM1) erhalten (s. Abb. 1.11). Ein Jahr später erweitert COHEN die Synthese auf zehn verschiedene Anhydride unterschiedlicher Kettenlänge, wobei der Konversionsgrad von der Länge des jeweiligen Amids abhängig ist. Die Strukturen bewahren dabei ihre Kristallinität und Porosität, die BET-Oberfläche der Verbindungen nimmt erwartungsgemäß ab. Z. B. verringert sich die Oberfläche des zu >99 % modifizierten IRMOF-3-AM1 von 2400 - 2600 m²/g auf 1400 - 1600 m²/g.^[116,119]

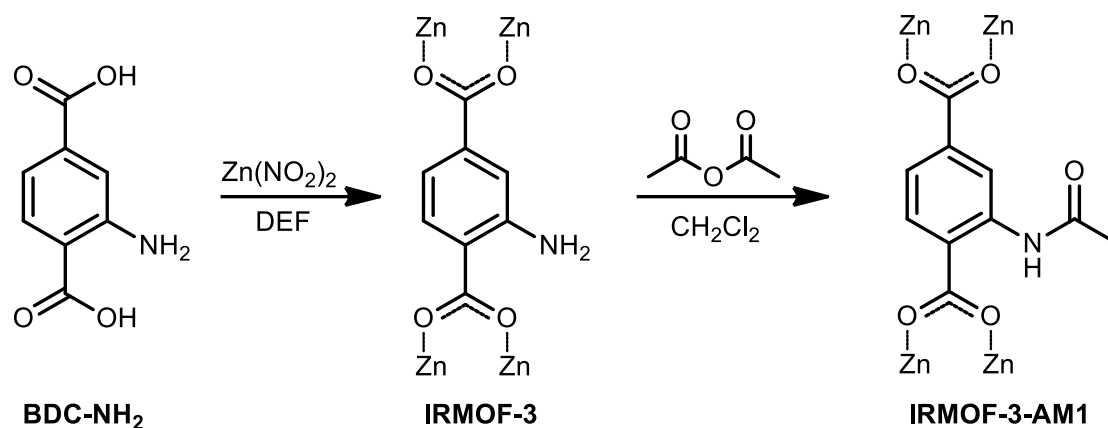


Abb. 1.11 Postsynthetische Modifikation vom IRMOF-3: Nach der Synthese des Netzwerkes IRMOF-3 ausgehend von Aminoterephthalsäure und Zink(II)nitrat erfolgt die Modifizierung durch Essigsäureanhydrid zu IRMOF-3-AM1.^[116]

Bis heute sind zahlreiche postsynthetische Modifikationen, z. B. an präsynthetisch funktionalisierten amino-^[40,120–124], hydroxy-^[125], formyl-^[126], alkin-^[127] oder azid-funktionalisierten^[128] Netzwerken durch Bildung z. B. der entsprechenden Amide^[123,129-130], Imine^[131-132], Harnstoffe^[133] und Triazole^[127-128,134-135] und vieler weiterer funktioneller Gruppen^[115] beschrieben.

Während der Großteil dieser Modifizierungen von präsynthetisch funktionalisierten Netzwerken ausgeht, ist die PSM an einem unfunktionalisierten Netzwerk (z. B. durch elektrophile aromatische Substitution) aufgrund der harschen Reaktionsbedingungen selten. Durch direkte Nitrierung des Cr-MIL-101^[39] gelingt BERNT^[133] die direkte kovalente postsynthetische Modifikation am aromatischen Ring durch Einführung einer Nitrofunktionalität (s. Abb. 1.12). Durch anschließende Reduktion mit Zinn(II)chlorid und nucleophiler Addition an Ethylisocyanat ist der entsprechende Ethylharnstoff Cr-MIL-101-UR2 zugänglich.

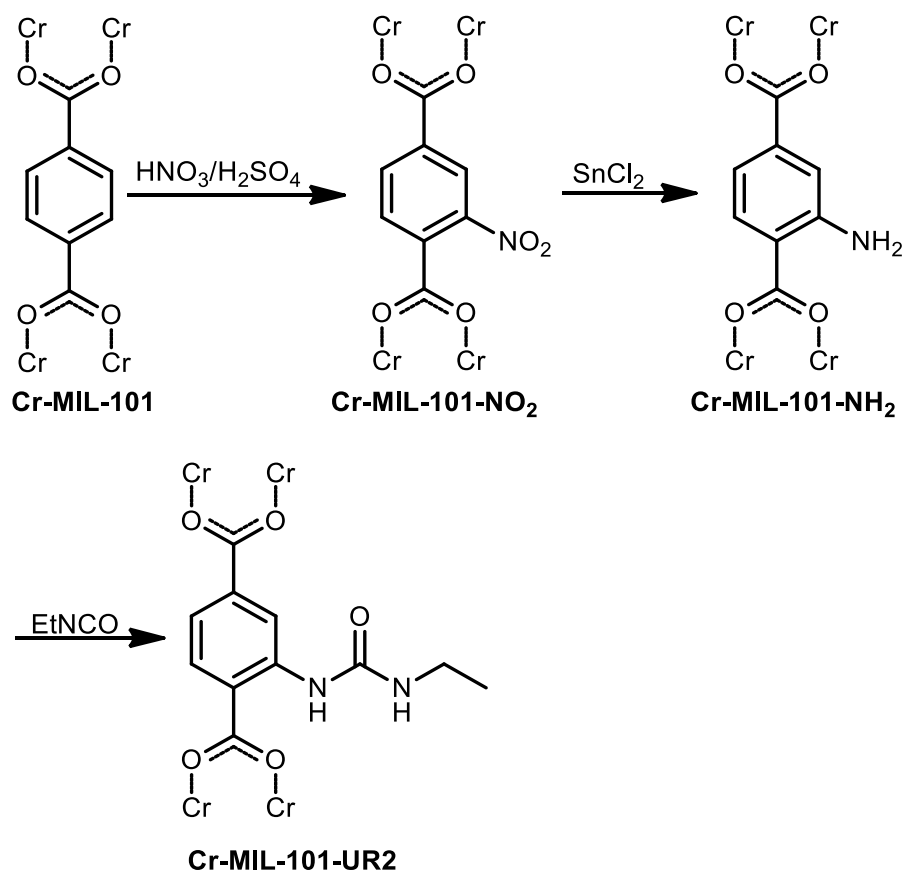


Abb. 1.12 Dreistufige postsynthetische Modifikation von Cr-MIL-101 nach BERNT^[133] über Nitrierung (Cr-MIL- NO_2) und anschließende Reduktion zum Cr-MIL-101- NH_2 . Anschließend Addition an Ethylisocyanat gibt Cr-MIL-101-UR2.

Bei den oben beschriebenen Reaktionen handelt es sich um *kovalente* postsynthetische Modifikationen und diese sind von anderen Formen der PSM, z. B. durch Wirt-Gast Wechselwirkungen^[136–140], der postsynthetischen Entschützung (*postsynthetic deprotection*, PSD^[115]) oder der koordinativen PSM zu unterscheiden, von denen an dieser Stelle nur auf letztere detaillierter eingegangen werden soll.

1.2.2 Koordinative postsynthetische Modifikation

Metall-Ligand-Wechselwirkungen sind sowohl an den ungesättigten Koordinationsstellen (*coordinatively unsaturated sites*, CUS) der beteiligten Metall-SBUs, als auch an den π -Systemen der aromatischen Linker möglich (auf letztere wird an dieser Stelle nicht eingegangen und es sei auf die entsprechende Literatur^[141–144] verwiesen).

Die axialen Wasser-Liganden der $\text{Cu}_2(\text{CO}_2)_4$ -SBU im HKUST-1 [$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$] ließen sich thermisch entfernen und durch Pyridin-Liganden ersetzen (*grafting*).^[63] Auch die Substitution der Wasserliganden im Cr-MIL-100^[145] durch Methanol ist von AUDEBRAND^[146] beschrieben, welches sich auch nach 24 h bei 100 °C im Vakuum nicht entfernen ließen. Einen ähnlichen Ansatz verfolgte FERÈY^[147] durch die Koordination von Ethylendiamin und Diethylentriamin an die ungesättigten Koordinationsstellen von Cr-MIL-101^[39]. Die erhaltenen Strukturen konnten erfolgreich als Katalysatoren bei der Knoevenagel-Kondensation eingesetzt werden. Als aktiver Katalysator bei der asymmetrischen Aldol-Reaktion fungierte der Cr-MIL-101 nach Koordination eines chiralen Prolin-Derivates an die ungesättigten Koordinationsstellen der Chrom-SBU.^[148] Ein erweitertes Konzept verwendeten WUTTKE und BEIN^[149] im Jahr 2014: Diese koordinierten einen Pyridinring an die ungesättigten Koordinationsstellen im Cr-MIL-101, an den ein Fluoreszenzfarbstoff gebunden ist. Die koordinative Bindung ist auch bei hohen Temperaturen und den meisten Lösungsmitteln (inkl. Wasser) stabil. Auf diese Weise lassen sich auch komplexe Moleküle und Funktionalitäten dauerhaft in MOFs integrieren (solange diese eine CUS besitzen) und die koordinative postsynthetische Modifikation stellt damit eine wertvolle Alternative zur kovalenten PSM dar.

1.2.3 Einbau von Wasserstoffbrückenbindungs-Bausteinen durch postsynthetische Modifikation

Die vielseitigen Möglichkeiten der postsynthetischen Modifikation von MOFs, auch durch komplexe Funktionalitäten, erlaubt die gezielte Veränderung der Poreneigenschaften. Dies bietet die Möglichkeit erfolgreiche Konzepte aus der Natur auf metall-organische Gerüstverbindungen zu übertragen. In einer Großzahl von biologischen Prozessen spielen Wasserstoffbrückenbindungen eine Schlüsselrolle bei der Bindung und molekularen Erkennung von chemischen Molekülen, wie z. B. Enzymen oder in der DNA-Doppelhelix.^[150-151] Wasserstoffbrückenbindungen unterscheiden sich von anderen Wechselwirkungen wie Van-der-Waals, Metall-Ligand- oder der elektrostatischen Wechselwirkung vor allem durch ihre Stärke, Selektivität und ihrer räumlichen Ausrichtung.^[152] In Analogie zur Supramolekularen Chemie, z. B. bei der molekularen Erkennung oder der Erkennung von Anionen, stellt der Einsatz von Wasserstoffbrückenbindungsbausteinen ein vielversprechendes Konzept zur Implementierung in MOFs dar.^[153]

Wasserstoffbrückenbindungen

Das Auftreten von Wasserstoffbrückenbindungen ist über 100 Jahren bekannt und aufgrund der Komplexität noch immer Gegenstand intensiver Forschung. STEINER^[154] definiert die Wasserstoffbrücke wie folgt:

„Eine X-H...A-Wechselwirkung wird Wasserstoffbrücke genannt, wenn sie 1. eine lokale Bindung darstellt und wenn 2. X-H als Protonendonator gegenüber A agiert.“

Dabei stellt A ein elektronegatives Atom mit freiem Elektronenpaar dar und fungiert als Wasserstoffbrücken-Akzeptor, X-H als Wasserstoffbrücken-Donor. Nach der Definition von STEINER kann man sich die Wasserstoffbrückenbindungs-Wechselwirkung als eine beginnende Protonentransferreaktion vorstellen, wobei die jeweilige stabile Wechselwirkung als ein „eingefrorener“ Zustand zu betrachten ist (s. Abb. 1.13).

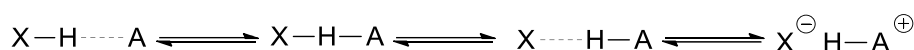


Abb 1.13 Protonentransferreaktion.

Dabei gibt es einen kontinuierlichen Übergang von leichten bis moderaten elektrostatischen bis hin zu starken kovalenten Wasserstoffbrückenbindungen (s. Tab. 1).

JEFFREY^[155] klassifizierte die verschiedenen Bindungsstärken wie folgt:

Tab. 1 Klassifizierung der Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen nach JEFFREY.

Parameter	starke H-Brücke	mäßig starke H-Brücke	schwache H-Brücke
Wechselwirkungstyp	stark kovalent	hauptsächlich elektrostatisch	elektrostatisch/dispersiv
Bindungslängen [Å]	1.2 – 1.5	1.5 – 2.2	> 2.2
Bindungswinkel [°]	175 – 180	130 – 180	90 - 150
Dissoziationsenergie [kJ/mol]	60 - 170	15 - 60	< 15

Molekulare Erkennung

Die Stärke und Selektivität von Wasserstoffbrückenbindungs-Bausteinen hängt von der Art und Anzahl der Wasserstoffbrücken-Donor und -Akzeptoren ab. Während die Stärke der Wechselwirkungen vor allem von der Anzahl der Bindungen abhängt (zusätzlichen Einfluss haben sekundäre Wechselwirkungen), kodiert die Abfolge der Donor- und Akzeptoreinheiten (D- und A-Einheiten) den jeweils komplementären Baustein. Betrachtet man die Basenpaare der menschlichen DNA, Adenin und Thymin, sowie Guanin und Cytosin, bilden sie die beiden komplementären Wasserstoffbrücken-Dimere AD•DA, bzw. ADD•DAA.^[152-153]

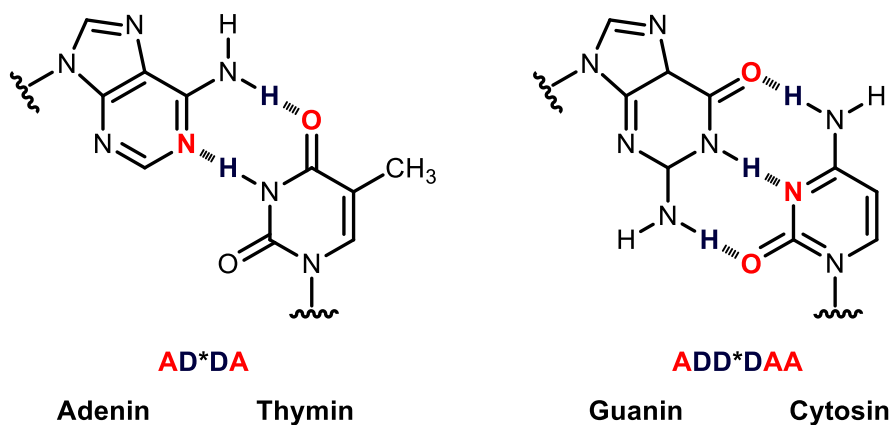


Abb. 1.14 Akzeptor-Donor-Muster in den Watson-Crick-Basenpaaren.

Die Implementierung von zweifach und dreifach-Wasserstoffbrückenbindungsmuster in MOFs und damit verbunden Wirt-Gast-Wechselwirkungen mit komplementären Bausteinen sollte vielversprechende Möglichkeiten in den Bereichen Sorption, Separation, Speicherung und Sensorik bieten.

2 Aufgabenstellung

Die Implementierung von Wasserstoffbrückenbindungsmustern in metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs) zur Untersuchung und Kontrolle selektiver Wirt-Gast-Wechselwirkungen ist Ziel des Projekts „*Targeting selective host-guest-interactions in metal-organic frameworks. Synthesis, NMR studies and sensor design*“ und Teil eines Schwerpunktprogramms der DFG (SPP-1362). Die Variation von zwei- und dreifach-Wasserstoffbrückenmustern in isostrukturellen MOFs soll grundlegende Erkenntnisse zu den Wechselwirkungen zwischen den Rezeptoren und eingesetzten Gast-Molekülen liefern (s. Abb. 2.1). Auf dieser Basis sollen erste Konzepte zu sensorischen Anwendungen weiterentwickelt werden.

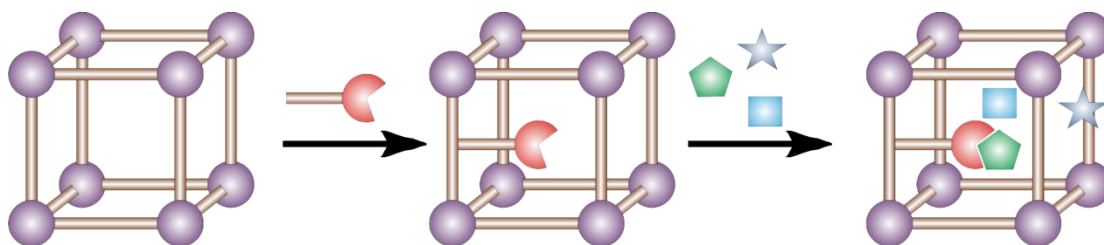


Abb. 2.1 Schematische Darstellung der spezifischen Wechselwirkung postsynthetisch eingeführter Wasserstoffbrücken-Rezeptoren mit einem Analyt-Molekül. Der postsynthetisch eingeführte Rezeptor bindet spezifisch an das Analyt-Molekül mit komplementärem Wasserstoffbrückenmuster.

Die Untersuchung spezifischer Wechselwirkungen ist z. B. durch Festkörper-NMR möglich. So konnte SENKER^[156] bereits zeigen, dass das Carbonylsauerstoffatom von Aceton in einem amino- und einem formamido-funktionalisierten Al-MIL-53 zum Wasserstoff der Amino- bzw. Formamidogruppe hin ausgerichtet ist. Darüber hinaus deutet der Shift im ¹³C-NMR auf eine stärkere Wasserstoffbrücke der acideren Formamidogruppe hin. Des Weiteren konnte BEIN^[157] zeigen, dass die Ethanol-Aufnahmekapazität eines dünnen Films von amino-funktionalisiertem Fe-MIL-88 um den Faktor zwei größer ist als die des unfunktionalisierten MOFs, was vor allem auf die entsprechenden Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen ist. Die sich bei derartigen Sorptionsprozessen ändernde Schichtdicke ist die Grundlage für erste sensorische Anwendungen unter der Verwendung photonischer Kristalle durch LOTSCH^[158].

Die Implementierung von zweifach- und dreifach Wasserstoffbrückenbindungsmustern in MOFs erfordert präfunktionalisierte und möglichst Temperatur- sowie Lösungsmittelbeständige Strukturen. Das notwendige Volumen entsprechender Bausteine und ihrer komplementären Bindungspartner bei gleichzeitiger Gewährleistung der Diffusion restlicher Analyt-Moleküle erfordert große Porenvolumen. Entsprechend können große Oberflächen bei Sorptionsanwendungen von Vorteil sein. Im Rahmen dieses Projektes wurde die Darstellung der metall-organischen Gerüstverbindungen von den Arbeitsgruppen STOCK und BEIN übernommen, die Untersuchung spezifischer Wechselwirkungen von den Arbeitsgruppen SENKER, BEIN und LOTSCH. Die Synthese von erweiterten und funktionalisierten Linkern für die Darstellung isoretikularer Strukturen (s. Kap. 2.1) und die Entwicklung neuer Methoden zum postsynthetischen Einbau von zwei- und dreifach-Wasserstoffbrückenbindungsmustern (s. Kap. 2.2) war die Aufgabe für die vorliegenden Dissertation.

2.1 Linker-Synthese

Zur Darstellung isoretikularer Strukturen war die Synthese erweiterter und funktionalisierter Linker eine der Aufgaben der vorliegenden Dissertation. Dabei sollten sowohl verschieden funktionalisierte und erweiterte tri- und hexadentate Triazin-Linker als auch erweiterte bi- und tetradentate Stilben-Linker und verschieden funktionalisierte bidentate Biphenyl-Linker synthetisiert werden (s. u.).

Triazin-Linker

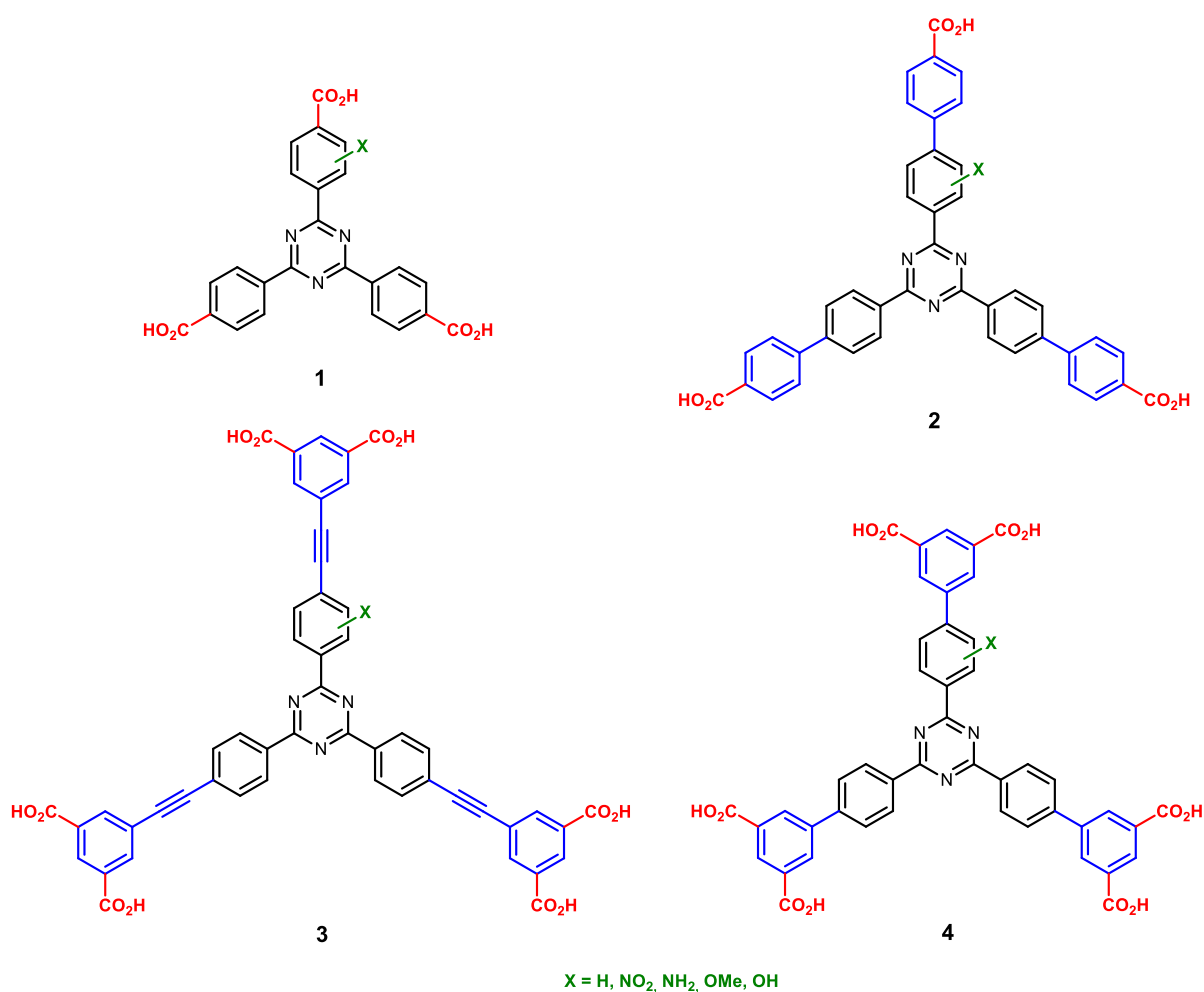


Abb. 2.2 Tri- und hexadentate, präfunktionalisierte und erweiterte Triazin-Linker zur Darstellung isoretikularer und hochporöser MOFs. Die funktionellen Gruppen sind in grün, die Carboxygruppen in rot und die Erweiterungen des Triazin-Grundsystems in blau dargestellt.

Ein Ziel dieser Arbeit war die Synthese präfunktionalisierter Triazin-Linker zur Darstellung isoretikularer und hochporöser Strukturen. Die funktionellen Gruppen sollten sowohl Nitro- und Methoxy-, als auch Amino- und Hydroxygruppen umfassen (s. Abb. 2.2). Da mono-substituierte im Gegensatz zu dreifach substituierten Triazin-Linkern das Porenvolumen weniger verringern, waren diese präferiert. Die Position der funktionellen Gruppe sollte dabei variiert werden, um den Abstand und Einfluss der eingeführten Funktionalitäten zur Metall-SBU zu untersuchen. Weiterhin sollte das Triazin-System **1** um einen weiteren Phenyl- (**2** + **4**) und ein Phenylethynyl-Substituenten (**3**) zur Darstellung isoretikularer Strukturen erweitert werden. Die Synthese hexadentater Triazin-Linker (**3** + **4**) stellte ein weiteres Ziel dieser Arbeit dar. Auch die Darstellung erweiterter Phosphonsäure-basierter Linker sollte überprüft werden.

Stilben-Linker

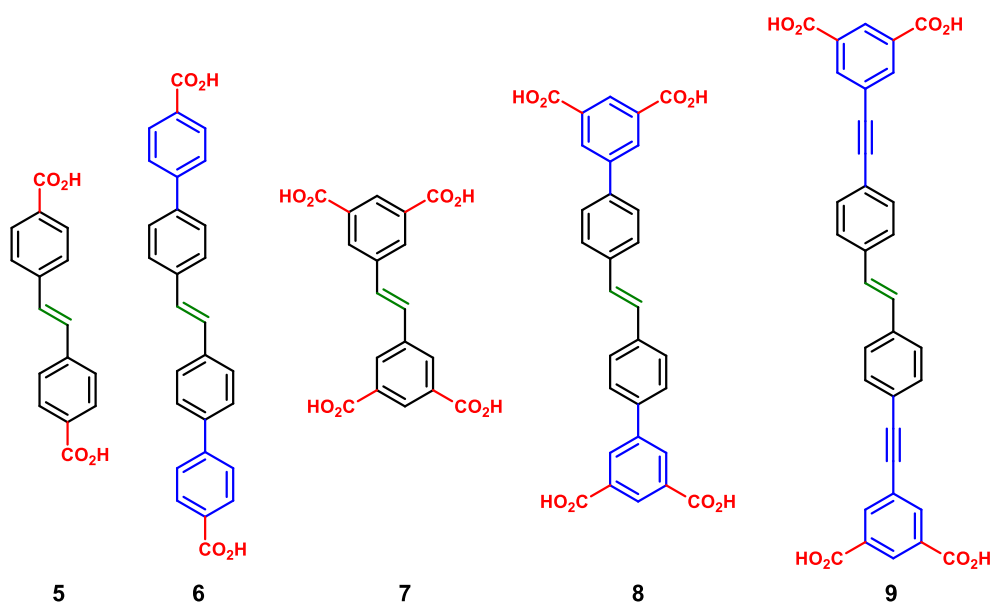


Abb. 2.3 Bi- und tetradentate Stilben-Linker zur Darstellung isoretikularer und hochporöser Strukturen. Die Alken-Einheiten sind in grün, die Carboxygruppen in rot und die Erweiterungen des Triazin-Grundsystems in blau dargestellt.

Weiterhin war die Darstellung der bi- und tetradentaten Stilben-Linker **5** – **9** zur Synthese hochporöser Strukturen Ziel dieser Arbeit (s. Abb. 2.3). Die Doppelbindung bietet die Möglichkeit der postsynthetischen Modifikation durch Additionsreaktionen, was die entsprechenden Strukturen potentiell zum Einbau von Wasserstoffbrückenbindungsmustern

befähigt. Das Stilben-System sollte um einen Phenyl- und einen Phenylethynyl-Substituenten erweitert werden.

Biphenyl-Linker

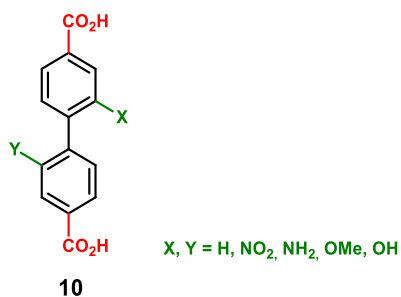


Abb. 2.4 Mono- und bifunktionelle Biphenyl-Linker zur Darstellung isoretikularer MOFs. Die funktionelle Gruppe sind in **grün**, die Carboxygruppen in **rot** dargestellt.

Zur Darstellung isoretikularer, präfunktionalisierter Strukturen basierend auf dem Biphenyl-Linker **10** sollten mono- und bifunktionalisierten Biphenyl-Linker synthetisiert werden (s. Abb. 2.4). Die funktionellen Gruppen sollten dabei Nitro-, Methoxy-, Amino- und Hydroxy-Gruppen umfassen.

2.2 Postsynthetische Modifikation

Da die Variation von zwei- und dreifach-Wasserstoffbrückenmustern in isostrukturellen MOFs grundlegende Erkenntnisse zu den Wechselwirkungen zwischen den Rezeptoren und eingesetzten Gast-Molekülen liefern kann, war deren Implementierung eine der Aufgaben dieser Dissertation. Sie ist zum einen in die kovalente, zum anderen in die koordinative postsynthetische Modifikation zu gliedern (s. u.).

Kovalente postsynthetische Modifikation zum Einbau von Wasserstoffbrückenbindungsmustern

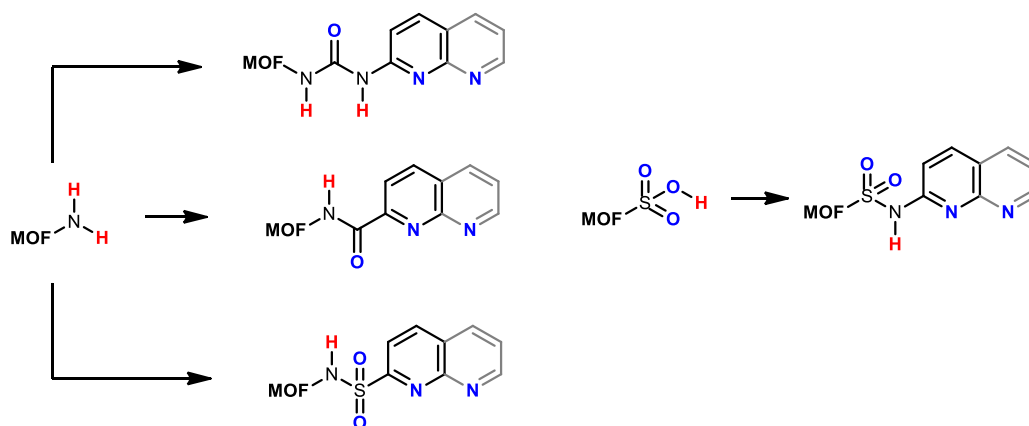


Abb. 2.5 Postsynthetische Modifikation eines amino-funktionalisierten MOF (links) und eines Sulfonsäure-funktionalisierten MOFs (rechts) zur Darstellung verschiedener Wasserstoffbrückenbindungsmuster.

Anhand einer amino- und einer Sulfonsäure-funktionalisierten Struktur (s. Kap. 6.1) sollten Methoden der postsynthetischen Modifikation zum Einbau von zweifach- und dreifach-Wasserstoffbrückenbindungsbausteinen entwickelt werden. Dies umfasste vor allem die Synthese und Verwendung entsprechender Pyridin- und Naphthyridin-Derivate (s. Abb. 2.5). Auch die erstmalige Darstellung Sulfonamid-funktionalisierter Strukturen sollte überprüft werden. Die erhöhte Acidität des Amid-Protons macht sie zu vielversprechenden Kandidaten zur Untersuchung von Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen.

Darstellung eines Wasserstoffbrücken-basierten Fluoreszenzrezeptors zur koordinativen postsynthetischen Modifikation

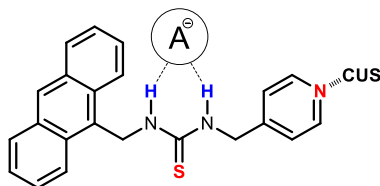


Abb. 2.6 An die ungesättigten Koordinationsstelle (CUS, *coordinatively unsaturated site*) eines MOFs gebundener Fluoreszenz-Rezeptor zur Anbindung von Anionen (A^-).

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Darstellung eines Wasserstoffbrücken-basierten Fluoreszenzrezeptors auf Anthracen-Basis nach dem PET-Prinzip von SILVA^[159] (s. Abb. 2.6). Dieser sollte befähigt sein, an die ungesättigten Koordinationsstellen (*coordinatively unsaturated site*, CUS) eines MOFs zu koordinieren. Die auf diese Weise durch Fluoreszenz ermöglichte Detektion von Anionen stellt ein neuartiges Konzept eines MOF-Sensors durch Wasserstoffbrücken dar.

3 Triazin-basierte Linker

3.1 Einleitung

Die Triazine gehören zu den sechsgliedrigen Heterocyclen, wobei in einen Benzolkern drei Stickstoffatome eingegliedert sind. Dies führt zu drei Konstitutionsisomeren, von denen das 1,3,5-Triazin (**11**; die Bezeichnung „*s*-Triazin“ ist ebenfalls möglich, wird im Folgenden aber nicht verwendet) die größte Bedeutung hat (s. Abb. 3.1).

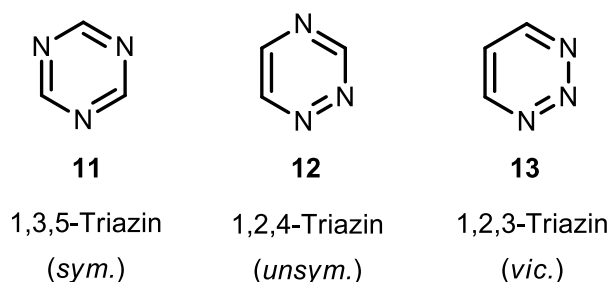


Abb. 3.1 Die drei Konstitutionsisomere des Triazins: Das symmetrische 1,3,5-Triazin (**I**), das unsymmetrische 1,2,4-Triazin (**II**), das vicinale 1,2,3-Triazin (**III**).^[160]

Die Darstellungsmöglichkeiten des unsubstituierten Kernsystems sind zahlreich, der säurekatalysierten Trimerisierung von Blausäure kommt allerdings die größte Bedeutung zu.^[160-163] Während elektrophile aromatische Substitutionen am Triazinring erschwert sind, sind sie empfindlich gegenüber der nucleophilen Ringöffnung. So erfolgt unter den Bedingungen einer elektrophilen aromatischen Nitrierung oder Sulfonierung die Hydrolyse des 1,3,5-Triazins. Die nucleophile Ringspaltung hingegen wird zur Synthese verschiedenster Heterocyclen ausgenutzt.^[163-166]

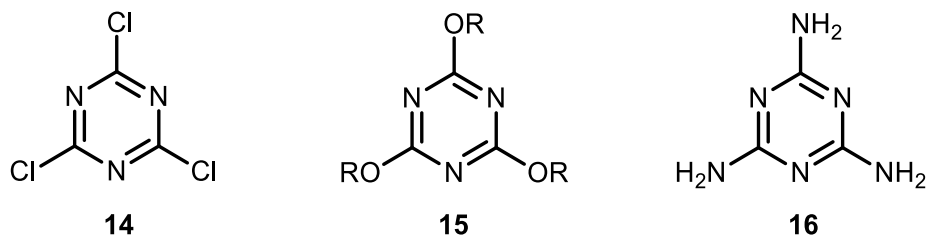


Abb. 3.2 Wichtige Derivate des 1,3,5-Triazins: Cyanursäurechlorid (**14**), Cyanursäureester (**15**), Cyanursäureamid (Melamin) (**16**).

Wichtige Derivate des 1,3,5-Triazins sind das Cyanursäurechlorid (**14**), die Cyanursäureester (**15**) und Cyanursäureamid (**16**, Melamin) (s. Abb. 3.2). Letztere leiten sich von der

Isocyanursäure (**17**) ab, sind aber 1,3,5-Triazine. So polymerisiert die Isocyanursäure (**17**) zu einem Gemisch aus Cyanursäure (70 %) (**18**) und Cyamelid (30 %, wahrscheinlich das lineare Poly[oxy(iminomethylen)], wobei ersteres die tautomere Form des 2,4,6-Hydroxy-1,3,5-triazins (**19**) ist (s. Abb. 3.3). Dementsprechend erfolgt die Darstellung des Cyanursäurechlorids durch die Trimerisierung von Chlorcyan. Wird Cyanursäurechlorid beispielsweise mit Natriumalkoholat oder Ammoniak umgesetzt, erhält man die Cyanursäureester, bzw. das Cyanursäureamid.

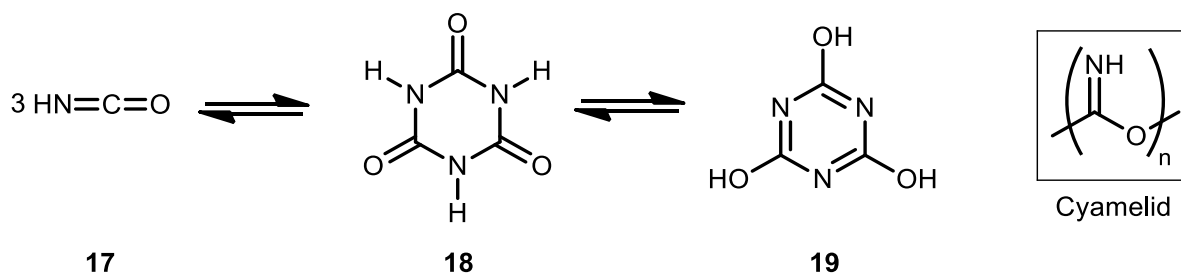


Abb. 3.3 Isocyanursäure (**17**) polymerisiert zu einem Gemisch aus Cyanursäure (**18**) und Cyamelid, wobei **18** die tautomere des 2,4,6-Hydroxy-1,3,5-triazins (**19**) ist.^[160]

Triarylsubstituierte Triazine lassen sich durch Ringsubstitution an leicht zugänglichen Vorläuferverbindungen wie Cyanursäurechlorid (**14**) unter Verwendung von Lithium- oder Magnesiumorganen (Grignard) darstellen.^[167] Erfolgt die Darstellung in einer Ringschlussreaktion, ist sowohl ein symmetrischer, als auch ein asymmetrischer Reaktionsverlauf möglich.

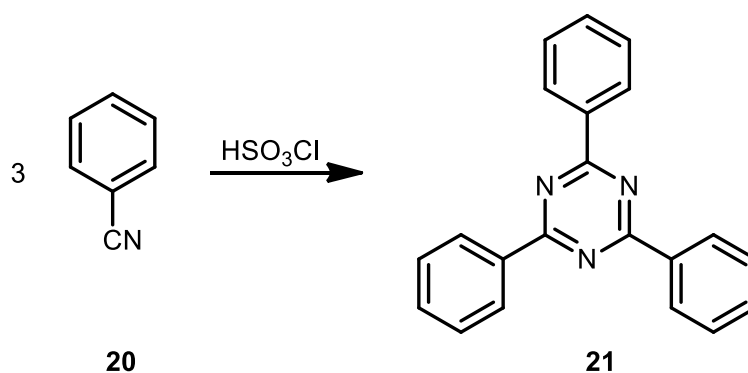


Abb. 3.4 Die Cyclotrimerisierungsreaktion von Benzonitril (**20**) in Gegenwart einer starken Protonensäure (Chlorschwefelsäure) ergibt nach JONES^[168] das 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-triazin (**21**).

Der symmetrische Ringschluss verläuft durch Cyclotrimerisierung der entsprechenden Arylcyanide (s. Abb. 3.4). Die Varianten dieser Reaktion sind vielfältig, häufig sind jedoch

die durch starke Protonensäuren und/oder Lewis-Säuren katalysierte Reaktionen. Ebenfalls hohe Ausbeute liefert die Cyclotrimerisierung in Alkoholen unter sehr hohen Drücken.^[168-173]

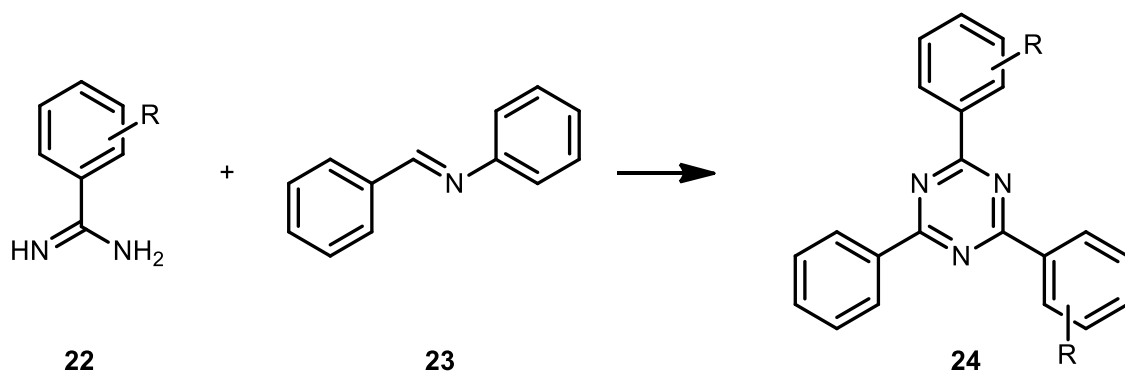


Abb. 3.5 Darstellung eines asymmetrisch substituierten Triazins **24** ausgehend von einem substituierten Benzamidin **22** und Benzylidenanilin (**23**).^[174-175]

Synthesewege zur Darstellung von asymmetrisch substituierten Triaryltriazinen in guten Ausbeuten sind hingegen rar: Asymmetrische 1,3,5-Triazine lassen sich beispielsweise durch Umsetzen von Benzamidinen mit Anhydriden oder Schiffsbasen darstellen (s. Abb. 3.5).^[174-178] Auch die Reaktion von Chlormethyleniumsalzen mit *N*-Cyanoamidinen zu den entsprechenden 1,3,5-Triazinen ist beschrieben (s. Abb. 3.6).^[179]

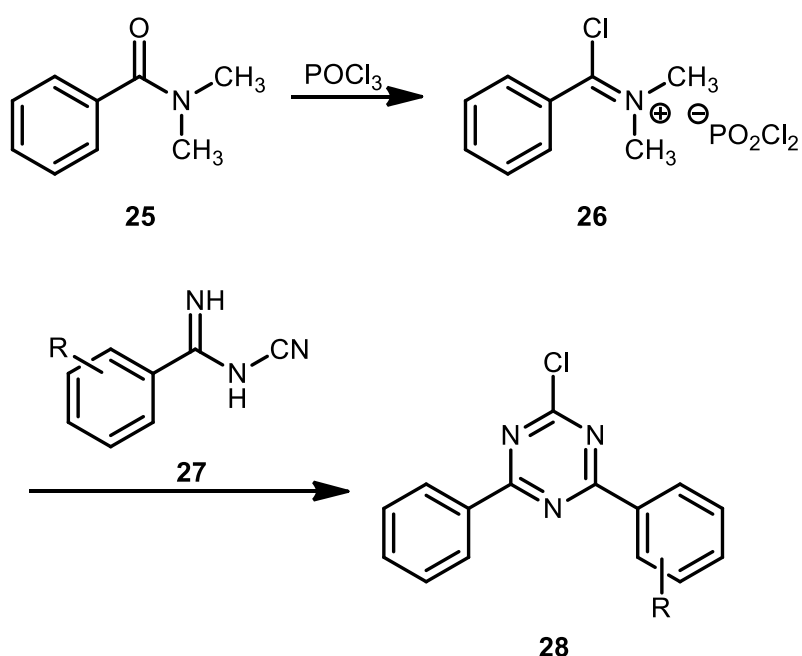


Abb. 3.6 Überführung von Dimethylbenzamid (**25**) in das entsprechende Chlormethyleniumsalz (**26**) mit anschließender Cyclisierungsreaktion mit einem substituierten *N*-Cyano-benzamidin (**27**) zu dem asymmetrisch substituierten Triazin **28** nach HARRIS^[179].

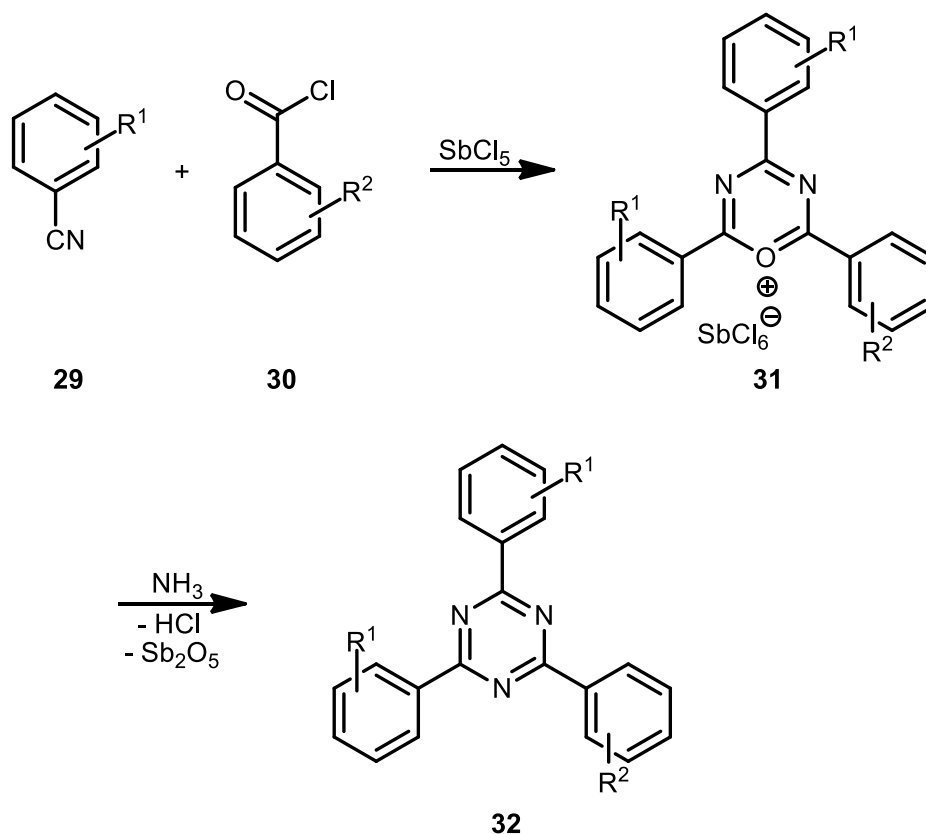


Abb. 3.7 Darstellung eines asymmetrisch substituierten Triazins **32** ausgehend von einem substituierten Benzonitril **29** und einem substituierten Benzoesäurechlorid **30** über das Pyryliumderivat **31**.^[180]

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung ist die Reaktion von einem Äquivalent Säurechlorid und zwei Äquivalenten Nitril unter Einwirkung einer Lewis-Säure mit anschließender Ammonolyse (s. Abb. 3.7). Bereits 1892 konnten EITNER und KRAFFT^[181] auf diese Weise Benzoylchlorid, Benzonitril (**20**) und Aluminiumtrichlorid zur Reaktion bringen. Nach Erhitzen in Ammoniak konnte das 2,4,6-Trisphenyl-1,3,5-triazin (**21**) isoliert werden. Erweitert wurde diese Arbeit von MEERWEIN^[180] auf verschiedenste aliphatische und aromatische Säurechloride und Nitrile in Gegenwart unterschiedlichster Lewis-Säuren. Zudem formulierte er das entsprechende 3,5-Diazapyryliumsalz als Zwischenprodukt, wobei sich die entsprechenden Hexaantimonate als äußerst beständig erwiesen. Durch Gabe des jeweiligen Salzes in Ammoniak erfolgt der Stickstoff-Sauerstoff-Austausch zum entsprechenden unsymmetrischen Triazin.^[182]

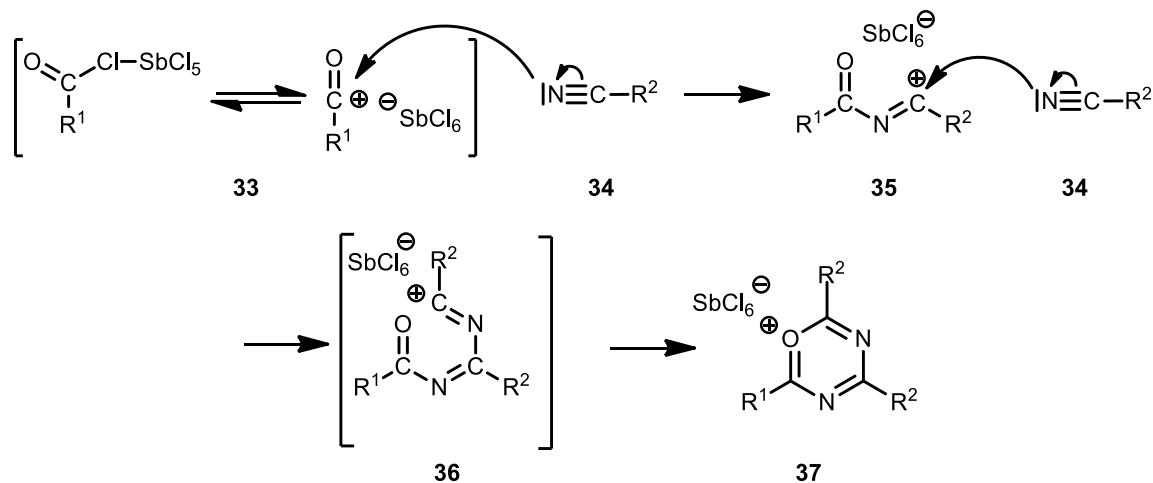


Abb. 3.8 Mechanismus der asymmetrischen Trimerisierung nach MEERWEIN^[180]: Das durch die Lewis-Säure Antimon(V)chlorid aktivierte Säurechlorid, bzw. Acylium-Ion **33** wird nucleophil durch das erste Äquivalent Nitril **34** am Carbonylkohlenstoffatom angegriffen. Nach erneutem nucleophilen Angriff eines zweiten Äquivalents **34** auf das resultierende Iminium-Salz **35** ergibt das „quasi-aromatische“^[180] 3,5-Diazapyrylium-Salz **36**, welches in der offenkettigen Form **37** bevorzugt ist.

Im ersten Schritt der Reaktion kommt es zur Aktivierung des verwendeten Säurechlorids, bzw. der Bildung des entsprechenden Acyliumions **33** durch die eingesetzte Lewis-Säure (in diesem Fall Antimonpentachlorid) (s. Abb. 3.8). Nach dem zweimaligen nucleophilen Angriff des Stickstoffs der jeweiligen Nitrilkomponente **34** formiert sich das entsprechende Oxoniumsalz **37**. Ein offenkettige Struktur **36** wird von MEERWEIN^[180] diskutiert, der aromatische Sechsring **37** ist jedoch bevorzugt.

Die Darstellung symmetrischer Triazin-Linker durch Cyclotrimerisierung der entsprechenden Nitrile ist in Kap. 3.2.1 beschrieben. Die Darstellung der asymmetrisch substituierten Triazin-Linker durch Trimerisierung der entsprechenden Nitrile und Benzoessäurechloride erfolgt in Kap. 3.2.2. – 3.2.3.

3.2 **Synthese**

Die Besprechung der Darstellung symmetrischer Triazin-Linker erfolgt in Kapitel 3.2.1, die der unsymmetrischen in Kapitel 3.2.2. Die Synthese verschieden funktionalisierter *p*-Bromphenyl-substituierter Triazine folgt in Kapitel 3.2.3. Der Versuch zur Synthese eines nitro-funktionalisierten Triazins ausgehend von *p*-Bromphenyl-substituierten Triazinen wird in Kapitel 3.2.4 besprochen, die Synthese verlängerter Triazin-Linker folgt in den Kapiteln 3.2.5 – 3.2.7.

3.2.1 Symmetrische Triazin-Linker

3.2.1.1 Synthesestrategie

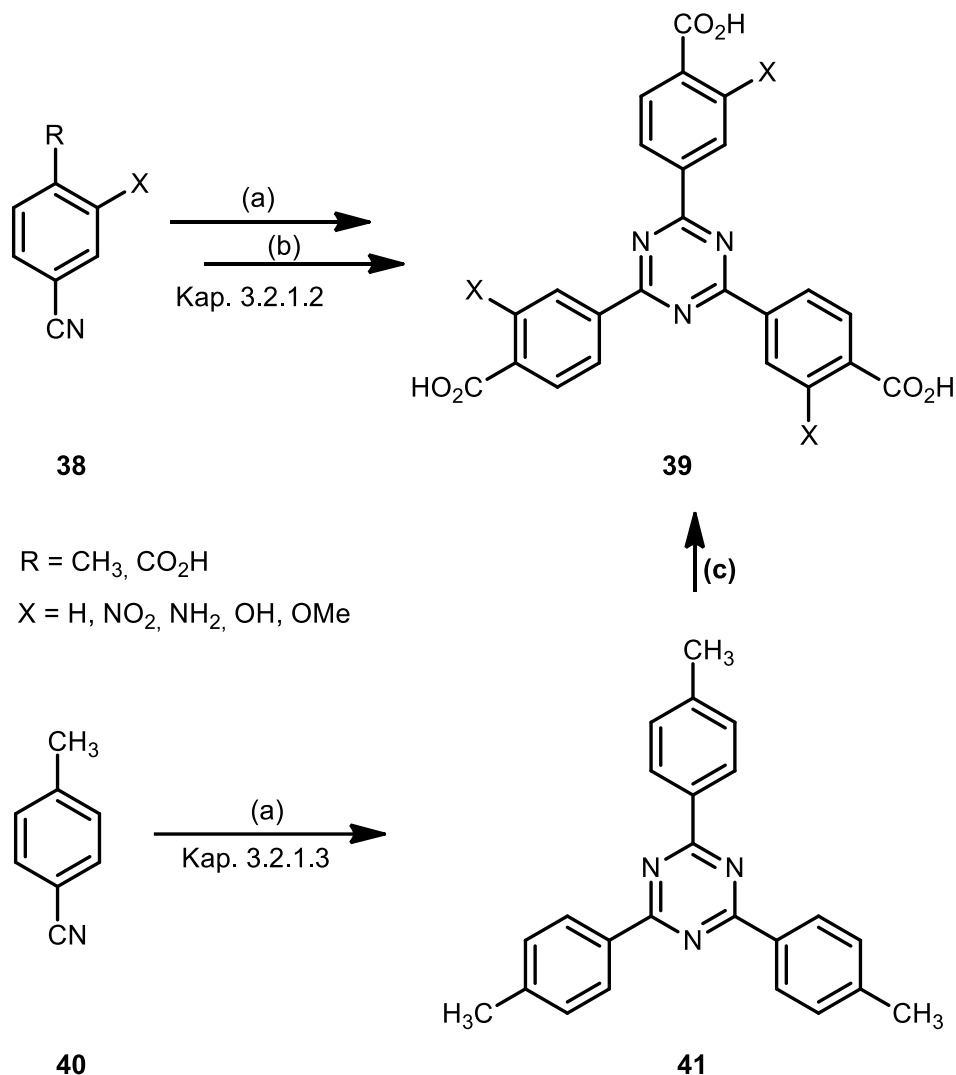


Abb. 3.9 Synthesestrategie zur Darstellung symmetrisch funktionalisierter Triazin-Linker (**39**): (a) Symmetrischer Triazin-Ringschluss, (b) Oxidation der peripheren Methylgruppen, (c) Nitrierung der drei Aromaten mit anschließender Oxidation der peripheren Methylgruppen.

Die Darstellung der symmetrisch substituierten Triazin-Linker (**39**) sollte zum einen über die Trimerisierung der entsprechend funktionalisierten Benzonitrile (**38**) erfolgen (s. Abb. 3.9). Dabei galt es, deren Toleranz gegenüber den stark sauren Reaktionsbedingungen zu überprüfen. Auf diese Weise sollte sowohl nitro-, amino- und hydroxy-funktionalisiertes (gegebenenfalls geschütztes) *p*-Methylbenzonitril, als auch *p*-Cyanobenzoesäure in Gegenwart einer starken Säure zur Reaktion gebracht werden und (im Falle der methyl-substituierten Triazine) anschließend zum entsprechenden Triazin-Linker **39** oxidiert werden.

Die nach der Trimerisierung vorgesehene Oxidation der peripheren Methylgruppen erfordert oxidationsstabile funktionelle Gruppen. Im Gegensatz zu nitro-funktionalisierten Komponenten eignen sich die amino- und hydroxy-funktionalisierten Benzonnitrile hierfür nur bedingt und die Einführung einer Schutzgruppe wurde in Betracht gezogen. Darüber hinaus sollte der Einsatz eines bereits carboxyl-funktionalisierten Bausteins in Form der *p*-Cyanobenzoesäure (**38**) überprüft werden. Eine erfolgreiche Trimerisierung dieser Komponente würde eine anschließende Oxidation und die damit verbundenen, drastischen Reaktionsbedingungen überflüssig machen. Weitergehend sollte die Möglichkeit der direkten Funktionalisierung von 2,4,6-Tris(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin (**41**) mittels Nitrierung und anschließender Oxidation überprüft werden.

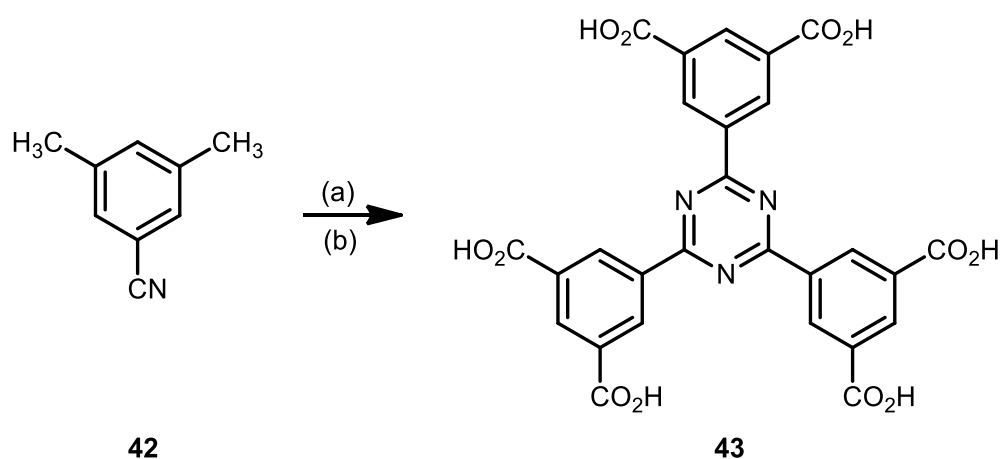


Abb. 3.10 Synthesestrategie zur Darstellung des Hexacarboxylinkers **43**: (a) Symmetrischer Triazin-Ringschluss, (b) Oxidation der peripheren Methylgruppen.

Zur Synthese des Hexacarboxytriazinlinkers **43** sollte 3,5-Dimethylbenzonitril (**42**) in Gegenwart einer starken Säure trimerisiert und anschließend oxidiert werden (s. Abb. 3.10). Aufgrund des hohen Substitutionsgrades des Edukts war eine weitere Funktionalisierung nicht vorgesehen.

Der Versuch zur Synthese symmetrisch substituierter Triazinlinker durch Trimerisierung funktionalisierter Benzonnitrile wird ausführlich im folgenden Kapitel 3.2.1.2 besprochen. Die Besprechung der direkten Nitrierung eines Triazin-Linkers erfolgt in Kapitel 3.2.1.3, der Versuch zur Darstellung des Hexacarboxytriazinlinkers **43** in Kapitel 3.2.1.4.

3.2.1.2 Versuche zur Synthese symmetrisch substituierter Triazinlinker durch Trimerisierung funktionalisierter Benzonnitrile

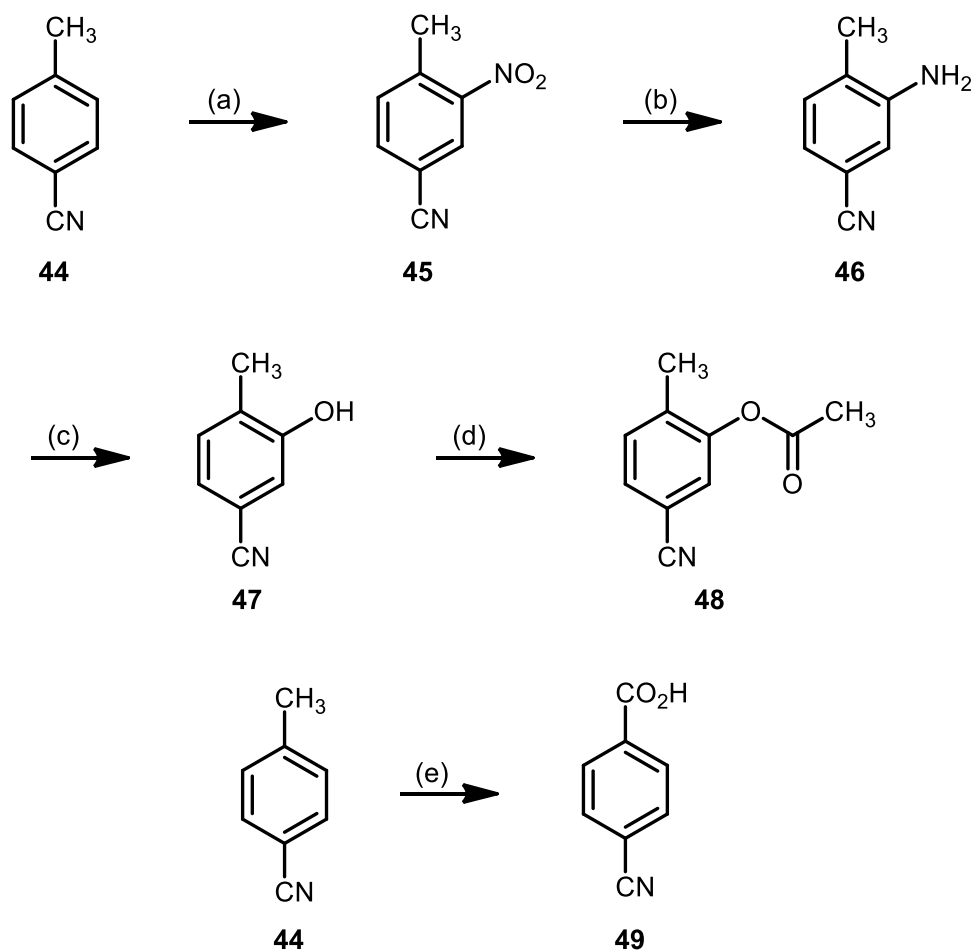


Abb. 3.11 Syntheseübersicht zur Darstellung verschieden funktionalisierter Benzonnitrile: (a) Nitrierung, (b) Reduktion, (c) Generierung des Diazoniumsalzes mit anschließender Phenolverkochung, (d) Schützung durch Veresterung, (e) Oxidation.

Die Synthese aller funktionalisierten Benzonnitrile erfolgte in einer im Rahmen dieser Dissertation betreuten Bachelorarbeit durch BONIN^[183] ausgehend von *p*-Methylbenzonitril (**44**) (s. Abb. 3.11). Durch elektrophile aromatische Nitrierung von *p*-Methylbenzonitril (**44**) und anschließende Reduktion der Nitrogruppe waren die entsprechenden Nitro- und Aminokomponenten **45** und **46** zugänglich. Von letzterer ausgehend konnte der hydroxyfunktionalisierte Baustein **47** durch Generierung des entsprechenden Diazoniumsalzes und anschließende Phenolverkochung dargestellt werden. Die Veresterung zum Essigsäureester lieferte die oxidationsstabile Komponente **48**.

Darüber hinaus sollte der Einsatz eines bereits carboxyl-funktionalisierten Bausteins in Form der *p*-Cyanobenzoesäure (**49**) überprüft werden (s. Abb. 3.11). Diese ließ sich durch Oxidation von *p*-Methylbenzonnitril (**44**) darstellen.

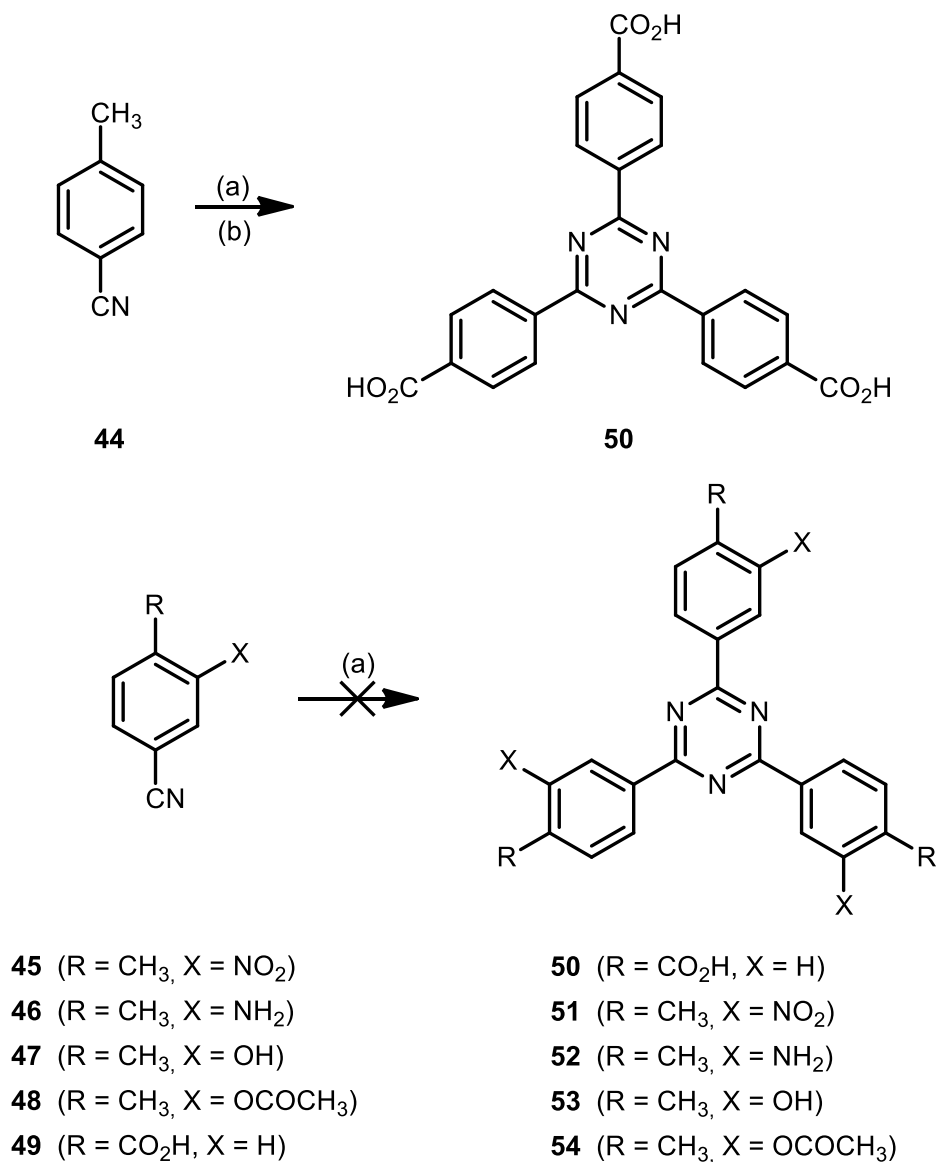


Abb. 3.12 Syntheseübersicht zur Darstellung symmetrisch funktionalisierter Triazinlinker, bzw. deren Vorstufe: (a) Triazin-Ringschluss, (b) Oxidation.

Die Trimerisierung des unfunktionalisierten *p*-Methylbenzonnitrils (**44**) in Gegenwart von Trifluormethansulfonsäure mit anschließender Oxidation zum 2,4,6-Tris(4-carboxyphenyl)-1,3,5-triazin (**50**) konnte erfolgreich reproduziert werden (s. Abb. 3.12).^[47,104,171,184] Die Anwendung dieser Reaktionsbedingungen auf die entsprechend funktionalisierten Benzonnitrile **45** - **49** verlief jedoch ohne nennenswerten Umsatz.

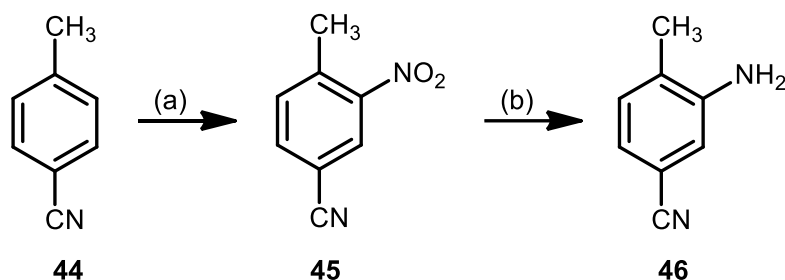


Abb. 3.13 Darstellung von 3-Amino-4-methylbenzonitril (**46**) ausgehend von *p*-Methylbenzonitril (**44**) über den entsprechend nitro-funktionalisierten Baustein **45**. (a) Konz. HNO₃, konz. H₂SO₄, 0 °C, 1 h, 94 %. (b) H₂, Pd/C (10 %), Ethanol, 24 h, Raumtemp., 85 %.

Die elektrophile aromatische Nitrierung von *p*-Methylbenzonitril (**44**) erfolgte nach einer Patentvorschrift^[185] mittels Nitriersäure (s. Abb. 3.13). Die Substituenteneffekte der Nitrilgruppe (negativer induktiver und mesomerer Effekt) und der Methylgruppe (positiver induktiver Effekt) begünstigen die Substitution in *ortho*-Position. Nebenreaktionen, wie die Mehrfachnitrierung und Nitrilhydrolyse, werden bei einer Reaktionstemperatur von 0 °C und einer Reaktionszeit von 1 h weitestgehend unterbunden. Die Reduktion zum Amin **46** erfolgte mittels katalytischer Hydrierung unter Verwendung von Palladium auf Aktivkohle (s. Abb. 3.13). Die Synthesbedingungen orientieren sich dabei an verschiedenen Patentvorschriften^[186-187]. Die erstmalige Synthese der beiden oben beschriebenen Verbindungen gelang BANSE^[188] im Jahre 1894.

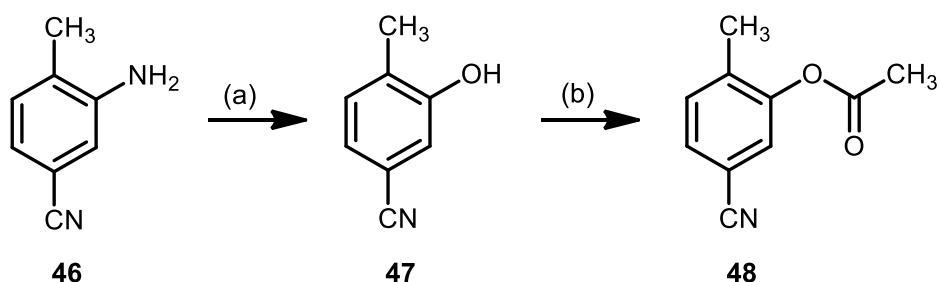


Abb. 3.14 Darstellung des Phenylacetats **48** ausgehend von 3-Amino-4-methylbenzonitril (**46**) über das Phenol **47**. (a) I. NaNO₂, HCl (6 M), 0 – 5 °C, 30 min; II. Rückfluss, 24 h, 37 %. (b) Ac₂O, Pyridin, Rückfluss, 3 h, 45 %.

Das amino-funktionalisierte Benzonitril **46** wurde in einem Gemisch aus Natriumnitrit und halbkonz. Salzsäure in das entsprechende Diazoniumsalz überführt und anschließend zum entsprechenden Phenol **47** verkocht („Phenolverkochung“) (s. Abb. 3.14).^[187,189] Als oxidationsstabile Schutzgruppe wurde ein Essigsäureester gewählt, welcher nach DANN^[190]

mittels Essigsäureanhydrid in Pyridin eingeführt wurde (s. Abb. 3.14). Auf diese Weise wurde das geschützte Benzonnitril **48** erhalten.

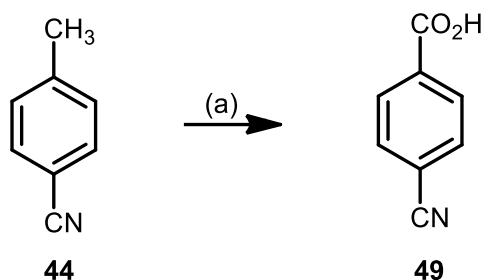


Abb. 3.15 Darstellung von *p*-Cyanobenzoessäure (**49**) ausgehend von *p*-Methylbenzonitril (**44**) durch Oxidation. (a) CrO₃, konz. H₂SO₄, 40 °C, 24 h, 43 %.^[191]

Die Oxidation desaktivierter Alkyaromaten erfordert aufgrund des hohen Oxidationspotentials starke Oxidationsmittel. Ausgehend von *p*-Methylbenzonitril (**44**) erfolgte die Darstellung von *p*-Cyanobenzoessäure (**49**) daher unter Verwendung von Chrom(VI)oxid in konz. Schwefelsäure (s. Abb. 3.15).^[191,192]

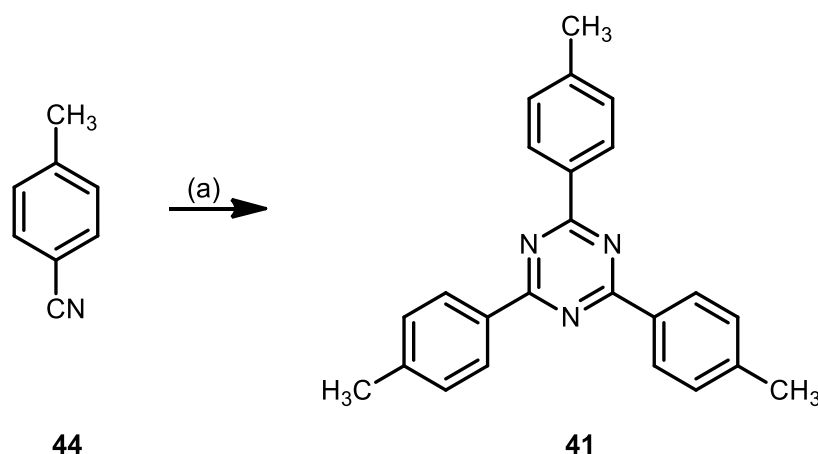


Abb. 3.16 Darstellung von 2,4,6-Tris(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin (**41**) ausgehend von *p*-Methylbenzonitril (**44**) über einen symmetrischen Triazinringschluss. (a) Trifluormethansulfonsäure, Raumtemp., 24 h, 78 %.

Nach einem Patent der PHILIPS PETROLEUM COMPANY^[184] ließ sich *p*-Methylbenzonitril (**44**) in Gegenwart von Trifluormethansulfonsäure zu dem symmetrisch substituierten Triazin **41** umsetzen (s. Abb. 3.16). Die Verwendung dieser Supersäure zur Trimerisierung ist eine Variante der in Kap. 3.1 besprochenen Trimerisierungsmöglichkeiten und hat sich zur Synthese symmetrischer Triazinlinker etabliert.^[104,171]

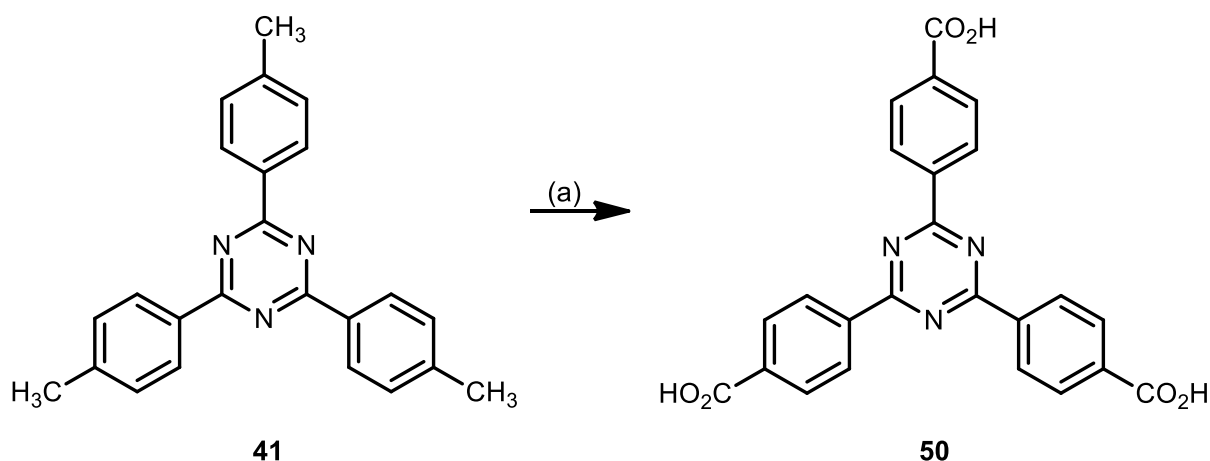


Abb. 3.17 Darstellung des Triazinlinkers **50** ausgehend von Triazin **41** durch Oxidation der Methylgruppen. (a) CrO_3 , AcOH , konz. H_2SO_4 , $50\text{ }^\circ\text{C}$ bis Raumtemp., 24 h, 62 %.

Wie oben bereits erwähnt, erfordert die Oxidation der peripheren Methylgruppen ein starkes Oxidationsmittel. Nach ZHOU^[47] ließ sich das Triazin **41** ebenfalls unter Verwendung von Chrom(VI)oxid und konz. Schwefelsäure mit einer Ausbeute von 62 % oxidieren (s. Abb. 3.17).

Die funktionalisierten Benzonitrile **45** - **49** ließen sich unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen nicht trimerisieren. Die symmetrischen Triazine **50** - **54** konnten in einigen Fällen per MALDI-Spektrometrie detektiert, jedoch nicht in zufriedenstellenden Ausbeuten isoliert werden. Die Gründe für dieses Resultat könnten die Inkompatibilität der funktionellen Gruppen mit den sauren Reaktionsbedingungen sein: Amine, Alkohole und auch Carbonylverbindungen werden protoniert. Die Stabilität der gebildeten Triazinringsysteme hängt jedoch wesentlich von den elektronischen Einflüssen der Substituenten ab, welche durch Protonierung der jeweiligen Substituenten die Nucleophilie des Nitril-Stickstoffatoms mindern. Die Empfindlichkeit des Ringsystems gegenüber Nucleophilen wird erhöht. Dies würde die ebenfalls auftretenden Schwierigkeiten bei der Bildung des nitro-substituierten Triazins **51** erklären (s. Abb. 3.12).

3.2.1.3 Versuche zur Synthese eines symmetrisch funktionalisierten Triazinlinkers durch direkte Nitrierung

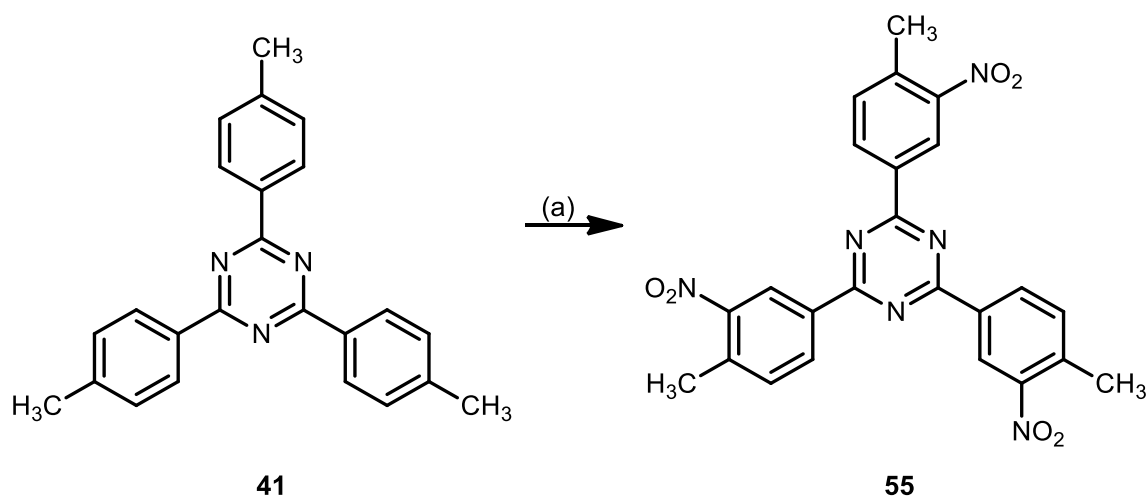


Abb. 3.18 Darstellung von 2,4,6-Tris(4-methyl-3-nitrophenyl)-1,3,5-triazin (**55**) ausgehend von 2,4,6-Tris(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin (**41**) durch Nitrierung. (a) HNO₃ (68 %), konz. H₂SO₄, 5 - 10 °C, 4 h, nicht isoliert.

In einer im Rahmen dieser Dissertation betreuten Bachelorarbeit (BONIN^[183]) wurde als Alternative zu der Trimerisierung funktionalisierter Benzonnitrile (s. Kap. 3.2.1.2) die direkte Nitrierung des unfunktionalisierten Trimethyltriazins **41** mit anschließender Oxidation untersucht. Die Methylgruppen (positiver induktiver Effekt) und der Triazinring (negativer induktiver und mesomerer Effekt) dirigieren bei der elektrophilen aromatischen Nitrierung in *meta*-Position (zum Triazinring). Bei der Nitrierung des bereits oxidierten Tricarboxytriazinlinkers **50** könnten die gegenläufigen Substituenteneffekte zu einem Produktgemisch führen. Die Nitrierung des Methylderivats wurde bei einer Temperatur zwischen 5 - 10 °C durchgeführt. Das Edukt wurde in etwas konz. Schwefelsäure vorgelegt, über einen Zeitraum von 3 Stunden mit Salpetersäure (68 %) versetzt und anschließend eine weitere Stunde gerührt (s. Abb. 3.18). Das erhaltene Rohprodukt konnte aufgrund seiner sehr geringen Löslichkeit in den gängigen Lösungsmitteln (Chloroform, Dichlormethan, Toluol, Aceton, Dimethylsulfoxid) per ¹H-NMR nicht eindeutig charakterisiert werden. Per Massenspektrometrie (elektronische und chemische Ionisation) wurde das Triazin **55** jedoch identifiziert.

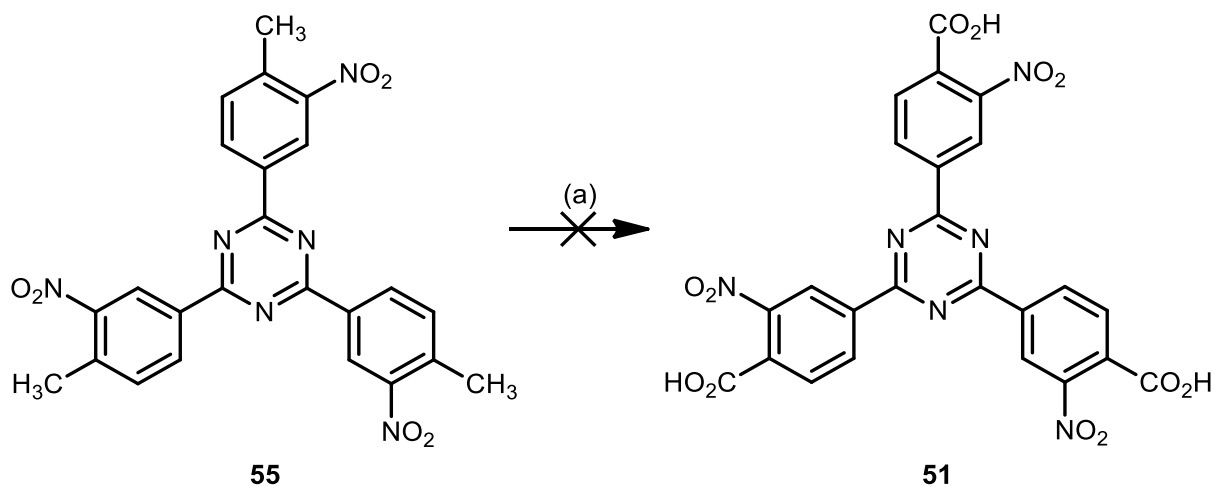


Abb. 3.19 Versuch zur Darstellung des dreifach nitrofunktionalisierten Triazinlinkers **51** ausgehend von der entsprechenden Methylverbindung **55** durch Oxidation. (a) CrO₃, konz. H₂SO₄, AcOH, 50 °C - Raumtemp., 24 h, kein Umsatz.

Das Triazin **55** wurde unter den bekannten Reaktionsbedingungen unter Verwendung von Chrom(VI)oxid und konz. Schwefelsäure eingesetzt (s. Abb. 3.19).^[47] Es konnte jedoch kein Umsatz zum gewünschten Produkt **51** beobachtet werden. Auf die Problematik der Oxidation *ortho*-nitro-funktionalisierter Toluyltriazine wird in Kap. 3.2.2.2 genauer eingegangen. Das dort etablierte Oxidationsreagenz Tetrabutylammoniumpermanganat wurde für die Oxidation des Triazins **55** nicht eingesetzt, bietet jedoch eine interessante und vielversprechende Möglichkeit für zukünftige Experimente.

3.2.1.4 Versuche zur Synthese eines Hexacarboxytriazinlinkers

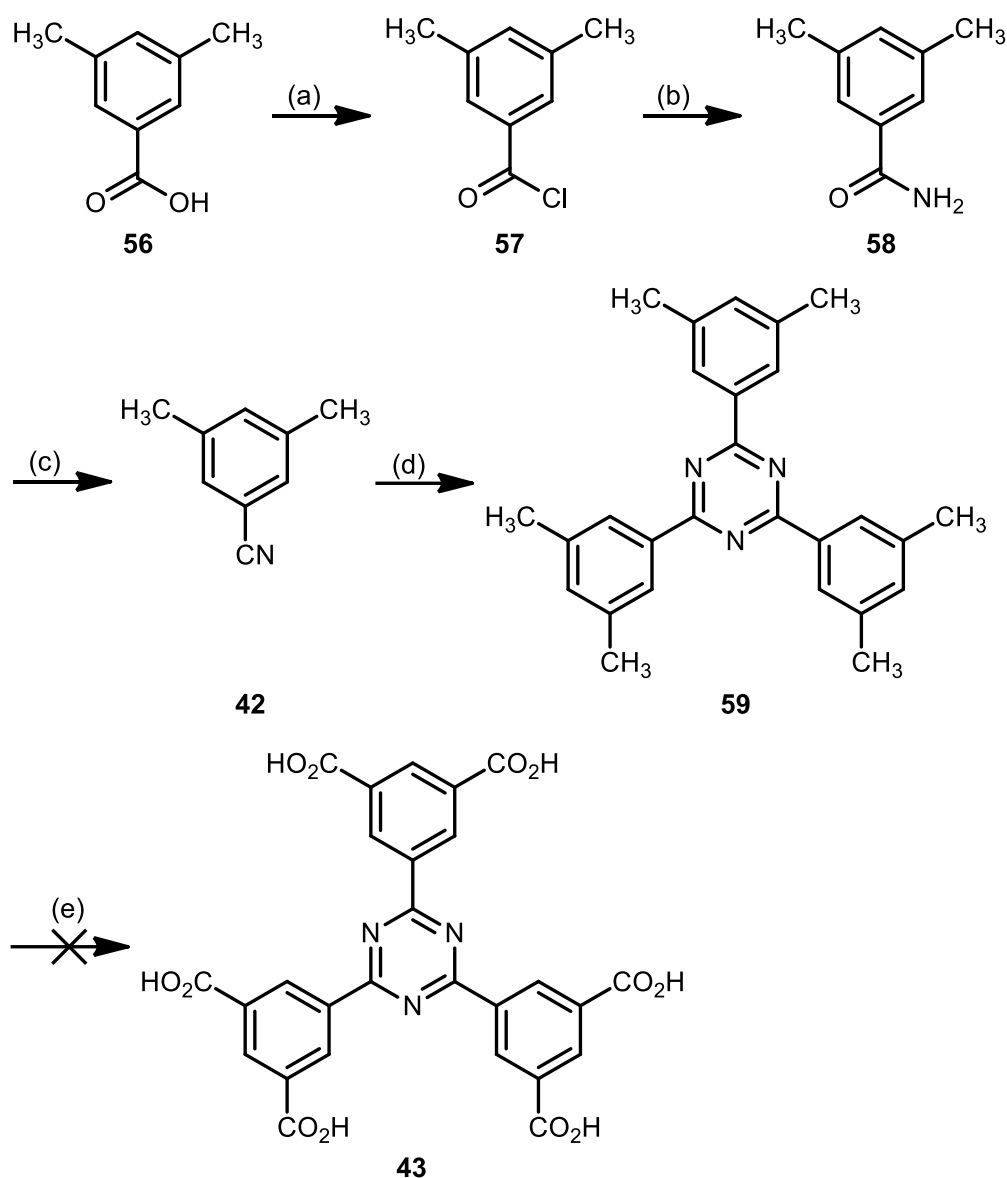


Abb. 3.20 Syntheseübersicht zur Darstellung des Hexacarboxytriazinlinkers **43** ausgehend von 3,5-Dimethylbenzoesäure (**56**): (a) Chlorierung zum Säurechlorid, (b) Substitution zum Säureamid, (c) Dehydratisierung zum Nitril, (d) symmetrischer Triazinringschluss, (e) Oxidation der peripheren Methylgruppen.

Zur Darstellung des Hexacarboxytriazinlinkers **43** wurde 3,5-Dimethylbenzoesäure (**56**) zunächst in das entsprechende Säurechlorid **57** überführt (s. Abb. 3.20). Nach Substitution zum Amid **58** und anschließender Dehydratisierung konnte 3,5-Dimethylbenzodinitril (**42**) erhalten werden. Der symmetrische Triazinringschluss führte zum Triazin **59**, welches jedoch nicht erfolgreich zum Zielmolekül **43** oxidiert werden konnte.

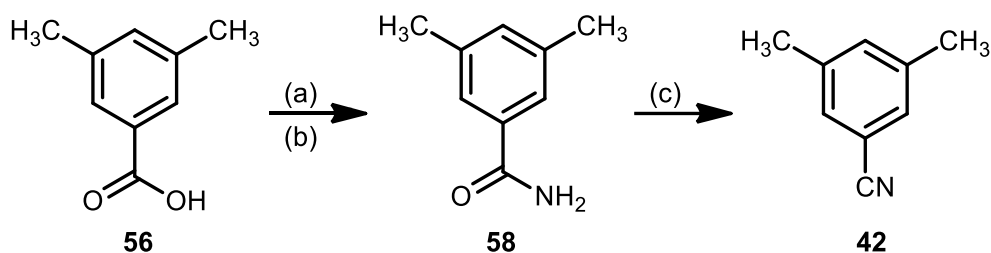


Abb. 3.21 Darstellung des Nitrils **42** ausgehend von 3,5-Dimethylbenzoesäure (**56**) über das Säurechlorid **58**. (a) SOCl_2 , kat. DMF, Rückfluss, 20 h, Ausbeute nicht bestimmt. (b) NH_3 (28 %), CHCl_3 , Raumtemp., 22 h, 98 %. (c) SOCl_2 , kat. DMF, Benzol, Rückfluss, 2 h, 83 %.

Zur Darstellung des Nitrils **42** wurde 3,5-Dimethylbenzoesäure (**56**) zunächst mittels Thionylchlorid und einer katalytischen Menge *N,N*-Dimethylformamid in das korrespondierende Säurechlorid (**57**) überführt (s. Kap. 3.2.2.2), um dann durch Gabe in Ammoniak (28 %) zum entsprechenden Amid **58** transformiert zu werden (s. Abb. 3.21).^[193] Auf diese Weise wurde die Verbindung bereits 1868 von BRUECKNER^[194] dargestellt. Die Darstellung des Nitrils **42** erfolgte nach einer Patentvorschrift^[195] durch Dehydratisierung mit Hilfe von Thionylchlorid. Bei dieser, erstmals durch GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI^[196] beschriebenen Reaktion wird formal ein Äquivalent Wasser freigesetzt, wobei während der Reaktion Schwefeldioxid und Salzsäure freigesetzt werden (s. Abb. 3.22).

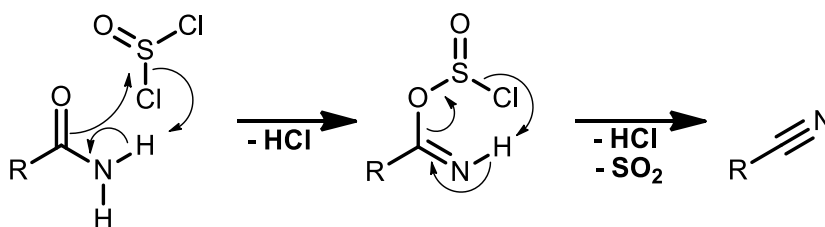


Abb. 3.22 Mechanismus der Dehydratisierung eines Säureamids durch Thionylchlorid. Nach dem nucleophilen Angriff des Carbonylsauerstoffatoms des Säureamids am Schwefelatom des Thionylchlorids kommt es zur Abspaltung von zwei Äquivalenten Salzsäure und einem Äquivalent Schwefeldioxid. Formal entspricht dies der Abspaltung von einem Äquivalent Wasser.

Weitere Möglichkeiten der Darstellung von 3,5-Dimethylbenzonnitril (**42**) sind die nucleophile Substitution eines entsprechenden Halogenids durch ein Cyanid, die Rosenmund-von-Braun-Reaktion (s. Kap. 3.2.4), oder die Transformation des Diazoniumsalzes in Gegenwart einer geeigneten Cyanidquelle.^[197,198]

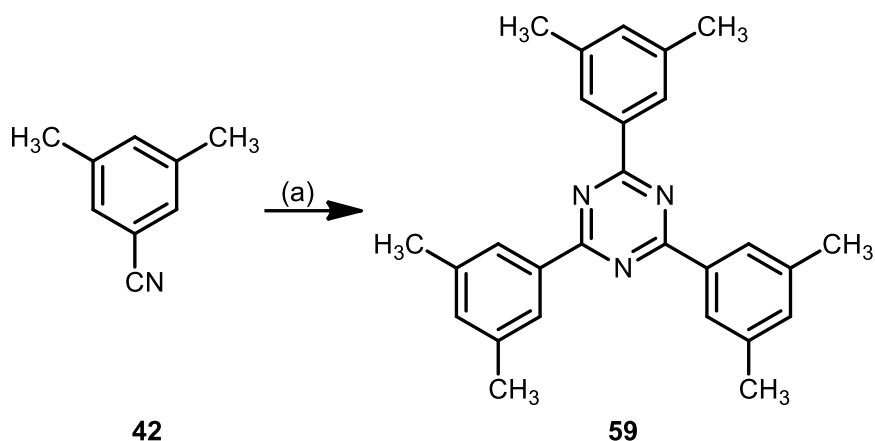


Abb. 3.23 Darstellung von 2,4,6-Tris(3,5-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin (**59**) ausgehend von 3,5-Dimethylbenzonitril (**42**) durch symmetrischen Triazin-Ringschluss. (a) Trifluormethansulfonsäure, Raumtemp., 24 h, 95 %.

Die Trimerisierung des Nitrils **42** zum Triazin **59** wurde nach den etablierten Synthesebedingungen unter Verwendung von Trifluormethansulfonsäure durchgeführt (s. Abb. 3.23).^[184] Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 95 % erhalten werden. Unter der Verwendung von Epoxysulfonylfluorid gelingt VASIL`EV^[199] die Reaktion mit einer Ausbeute von 65 %.

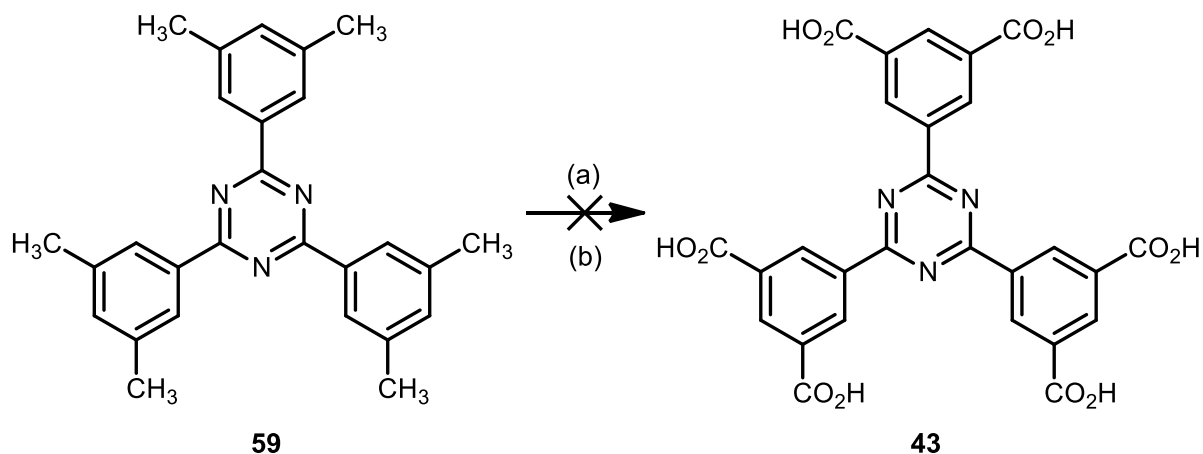


Abb. 3.24 Versuch zur Darstellung des Triazinlinkers **43** ausgehend von dem Triazin **59** durch Oxidation. (a) CrO_3 , konz. H_2SO_4 , AcOH, 50 °C - Raumtemp., 24 h, kein Produkt isoliert. (b) NBu_4MnO_4 , Pyridin, 60 °C, 24 h, kein Produkt isoliert.

Die Oxidation des Hexamethyltriazins **59** führte sowohl unter Verwendung von Chrom(VI)oxid und Schwefelsäure, als auch von Tetrabutylammoniumpermanganat in Pyridin (s. Kap. 3.2.2.2) nicht zum gewünschten Produkt **43** (s. Abb. 3.24). Das Edukt **59**

konnte dabei nicht zurückgewonnen werden. Die Instabilität des durch die sechs elektronenziehenden Substituenten labileren Triazinsystems könnte ein möglicher Grund sein.

Sowohl die Darstellung der symmetrisch substituierten Triazin-Linker durch Trimerisierung der entsprechenden funktionalisierten Benzonitrile, als auch die Oxidation des Trinitro-trimethyltriazins **55** (s. Abb. 3.19), bzw. des Hexamethyltriazins **59** (s. Abb. 3.24) verliefen nicht erfolgreich. Die Inkompatibilität der eingesetzten Nitrile gegenüber starken Protonensäuren, als auch die durch Substituenteneffekte verursachte Instabilität des Kernsystems könnten hierfür mögliche Ursachen sein. Ein asymmetrischer Trimerisierungsverlauf zur Darstellung monosubstituierter Triazin-Linker könnte sowohl die Instabilität des Kernsystems verringern, als auch die Verwendung starker Protonensäuren überflüssig machen.

3.2.2 Monofunktionalisierte Triazin-Linker

3.2.2.1 Synthesestrategie

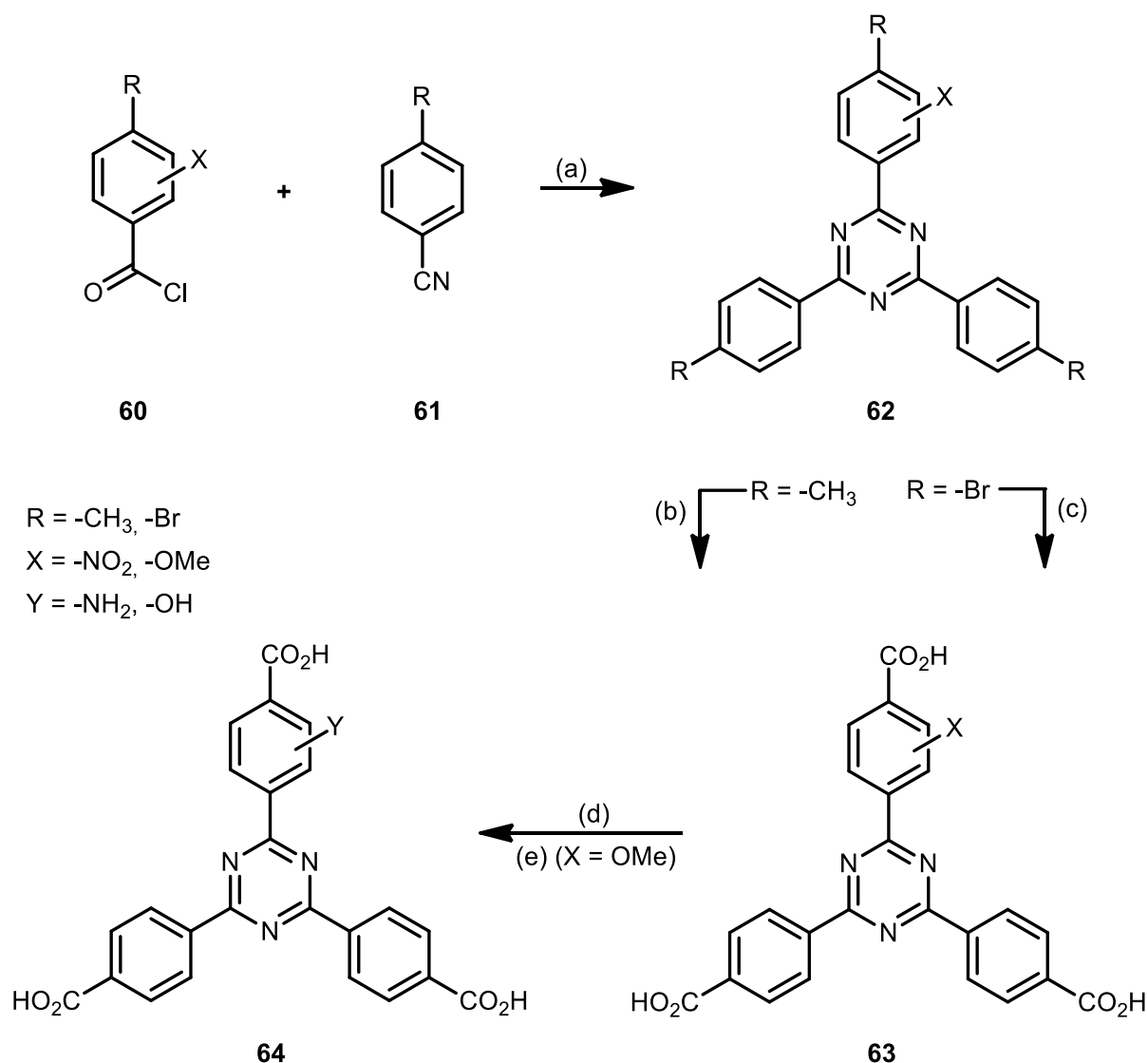


Abb. 3.25 Synthesestrategie zur Darstellung monofunktionalisierter Triazin-Linker: (a) Asymmetrischer Triazinringschluss, (b) Oxidation der Alkylaromaten, (c) Substitution des Bromids durch Kohlenstoffdioxid bzw. durch ein Cyanid-Ion (Rosenmund-von-Braun-Reaktion) mit anschließender Nitrilhydrolyse, (d) Reduktion der Nitrogruppe, (e) Entschützung der Methoxygruppe.

Zur Darstellung der nitro-, methoxy-, hydroxy- und amino-funktionalisierten Triazinlinker (**64**) sollte *p*-Toluolnitril mit den entsprechend nitro- und methoxy-funktionalisierten *p*-Methylbenzoesäurechloriden (**60**) in einer asymmetrischen Triazinringschluss-Reaktion (s. Kap. 3.1) umgesetzt werden (s. Abb. 3.25). Der Einsatz weiterer präfunktionalisierter Amino-, Hydroxy-, oder Carbonylverbindungen wurde aufgrund der Labilität gegenüber den

gewählten Syntheseschritten, wie Chlorierung, Trimerisierung oder Oxidation nicht in Erwägung gezogen. Die Einführung der Carboxylgruppe sollte durch Oxidation der entsprechenden Alkyларomaten (s. Kap. 3.2.2.2 – 3.2.2.4), bzw. durch aromatische Substitution eines Bromids durch Kohlenstoffdioxid oder Cyanid mit anschließender Nitrilhydrolyse erfolgen (s. Kap. 3.2.4). Die Reduktion der Nitrogruppe, bzw. Entschützung der Methoxygruppe bilden die abschließende Transformation der funktionellen Gruppen zum entsprechenden Amin, bzw. Alkohol (**64**).

Die Synthese der nitro-funktionalisierten Triazin-Linker wird ausführlich im folgenden Kapitel 3.2.2.2 besprochen, die der amino- und methoxy-funktionalisierten in den Kapiteln 3.2.2.3 und 3.2.2.4.

3.2.2.2 Synthese von nitro-funktionalisierten Triazin-Linkern durch Oxidation der entsprechenden Alkylaromaten

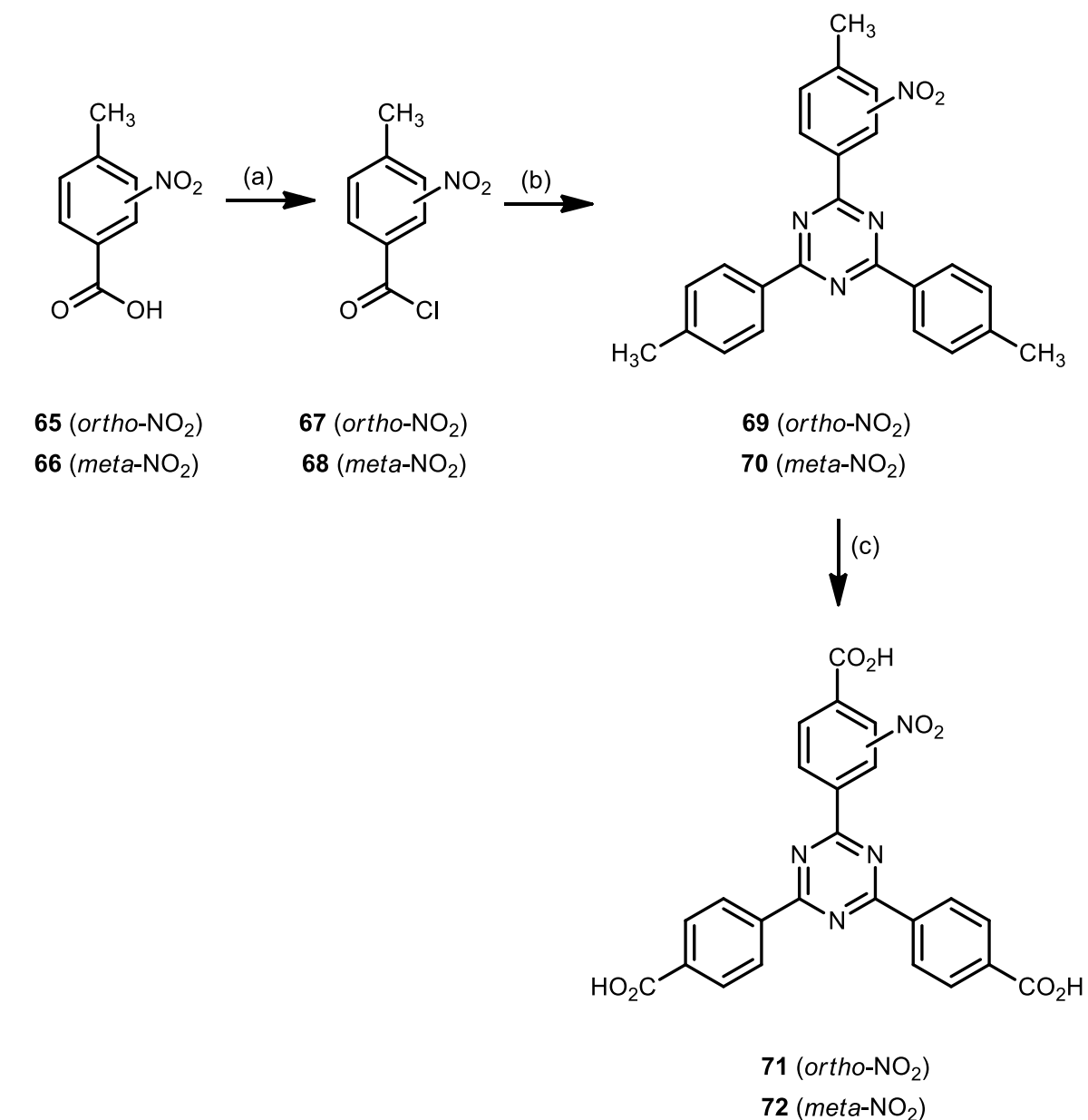


Abb. 3.26 Syntheseübersicht zur Darstellung der nitro-funktionalisierten Triazin-Linker **71** und **72**: (a) Chlorierung, (b) asymmetrischer Triazinringschluss, (c) Oxidation.

Zur Darstellung der nitro-funktionalisierten Triazinlinker **71** und **72** wurden zunächst, ausgehend von den entsprechenden präfunktionalisierten *p*-Methylbenzoesäureestern **65** und **66**, die Säurechloride **67** und **68** hergestellt und anschließend mit zwei Äquivalenten *p*-Toluolnitril in einem asymmetrischen Ringschluss zur Reaktion gebracht (s. Abb. 3.26). Die erhaltenen Alkyl-Triazine **69** und **70** wurden anschließend durch Oxidation der Methylgruppen zu den entsprechenden Zielverbindungen **71** und **72** umgesetzt.

Reagenzien zur Darstellung von Säurechloriden, ausgehend von Carbonsäuren, sind beispielweise Phosphoryl-, Phosphortri- und Phosphorpentachlorid, sowie Thionyl- und Oxalylchlorid. Die beiden zuletzt genannten bieten den Vorteil, dass nur gasförmige Nebenprodukte entstehen: Schwefeldioxid bei Verwendung von Thionylchlorid, Kohlenstoffdi-, sowie Kohlenstoffmonoxid bei Oxalylchlorid, sowie Salzsäure in beiden Fällen.

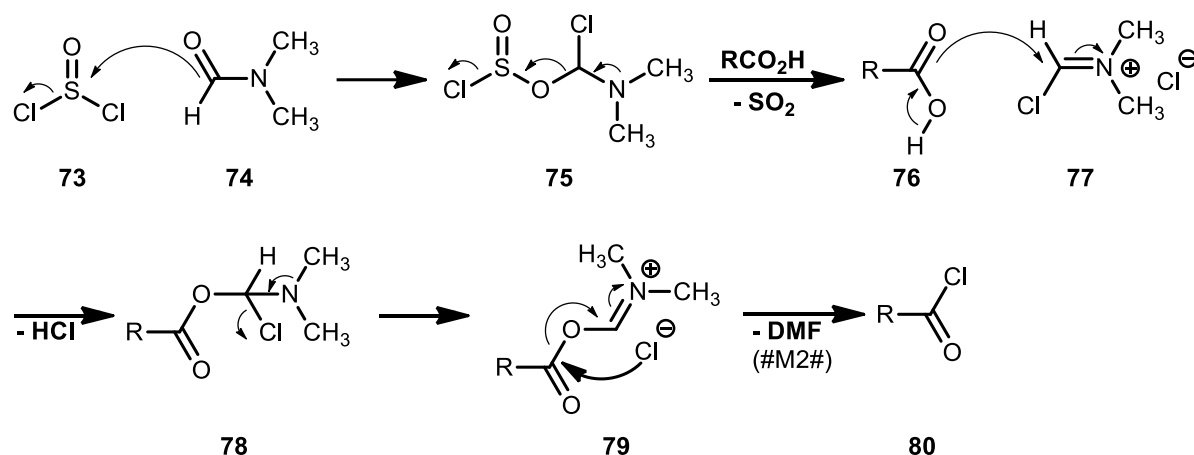


Abb. 3.27 Mechanismus der durch N,N -Dimethylformamid katalysierten Chlorierung einer Carbonsäure unter Verwendung von Thionylchlorid: Zunächst bilden Thionylchlorid (**73**) und N,N -Dimethylformamid (**74**) über das Zwischenprodukt **75** und nachfolgende Abspaltung von Schwefeldioxid das Vilsmeier-Haack analoge Intermediat **77**. Nach dem Angriff des Carbonylsauerstoffatoms der Carbonsäure **76** und der Abspaltung von Chlorwasserstoff kommt es zur Iminium-Bildung des Zwischenprodukts **78** zu **79** und anschließender Substitution am Carbonylkohlenstoffatom durch das freigesetzte Chlorid. Unter Rückgewinnung des Katalysators **79** entsteht das gewünschte Säurechlorid **80**.

Die Reaktion kann durch den Zusatz von geringen Mengen N,N -Dimethylformamid (**74**) katalysiert werden (s. Abb. 3.27): Während sich bei der unkatalysierten Reaktion zunächst das gemischte Anhydrid bildet, welches mit dem freiwerdenden Chlorid in einer nucleophilen Substitutionsreaktion zum Säurechlorid reagiert, bildet **74** mit Thionylchlorid (**73**) ein Vilsmeier-Haack analoges Intermediat (**75**), dessen Iminium-Kation nachfolgend mit der Carbonsäure **76** reagiert. Das so gebildete Zwischenprodukt **78** wird wie oben beschrieben durch freiwerdendes Chlorid nucleophil substituiert.

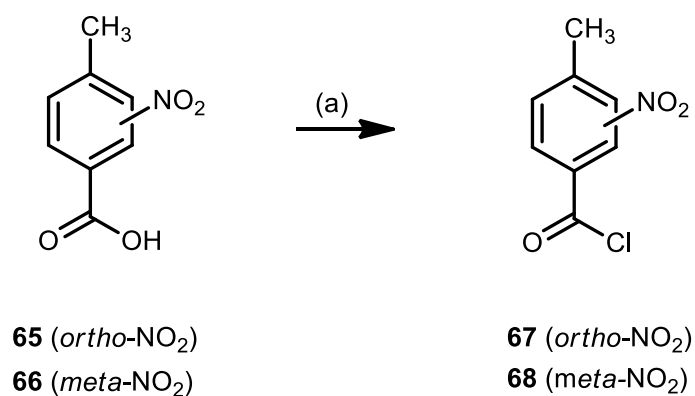


Abb. 3.28 Synthese der Säurechloride **67** und **68** ausgehend von den entsprechenden *ortho*- und *meta*-nitro-Derivaten der *p*-Methylbenzoesäure **65** und **66**. (a) Thionylchlorid, kat. DMF, 75 °C, 2 h, Ausbeute nicht bestimmt.

Die Darstellung des *meta*-substituierten Säurechlorids **68** wurde erstmals durch CHARDONNES^[200] beschrieben, welcher im Jahre 1929 Phosphortrichlorid als Chlorierungsmittel einsetzte. GOLDBERG^[201] verwendete 1945 erstmals Thionylchlorid zur Synthese. Die seitdem erschienenen zahlreichen Beiträge zur Synthese orientieren sich an dieser Variante, auch unter Verwendung von Oxalylchlorid. Auf die gleiche Weise wurde das *ortho*-substituierte Säurechlorid **66** erstmals 2003 durch KOCHANNY^[202] dargestellt. Die vergleichsweise späte Darstellung ist vermutlich auf die aufwendigere Synthese der entsprechenden Ausgangsverbindung zurückzuführen: Aufgrund der Substituenteneffekte führt eine Nitrierung der entsprechenden *p*-Methylbenzoesäure immer zum *meta*-substituierten Produkt. Die Synthese des *ortho*-substituierten Derivats **65** gelang KOEBRICH^[203] erstmals 1970 durch den Einsatz von Lithiumorganyle. In dieser Arbeit wurden die beiden Säurechloride **67** und **68** durch Verwendung von Thionylchlorid und einer katalytischen Menge *N,N*-Dimethylformamid dargestellt (s. Abb. 3.28). Die isolierte Ausbeute wurde in beiden Fällen nicht bestimmt und das jeweils erhaltene Rohprodukt ohne weitere Reinigung eingesetzt.

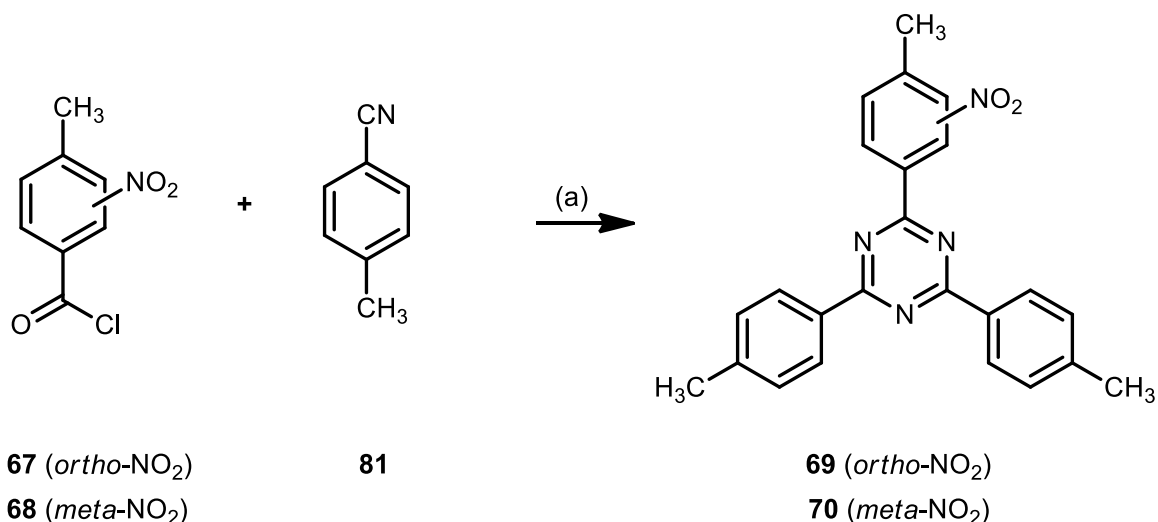
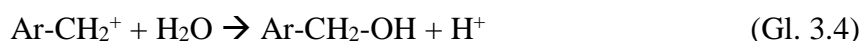
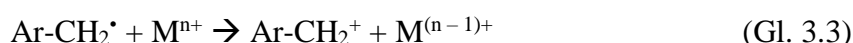
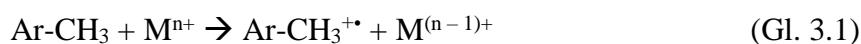


Abb. 3.29 Synthese der unsymmetrischen Methyltriazine **69** und **70** ausgehend von den Säurechloriden **67** und **68**, sowie zwei Äquivalenten *p*-Toluonitril (**81**). (a) I. Antimon(V)chlorid, Chloroform, 1 h bei Raumtemp., 16 h unter Rückfluss; II. Ammoniak (28 %), 2 h, Raumtemp., 54 % (**69**), 59 % (**70**).

Die Säurechloride **67** und **68** wurden in einer Ringschlussreaktion mit zwei Äquivalenten *p*-Toluonitril (**81**) und Antimon(V)chlorid zu den entsprechenden Hexachloroantimonaten umgesetzt und anschließend durch Stickstoff-Sauerstoff-Austausch in Ammoniak in die Methyltriazine **69** und **70** mit 54 %, bzw. 59 % Ausbeute überführt (s. Abb. 3.29). Der detaillierte Mechanismus dieser Reaktion ist in Kapitel 3.1 beschrieben.

Die abschließende Oxidation von Alkylaromaten wie den Methyltriazinen **69** und **70** zu den entsprechenden Carbonsäuren **71** und **72** erfordert aufgrund der hohen Oxidationspotentiale starke Oxidationsmittel wie beispielweise Kaliumpermanganat oder Chromsäure. In diesen Fällen handelt es sich bei der Oxidation um eine Elektronenübertragungsreaktion, die wie folgt verläuft:



Da die nachfolgend gebildeten Benzylalkohole und Benzaldehyde leichter zu oxidieren sind als die Ausgangsverbindungen, verlaufen derartige Reaktionen in Gegenwart von Wasser problemlos bis zur Carbonsäure. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bleibt also der Elektronenübertragungsprozess der jeweiligen Ausgangsverbindung.

Tab. 3.1 Oxidationspotentiale in Acetonitril gegenüber der Standard-Wasserstoffelektrode (SHE).^[204]

Verbindung	E (D ⁺ /D) in V
Benzol	2.54
Toluol	2.23
<i>p</i>-Xylol	2.01
<i>p</i>-Methoxytoluol	1.82
Anilin	1.80

Die Oxidationspotentiale der eingesetzten Verbindungen sind von den elektronischen Einflüssen der jeweiligen Substituenten abhängig, wie Tab. 3.1 zeigt. Mit Blick auf die Molekülorbitaltheorie (MO) bedeutet dies: Elektronenakzeptoren verringern die Energie des HOMOs (*highest occupied molecule orbital*) der zu oxidierenden Substanz, Elektronendonoren erhöhen diese. Für eine erfolgreiche Elektronenübertragung sollte das HOMO über dem LUMO (*lowest unoccupied molecule orbital*) des Oxidationsmittels liegen. Die drei peripheren methyl-substituierten Aromaten der Methyltriazine **69** und **70** (s. Abb. 3.29) besitzen durch den Triazinring einen zusätzlich elektronenziehenden Substituenten, der nitrierte Aromat sogar zwei. Zudem sollten die Einflüsse von Substituenten, die in *ortho*- oder *para*-position zur Methylgruppe stehen, durch Delokalisierung der π -Elektronen schwerer wiegen als die von *meta*-Substituenten (vgl. 4-Chlor-3-nitro-toluol und 4-Chlor-2-nitro-toluol nach PERIANDI^[205,206]). Darüber hinaus wäre eine mögliche sterische Hinderung des nucleophilen Angriffs (in diesem Fall Wasser, s. Gl. 3.4) durch den *ortho*-Substituenten zu diskutieren. Bei der im Folgenden beschriebenen Oxidation der Methyltriazine **69** und **70** ist also von hohen Oxidationspotentialen auszugehen, wobei das des Triazins **70** über dem des Triazins **69** liegen sollte (s. Abb. 3.30).

Da die Oxidation des unsubstituierten, symmetrischen 2,4,6-Tris(4-methyl-phenyl)-1,3,5-triazins (**41**) nach ZHOU^[207] unter Verwendung von Chrom(VI)oxid und Schwefelsäure in sehr guten Ausbeuten (95 %) verläuft und im Rahmen dieser Arbeit bereits erfolgreich reproduziert wurde (s. Kap. 3.2.1.2), wurden die Synthesen zunächst mit diesem Oxidationsmittel durchgeführt.

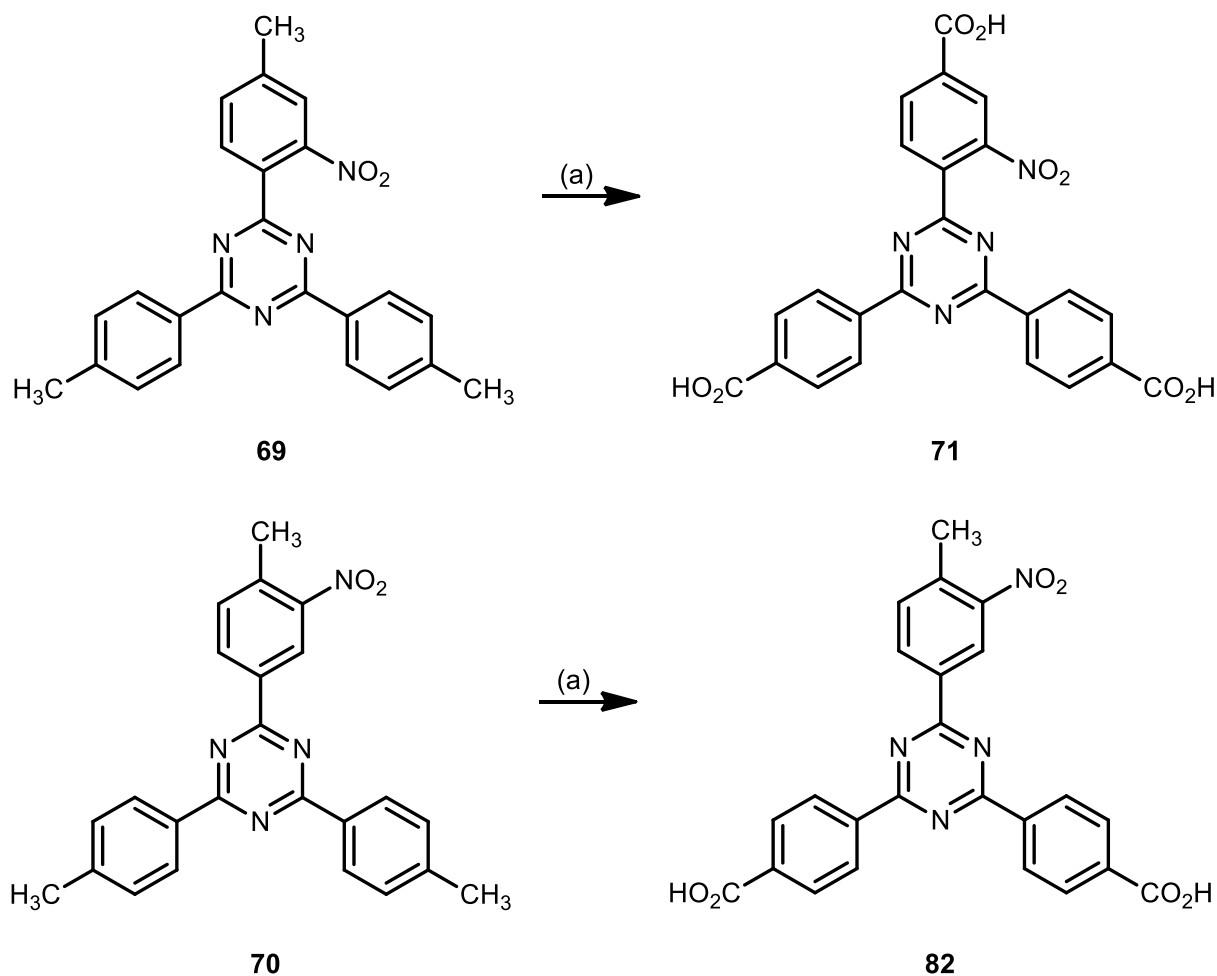


Abb. 3.30 Oxidation der Methyltriazine **69** und **70** unter Verwendung von Chromsäure: Während das Triazin **69** vollständig zum Triazinlinker **71** oxidiert wurde, erhielt man ausgehend von Triazin **70** nur das zweifach oxidierte Produkt **82**. (a) CrO_3 , H_2SO_4 , AcOH , 3 h bei 50°C , über Nacht bei Raumtemp., 86 % (**71**).

Während das Triazin **69** vollständig zum Triazinlinker **71** oxidiert wurde, erhielt man ausgehend von Triazin **70** nur das zweifach oxidierte Produkt **82** (s. Abb. 3.30). Mögliche Gründe für die nur teilweise Oxidation wurden bereits genannt (s. o.). Zur Lösung des Problems wurden verschiedene Ansätze verfolgt:

- Radikalische Bromierung mit anschließender Oxidation (s.u.)
- Änderung des Oxidationsmittels, Lösungsmittels und der Temperatur (s.u.)
- Einführung der Carboxylgruppe durch Substitutionsreaktionen (s. Kap. 3.2.4)
- Reduktion der Nitrogruppe zum Amin mit anschließender Schützung und Oxidation der Methylgruppen (s. Kap. 3.2.2.3)

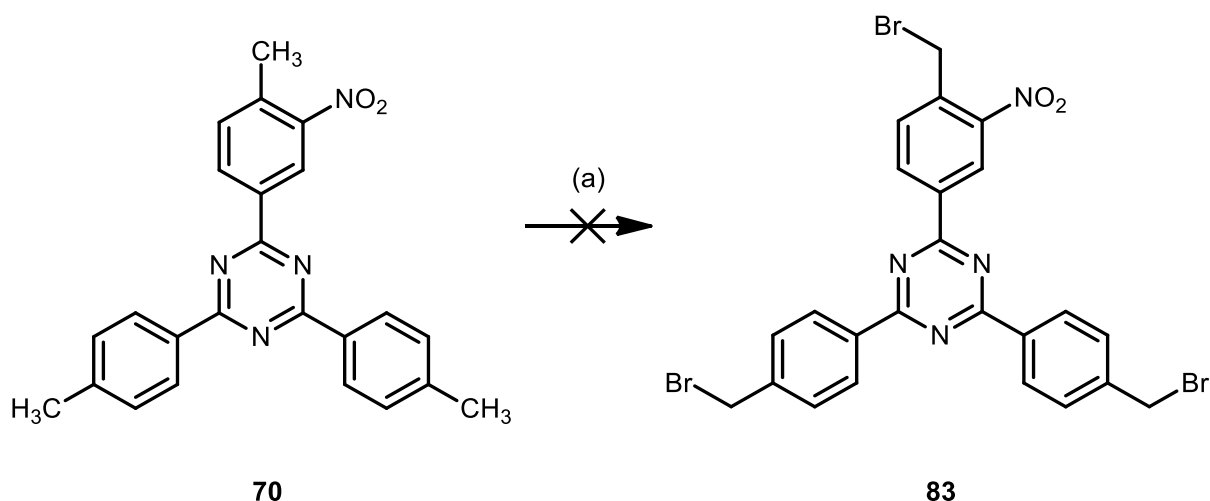


Abb. 3.31 Versuch zur Darstellung des bromierten Methyltriazins **83** ausgehend von Triazin **70** durch radikalische Bromierung. (a) NBS, AIBN, CCl_4 , Rückfluss, 12 h.

Zunächst wurde versucht, die Alkylaromaten des Triazins **70** radikalisch zu bromieren. Eine solche Reaktion entspräche formal einer Oxidation. Die entsprechend gebildeten Benzylbromide sollten sich durch nucleophile Substitution zu den entsprechenden Benzylalkoholen umsetzen und anschließend leicht oxidieren lassen. Eine nachfolgende Umsetzung zur entsprechenden Carbonsäure **72** (s. Abb. 3.26) sollte erleichtert sein. Zur radikalischen Bromierung von allylständigen und aromatischen Methylgruppen eignet sich *N*-Bromsuccinimid, welches während der Reaktion elementares Brom generiert (s. Abb. 3.31). Dieses stellt das bromierende Reagenz dar. Die Reaktion verlief jedoch ohne nennenswerten Umsatz der Ausgangsverbindung.

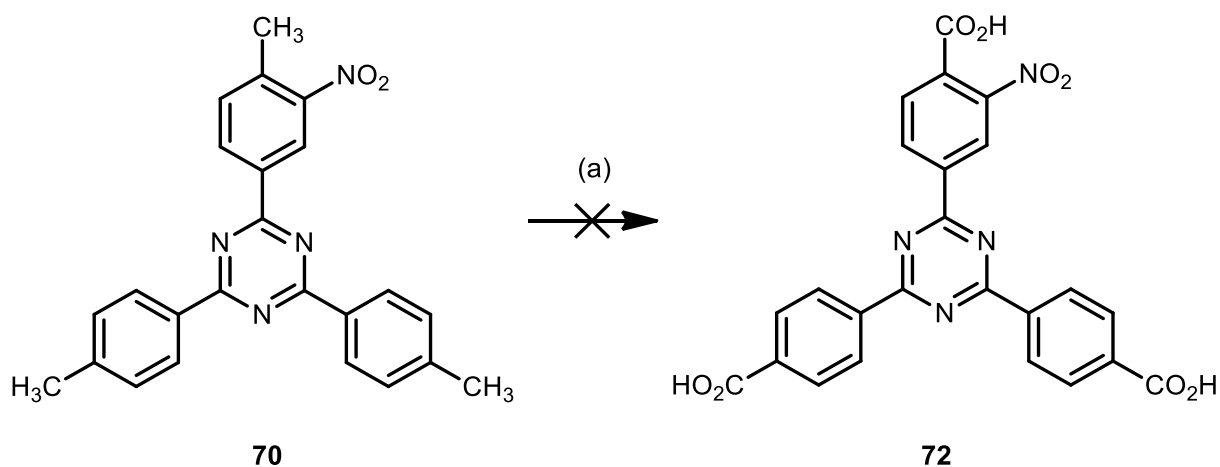
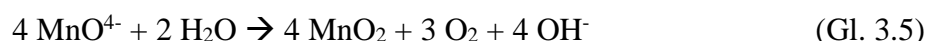


Abb. 3.32 Versuch zur Darstellung des Triazinlinkers **72** ausgehend von Trimethyltriazin **70** durch Oxidation. (a) KMnO_4 , kat. Aliquat-336, NaHCO_3 , Benzol/Wasser, Rückfluss, 12 h.

Als alternatives Oxidationsmittel wurde Kaliumpermanganat gewählt. Während das Oxidationspotential ähnlich zu dem von Chrom(VI)oxid/Schwefelsäure ist, sind die Möglichkeiten der Reaktionsführung unterschiedlich: Zum einen sind im zweiphasigen, wässrigen System höhere Temperaturen möglich (im Falle von Chrom(VI)oxid/Schwefelsäure wurde bei 70 °C Selbstentzündung beobachtet), zum anderen ist die Reaktion im basischen Milieu durchführbar. Eine zusätzliche Erhöhung des Oxidationspotentials durch Protonierung der Nitrogruppe im sauren Milieu sollte so vermieden werden. Die Reaktion wurde in dem zweiphasigen System Benzol/Wasser unter Zusatz eines Phasentransferkatalysators (Aliquat-336, STARKS^[208] Katalysator) und Natriumhydrogencarbonat bei 100 °C durchgeführt (s. Abb. 3.32). Es konnte jedoch kein Umsatz beobachtet werden.

Mögliche Ursachen sind die mangelnde Löslichkeit des Methyltriazins **70** in dem zweiphasigen Gemisch, auch bei höheren Temperaturen. Weitere Nachteile sind die thermodynamische Labilität des Kaliumpermanganats in wässrigen Systemen nach:



Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist zwar relativ langsam, wird jedoch durch Säuren, Basen und Mangandioxid (Braunstein) katalysiert. Diese katalytische Zersetzung des Permanganats tritt folglich immer auf, weshalb das Oxidationsmittel oft im großen Überschuss eingesetzt wird.^[209]

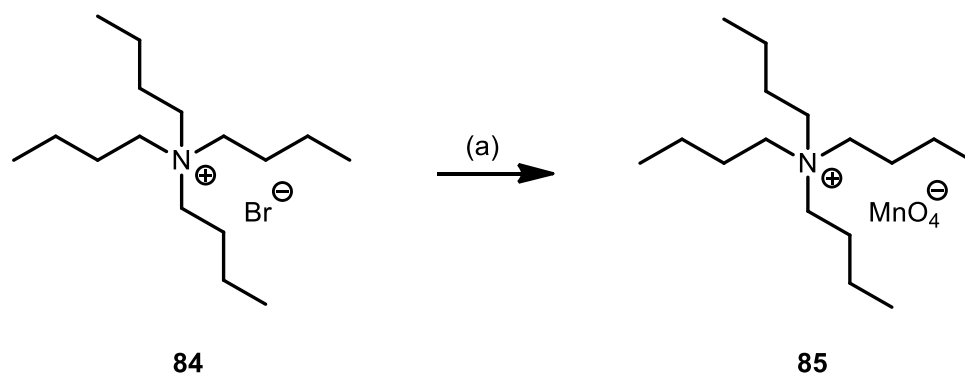


Abb. 3.33 Darstellung von Tetrabutylammoniumpermanganat (**85**) ausgehend vom entsprechenden Bromid **84**. (a) KMnO_4 , Wasser, Raumtemp., 10 min.

Um die genannten Nachteile zu umgehen, können quaternäre Ammoniumsalze des Permanganats eingesetzt werden: Dieses sollte durch ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln sowohl den Einsatz von Wasser überflüssig machen, als auch die Löslichkeit

des Triazins **70** gewährleisten. Im Jahre 1978 stellt SARGENT^[209] Tetrabutylammoniumpermanganat (**85**) dar, indem er eine wässrige Lösung von Kaliumpermanganat mit einer wässrigen Lösung von Tetrabutylammoniumbromid (**84**) versetzte (s. Abb. 3.33). Das ausgefallene Salz konnte abfiltriert, getrocknet und über längere Zeiträume aufbewahrt werden. Es ist sehr gut löslich und stabil in Pyridin: Konzentrationen von bis zu 1.4 M sind möglich, in einer 0.1 M Lösung konnte keine Zersetzung innerhalb der ersten 30 Stunden beobachtet werden. Zum Vergleich: Die Halbwertszeit ($t_{1/2}$) einer 0.06 M Lösung von Kaliumpermanganat und einer äquimolaren Menge Dicyclohexyl-[18]-Krone-[6] in Benzol beträgt 24 Stunden.^[209-211]

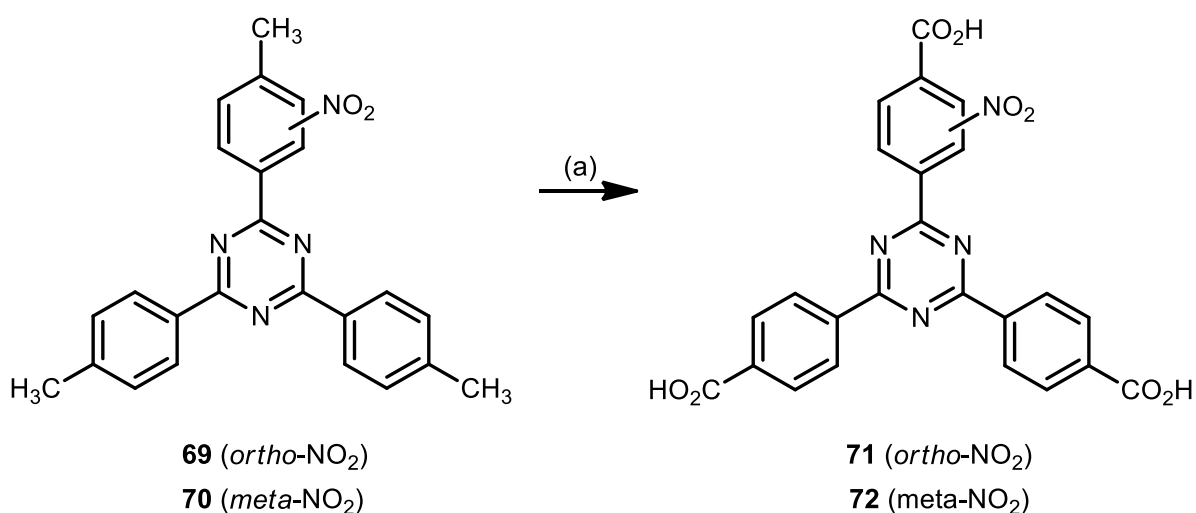


Abb. 3.34 Darstellung der *ortho*- und *meta*-substituierten Triazinlinker **71** und **72** ausgehend von den entsprechenden Methyltriazinen **69** und **70**. (a) Tetrabutylammoniumpermanganat (**15**), Pyridin, 60 °C, 5 h, 91 % (**71**), 85 % (**72**).

Die beiden Methyltriazine **69** und **70** konnten unter Verwendung von Tetrabutylammoniumpermanganat (**85**) in Pyridin bei 60 °C mit 91 %, bzw. 85 % Ausbeute erfolgreich oxidiert werden (s. Abb. 3.34). Die Synthese des *meta*-substituierten Triazinlinkers **72** gelang damit erstmals (Gesamtausbeute: 50 %), die Synthese des Triazinlinkers **71** konnte in leicht verbesserter Ausbeute durchgeführt werden (Gesamtausbeute: 49 %). Aufgrund der wesentlich geringeren Toxizität des Reagenzes, der wesentlich erleichterten Aufarbeitung (keine zeitintensive Entfernung von Chrom(III)oxid) und den guten Ausbeuten wurde es für alle Oxidationen von substituierten Methyltriazinen in dieser Arbeit eingesetzt.

3.2.2.3 Synthese von amino-funktionalisierten Triazin-Linkern

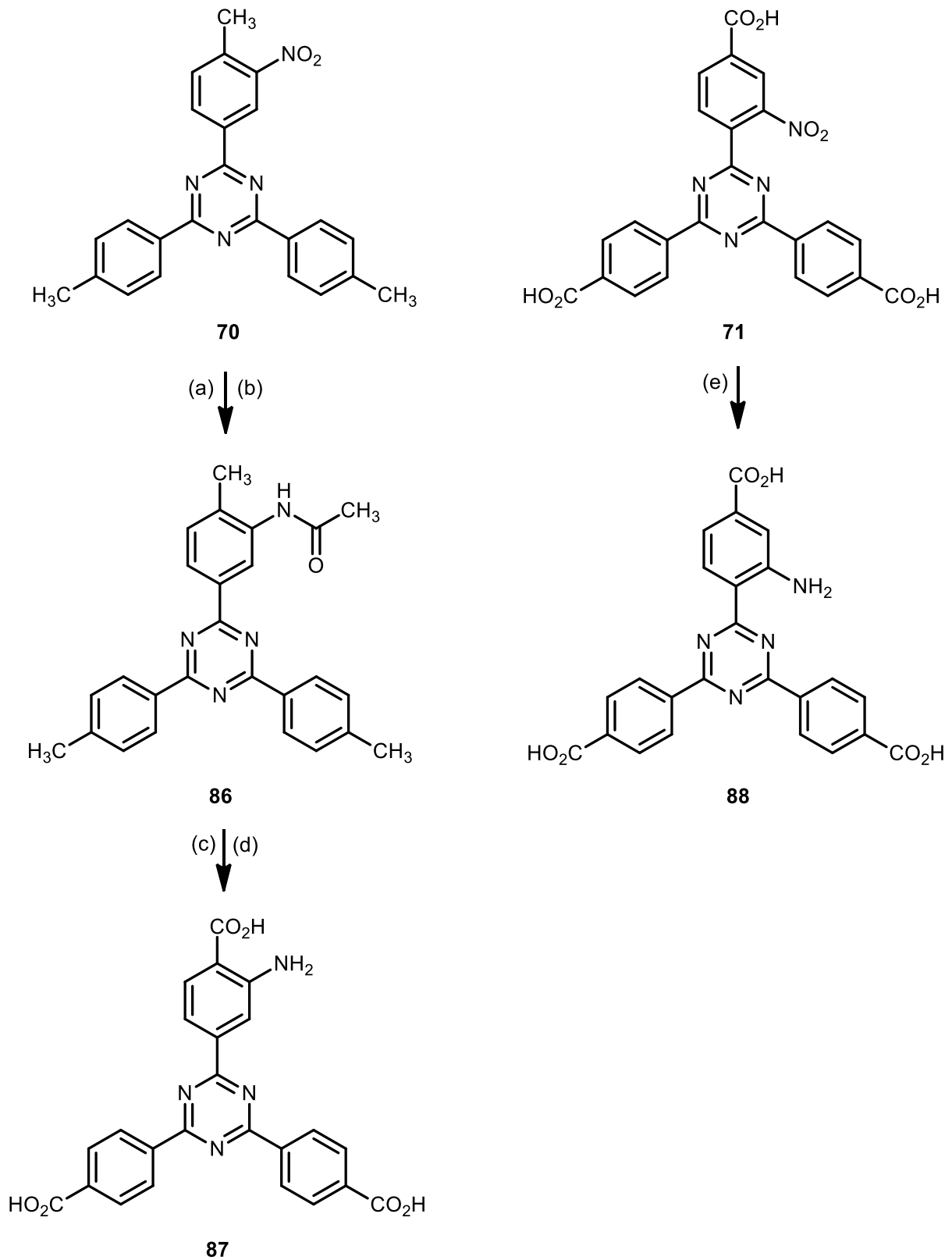


Abb. 3.35 Syntheseübersicht zur Darstellung der amino-funktionalisierten Triazin-Linker **87** und **88**: (a) Reduktion der Nitrofunktion, (b) Schützung der Aminofunktion, (c) Oxidation der Methylgruppen, (d) Entschützung der Aminofunktion, (e) Reduktion der Nitrofunktion.

Die Synthese der amino-funktionalisierten Triazin-Linker **87** und **88** erfolgte auf zwei unterschiedlichen Wegen (s. Abb. 3.35): Motiviert durch die Oxidationsschwierigkeiten des *meta*-nitro-substituierten Triazins **70** (s. Kap. 3.2.2.2) wurde die nitro-funktionalisierte Verbindung zunächst zum Amin **89** reduziert. Eine wesentlich bessere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln im Vergleich zu der entsprechenden Tricarboxyverbindung **72** sollte die Reaktion erleichtern. Nach der Schützung zum oxidationsstabilen Amid **86** und anschließender Oxidation wurde die Tricarboxyverbindung zum amino-funktionalisierten Triazinlinker **87** entschützt. Im Gegensatz dazu wurde der *ortho*-substituierte Triazinlinker **88** direkt durch Reduktion des entsprechenden nitro-funktionalisierten Triazin-Linkers **71** hergestellt. Beide Synthesewege sind mit großer Wahrscheinlichkeit auch auf das jeweils andere Triazin anwendbar, wurden im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt.

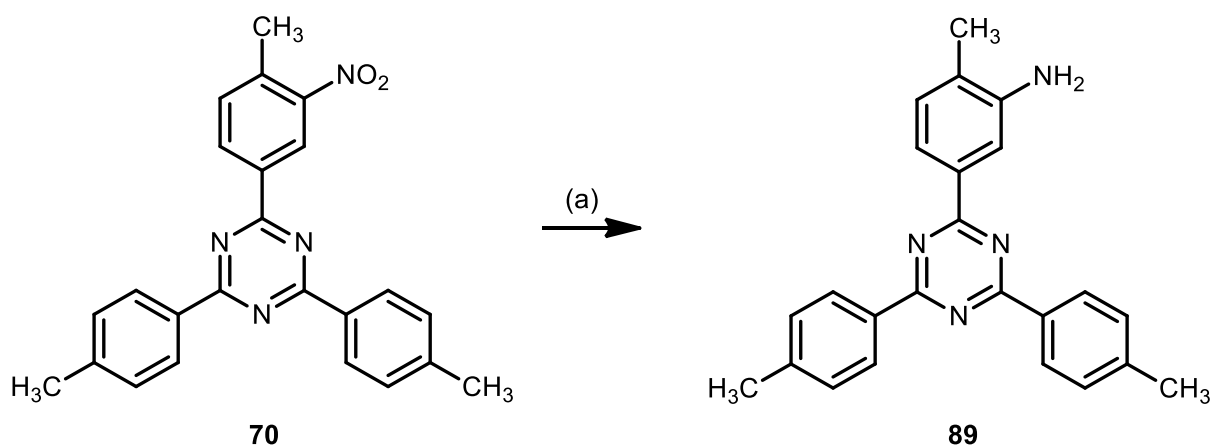


Abb. 3.36 Synthese des amino-funktionalisierten Triazins **89** ausgehend von der entsprechenden Nitroverbindung **70** durch katalytische Hydrierung. (a) H₂, Pd/C, Dichlormethan, Raumtemp., 24 h, 78 %.

Die Reduktion der Nitrofunktionalität des Triazins **70** erfolgte durch katalytische Hydrierung an Palladium auf Aktivkohle bei 1 bar Wasserstoffdruck (s. Abb. 3.36). Sowohl Edukt **70** als auch Produkt **89** zeigten eine sehr gute Löslichkeit in chlorierten Lösungsmitteln und konnten über Kieselgel chromatographiert werden. Die isolierte Ausbeute betrug 78 %. Eine Reaktionsoptimierung durch die Verlängerung der Reaktionszeit oder Variation des Wasserstoffdrucks wurde nicht durchgeführt.

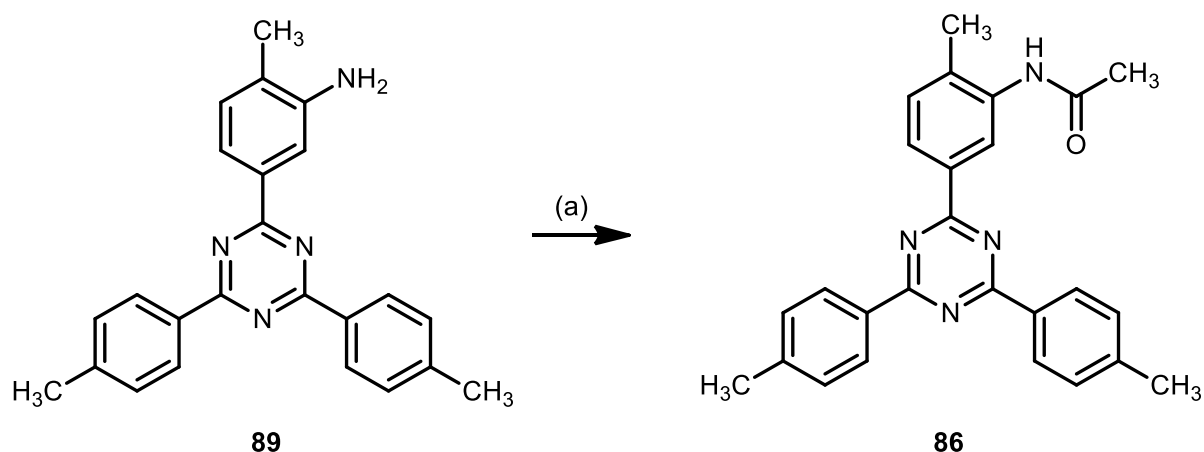


Abb. 3.37 Synthese des Amids **86** ausgehend vom amino-funktionalisierten Triazin **89**. (a) Acetylchlorid, Pyridin, Dichlormethan, 0 °C, 78 %.

Das amino-funktionalisierte Triazin **89** wurde anschließend durch Verwendung von Acetylchlorid und Pyridin als Base zum Acetamid **86** umgesetzt (s. Abb. 3.37). Motiviert durch die anfänglichen Oxidationsprobleme (s. Kap. 3.2.2.2) wurde eine oxidationsstabile, möglichst hydrolysebeständige Schutzgruppe gewählt. Carbamate, bzw. *N*-Alkyl- und *N*-Aryl-Amine kommen aufgrund ihrer Labilität nicht infrage. Acetamide eignen sich sowohl aufgrund ihrer Stabilität gegenüber den gängigen Oxidationsmitteln und ihrer weitgehenden Hydrolysebeständigkeit (dies erschwert aber wiederum ihre Abspaltung, s.u.). Sie lassen sich durch Verwendung von Essigsäureanhydrid oder Essigsäurechlorid sehr gut darstellen.

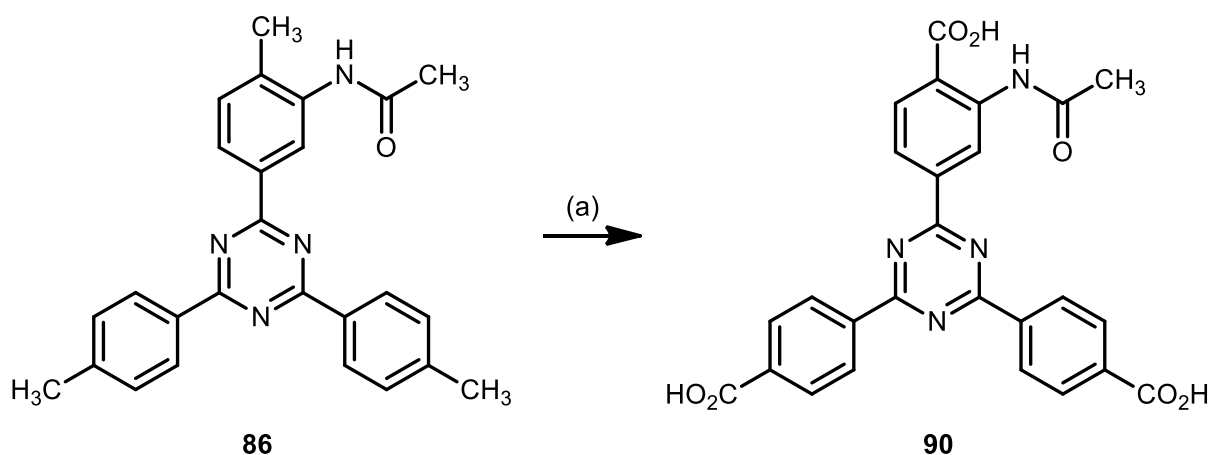


Abb. 3.38 Synthese des Tricarboxytriazins **90** ausgehend vom Amid **86**. (a) NBu_4MnO_4 , Pyridin, 60 °C, 5 h, 87 %.

Die Löslichkeit der geschützten Ausgangsverbindung **86** (<500 µg/mL Chloroform, 20 - 23 °C) in den gängigsten organischen Lösungsmitteln hatte im Vergleich zu den Vorstufen (sehr gut löslich in Chloroform) zwar stark abgenommen, war in Pyridin allerdings weiterhin gut. Dies, die Substitution giftiger Oxidationsmittel wie der Chrom(VI)oxide und die guten Ausbeuten der bereits durchgeführten Oxidationen sprachen für einen erneuten Einsatz des quartären Ammoniumsalzes **85** in Pyridin. Das oxidierte Triazin **90** wurde mit 87 % Ausbeute isoliert.

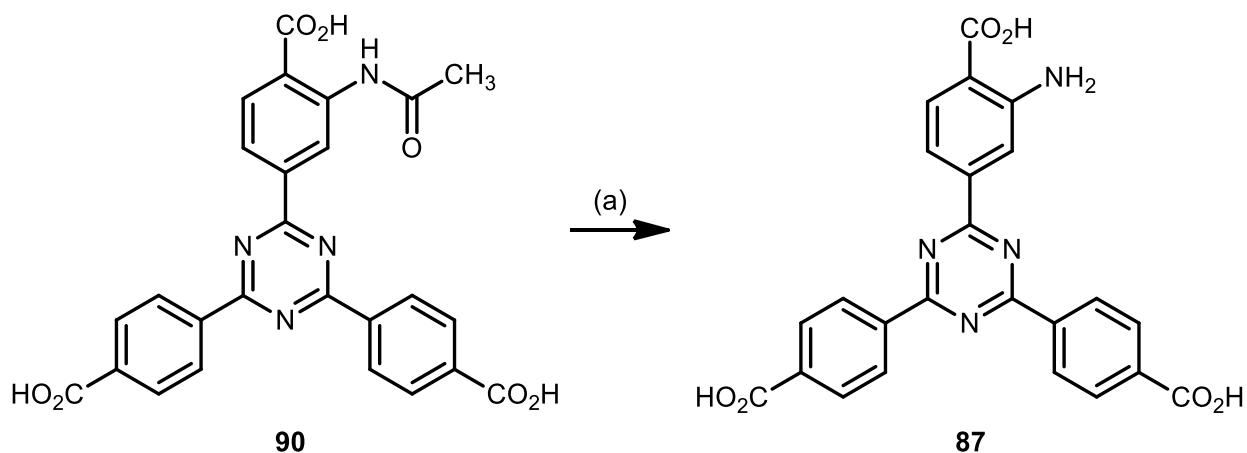


Abb. 3.39 Entschützung des Tricarboxytriazins **90** zum amino-funktionalisierten Triazinlinker **87**. (a) Natriumhydroxidlösung (2 M), 80 °C, 5 h, 84 %.

Die abschließende Entschützung des als Acetamid geschützten Amins **90** erfolgte durch basische Hydrolyse (s. Abb. 3.39). Acetamide lassen sich in wässrigen Gemischen bei einem pH > 12 (oft nur bei höheren Temperaturen) hydrolysieren. Zwar ist die saure Hydrolyse auch möglich, jedoch erlaubt die Deprotonierung der Carbonsäuren den Verzicht auf den Einsatz eines organischen Lösungsmittels. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Tricarboxytriazins **90** war dies ein zusätzlicher Vorteil. Bei Erhitzen des Tricarboxylats der Verbindung **90** in Natriumhydroxydlösung (2 M) konnte bis 60 °C keine Entschützung beobachtet werden. Bei 80 °C war das Molekül nach 5 Stunden Reaktionszeit vollständig entschützt und konnte mit einer Ausbeute von 84 % isoliert werden. Eine Hydrolyse des Triazinrings (s. Kap. 3.1) wurde nicht beobachtet.

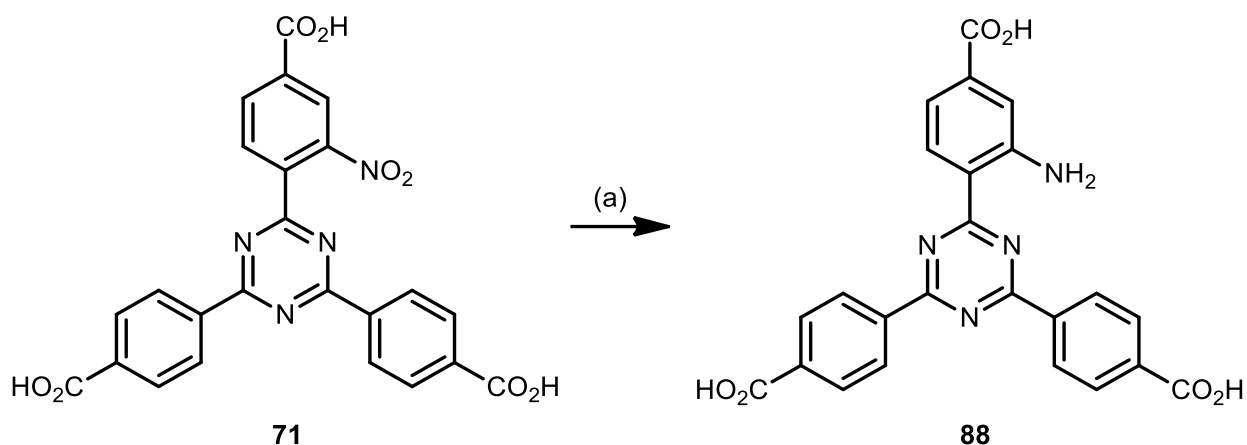


Abb. 3.40 Reduktion des nitro-funktionalisierten Triazinlinkers **71** zum amino-funktionalisierten Triazinlinker **88**. (a) Zinn(II)chlorid, Essigsäure (2 M), Ethanol, Rückfluss, 24 h, 67 %.

Als Alternative zu der oben beschriebenen Syntheseroute wurde in Zusammenarbeit mit JARMO KALINSKI^[212] der nitro-funktionalisierte Triazinlinker **71** (s. Kap. 3.2.2.2) mit Zinn(II)chlorid zum amino-funktionalisierten Triazinlinker **88** reduziert (s. Abb. 3.40). Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit des erhaltenen Produkts **88** war die Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel nicht möglich. Aus diesem Grunde erfolgte die Entfernung der Zinn(II)- und Zinn(IV)-Verbindungen auf andere Weise: Das überschüssige und wasserlösliche Zinn(II)chlorid ließ sich bei pH = 9.7 als unlösliches Zinn(II)hydroxid ausfällen und zusammen mit den ebenfalls enthaltenen Zinn(IV)-Verbindungen abfiltrieren. Nach Ausfällen und Filtrieren des Linkers **88** (bei pH = 4, um eine mögliche Protonierung der Aminofunktionalität zu verhindern) konnte dieser durch Extraktion mit Dimethylsulfoxid von restlichen Rückständen getrennt werden. Trotz der Ausbeute von nur 67 % wurde kein Edukt isoliert. Der Verlust ist entweder auf den Aufreinigungsprozess oder eine eventuelle Hydrolyse des Triazinrings während der Reduktion zurückzuführen.

Vorangegangene Versuche, die Nitrofunktionalität mittels katalytischer Hydrierung (10 % Palladium auf Aktivkohle, 1 – 5 bar Wasserstoffdruck, Ethanol) in das entsprechende Amin **71** zu überführen, verliefen mit einem maximalen Umsatz von ca. 50 % (per ¹H-NMR bestimmt). Variationen der Reaktionszeit und -temperatur, des Wasserstoffdrucks, sowie der Katalysator- und Lösungsmittelmenge zeigten keine Verbesserung des Umsatzes. Mögliche Ursachen könnten die schlechte Löslichkeit des Triazins **71** in Ethanol (Ethanol zeigte die besten Löslichkeitseigenschaften unter den in Frage kommenden organischen Lösungsmitteln) oder die Inhibition des Katalysators durch die Triazine **71** und/oder **88** sein.

Im Jahre 1955 berichtet KREUTZBERGER^[162] über die Wirkung von 1,3,5-Triazin (**11**) als Katalysatorgift bei der katalytischen Hydrierung mittels Palladium- und Platin-Katalysatoren.

Zusammenfassend ließen sich die beiden amino-funktionalisierten Triazinlinker **87** und **88** über zwei verschiedene Syntheserouten erfolgreich darstellen. Die Gesamtausbeute der vorangehenden Reduktion mit anschließender Schützung, Oxidation und Entschützung beträgt 45 %. Die direkte Reduktion des nitro-funktionalisierten Triazinlinkers **71** erfolgt mit 67 % Ausbeute und ist der ersten Syntheseroute vorzuziehen.

3.2.2.4 Synthese eines methoxy-funktionalisierten Triazin-Linkers

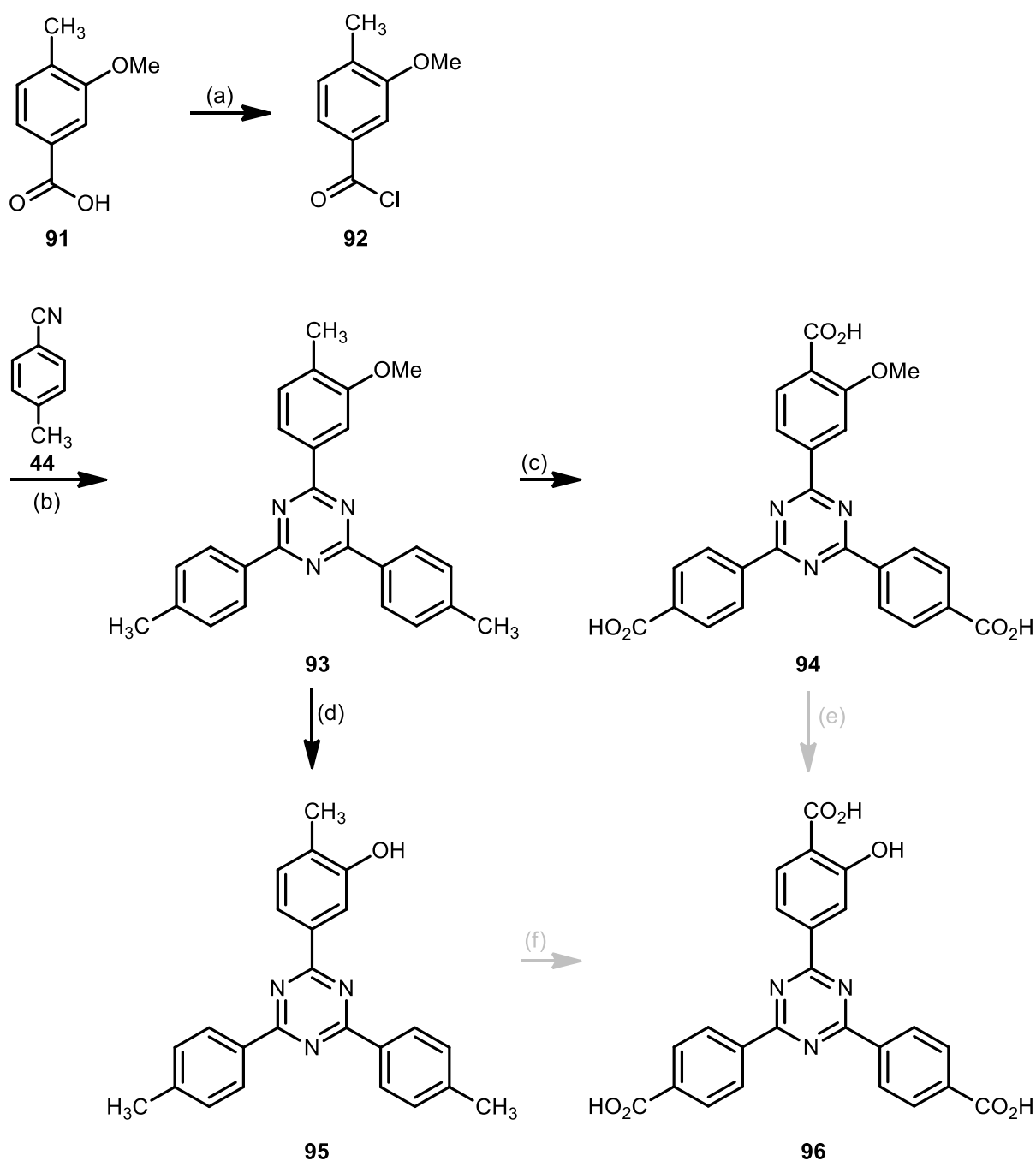


Abb. 3.41 Syntheseüberblick zur Darstellung der methoxy- und hydroxy-funktionalisierten Triazin-Linker **94** und **96**: (a) Chlorierung zum Säurechlorid, (b) asymmetrischer Triazinringschluss, (c) Oxidation der peripheren Methylgruppen, (d) Entschützung der Methoxyfunktion, (e) Entschützung der Methoxyfunktion (nicht durchgeführt), (f) Oxidation der peripheren Methylgruppen (nicht durchgeführt).

Zur Darstellung der methoxy- und hydroxy-funktionalisierten Triazin-Linker **94** und **96** wurde zunächst (analog zu der in Kap. 3.2.2.2 besprochenen Syntheseroute) die entsprechend *meta*-methoxy-funktionalisierte *p*-Methylbenzoesäure zum Säurechlorid **92** umgesetzt, um

anschließend in einer asymmetrischen Trimerisierungsreaktion (Mechanismus s. Kap. 3.1) mit *p*-Methylbenzonnitril (**44**) zum Triazin **93** umgesetzt zu werden (s. Abb. 3.41). Durch Oxidation der peripheren Methylgruppen war der methoxy-funktionalisierte Triazin-Linker **94** zugänglich. Die Darstellung eines entsprechend hydroxy-funktionalisierten Triazin-Linkers **96** wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt. Möglichkeiten zur Darstellung sind die direkte Entschützung der Methoxyfunktion des Triazin-Linkers **94** oder die Oxidation des hydroxy-funktionalisierten Tris(4-methyl-phenyl)-1,3,5-triazins (**95**), welches ausgehend von Verbindung **93** durch Entschützung darstellbar war. Problematisch könnte im ersten Fall die Löslichkeit der Verbindung **94** sein, im zweiten Fall die Oxidationslabilität des Phenols **95**.

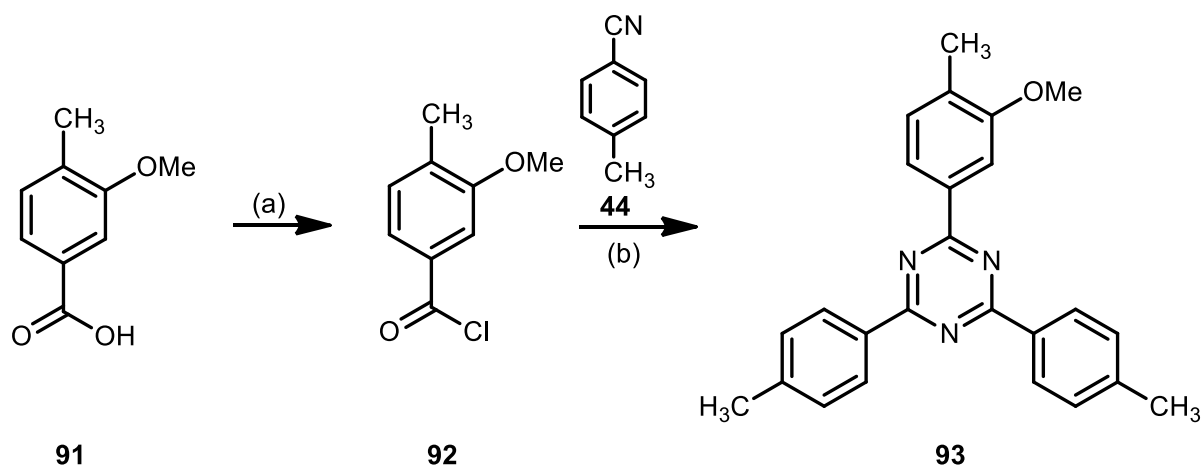


Abb. 3.42 Darstellung des methoxy-funktionalisierten Tris(4-methyl-phenyl)-1,3,5-triazins **93** ausgehend von 3-Methoxy-4-methyl-benzoesäure (**91**) über das entsprechende Säurechlorid **92** durch Chlorierung und anschließende Trimerisierungsreaktion mit *p*-Methylbenzonnitril (**44**). (a) SOCl_2 , kat. DMF, 2 h, Rückfluss, Ausbeute nicht bestimmt. (b) I. SbCl_5 , CHCl_3 , 1 h bei Raumtemp., 16 h unter Rückfluss; II. NH_3 (28%), 2 h, 0°C - Raumtemp., 57 %.

Die Synthese des Säurechlorids **92**^[213] erfolgte unter Verwendung von Thionylchlorid und einer katalytischen Menge *N,N*-Dimethylformamid (s. Abb. 3.42). Die mechanistischen Details dieser Reaktion wurden bereits in Kap. 3.2.2.2 besprochen. Das Säurechlorid **92** wurde ohne weitere Aufreinigung zunächst mit zwei Äquivalenten *p*-Methylbenzonnitril (**44**) in einer asymmetrischen Trimerisierungsreaktion unter Verwendung von Antimon(V)chlorid zum entsprechenden Hexachloroantimonat umgesetzt (für Details s. Kap. 3.1). Anschließend erfolgte die Ammonolyse zum Triazin **93** mit einer Gesamtausbeute von 57 %.

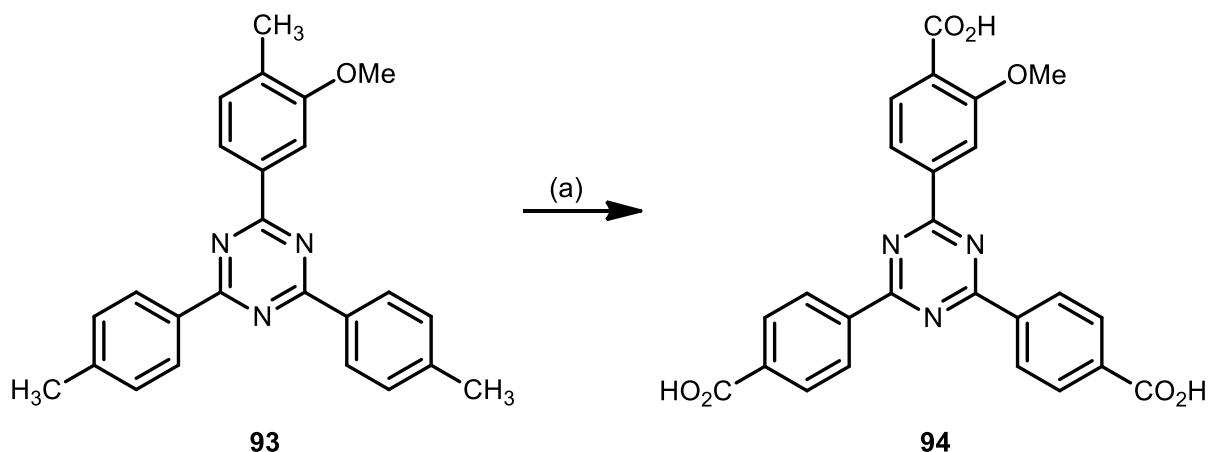


Abb. 3.43 Darstellung des methoxy-funktionalisierten Triazin-Linkers **94** ausgehend von **93** durch Oxidation der peripheren Methylgruppen. (a) NBu_4MnO_4 , Pyridin, 5 h, 60 °C, 80 %.

Die Oxidation der peripheren Methylgruppen des Triazins **93** erfolgte unter Verwendung von Tetrabutylammoniumpermanganat (**85**) (s. Kap. 3.2.2.2). Der methoxy-funktionalisierte Triazin-Linker **94** konnte mit einer Ausbeute von 80 % erhalten werden (s. Abb. 3.43).

Eine Entschützung des methoxy-funktionalisierten Triazin-Linkers **94** zu der entsprechenden hydroxy-funktionalisierten Verbindung **96** (s. Abb. 3.41) wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt. Zur Entschützung entsprechender Phenoether stand zu Beginn des letzten Jahrhunderts hauptsächlich die saure Etherspaltung (oft unter drastischen Bedingungen) zur Verfügung. In der modernen Synthesechemie etablierten sich jedoch zahlreiche Reagenzien zur Ether-Entschützung, beispielsweise durch den Einsatz entsprechender Nucleophile oder Lewis-Säuren.

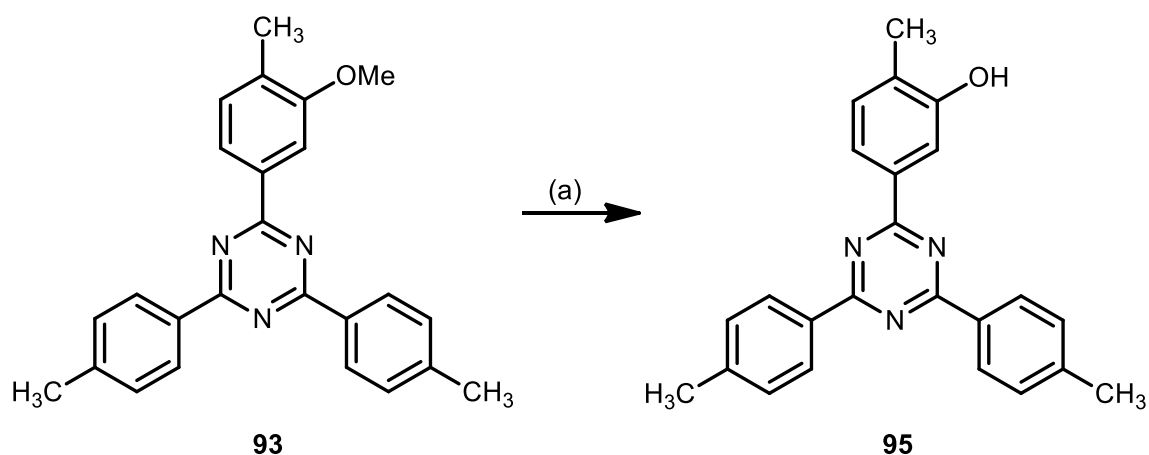


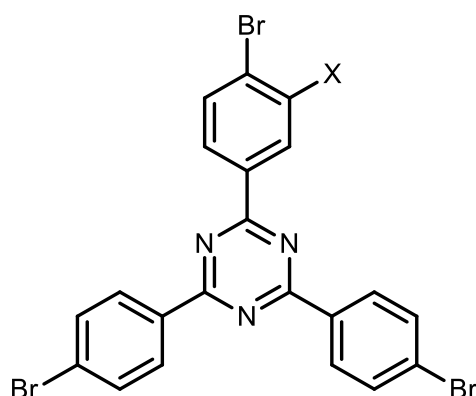
Abb. 3.44 Darstellung des hydroxy-funktionalisierten Triazins **95** ausgehend von der entsprechend methoxy-funktionalisierten Verbindung **93** durch Entschützung. (a) BBr_3 , Dichlormethan, 16 h, Raumtemp., 78 %.

Das methoxy-funktionalisierte Triazin **93** konnte unter Verwendung von Bortribromid in Dichlormethan bei Raumtemperatur vollständig entschützt werden (s. Abb. 3.44). Dabei attackiert der Ether-Sauerstoff das elektronendefizitäre Bor unter Abspaltung von Methylbromid. Anschließend Hydrolyse ergibt den freien Alkohol unter Freisetzung von Borsäure und Bromwasserstoff. Eine Oxidation des hydroxy-funktionalisierten Triazins **95** wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht mehr durchgeführt.

Zusammenfassend konnte das methoxy-funktionalisierte Triazin **94** ausgehend von 3-Methoxy-4-methylbenzoesäure (**91**) in drei Stufen und mit einer Gesamtausbeute von 46 % erhalten werden. Eine Entschätzung der Methoxyfunktion der Tricarbonsäure **94**, bzw. die Oxidation der Trimethyltriazins **95** wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt.

Abschließend gelang somit die erfolgreiche Darstellung sowohl der beiden nitro-funktionalisierten Triazine **71** und **72**, als auch der entsprechenden amino-funktionalisierten **87** und **88** und des methoxy-funktionalisierten Triazins **94**.

3.2.3 *p*-Bromphenyl-substituierte Triazine



97 (X = -H)

98 (X = -NO₂)

99 (X = -OMe)

Abb. 3.45 Die *p*-Bromphenyl-substituierten Triazine **97** - **99** sind die Ausgangsverbindungen für verschiedenste Übergangsmetall-katalysierte C-C-Verknüpfungsreaktionen (s. Kap. 3.2.5 - Kap. 3.2.7).

Als Vorläuferverbindungen für Kupplungsreaktionen (s. Kap. 3.2.5 - Kap. 3.2.7) sollten verschieden funktionalisierte *p*-Bromphenyl-substituierte Triazine synthetisiert werden (s. Abb. 3.45). Derartige Arylhalogenide lassen sich in übergangsmetallkatalysierten C-C-Verknüpfungsreaktionen z.B. durch Boronsäuren, Boronsäureester oder endständige Alkine verlängern (s. Kap. 3.2.5). Als Substituenten wurden neben dem unfunktionalisierten Triazin **97**, das nitro- (**98**) und das methoxy-substituierte (**99**) gewählt, da aus ihnen das entsprechende Amin, bzw. die entsprechende Hydroxyverbindung zugänglich sein sollte.

Darüber hinaus sollte überprüft werden, ob aus dem nitro-funktionalisierten *p*-Bromphenyl-substituierten Triazin **98** die entsprechende Tricarboxyverbindung **72** zugänglich ist (s. Kap. 3.2.2.2). Diese Ergebnisse werden in Kap. 3.3.4 beschrieben.

Die Besprechung der Synthese des *p*-Bromphenyl-substituierten Triazins **97** erfolgt im folgenden Kapitel 3.2.3.1, die der nitro- und methoxy-funktionalisierten **98** und **99** in den Kapiteln 3.2.3.2 und 3.2.3.3.

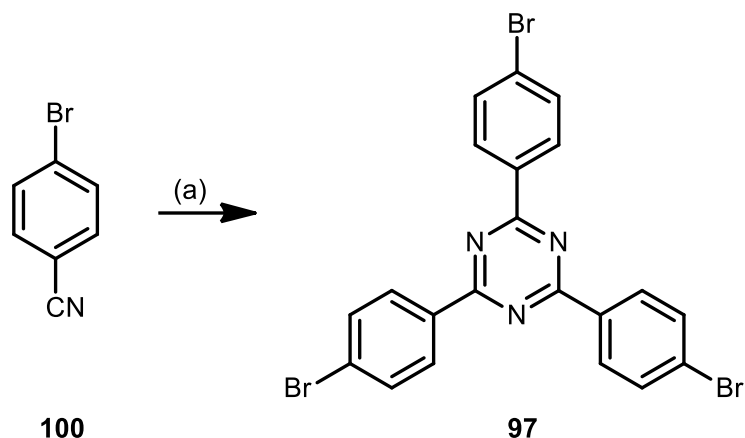
3.2.3.1 Synthese eines *p*-bromphenyl-substituierten Triazins

Abb. 3.46 Trimerisierung von *p*-Brombenzonitril (**100**) zu 2,4,6-Tris(4-bromphenyl)-1,3,5-triazin (**97**).
(a) Trifluormethansulfonsäure, Raumtemp., 24 h, 91 %.

Nach einem Patent der PHILIPS PETROLEUM COMPANY^[184] lassen sich aromatische und aliphatische Nitrile in Trifluormethansulfonsäure trimerisieren (s. Kap. 3.1). Auf diese Weise ließ sich 2,4,6-Tris(4-Bromphenyl)-1,3,5-triazin (**97**) mit einer Ausbeute von 91 % darstellen (s. Abb. 3.46).

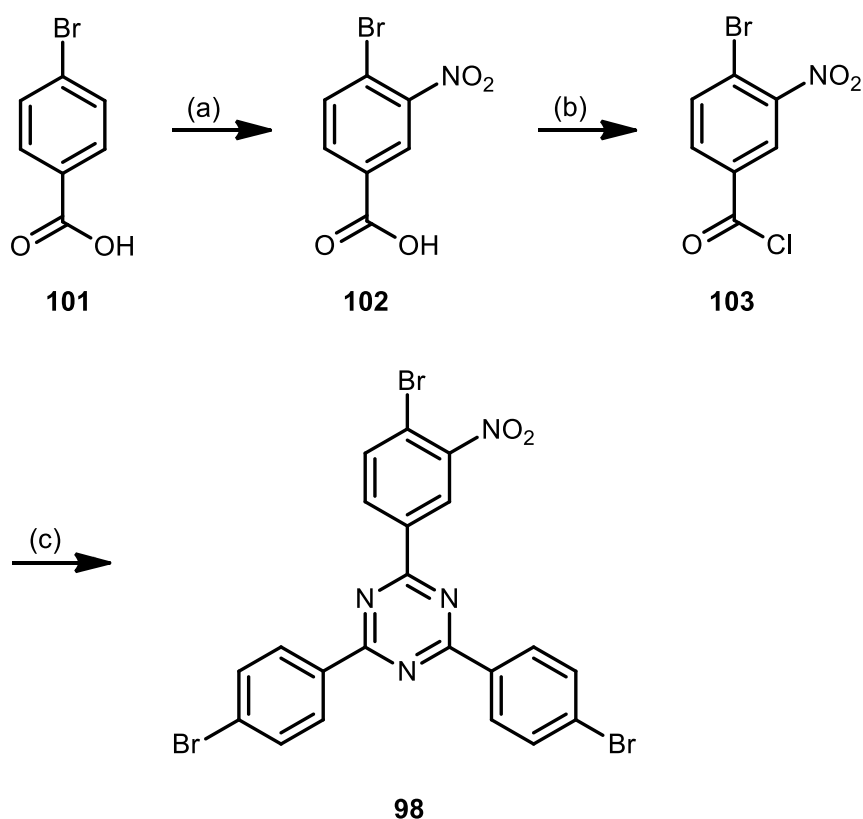
3.2.3.2 Synthese eines *p*-bromphenyl-substituierten Triazins mit Nitrofunktion

Abb. 3.47 Syntheseübersicht zur Darstellung des nitro-funktionalisierten Tribromotriazins **98** ausgehend von *p*-Brombenzoesäure (**101**). (a) Nitrierung, (b) Chlorierung, (c) asymmetrische Trimerisierung.

Die Darstellung des nitro-funktionalisierten Tribromotriazins **98** erfolgte durch asymmetrische Trimerisierung des 4-Brom-3-nitro-benzoesäurechlorids (**103**) mit zwei Äquivalenten *p*-Brombenzonnitril (**100**) (s. Kap. 3.1). Das Säurechlorid **103** wurde durch die Nitrierung von *p*-Brombenzoesäure (**101**) mit anschließender Transformation der Carbonsäure **102** ins entsprechende Carbonsäurechlorid **103** dargestellt (s. Abb. 3.47).

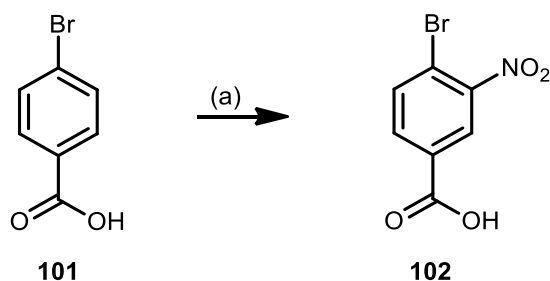


Abb. 3.48 Nitrierung von *p*-Brombenzoesäure (**101**) zu 4-Brom-3-nitro-benzoesäure (**102**). (a) Konz. HNO₃, konz. H₂SO₄, 0 °C, 3 h, 98 %.

Die Nitrierung der *p*-Brombenzoesäure (**101**) erfolgt regioselektiv in *meta*-Position zur Carboxylgruppe. Auf diese Weise wurde die Verbindung bereits 1867 von PHILIP^[214] dargestellt. Nach einer Methode der REVIVA PHARMACEUTICALS INC.^[215] konnte diese mit einer Ausbeute von 98 % erhalten werden. Diese Variante ist damit der immer noch praktizierten Oxidation des vorher nitrierten *p*-Bromtoluols vorzuziehen, die mit 20 – 50 % Ausbeute verläuft.^[216-217]

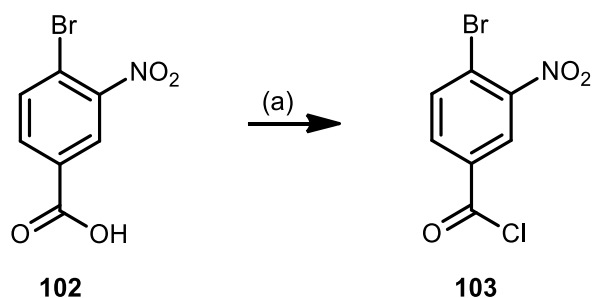


Abb. 3.49 Synthese des Säurechlorids **103** ausgehend von 4-Brom-3-nitro-benzoesäure (**102**). (a) Thionylchlorid, Rückfluss, 2h, Ausbeute nicht bestimmt.

Die Darstellung des Säurechlorids **103** ist erstmals 1890 durch GROHMANN^[218] beschrieben, welcher das damals übliche Phosphorpentachlorid verwendete. Nach einem Patent der SMITHKLINE BEECHAM CORPORATION^[219] erfolgte die Darstellung unter Verwendung von Thionylchlorid, ohne den katalytischen Zusatz von DMF (s. Abb. 3.49). Das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

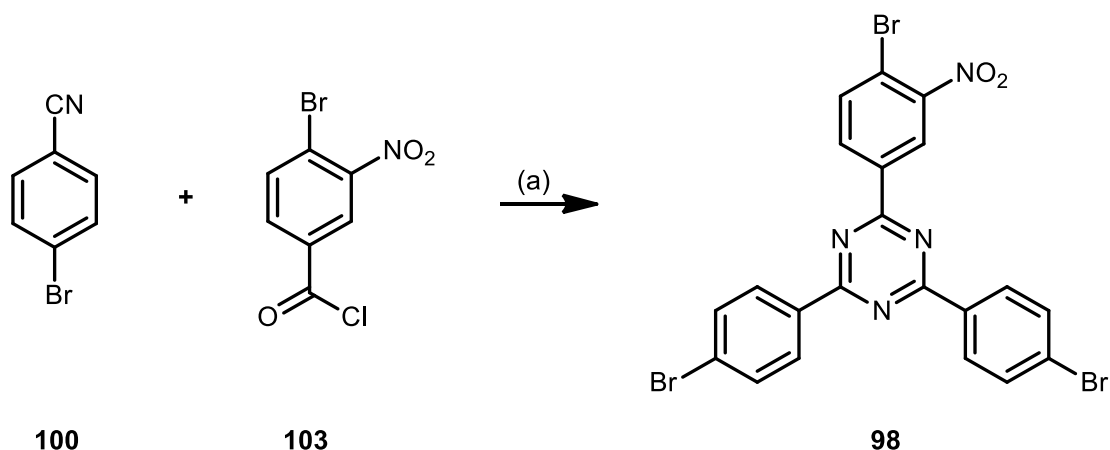


Abb. 3.50 Synthese des nitro-funktionalisierten Tribromtriazins **98** ausgehend von *p*-Brombenzonnitril (**100**) und 4-Brom-3-nitro-benzoesäurechlorid (**103**). (a) Antimon(V)chlorid, Chloroform, Rückfluss, 16 h, 53 %.

Die Darstellung des nitro-funktionalisierten Tribromtriazins **98** erfolgte durch asymmetrische Trimerisierung des 4-Brom-3-nitro-benzoesäurechlorids (**103**) mit 2 Äquivalenten *p*-Brombenzonnitril (**100**) und Antimon(V)chlorid (s. Abb. 3.50). Das entsprechende Antimonhexachlorat wurde isoliert und durch Stickstoff-Sauerstoff-Austausch in die Zielverbindung **98** überführt (s. Kap. 3.1). Die schwerlösliche Verbindung (<500 µg/mL Chloroform, 21-23 °C) wurde mit einer Ausbeute von 53 % isoliert.

Die nitro-funktionalisierte Verbindung **98** konnte somit ausgehend von *p*-Brombenzoesäure (**101**) in einer dreistufigen Synthese erfolgreich mit einer Gesamtausbeute von 53 % erhalten werden.

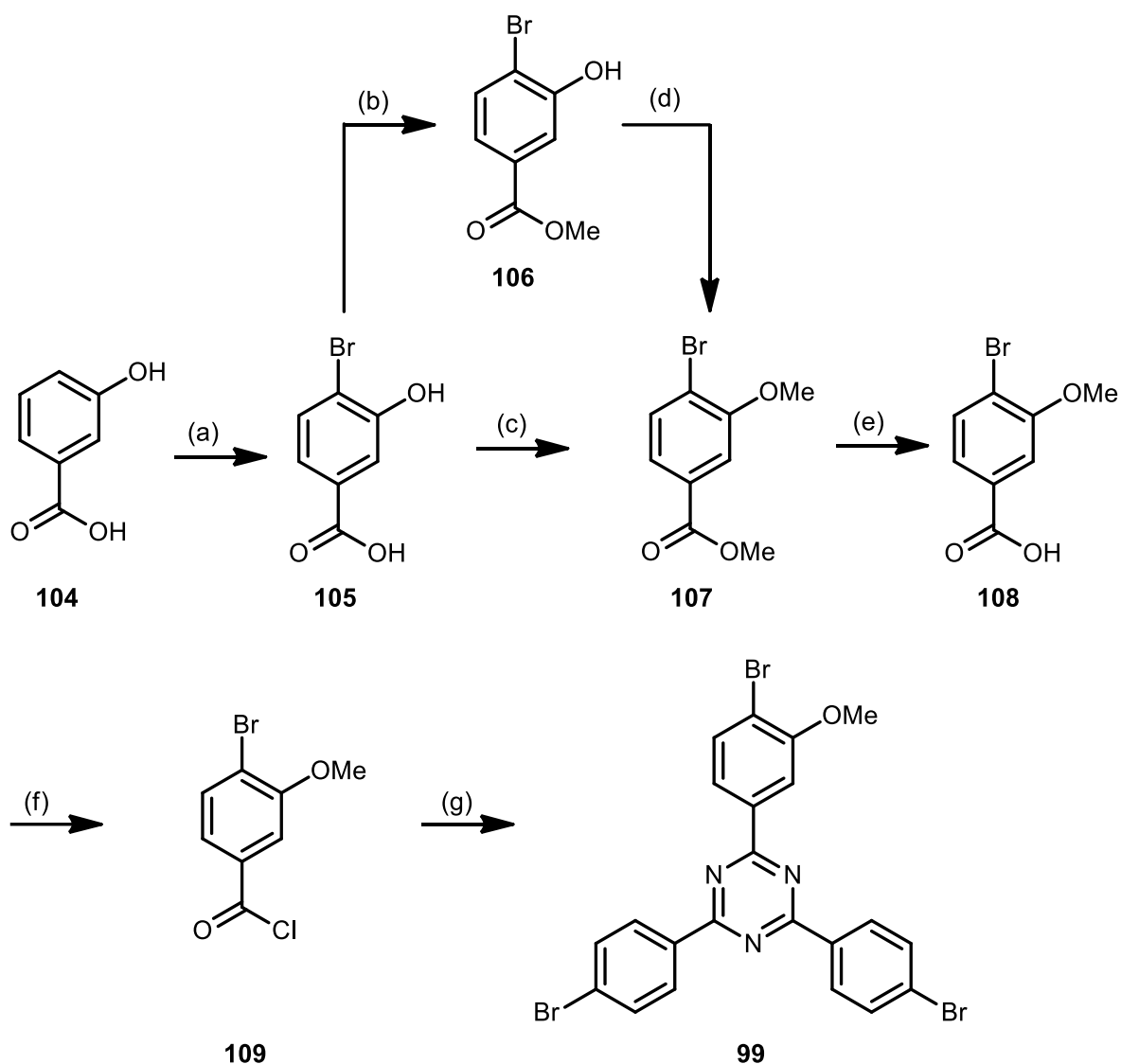
3.2.3.3 Synthese eines *p*-bromphenyl-substituierten Triazins mit Methoxyfunktion

Abb. 3.51 Syntheseübersicht zur Darstellung des methoxy-funktionalisierten Tribromotriazins **99** ausgehend von *m*-Hydroxybenzoesäure (**104**) (a) Bromierung, (b) Veresterung, (c) Veresterung/Methylierung, (d) Methylierung, (e) Entschützung des Esters, (f) Chlorierung, (g) asymmetrische Trimerisierung.

Die Synthese des methoxy-funktionalisierten Triazins **99** erfolgte ausgehend von *m*-Hydroxybenzoesäure (**104**) (s. Abb. 3.51). Zunächst erfolgte die Bromierung zur entsprechenden 4-Brom-3-hydroxy-benzoesäure (**105**). Da eine selektive Methylierung der Hydroxyfunktion nicht möglich ist, wurden zunächst sowohl die Hydroxy-, als auch die Carbonsäurefunktion methyliert. Dies erfolgte zum Zwecke der Ausbeuteoptimierung auf zwei verschiedenen Wegen: Vollständige Methylierung in einem Reaktionsschritt zum 4-Brom-3-methoxy-benzoesäureester (**107**) oder der Veresterung zum 4-Brom-3-hydroxy-benzoesäuremethylester (**106**) (und der damit verbesserten Löslichkeit in organischen

Lösungsmitteln) mit anschließender Methylierung der Hydroxyfunktion. Selektive Entschützung des Esters **107** lieferte die Benzoesäure **108**. Nach der Chlorierung zum 4-Brom-3-methoxy-benzoesäurechlorid (**109**) erfolgte die asymmetrische Trimerisierung mit zwei Äquivalenten *p*-Brombenzonnitril (**100**) zur Zielverbindung **99**.

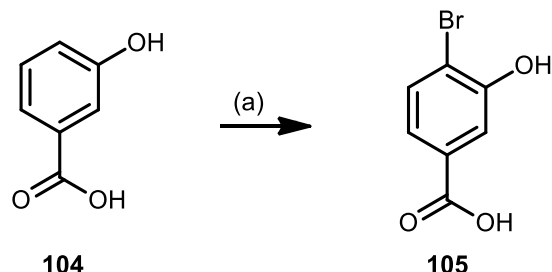


Abb. 3.52 Synthese von 4-Brom-3-hydroxy-benzoesäure (**105**) ausgehend von 3-Hydroxy-benzoesäure (**104**) durch elektrophile aromatische Substitution. (a) Br₂, AcOH, EtOH, Raumtemp., 30 min, 52 %.

Die Synthese von 4-Brom-3-hydroxy-benzoesäure (**105**) erfolgte durch elektrophile aromatische Substitution (s. Abb. 3.52). Zur Polarisierung des eingesetzten Broms werden im Allgemeinen Lewis-Katalysatoren eingesetzt. Bei leicht aktivierten Aromaten wie der 3-Hydroxy-Benzoesäure (**104**) (der +M-Effekt der Hydroxygruppe kompensiert den eigenen -I- und den -M-/I-Effekt der Carbonsäurefunktionalität) genügen bereits sehr polare Lösungsmittel, um den elektrophilen Angriff auf das aromatische System zu ermöglichen. In einem Gemisch aus Ethanol und Essigsäure wurde der nitrierte Aromat **105** mit einer Ausbeute von 52 % bromiert.^[220-221] Die Bromierung des 3-Hydroxy-benzoesäuremethylesters (also die direkte Umkehr der ersten beiden, in diesem Kapitel beschriebenen Reaktionsschritte, s.u.) ergibt nach CHU^[222] eine Ausbeute von 44 %, also keine Optimierung der Ausbeute.

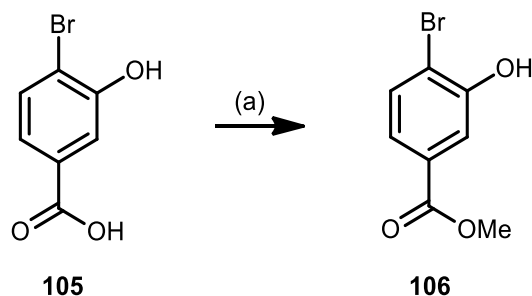


Abb. 3.53 Synthese von 4-Brom-3-hydroxy-benzoesäureester (**106**) ausgehend von 4-Brom-3-hydroxy-benzoesäure (**105**). (a) MeOH, konz. H₂SO₄, Rückfluss, 24 h., 94 %.

Zur Veresterung der Carbonsäure **105** wurde diese in Methanol mit einer katalytischen Menge konzentrierter Schwefelsäure erhitzt und der Carbonsäureester **106** mit einer Ausbeute von 94 % erhalten (s. Abb. 3.53).^[221,223]

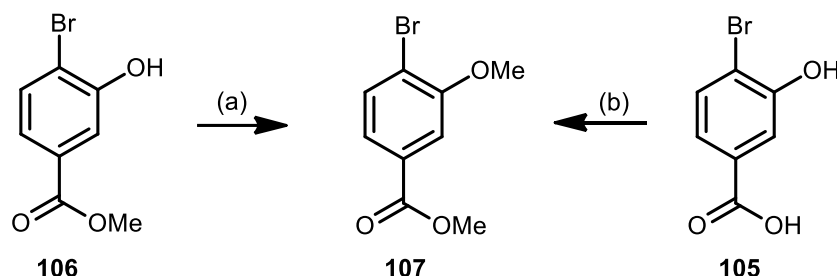


Abb. 3.54 Synthese von 4-Brom-3-methoxy-benzoessäuremethylester (**107**) ausgehend von 4-Brom-3-hydroxy-benzoessäuremethylester (**106**) oder 4-Brom-3-hydroxy-benzoessäure (**105**). (a) DMS, K_2CO_3 , Aceton, Rückfluss, 3h, 99 %; (b) MeI, K_2CO_3 , DMF, Raumtemp., 24 h, 80 %.

Das Phenol **106** wurde unter Verwendung von Dimethylsulfat methyliert (s. Abb. 3.54).^[224] Dieses Reagenz eignet sich ebenso wie z. B. Methyljodid aufgrund der guten Abgangsgruppe für derartige nucleophile Substitutionsreaktionen (S_N2). Das gewünschte Produkt konnte mit einer nahezu quantitativen Ausbeute erhalten werden. Zum Vergleich wurde 4-Brom-3-hydroxy-benzoessäure (**105**) direkt mit Methyljodid zur gewünschten, zweifach methylierten Verbindung **107** mit einer Ausbeute von 80 % umgesetzt. Nach RICHARDSON^[225] wird bei dieser Variante eine Ausbeute von 91 % erzielt, wonach LORTHOIS^[226] bei dem Einsatz von Dimethylsulfat nur 47 % isolieren konnte. Im Rahmen dieser Arbeit hat sich der zweistufige Weg mit einer Gesamtausbeute von 93 % als effizienter erwiesen.

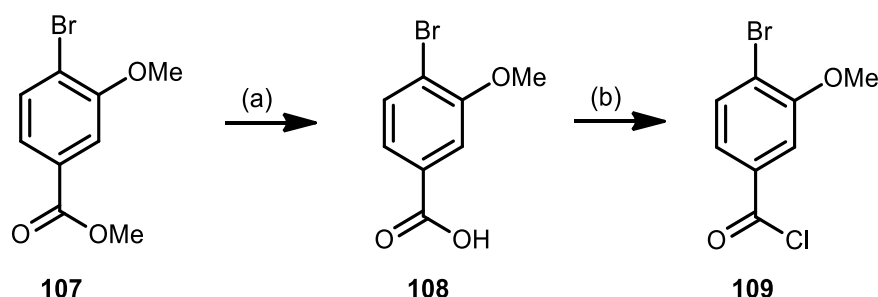


Abb. 3.55 Synthese von 4-Brom-3-methoxy-benzoensäurechlorid (**109**) ausgehend von 4-Brom-3-methoxy-benzoessäuremethylester (**107**) über 4-Brom-3-methoxy-benzoessäure (**108**). (a) NaOH (2 M), MeOH, Raumtemp., 3 h, 66 %; (b) $SOCl_2$, kat. DMF, Rückfluss, 2h.

Die Verseifung des Benzoessäureesters **107** erfolgte in einem Gemisch aus Natriumhydroxidlösung (2 M) und Methanol, so dass die 4-Brom-3-methoxy-benzoessäure (**108**) mit einer Ausbeute von 66 % isoliert werden konnte (s. Abb. 3.55). Die anschließende

Transformation der Carbonsäure **108** ins Carbonsäurechlorid **109** erfolgte mit Thionylchlorid und einer katalytischen Menge DMF. Die Verbindung wurde ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.^[227-228]

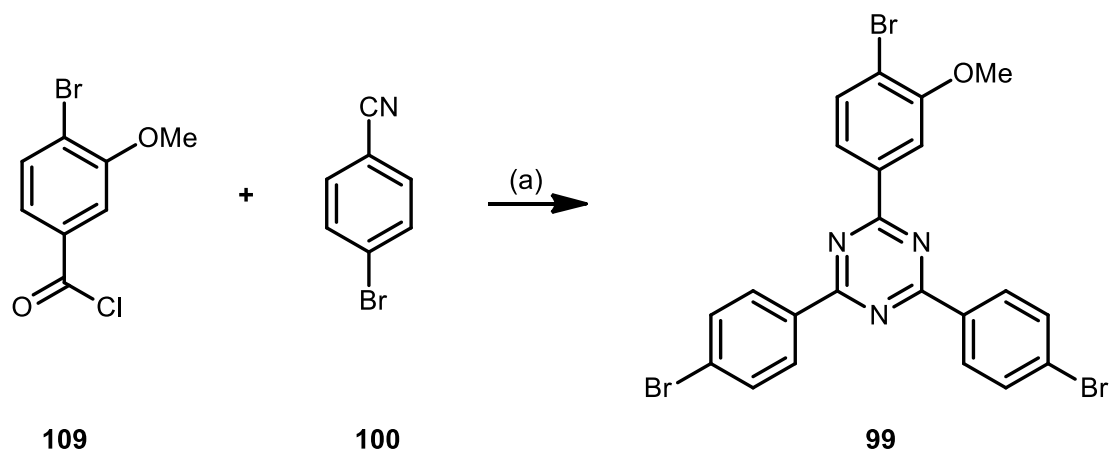


Abb. 3.56 Synthese des methoxy-funktionalisierten Tribromtriazins **99** ausgehend von 4-Brom-3-methoxy-benzoesäurechlorid (**109**). (a) Antimon(V)chlorid, Chloroform, Rückfluss, 16 h, 61 %.

Das Benzoesäurechlorid **109** wurde in einer asymmetrischen Trimerisierungsreaktion mit zwei Äquivalenten *p*-Brombenzonitril (**100**) und Antimon(V)chlorid zum entsprechenden Antimonhexachlorat (s. o.) umgesetzt und durch Stickstoff-Sauerstoff-Austausch ins Triazin **99** überführt (s. Abb. 3.56). Es konnte mit einer Ausbeute von 61 % isoliert werden.

Das methoxy-funktionalisierte Triazin **99** konnte somit ausgehend von *m*-Hydroxybenzoesäure (**104**) in einer vierstufigen Synthese mit einer Gesamtausbeute von 20 % erfolgreich dargestellt werden.

3.2.4 Versuche zur Synthese eines nitro-funktionalisierten Triazin-Linkers ausgehend von einem *p*-bromphenyl-substituierten Triazin

Als Alternative zu der in Kap. 3.2.2.2 besprochenen Oxidation eines nitro-funktionalisierten Tris(4-methyl-phenyl)-1,3,5-triazins (**70**) sollte die aromatische Substitution des entsprechenden Arylhalogenids **98** durch eine Carboxylgruppe überprüft werden (s. Abb. 3.57). Als mögliche Reaktionsrouten wurden gewählt:

- Brom-Lithium-Austausch mit anschließender Substitution durch Kohlenstoffdioxid
- Substitution zum entsprechenden Nitril mit anschließender Nitrilhydrolyse

Zur Durchführung der Variante a wurde die Verbindung **98** in Tetrahydrofuran mit *n*-Butyllithium versetzt und die Lösung anschließend mit Kohlenstoffdioxid gespült. Es konnte jedoch weder Edukt **98** noch Produkt **71** isoliert werden. Ein mögliche Ursache mag die Inkompatibilität des Nitroaromaten mit *n*-Butyllithium durch nucleophile Alkylierung des aromatischen Kerns^[229] oder der Addition des Lithiumorganyls an die Nitrofunktion (analog der Indolsynthese nach BARTOLI^[230]) sein.

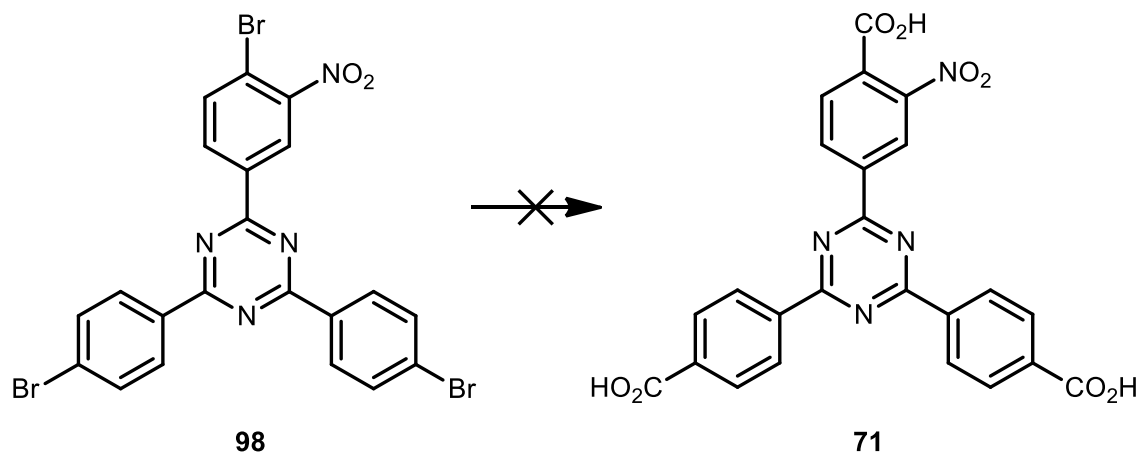


Abb. 3.57 Syntheserversuch des nitro-funktionalisierten Triazin-Linkers **71** ausgehend von der entsprechenden bromierten Verbindung **98**.

Zur Synthese eines aromatischen Nitrils (aus welchem wiederum eine aromatische Carbonsäure durch Nitrilhydrolyse zugänglich sein sollte (Variante b) stehen verschiedene synthetische Möglichkeiten zur Verfügung, wie z.B. die Dehydratisierung eines entsprechenden Amids (s. Kap. 3.2.1.4), die Diazotierung eines Anilins mit anschließender Sandmeyer-Reaktion^[231] mit Kupfer(I)cyanid, übergangsmetall-katalysierte

Kupplungsreaktionen, wie die „Rosenmund-von-Braun“-Reaktion^[232-234] oder palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen eines entsprechenden Arylhalogenids^[235]. Ausgehend von dem *p*-Bromphenyl-substituierten Triazin **98** wurden die beiden letztgenannten Varianten überprüft.

Bei der „Rosenmund-von-Braun“-Reaktion handelt es sich um die nucleophile aromatische Substitution eines Arylhalogenids unter Verwendung von Kupfer(I)cyanid in meist hochsiedenden Lösungsmitteln (sie zählt nicht zu den Ullmann-Reaktionen). Die Reaktion verläuft vermutlich unter Bildung einer Kupfer(III)-Spezies durch oxidative Addition und anschließender reduktiver Eliminierung.^[232-234] Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Reaktion zunächst in einer weniger toxischen Variante unter Verwendung von Kupfer(I)iodid und Kaliumhexacyanoferrat(II) in Toluol im Druckrohr bei 100 °C nach BELLER^[236] durchgeführt. Jedoch ergab dieser Ansatz, wie auch die Verwendung von Kupfer(I)cyanid in *N*-Methylpyrrolidon bei 200 °C in der Mikrowelle keinen nennenswerten Umsatz des Edukts **98**.

3.2.5 Biphenyl- und diphenylethin-substituierte Triazinlinker

3.2.5.1 Synthesestrategie

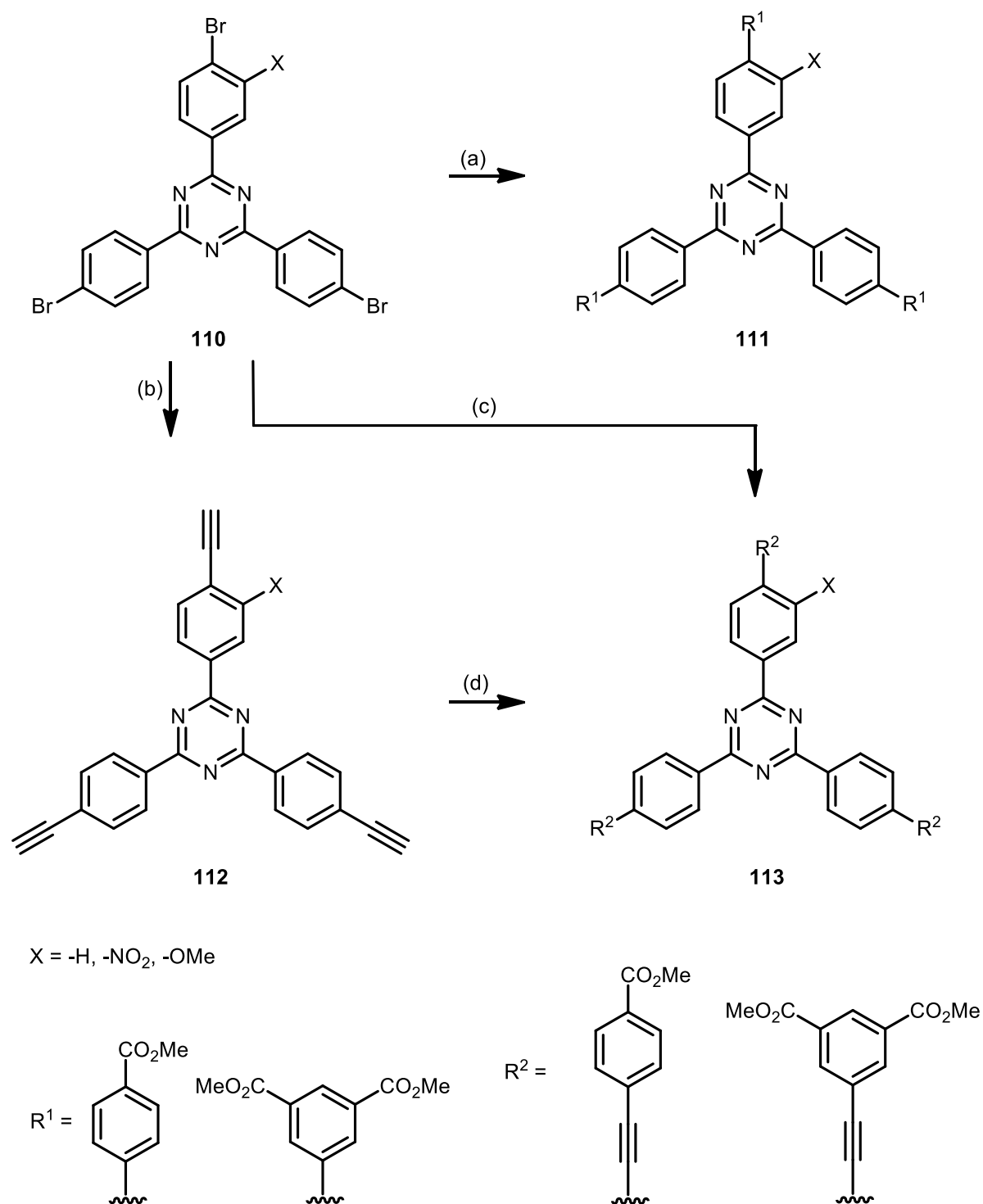


Abb. 3.58 Synthesestrategie zur Darstellung Biphenyl- und Diphenylethin-verlängerter Triazinlinker. (a) Suzuki-Kupplung mit den entsprechenden Boronsäuren, (b) I. Sonogashira-Kupplung mit Trimethylsilylacetylen, II. Entschützung, (c) Sonogashira-Kupplung mit den entsprechenden Ethin-substituierten aromatischen Estern, (d) Sonogashira-Kupplung mit den entsprechenden Iod-Aromaten.

Wie in Kap. 3.2.3 bereits erwähnt, sollten die Brom-substituierten Triazine (**110**) in Übergangsmetallkatalysierten C-C-Verknüpfungsreaktionen um einen weiteren aromatischen Ring (**111**), bzw. um ein Phenyl-substituiertes Ethin verlängert werden (s. Abb. 3.58). Erstere Verknüpfung sollte durch den Einsatz der entsprechenden Boronsäuren oder Boronsäureester in einer Palladium-katalysierten Suzuki-Kupplungsreaktion vollzogen werden. Endständige Alkine können in der Palladium- und Kupfer-katalysierten Sonogashira-Reaktion mit Arylhalogeniden verknüpft werden. Hierbei sollte sowohl die vorhergehende Überführung des Triazins ins Ethin-substituierte Triazin (**112**) mit anschließender Kupplung mit den entsprechenden Iod-Aromaten geprüft werden, als auch die direkte Verknüpfung der Tribromtriazine mit den entsprechenden Phenyl-substituierten Ethinen (**113**). Die in allen Fällen erhaltenen Carbonsäureester können bei Bedarf entschützt werden. Die Nitro- und die Methoxyfunktionalität bieten die Möglichkeit der Transformation zur entsprechenden Amino- und Hydroxyfunktionalität.

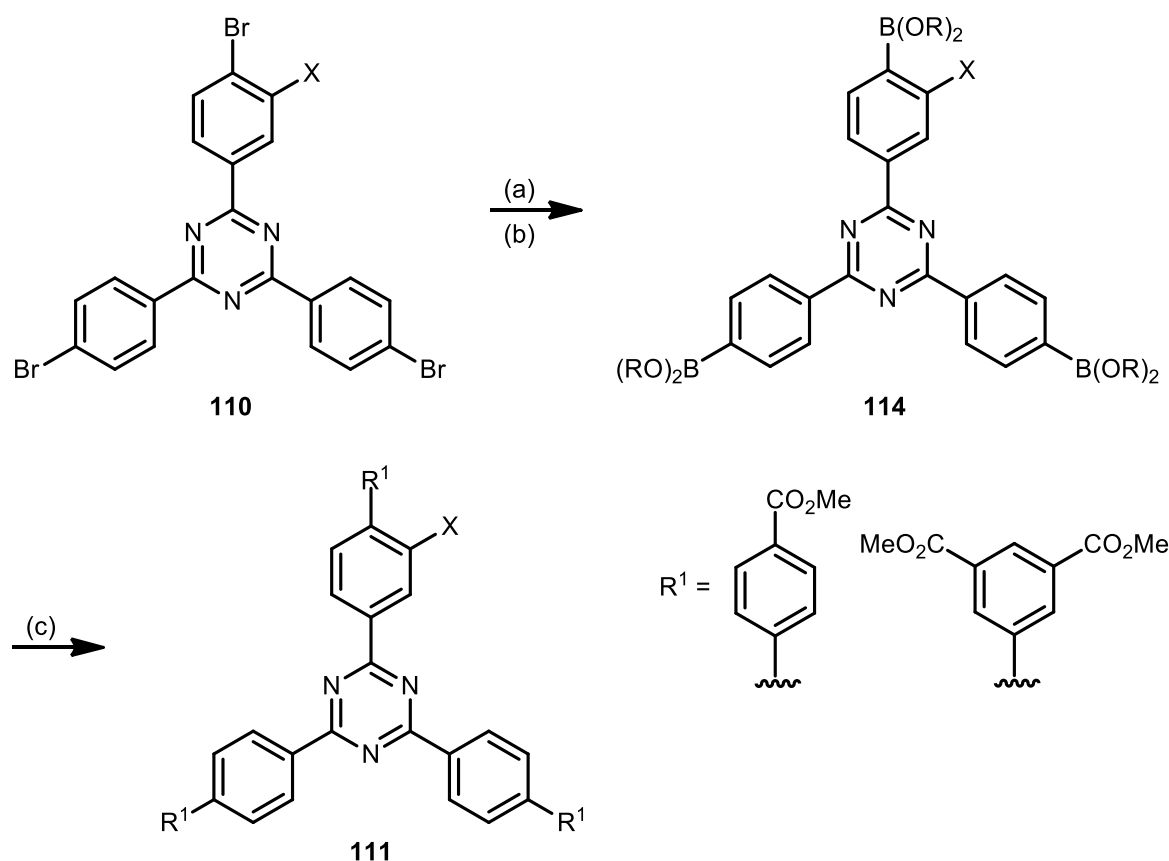


Abb. 3.59 Alternative (in dieser Arbeit nicht durchgeführte) Synthesestrategie zur Darstellung der Biphenyl-substituierten Triazine. (a) I. Brom-Lithium-Austausch, II. Substitution Borsäureester, III. Hydrolyse, (b) Palladium-katalysierte Kupplung mit Borsäureester, (c) Suzuki-Kupplung.

Eine Überführung der Tribromtriazine (**110**) in die entsprechenden Triboronsäuren oder Triboronsäureester (**114**) sollte nicht durchgeführt werden (s. Abb. 3.59). Eine solche Reaktion könnte entweder durch Brom-Lithium-Austausch und anschließender Substitution durch Borsäuretrimethylester oder eine einer Palladium-katalysierten Reaktion mit bspw. Bis(pinakolato)diboron erreicht werden. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, die Trimerisierungsreaktion mit den entsprechend funktionalisierten Biphenylen **115** und **116**, bzw. den Diphenylethinen **117** + **118** durchzuführen (s. Abb. 3.60). Da Carbonsäureester mit den Trimerisierungsbedingungen nicht kompatibel sind, müssten die entsprechenden Methylverbindungen eingesetzt und abschließend oxidiert werden.

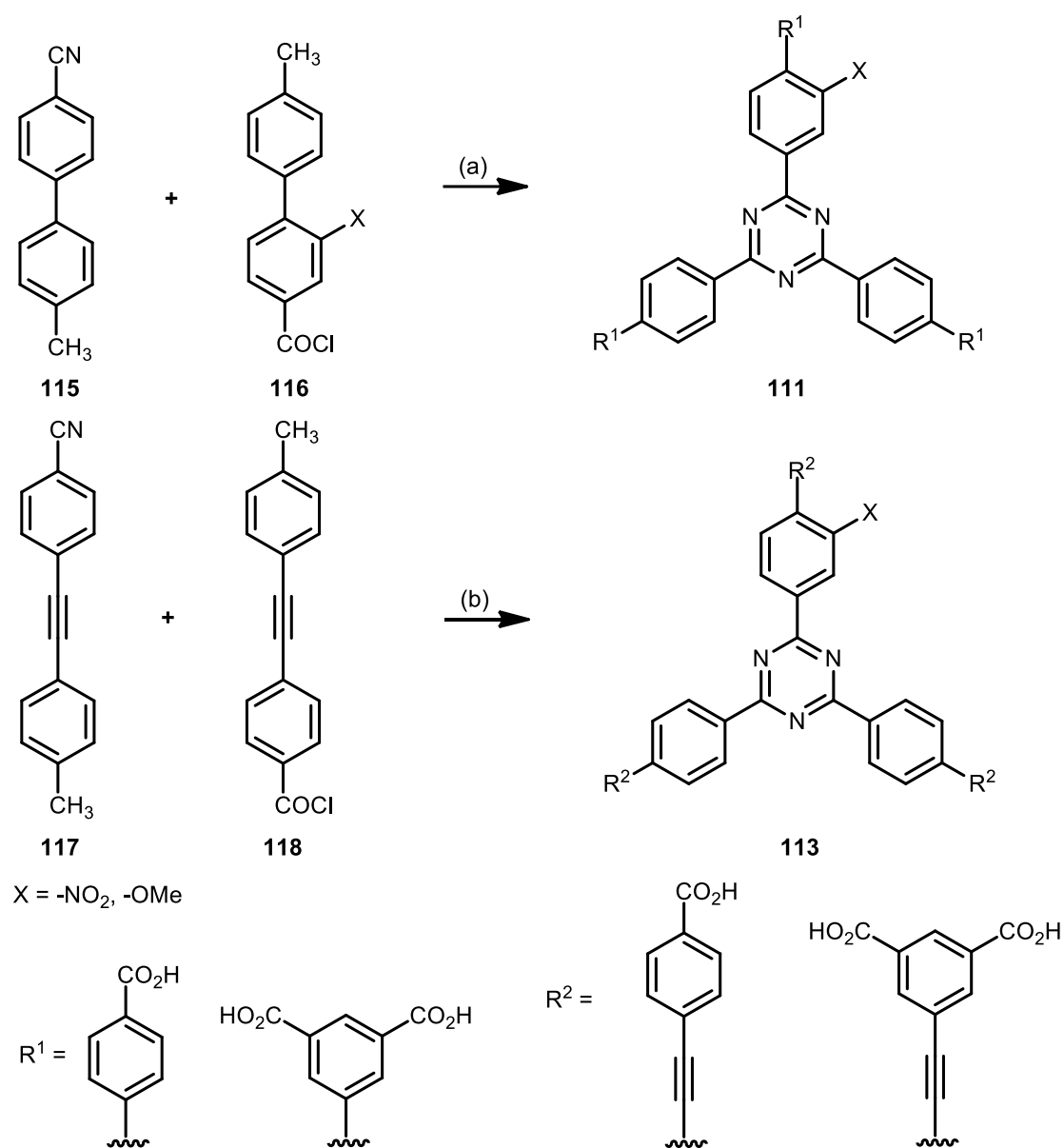


Abb. 3.60 Alternative (in dieser Arbeit nicht durchgeführte) Synthesestrategie zur Darstellung der Biphenyl- und Diphenylethin-substituierten Triazine. (a) I. asymmetrische Trimerisierung, II. Oxidation.

3.2.5.2 Synthese der Biphenyl-substituierten Triazin-Linker

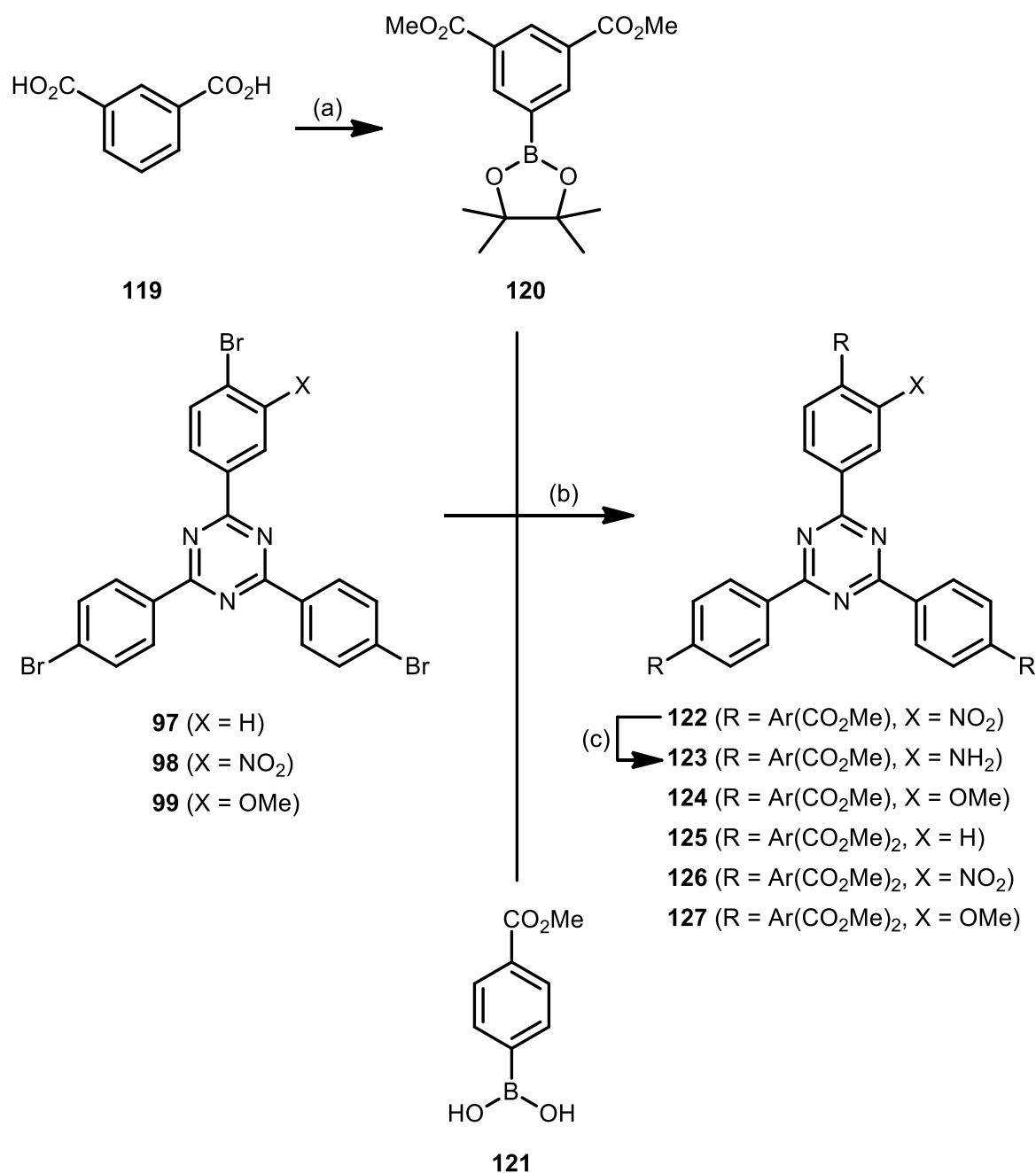


Abb. 3.61 Syntheseübersicht zur Darstellung der Biphenyl-substituierten Triazine **121** - **127** ausgehend von den Tribromtriazinen **97** - **99**. (a) I. Elektrophile aromatische Substitution, II. Veresterung, III. Palladium-katalysierte Borolierung, (b) Palladium-katalysierte Kupplung unter Einsatz der entsprechenden Boronsäuren, bzw. des entsprechenden Boronsäureesters, (c) Reduktion der Nitrogruppe zum entsprechenden Amin.

Zur Darstellung der Biphenyl-substituierten Triazine **121** - **127** wurden die entsprechenden Tribromtriazine **97** - **99** in einer Palladium-katalysierten Kreuzkupplung (Suzuki) mit der kommerziell erhältlichen 4-(Carboxymethyl)phenylboronsäure (**121**), bzw. mit dem ausgehend von Isophthalsäure synthetisierten Boronsäureester **120** umgesetzt (s. Abb. 3.61).

Zur Synthese des amino-funktionalisierten Triazins **123** wurde die nitro-funktionalisierte Verbindung **122** mittels katalytischer Hydrierung reduziert.

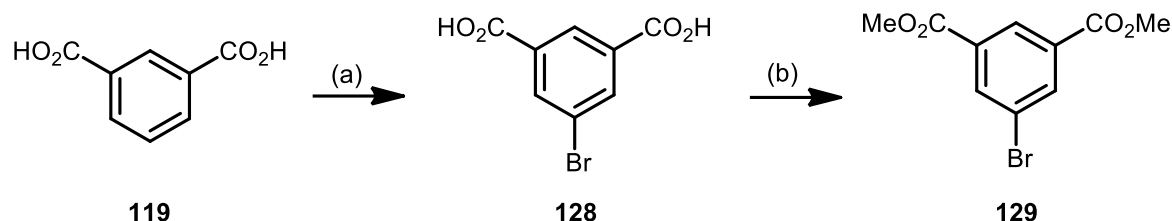


Abb. 3.62 Synthese von 5-Brom-isophthalsäuredimethylester (**129**) über 5-Brom-isophthalsäure (**128**) ausgehend von Isophthalsäure (**119**). (a) NBS, konz. H₂SO₄, Raumtemp., über Nacht, 81 %. (b) Methanol, konz. H₂SO₄, Rückfluss, 6 h, 89 %.

Die Darstellung der 5-Bromisophthalsäure (**128**) kann auf verschiedenen Wegen erfolgen: Durch Sandmeyer-Reaktion des 5-Aminoisophthalsäureesters stellte sie CRANDALL^[237] im Jahr 1969 erstmals dar. Auch die Oxidation von 5-Brom-3-xylol mit Kaliumpermanganat verläuft nach HAMILTON^[238] mit 91 % Ausbeute. In dieser Arbeit wurde die sehr gut verfügbare Isophthalsäure in einer elektrophilen aromatischen Substitution unter Verwendung von *N*-Bromsuccinimid (NBS) in konz. Schwefelsäure bromiert und mit einer Ausbeute von 81 % isoliert (s. Abb. 3.62).^[239] Die direkte Bromierung des Isophthalsäuredimethylesters gelingt nach einem Patent der NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.^[240] mit nur 50 % Ausbeute.

Nach BALASUBRAMANIAM^[239] lassen sich derart aktivierte Aromaten mit NBS in konz. Schwefelsäure bromieren. Die Methode geht auf PARRY^[241] zurück, der erstmals durch den Einsatz von NBS in Dichlormethan oder Chloroform mit einer katalytischen Menge Schwefel- oder Sulfonsäure desaktivierte Aromaten wie Nitrobenzol bromierte. Auch die Verwendung von 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin (DBDMH) unter schwefelsauren Bedingungen ist durch FUJISAKI^[242] beschrieben. Die erfolgreiche Bromierung von 1,3-Dinitrobenzol durch die Verwendung von Trifluoressigsäure, konz. Schwefelsäure und NBS gelingt DOLBIER^[243], allerdings mit langen Reaktionszeiten und mäßigen Ausbeuten. Der Mechanismus dieser Reaktionen ist nicht geklärt, aber eine direkte Beteiligung der protonierten Stickstoff-Spezies (NBS, DBDMH) ist sehr wahrscheinlich.^[241,243]

Die erhaltene 5-Bromisophthalsäure wurde anschließend durch Erhitzen in Methanol und konz. Schwefelsäure verestert (s. Abb. 3.62). Der Isophthalsäuredimethylester **129**^[244] wurde mit 89 % Ausbeute erhalten.

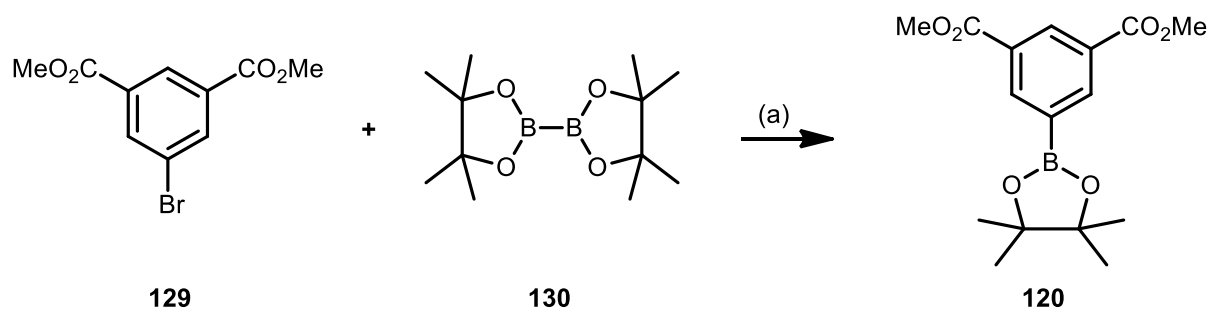


Abb. 3.63 Synthese des Boronsäureesters **120** ausgehend von Bromaryl **129** durch Palladium-katalysierte Kreuzkupplung mit Bis(pinacolato)diboron (**130**). (a) Pd(dppf)Cl₂, KOAc, 1,4-Dioxan, 80 °C, 24 h, 93 %.

Im Gegensatz zu den Boronsäuren erleichtern die weniger polaren Boronsäureester die Aufarbeitung und chromatographische Reinigung (s. Abb. 3.63). Generell können sie über die Veresterung der entsprechenden Boronsäuren mit Alkoholen dargestellt werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Palladium-katalysierte Kreuzkupplung eines Arylhalogenids oder –triflats mit einem Tetra(alkoxy)diboron wie Bis(pinacolato)diboron.^[245–247] Nach MIYAURA^[248] sind die optimierten Synthesebedingungen für derartige Reaktionen: Die Verwendung eines polaren Lösungsmittels wie DMSO, DMF oder 1,4-Dioxan, Kaliumacetat als Base und Bis(diphenylphosphinferrocen)palladium(II)chlorid als Katalysator bei 80 °C. Starke Basen wie Kaliumphosphat oder Kaliumcarbonat führten zu einer symmetrischen Kupplung der Arylhalogenide (Homokupplung). Der Base Kaliumacetat kommt deshalb eine besondere Bedeutung zu und folgender Mechanismus wird diskutiert: Nach der oxidativen Addition des Arylhalogenids an den Palladiumkatalysator kommt es zu einem Ligandenaustausch zwischen einem Acetat- und dem Halogenid-Anion. Derartige Acetat-Palladium(II)-Komplexe reagieren bereits unter neutralen Bedingungen mit Diboronen (Transmetallierung). Dies ist auf die Oxophilie des Diborons und die schwache Palladium-Sauerstoff-Bindung zurückzuführen. Nach der reduktiven Eliminierung erhält man den entsprechenden Boronsäureester^[248]

Der Boronsäureester wurde nach den oben beschriebenen Bedingungen in 1,4-Dioxan mit einer Ausbeute von 93 % erhalten (s. Abb. 3.63).^[249] Der Einsatz von 5-Iodisophthalsäuredimethylester gelang mit einer Ausbeute von 82 %. Obwohl MIYAURA über eine Steigerung der Reaktivität bei dem Übergang zu einem polareren Lösungsmittels wie DMSO oder DMF berichtet, lässt sich dafür bei der Synthese des Boronsäureesters **120** in der Literatur kein Anhaltspunkt finden.^[248,250-251]

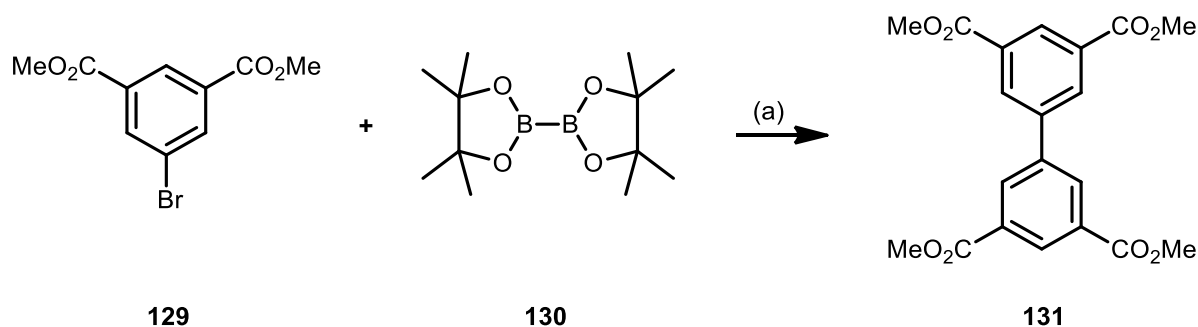


Abb. 3.64 Synthese des symmetrischen Kupplungsprodukts **131** (Homokupplung). (a) Pd(dppf)Cl₂, KOAc, 1,4-Dioxan/Wasser (10:1), 80 °C, 24 h.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass bereits die Zugabe von Wasser ausreicht, um das symmetrische Kupplungsprodukt zu erhalten (s. Abb. 3.64). Anionen überführen den frisch gebildeten aromatischen Boronsäureester in das entsprechende Boronat, welches reaktiv genug ist, um mit dem verbleibenden Arylhalogenid zu koppeln. Dieser Effekt kann synthetisch für Ein-Topf-Reaktionen genutzt werden, indem das Bororganyl *in situ* erzeugt und zu einem späteren Zeitpunkt der Reaktion durch Zugabe von Wasser (und oft einer stärkeren Base) zum Biaryl umgesetzt wird.^[252-253]

Derartige Bororganyle lassen sich ebenfalls alkenylieren oder arylieren, indem sie mit den entsprechenden Alkenyl- oder Arylhalogeniden, bzw. -triflaten in einer Palladium-katalysierten C-C-Verknüpfungsreaktion umgesetzt werden (für die Verknüpfung mit Alkylboranen s.o.). Die Reaktion ist auch unter dem Namen ihres Entdeckers, „Suzuki“ bekannt (Nobelpreis 2010: Akira Suzuki, zusammen mit Ei-ichi Negishi und Michael Heck). Dabei wird als Katalysator ein Pd(0)-Komplex eingesetzt, welcher nach Ausbildung eines π -Komplexes in einer oxidativen Addition in die Halogen-Aryl-Bindung inseriert. Anschließend kommt es zu einer Liganden-Austausch-Reaktion (Um- oder Transmetallierung): Das Bororganyl überträgt den organischen Rest auf den Palladium(II)-Komplex. Wie oben bereits erwähnt, wird die Bor-Spezies durch den Zusatz einer (meist) wässrigen Base in das entsprechende Boronat überführt. Dieses ist nun ein wesentlich besseres Nucleophil und verdrängt das jeweilige Halogenid aus dem Palladium-Komplex. In einer abschließenden, reduktiven Eliminierung kommt es unter Rückbildung des Palladium(0)-Komplexes zur C-C-Verknüpfung.

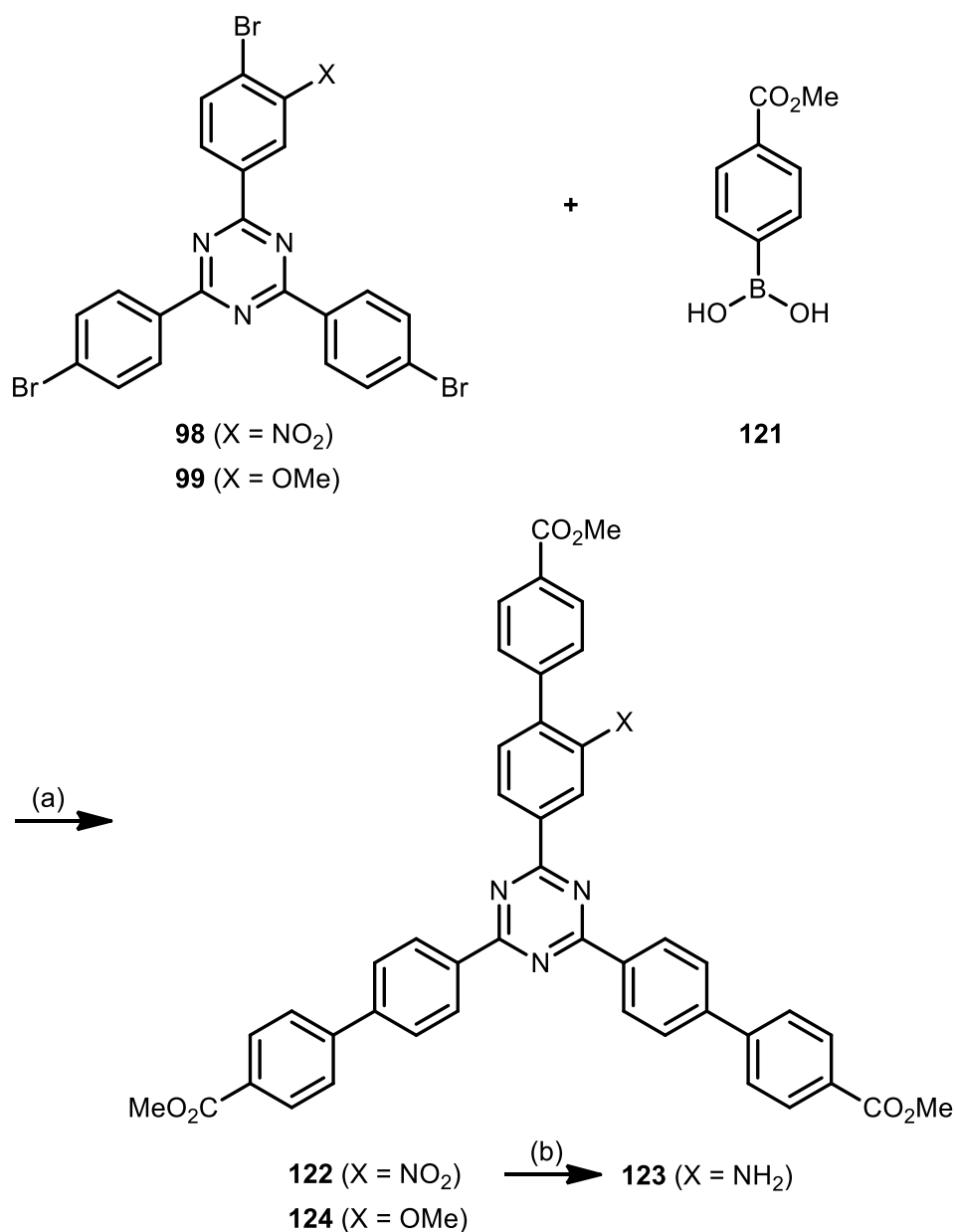


Abb. 3.65 Synthese der Biphenyl-substituierten Tricarboxytriazine **122** – **124** durch Suzuki-Kupplung und im Falle des nitro-substituierten Triazins **122** anschließender Reduktion. (a) Pd(PPh₃)₄, K₃PO₄, 1,4-Dioxan/Wasser (10:1), 100 °C, 24 – 48 h, 90 % (**122**), 73 % (**124**); (b) Pd/C (10 %), H₂ (5 bar), Dichlormethan, Raumtemp. 5 d, 77 % (**123**).

Die monofunktionalisierten Tribromtriazine **98** und **99** wurden mit der kommerziell erhältlichen 4-(Methoxycarbonyl)-phenylboronsäure (**121**) und dem Katalysator Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) in einer Suzuki-Kupplung umgesetzt (s. Abb. 3.65). Als Base diente Kaliumphosphat in Wasser. Als Lösungsmittel wurde 1,4-Dioxan verwendet, in dem die Tribromtriazine **98** und **99** die beste Löslichkeit zeigten (die verwendeten Lösungsmittel müssen im gewissen Maße mit Wasser mischbar sein). Die beschriebenen Reaktionsbedingungen können für alle beschriebenen Suzuki-Kupplungen der Triazine in

dieser Arbeit übernommen werden (auch andere Bedingungen sind möglich, s.u.). Des Weiteren konnte eine einheitliche Aufarbeitung und Reinigung etabliert werden: Nach Entfernen des 1,4-Dioxans wird der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Bei diesem Lösungsmittel zeigten alle Triazinderivate die besten Löslichkeiten. Nach dem Waschen mit Wasser wurde die organische Phase zur Abtrennung des Katalysators direkt über Aktivkohle erhitzt und über Celite filtriert. Beim Einengen des Lösungsmittels fällt das gewünschte Produkt bereits aus und kann wahlweise direkt aus Chloroform/Petrolether oder Toluol/*n*-Heptan umkristallisiert werden. Auf diese Weise wurden die Biphenyl-substituierten Triazinderivate **122** und **124** mit einer Ausbeute von 90 % und 80 % erhalten.

Die Synthese des amino-funktionalisierten Triazins **123** gelang durch katalytische Hydrierung des nitro-funktionalisierten Triazins **122** durch Verwendung von Palladium auf Aktivkohle in einer Wasserstoffatmosphäre (5 bar). Nach fünf Tagen Rühren bei Raumtemperatur konnte das Triazin **123** mit 77 % Ausbeute isoliert werden (s. Abb. 3.65).

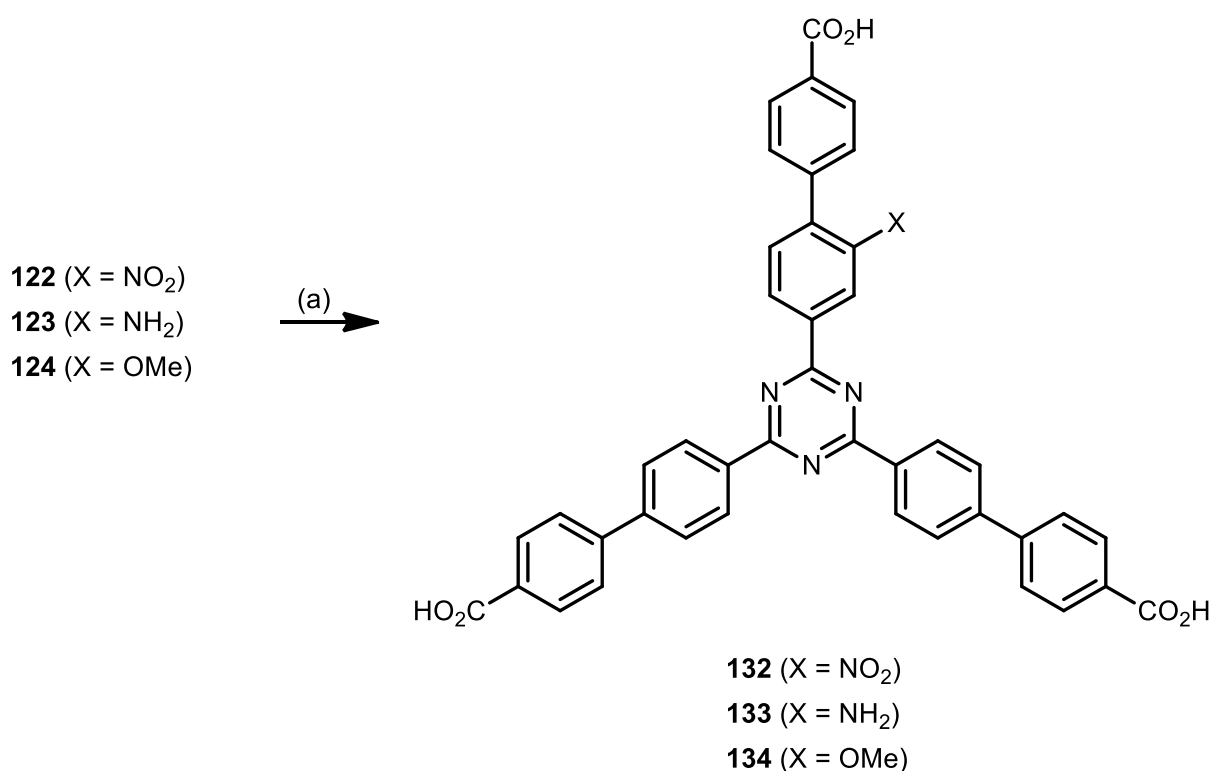


Abb. 3.66 Entschützung der Methyl ester **122** - **124** zu den entsprechenden freien Carbonsäuren **132** - **134** durch basische Hydrolyse. (a) LiOH, THF/Wasser, Raumtemp. – 60 °C, 48 h, 96 % (**132**), >99 % (**133**), >99 % (**134**).

Die basische Entschützung der Methylester **122** - **124** zu den entsprechenden freien Carbonsäuren **132** - **134** gelang durch Verwendung von Lithiumhydroxid in einem Gemisch aus Tetrahydrofuran und Wasser (s. Abb. 3.66). Je nach Löslichkeit der Ausgangsverbindung wurde die Reaktion bei Raumtemperatur bis 60 °C durchgeführt. Die drei Zielprodukte wurden in nahezu quantitativen Ausbeuten erhalten.

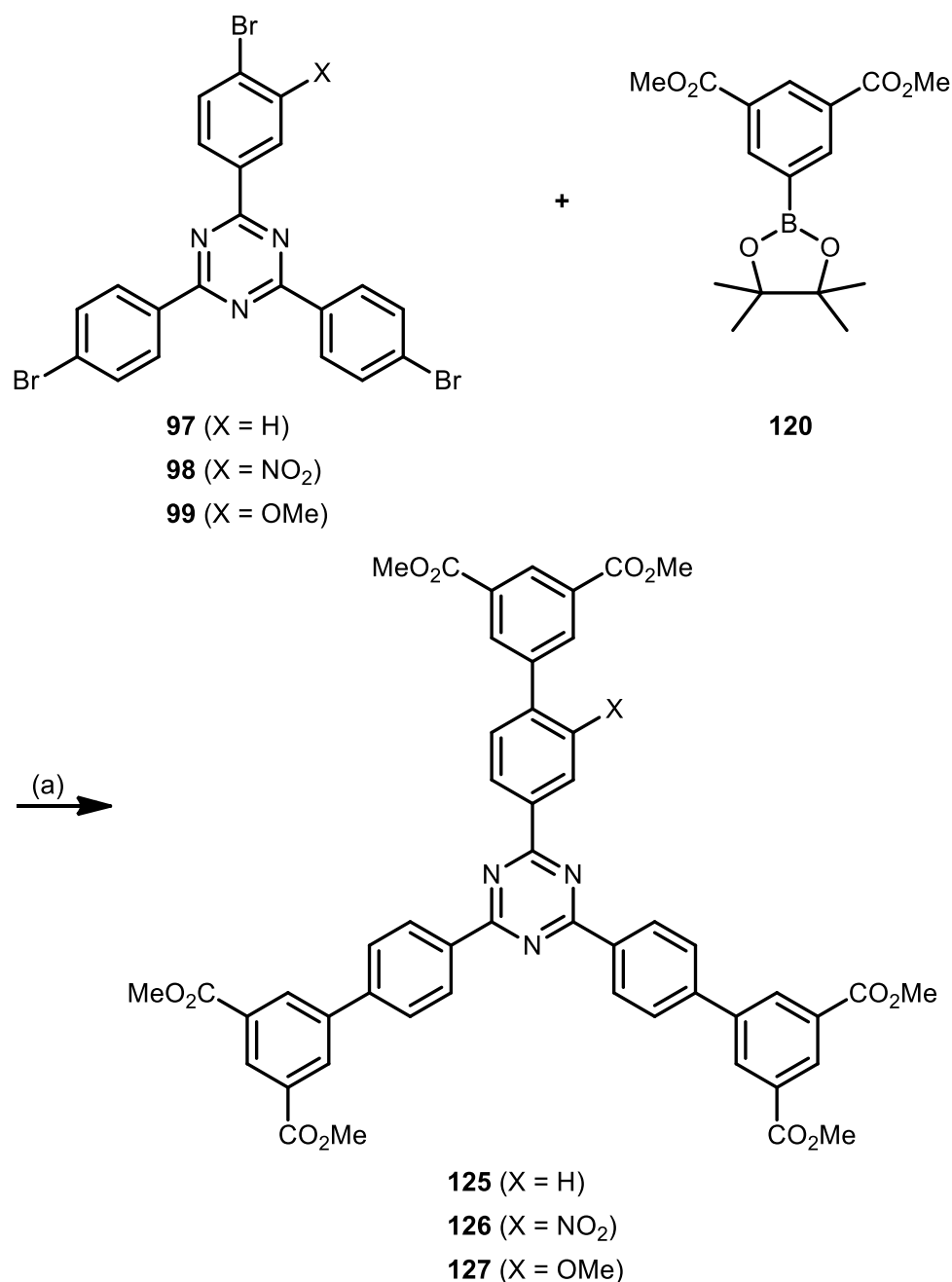


Abb. 3.67 Synthese der Biphenyl-substituierten Hexacarboxytriazine **125** - **127** durch Suzuki-Kupplung.
 (a) Pd(PPh₃)₄, K₃PO₄, 1,4-Dioxan/Wasser (10:1), 100 °C, 24 – 48 h, 88 % (**125**), 83 % (**126**), 81 % (**127**).

Auch die Biphenyl-substituierten Triazine **125** - **127** konnten nach der oben beschriebenen Prozedur in Ausbeuten zwischen 80 – 90 % erhalten werden (s. Abb. 3.67). Zum Zwecke der Reaktionsoptimierung durchgeführte Kupplung mit Bis(diphenylphosphinferrocen)-palladium(II)chlorid und Kaliumacetat (in Wasser) als Base zeigten ähnlich gute Ausbeuten.

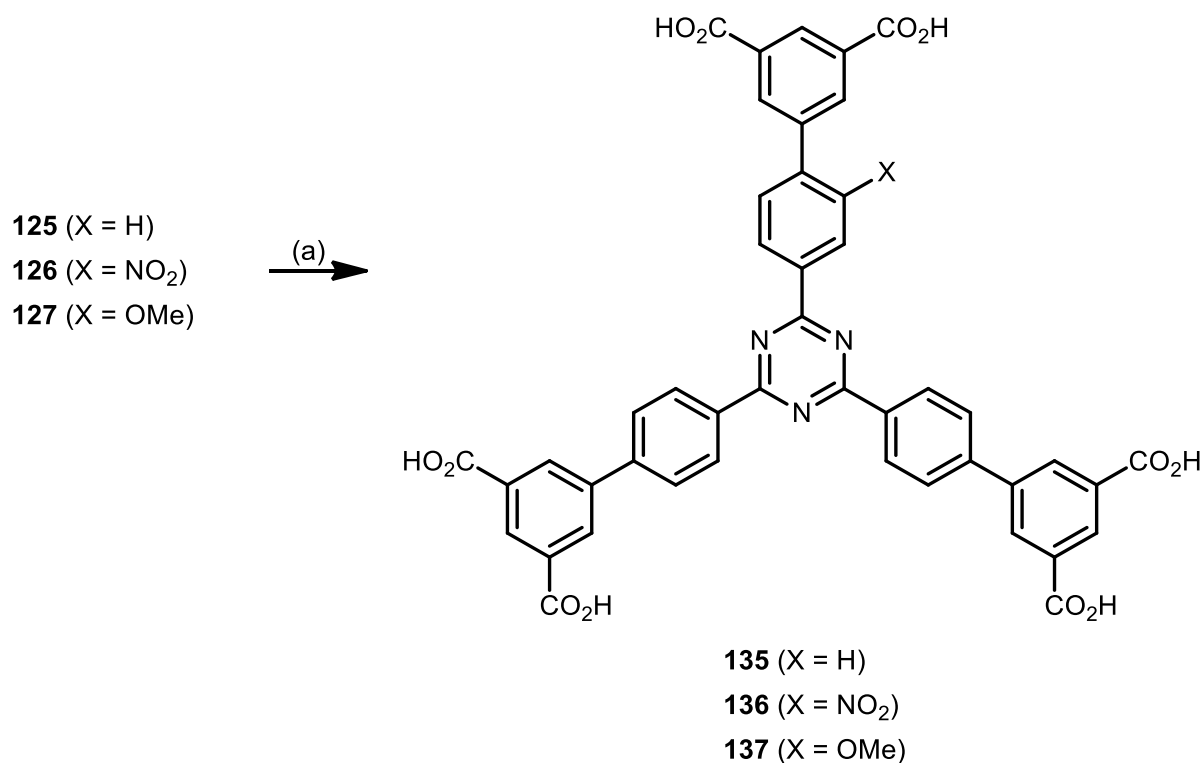


Abb. 3.68 Entschützung der Methylester **125** - **127** zu den entsprechenden freien Carbonsäuren **135** - **137** durch basische Hydrolyse. (a) LiOH, THF/Wasser, 60 °C, 48 h, >99 % (**135**), >99 % (**136**), 89 % (**137**).

Ähnlich der Darstellung der tridentaten Linker **132** - **134** (s. Abb. 3.66) gelang die Entschützung der Methylester **125** - **127** durch basische Hydrolyse unter Verwendung von Lithiumhydroxid in einem Gemisch aus Tetrahydrofuran und Wasser (s. Abb. 3.68). Bis auf das methoxy-funktionalisierte Triazin **137** konnten die Triazin-Linker in quantitativen Ausbeuten erhalten werden.

3.2.5.3 Synthese der erweiterten Triazinlinker mit Acetylen-Spacer

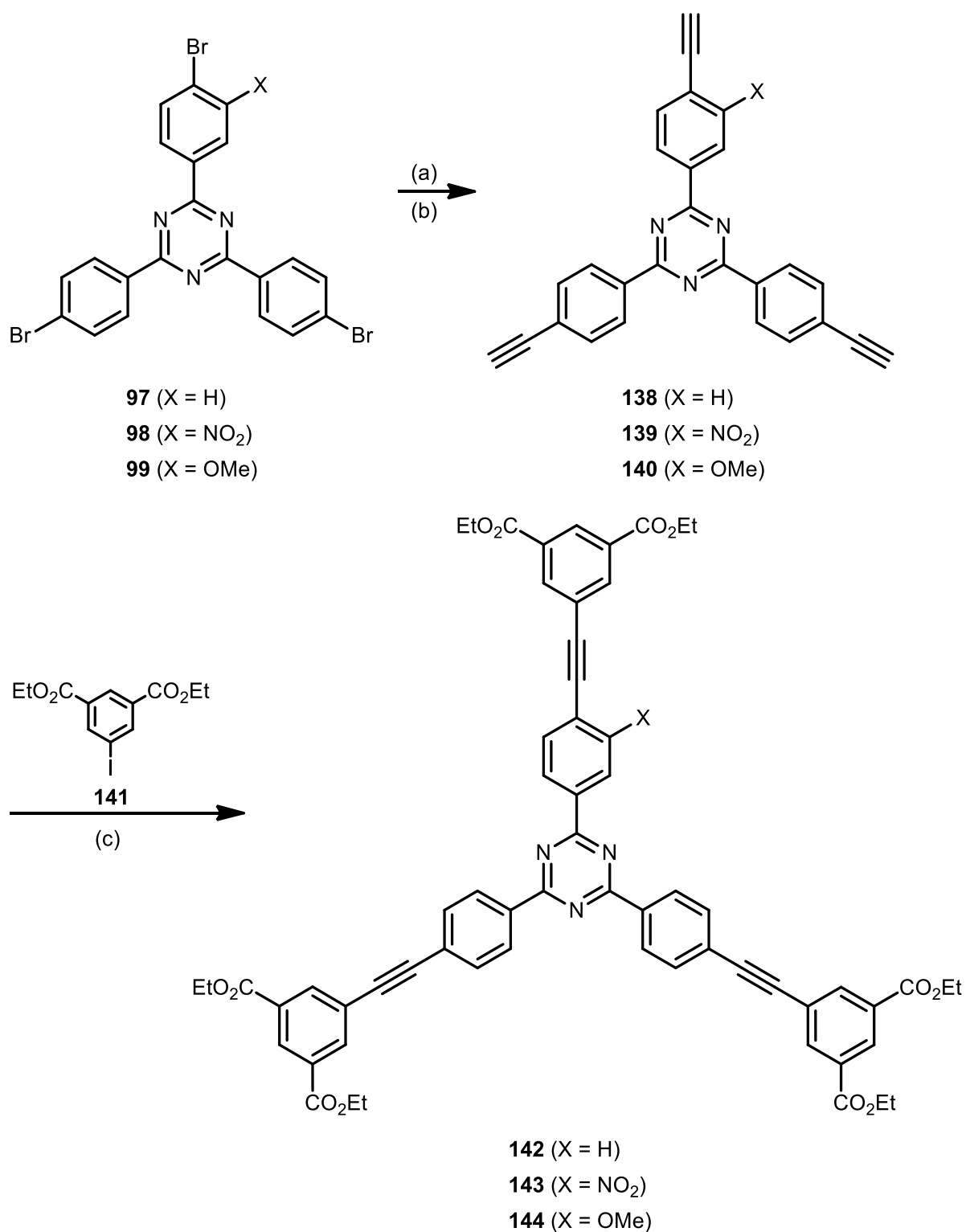


Abb. 3.69 Syntheseübersicht zur Darstellung der 4-(phenylethynyl)phenyl-substituierten Triazine **142 - 144** ausgehend von den Tribromotriazinen **97 - 99**. (a) Sonogashira-Kreuzkupplung mit Trimethylsilylacetylen, (b) Entschützung der Trimethylsilyl-Schutzgruppe, (c) Sonogashira-Kreuzkupplung mit **141**.

Zur Darstellung verschiedener erweiterter Triazine-Linker mit Acetylen-Spacer wurden die entsprechenden tribrom-substituierten Triazine **97** - **99** in einer Sonogashira-Kreuzkupplung mit Trimethylsilylacetylen verknüpft und nach der anschließenden Entschützung der Silylgruppen erneut durch Palladium-katalysierte Kreuzkupplung mit 5-Iodisophthalsäurediethylester (**141**) zu den entsprechenden (geschützten) Triazin-Linkern (**142** - **144**) umgesetzt werden (s. Abb. 3.69). Da das nitro-funktionalisierte Triazin **139** nach der Entschützung bisher ungeklärte Aufreinigungsprobleme bereitete, wurde es nicht zu der entsprechenden Zielverbindung umgesetzt.

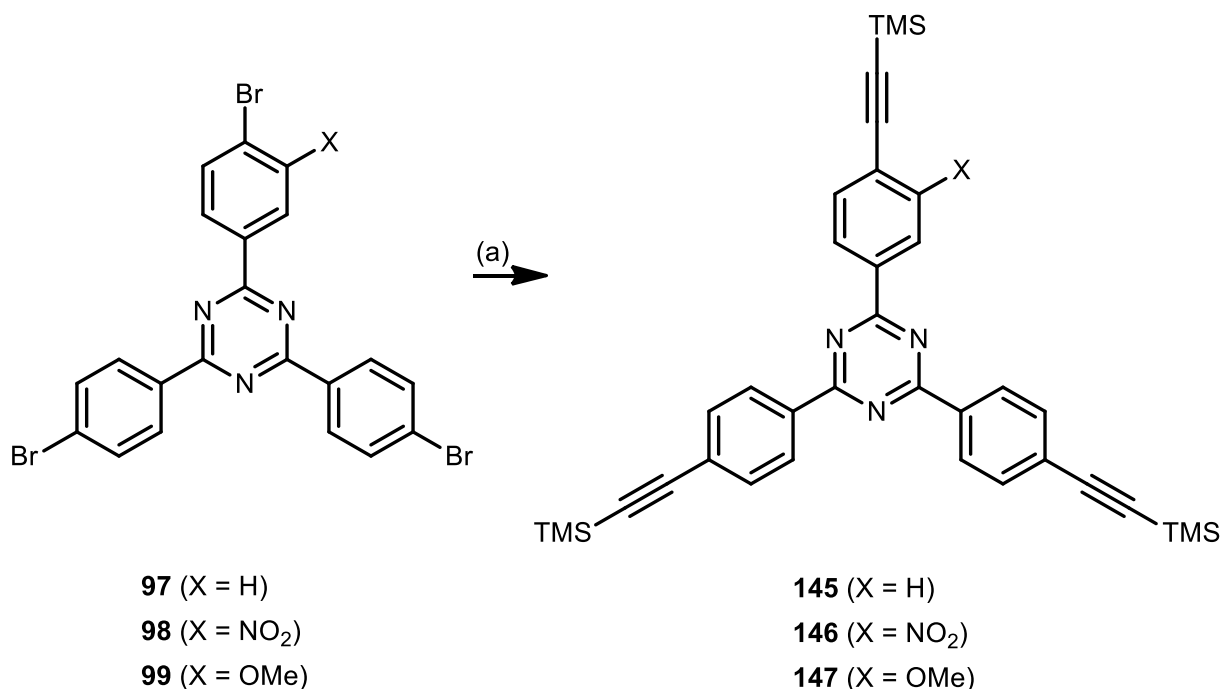


Abb. 3.70 Darstellung der trimethylsilyl-geschützten Triazine **145** - **147** ausgehend von den entsprechenden Tribromotriazinen **97** - **99** durch Sonogashira-Kreuzkupplung. (a) Trimethylsilylacetylen, Pd(PPh₃)₄, CuI, THF/Et₃N, 60 °C, 48 h, 75 % (**145**), 72 % (**146**), 94 % (**147**).

Die Verknüpfung der nitro-, methoxy- und unfunktionalisierten Tribromotriazine **97** - **99** mit Trimethylsilylacetylen erfolgte durch Palladium-katalysierte Kreuzkupplung (Sonogashira) (s. Abb. 3.70). Terminale Alkine können in Gegenwart einer katalytischen Menge Palladium(0)-Komplex und Kupfer(I)iodid mit Alkenyl- oder Arylhalogeniden sowie -triflaten verknüpft werden. Dabei wird das Acetylen durch einen Überschuss an eingesetztem Amin zum Teil deprotoniert und durch das Kupfer(I)iodid zum entsprechenden Kupfer(I)acetylid abgefangen. Dieses reagiert durch Transmetallierung mit dem gebildeten Komplex aus Palladiumkatalysator und eingesetztem Halogenid/Triflat.

In Anlehnung an eine Vorschrift von YAMAMOTO^[254] wurden die Triazine **97** - **99** in einem Gemisch aus Tetrahydrofuran und Triethylamin (Verhältnis 3:2) in Gegenwart von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und Kupfer(I)iodid nach Zugabe von Trimethylsilylacetylen für 48 h bei 60 °C gerührt (s. Abb. 3.70). Alle Produkte konnten anschließend aus *n*-Heptan umkristallisiert und in Ausbeuten zwischen 72 - 94 % erhalten werden.

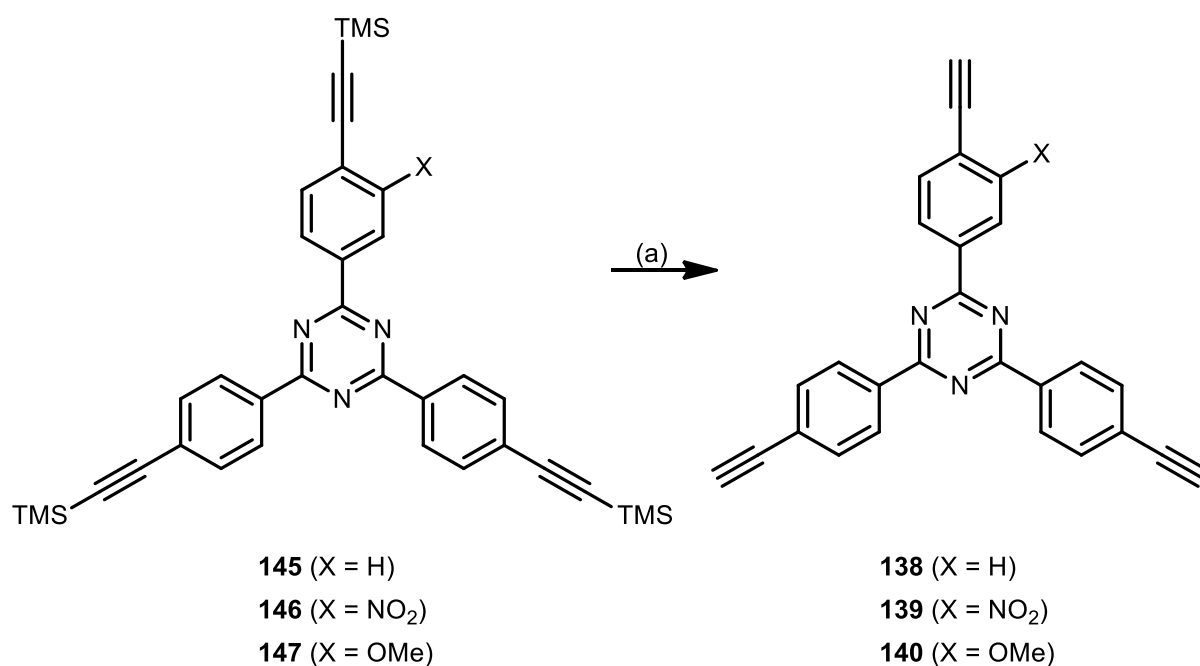


Abb. 3.71 Darstellung der ethynylphenyl-substituierten Triazine **138** - **140** ausgehend von den entsprechenden trimethylsilyl-geschützten Verbindungen **145** - **147** durch basische Entschützung. (a) K₂CO₃, MeOH, Raumtemp., 24 h, 96 % (**138**), nicht isoliert (**139**), >99 % (**140**).

Während die Entschützung durch Kaliumcarbonat in Methanol und anschließende Umkristallisation für das methoxy- und das unfunktionalierte Triazin **145** und **147** zu den gewünschten (und reinen) Produkten **138** und **140** führte, konnte die entsprechende nitro-funktionalierte Verbindung **139** nicht in vergleichbarer Reinheit erhalten werden (s. Abb. 3.71). Das erhaltene Öl ließ sich auch durch Säulenchromatographie nicht in zufriedenstellendem Maße reinigen, die Signalsätze der aufgenommenen Kernresonanzspektren waren nicht eindeutig. Die wiederholte Entschützung durch Einsatz von Tetrabutylammoniumfluorid in Tetrahydrofuran zeigte keine Besserung.

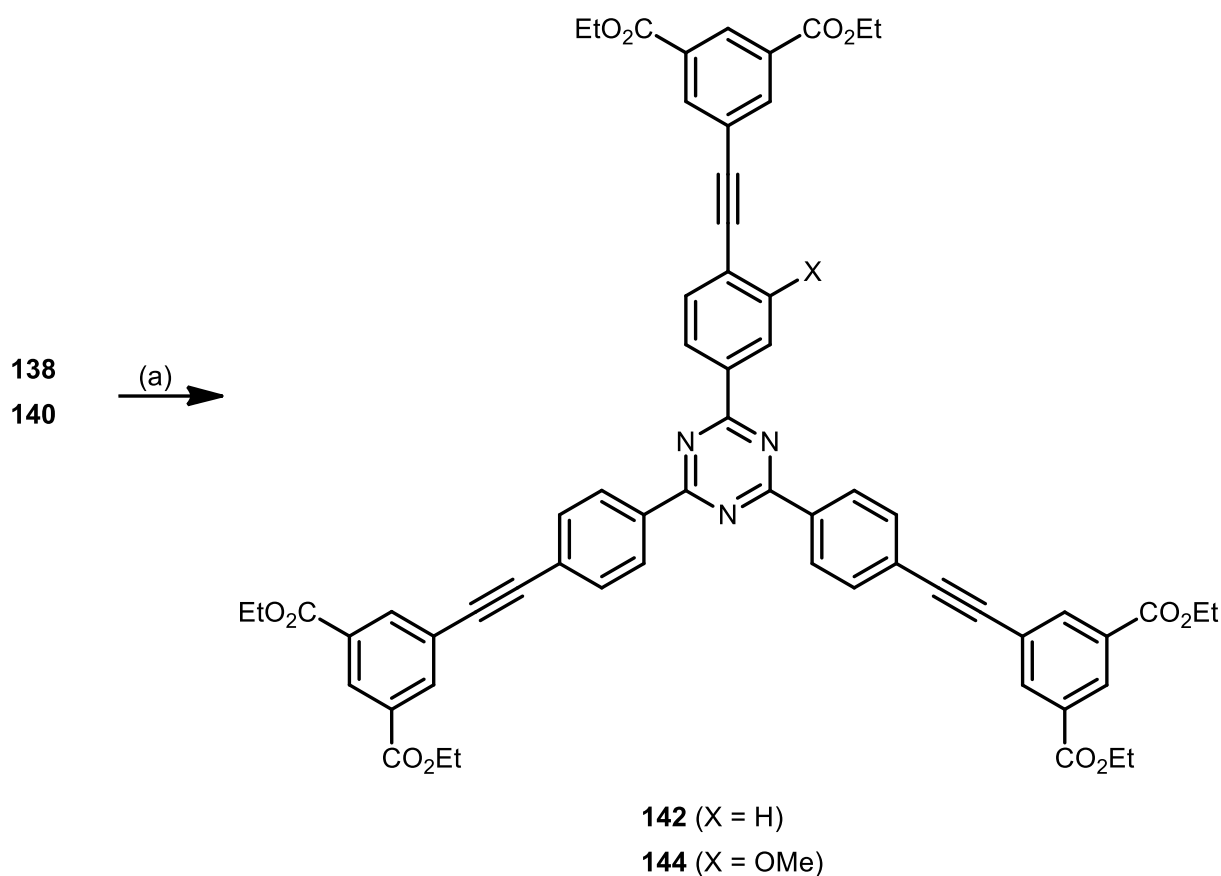


Abb. 3.72 Synthese der verlängerten Triazine **142** und **144** ausgehend von den endständigen Alkinen **138** und **140** durch Sonogashira-Kupplung. (a) 5-Iod-isophthalsäurediethylester (**141**), Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI, Et₃N, THF, 48 h, 50 °C, 76 % (**142**), 81 % (**144**).

Die Verknüpfung der endständigen Alkine **138** und **140** zu den hexadentaten Triazinen **142** und **144** erfolgte durch erneute Sonogashira-Kreuzkupplung mit 5-Iod-isophthalsäurediethylester (**141**) in Gegenwart von Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)chlorid und Kupfer(I)iodid (s. Abb. 3.72).

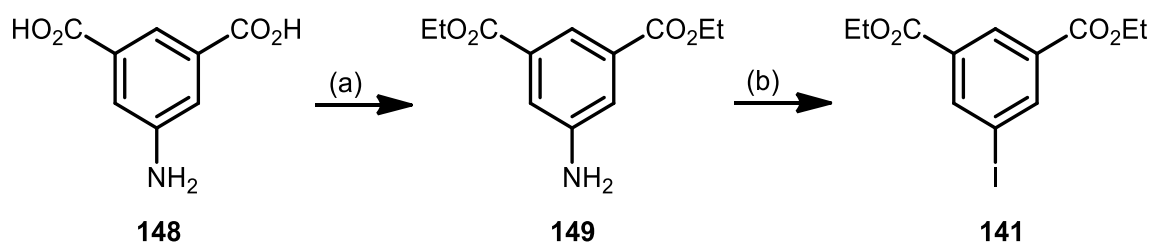


Abb. 3.73 Darstellung des Diethylesters **141** ausgehend von 5-Amino-isophthalsäure (**148**). (a) Konz. H₂SO₄, EtOH, Rückfluss, 24 h, 73 %. (b) I. NaNO₂, HCl (2 M), 0-5 °C, 45 min; II. KI, Raumtemp., 16 h, 64 %.

Der für oben beschriebene Reaktion eingesetzte Diethylester **141** wurde ausgehend von 5-Amino-isophthalsäure (**148**) dargestellt (s. Abb. 3.73). Nach der sauren Veresterung zum entsprechenden Diethylester **149**^[255] wurde dieser mittels Natriumnitrit in halbkonzentrierter Salzsäure in das entsprechende Diazoniumsalz überführt und mit Kaliumiodid zum Zielbaustein **141**^[256] umgesetzt.

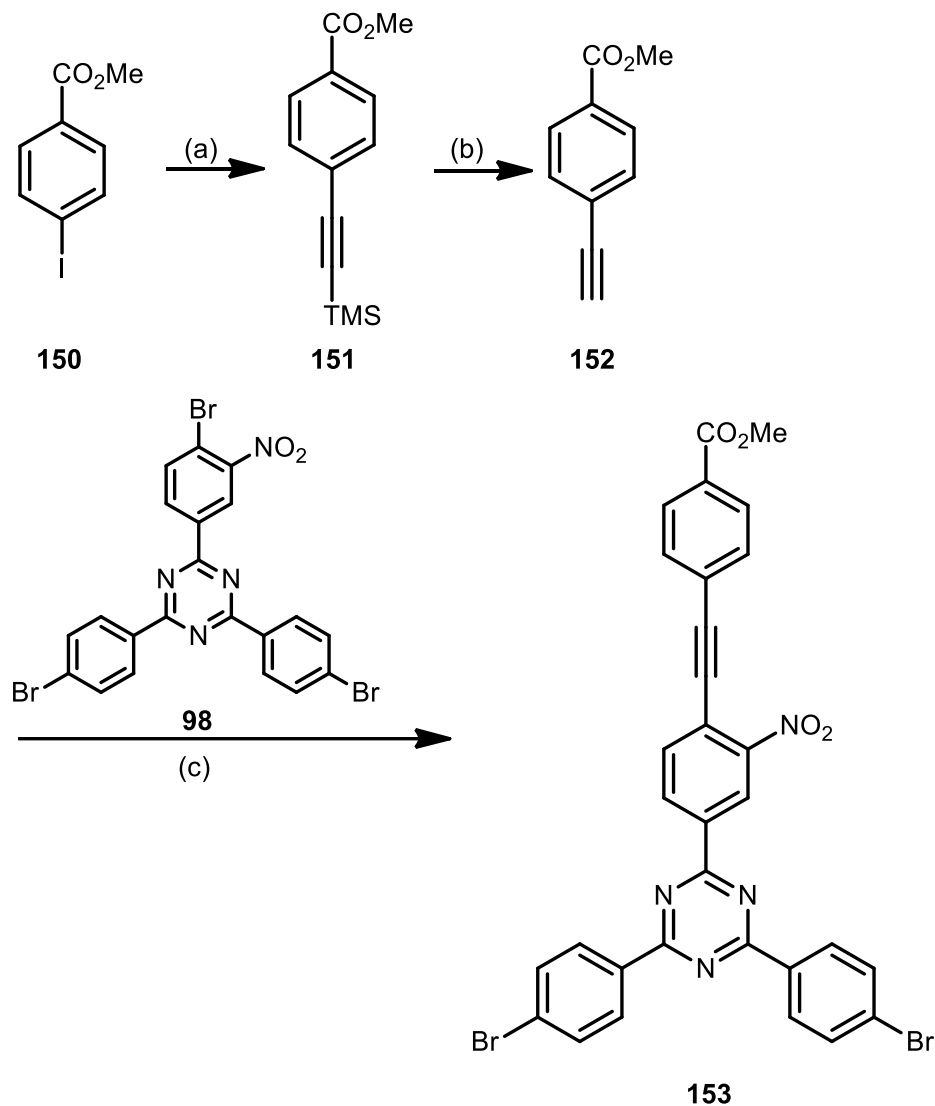


Abb. 3.74 Syntheseversuch zur Darstellung eines tridentaten 4-(phenylethynyl)phenyl-substituierten Triazin-Linkers. (a) Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI, THF/Et₃N, Raumtemp., 24 h, 93 %. (b) Bu₄NF, THF, Raumtemp., 1 h, 85 %. (c) Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI, THF/Et₃N, 50 °C, 48 h, nur mono-substituiertes Produkt **153**.

Als Alternative zu der oben beschriebenen Syntheseroute wurde die direkte Verknüpfung des nitro-funktionalisierten Tribromotriazins **98** mit dem Alkin **152** versucht (s. Abb. 3.74). Dazu wurde 4-Iod-benzoesäuremethylester (**150**) durch Sonogashira-Kreuzkupplung mit Trimethylsilylacetylen verknüpft^[257] und anschließend durch Tetrabutylammoniumfluorid in Tetrahydrofuran zu **152** entschützt^[258]. Die Palladium-katalysierte Kreuzkupplung mit dem

nitro-funktionalisierten Tribromtriazin **98** ergab allerdings hauptsächlich das mono-substituierte Produkt **153**. Ein Grund hierfür wird die geringe Löslichkeit des mono-substituierten Produkts unter den angewendeten Reaktionsbedingungen sein. Weitere Synthesversuche zur Darstellung tridentater 4-(phenylethynyl)phenyl-substituierter Triazine wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht unternommen.

3.3 Phosphonsäure-substituierte Triazinlinker

3.3.1 Synthesestrategie

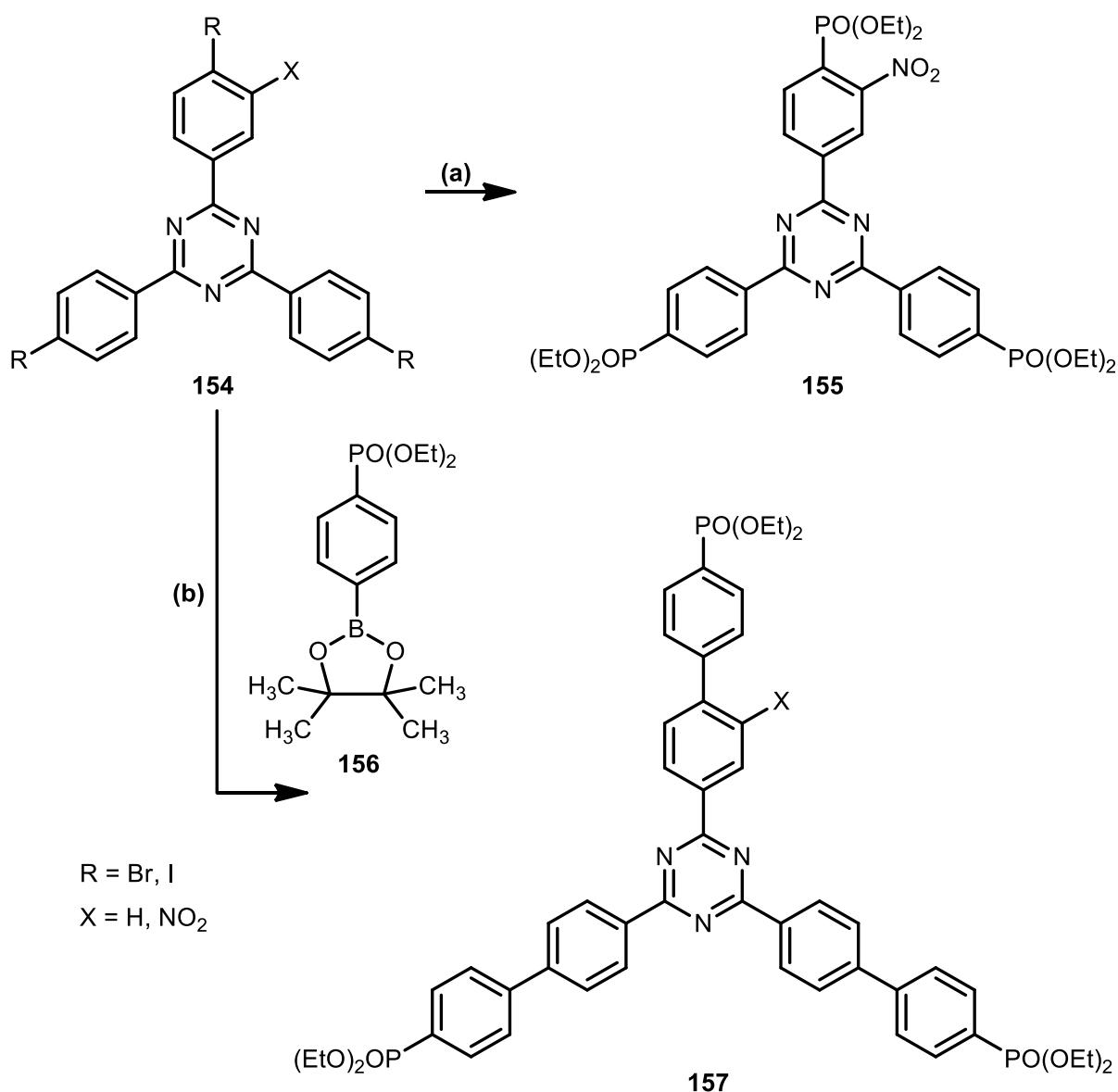


Abb. 3.75 Synthesestrategie zur Darstellung Phosphonsäure-substituierter Triazinlinker (**157**): (a) Palladium-katalysierte C-P-Verknüpfungsreaktion unter der Verwendung von Diethylphosphit, (b) Palladium-katalysierte Kreuzkupplung mit einem Borsäureester (Suzuki).

Zur Darstellung Phosphonsäure-substituierter Triazinlinker (**157**) sollte auf zwei unterschiedliche Weise verfahren werden (s. Abb. 3.75): Die Phosphonsäureester an einem nitro-funktionalisierten Triaryltriazin sollten durch eine palladiumkatalysierte C-P-Verknüpfungsreaktion unter der Verwendung von Diethylphosphit eingeführt werden (s. Kap. 3.3.2). Dieser Syntheseweg unterscheidet sich damit von denen der in Kap. 3.2.2

beschriebenen, in denen die jeweiligen Carbonsäuren durch Oxidation einer Methylgruppe eingeführt wurden. Die Darstellung der entsprechenden biphenyl-substituierten Phosphonsäureestertriazine (**157**) erfolgte hingegen analog zu den in Kap. 3.2.5 beschriebenen Synthesen, durch palladiumkatalysierte Kreuzkupplung (Suzuki) eines entsprechend substituierten Borsäureesters **156**.

3.3.2 Versuche zur Synthese eines nitro-funktionalisierten Phosphonsäure-Triazinlinkers

Die Palladium-katalysierte C-P-Verknüpfungsreaktion zur Darstellung von Dialkylaryl- und Dialkylvinylphosphonaten wurde erstmals 1980 durch HIRAO^[259-261] beschrieben, wobei vor allem die milden Synthesebedingungen und die Möglichkeiten der stereospezifischen Reaktionsführung zur Popularität in der modernen Synthesesechemie beigetragen haben. Während HIRAO Tetrakis(triphenylphosphin)palladium als Katalysator verwendete, haben sich seit den neunziger Jahren vor allem bidentate Liganden wie Bis(diphenylphosphino)propan (dppp), Bis(diphenylphosphino)butan (dppb) oder Bis(diphenylphosphino)ferrocen (dppf) etabliert: Dabei stellte sich dppf als am effizientesten heraus, was womöglich auf den großen „bite angle“^[262] (99 °, dppp: 91 °) zurückzuführen ist.^[263] Des Weiteren konnte eine deutliche Effizienzsteigerung bei der *in situ* Erzeugung von Katalysatorkomplexen aus Palladiumacetat beobachtet werden. Weiterführende mechanistische Studien wurden von STAWINSKI^[263] durchgeführt, deren Befund im Folgenden kurz erläutert werden soll (s. Abb. 3.76):

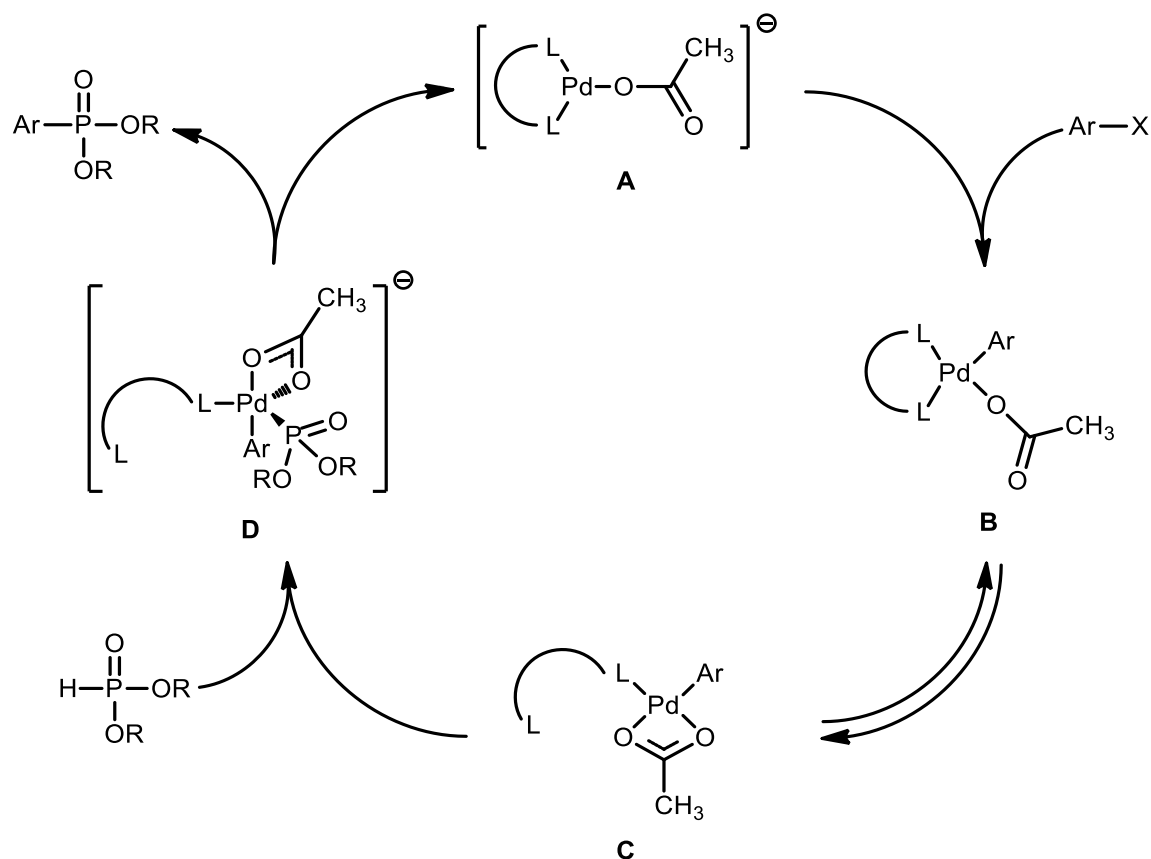


Abb. 3.76 Katalysezyklus der C-P-Verknüpfungsreaktion eines Arylhalogenids mit einem Dialkylphosphonsäureester über einen Palladium-Acetat-Komplex.^[263]

Der anionische Palladium-Acetat-Komplex A weist eine im Vergleich zu neutralen Palladiumkomplexen höhere Reaktivität in der oxidativen Addition eines Arylhalogenids auf.^[264–267] Darüber hinaus kommt es zu einem „Beschleunigungs“-Effekts während des Transmetallierungsprozesses und der reduktiven Eliminierung, die der Eigenschaft des Acetat-Anions zugeschrieben wird, als bidentater Ligand an das Palladium zu koordinieren. Durch den intramolekularen Austausch eines Phosphin-Liganden durch das Sauerstoffatom des benachbarten Acetat-Liganden ist die Einbindung eines Phosphor-Nucleophils an den hochreaktiven Palladium(II)-Komplex C während des Transmetallierungsschrittes deutlich erleichtert. Nach Einbindung des Dialkylphosphits mit anschließender Deprotonierung wird der Komplex D gebildet. Die reduktive Eliminierung wird durch die *cis*-Anordnung des Aromaten und des Phosphonsäureesters begünstigt.^[263,268]

Tab. 3.2 Einfluss von Acetat-Additiven auf die C-P-Verknüpfungsreaktion von Arylhalogeniden mit Diethylphosphit. [a] Diethylphosphit (0.30 mmol), PhX (0.33 mmol), Et₃N (0.36 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.03 mmol), THF (3 mL), 60 °C. Reduktion des Palladiums durch 15 min Rühren vor der Zugabe von Diethylphosphit und PhX; [b] Pd(OAc)₂ (0.03 mmol); [c] NBu₄OAc (0.30 mmol); [d] > 95 Umsatz im ³¹P-NMR. [263]

Nr.	Katalysator	OAc ⁻ Additiv	Reaktionszeit ^[d] [h]	
			Ph-I	Ph-Br
1 ^[a]	Pd(PPh ₃) ₄	nein	8	18
2 ^[a,b]	Pd(PPh ₃) ₄ + Pd(OAc) ₂	nein	7	16
3 ^[a-c]	Pd(PPh ₃) ₄ + Pd(OAc) ₂	ja	1	2.5

Ein weiterer Befund ist die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Zugabe von Acetat-Anionen (s. Tab. 3.2). Während der zusätzliche Einsatz von Palladiumacetat nur eine mäßige Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt, hat die Zugabe eines nicht Palladium-haltigen Acetat-Salzes einen weitaus größeren Einfluss.

Die in Tab. 3.2 gezeigten Ergebnisse sind konsistent mit dem in Abb. 3.76 illustrierten Katalysezyklus und deuten darüber hinaus auf den Einfluss des folgenden Gleichgewichts hin:

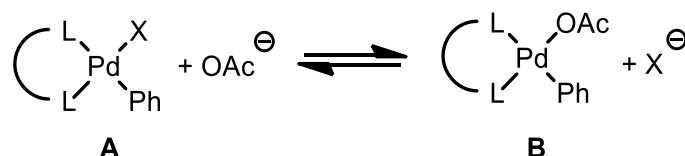


Abb. 3.77 Gleichgewicht zwischen dem Palladium(II)-Halogenid- (A) und einem Palladium(II)-Acetat-Komplex (B).

Während Komplex A in Abb. 3.77 einen nur langsamen Ligandenaustausch eingeht, begünstigt Komplex B einen schnellen Transmetallierungsprozess (s. a. Abb. 3.76). Die Reaktionsgeschwindigkeit der C-P-Verknüpfungsreaktion wird also maßgeblich durch das Verhältnis von Acetat- und Halogenid-Ionen bestimmt. Da Halogenid-Ionen durch die oxidative Addition im Verlaufe der Reaktion freigesetzt werden, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit kontinuierlich ab. Für eine optimierte Reaktionsdurchführung bietet STAWINSKI daher zwei Möglichkeiten an:

- (a) Den stöchiometrischen Zusatz eines gut löslichen Acetat-Salzes, bspw. Tetrabutylammoniumacetat.
- (b) Das Abfangen der freiwerdenden Halogenid-Ionen durch den substöchiometrischen Zusatz eines schlecht löslichen Acetat-Salzes, bspw. Kaliumacetat.

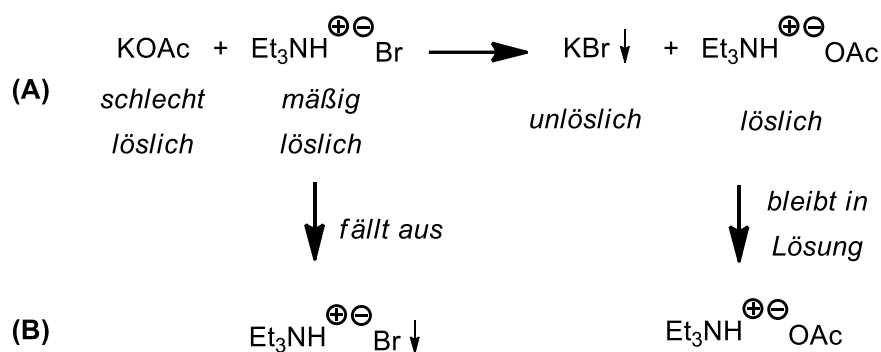


Abb. 3.78 Abfangen der freiwerdenden Bromid-Ionen durch den Zusatz von Kaliumacetat. (A) Reaktionsbeginn, (B) weiterer Reaktionsverlauf.^[263]

Während des Initiierungsschrittes der Reaktion wird das in der Reaktionslösung vorhandene Triethylammoniumbromid (durch die oxidative Addition und Deprotonierung des Dialkylphosphits freigesetzter Bromwasserstoff wird durch zugesetztes Triethylamin abgefangen) durch Kaliumacetat in das gut lösliche Triethylammoniumacetat umgesetzt, wobei unlösliches Kaliumbromid ausfällt (s. Abb. 3.78). Ist das in substöchiometrischer Menge zugesetztes Kaliumacetat verbraucht, fällt das weiterhin entstehende, aber nur mäßig lösliche Triethylammoniumbromid aus. Die Variante (b) ist der Variante (a) aufgrund der geringeren Kosten des Salzes und der substöchiometrisch eingesetzten Mengen vorzuziehen.

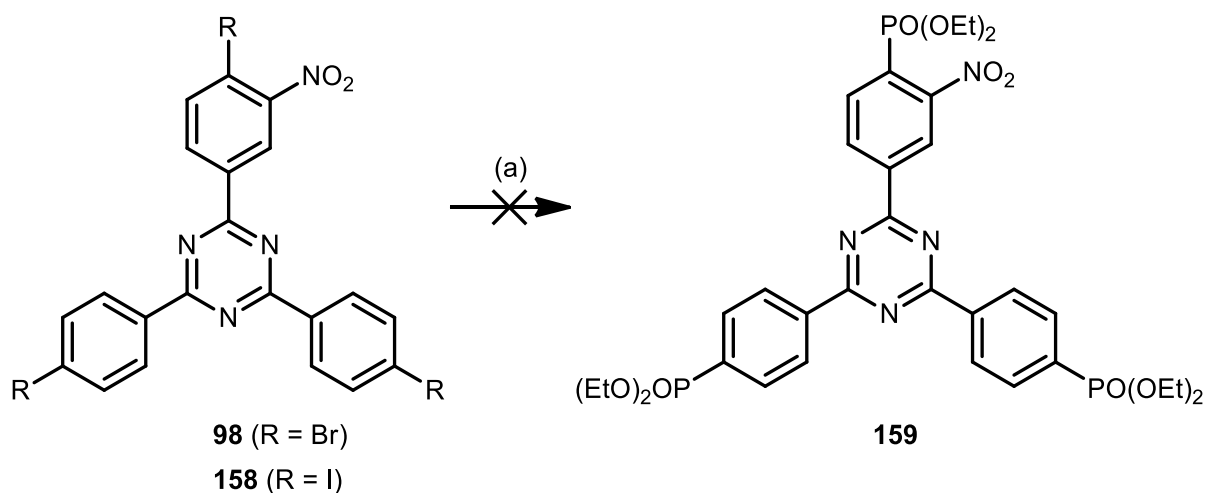


Abb. 3.79 Versuche zur Darstellung des nitro-funktionalisierten Phosphosphorsäure-basierten Triazinlinkers **159** über eine palladiumkatalysierte C-P-Verknüpfungsreaktion. (a) Diethylphosphit, Pd(OAc)₂, dppf, Et₃N, THF, 60 °C, 24 h, kein Umsatz.

Die nitro-funktionalisierten Triazine **98** und **158** wurden nach den von STAWINSKI^[263] optimierten Reaktionsbedingungen mit Diethylphosphit umgesetzt (s. Abb. 3.79). Das Aryliodid **158** (Synthese s.u.) wurde eingesetzt, da Iodide nach STAWINSKI einen wesentlich bessere Reaktivität aufweisen als die entsprechende Arylbromide (s. Tab. 3.2). Im Gegensatz zu der in Kap. 3.3.3 beschriebenen Reaktion konnte in diesen beiden Fällen kein nennenswerter Umsatz erzielt werden.

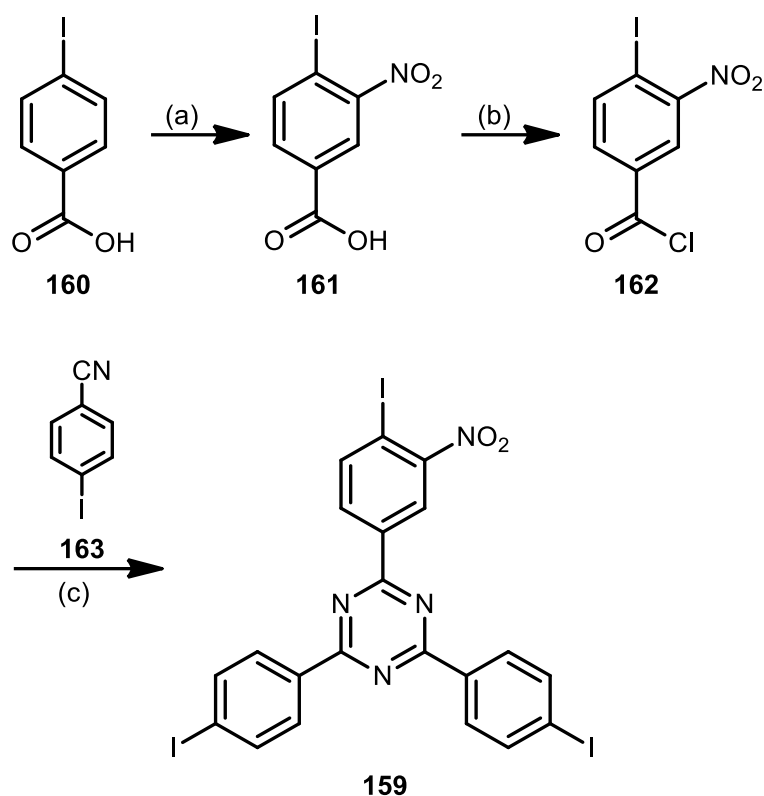


Abb. 3.80 Darstellung des nitro-funktionalisierten Triaryliodids **159** ausgehend von *p*-Iodbenzoesäure (**160**) über Nitrierung (a), Chlorierung (b) und anschließenden Triazinringschluss mit *p*-Iodbenzonnitril (**163**). (a) Konz. HNO₃, konz. H₂SO₄, Raumtemp., 24 h, 98 %. (b) SOCl₂, kat. DMF, Rückfluss, 2 h, 97 %. (c) I. SbCl₅, CHCl₃, Rückfluss, 24 h; II. NH₃ (28 %), 0 °C – Raumtemp., 2 h, 56 %.

Das Triaryliodid **159** (s. o.) wurde analog zu dem in Kap. 3.2.3 beschriebenen Triarylbromid **98** synthetisiert (s. Abb. 3.80). Zunächst wurde *p*-Iodbenzoesäure (**160**) mittels Nitriersäure nitriert und die erhaltene 4-Iod-3-nitrobenzoesäure (**161**) anschließend mit Thionylchlorid und eine katalytischen Menge *N,N*-Dimethylformamid ins Säurechlorid **162** überführt.^[269-272] Der asymmetrische Triazinringschluss mit *p*-Iodbenzonnitril (**163**) erfolgte in Gegenwart von Trifluormethansulfonsäure und das Iodid **159** wurde mit einer Ausbeute von 56 % erhalten.

3.3.3 Darstellung der Phosphonsäureester-substituierten Biphenyl-triazine

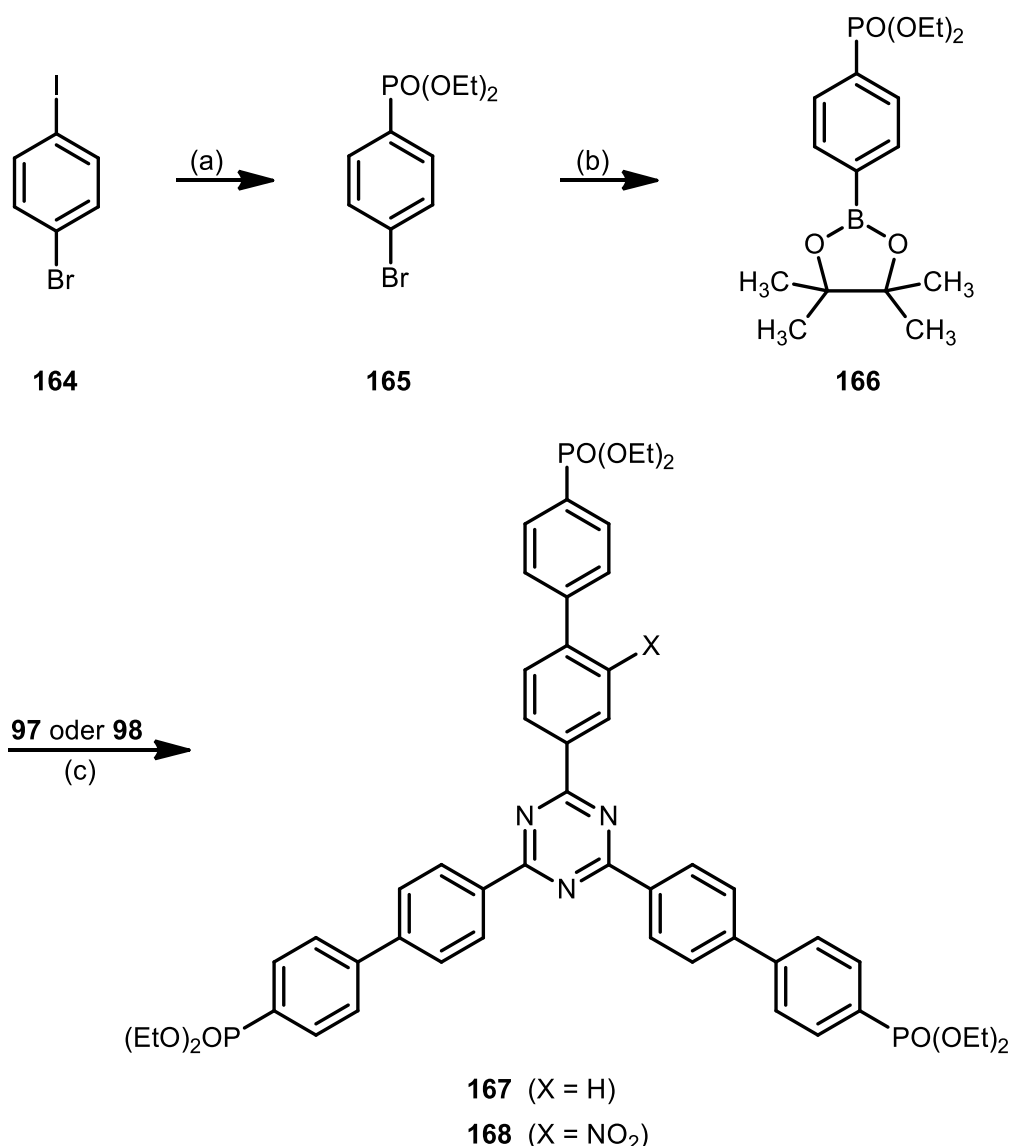


Abb. 3.81 Darstellung der Phosphonsäureester-substituierten Triazine **167** und **168** ausgehend von *p*-Brom-iodbenzol (**164**). (a) Palladiumkatalysierte Kupplung mit Diethylphosphit, (b) palladiumkatalysierte Kupplung mit Bis(pinakolato)-diboron, (c) Suzuki-Kupplung mit den Triazinen **97** oder **98**.

Zur Darstellung der Phosphonsäureester-substituierten Triazine **167** und **168** wurde *p*-Brom-iodbenzol (**164**) nach der von STAWINSKI optimierten und in Kap. 3.3.2 ausführlich besprochenen Methode in den entsprechenden Phosphonsäureester **165** überführt (s. Abb. 3.81). Durch Suzuki-Miyaura-Kupplung (ausführliche Besprechung in Kap. 3.2.5.2) wurde die Verbindung in den Borsäureester **166** überführt. Durch Palladium-katalysierte Kreuzkupplung (Suzuki) wurde dieser mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium und

Kaliumphosphat als Base mit den entsprechenden Triarylbromiden **97** und **98** verknüpft. Die Phosphonsäureester **167** und **168** mit Ausbeuten von 84 und 85 % erhalten.

3.4 Funktionalisierte PCN-6-MOFs

In Anlehnung an die von ZHOU^[47] publizierten Ergebnisse (s. Kap. 1.1.1), der unter Verwendung der $\text{Cu}_2(\text{CO}_2)_4\text{-SBU}$ und des unfunktionalisierten Triazin-Linkers **50** (s. Kap. 3.2.1.2) das Netzwerk PCN-6 (isostrukturell zu HKUST-1^[63]) darstellte, wurden die nitro- und amino-funktionalisierten Linker **71**, **72**, **88** in einer Solvothermalreaktion mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in DMF bei 75 °C umgesetzt. Dabei wurden die kristallinen und mikroporösen Strukturen PCN-6-R (R = H, *o*-NO₂, *m*-NO₂, *m*-NH₂) erhalten. Im Gegensatz zu den nitro-funktionalisierten Verbindungen zersetzt sich die amino-funktionalisierte Verbindung bei höheren Temperaturen. Zudem zeigt die Position der Nitrogruppe einen großen Einfluss auf die Porosität: Während die *ortho*-substituierte Verbindung keinen Einfluss auf die Oberfläche hat, zeigt die entsprechende *meta*-Nitrogruppe eine starke Verringerung dieser.

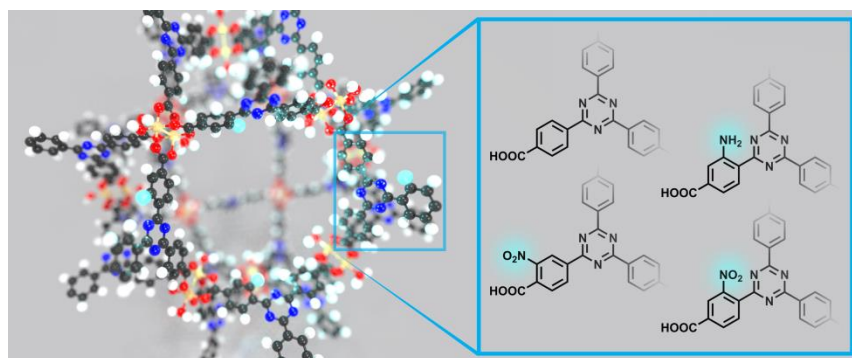
Die Ergebnisse wurden veröffentlicht:

E. Mühlbauer, A. Klinkebiel, O. Beyer, S. Wuttke, U. Lünig, T. Bein., *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *submitted*.

Die Synthese und Charakterisierung der funktionalisierten Triazin-Linker **71**, **72** und **88** war Bestandteil dieser Dissertation. Die Reduktion der nitro-funktionalisierten Verbindung **71** unter Verwendung von Dithionit wurde von Ole Beyer im Rahmen seiner Dissertation durchgeführt. Die Darstellung und Charakterisierung der PCN-6-R-Strukturen wurden von Erika Mühlbauer und Dr. Stefan Wuttke an der Ludwigs-Maximilian-Universität München durchgeführt.

Anmerkung: Die Synthese der oben beschriebenen Triazin-Derivate findet sich sowohl in der Supporting Informationen der folgenden Publikation als auch im experimentellen Teil dieser Arbeit.

TOC Graphic



Short Communication

Functionalized PCN-6 metal-organic frameworks

Erika Mühlbauer,^{a†} Arne Klinkebiel,^{b†} Ole Beyer,^b Florian Auras,^a Stefan Wuttke,^a Ulrich Lüning,^{b*} and Thomas Bein^{a*}

^a University of Munich (LMU) and Center for NanoScience (CeNS), Department of Chemistry, Butenandtstraße 5-11, 81377 Munich, Germany

^b Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Otto Diels-Institute für Organische Chemie, Otto-Hahn-Platz 4, 24098 Kiel, Germany

[†]These authors contributed equally

*Correspondence authors (e-mail: luening@oc.uni-kiel.de and bein@lmu.de)

Abstract

Mono-substituted triangular linker molecules for metal-organic frameworks (MOFs) based on triazine-2,4,6-triyl-tribenzoate (TATB) were successfully synthesized with a nitro group in *ortho* (**5a**) and in *meta* (**5b**) position, as well as with an amino group (**5c**) in *meta* position to the carboxylic acid. The synthetic route starts from substituted benzoyl chlorides **2** and the corresponding unsubstituted nitriles **1**. Furthermore, the novel functionalized TATB-R linkers **5a-c** were successfully used for the synthesis of microporous metal-organic frameworks based on the PCN-6 structure. Powder X-ray diffraction revealed identical high crystallinity of the PCN-6-R [R = -H, -NO₂ (*ortho* or *meta*), -NH₂ (*meta*)] structures. These MOF structures were found to exhibit different porosity, stability and color depending on the substitution of the linker.

1. Introduction

Metal-organic frameworks (MOFs) have shown to be promising candidates for gas storage and separation,[1] catalysis,[2] chemical sensing,[3] and drug delivery.[4] MOFs are crystalline materials constructed of metal ions or metal clusters joined by organic linkers. On the one hand, the compositional and structural variety of MOFs is due to the great diversity of possible secondary building units (SBU) of different metals ranging from three up to twenty-two points of extensions.[5] On the other hand, there is a wide variety of possible organic linker molecules that can be incorporated into MOFs, ranging from ditopic to hexatopic with different lengths and geometries.[1] A common concept for tuning the pore size of MOFs is the isorecticular expansion of known topologies by using elongated and/or modified organic linker molecules.[6] The isorecticular chemistry of MOFs has been shown for HKUST-1 (HKUST stands for Hong Kong University of Science and Technology), which is one of the benchmark MOFs and is already being produced on an industrial scale.[7] The SBU of this structure is a dicopper tetracarboxylate paddlewheel with axial aqua ligands. In HKUST-1 the organic linker is the trivalent benzene-1,3,5-tricarboxylic acid. This linker can be elongated to BTB (BTB stands for 1,3,5-benzenetribenzoate) containing aryl-aryl subunits. This leads to 120° angles between the arms, but due to the repulsion of the *ortho* hydrogen atoms in a biphenyl moiety, the BTB building block is not entirely planar, resulting in a topology that is different from the one found in HKUST-1,[6] while by changing the synthesis conditions Klein et al. [8] were able to obtain a same topology as HKUST-1 with the BTB linker.

Planarity can be enhanced through substituting the central benzene ring of BTB by a 1,3,5-triazine.[9] The synthesis of MOFs with the triazine-2,4,6-triyl-tribenzoate (TATB) linker and copper ions results in an isorecticular structure of HKUST-1, named PCN-6.[9, 10] This material exhibits a permanent high porosity and a remarkable volumetric storage capacity for hydrogen.[10] To further functionalize this MOF structure and possibly enhance its gas storage capacity, the design of linkers with different functional groups would be desirable. Despite the richness of different structures using tritopic carboxylate linkers, examples for functionalized versions of such linkers are surprisingly rare.[11-13] Additional functional groups at the linker molecules can be used as anchoring points for the covalent attachment of further moieties. In this context, amino groups are particularly suitable for post-synthetic modifications (PSM), and a multitude of such reactions with amino groups have been reported so far.[14-16] Therefore, trivalent linkers with additional reactive substituents would be attractive synthetic targets.

Here we report on the synthesis of novel MOFs having the PCN-6 topology with functionalized TATB linkers. As mentioned above, TATB is more planar than BTB. However, additional substituents on TATB will start to disturb planarity. We therefore decided to only introduce one additional functional group per TATB linker. In the case of mono-substituted TATBs **5a-c**, two regioisomers are conceivable: substitution *ortho* or *meta* to one of the carboxylates. Neither of these molecules has been prepared yet. The novel TATB linkers were used to synthesize the corresponding PCN-6 structures. Furthermore, the influence of the functional substituents on the material properties was studied.

2. Experimental

2.1. Linker Synthesis

Three mono-substituted TATB linkers **5a-c** were synthesized. A nitro group was introduced by using nitrosubstituted benzoyl chlorides **2a** or **2b** in the synthesis of an unsymmetric TATB precursor **3**, while amino substituted TATB **5c** was obtained by reduction of nitro-TATB **5b** (see Scheme 1). For further synthesis details see Supplementary Information.

2.2. MOF Synthesis

The PCN-6-R [R = -H, -NO₂ (*ortho* or *meta*) or -NH₂ (*meta*)] materials were synthesized in a 100 mL Schott-Duran glass bottle with a PBT cap equipped with a Teflon seal. Cu(NO₃)₂·3H₂O and the functionalized TATB-R linker [R = -H, -NO₂ (*ortho* or *meta*) or -NH₂ (*meta*)] were dissolved in 15 mL of DMF by ultrasonic treatment. The reaction mixture was heated within 1 h to 75 °C, held at this temperature for 48 h, and was afterwards cooled to room temperature within 24 h. The resulting colored powder was collected by centrifugation (10 min, 20 000 rpm), washed three times with DMF and dried under reduced pressure at room temperature. For further synthetic details see Supplementary Information.

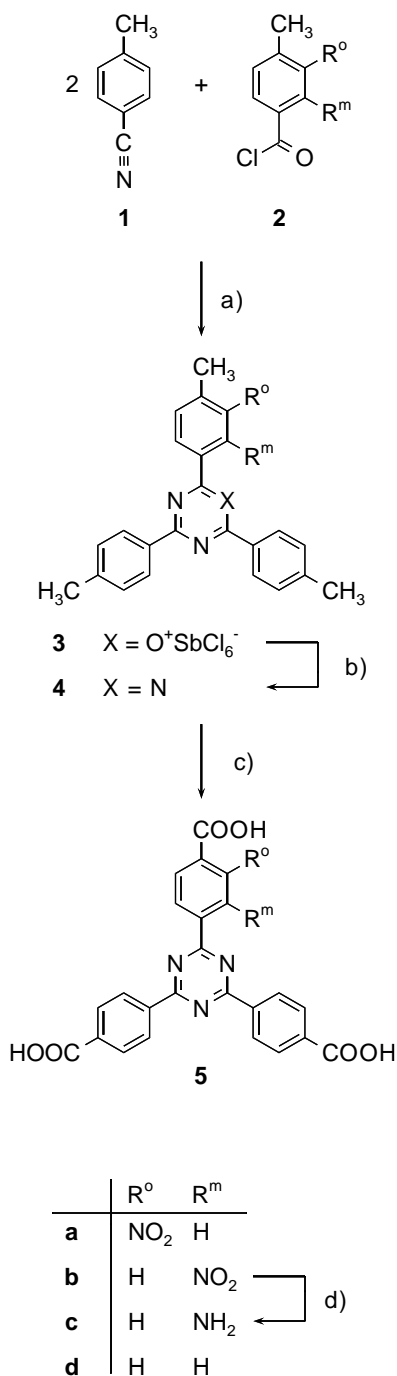
2.3. Characterization

Wide-angle X-ray diffraction (XRD) data were recorded in transmission mode on a STOE Stadi MP diffractometer with a Cu K_{α1} radiation source ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$) operating at 40 kV and 40 mA. The diffractometer was equipped with a DECTRIS MYTHEN 1K solid-state strip detector. Nitrogen sorption isotherms were measured at 77 K with a Quantachrome AUTOSORB-1 instrument. Prior to measurement the sample was degassed at 120 °C for 12 h in vacuum. BET surface areas were calculated from the relative pressure range of p/p_0 0.005 to 0.01, and Langmuir surface areas were calculated in the range of p/p_0 $1 \cdot 10^{-6}$ to 0.05. Pore size distributions were calculated by employing a quenched solid state functional theory (QSDFT) model supplied by Quantachrome. UV-Vis spectra were recorded using a Perkin Elmer Lambda 1050 spectrometer equipped with a 150 mm integrating sphere. Measurements of powder samples were carried out in reflection geometry using a Praying Mantis (Harrick) accessory and were referenced to barium sulfate serving as white standard. For further characterization of the materials see Supplementary Information.

3. Results and Discussion

Scheme 1 shows the syntheses of mono-substituted TATBs **5a-c** containing the substituent *ortho* or *meta* to the carboxylic acid. Two substituents R with considerably different electronic effects were selected: nitro (Hammett value: $\sigma_m = 0.71$) and amino (Hammett value: $\sigma_m = -0.16$). While symmetrical 1,3,5-triazines can be synthesized by trimerization of nitriles,[17-21] a modified synthetic route must be chosen for mono-substituted triazines:[22, 23] The substituted arm is introduced as an acid chloride (**2**), while the two unsubstituted ones are derived from the respective nitrile (**1**). Trimerization syntheses of triazines use rather acidic reaction conditions, thus requiring robust protecting groups. In the case of TATBs, methyl groups are unaffected by the reaction conditions, nevertheless they allow subsequent oxidation to the respective carboxylic acids. Another advantage of introducing the carboxylic acid groups later in the synthesis is the improved solubility, an important feature in handling and purification of polycarboxylates. Using a 2:1 mixture of nitrile **1** and nitro substituted acid chloride **2a** or **2b** together with antimony(V) chloride as a Lewis acid, the yellow oxonium salt **3a** or **3b** was generated, which was converted to the nitro-triazine **4a** or **4b** with 59 % or 54 % total yield, respectively. Oxidation of all three methyl groups generates nitro-substituted TATBs **5a** or **5b**. Initially, chromium(VI) oxide was used as oxidant, yielding 86 % of nitrotriazine **5b**. The less toxic permanganate can also be used as the oxidant if pyridine-soluble tetrabutylammonium permanganate (Bu₄N MnO₄) is used instead of KMnO₄. [24] This synthetic alternative produces triacid **5b** in 91 % isolated yield, which relates to 97 % yield per oxidized methyl group of **4b**. In case of the *ortho* variant **5a**, the triple oxidation of **4a** could be performed in 85 % isolated yield.

Although numerous reagents exist that are able to reduce nitro groups to amino groups, many of them cannot be employed for the reduction of in these systems. First, triacids **5** contain free carboxylic acids (not allowing hydrides as reducing agents). Second, their solubility is low even in polar solvents. Tin(II) chloride in acetic acid/ethanol proved to be the first successful reagent for the reduction of *meta*-nitrotriazine **5b**, and **5c** could be isolated in gram quantities with 64 % yield. Alternatively, sodium dithionite can be used for the reduction (79 % yield, half gram scale).



Scheme 1: Syntheses of substituted TATBs **5** (R^o, R^m = -NO₂ and -NH₂(*meta*)): a) SbCl₅, CHCl₃; b) NH₄OH, 59 % (**4a**), 54 % (**4b**) (two steps); c) CrO₃, Ac₂O, H₂SO₄, 86 % (**5b**); or: Bu₄NMnO₄, pyridine, 85 % (**5a**), 91 % (**5b**); d) SnCl₂, 2 M HOAc, EtOH, 63 %; or: Na₂S₂O₄, EtOH/H₂O, 79 %.

The crystalline PCN-6 structure with the composition Cu₃(TATB)₂(H₂O)₃ was synthesized according to Zhou *et al.*[10] in a solvothermal reaction of Cu(NO₃)₂ · 3H₂O with TATB (**5d**) in DMF at 75 °C. The high crystallinity of the structure was confirmed by PXRD measurements and compared to the theoretical diffractogram (Fig. 1a). In a similar solvothermal reaction of Cu(NO₃)₂ · 3H₂O with nitro or amino functionalized TATBs **5a-c** in DMF at 75 °C, highly crystalline PCN-6-NO₂(*ortho* or *meta*) and PCN-6-NH₂(*meta*) structures were obtained (Fig. 1a). The PXRD patterns of all four PCN-6-R structures [R = -H, -NO₂ (*ortho* or *meta*), -NH₂ (*meta*)] are very similar and match the theoretical structure of PCN-6. Pawley refinement of the obtained XRD patterns (Fig. S11) revealed virtually identical cell parameters *a* and *b* (3.32 nm), but a slight variation in the length of the crystallographic *c*-axis. Both NO₂-functionalized MOFs exhibit a slightly longer *c*-axis (8.23 nm and 8.24 nm for the *ortho* and *meta* variants, respectively) than their unfunctionalized and amino-functionalized counterparts. Temperature-dependent PXRD measurements confirmed that the PCN-6-R frameworks are stable up to

temperatures of 175 °C for PCN-6-NO₂ (*ortho* or *meta*) and of 250 °C for PCN-6 (Fig. S5 - S7). The PCN-6-NH₂ (*meta*) framework (Fig. S8) was found to be significantly less temperature-stable; i.e., decomposition starts by heating the sample. These temperature stabilities were also confirmed in TGA measurements (Fig S1). Due to the low thermal stability of PCN-6-NH₂ (*meta*), nitrogen sorption measurements were not possible, but the other three PCN-6-R MOFs exhibit high permanent porosities as confirmed by nitrogen sorption at 77 K (Fig. 1b). For the three PCN-6-R [R = -H and -NO₂ (*ortho* or *meta*)] structures, the nitrogen sorption isotherms exhibit a type I shape that is characteristic for microporous materials. PCN-6 has a Langmuir surface area of 3758 m²/g, in agreement to the reported one[10] for PCN-6 (3800 m²/g), and a BET surface area of 3231 m²/g, in reasonable agreement with the Connolly surface area of 3670 m²/g derived from the theoretical PCN-6 structure. For PCN-6-NO₂ (*meta*) and PCN-6-NO₂ (*ortho*), Langmuir surface areas of 3892 m²/g and 2036 m²/g and BET surface areas of 3354 m²/g and 1797 m²/g were obtained, respectively. The BET surface area of the NO₂ (*meta*)-functionalized MOF is in excellent agreement with the Connolly surface of 3350 m²/g. The NO₂ (*ortho*)-functionalization, however, leads to a lower surface area than expected (Connolly surface 3390 m²/g).

The values for the total pore volumes obtained from N₂ sorption are 1.31 cm³/g (PCN-6), 1.36 cm³/g [PCN-6-NO₂ (*meta*)] and 0.71 cm³/g [PCN-6-NO₂ (*ortho*)] and are consistent with the pore volume of 1.45 cm³/g reported by Zhou *et al.*[10] Hence, the surface area of the PCN-6 framework is strongly affected by the position of the functional group on the triangular linker molecule. The nitro functional group in *meta* position has no noticeable effect, while the nitro group in *ortho* position drastically decreases the resulting surface area. The pore size distributions (Fig. 1c) for these three materials were evaluated from nitrogen sorption isotherms using the QSDTF method based on slit-like and cylindrical pores, showing one sharp single pore size of 1.0 nm. These micropores of 1.0 nm represent the triangular channels of the framework, which occur due to the interpenetration of two identical networks as reported in the literature for PCN-6.[10]

One important aspect of our functionalized TATB linkers is the influence of the position of the functional group on the material properties. To investigate this aspect, the PCN-NO₂ (*ortho* or *meta*) structures were exposed to 60 % humidity at room temperature. XRD patterns recorded after different duration of exposure confirm that both frameworks are stable under these conditions for up to 8 h (Fig. S9 and S10). The stability towards moist air thus seems unaffected by the position of the nitro group.

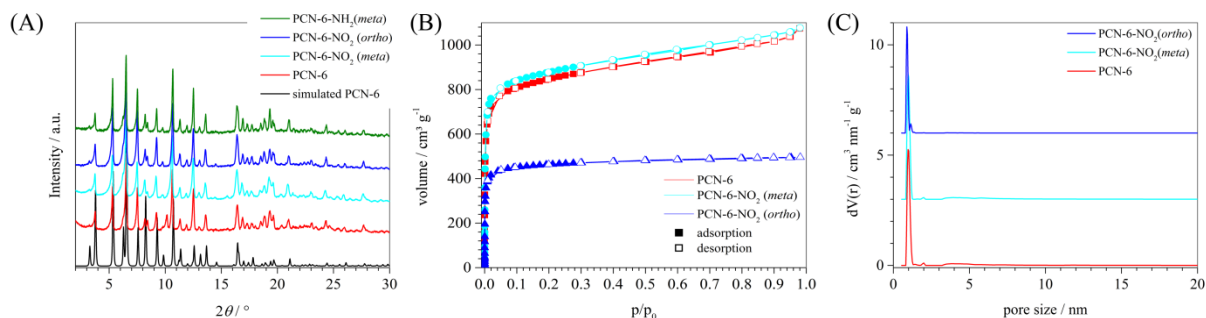


Figure 1: (A) PXRD patterns of the different functionalized PCN-6 structures (black: theoretical PCN-6 [10]; red: PCN-6; cyan: PCN-6-NO₂ (*meta*); blue: PCN-6-NO₂ (*ortho*) and green: PCN-6-NH₂ (*meta*)). (B) N₂ adsorption isotherms of PCN-6 (red), PCN-6-NO₂ (*meta*) (cyan) and PCN-6-NO₂ (*ortho*) (blue) at 77 K. Adsorption is denoted by filled symbols and desorption by empty symbols. (C) Pore size distributions calculated with the QSDFT model using slit-like and cylindrical pores (red: PCN-6; cyan: PCN-6-NO₂ (*meta*) and blue: PCN-6-NO₂ (*ortho*)).

Notably, the synthesized PCN-6-R structures are powders of different colors, depending on the functionality of the organic linker molecule used. In comparison, the colors of the linker molecules themselves range from white [TATB (**5d**)] to yellow [TATB-NO₂ (*ortho* or *meta*) (**5a-b**) and TATB-NH₂ (*meta*) (**5c**)] (Fig. S12). The colors of the MOFs are turquoise for unfunctionalized PCN-6, turquoise-green in the case of the nitro functionalization in the *meta* position [PCN-6-NO₂ (*meta*)], green-blue for the nitro functionalization in the *ortho* position [PCN-6-NO₂ (*ortho*)] and green for the amino functionalized [PCN-6-NH₂ (*meta*)] sample (Fig. 2a). The corresponding diffuse reflectance spectra of the MOFs follow the absorption spectra of the triazine linkers in the UV and blue spectral region and feature an additional absorption band extending from 600 to 1200 nm, which we attribute to metal-to-ligand charge transfer (Fig. 2b and Fig. S13). The maximum of this charge transfer absorption varies only slightly depending on the position of the functional group, indicating a relatively similar coordination environment of the copper SBU in all four MOFs (Fig. S14).

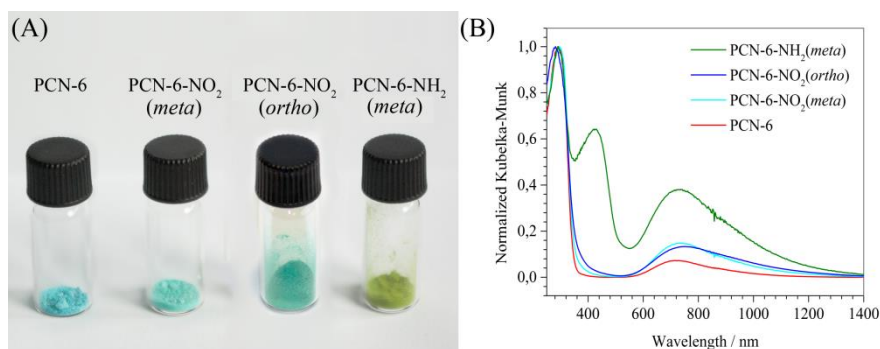


Figure 2: Differently colored powders (A) of the functionalized PCN-6-R structures and corresponding powder UV-Vis spectra (B) (red: PCN-6; cyan: PCN-6-NO₂ (*meta*); blue: PCN-6-NO₂ (*ortho*) and green: PCN-6-NH₂ (*meta*)).

4. Conclusion

We have successfully synthesized mono-substituted TATB linkers bearing a nitro group in *ortho* or *meta* position to the carboxylic acid (**5a-b**), as well as with an amino group in *meta* position (**5c**). The chosen synthetic route starts from a substituted benzoyl chloride **2** and by choosing substituents other than nitro, additional mono-functionalized TATBs are anticipated to be accessible (for example halogeno or alkoxy substituted ones). Furthermore, we successfully used the novel functionalized TATB-R linkers **5a-c** for the synthesis of microporous metal-organic frameworks based on the PCN-6 structure. Powder X-ray diffraction confirmed the successful synthesis of the PCN-6-R [R = -H, -NO₂ (*ortho* or *meta*), -NH₂ (*meta*)] structures. These MOF structures exhibit different temperature stabilities depending on the nature of the functional group. The position of the functional group also has a strong influence on the resulting surface area. While a *meta* nitro substitution has no impact on the surface area, *ortho* nitro substitution strongly decreases it. The PCN-6-NH₂ (*meta*) structure is not very stable and further post-synthetic modification of this framework was not possible. Depending on the substitution of the linker, the powders show different colors. The absorption that is responsible for the copper SBU (600-850 nm) is slightly affected by the position of the functional group, rather than by its nature. All in all, this work illustrates the strong influence of functional groups on linker molecules on the resulting material properties of MOFs.

Appendix A Supplementary Information

Detailed experimental procedures, additional characterization materials for the linkers and the MOFs can be found in the Supplementary Information.

Acknowledgement

This work was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (Be1042/4 and Lu 378/24) as part of the priority program SPP 1362 (Porous metal-organic frameworks).

We also thank the students Thomas Saal, Bernhard Illes and Michael Betz for their help with the synthesis of PCN-6-R structures, and Tina Reuther for nitrogen sorption and TG measurements.

References

- [1] D. Zhao, D.J. Timmons, D. Yuan, H.C. Zhou, *Acc. Chem. Res.*, 44 (2011) 123-133.
- [2] O.K. Farha, I. Eryazici, N.C. Jeong, B.G. Hauser, C.E. Wilmer, A.A. Sarjeant, R.Q. Snurr, S.T. Nguyen, A.O. Yazaydin, J.T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012) 15016-15021.
- [3] A.K. Cheetham, C.N. Rao, R.K. Feller, *Chem. Commun.*, 46 (2006) 4780-4795.
- [4] T.R. Cook, Y.R. Zheng, P.J. Stang, *Chem. Rev.*, 113 (2013) 734-777.
- [5] D.J. Tranchemontagne, J.L. Mendoza-Cortes, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.*, 38 (2009) 1257-1283.
- [6] Q. Yao, J. Su, X. Zou, *Z. Krist. - Cryst. Mat.*, 228 (2013) 323-329.
- [7] S.S. Chui, *Science*, 283 (1999) 1148-1150.
- [8] N. Klein, I. Senkovska, I.A. Baburin, R. Grünker, U. Stoeck, M. Schlichtenmayer, B. Streppel, U. Mueller, S. Leoni, M. Hirscher, S. Kaskel, *Chem. Eur. J.*, 17 (2011) 13007-13016.
- [9] D. Sun, S. Ma, Y. Ke, D.J. Collins, H.C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 3896-3897.
- [10] S. Ma, D. Sun, M. Ambrogio, J.A. Fillinger, S. Parkin, H.C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 1858-1859.
- [11] K. Peikert, F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Commun.*, 48 (2012) 11196-11198.
- [12] O. Shekhah, H.K. Arslan, K. Chen, M. Schmittel, R. Maul, W. Wenzel, C. Wöll, *Chem. Commun.*, 47 (2011) 11210-11212.
- [13] Y. Liu, J.-R. Li, W.M. Verdegaal, T.-F. Liu, H.-C. Zhou, *Chem. Eur. J.*, 19 (2013) 5637-5643.
- [14] S.M. Cohen, *Chem. Rev.*, 112 (2012) 970-1000.
- [15] H. Hintz, S. Wuttke, *Chem. Mater.*, 26 (2014) 6722-6728.
- [16] A. Klinkebiel, N. Reimer, M. Lammert, N. Stock, U. Lüning, *Chem. Commun.*, 50 (2014) 9306-9308.
- [17] A.H. Cook, D.G. Jones, *J. Chem. Soc.*, (1941) 278-282.
- [18] D. Martin, M. Bauer, V.A. Pankratov, *Russ. Chem. Rev.*, 47 (1978) 975-990.
- [19] S. Yanagida, M. Yokoe, I. Katagiri, M. Ohoka, S. Komori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46 (1973) 306-310.
- [20] I.S. Bengelsdorf, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 1442-1444.
- [21] K. Matsumoto, A. Sera, T. Uchida, *Synthesis*, 1985 (1985) 1-26.
- [22] R.R. Schmidt, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 334-345.
- [23] P. Eitner, F. Krafft, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 25 (1892) 2263-2269.
- [24] T. Sala, M.V. Sargent, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1978) 253-254.

Supplementary information

Functionalized PCN-6 metal-organic frameworks

Erika Mühlbauer,^{a†} Arne Klinkebiel,^{b†} Ole Beyer,^b Florian Auras,^a Stefan Wuttke,^a Ulrich Lüning,^{b*} and Thomas Bein^{a*}

^a *University of Munich (LMU) and Center for NanoScience (CeNS), Department of Chemistry, Butenandtstraße 5-11, 81377 Munich, Germany*

^b *Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Otto Diels-Institut für Organische Chemie, Otto-Hahn-Platz 4, 24098 Kiel, Germany*

[†]*Both authors contributed equally*

^{*}*Correspondence authors (e-mail: luening@oc.uni-kiel.de and bein@lmu.de,)*

1. Materials

4-Methyl-2-nitrobenzoic acid (**2b**, 97 %, Aldrich), 4-methylbenzonitrile (**1**, 98 %, Aldrich), acetic acid (p.A.), acetic anhydride (≥ 99 %, Carl Roth), acetone (99 %, in-house chemical supply), ammonia solution (2 M, in-house chemical supply), barium sulfate (99.99 %, Aldrich), chromium(VI)-oxide (99.5 %, Acros), copper (II) nitrate trihydrate (99 %, Fluka), hydrochloric acid (2 M, in-house chemical supply), *N,N*-dimethylformamide (anhydrous, synthesis grade, Fischer Scientific), palladium on activated charcoal (Alfa Aesar), sodium hydroxide solution (2 M, in-house chemical supply), sulfuric acid (96 %, in-house chemical supply), tetrabutylammonium bromide (98 %, Aldrich), toluene (technical, in-house chemical supply), trifluoromethanesulfonic acid (99 %, Apollo Scientific) were used without further purification.

2. Characterization

X-ray diffraction (XRD): Wide-angle X-ray diffraction data were recorded in transmission geometry using a STOE Stadi MP diffractometer with a $\text{Cu } \square_{\square_1}$ radiation ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$) source operating at 40 KV and 40 mA and a Ge(111) single crystal monochromator. The diffractometer was equipped with a DECTRIS MYTHEN 1K strip solid-state detector. Diffraction patterns were collected with an omega–2-theta scan using a step size of 4.71° and a counting time of 60 s or 180 s per step. Temperature stability measurements were performed using a Bruker D8 Discover with Ni-filtered $\text{Cu } K_\alpha$ radiation and a LynxEye position-sensitive detector. The sample was heated from 25°C to 300°C in steps of 25°C and equilibrated for 10 min prior to measurement. Pawley refinements of the powder patterns were performed using the Reflex module of the Accelrys Materials Studio software package.

Nitrogen sorption: Nitrogen sorption isotherms were measured at 77 K with a Quantachrome AUTOSORB-1. About 35 mg of sample material was degassed at 120°C in high vacuum for at least 12 h prior to measurement. Evaluation of sorption data was carried out using the ASiQwinTM software suite (Version 3.0, Quantachrome Instruments). BET surface areas were calculated employing the linearized form of the BET equation with 10 data points ($p/p_0 = 0.005, 0.008, 0.010, 0.015, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.07$ and 0.01) in the range from $p/p_0 = 0.005$ to 0.01 , according to Quantachrome recommendations for microporous materials.[1] For all samples the correlation coefficient was higher than 0.999. Langmuir surface areas were calculated employing data points in the range from $p/p_0 = 10^{-6}$ to 0.05 . Adsorption isotherms were used to calculate the pore size distribution by employing quenched solid state functional theory (QSDFT, N_2 at 77 K on carbon, slit/cylindrical pore equilibrium model). Total pore volumes were calculated at $p/p_0 = 0.20$. The Connolly surface areas were simulated using the Accelrys Materials Studio software package and applying modified and Pawley-refined models of the PCN-6 crystal structure.

UV-Vis spectroscopy: UV-Vis measurements were carried out using a Perkin Elmer Lambda 1050 UV-Vis-NIR spectrometer equipped with a 150 mm InGaAs integrating sphere. Diffuse reflectance spectra were collected with a Praying Mantis (Harrick) accessory and were referenced to barium sulfate.

Infrared (IR) spectroscopy: Infrared spectroscopy was performed on a Perkin Elmer Spectrum BX II FT-IR system equipped with a diamond total reflection (ATR) unit in a scan range from 650 cm⁻¹ to 4000 cm⁻¹ or a Perkin-Elmer Paragon 1000/Perkin-Elmer Spectrum 100 fitted with an MKII Golden Gate™ Single Reflection ATR unit.

Nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy: NMR data were recorded on JEOL ECX-400, Bruker DRX 500 and AV 600 spectrometers. All chemical shifts are referenced to the residual proton or carbon signal of the solvent. Assignments are supported by COSY, HSQC, and HMBC. Even when obtained by DEPT, the type of ¹³C signal is always listed as singlet, doublet, etc.

Mass Spectrometry (MS): Electrospray ionization (ESI) mass spectroscopy was carried out with a Thermo Finnigan LTQ FT with Finnigan IonMax ion source. Electron ionization (EI) mass spectra were recorded with a Finnigan MAT 8200 or MAT 8230. High-resolution mass spectra were recorded in the EI mode using a Jeol Accu TOF GCV 4G instrument.

Elemental Analysis: The elemental composition (C, H and N) was measured by combustion analysis with an Elementar Vario Micro Cube or an Euro EA 3000 Elemental Analyzer from Euro Vector.

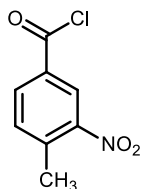
Thermogravimetric (TG) analysis: TG measurements were carried out using a Netzsch Jupiter ST 449 C instrument equipped with a Netzsch TASC 414/4 controller. The samples (10 mg to 15 mg) were heated in an aluminum oxide crucible between 25 °C and 900 °C with a heating rate of 10 K/min.

3. Experimental section

3.1. Linker synthesis

Tetrabutylammonium permanganate was prepared from tetrabutylammonium bromide according to literature procedures.[2]

4-Methyl-3-nitro-benzoylchloride (2a)



N,N-Dimethylformamide (1 μ l, ca. 15 μ mol) was added to a suspension of 4-methyl-3-nitro-benzoic acid (1.00 g, 5.52 mmol) in thionyl chloride (5 mL) and the mixture was heated to reflux for 2 h. Excess thionyl chloride was distilled off and the resulting yellow oil was used without further purification.

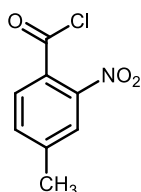
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.69 (d, 1H, J = 1.9 Hz, Ar-*H*-2), 8.22 (dd, 1H, J = 8.1 Hz, J = 1.9 Hz, Ar-*H*-6), 7.55 (d, 1H, J = 8.1 Hz, Ar-*H*-5), 2.71 (s, 3H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 166.45 (s, COCl), 149.42 (s, Ar-*C*-3), 141.20 (s, Ar-*C*-4), 134.35 (d, Ar-*C*-6), 133.71 (d, Ar-*C*-5), 132.43 (s, Ar-*C*-1), 127.42 (d, Ar-*C*-2), 20.75 (q, CH_3) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 199 (100) $[\text{M}]^+$, 164 (52) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$.

MS (CI, isobutane): m/z (%) = 200 (11) $[\text{M} + \text{H}]^+$, 183 (58) $[\text{M} - \text{O}]^+$, 164 (100) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$.

4-Methyl-2-nitrobenzoyl chloride (2b)

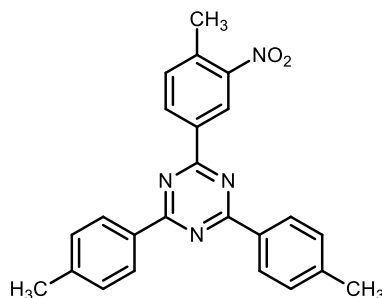


4-Methyl-2-nitrobenzoyl chloride (**2b**) is commercially available, but has been prepared from the respective acid by reaction with thionyl chloride. *N,N*-Dimethylformamide (1 μ l, ca. 15 μ mol) was added to a suspension of 4-methyl-2-nitrobenzoic acid (5.00 g, 27.6 mmol) in thionyl chloride (20 mL) and the mixture was heated to reflux for 2 h. Excess thionyl chloride was distilled off and the resulting oil was used without further purification.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.81 (m_c (d), 1H, J = 0.7 Hz, Ar-*H*-3), 7.69 (d, 1H, J = 7.9 Hz, Ar-*H*-6), 7.55 (m_c (d), 1H, J = 7.9 Hz, J = 0.7 Hz, Ar-*H*-5), 2.53 (s, 3H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 165.46 (s, COCl), 146.24 (s, Ar-*C*-1), 144.91 (s, Ar-*C*-2), 133.89 (d, Ar-*C*-5), 129.24 (d, Ar-*C*-6), 128.81 (s, Ar-*C*-4), 124.86 (d, Ar-*C*-3), 21.42 (q, CH_3) ppm.

2-(4-Methyl-3-nitrophenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazine (4a)



At 0 °C, antimony(V) chloride (8.48 mL, 66.1 mmol) was carefully added to a solution of crude 4-methyl-3-nitrobenzoic chloride (**2a**, 11.0 g, 55.0 mmol) and *p*-methylbenzonitrile (**1**, 12.9 g, 110 mmol) in chloroform (100 mL). The mixture was heated to reflux for 16 h and the resulting yellow oxonium salt was filtered off. At 0 °C, it was added to 28 % aqueous ammonia (500 mL) in small batches. After 2 h of stirring at room temperature, the colorless solid was filtered off and extracted with boiling chloroform (3 x 250 mL). The solvent was evaporated in vacuo yielding 12.9 g (32.5 mmol, 59 %) of a colorless solid, m. p. 254 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 9.24 (d, 1H, *J* = 1.7 Hz, Ar-*H*-2), 8.80 (dd, 1H, *J* = 8.0 Hz, *J* = 1.7 Hz, Ar-*H*-6), 8.59 (m_c (d), 4H, *J* = 8.1 Hz, Ar'-*H*-2,6), 7.49 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-*H*-5), 7.35 (m_c (d), 4H, *J* = 8.1 Hz, Ar'-*H*-3,5), 2.69 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.47 (s, 6H, Ar'-CH₃) ppm.

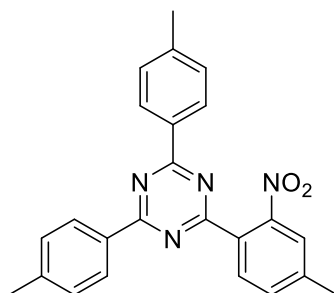
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 171.70 (s, Tri-C-1), 169.33 (s, Tri-C-3,5), 149.86 (s, Ar-C-3), 143.39 (Ar'-C-4), 137.33 (s, Ar-C-4), 135.93 (s, Ar-C-1), 133.11 (s, Ar'-C-1), 133.01 (d, Ar-C-5), 132.62 (d, Ar-C-6), 129.42 (d, Ar'-C-3,5), 128.99 (d, Ar'-C-2,6), 124.90 (d, Ar-C-2), 21.75 (q, Ar'-CH₃), 20.61 (q, Ar-CH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3036, 3014 (aryl-H), 2982, 2922, 2852 (CH-val.), 1609, 1581, 1506, 1408 (arom. C=C, arom. C=N), 1350 (C-N-val.), 1267 (aryl-NO₂), 802 (1,4-disubst. aryl, 1,3,4-trisubst. aryl) cm⁻¹.

HRMS (EI): *m/z* = calcd. 396.1586; found 396.1577 (Δ 2.1 ppm).

Elemental analysis (C₂₄H₂₀N₄O₂) (396.44): calcd. C 72.71 H 5.08 N 14.13; found C 72.62 H 5.04 N 13.97.

2-(4-Methyl-2-nitrophenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazine (4b)



At 0 °C, antimony(V) chloride (4.26 mL, 33.2 mmol) was carefully added to a solution of 4-methyl-2-nitrobenzoic chloride (**2b**, 5.51 g, 27.6 mmol) and 4-methylbenzonitrile (**1**, 6.46 g, 55.2 mmol) in chloroform (80 mL). After heating to reflux for 16 h, the resulting yellow oxonium salt was filtered off, added in portions to aqueous ammonia (28 %, 250 mL) at 0 °C, and stirred for 16 h at room temperature. The colorless solid was filtered off and separated from antimony oxide by Soxhlet extraction with chloroform for 15 h. Removal of the solvent yielded 6.00 g (54 %) of a colorless solid, m.p. 160 °C.

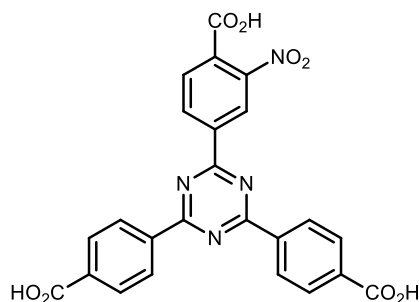
FTIR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3034, 3015 (aryl-C-H), 2917 (C-H), 1610, 1581, 1508, 1408 (arom. C=C, arom. C=N), 1362 (C-N), 1301 (CH), 1179 (aryl-NO₂), 800 (1,4-disubst. aryl, 1,2,4-trisubst. aryl) cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.52 (m_c (d), 4H, J = 8.1 Hz, ar'-H-2,6), 8.32 (d, 1H, J = 8.0 Hz, ar-H-6), 7.54 (s, 1H, ar-H-3), 7.49 (m_c (d), 1H, J = 8.0 Hz, ar-H-5), 7.33 (m_c (d), 4H, J = 8.1 Hz, ar'-H-3,5), 2.50 (s, 3H, ar-CH₃), 2.44 (s, 6H, ar'-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 171.61 (s, tri-C-4,6), 169.70 (s, tri-C-2), 150.84 (s, ar-C-2), 143.41 (s, ar'-C-4), 143.03 (s, ar-C-4), 133.02 (s, ar'-C-1), 132.08 (d, ar-C-5), 131.50 (d, ar-C-6), 129.47 (d, ar'-C-3,5), 129.09 (d, ar'-C-2,6), 127.86 (s, ar-C-1), 124.18 (d, ar-C-3), 21.74 (q, ar'-CH₃), 21.32 (q, ar-CH₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 396 (50) [M]⁺. **HRMS** (EI): m/z = calcd. 396.1586; found 396.1579 (Δ 2.0 ppm). C₂₄H₂₀N₄O₂ (396.44): calcd. C 72.71, H 5.08, N 14.13; found C 72.84, H 5.07, N 14.04.

2-(4-Carboxy-3-nitrophenyl)-4,6-bis(4-carboxyphenyl)-1,3,5-triazine (5a)



Tetrabutylammonium permanganate (1.38 g, 3.81 mmol) was added to a solution of 2-(4-methyl-3-nitrophenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazine (**4a**, 250 mg, 635 μmol) in pyridine (10 mL). The mixture was stirred for 24 h at 50 °C. Aqueous sodium hydroxide (2 M, 10 mL) was added to the resulting brown reaction mixture followed by filtration. The filtrate was washed with *tert*-butyl methyl ether (3 x 25 mL) and acidified with conc. hydrochloric acid. Filtration yielded 261 mg (540 μmol , 85 %) of a slightly yellow solid, m. p. >300 °C.

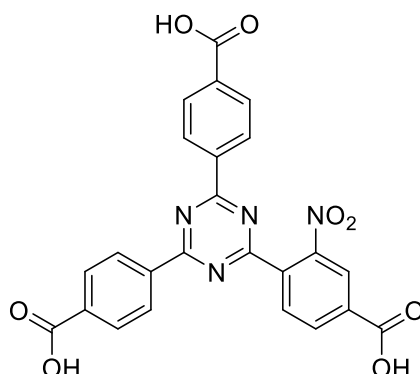
¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 9.06 (m_c (d), 1H, J = 0.9 Hz, Ar-*H*-2), 8.96 (m_c (dd), 1H, J = 8.0 Hz, J = 0.9 Hz, Ar-*H*-6), 8.74 (d, 4H, J = 8.3 Hz, Ar'-*H*-3,5), 8.13 (d, 4H, J = 8.3 Hz, Ar'-*H*-2,6), 8.06 (d, 1H, J = 8.0 Hz, Ar-*H*-5) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 170.69 (s, Ar'-CO₂H), 168.89 (s, Tri-C-2), 166.72 (s, Tri-C-4,6), 165.43 (s, Ar-CO₂H), 148.80 (s, Ar-C-3), 138.60 (s, Ar-C-1), 138.46 (d, Ar-C-4), 138.36 (s, Ar'-C-4), 134.84 (s, Ar'-C-1), 132.56 (d, Ar-C-6), 130.75 (d, Ar-C-5), 129.76 (d, Ar'-C-2,6), 128.94 (d, Ar'-C-3,5), 123.27 (d, Ar-C-2) ppm.

IR (ATR): ν = 3072 (br., OH), 1697 (C=O), 1582, 1513, 1408 (arom. C=C, arom. C=N), 1356 (C-N-Val.), 1277 (Aryl-NO₂), 827 (1,4-disubst. aryl, 1,2,4-trisubst. aryl) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 486 (5) [M]⁺, 442 (97) [M - CO₂]⁺. **HRMS** (EI): m/z = calcd. 486.0811; found. 486.0796 (Δ 3.3 ppm).

Elemental Analysis (C₂₄H₁₄N₄O₈) (486.39): calcd. C 59.26 H 2.90 N 11.52; (C₂₄H₁₄N₄O₈·H₂O) (504.42): calcd. C 56.95 H 3.25 N 11.07; found C 56.71 H 3.23 N 11.03.

2-(4-Carboxy-2-nitrophenyl)-4,6-bis(4-carboxyphenyl)-1,3,5-triazine (**5b**)

Method A: A solution of chromium(VI) oxide (7.39 g, 73.9 mmol) in acetic anhydride (24 mL) was added to a solution of 2-(4-methyl-2-nitrophenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazine (**4b**, 2.20 g, 5.55 mmol) in 24 mL of acetic acid and 5.2 mL of conc. sulfuric acid in such a way that the temperature did not exceed 50 °C. After stirring for 16 h at room temperature, the brown reaction mixture was carefully poured on ice water. The resulting precipitate was filtered off and washed intensively with water. After dissolution with aqueous sodium hydroxide (2 M, 25 mL) and filtration, the filtrate was acidified with half conc. hydrochloric acid. The resulting solid was recrystallized from *N,N*-dimethylformamide/water (2:1) yielding 2.31 g (4.75 mmol, 86 %) of a slightly yellow solid.

Method B: Tetrabutylammonium permanganate[3] (12.9 g, 25.6 mmol) was added to a solution of 2-(4-methyl-2-nitro)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazine (**4b**, 2.35 g, 5.93 mmol) in pyridine (50 mL). After stirring for 24 h at 50 °C, aqueous sodium hydroxide (2 M, 50 mL) was added and the mixture was filtered. The filtrate was acidified with conc. hydrochloric acid, the resulting solid was filtered off and washed thoroughly with water. 2.63 g (5.41 mmol, 91 %) of **5** was obtained as a slightly yellow solid, m.p. >300°C.

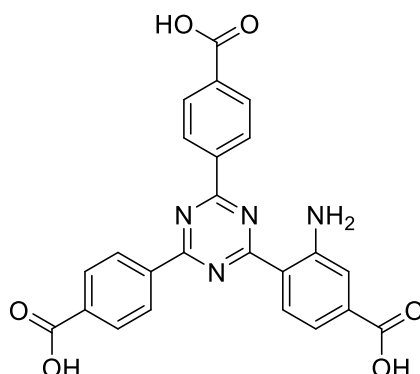
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3069 (br., OH), 1692 (C=O), 1580, 1513, 1408 (arom. C=C, arom. C=N), 1358 (C-N), 1238 (aryl-NO₂), 828 (1,4-disubst. aryl, 1,2,4-trisubst. aryl) cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 8.67 (m_c (d), 4H, *J* = 8.4 Hz, ar'-*H*-3,5), 8.52 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz, ar-*H*-6), 8.43 – 8.42 (m, 1H, ar-*H*-3), 8.41 – 8.38 (m, 1H, ar-*H*-5), 8.17 (m_c (d), 4H, *J* = 8.4 Hz, ar'-*H*-2,6) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 171.10 (s, ar'-CO₂H), 170.49 (s, tri-*C*-2), 167.31 (s, tri-*C*-4,6), 165.99 (s, ar-CO₂H), 150.27 (s, ar-*C*-2), 139.40 (s, ar-*C*-4), 138.50 (s, ar'-*C*-1), 136.07 (s, ar'-*C*-4), 133.14 (d, ar-*C*-5), 132.43 (d, ar-*C*-6), 131.55 (s, ar-*C*-1), 130.32 (d, ar'-*C*-2,6), 139.34 (d, ar'-*C*-3,5), 124.87 (d, ar-*C*-3) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 486 (18) [M]⁺. **HRMS** (EI): *m/z* = calcd. 486.0811; found 486.0797 (Δ 2.9 ppm). C₂₄H₁₄N₄O₈ (486.39): calcd. C 59.26, H 2.90, N 11.52; C₂₄H₁₄N₄O₈·1.8H₂O (518.76): calcd. C 55.57, H 3.42, N 10.80; found C 55.18, H 3.72, N 10.55.

2-(2-Amino-4-carboxyphenyl)-4,6-bis(4-carboxyphenyl)-1,3,5-triazine (5c)



Method A: A mixture of 2-(4-carboxy-2-nitrophenyl)-4,6-bis(carboxy-phenyl)-1,3,5-triazine (**5b**, 2.50 g, 5.18 mmol) and tin(II) chloride-hydrate (11.7 g, 51.8 mmol) in aqueous acetic acid (2 M, 32.5 mL, 65.0 mmol) and ethanol (250 mL) was heated to reflux for 48 h. After removal of the solvents in vacuo, distilled water was added and aqueous sodium hydroxide (2 M) was added until pH = 9.5 - 10.0 was reached. A yellow solid was filtered off through Celite. The filtrate was acidified with conc. hydrochloric acid until pH = 3.5 - 4.0 was reached. The resulting solid was filtered off and washed thoroughly with water resulting in 1.49 g (3.27 mmol, 63 %) of a yellow solid, m.p. >300 °C.

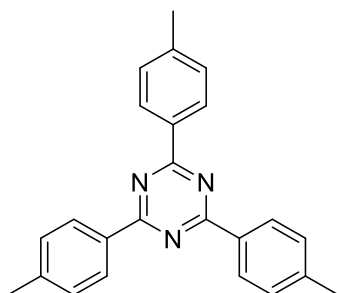
Method B: 2-(4-Carboxy-2-nitrophenyl)-4,6-bis(4-carboxyphenyl)-1,3,5-triazine (**5b**, 590 mg, 1.21 mmol) was suspended in water (15 mL), and potassium carbonate was added until the entire solid was dissolved. Sodium dithionite (1.05 g, 6.07 mmol) and ethanol (15 mL) were added and the mixture was stirred for 1 h at room temperature. Ethanol was removed under reduced pressure and the residue was poured into conc. hydrochloric acid. The precipitate was washed with water and dried, to yield 440 mg (964 μ mol, 79 %) of a yellow solid.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3300 (br., OH, NH), 1691 (C=O), 1619, 1581, 1499 (arom. C=C, arom. C=N), 1355 (C-N), 760 (1,4-disubst. aryl, 1,2,4-trisubst. aryl) cm^{-1} .

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 8.72 (m_c (d)*, 1H, ar-*H*-6), 8.71 (m_c (d), 4H, *J* = 8.2 Hz, ar'-*H*-2,6), 8.19 (m_c (d), 4H, *J* = 8.2 Hz, ar'-*H*-3,5), 7.66 (br. s, 2H, NH₂), 7.58 (d, 1H, *J* = 1.3 Hz, ar-*H*-3), 7.22 (dd, 1H, *J* = 8.4 Hz, *J* = 1.3 Hz, ar-*H*-5) ppm. *overlapping signals, determination of *J* was not possible.

¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 171.97 (s, tri-C-2), 169.86 (s, tri-C-4,6), 167.39 (s, ar-CO₂H), 167.21 (s, ar'-CO₂H), 151.32 (s, ar-C-2), 138.41 (s, ar'-C-1), 136.57 (s, ar'-C-4), 136.22 (s, ar-C-4), 131.06 (d, ar-C-6), 129.81 (d, ar'-C-3,5), 128.59 (d, ar'-C-2,6), 118.55 (d, ar-C-3), 116.93 (s, ar-C-1), 115.38 (d, ar-C-5) ppm.

HRMS (EI): *m/z* = calcd. 456.1070; found 456.1070 (Δ 0.0 ppm). C₂₄H₁₆N₄O₆ (456.11): calcd. C 63.16, H 3.53, N 12.28; C₂₄H₁₆N₄O₆·H₂O (474.42): calcd. C 60.77, H 3.82, N 11.82; found C 60.65, H 3.65, N 11.73.

2,4,6-Tris(4-methylphenyl)-1,3,5-triazine

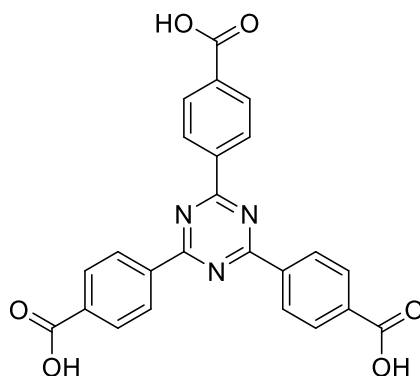
4-methylbenzonitrile (**1**, 10.0 g, 86.0 mmol) was slowly added to trifluoromethanesulfonic acid (20.9 mL, 236 mmol). After stirring at room temperature for 17 h, the yellow reaction mixture was poured on ice and neutralized with aqueous ammonia solution (2 M). The white precipitate was filtered by suction filtration and washed with water and acetone. Recrystallization from toluene gave 8.1 g of 2,4,6-tris(4-methylphenyl)-1,3,5-triazine (23.0 mmol, 80 %) in form of white crystals.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1610 (*m*), 1583 (*m*), 1510 (*vs*), 1406 (*m*), 1370 (*s*), 1298 (*w*), 1178 (*m*), 1149 (*w*), 1111 (*w*), 1036 (*w*), 1018 (*w*), 963 (*w*), 852 (*w*), 833 (*w*), 797 (*s*), 772 (*w*), 712 (*w*), 642 (*w*).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.63 (d, ³J = 8.0 Hz, 6 H), 7.34 (d, ³J = 8.0 Hz, 6 H), 2.46 (s, 9 H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 171.6, 143.1, 134.0, 129.1, 21.9 (3 x CH₃).

HRMS (ESI⁺, [M+H]⁺): calc. for [C₂₄H₂₁N₃ + H⁺]⁺: 352.1808, found: 352.18055.

4,4',4''-(1,3,5-Triazine-2,4,6-triyl)-tribenzoic acid (5d, TATB)

A solution of 2,4,6-tris(4-methylphenyl)-1,3,5-triazine (7.92 g, 22.5 mmol), acetic acid (217 mL, 3.79 mol) and sulfuric acid (12.5 mL, 234 mmol) was stirred, while chromium (VI)-oxide (20.5 g, 205 mmol) and acetic anhydride (13.7 mL, 145 mmol) were added. The green slurry was stirred at room temperature for 72 h, then poured into water (900 mL) under ice cooling, well mixed and filtered by suction filtration. The green solid was washed with water and dissolved in aqueous sodium hydroxide solution (2 M, 500 mL). After filtration, the solution was acidified with hydrochloric acid (2 M) obtaining a slightly green crude product. After recrystallization from *N,N*-dimethylformamide, 7.37 g (16.7 mmol, 74 %) of as a white crystalline product was obtained.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1703 (*vs*), 1678 (*w*), 1626 (*s*), 1583 (*s*), 1516 (*vs*), 1437 (*m*), 1408 (*m*), 1379 (*s*), 1360 (*s*), 1303 (*w*), 1271 (*vs*), 1250 (*w*), 1175 (*w*), 1150 (*w*), 1117 (*m*), 1106 (*m*), 1066 (*w*), 1016 (*m*), 879 (*m*), 852 (*w*), 829 (*m*), 793 (*w*), 781 (*s*), 766 (*vs*), 691 (*m*), 670 (*m*).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 13.31 (*s*, 3 H), 8.74 (*d*, ³*J* = 8.3 Hz, 6 H), 8.14 (*d*, ³*J* = 8.4 Hz, 6 H).

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 170.5, 166.8, 138.7, 134.6, 129.8, 128.8.

HRMS (ESI, [M+H]⁺): calc. for [C₂₄H₁₅N₃O₆ – H⁺]: 440.0888, found: 440.0886.

3.2 MOF synthesis

PCN-6

PCN-6 was synthesized according to literature.[4] For the reaction, a 100 mL Schott-Duran glass bottle with a PBT cap equipped with a Teflon seal was used. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (271 mg, 1.12 mmol) and 4,4',4''-(1,3,5-triazine-2,4,6-triyl)-tribenzoic acid (**5d**, 100 mg, 0.227 mmol) were dissolved in 15 mL *N,N*-dimethylformamide by ultrasonic treatment. The reaction mixture was heated within 1 h to 75 °C and held at this temperature for 48 h and afterwards cooled to room temperature within 24 h. The resulting turquoise powder was collected by centrifugation (10 min, 20 000 rpm) and washed three times with *N,N*-dimethylformamide and dried under reduced pressure at room temperature.

PCN-6-NO₂ (*meta*)

A 100 mL Schott-Duran glass bottle with a PBT cap equipped with a Teflon seal was used. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (217 mg, 1.12 mmol) and 2-(4-carboxy-2-nitrophenyl)-4,6-bis(4-carboxyphenyl)-1,3,5-triazine (**5b**, 110 mg, 0.226 mmol) were dissolved in 15 mL *N,N*-dimethylformamide by ultrasonic treatment. The reaction mixture was heated within 1 h to 75 °C and held at this temperature for 48 h and afterwards cooled to room temperature within 24 h. The resulting turquoise-green powder was collected by centrifugation (10 min, 20 000 rpm) and washed three times with *N,N*-dimethylformamide and dried under reduced pressure at room temperature.

PCN-6-NO₂ (*ortho*)

A 100 mL Schott-Duran glass bottle with a PBT cap equipped with a Teflon seal was used. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (217 mg, 1.12 mmol) and 2-(4-carboxy-3-nitrophenyl)-4,6-bis(4-carboxyphenyl)-1,3,5-triazine (**5a**, 110 mg, 0.226 mmol) were dissolved in 15 mL *N,N*-dimethylformamide by ultrasonic treatment. The reaction mixture was heated within 1 h to 75 °C and held at this temperature for 48 h and afterwards cooled to room temperature within 24 h. The resulting green-blue powder was collected by centrifugation (10 min, 20 000 rpm) and washed three times with *N,N*-dimethylformamide and dried under reduced pressure at room temperature.

PCN-6-NH₂ (*meta*)

A 100 mL Schott-Duran glass bottle with a PBT cap equipped with a Teflon seal was used. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (271 mg, 1.12 mmol) and 2-(2-amino-4-carboxyphenyl)-4,6-bis(4-carboxyphenyl)-1,3,5-triazine (**5c**, 102 mg, 0.225 mmol) were dissolved in 15 mL *N,N*-dimethylformamide by ultrasonic treatment. The reaction mixture was heated within 1 h to 75 °C and held at this temperature for 48 h and afterwards cooled to room temperature within 24 h. The resulting green powder was collected by centrifugation (10 min, 20 000 rpm) and washed three times with *N,N*-dimethylformamide and dried under reduced pressure at room temperature.

4. Further Characterization of PCN-6-R (R = -H, -NO₂ (*meta* or *ortho*) and -NH₂ (*meta*))

TG measurements

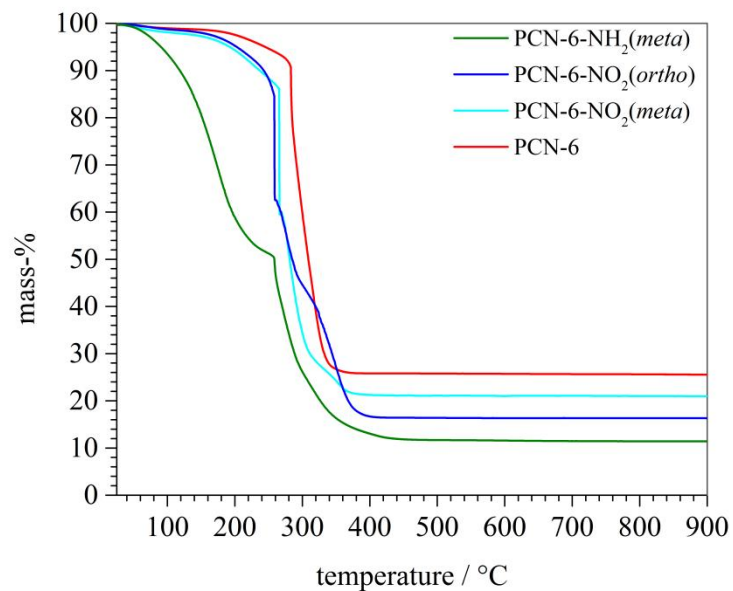


Figure S1: TGA curves the synthesized PCN-6-R frameworks (red: PCN-6; cyan: PCN-6-NO₂(*meta*); blue: PCN-6-NO₂(*ortho*); green: PCN-6-NH₂(*meta*)) showing a decomposition of the framework structure ranging from moderate temperatures (for PCN-6-NH₂(*meta*)) and about 350 °C (for PCN-6-NO₂(*ortho*)).

Crystallinity and stability of the PCN-6-R frameworks after degassing of the sample at 120 °C and nitrogen sorption measurements

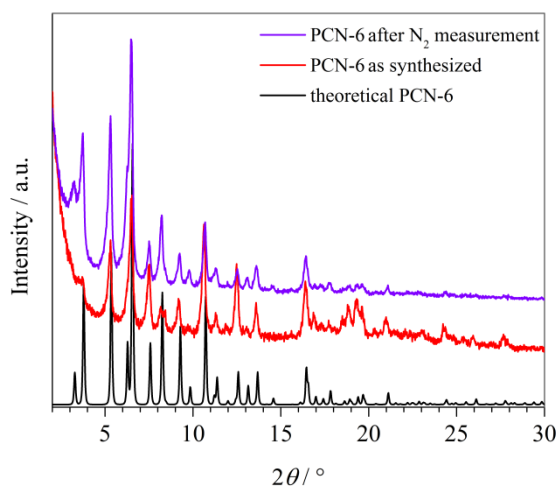


Figure S2: XRD measurements demonstrating the crystallinity and stability of the PCN-6 framework after degassing the sample at 120 °C over night and following nitrogen sorption measurement. (Black: theoretical PCN-6; red: PCN-6 as synthesized; violet: PCN-6 after N₂ measurement)

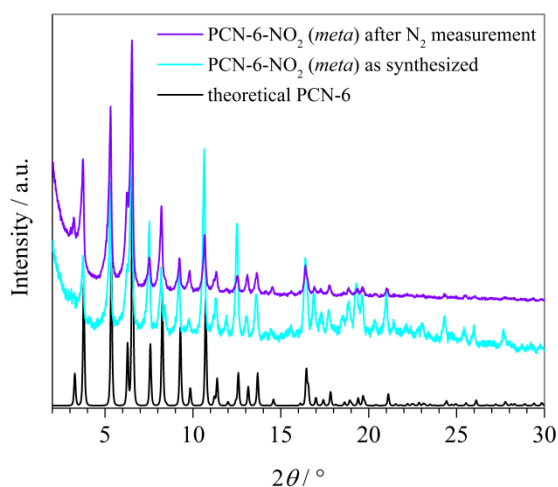


Figure S3: XRD measurement demonstrating the crystallinity and stability of the PCN-6-NO₂(*meta*) framework after degassing the sample at 120 °C over night and following nitrogen sorption measurement. (Black: theoretical PCN-6; cyan: PCN-6-NO₂(*meta*) as synthesized; violet: PCN-6-NO₂(*meta*) after N₂ measurement)

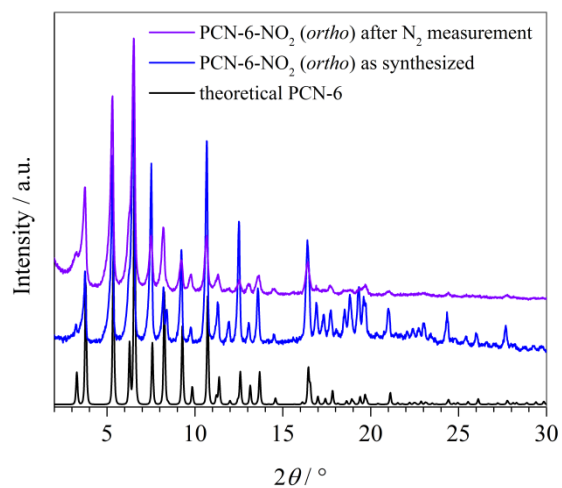


Figure S4: XRD measurement demonstrating the crystallinity and stability of the PCN-6-NO₂ (*ortho*) framework after degassing the sample at 120 °C over night and following nitrogen sorption measurement. (Black: theoretical PCN-6; blue: PCN-6-NO₂ (*ortho*) as synthesized; violet: PCN-6-NO₂ (*ortho*) after N₂ measurement)

Temperature stability measurements

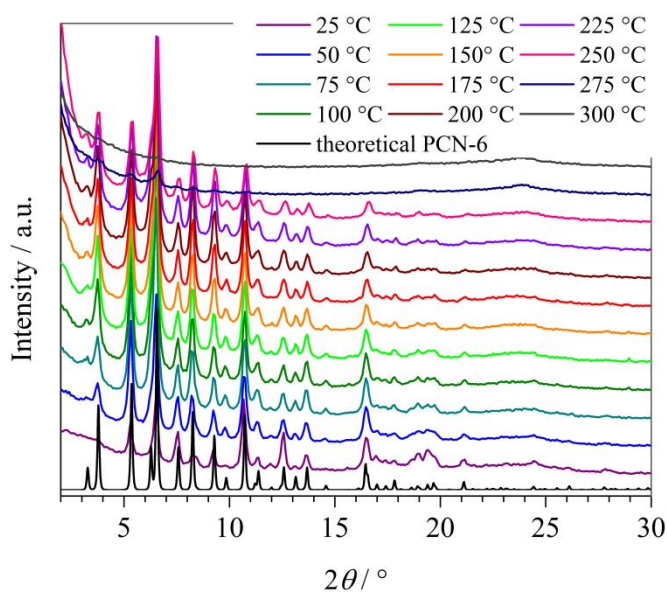


Figure S5: Temperature stability of the PCN-6 examined by heating the sample on a D8 Bruker instrument under air from 25 °C up to 300 °C. The framework is stable up to 250 °C before starting to decompose.

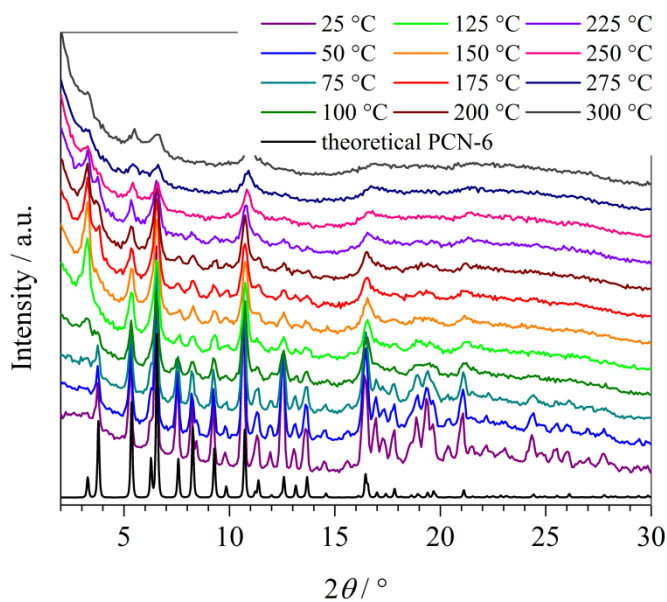


Figure S6: Temperature stability of the MOF PCN-6-NO₂ (*meta*) measured by heating the sample at a D8 Bruker instrument in air from 25 °C up to 300 °C. The framework is stable up to 175 °C before starting to decompose.

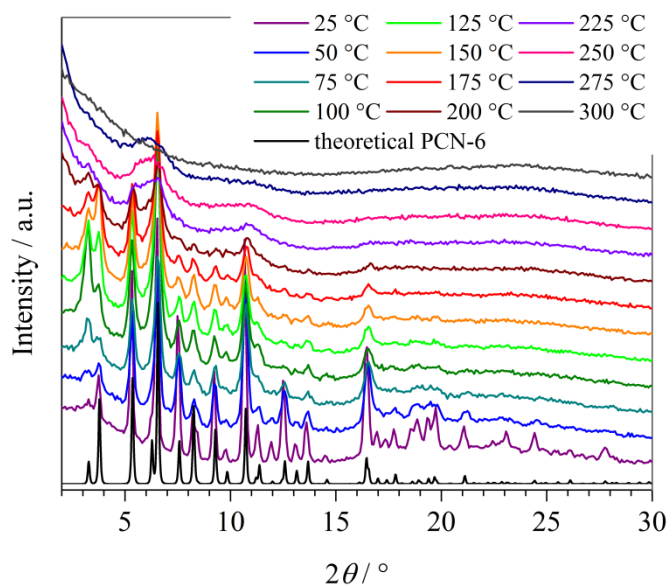


Figure S7: Temperature stability of the MOF PCN-6-NO₂ (*ortho*) measured by heating the sample at a D8 Bruker instrument in air from 25 °C up to 300 °C. The framework is stable up to 175 °C before starting to decompose.

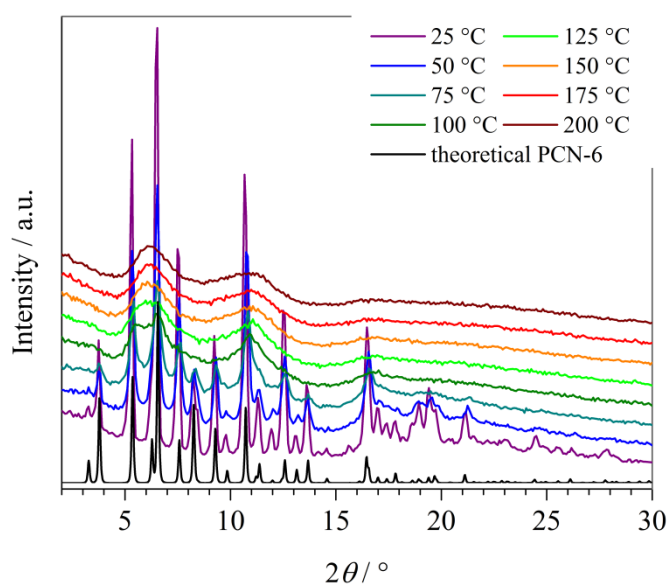


Figure S8: Temperature stability of the MOF PCN-6-NH₂ (*meta*) measured by heating the sample at a D8 Bruker instrument in air from 25 °C up to 200 °C. The framework is stable up to 75 °C before starting to decompose.

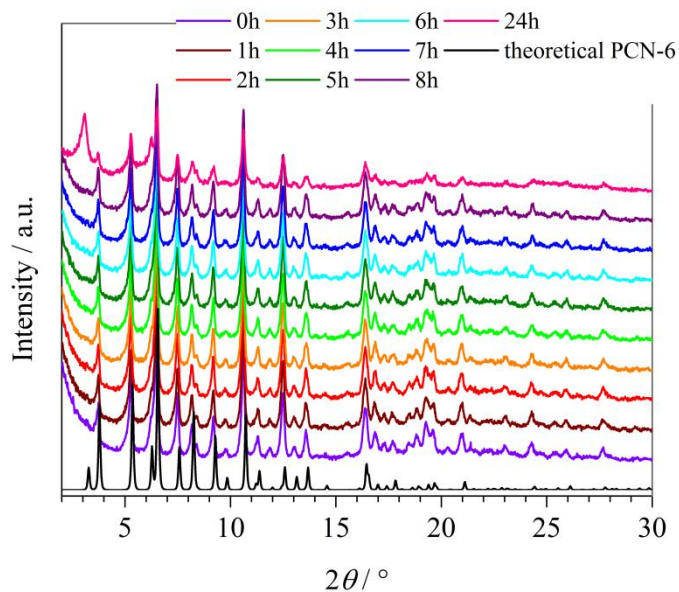
Humidity stability test of PCN-6-NO₂ (*meta* or *ortho*)

Figure S9: XRD measurements of the MOF PCN-6-NO₂ (*meta*) after different times of exposure to a humidity of 60 % at room temperature. The framework is stable under these conditions for up to about 8 h.

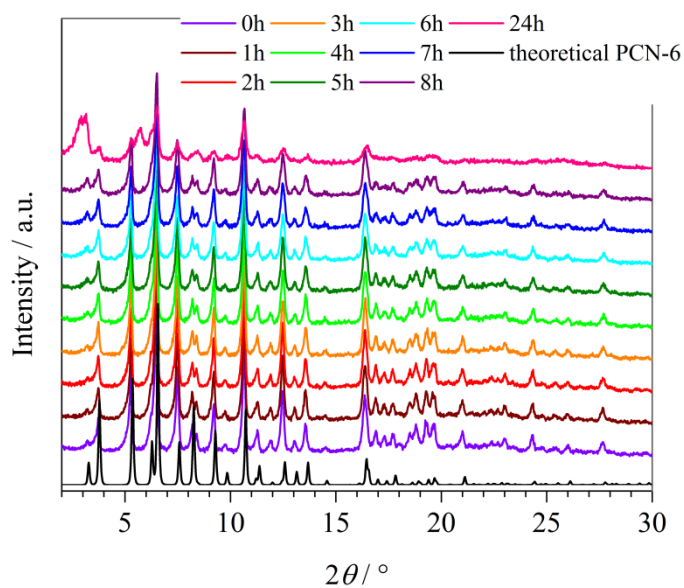


Figure S10: XRD measurements of the MOF PCN-6-NO₂ (*ortho*) after different times of exposure to a humidity of 60 % at room temperature. The framework is stable under these conditions for up to about 8 h.

Pawley refinement of the PXRD patterns

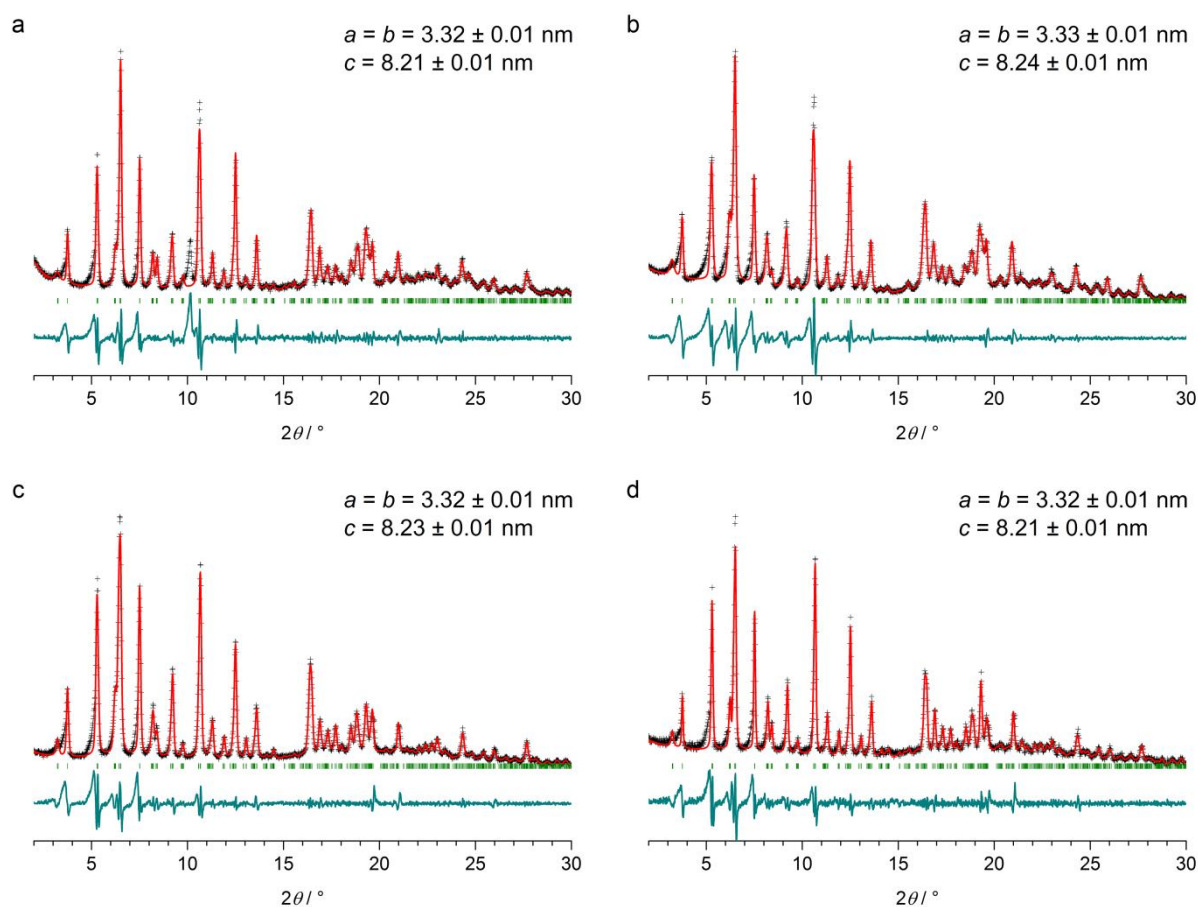


Figure S11: Experimental (black) and Pawley-refined (red) powder XRD patterns, difference (cyan) and observed reflections (green). (a) PCN-6, (b) PCN-6-NO₂ (*meta*), (c) PCN-6-NO₂ (*ortho*), and (d) PCN-6-NH₂ (*meta*).

Pawley refinements were carried out using a Pseudo-Voigt peak shape function and without accounting for the asymmetry at low 2θ values that is due to the experimental setup. Using an experimentally determined instrument broadening of $0.10^\circ 2\theta$, we refined the crystallite size along the a , b and c axis (Table S1).

Table S1. R-factors and refined crystallite sizes of the PCN-6 MOFs.

	$wR_p / \%$	$R_p / \%$	crystal size $a, b / \mu\text{m}$	crystal size $c / \mu\text{m}$
PCN-6	21.19	21.16	1.70	0.43
PCN-6-NO ₂ (<i>meta</i>)	20.58	20.21	1.47	0.43
PCN-6-NO ₂ (<i>ortho</i>)	16.17	17.58	1.45	0.66
PCN-6-NH ₂ (<i>meta</i>)	20.51	23.66	2.76	0.88

Pictures

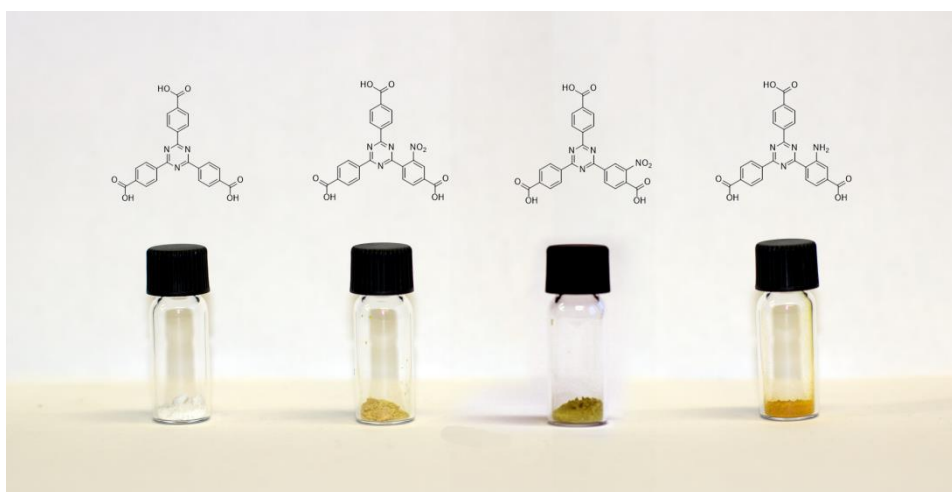


Figure S12: Differently colored triazine linkers (left: TATB-H (**5d**); middle left: TATB-NO₂(*meta*) (**5b**) middle right: TATB-NO₂(*ortho*) (**5a**) and right: TATB-NH₂(*meta*) (**5c**)).

UV-Vis spectra of the triazine linkers

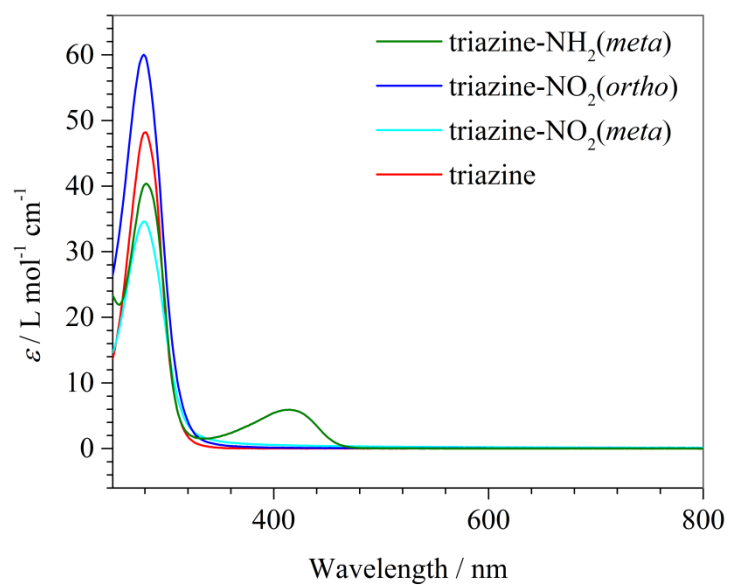


Figure S13: UV-Vis spectra of the TATB-R linkers as 25 μM dioxane solutions; red: TATB-H (**5d**); cyan: TATB-NO₂(*meta*) (**5b**); blue: TATB-NO₂(*ortho*) (**5a**); green: TATB-NH₂(*meta*) (**5c**)).

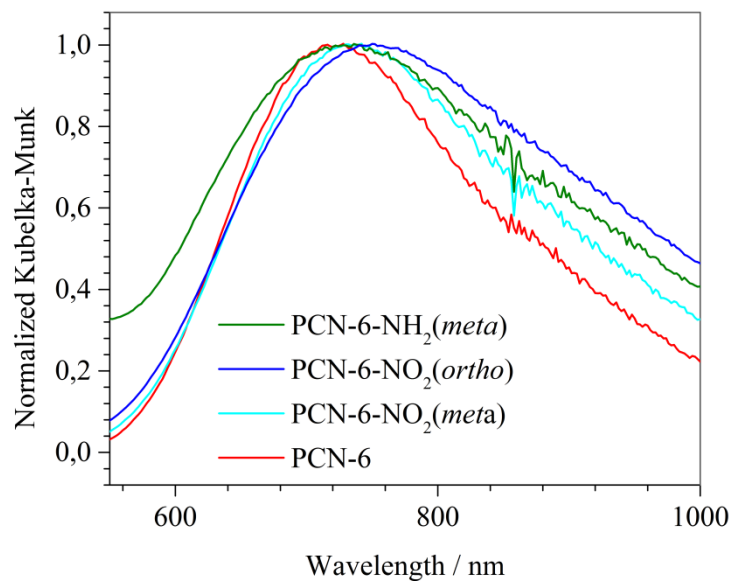


Figure S14: Selected region of the diffuse reflectance spectra of the unfunctionalized and functionalized MOFs normalized to their respective maximum at around 730 nm; red: PCN-6; cyan: PCN-6-NO₂(*meta*); blue: PCN-6-NO₂(*ortho*); green: PCN-6-NH₂(*meta*)

5. References

- [1] D. Klank, Partikelwelt, 2 (2003) 6-7.
- [2] T. Sala, M.V. Sargent, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1978) 253-254.
- [3] D. Martin, M. Bauer, V.A. Pankratov, Russ. Chem. Rev., 47 (1978) 975-990.
- [4] S. Ma, D. Sun, M. Ambrogio, J.A. Fillinger, S. Parkin, H.C. Zhou, J. Am. Chem. Soc., 129 (2007) 1858-1859.

4 Stilben-basierte Linker

4.1 Einleitung

Neben Styrol gehört das Stilben (1,2-Diphenylethen) zu den wichtigsten Phenylderivaten des Ethylens. Die Reaktion zum *cis*-Stilben (**170**) erfolgt durch photochemische Isomerisierung und ist reversibel (s. Abb. 4.1). Die Isomerisierung zum thermodynamisch stabileren *trans*-Stilben (**169**) kann auch thermisch erfolgen.^[160]

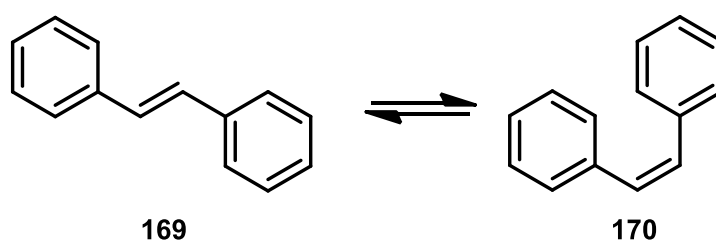


Abb. 4.1 Photoisomerisierung des *trans*-Stilbens (**169**) zum *cis*-Stilbens (**170**).

Zur Darstellung von Stilbenen eignen sich u. a. die Reaktion von aromatischen Aldehyden mit Aryl-Grignard-Verbindungen und mit anschließender Eliminierung von Wasser, die Wittig- und Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion unter dem Einsatz von Aldehyden/Ketonen und Phosphonaten oder die Aldoladdition mit anschließender Eliminierung (Kondensation). Vor allem für die Darstellung symmetrischer Stilbene eignet sich die McMurry-Kupplung zweier aromatischer Aldehyde, bzw. Ketone. Während alle genannten Reaktionen von aromatischen Aldehyden, bzw. Ketonen ausgehen, bietet die Heck-Kupplung durch den Einsatz von Arylhalogeniden und Alkenen, gerade zur Darstellung asymmetrischer Stilbene, eine effektive Alternative.^[160,234,273]

Anwendung finden Stilbene in zahlreichen Gebieten, z. B. als Farbstoffe (Chrysofenin G) optische Aufheller (Tinopal CBS) oder als synthetisches Östrogen (Diethylstilböstrol).^[160]

4.2 Synthese

4.2.1 Tetracarboxystilbenlinker

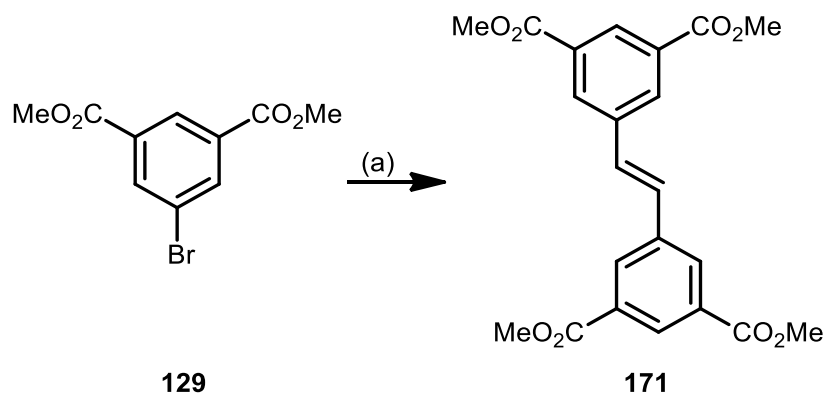


Abb. 4.2 Darstellung des Tetracarboxystilbens **171** ausgehend von 5-Brom-isophthalsäuredimethylester (**129**) über Heck-Kupplung. (a) Ethen (1.5 bar), Tris-*o*-tolylphosphin, Pd(OAc)₂, Et₃N, NMP, 100 °C, 26 h, 80 %.

Die Synthese des Tetracarboxystilbenlinkers **171** wurde nach ZHOU^[274] mittels Palladium-katalysierter Verknüpfung von zwei Molekülen 5-Brom-isophthalsäuredimethylester (**129**) (Synthese s. Kap. 3.2.5.1) mit einem Molekül Ethen durchgeführt (s. Abb. 4.2). Die Kreuzkupplung (Heck-Kupplung) fand in Gegenwart von Palladiumacetat und Tri-*o*-tolylphosphin statt und verlief stereoselektiv.

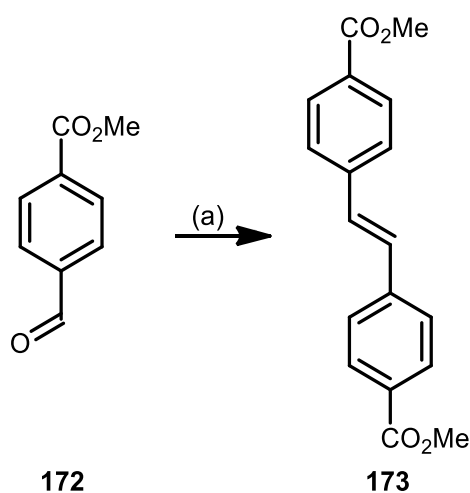


Abb. 4.3 Darstellung des Dicarboxystilbens **173** ausgehend von Benzaldehyd **172** über McMurry Kupplung. (a) CpTiCl₂, Zn, THF, Rückfluss, 2 h, 91 %.

Eine Alternative zu dieser Syntheseroute bietet, wie oben erwähnt (s. Kap. 4.1), die McMurry Kupplung. Der entsprechende Dicarboxystilbenlinker **173** wurde bspw. nach BARRERO^[275] in einer Variante dieser unter Verwendung von Bis-(cyclopentadienyl)-titan(III)chlorid („Nugents Reagenz“^[276-277]) dargestellt (s. Abb. 4.3).

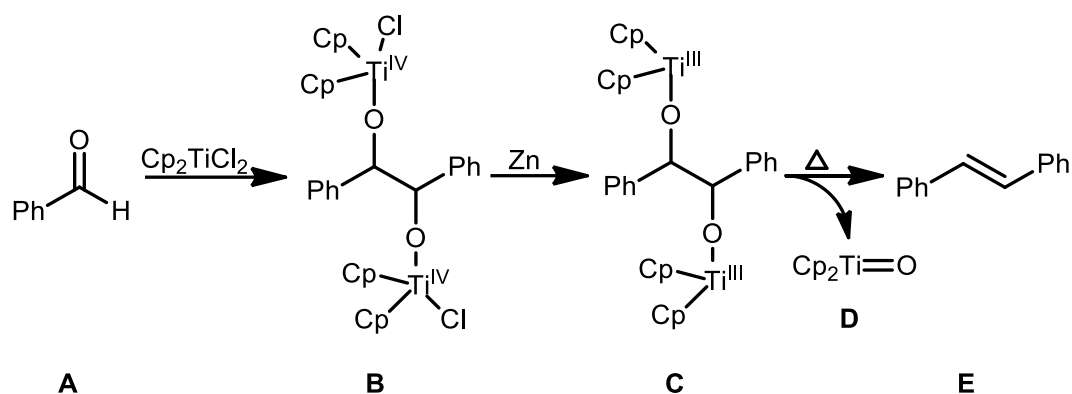


Abb. 4.4 Postulierter Mechanismus für die Zink-vermittelte Carbonyl-Olefinierung unter Verwendung von Bis(cyclopentadienyl)titan(IV)chlorid.

Dabei wird das Reagenz *in situ* hergestellt, indem das kommerziell erhältliche Bis(cyclopentadienyl)titan(IV)chlorid mit einem Überschuss an Zink reduziert wird. Der resultierende Titan(III)-Komplex liegt in einem Gleichgewicht überwiegend als Dimer vor, kann durch Koordination in THF aber stark auf die Seite des Monomers verschoben werden. Nach Zugabe eines entsprechenden Benzaldehyds **A** kommt es zur Ausbildung des Titan(IV)-Pinakol-Komplexes **B** (rötliche Färbung der Reaktionslösung), welcher durch das in der Reaktionslösung vorhandene Zink zum Titan(III)-Pinakol-Komplex **C** reduziert wird (grünliche Färbung der Reaktionslösung) (s. Abb. 4.4). Beim Erhitzen kommt es zum homolytischen Bindungsbruch und zur Formation des entsprechenden Stilbens **E**. Durch die niedrige Dissoziationsenergie der C-O-Bindung in Komplex **C** verläuft dieser Schritt in sehr kurzen Reaktionszeiten mit sehr guten Ausbeuten. Der resultierende Titan-Sauerstoff-Komplex **D** kann durch Trimethylsilylchlorid regeneriert werden. Die Notwendigkeit der synthetisch teilweise schwer zugänglichen entsprechenden Benzaldehyde begrenzt jedoch die Einsatzmöglichkeiten der McMurry-Kupplung.^[275-278]

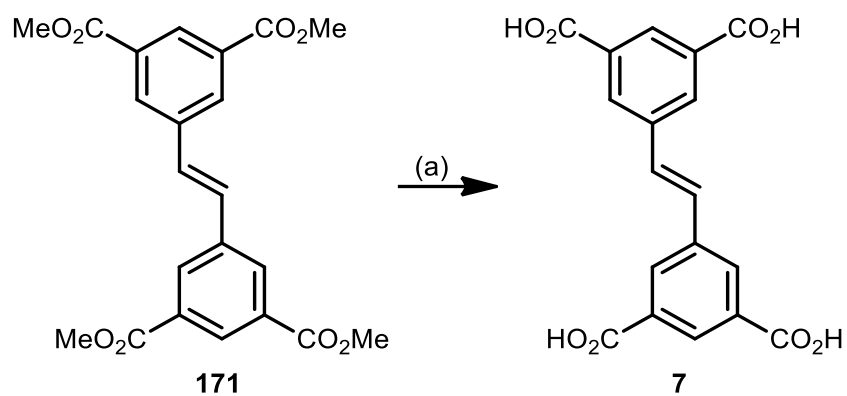


Abb. 4.5 Darstellung des Tetracarboxystilbenlinkers **7** ausgehend von dem Ester **171** über basische Entschützung. (a) NaOH (10 %), Methanol, THF, 24 h, Raumtemp., 96 %.

Die Entschützung der erhaltenen Di- und Tetracarboxystilbene **171** und **173** kann in einem Gemisch aus Natriumhydroxid, Methanol und Tetrahydrofuran erfolgen (s. Abb. 4.5). ^[274,278]

4.2.2 Biphenyl- und diphenylethin-substituierte Stilbenlinker

4.2.2.1 Synthesestrategie

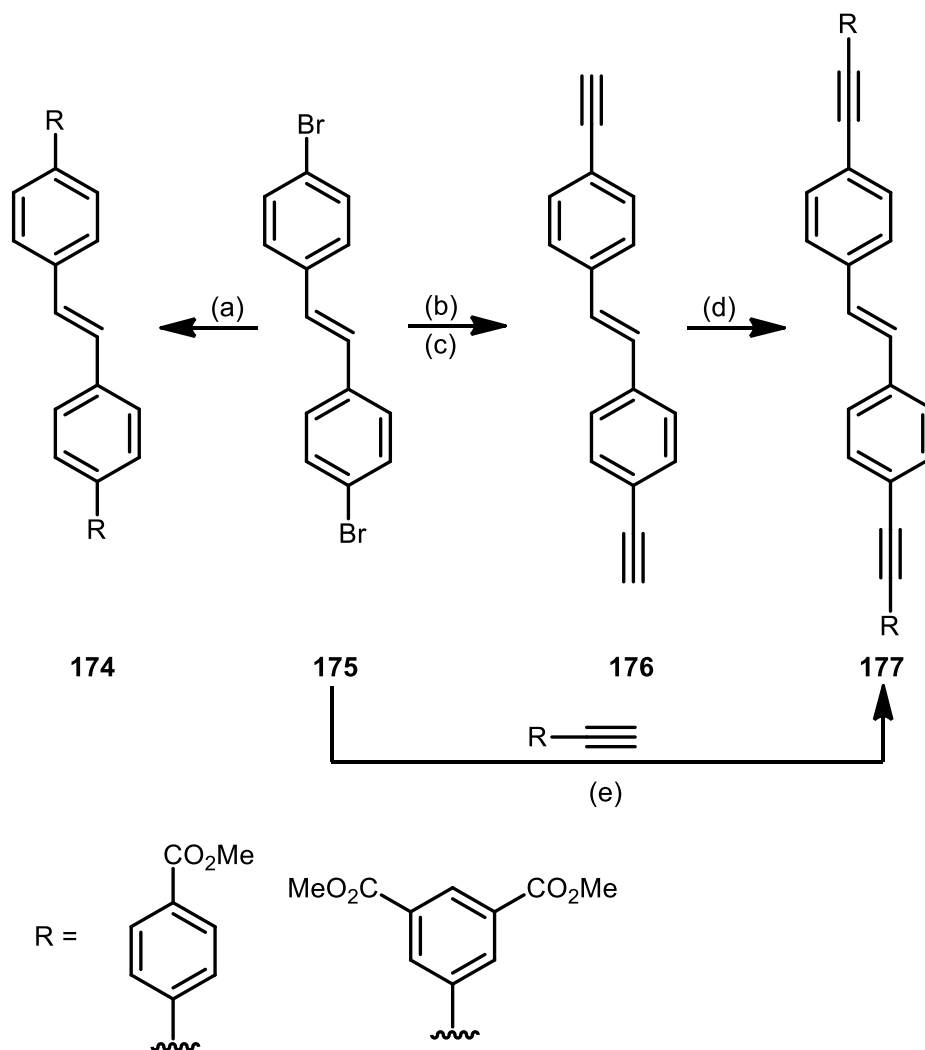


Abb. 4.6 Synthesestrategie zur Darstellung Biphenyl- und diphenylethin-substituierter Stilbenlinker **174** und **177**. (a) Suzuki-Kupplung mit dem entsprechenden Boronsäureester, (b) Sonogashira-Kupplung mit Trimethylsilylacetylen und (c) anschließender Entschützung, (d)/(e) Sonogashira-Kreuzkupplung mit entsprechendem Iodaryl/Alkin.

Zur Darstellung verlängerter Stilbenlinker (s. Abb. 4.6) sollte vom Dibromstilben **175** ausgegangen werden. Zum einen sollte dieses durch Palladium-katalysierte Kreuzkupplung mit den entsprechenden Boronsäureestern (Suzuki) zu den Biphenyl-substituierten Stilbenlinkern **174** umgesetzt werden (Kap. 4.2.2.2). Durch zweimalige palladiumkatalysierte C-C-Verknüpfung mit Ethin und den entsprechenden Iodarylen (Sonogashira) sollten die diphenylethin-substituierten Stilbene **177** zugänglich sein (Kap. 4.2.2.3). Alternativ sollte die

Sonogashira-Kreuzkupplung des Dibromstilbens **175** mit einem ethin-substituierten Ester durchgeführt werden.

4.2.2.2 Biphenyl-substituierte Stilbenlinker

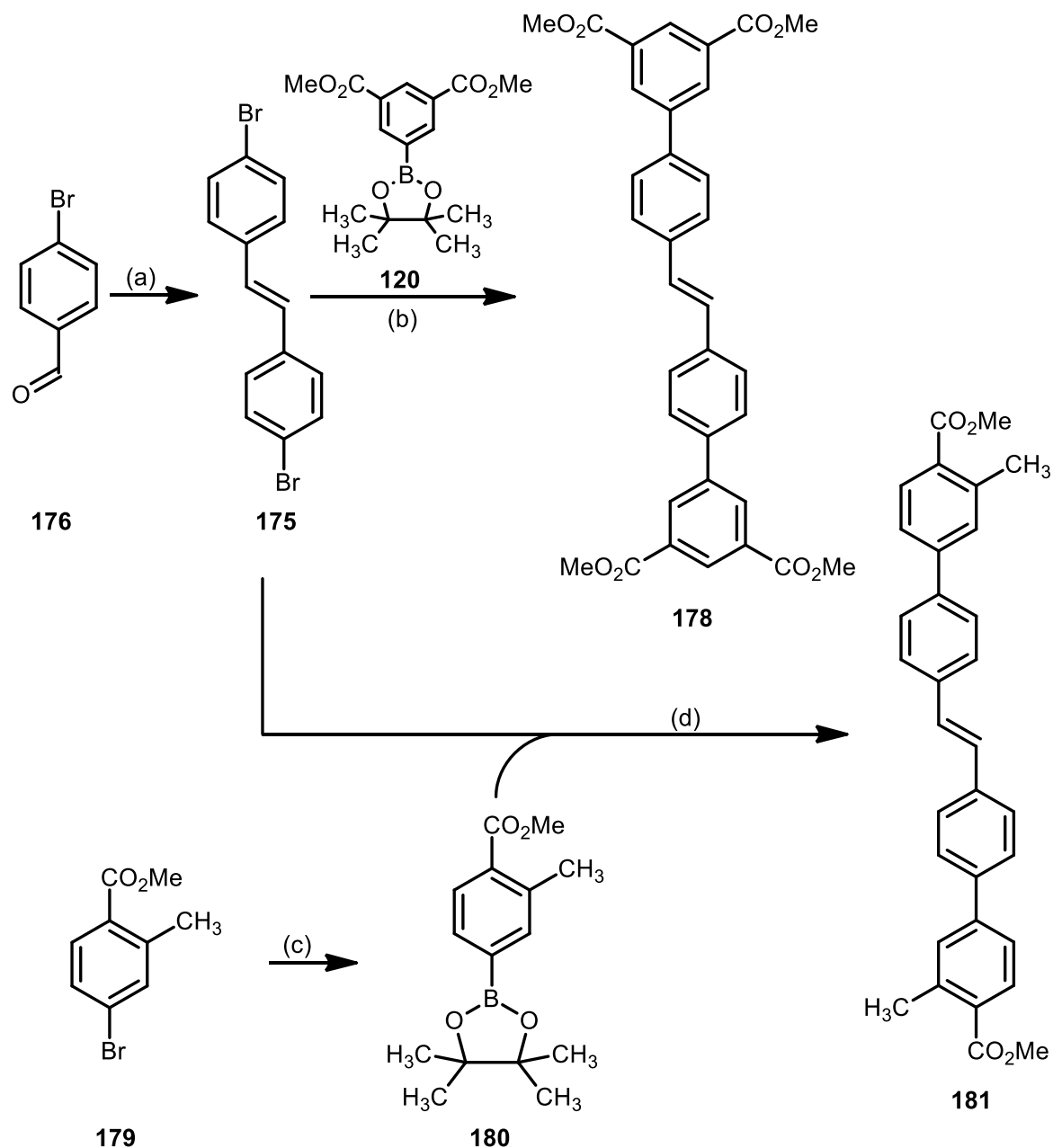


Abb. 4.7 Syntheseübersicht zur Darstellung der Biphenyl-substituierten Stilbenlinker **178** und **181**. (a) McMurry-Kupplung, (b) Suzuki-Kupplung mit dem Borsäureester **120**, (c) Suzuki-Myaura-Kupplung mit Bis(pinakol)dibor (**130**), (d) Suzuki-Kupplung mit dem Borsäureester **180**.

Zur Darstellung der Ausgangsverbindung wurde *p*-Brombenzaldehyd (**176**) in einer McMurry-Carbonyl-Olefinierung zum Dibromstilben **175** verknüpft (s. Abb. 4.7). Eine anschließende palladiumkatalysierte Kreuzkupplung mit den Borsäureestern **120** und **180** ergab die Zielmoleküle **178** und **292**. Der Borsäureester **180** wurde ausgehend von 4-Brom-2-methylbenzoesäuremethylester (**179**) synthetisiert. Die Methylgruppe diente zur Förderung der Löslichkeit.

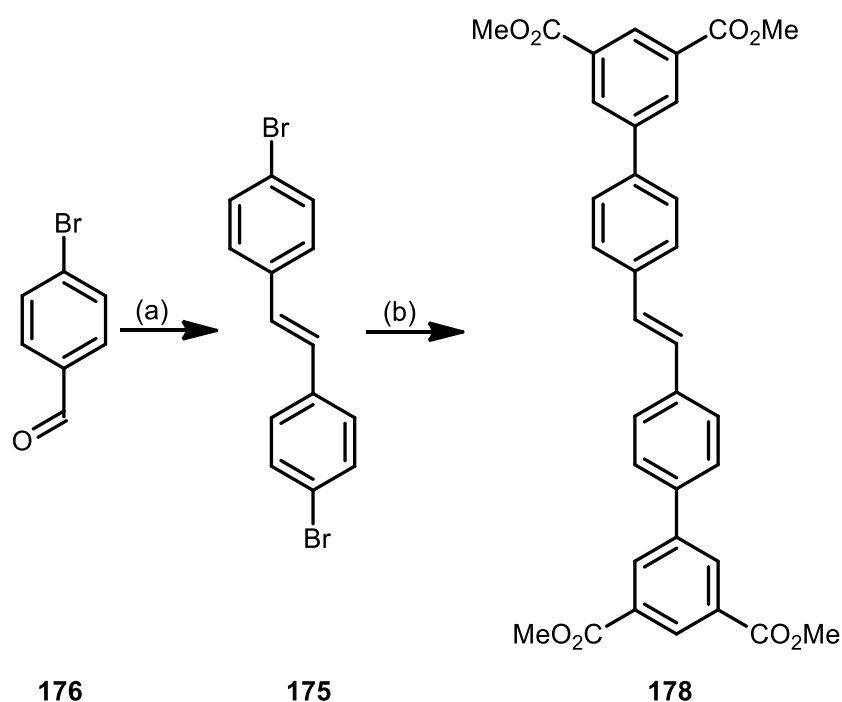


Abb. 4.8 Darstellung des Tetracarboxystilbens **178** ausgehend von *p*-Brombenzaldehyd (**176**) über das Dibromstilben **175** durch McMurry- und anschließende Suzuki-Kupplung. (a) TiCl_4 , Zn, THF, Rückfluss, 5 h, 87 %. (b) **120**, $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$, KOAc, Wasser/1,4-Dioxan, 100 °C, 48 h, 78 %.

Das kommerziell verfügbare *p*-Brombenzaldehyd (**176**) wurde in einer klassischen McMurry-Variante (für Details s. Kap. 4.1 und 4.2.1) mit Titan-tetrachlorid und Zink zum Dibromstilben **175** umgesetzt (s. Abb. 4.8).^[279-280] Der Borsäureester **120** (Synthese s. Kap. 3.2.5.1) wurde in einer Suzuki-Reaktion mit dem Bromaryl **175** verknüpft. Als Synthesebedingungen haben sich die Verwendung von Bis(diphenylphosphinferrocen)palladium(II)dichlorid und Kaliumacetat als Base in einem Gemisch aus Wasser und 1,4-Dioxan etabliert. Aufgrund der guten Löslichkeit ließ sich die Zielverbindung **178** durch Umkristallisation gut reinigen.

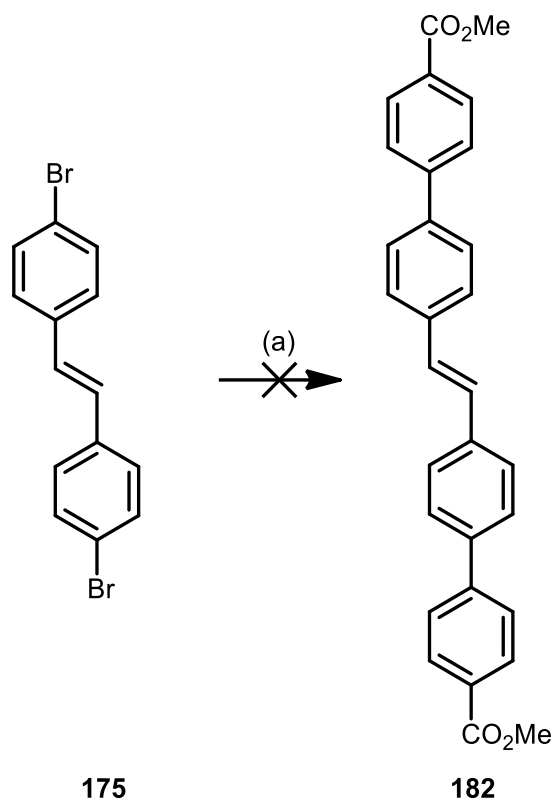


Abb. 4.9 Versuch zur Darstellung von Stilben **182** ausgehend von dem Dibromaryl **175** über Suzuki-Kupplung. (a) **121**, Pd(dppf)Cl₂, KOAc, Wasser/1,4-Dioxan, 100 °C, 48 h, kein isoliertes Produkt.

Die C-C-Verknüpfungsreaktion der kommerziell erhältlichen 4-(Methoxycarbonyl)-phenylboronsäure (**121**) mit dem Dibromstilben **175** unter den gleichen Synthesebedingungen lieferte kein reines Produkt (s. Abb. 4.9). Aufgrund der schlechten Löslichkeit des erhaltenen Rohprodukts konnte keine zufriedenstellende analytische Identifikation durchgeführt werden. Die ¹H-NMR- und MALDI-Daten sprechen für ein Gemisch aus einfach und zweifach substituiertem Produkt.

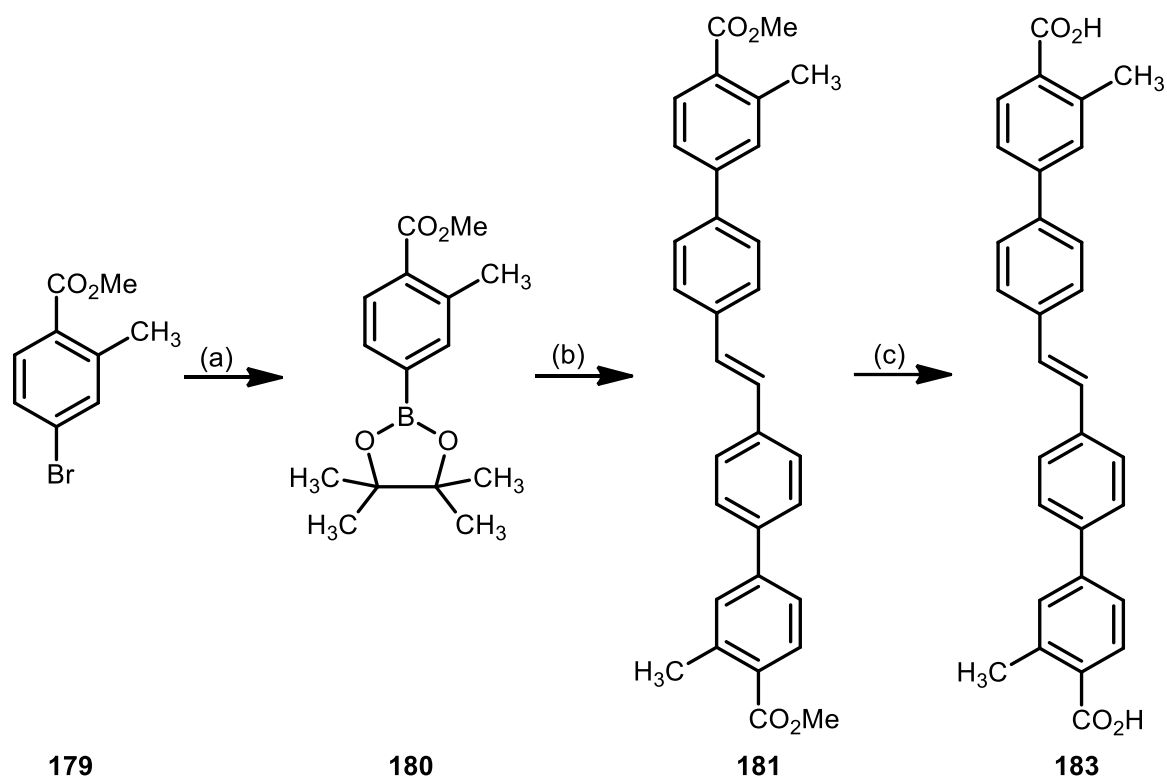


Abb. 4.10 Darstellung des Dicarbonsäureesters **181** mit löslichkeitsfördernden aromatischen Methylgruppen ausgehend von 4-Brom-2-methyl-benzoessäuremethylester (**179**) über den entsprechenden Borsäureester **180** durch zweimalige Suzuki-Kreuzkupplung. Anschließend erfolgte Entschützung zum Stilben-Linker **183**. (a) Bis(pinakolato)diboron (**130**), Pd(PPh₃)₂Cl₂, KOAc, DMSO, 24 h, 80 °C, 81 %. (b) (*E*)-1,2-Bis(4-bromphenyl)ethen (**175**), Pd(PPh₃)₂Cl₂, KOAc, 1,4-Dioxan/Wasser, 48 h, 100 °C, 70 %. (c) NaOH (2 M), MeOH, THF, 48 h, 50 °C, > 99 %.

Zur Förderung der Löslichkeit sollte eine Methylgruppe am aromatischen System eingeführt werden (s. Abb. 4.10). Zu diesem Zwecke wurde ein entsprechend modifizierter Borsäureester **180** ausgehend von 4-Brom-2-methyl-benzoessäuremethylester (**179**) über eine Palladium-katalysierte Kreuzkupplung dargestellt. Die Details dieser Reaktion wurden bereits in Kap. 3.2.5 besprochen. Nachfolgende Suzuki-Kreuzkupplung in einem 1,4-Dioxan/Wasser-Gemisch in Gegenwart von Diphenylphosphinferrocenpalladium(II)chlorid und unter Verwendung von Kaliumacetat als Base lieferte das gewünschte Stilben **181** mit sehr guter Löslichkeit in den gängigsten organischen Lösungsmittel und mit einer Ausbeute von 70 %. Basische Entschützung der Methylester **181** durch Erhitzen in einem Natriumhydroxidlösung/Methanol/Tetrahydrofuran-Gemisch lieferte den Stilben-Linker **183** in quantitativer Ausbeute.

4.2.2.3 Diphenylethin-substituierte Stilbenlinker

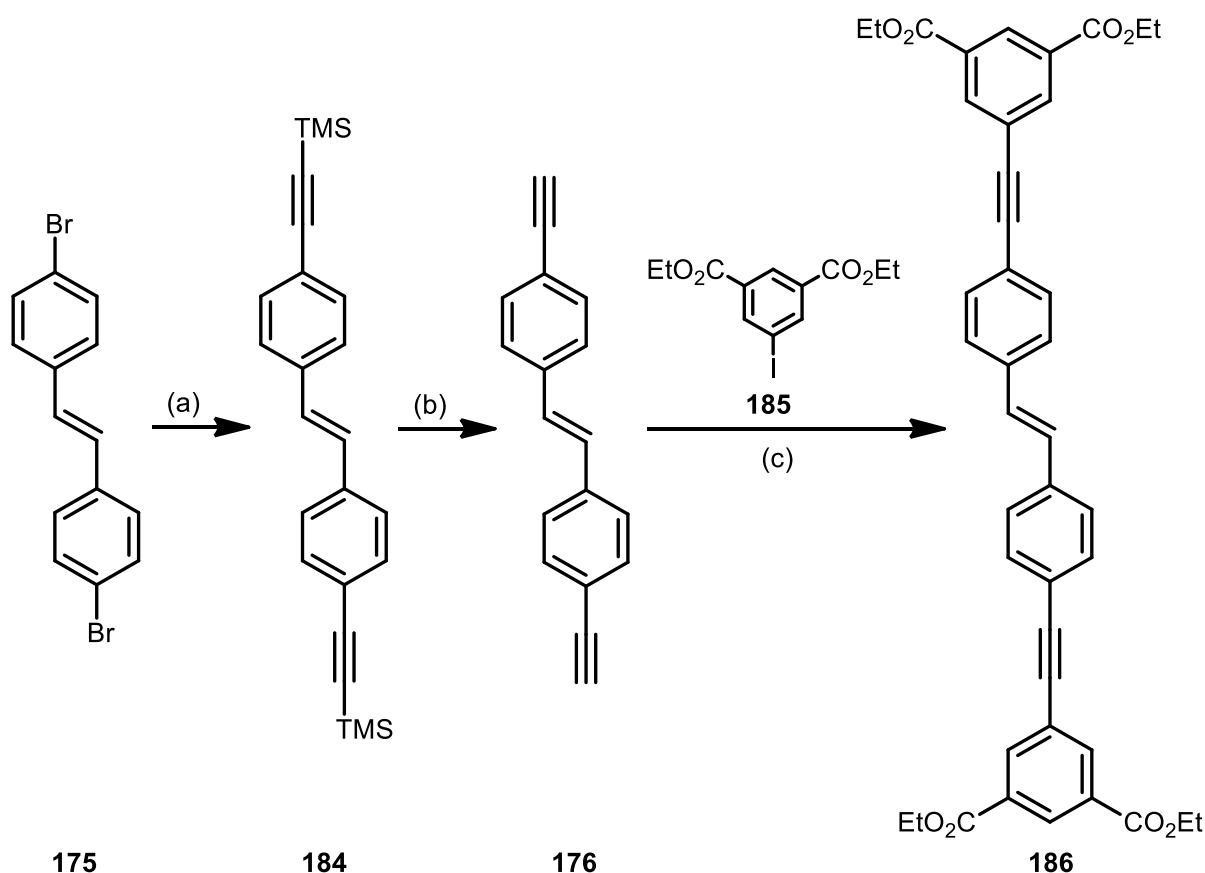


Abb. 4.11 Syntheseübersicht zur Darstellung des (geschützten) diphenylethin-substituierten Stilben-Linkers **186** ausgehend vom Dibromstilben **175**. (a) Sonogashira-Kreuzkupplung, (b) Entschützung der Trimethylsilylgruppen, (c) Sonogashira-Kreuzkupplung.

Die Darstellung des diphenylethin-substituierten (geschützten) Stilbenlinkers **186** erfolgte ausgehend vom Dibromstilben **175** über das diethin-substituierte Stilben **176** durch eine Sonogashira-Kreuzkupplung (s. Kap. 3.2.5.3) mit Trimethylsilylacetylen zu **184** und nachfolgender Entschützung (s. Abb. 4.11). Das erhaltene endständige Alkin **176** konnte in einer weiteren Sonogashira-Kreuzkupplung erfolgreich mit 5-Iod-isophthalsäurediethylester (**185**) umgesetzt werden. Der Einsatz des Ethylesters **185** wurde zur Förderung der Löslichkeit eingesetzt.

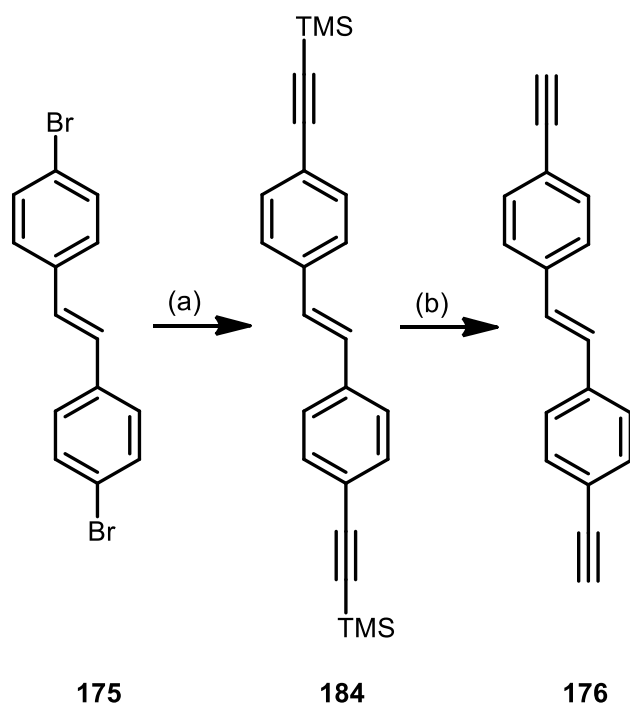


Abb. 4.12 Darstellung des diethin-substituierten Stilbens **176** ausgehend von dem Dibromstilben **175** über die geschützte Zwischenstufe **184** durch Sonogashira-Kreuzkupplung mit anschließender Entschützung. (a) TMS-Acetylen, Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI, THF/Et₃N, 50 °C, 48 h, 80 %. (b) Bu₄NF, THF, Raumtemp., 16 h, 96 %.

Die Synthese des trimethylsilyl-geschützten diethin-substituierten Stilbens **184** durch Sonogashira-Kreuzkupplung gelang in Gegenwart von Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-dichlorid und Kupfer(I)iodid in einem Gemisch aus Tetrahydrofuran und Triethylamin in einer Ausbeute von 80 % (s. Abb. 4.12). Das Produkt konnte dabei aus *n*-Heptan erfolgreich umkristallisiert werden. SCHANZE^[281] beschreibt die Darstellung des Stilbens **184** in einer ähnlichen Variante und Ausbeute, jedoch unter säulenchromatographischer Reinigung. Aufgrund der Fluoridlabilität der Trimethylsilylschutzgruppe erfolgte die anschließende Entschützung zu **176** durch den Einsatz von Tetrabutylammoniumfluorid (s. Abb. 4.12). Die Entschützung durch Natriumcarbonat in Methanol bei Raumtemperatur ist ebenfalls möglich. Wieder gelang die Umkristallisation aus einem Gemisch aus Toluol und *n*-Heptan.

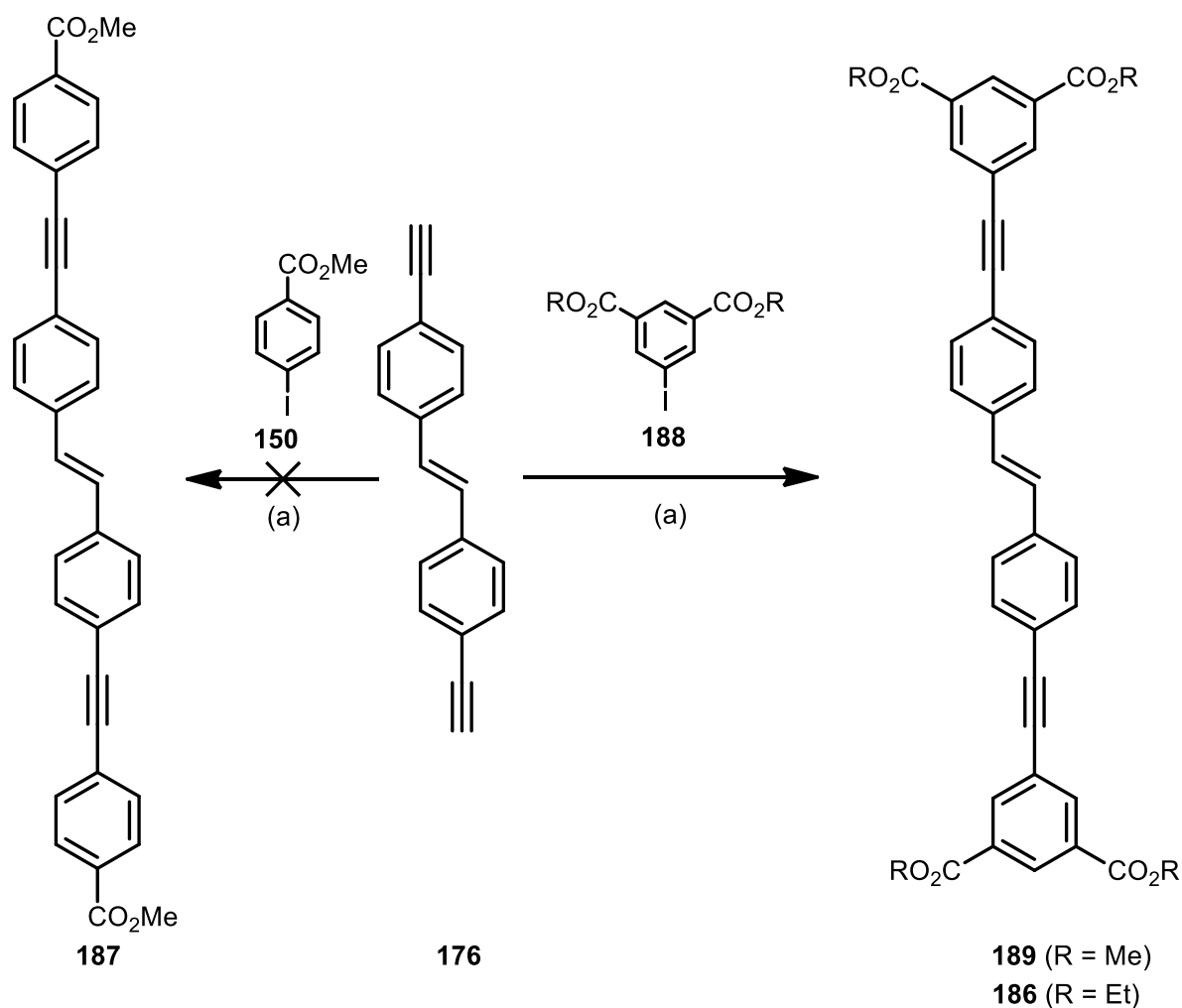


Abb. 4.13 Darstellung des bidentaten diphenylethin-substituierten Stilbens **187** und des entsprechenden tetradentaten Stilbens **189** ausgehend vom Dialkin **176** durch Sonogashira-Kreuzkupplung. (a) Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI, THF/Et₃N, 50 °C, 48 h, nicht isoliert (**187**), 54 % (**189**), 74 % (**186**).

Zur Synthese des bidentaten diphenylethin-substituierten Stilbens **187** wurde das Dialkin **176** mit *p*-Iod-benzoesäuremethylester (**150**) in einer weiteren Sonogashira-Kreuzkupplung umgesetzt (s. Abb. 4.13). Zwar konnte das Produkt per MALDI-Spektroskopie nachgewiesen werden, die Unlöslichkeit des Produkts (0.5 mg in siedendem Tetrachlorethan) machte eine weitergehende Analytik jedoch unmöglich. Die Sonogashira-Kreuzkupplung zwischen dem Dialkin **176** und den 5-Iod-isophthalsäureestern **188** in Gegenwart von Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid und Kupfer(I)iodid führte zu den entsprechenden Stilbenen **186** und **189** (s. Abb. 4.13). Die Ausbeute konnte durch Verwendung des besser löslichen Ethylesters **141** von 54 % (**189**) auf 74 % (**186**) gesteigert werden. Eine aufwendige Aufreinigung ist nicht nötig: Durch kurzes Waschen mit Essigsäureethylester konnte das Produkt **186** von allen Verunreinigungen befreit und rein erhalten werden. Die Darstellung

des geschützten diphenylethin-substituierten Stilben-Linkers **186** ausgehend von *p*-Brombenzaldehyd (**176**) ist somit ohne säulenchromatographische Reinigung möglich.

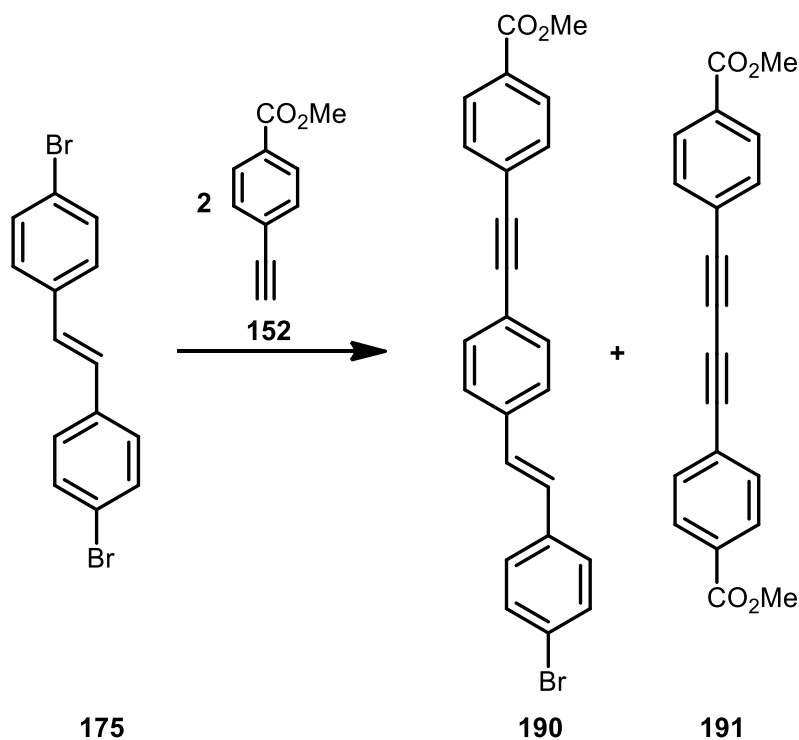


Abb. 4.14 Syntheserversuch zur Darstellung eines bidentaten diphenylethin-substituierten Stilbens ausgehend vom Dibrom-stilben (**175**): Es wird nur das einfach-substituierte Stilben **190** und das symmetrische Diin **191** erhalten.

Eine alternative Syntheseroute (s. Synthesestrategie, Abb. 4.2), die Sonogashira-Kreuzkupplung des Dibrom-stilbens **175** mit 4-Ethynyl-benzoesäuremethylester (**152**), führte unter den etablierten Bedingungen zu dem einfach substituierten Produkt **190** und dem symmetrischen Kupplungsprodukt **191** (Glaser-Kupplung, s. Abb. 4.14). Die oben beschriebene Variante durch Alkinierung des Dibromstilbens **175** ist dieser also vorzuziehen.

5 Biphenyl-basierte Linker

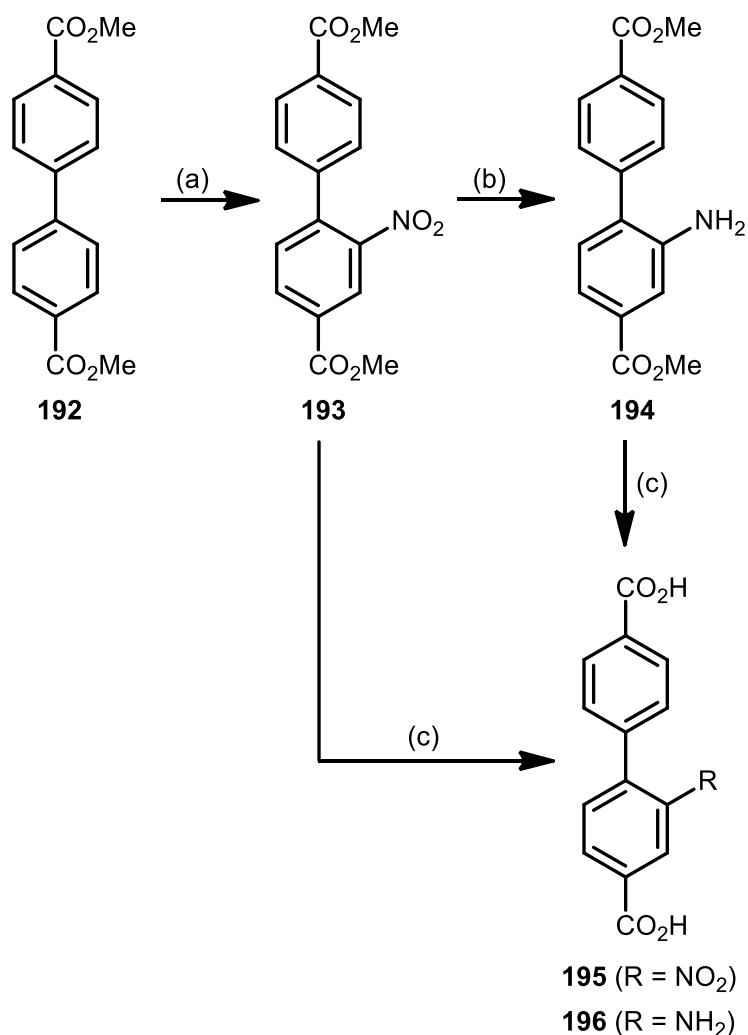


Abb. 5.1 Darstellung der Biphenyl-Linker **195** und **196** ausgehend vom Dicarbonsäureester **192**. (a) Nitrierung, (b) katalytische Hydrierung, (c) basische Hydrolyse.

Die nitro- und amino-funktionalisierten Biphenyl-Linker **195** und **196** wurden durch Nitrierung des Dicarbonsäureesters **192** und gegebenenfalls katalytischer Hydrierung mit anschließender basischer Hydrolyse der Ester **193** und **194** dargestellt. Die Synthese des hydroxy-funktionalisierten und der entsprechenden bifunktionalisierten Biphenyl-Linker wurden ebenfalls durchgeführt, sind jedoch nicht Bestandteil dieser Arbeit.

Durch Einsatz der Biphenyl-Linker **195** und **196** konnten die Aluminium-basierten, nitro- und amino-funktionalisierten Netzwerke DUT-5-NO₂ und DUT-5-NH₂ erfolgreich dargestellt werden. Die MOFs zeigen permanente Porosität und sind an Luft bis 320 °C stabil. Die eingeführten funktionellen Gruppen zeigen einen nur geringen Einfluss auf die durch Stickstoff-Adsorption bestimmten spezifischen Oberflächen und die Porosität.

Die Ergebnisse wurden veröffentlicht:

S. Halis, N. Reimer, A. Klinkebiel, U. Lüning, N. Stock, *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, DOI 10.1016/j.micromeso.2015.01.030

Die Darstellung der Biphenyl-Linker **195** und **196** ist Bestandteil dieser Dissertation. Die Darstellung und Charakterisierung der MOFs wurde von Selda Halis, die Synthese des Schwefeldioxid-substituierten Biphenyl-Linker von Nele Reimer durchgeführt.



Contents lists available at ScienceDirect

Microporous and Mesoporous Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/micromeso

Four new Al-based microporous metal-organic framework compounds with MIL-53-type structure containing functionalized extended linker molecules

Selda Halis^a, Nele Reimer^a, Arne Klinkebiel^b, Ulrich Lüning^b, Norbert Stock^{a,*}^a Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität, Max-Eyth-Straße 2, D-24118 Kiel, Germany^b Otto Diels-Institut für Organische Chemie, Christian-Albrechts-Universität, Otto-Hahn-Platz 4, D-24098 Kiel, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 October 2014

Received in revised form

13 January 2015

Accepted 20 January 2015

Available online xxx

Keywords:

Metal organic framework

Functionalized extended linker molecules

Aluminum

Adsorption

Breathing behavior

ABSTRACT

Al-based metal-organic framework (MOF) compounds containing nitro- and amino-substituted and sulfone-bridged groups were synthesized: [Al(OH)(NDC-(NO₂)₂)] (1), [Al(OH)(BPDC-NO₂)] (2), [Al(OH)(BPDC-NH₂)] (3) and [Al(OH)(BPDC-SO₂)] (4), which are analogs of MIL-69/DUT-4 ([Al(OH)(NDC)] or DUT-5 ([Al(OH)(BPDC)]) (NDC = 2,6-naphthalenedicarboxylate, BPDC = 4,4'-biphenyldicarboxylate). The compounds were synthesized under solvothermal conditions employing microwave-assisted heating and characterized by powder X-ray diffraction, thermogravimetric analysis and gas sorption measurements. They exhibit permanent porosity and are accessible to carbon dioxide, hydrogen and methane but do not show any framework flexibility like MIL-53. All compounds are highly stable as confirmed by temperature-dependent powder X-ray diffraction measurements (TD-PXRD) and framework decomposition takes place between 340 °C and 420 °C.

© 2015 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

In recent years, a large number of metal-organic-frameworks (MOFs) have attracted great attention due to the tunability of their chemical and physical properties, especially the pore surface functionality and the pore size [1–3]. Most of these porous compounds are built up from inorganic building units, e.g. metal ions, metal-oxide clusters or chains and organic linker molecules containing carboxylate, imidazolate or phosphonate groups [4,5] to interconnect the inorganic units. Once the optimal synthesis conditions for the formation of the inorganic building blocks are established, isorecticular compounds can be obtained to adjust the pore size [6,7] and the pore functionality [8,9]. Usually this necessitates the optimization of the synthesis conditions, which can efficiently be carried out using high-throughput methods.

MOFs based on trivalent metal cations are well-known and of special interest due to their desirable properties such as thermal and chemical stability [10]. Aluminum-based MOFs, which are light-weight and contain a non-toxic metal, are of particular importance because of their good chemical and high thermal

stability. Especially Al-MIL-53, [Al(OH)(BDC)] (BDC = 1,4-benzenedicarboxylate) [11], and isorecticular compounds have been intensively investigated (MIL = Materials Institute Lavoisier) [6,12,13]. The parent material is stable up to 450 °C and exhibits a complex structural behavior, namely the reversible flexibility of the framework upon exchange or removal of guest molecules [11]. For the synthesis of MOFs with MIL-53-topology, the organic units can be replaced by a smaller linker molecule like fumaric acid [10], or larger ones like 2,6-naphthalenedicarboxylic acid (H₂NDC), 4,4'-biphenyldicarboxylic acid (H₂BPDC) or 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylate acid (H₂BPyDC) obtaining the MIL-53 analogs MIL-69 [12], DUT-4, DUT-5 (DUT = Dresden University of Technology) [6] and MOF-253 [13]. In contrast to Al-MIL-53, the other MOFs exhibit no framework flexibility and MIL-69 is the non-porous version of DUT-4.

The introduction of functional groups into the frameworks is of substantial significance for tuning the pore properties of the resulting materials. In the case of Al-MIL-53, the introduction of functional groups, using differently functionalized terephthalate derivatives, resulted in the isorecticular compounds Al-MIL-53-COOH [9], Al-MIL-53-F [14], Al-MIL-53-NH₂ [15,16], Al-MIL-53-X (X = -Cl, -Br, -NO₂, -CH₃) [17], Al-MIL-53-OH [18]. They exhibit, depending on the nature of the functionalities, different

* Corresponding author.

E-mail address: stock@ac.uni-kiel.de (N. Stock).<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.01.030>

1387-1811/© 2015 Elsevier Inc. All rights reserved.

thermal stabilities as well as different sorption and breathing properties. For example, Al-MIL-53-NH₂ exhibits a high selectivity in the CO₂/CH₄ separation towards CO₂ [19]. Due to their stability, some of the compounds were used in post-synthetic modification (PSM) reactions. Thus, the introduction of functionalities, like amide, iso(thio)cyanate, (thio)carbamate and (thio)urea, was described [20]. Surprisingly, no reports have been published using functionalized extended linker molecules for the synthesis of Al-MIL-53 type structures.

Herein we report the investigation of the systems Al³⁺/H₂NDC-(NO₂)₂/DMF, Al³⁺/H₂BPDC-NO₂/DMF, Al³⁺/H₂BPDC-NH₂/DMF and Al³⁺/H₂BPDC-SO₂/DMF using our high-throughput (HT) set up incorporating microwave-assisted heating [9,21,22]. The resulting MIL-69/DUT-4 and DUT-5 analogs [Al(OH)(NDC-(NO₂)₂)]·DMF (**1**) and [Al(OH)(BPDC-NO₂)]·1.7DMF·0.8H₂O (**2**), [Al(OH)(BPDC-NH₂)]·1.7DMF·H₂O (**3**) [Al(OH)(BPDC-SO₂)]·2.5DMF (**4**), respectively, were characterized in detail and their sorption properties were determined using nitrogen, hydrogen, carbon dioxide and methane as adsorptive.

2. Experimental section

2.1. General information

Aluminum salts and solvents were purchased from commercial sources and were used without further purification. The synthesis procedure of the organic linker molecules are given in detail in the supporting information.

The high-throughput (HT) investigations were carried out in 5 mL glass vials with a maximum reaction volume of 3 mL, placed in a SiC-block using a high-throughput (HT) microwave oven Synthos 3000 from Anton Paar. The glass vials were equipped with a Teflon seal and a screw cap. The scale-up reactions were performed in a 5 mL or 20 mL microwave glass vials using a microwave oven Initiator from Biotage. Powder X-ray diffraction data were collected in transmission mode using a STOE STADI P diffractometer with Cu-K_{α1} (λ = 1.5406) radiation. Lattice parameters were determined and refined by Topas Academics 4.1 [23]. Thermogravimetric (TG) measurements were carried out with a heating rate of 2 K min⁻¹ under a flow of air (75 cm³ min⁻¹) using a NETSCH STA 409 CD analyzer. Elemental analyses (C, H, N, S) were performed on a EuroVector EuroEA Elemental Analyzer. Sorption measurements were carried out using a BELSORP-max instrument (BEL JAPAN INC.). Specific surface areas were calculated using the BET method as described in the literature [24] and micropore volumes were calculated from the N₂-adsorption isotherm at p/p₀ = 0.5. The N₂-sorption measurements were performed at 77 K. The samples were activated at 180 (compound **2** and **3**) and 250 °C (compound **1** and **4**) under dynamic vacuum (10⁻² kPa) for 16 h. Mid-Infrared (MIR) spectra were recorded on a Bruker ALPHA-P FT-IR spectrometer in the spectral range 4000–400 cm⁻¹ at room temperature.

2.2. Preparation

[Al(OH)(NDC-(NO₂)₂)]·DMF (**1**): The linker molecule 1,5-dinitro-3,7-naphthalenedicarboxylic acid H₂NDC-(NO₂)₂ was prepared according to the literature by nitration of 2,6-naphthalenedicarboxylic acid using nitric acid [25]. The raw product was purified by recrystallization from methanol. The functionalized linker and AlCl₃·6H₂O were used as starting materials and the molar ratio Al³⁺ : H₂NDC-(NO₂)₂ : DMF of 1 : 1.8 : 217 results in highest crystallinity of the product **1**. The optimized reaction parameters could be used in scaled up reactions in a microwave oven, using a 5 mL microwave glass vial. A mixture of H₂NDC-(NO₂)₂ (0.54 mmol, 165.2 mg), AlCl₃·6H₂O (0.30 mmol,

72.4 mg) and 5 mL DMF were heated at 140 °C for 4 h. The microcrystalline product was dried in air. Elemental analysis, [Al(OH)(NDC-(NO₂)₂)]·DMF (**1**) found (%): C 42.5, H 2.6, N 9.5; calc (%): C 42.5, H 3.2, N 9.9.

[Al(OH)(BPDC-NO₂)]·1.7DMF·0.8H₂O (**2**): 3-Nitro-4,4'-biphenyldicarboxylic acid (H₂BPDC-NO₂) was prepared by nitration of 4,4'-biphenyldicarboxylic acid varying a published synthesis procedure [26]. Details are given in the supporting information. For the optimized synthesis of compound **2**, a mixture of H₂BPDC-NO₂ (0.032 mmol, 9.2 mg), AlCl₃·6H₂O (0.02 mmol, 4.8 mg) and 0.5 mL DMF was heated at 150 °C for 3 h (molar ratio Al³⁺ : H₂BPDC-NO₂ : DMF of 1 : 1.6 : 318) in a microwave oven. The resulting microcrystalline product was dried in air. Elemental analysis, [Al(OH)(BPDC-NO₂)]·1.7DMF·0.8H₂O (**2**) found (%): C 51.6, H 4.8, N 8.0; calc (%): C 52.7, H 4.2, N 7.2.

[Al(OH)(BPDC-NH₂)]·1.7DMF·H₂O (**3**): The subsequent reduction of H₂BPDC-NO₂ using SnCl₂ led to 3-amino-4,4'-biphenyldicarboxylic acid (H₂BPDC-NH₂). Details are given in the supporting information. Compound **3** was prepared from a mixture of H₂BPDC-NH₂ (0.036 mmol, 9.3 mg), AlCl₃·6H₂O (0.02 mmol, 4.8 mg) and 0.5 mL DMF for 3 h at 150 °C under microwave heating (molar ratio Al³⁺ : H₂BPDC-NH₂ : DMF of 1 : 1.8 : 318). The resulting microcrystalline product was dried in air. Elemental analysis, [Al(OH)(BPDC-NH₂)]·1.7DMF·H₂O (**3**) found (%): C 47.3, H 4.9, N 8.0; calc (%): C 46.7, H 5.7, N 8.7. The scale-up syntheses of product **2**

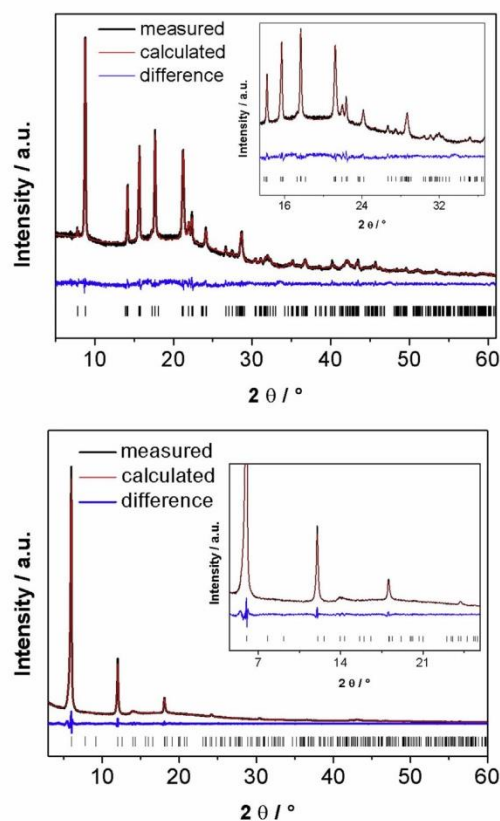


Fig. 1. Top: Pawley-Fit of [Al(OH)(NDC-(NO₂)₂)]·DMF (**1**) Bottom: Pawley-Fit of [Al(OH)(BPDC-NO₂)] (**2**) after activation.

and **3** proved to be not straightforward and resulted in products of lower crystallinity.

[Al(OH)(BPDC-SO₂)]·2.5DMF (**4**): The linker molecule 5,5-dioxo-dibenzo[*b,d*]thiophen-3,7-dicarboxylic acid (H₂BPDC-SO₂) was synthesized by sulfonation of dimethyl-4,4'-biphenyldicarboxylate using chorosulfonic acid according to a procedure reported in the literature [27]. The compound **4** was prepared from a mixture of H₂BPDC-SO₂ (0.6 mmol, 182.5 mg), Al(ClO₄)₃·9 H₂O in dimethylformamide (0.5 M) (0.6 mmol, 1.2 mL) and 8.8 mL DMF (molar ratio Al³⁺ : H₂BPDCSO₂ : DMF = 1 : 1 : 187) in a 20 mL glass vial under microwave heating for 1 h at 160 °C. The precipitate was filtered off, dried in air and characterized by X-ray powder diffraction. Elemental analysis, [Al(OH)(BPDC-SO₂)]·2.5DMF (**4**) found (%): C 47.7, N 5.5, H 4.5, S 6.0; calc (%): C 49.0, N 6.6, H 4.7, S 6.1.

3. Results and discussion

3.1. Structural characterization

Since all compounds were obtained as microcrystalline powders, X-ray powder diffraction (XRPD) measurements were carried out to demonstrate that the compounds are isostructural to MIL-69/DUT4 and DUT-5/MOF-253. As observed in the PXRD investigations of DUT-4, -5 and MOF-253, the PXRD patterns exhibit only few broad reflections which nevertheless allow the determination of the lattice parameters. The lattice parameters were refined using the Pawley method as implemented in the program

Topas Academics 4.1 [23]. Starting values were taken from indexing (**1**) or the reported lattice parameters of DUT-5. In Fig. 1 and Fig. 2 the Pawley-Fits are shown. The obtained lattice parameters are given in Table 1 and are compared to MIL-69/DUT-4, DUT-5 and MOF-253. Based on these results we conclude that **1** adopts a MIL-69-type and **2**, **3**, and **4** a DUT-5-type structure.

All described structures are isoreticular to MIL-53 and consist of chains of *trans* μ-OH corner sharing AlO₆-octahedra which are connected by the carboxylate groups of the functionalized extended linker molecules to form one-dimensional lozenge-shaped pores.

3.2. Structure simulations

The structural model of **1** was set-up using Materials Studio [28] starting from the crystal structure of Al-MIL-69 [12] since for both compounds a monoclinic *C*-centered cell was obtained. The naphthalenedicarboxylate molecules were modified by replacing H-atoms by nitro groups at the corresponding positions. Furthermore water molecules located in the pores were removed. The symmetry was changed to *P1* to remove previous symmetry restrictions. Finally, the constructed structural model was optimized by full energy minimization using force field calculations [28] to give a plausible crystal structure in the space group *C2/c* (Fig. 3). Comparing the calculated PXRD pattern with the measured one, the reflection positions are in good agreement, deviations in the relative intensities are caused by the solvent molecules in the pores (see Figs. 4 and 5).

Concerning **2**, **3** and **4**, the structural models were simulated using the structure of Al-DUT-5 [6] as starting point. The cell parameters were replaced by the experimentally determined ones for **2**, **3** and **4** (as obtained by Pawley refinement) and the symmetry was set to *P1*. The biphenyldicarboxylate molecules were modified by nitro-, amino- and sulfone-groups at the corresponding positions, respectively. The constructed structural models were optimized by full energy minimization using force field calculations [28] to give a structural model with ordered functional groups. However, we assume that the functional groups are randomly distributed over the possible positions (Figs. S8 and S9).

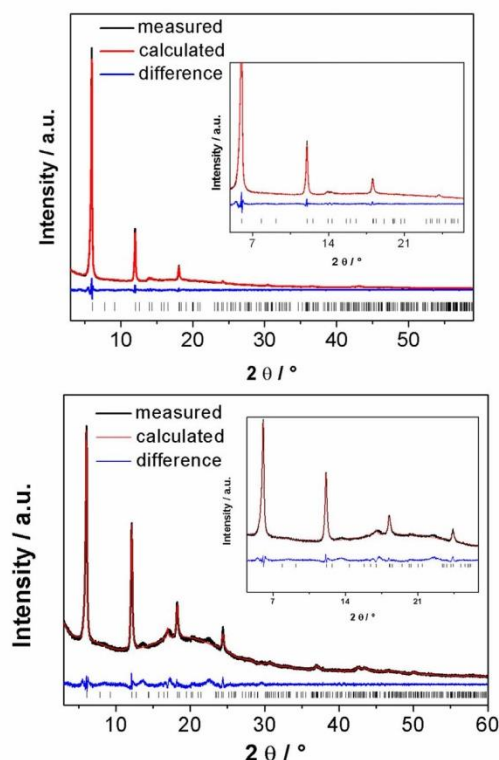


Fig. 2. Top: Pawley-Fit of [Al(OH)(BPDC-NH₂)] (**3**) after activation; Bottom: Pawley-Fit of Pawley-Fit of [Al(OH)(BPDC-SO₂)]·2.5DMF (**4**).

Table 1

Lattice parameters of [Al(OH)(NDC-(NO₂)₂)] (**1**), [Al(OH)(BPDC-NO₂)] activated (**2**), [Al(OH)(BPDC-NH₂)] activated (**3**), [Al(OH)(BPDC-SO₂)] (**4**), MIL-69 ([Al(OH)(NDC)] [11], as derived from the Pawley fits. The parameters of DUT-5 ([Al(OH)(BPDC)] [6] and MOF-253 ([Al(OH)(BPyDC)] [13] are given for comparison.

	MIL-69	DUT-4	[Al(OH)(NDC-(NO ₂) ₂)]	[Al(OH)(BPDC-NO ₂)]
Space group/crystal system	<i>C2/c</i>	<i>Pnna</i>	<i>C2/c</i>	<i>orthorhombic</i>
<i>a</i> /Å	24.598(2)	18.825(3)	23.654(3)	22.62(1)
<i>b</i> /Å	7.5305(6)	6.7867(5)	11.176(2)	6.631(3)
<i>c</i> /Å	6.5472(5)	16.901(2)	6.592(1)	19.452(7)
β /°	106.863(8)	90	107.64(2)	90
<i>V</i> /Å ³	1660.6(2)	2159.3(9)	1660.8(5)	2918(2)
Γ_{wp}	—	10.6	4.0	3.5
	DUT-5	MOF-253	[Al(OH)(BPDC-NH ₂)]	[Al(OH)(BPDC-SO ₂)]
Space group/crystal system	<i>Imma</i>	<i>Imma</i>	<i>orthorhombic</i>	<i>orthorhombic</i>
<i>a</i> /Å	22.698(2)	23.59(10)	22.594(3)	22.442(16)
<i>b</i> /Å	6.60721(14)	6.911(29)	6.559(3)	6.494(3)
<i>c</i> /Å	19.2398(13)	19.84(8)	19.494(4)	19.169(9)
β /°	90	90	90	90
<i>V</i> /Å ³	2885.4(5)	—	2888(1)	2793.7(5)
Γ_{wp}	5.71	7.86	4.3	3.8

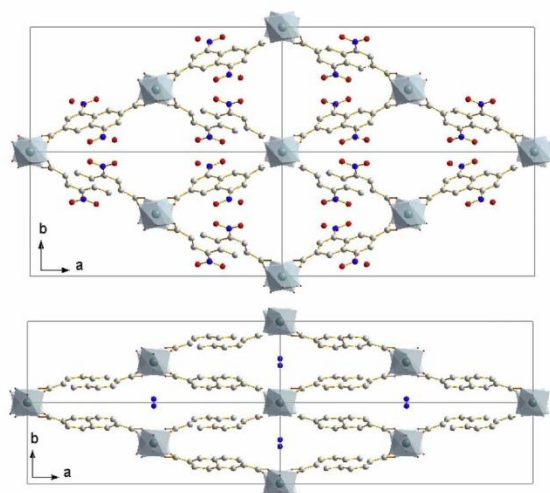


Fig. 3. Structural model of $[\text{Al}(\text{OH})(\text{NDC}-(\text{NO}_2)_2)]$ (top) and the structure of MIL-69 with encapsulated water molecules (bottom).

3.3. Thermal analysis

To investigate the thermal stability of the title compounds, thermogravimetric (TG) and temperature-dependent PXRD measurements were carried out (see Figs. 7–10).

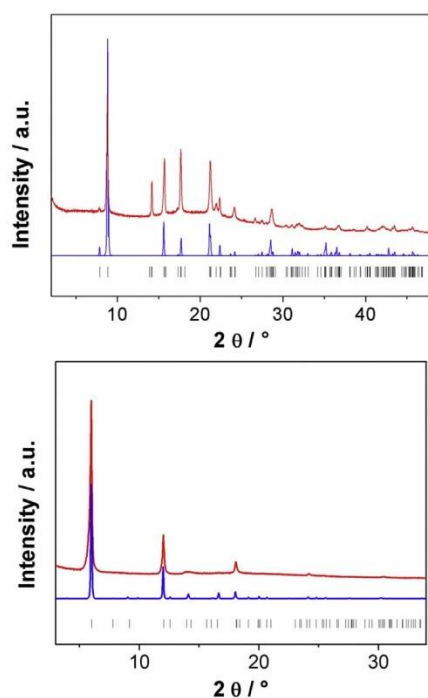


Fig. 4. Top: PXRD pattern of $[\text{Al}(\text{OH})(\text{NDC}-(\text{NO}_2)_2)]\cdot\text{DMF}$ (1) (red), calculated PXRD pattern of 1 (blue); Bottom: PXRD pattern of $[\text{Al}(\text{OH})(\text{BPDC}-\text{NO}_2)]\cdot\text{DMF}$ (2) (red), calculated PXRD pattern of 2 (blue); with the ticks marking the allowed Bragg positions (black). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

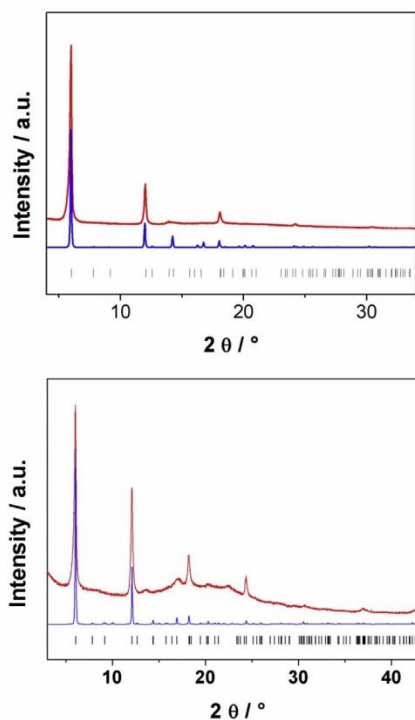


Fig. 5. Top: PXRD pattern of $[\text{Al}(\text{OH})(\text{BPDC}-\text{NH}_2)]$ (3) (red), calculated PXRD pattern of 3 (blue); Bottom: PXRD pattern of $[\text{Al}(\text{OH})(\text{BPDC}-\text{SO}_2)]\cdot 2.5\text{DMF}$ (4) (red), calculated PXRD pattern of 4 (blue); with the ticks marking the allowed Bragg positions (black). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

TG measurements were performed under air with a heating rate of 4 K m^{-1} . The results are given in Figs. 7 and 8 and Table 2. For compound **1** (Fig. 7, left), the first weight loss between 50 °C and 280 °C and 280 °C corresponds to the removal of incorporated one DMF molecule per formula units (obs. 17.7%; calc. 17.3%). The framework is stable up to 340 °C and decomposes under formation of Al_2O_3 (obs. 69.2%; calc. 69.9%). The first weight loss of 3.5% (cal. 3.5%) for compound **2** (Fig. 7, right) and 4.8% (calc. 4.8%) for compound **3** (Fig. 8, left) up to 100 °C correspond to the removal of 0.8 and 1 water molecule per formula unit, respectively. The second weight loss of 27.2% (calc. 27.0%) for **2** and 27.7% (calc. 27.7%) for **3** up to 260 °C can be attributed to the removal of 1.7 DMF molecules, respectively. The decomposition of the framework to Al_2O_3 of compound **2** occurs above 360 °C and of compound **3** above 400 °C (for **2**: obs. 49.5%; calc. 51.6%; for **3**: obs. 54.1%; calc. 55.1%). The TG curve of compound **4** (Fig. 8, right) shows a two-step weight loss. The first step up to 280 °C is due to the removal of incorporated DMF molecules (2.5 per formula unit, obs. 34.0%; calc. 34.6%) and the second step is related to the decomposition of the framework (obs. 55.8%; calc. 55.8%), resulting in Al_2O_3 . The results of the TG measurements of all four compounds are in good agreement with the ones of the elemental analysis.

To prove the structural integrity during the removal of the guest molecules and to investigate a potential flexibility of the frameworks, TD-PXRD measurements of all four title compounds were performed. In the TD-PXRD pattern of **1** (Fig. 9, top) an increase of the reflection intensity for the 110 reflection at $8.82^\circ(2\theta)$ is observed up to 280 °C which can be explained by the removal of

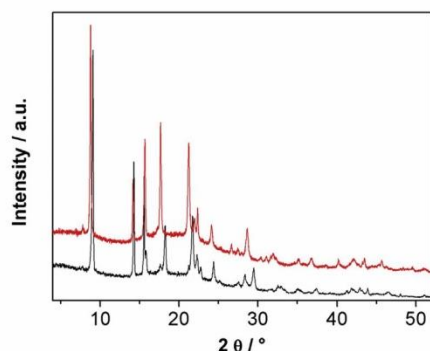


Fig. 6. PXRD pattern of the activated $[\text{Al}(\text{OH})(\text{NDC}-(\text{NO}_2)_2)]$ (black, bottom) and the as synthesized compound **1** (red, top). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

adsorbed guest molecules. The compound exhibits a high thermal stability up to the decomposition of the framework above 340 °C. No further changes in the reflection positions and intensities are observed showing the rigidity of the framework. Compounds **2** and **3** (Fig. 9, bottom and Fig. 10, top) exhibit also a high thermal stability: for **2** at least up to 360 °C and for **3** up to 400 °C. The TD-PXRD patterns show a slight increase of the 101 reflection intensity up to 140 °C. Upon removal of DMF in the temperature range between 140 and 260 °C a strong increase of the reflection intensity is observed. The reflection intensities decrease starting around 360 and 400 °C, respectively. No changes of the reflection positions are detectable which hint at the rigidity of the framework. In the TD-PXRD pattern of **4** (Fig. 10, bottom) a strong increase of intensity of the first reflection is observed up to 280 °C corresponding to the removal of incorporated DMF molecules. Above 420 °C, the crystallinity decreases rapidly due to the decomposition

of the framework. No shift of reflection positions upon thermal treatment is observed.

The observations from the TD-PXRD measurements are in good agreement with the results obtained from the TG-measurement. The removal of the water and DMF molecules is observed up to 280 °C and framework decomposition takes place between 340 °C and 420 °C.

3.4. IR spectroscopy

The IR-spectra of the as synthesized (black) and activated samples (blue) of all four title compounds are shown in the supporting information (Figs. S1–2). All spectra exhibit a weak band that can be assigned to the stretching vibrations of the hydroxyl groups bridging the Al ions (for the activated compounds at 3648 (**1**) and at 3706, 3704 and 3704 cm^{-1} for **2**, **3** and **4** respectively). In all spectra the vibrations of the coordinating carboxylate groups are observed (ν_{as} at 1607–1599 cm^{-1} and ν_{s} at 1431–1496 cm^{-1}) [11]. The presence of DMF molecules in the as-synthesized products lead to characteristic bands ($\nu(\text{C}=\text{O})$ at 1667–1662 cm^{-1}), which are not present in the spectra of the activated samples. Characteristic vibrations of the functional groups ($-\text{NH}_2$ (broad bands 3671–3064 cm^{-1}), $-\text{NO}_2$ (ν_{as} at 1535/1530 and ν_{s} at 1358/1347 cm^{-1}), $-\text{SO}_2$ (ν_{as} at 1300 and ν_{s} at 1137 cm^{-1}) are also observed in the IR-spectra. These are also present after activation of the compounds. A more detailed discussion of the individual bands is given in the supporting information.

3.5. Sorption properties

To determine the specific surface area and micropore volume of the four title compounds sorption experiments were carried out at 77 K using N_2 . The values were calculated using the BET model and the uptake at $p/p_0 = 0.5$ (Table 3). These were compared to the ones reported for the unfunctionalized DUT-4, DUT-5 and MOF-253 (MIL-69 is non-porous). In addition to nitrogen sorption

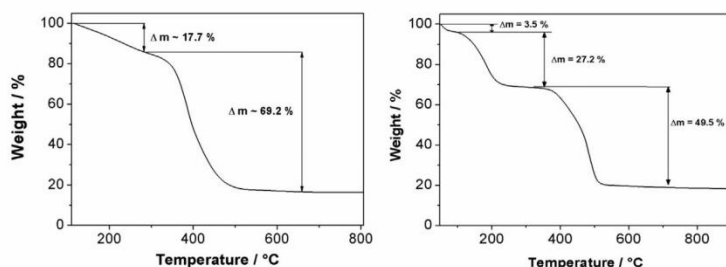


Fig. 7. TG curves of $[\text{Al}(\text{OH})(\text{NDC}-(\text{NO}_2)_2)] \cdot \text{DMF}$ (**1**) (left); $[\text{Al}(\text{OH})(\text{BPDC}-\text{NO}_2)] \cdot 1.7\text{DMF} \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ (**2**) (right).

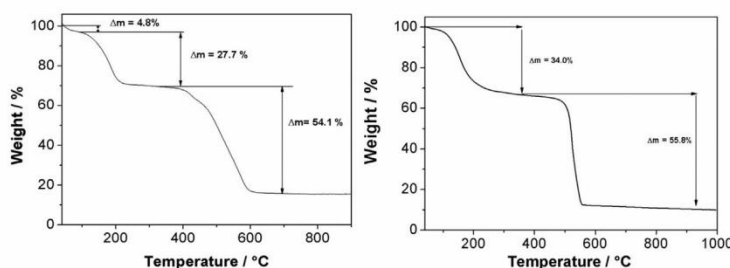


Fig. 8. TG curve of $[\text{Al}(\text{OH})(\text{BPDC}-\text{NH}_2)] \cdot 1.7\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**) (left) and $[\text{Al}(\text{OH})(\text{BPDC}-\text{SO}_2)] \cdot 2.5\text{DMF}$ (**4**) (right).

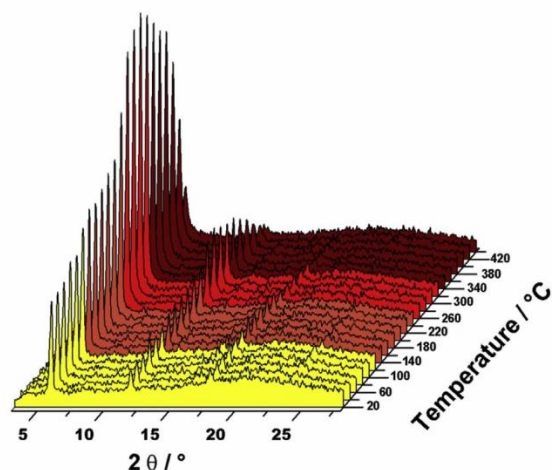
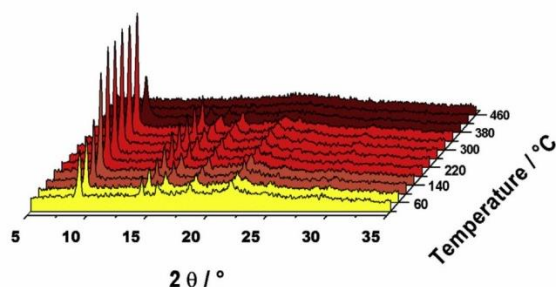


Fig. 9. TD-PXRD patterns of [Al(OH)(NDC-(NO₂)₂)]·DMF (1), top, and [Al(OH)(BPDC-NO₂)]·1.7DMF·0.8 H₂O (2), bottom, collected in air.

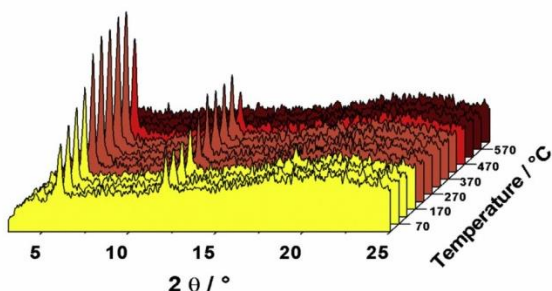
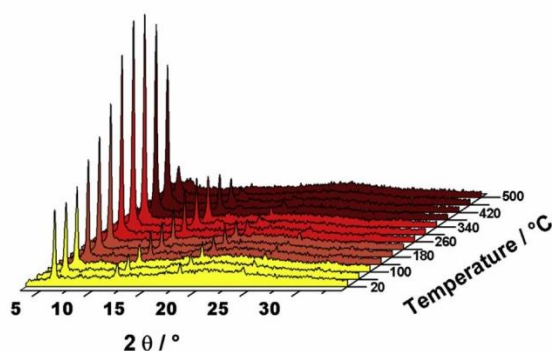


Fig. 10. TD-PXRD patterns of [Al(OH)(BPDC-NH₂)]·1.7DMF·H₂O (3), top, and [Al(OH)(BPDC-SO₂)]·2.5DMF (4), bottom, collected in air.

Table 2

The summarized results of the TG measurements of compounds 1, 2, 3 and 4.

Compound	Removal of H ₂ O	Removal of DMF	Framework decomposition
[Al(OH)(NDC-(NO ₂) ₂)]·DMF (1)	—	50–280 °C	above 340 °C
[Al(OH)(BPDC-NO ₂)]·1.7DMF·0.8H ₂ O (2)	50–100 °C	140–260 °C	above 360 °C
[Al(OH)(BPDC)(NH ₂)]·1.7DMF·H ₂ O (3)	50–100 °C	140–260 °C	above 400 °C
[Al(OH)(BPDC-SO ₂)]·2.5DMF (4)	—	50–280 °C	above 420 °C

measurements, also sorption measurements using hydrogen (at 77 K), carbon dioxide (at 298 K) and methane (at 298 K) were performed (Table 3). The PXRD patterns of the title compounds after the sorption measurements (Fig. S3) show that the frameworks are stable after the removal of the guest molecules.

All four title compounds are permanently porous towards the four gases used in the study. Evaluation of the type-I N₂ sorption isotherms (Fig. 11) yields values of $a_{\text{BET}} = 578 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $V_{\text{mic}} = 0.23 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ for 1. As expected, these values are smaller than the ones observed for DUT-4, which can be explained by the presence of functional groups. The decrease is larger than expected since, in accordance with the results of the PXRD measurements, not the fully opened framework structure is formed as it is the case for DUT-4. In contrast, the a_{BET} and V_{mic} values of 2, 3 and 4 are similar to the ones observed for DUT-5 ($a_{\text{BET}}: 1530\text{--}1966 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $V_{\text{mic}} = 0.66\text{--}0.79 \text{ vs } 0.81 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$).

The results of the measurements using the other gases are also summarized in Table 3, the sorption isotherms are given in the supporting information (Figs. S4–S5). Based on the steeper uptake at low pressures we conclude that [Al(OH)(NDC-(NO₂)₂)] (1) has the highest affinity towards H₂ and CH₄. This observation is due to the smaller pore diameter, which leads to stronger host guest interactions. In addition, it could be possible that NO₂-groups of adjacent linker molecules could interact with the gas molecules. While 1 shows the highest CH₄ uptake, compound 2 exhibits the lowest capacity at a pressure of 100 kPa (up to 1.5 wt%) probably due to the combination of the large surface area and the presence of the NO₂-groups.

Larger differences are observed in the CO₂ adsorption, which leads to values between 1.5 and 11.6 wt%. Due to the smaller pores, [Al(OH)(NDC-(NO₂)₂)] (1) also shows the largest CO₂ uptake at small pressures (<50 kPa). Unexpectedly, the –NH₂ functionalized compound 3 with the highest specific surface area exhibits the smallest uptake. This observation is in contrast to previous reports,

Table 3

Apparent specific surface areas, micropore volumes values (derived from the N₂ sorption measurements) and maximum uptake of CO₂, H₂ and CH₄ (~100 kPa) of the four title compounds. For comparison, literature values for DUT-4 [6], DUT-5 [6] and MOF-253 [13] are also given (n.c. = not comparable since they were determined under different conditions).

Compound	a_{BET} [m ² g ⁻¹]	V_{mic} [cm ³ g ⁻¹]	CO ₂ [wt%]	H ₂ [wt%]	CH ₄ [wt%]
[Al(OH)(NDC-(NO ₂) ₂)] (1)	578	0.23	10.0	1.0	1.2
DUT-4	1308	0.68	4.4 ^a	n.c.	n.c.
[Al(OH)(BPDC-NO ₂)] (2)	1677	0.67	7.7	1.5	0.9
[Al(OH)(BPDC)(NH ₂)] (3)	1966	0.79	1.5	1.2	0.4
[Al(OH)(BPDC-SO ₂)] (4)	1530	0.66	11.6	0.6	0.5
DUT-5	1613	0.81	—	n.c.	n.c.
MOF-253	2160	0.89	4.3	—	—

^a Estimated from the high pressure sorption curve reported in Ref. [6].

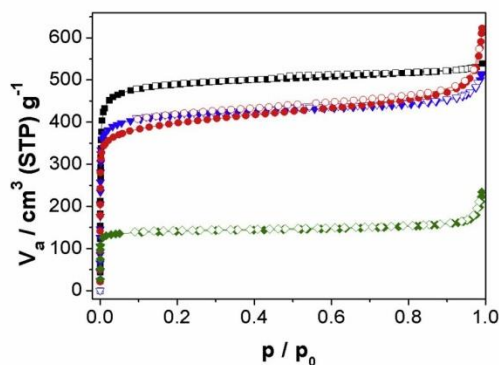


Fig. 11. N_2 adsorption–desorption isotherms (performed at 77 K) of [Al(OH)(NDC-(NO₂)₂)] (**1**) (olive, diamonds), [Al(OH)(BPDC-NO₂)] (**2**) (blue, triangles), [Al(OH)(BPDC-NH₂)] (**3**) (black, squares) and [Al(OH)(BPDC-SO₂)] (**4**) (red, circles); after activation at 180 °C for 16 h (**2**, **3**) and at 250 °C for 16 h (**1**, **4**). Filled symbols mark the adsorption, while the empty symbols stand for the desorption. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

which state that CO₂ adsorption is improved when the MOFs are functionalized with amino groups [29]. Comparing the three functionalized DUT-5 analogs, [Al(OH)(BPDC-SO₂)] shows the highest uptake at 100 kPa followed by [Al(OH)(BPDC-NO₂)] and [Al(OH)(BPDC-NH₂)] (11.6, 7.7 and 1.5 wt%, respectively) although the inverse trend was observed for the specific surface areas and micropore volumes.

4. Conclusion

Summarizing our results, we described four new functionalized aluminum based MOFs which exhibit permanent porosity: [Al(OH)(NDC-(NO₂)₂)] (**1**), [Al(OH)(BPDC-NO₂)] (**2**), [Al(OH)(BPDC-NH₂)] (**3**) and [Al(OH)(BPDC-SO₂)] (**4**) using dinitro-functionalized 2,6-naphthalenedicarboxylic acid, amino-, nitro- and sulfone-functionalized 4,4'-biphenyldicarboxylic acid, respectively, as linker molecules. The structures are analogs of MIL-69 (**1**) and DUT-5 (**2**, **3**, **4**) and exhibit any framework flexibility in their framework. In contrast to MIL-69, which is non-porous, the functionalized derivative is porous towards all studied gases. All described compounds are thermally stable up to at least 320 °C in air. For the DUT-5 based compounds the incorporation of functional groups has only a small influence on the specific surface area and microporosity as determined from the N_2 sorption curves. Large differences are observed in the low pressure adsorption of CO₂. Compound **1** containing two NO₂-groups shows a strong affinity towards CO₂.

Acknowledgment

The authors acknowledge the Deutsche Forschungsgemeinschaft (SPP1362) for funding and Dr. Helge Reinsch for fruitful discussions.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.01.030>.

References

- [1] Themed issue on Metal-Organic Frameworks, Chem. Soc. Rev. (2009) 1201.
- [2] Themed issue on Metal-Organic Frameworks, Chem. Rev. (2012) 673.
- [3] Themed issue on Metal-Organic Frameworks, Chem. Soc. Rev. (2014) 5415.
- [4] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, Microporous Mesoporous Mater. 73 (2004) 3.
- [5] V. Colombo, S. Galli, H.J. Choi, G.D. Han, A. Maspero, G. Palmisano, N. Masciocchi, J.R. Long, Chem. Sci. 2 (2011) 1311.
- [6] I. Senkova, F. Hoffmann, M. Fröba, J. Getzschmann, W. Bohlmann, S. Kaskel, Microporous Mesoporous Mat. 122 (2009) 93.
- [7] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Science 295 (2002) 469.
- [8] A. Comotti, S. Bracco, P. Sozzani, S. Horike, R. Matsuda, J. Chen, M. Takata, Y. Kubota, S. Kitagawa, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 13664.
- [9] N. Reimer, B. Gil, B. Marszalek, N. Stock, CrystEngComm 14 (2012) 4119.
- [10] C. Volklinger, T. Loiseau, N. Guillou, G. Férey, E. Elkaim, Solid State Sci. 11 (2009) 1507.
- [11] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, Eur. J. 10 (2004) 1373.
- [12] T. Loiseau, C. Mellot-Draznieks, H. Muguerra, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, C.R. Chim. 8 (2005) 765.
- [13] E.D. Bloch, D. Britt, C. Lee, C.J. Doonan, F.J. Uribe-Romo, H. Furukawa, J.R. Long, O.M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 14382.
- [14] S. Biswas, T. Rémy, S. Couck, D. Denysenko, G. Rampelberg, J.F.M. Denayer, D. Volkmer, C. Detavernier, P.V.D. Voort, Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 3552.
- [15] T. Ahnfeldt, D. Gunzelmann, T. Loiseau, D. Hirsemann, J. Senker, G. Férey, N. Stock, Inorg. Chem. 48 (2009) 3057.
- [16] J. Wack, R. Siegel, T. Ahnfeldt, N. Stock, L. Mafrá, J. Senker, J. Phys. Chem. C 117 (2013) 19991.
- [17] S. Biswas, T. Ahnfeldt, N. Stock, Inorg. Chem. 50 (2011) 9518.
- [18] D. Himsl, D. Wallacher, M. Hartmann, Angew. Chem. 121 (2009) 4710.
- [19] S. Couck, J.F.M. Denayer, G.V. Baron, T. Remy, J. Gascon, F. Kapteijn, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 6326.
- [20] S.M. Cohen, Chem. Rev. (2011) 970.
- [21] N. Stock, Microporous Mesoporous Mat. 129 (2010) 287.
- [22] H. Reinsch, N. Stock, Microporous Mesoporous Mat. 171 (2013) 50.
- [23] Topas Academics 4.1, Coelho Software, 2007.
- [24] J. Rouquerol, P. Llewellyn, P. Rouquerol, F. Rodriguez-Reinoso, N. Seaton, Elsevier, New York 160 (2007) 49.
- [25] A.T. Nielsen, A.A. DeFusco, T.E. Browne, J. Org. Chem. 50 (1985) 4211.
- [26] V.K. Olkhovik, A.A. Pap, V.A. Vasilevskii, N.A. Galinovskii, S.N. Tereshko, Russ. J. Org. Chem. 44 (2008) 1172.
- [27] V.K. Olkhovik, D.A. Vasilevskii, A.A. Pap, G.V. Kalechys, Y.V. Matvienko, A.G. Baran, N.A. Halinowski, V.G. Petushok, ARKIVOC (2008) xi.
- [28] Materials Studio Version 5.0, Accelrys Inc, San Diego, 2009.
- [29] B. Arstad, H. Fjellvåg, K. Kongshaug, O. Swang, R. Blom, Adsorption 14 (2008) 755.

Supporting Information**Four new Al-based microporous metal-organic framework compounds with MIL-53-type structure using functionalized extended linker molecules**

Selda Halis^a, Nele Reimer^a, Arne Klinkebiel^b, Ulrich Lüning^b and Norbert Stock^a

^aInstitut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität, Max-Eyth-Straße 2, D-24118 Kiel, Germany

^bOtto Diels-Institut für Organische Chemie, Christian-Albrechts-Universität, Otto-Hahn-Platz 4, D-24098 Kiel, Germany

1. Synthesis of functionalized linker molecules
2. IR spectroscopy
3. Powder X-Ray diffraction patterns of compounds 1, 2, 3 and 4 after N₂-sorption measurements
4. CO₂-, H₂- and CH₄-sorption measurements of 1, 2, 3 and 4
5. CO₂-adsorption isotherms (at 298 K, 303 K, 308 K) of compounds 1 and 4
6. Structural model of compounds 2, 3 and 4
7. PXRD pattern of the activated compounds 1 and 4
8. Pawley-Fit of [Al(OH)(NDC-NO₂)₂] after activation and the lattice parameters
9. Structural model of the activated compound 1

1. Synthesis of functionalized linker molecules

General

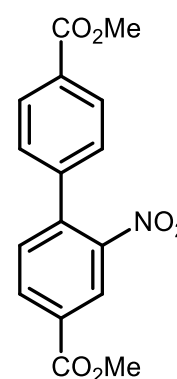
Dimethyl biphenyl-4,4'-dicarboxylate was purchased from Sigma-Aldrich Chemicals Co., palladium on activated charcoal was bought from Alfa Aesar GmbH & Co. KG.

NMR spectra were recorded on Bruker DRX 500 or AV 600 instruments. Assignments are supported by COSY, HSQC, and HMBC. Even when obtained by DEPT, the type of ^{13}C signal is always listed as singlet, doublet, etc. All chemical shifts are referenced to the residual proton or carbon signal of the solvent.

EI/CI mass spectra were recorded with a Finnigan MAT 8200 or MAT 8230.

Dimethyl 2-nitro-biphenyl-4,4'-dicarboxylate ((CH₃)₂BPDC-NO₂, 5)^[1]

A solution of 5.00 g (18.5 mmol) of dimethyl biphenyl-4,4'-dicarboxylate in 50 mL of conc. sulfuric acid was cooled to 5 °C and carefully treated with a cold mixture of 3 mL of 55 % nitric acid and 4 mL of conc. sulfuric acid, so that the temperature did not exceed 10 °C. After complete addition, the mixture was stirred at room temp. for 24 h. The yellow solution was diluted with 150 mL of ice water and additional 50 mL of a sat. solution of sodium chloride, followed by extraction with 3 x 100 mL of chloroform. The extract was washed with 100 mL of a sat. solution of sodium hydrogen carbonate, dried over anhydrous magnesium sulfate, and the solvent was removed in vacuo. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, cyclohexane/ethyl acetate, 2:1, R_f = 0.50) to separate the desired product from the dinitrated compound (R_f = 0.32). A colourless solid (4.67 g, 80 %) was obtained.



Melting point: 99 – 100 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.56 (d, J = 1.7 Hz, 1H, Ar-*H*-3), 8.23 (dd, J = 1.7 Hz, J = 8.0 Hz, 1H, Ar-*H*-5), 8.12 (m_c (d), J = 8.4 Hz, 2H, Ar'-*H*-2,6), 7.55 (d, J = 8.0 Hz, 1H, Ar-*H*-6), 7.41 (m_c (d), J = 8.4 Hz, 2H, Ar'-*H*-3,5), 4.00 (s, 3H, Ar-CO₂CH₃), 3.95 (s, 3H, Ar'-CO₂CH₃) ppm.

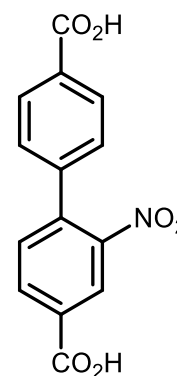
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl₃): δ = 166.45 (s, Ar'-CO₂Me), 164.71 (s, Ar-CO₂Me), 148.98 (s, Ar-C-NO₂), 141.07 (s, Ar'-C-1), 139.49 (s, Ar-C-1), 133.10 (d, Ar-C-5), 132.09 (d, Ar-C-6), 131.06 (Ar'-C-2,6), 130.52 (s, Ar-C-4), 130.05 (s, Ar'-C-4), 127.88 (d, Ar'-C-3,5), 125.49 (d, Ar-C-3), 52.86 (q, Ar'-CO₂CH₃), 52.32 (q, Ar-CO₂CH₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 315 (27) [M]⁺, 287 (100) [M - 2CH₃ + 2H]⁺, 284 (74) [M - CH₃O]⁺, 228 (59) [M - C₄H₇O₂]⁺.

MS (CI, pos., isobutane): m/z (%) = 316 (100) [M + H]⁺.

2-Nitrobiphenyl-4,4'-dicarboxylic acid (H₂BPDC-NO₂, 6)^[2]

A suspension of 8.86 g (8.50 mmol) of dimethyl 2-nitrobiphenyl-4,4'-dicarboxylate (**5**) in 55 mL of dry THF and 55 mL of an aqueous solution of potassium hydroxide (1 M) was stirred at room temp. for 24 h. The THF was distilled off under reduced pressure and the aqueous residue was acidified with hydrochloric acid (6 M). The precipitate was filtered off and dried in high vacuum to give 2.34 g (8.15 mmol, 96 %) of a colourless solid.



Melting point: > 300 °C.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ = 13.41 (s, 2H, CO₂H), 8.47 (d, 1H, *J* = 1.6 Hz, Ar-*H*-3), 8.28 (dd, 1H, *J* = 1.6 Hz, *J* = 8.0 Hz, Ar-*H*-5), 8.03 (m_c (d), 2H, *J* = 8.1 Hz, Ar'-*H*-2,6), 7.72 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-*H*-6), 7.52 (m_c (d), 2H, *J* = 8.1 Hz, Ar'-*H*-3,5) ppm.

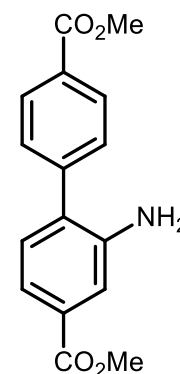
¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆): δ = 167.30 (s, Ar'-CO₂H), 165.73 (s, Ar-CO₂H), 148.94 (s, Ar-C-NO₂), 141.13 (s, Ar'-C-1), 138.74 (s, Ar-C-1), 133.75 (d, Ar-C-5), 132.99 (d, Ar-C-6), 132.27 (s, Ar-C-4), 131.38 (s, Ar'-C-4), 130.13 (d, Ar'-C-2,6), 128.56 (d, Ar'-C-3,5), 125.49 (d, Ar-C-3) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 287 (24) [M]⁺, 259 (100) [M - CO]⁺, 214 (56) [M - CO - CO₂H]⁺, 151 (56) [M - 2CO₂H - NO₂]⁺.

MS (CI, pos., isobutane): *m/z* (%) = 288 (100) [M + H]⁺.

Dimethyl 2-aminobiphenyl-4,4'-dicarboxylate ((CH₃)₂BPDC-NH₂, 7)^[1]

A solution of 500 mg (1.59 mmol) of dimethyl 2-nitrobiphenyl-4,4'-dicarboxylate (**5**) in 10 mL of dry THF was treated with 160 mg of palladium on activated charcoal (10 %) and stirred for 24 h at room temp. under a hydrogen atmosphere (1 bar, TLC-control, silica gel, cyclohexane/ethyl acetate, 1:1, R_f = 0.67). The catalyst was filtered off using celite and the solvent was removed in vacuo to give 446 mg (1.58 mmol, 99 %) of a colourless solid.



Melting point: 172 – 173 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.12 (m_c (d), *J* = 8.5 Hz, 2H, Ar'-*H*-3,5), 7.55 (m_c (d), *J* = 8.5 Hz, 2H, Ar'-*H*-2,6), 7.48 (dd, *J* = 1.6 Hz, *J* = 7.9 Hz, 1H, Ar-*H*-5), 7.45 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H, Ar-*H*-3), 7.18 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, Ar-*H*-6), 3.95 (s, 3H, Ar'-CO₂CH₃), 3.91 (s, 3H, Ar-CO₂CH₃), 3.88 (s, 2H, NH₂) ppm.

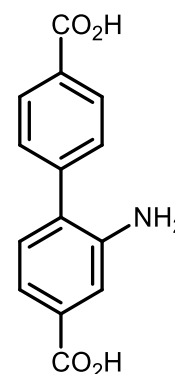
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 166.99 (s, Ar-CO₂Me), 166.72 (s, Ar'-CO₂Me), 143.52 (s, Ar-C-NH₂), 143.36 (s, Ar'-C-1), 130.72 (s, Ar-C-4), 130.47 (s, Ar'-C-4), 130.32 (d, Ar-C-6), 130.21 (d, Ar'-C-2,6), 129.49 (s, Ar-C-1), 128.85 (d, Ar'-C-3,5), 119.69 (d, Ar-C-5), 116.66 (d, Ar-C-3), 52.20 (q, CH₃), 52.11 (q, CH₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 285 (100) [M]⁺.

MS (CI, pos., isobutan): *m/z* (%) = 286 (100) [M + H]⁺.

2-Aminobiphenyl-4,4'-dicarboxylic acid (H₂BPDC-NH₂, 8)^[3]

A suspension of 296 mg (1.04 mmol) of dimethyl 2-aminobiphenyl-4,4'-dicarboxylate (**7**) in 6.5 mL of dry THF and 5.6 mL of an aqueous solution of potassium hydroxide (1 M) was stirred at room temp. for 24 h. THF was distilled off under reduced pressure and the residue was acidified with hydrochloric acid (6 M). The precipitate was filtered off and dried in high vacuum to give 247 mg (1.02 mmol, 98 %) of a colourless solid.



Melting point: > 300 °C.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ = 8.04 (m_c (d), 2H, J = 8.4 Hz, Ar'-H-3,5), 7.66 (s, 1H, Ar-H-3), 7.63 (m_c (d), 2H, J = 8.4 Hz, Ar'-H-2,6), 7.48 (d, 1H, J = 7.9 Hz, Ar-H-5), 7.28 (d, 1H, J = 7.9 Hz, Ar-H-6) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆): δ = 167.51 (s, Ar'-CO₂H), 167.48 (s, Ar-CO₂H), 142.74 (s, Ar-C-NH₂), 140.65 (s, Ar'-C-1), 132.40 (s, Ar-C-1), 131.67 (s, Ar-C-4), 131.20 (d, Ar-C-6), 130.41 (s, Ar'-C-4), 130.24 (d, Ar'-C-3,5), 129.41 (d, Ar'-C-2,6), 121.60 (d, Ar-C-5), 119.36 (d, Ar-C-3) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 257 (100) [M]⁺.

MS (CI, pos., isobutane): m/z (%) = 258 (100) [M + H]⁺.

1. IR spectroscopy^[4]

In the IR spectrum of $[\text{Al}(\text{OH})(\text{NDC}-(\text{NO}_2)_2)]\cdot\text{DMF}$ **1** (black), the asymmetric and symmetric vibrations and of the coordinating carboxylate groups are observed at 1602 and 1439 cm^{-1} (Fig. S1, top). The asymmetric and symmetric N-O stretching vibrations of the NO_2 groups are located at 1530 and 1347 cm^{-1} ; the C-N stretching vibration is of weak intensity and occurs at 896 cm^{-1} . The IR spectrum of the as-synthesized compound **1** (black) reveals a band at 1674 cm^{-1} which is assigned to the CO stretching vibration of the residual DMF molecules within the pores. After activation at 180 °C in vacuo, the bands that are due to the presence of DMF disappear (blue).

In the IR spectrum of the as-synthesized compound **2** (black), the asymmetric and symmetric stretching vibrations of the coordinating carboxylate groups are observed at 1605 and 1431 cm^{-1} (Fig. S1, bottom). The DMF containing compound **2** reveals a band at 1665 cm^{-1} , which can be attributed to the stretching vibration of the carbonyl groups of residual DMF molecules in the pores. The characteristic N-O stretching vibrations of the nitro groups are observed at 1535 and 1358 cm^{-1} ; the weak C-N stretching vibration results in a band at 835 cm^{-1} . Furthermore, the as-synthesized compound **2** shows a small broad band at 3379 cm^{-1} , which indicates the presence of water molecules within the pores. After activation at 180 °C in vacuo, the activated compound (blue spectrum) exhibits no bands that can be assigned to DMF or water molecules. This proves the full removal of the guest molecules from the pores.

In the IR spectrum of the as-synthesized compound **3**, the bands at 1599 and 1496 cm^{-1} indicate the presence of coordinating carboxylate groups (Fig. S2, top). In addition, the as-synthesized compound **3** reveals a band at 1662 cm^{-1} , which can be attributed to the stretching vibration of the carbonyl groups of DMF molecules in the pores. Due to the presence of the NH_2 group and water molecules, broad bands are observed between 3671 and 3064 cm^{-1} . The weak signals at 1280 cm^{-1} and 1192 cm^{-1} can be attributed to the C-N stretching vibration. In the spectrum of the activated compound (blue), the characteristic bands of DMF disappear after removal of guest molecules by activation at 180 °C in vacuo.

The IR spectrum of the as-synthesized sample **4** shows the two characteristic bands at 1607 and 1478 cm^{-1} for the asymmetric and symmetric C-O stretching vibrations of the coordinating carboxylate groups (Fig. S2, bottom). The C=O stretching vibration of DMF is observed at 1667 cm^{-1} . The preservation of the sulfone groups is demonstrated by the bands at 1300 and 1137 cm^{-1} , which are due to the asymmetric and symmetric stretching vibrations. The band at 586 cm^{-1} can be assigned to the scissor vibration of the SO_2 -group. The bands of the sulfone groups are still present in the spectrum of the activated compound and the band of the DMF is absent indicating a total removal of all DMF molecules during the activation process.

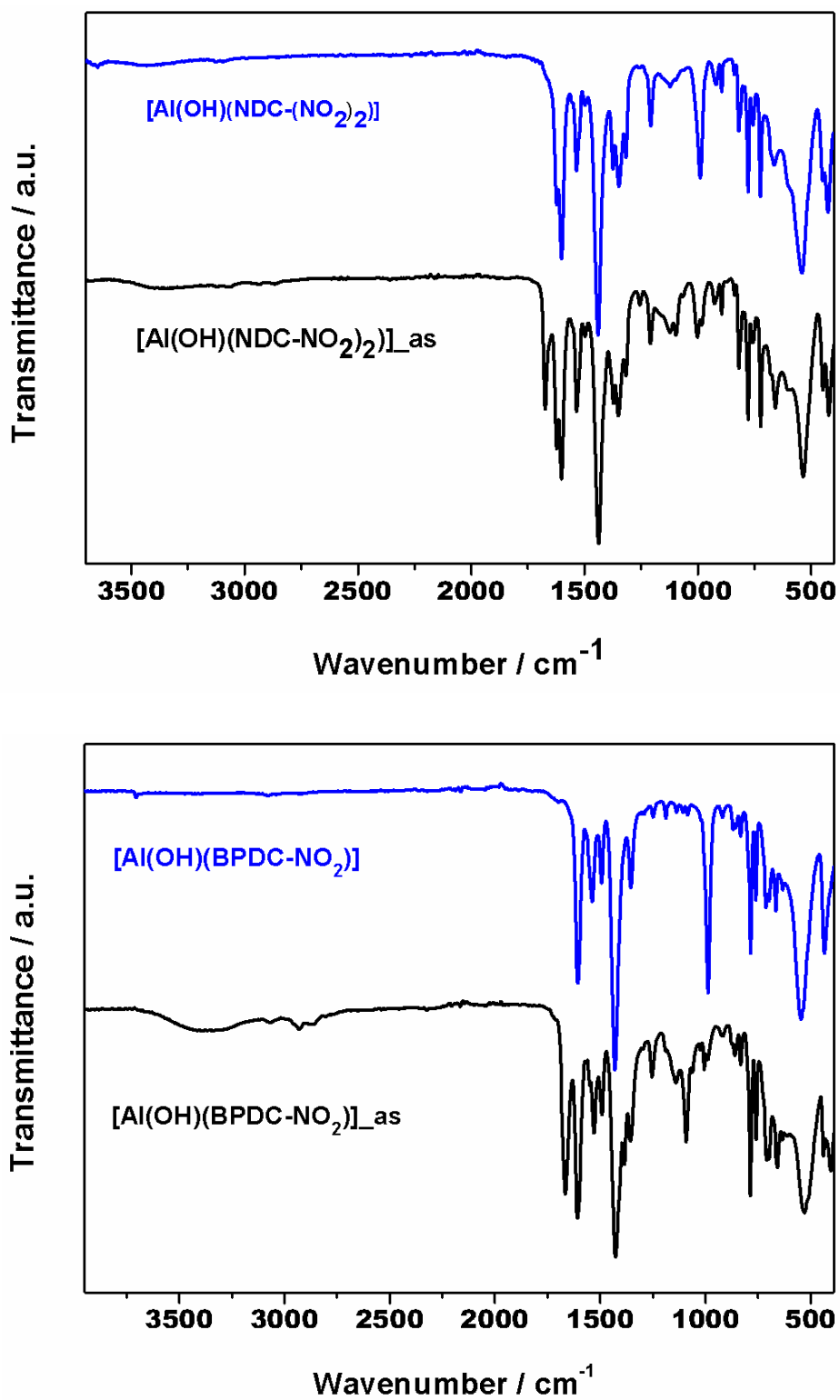


Fig. S1. Top: IR spectra of [Al(OH)(NDC-(NO₂)₂)]·DMF (1) (black) and activated [Al(OH)(NDC-(NO₂)₂)] (blue). Bottom: IR spectra of [Al(OH)(BPDC-NO₂)]·1.7DMF·0.8H₂O (2) (black) and activated [Al(OH)(BPDC-NO₂)] (blue).

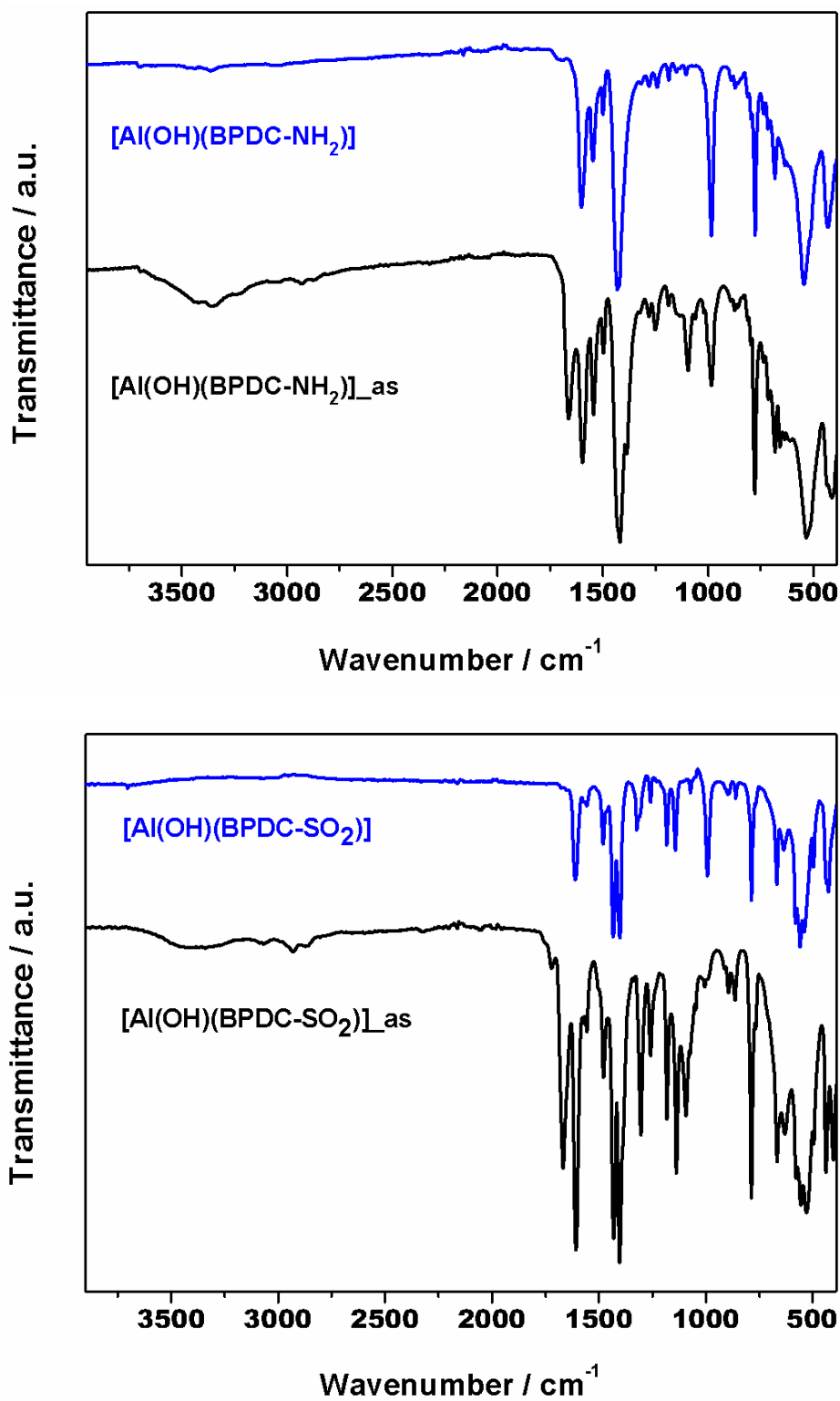


Fig. S2. Top: IR spectra of [Al(OH)(BPDC-NH₂)]·1.7DMF·H₂O (3) (red) and activated [Al(OH)(BPDC-NH₂)] (blue); Bottom: IR spectra of [Al(OH)(BPDC-SO₂)]·2.5DMF (4) (black) and activated [Al(OH)(BPDC-SO₂)] (blue).

2. Powder X-Ray diffraction patterns of compounds 1, 2, 3 and 4 after N₂-sorption measurements

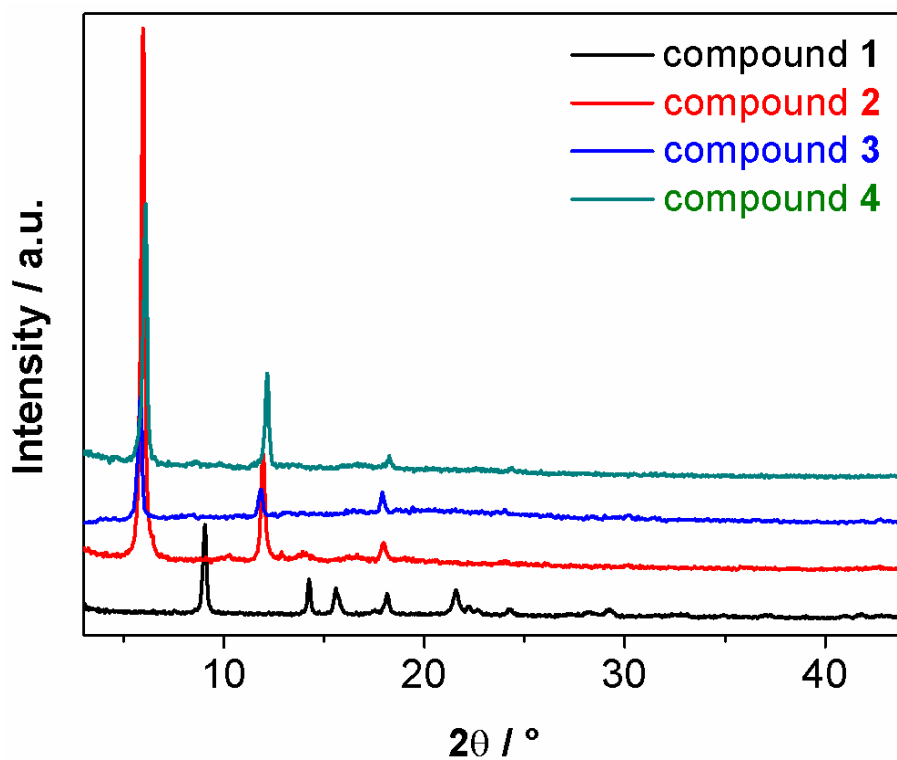


Fig. S3. PXRD patterns of [Al(OH)(NDC-(NO₂)₂)] (1) (black), [Al(OH)(BPDC-NO₂)] (2) (red), [Al(OH)(BPDC-NH₂)] (3) (blue) and [Al(OH)(BPDC-SO₂)] (4) (green) after N₂-sorption measurements.

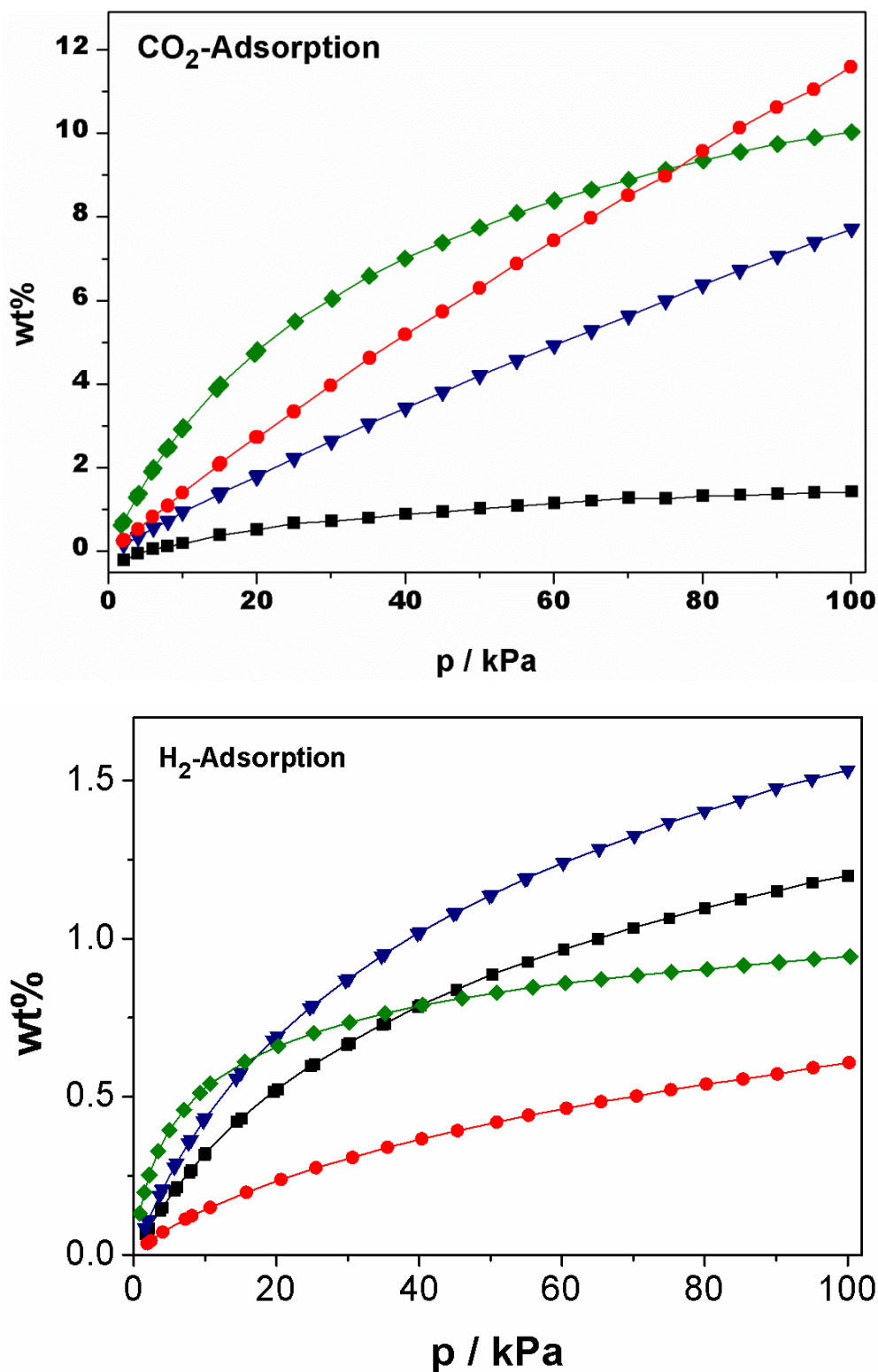
3. CO₂-, H₂- and CH₄-sorption measurements of 1, 2, 3 and 4

Fig. S4. Sorption isotherms of [Al(OH)(NDC-(NO₂)₂)] (1) (olive, diamonds), [Al(OH)(BPDC-NO₂)] (2) (blue, triangles), [Al(OH)(BPDC-NH₂)] (3) (black, squares) and [Al(OH)(BPDC-SO₂)] (4) (red, circles) towards CO₂ (top) and H₂ (bottom); compounds 2 (blue) and 3 (black) were activated at 180 °C for

16 h and 1 (olive) and 4 (red) at 250 °C for 16 h. The CO₂- and H₂- adsorption measurements were performed at 298 K and 77 K, respectively.

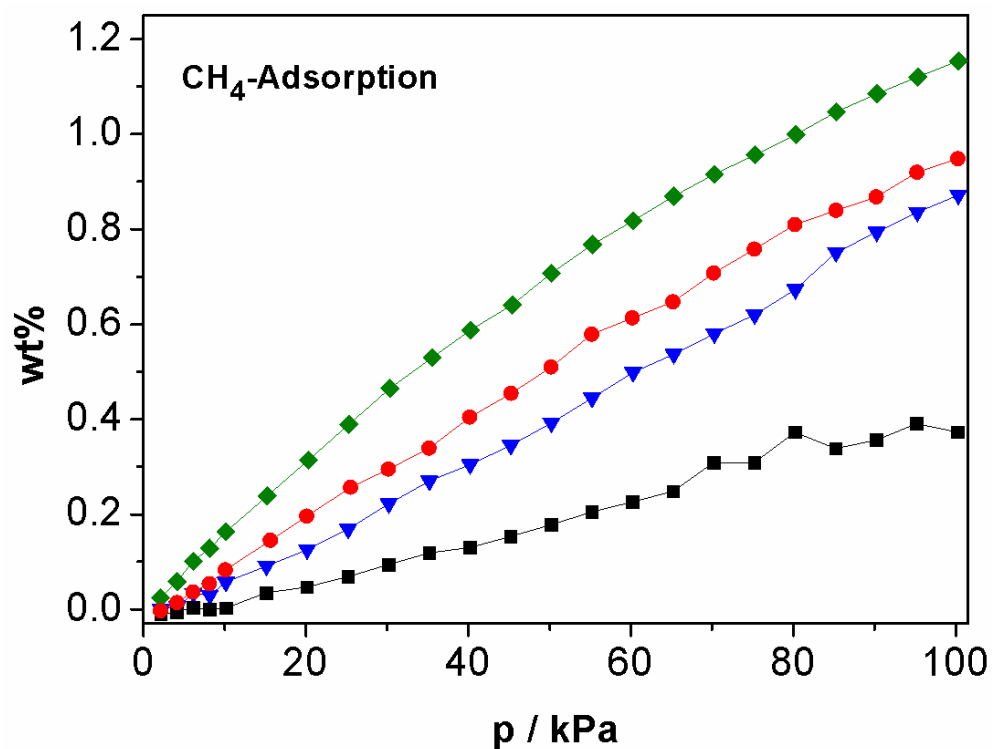


Fig. S5. CH₄-Sorption isotherms of [Al(OH)(NDC-(NO₂)₂)] (1) (olive, diamonds), [Al(OH)(BPDC-NO₂)] (2) (blue, triangles), [Al(OH)(BPDC-NH₂)] (3) (black, squares) and [Al(OH)(BPDC-SO₂)] (4) (red, circles); compounds 2 (blue), 3 (black) were activated at 180 °C for 16 h and 1 (olive), 4 (red) at 250 °C for 16 h. The CH₄-adsorption measurements were performed at 298 K.

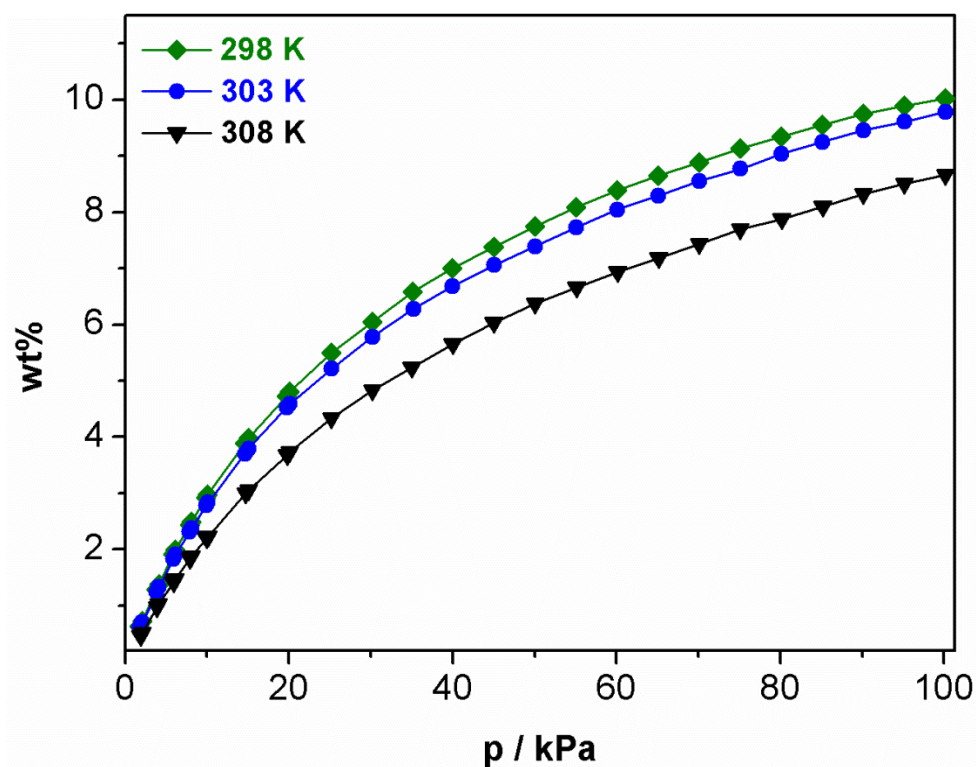
4. CO₂-adsorption isotherms (at 298 K, 303 K, 308 K) of compounds 1 and 4

Fig. S6. CO₂-adsorption isotherms of [Al(OH)(NDC-(NO₂)₂)] (1) performed at 298 K (olive, diamonds), 303 K (blue, circles) and 308 K (black, triangles), respectively. The compound was activated at 250 °C for 16h.

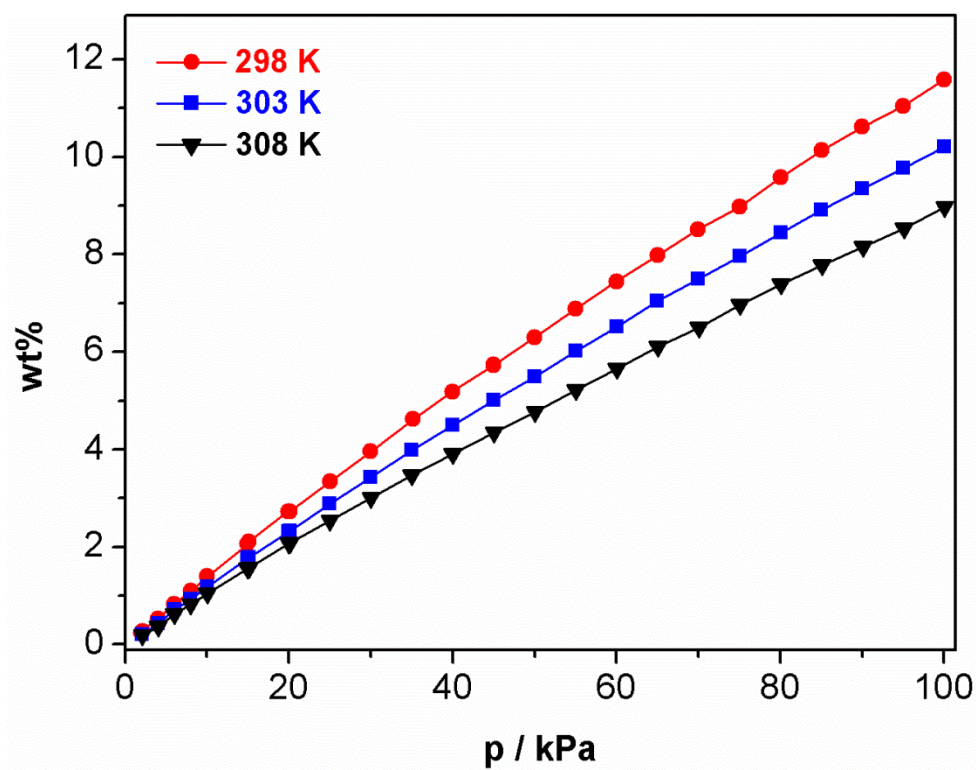


Fig. S7. CO₂-adsorption isotherms of [Al(OH)(BPDC-SO₂)] (4) measured at 298 K (red, circles), 303 K (blue, squares) and 308 K (black, triangles), respectively. The compound was activated at 250 °C for 16h.

5. Structural model of compounds 2, 3 and 4

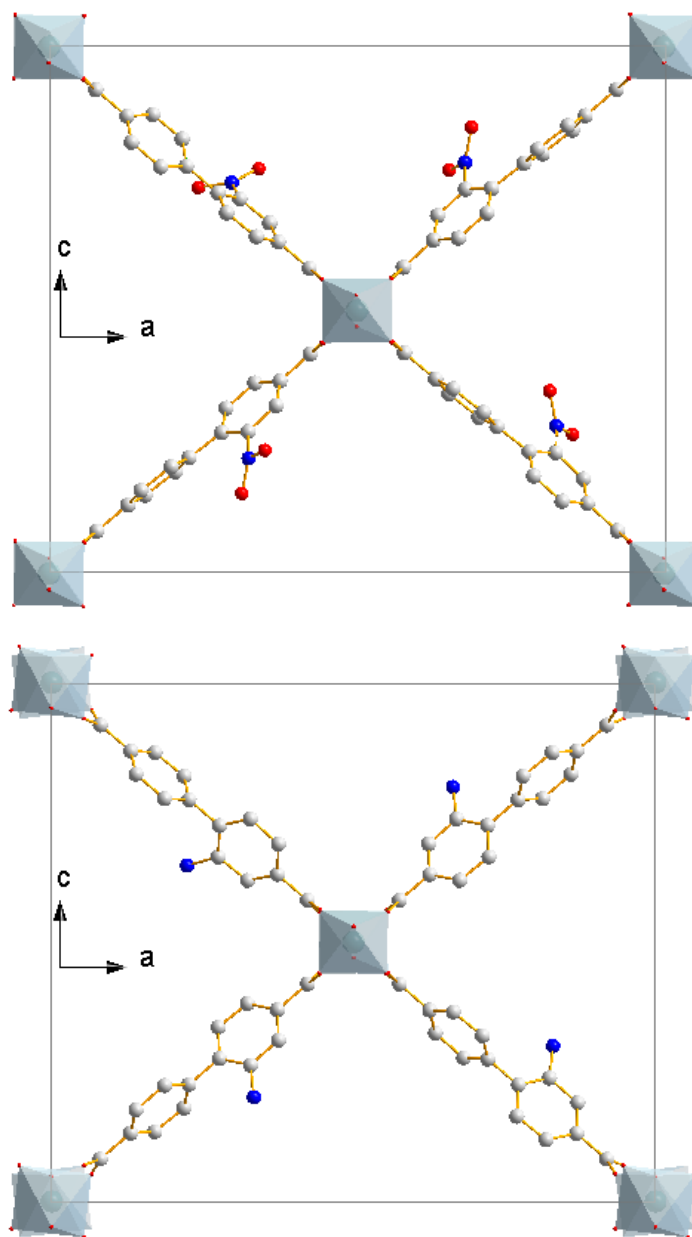


Fig. S8. Structural model of $[\text{Al}(\text{OH})(\text{BPDC-NO}_2)]$ (2) (top) and $[\text{Al}(\text{OH})(\text{BPDC-NH}_2)]$ (3) (bottom).

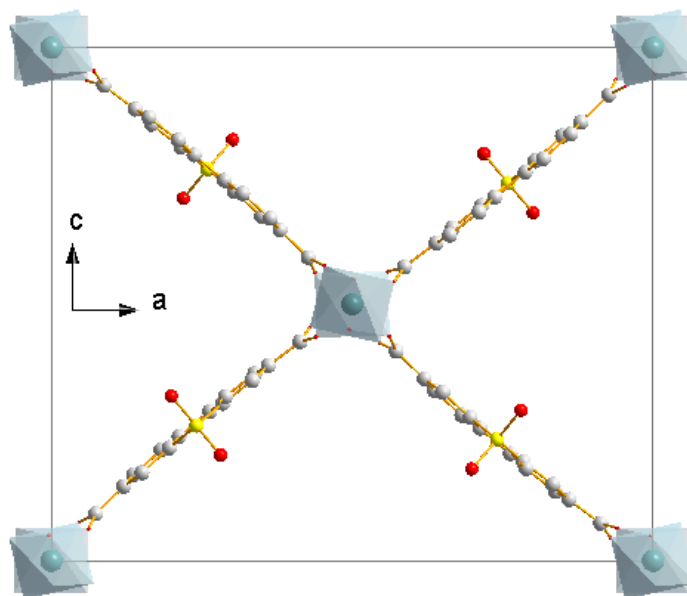


Fig. S9. Structural model of [Al(OH)(BPDC-SO₂)] (4).

6. PXRD pattern of the activated compound 4

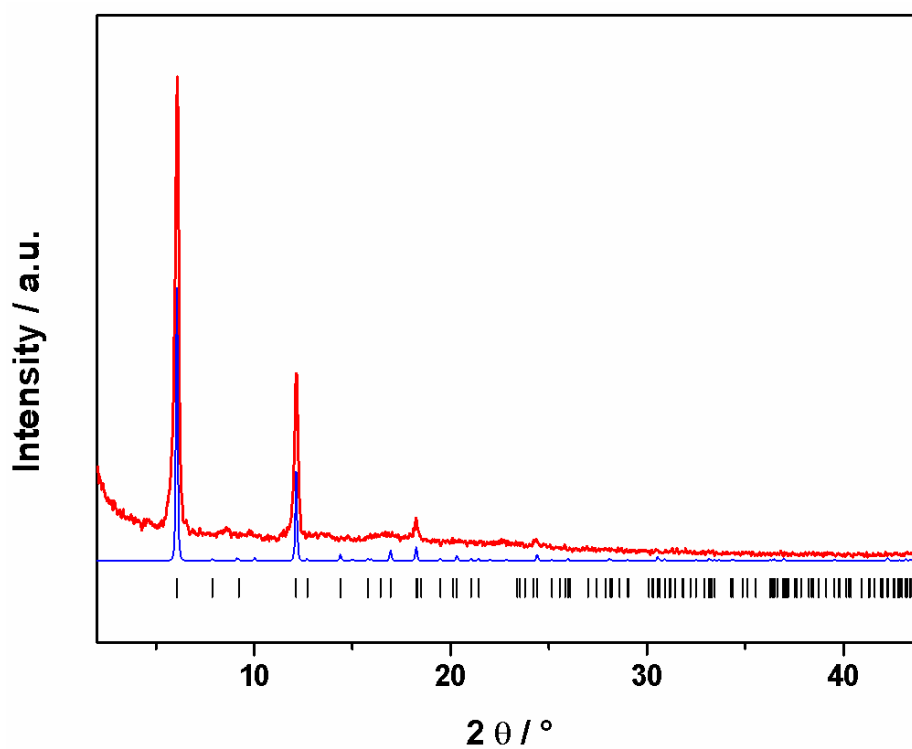


Fig. S10. PXRD pattern of the activated compound 4 ($[\text{Al}(\text{OH})(\text{BPDC}-\text{SO}_2)]$) (red); calculated PXRD pattern of 4 (blue); with the ticks marking the allowed Bragg positions (black).

8. Pawley-Fit of $[\text{Al}(\text{OH})(\text{NDC}-\text{NO}_2)_2]$ after activation and the lattice parameters

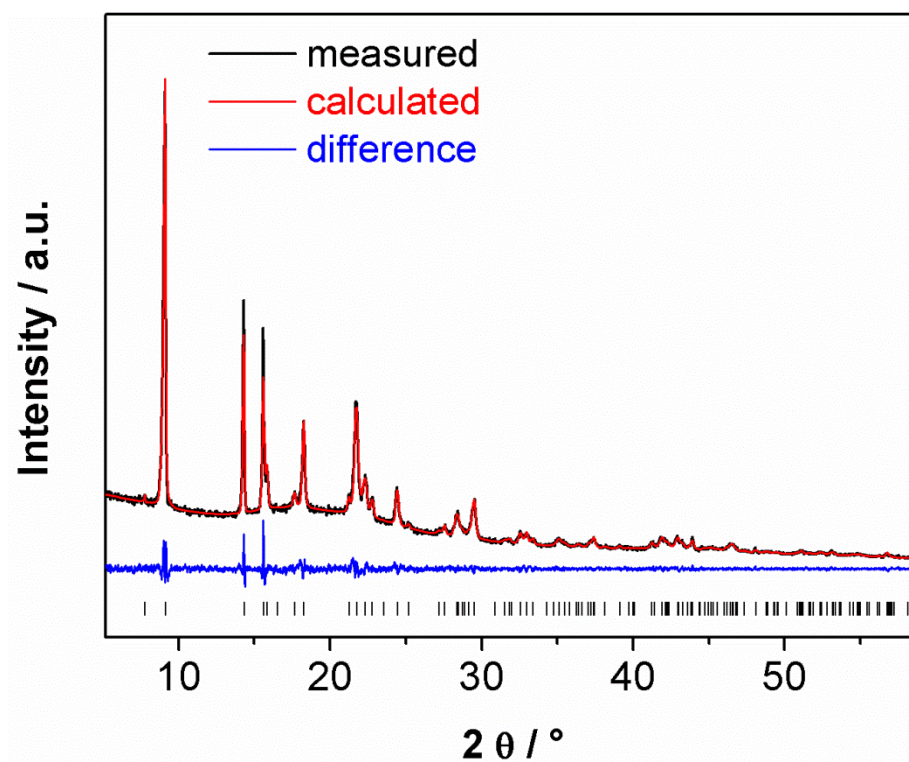


Fig. S11 Pawley-Fit of $[\text{Al}(\text{OH})(\text{NDC}-\text{NO}_2)_2]$ (1) after activation.

Table S1

Lattice parameters of the activated [Al(OH)(NDC-(NO₂)₂)] and the as synthesized compound **1** as obtained from the Pawley fit.

	[Al(OH)(NDC-(NO ₂) ₂)]	activ. [Al(OH)(NDC-(NO ₂) ₂)]
$a/\text{\AA}$	23.654(3)	22.678(1)
$b/\text{\AA}$	11.176(2)	10.727(1)
$c/\text{\AA}$	6.592(1)	6.5481(7)
$\beta/^\circ$	107.64(2)	90
$V / \text{\AA}^3$	1660.8(5)	1593.0(2)
r_{wp}	4.0	4.2

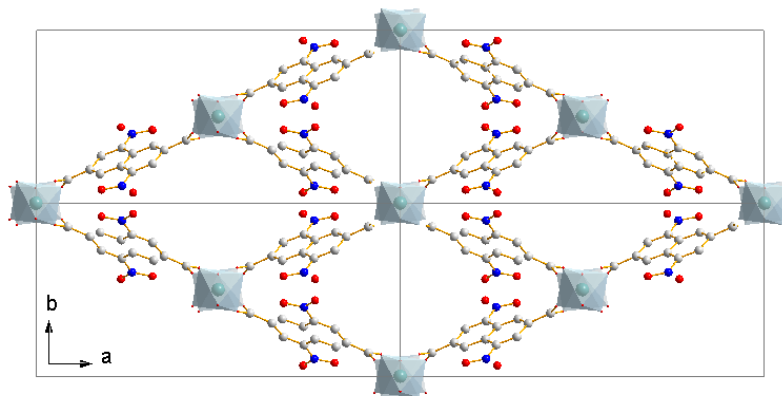
9. Structural model of the activated $[\text{Al}(\text{OH})(\text{NDC-NO}_2)_2]$ 

Fig. S12 Structural model of the activated compound 1.

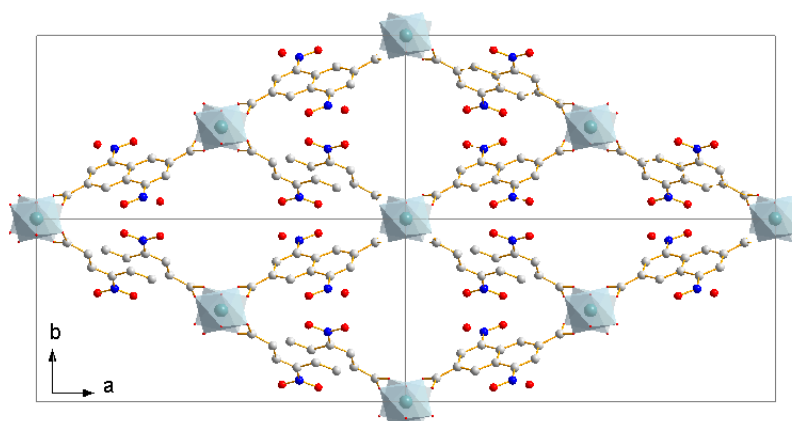


Fig. S13 Structural model of the as synthesized compound 1 for comparison.

Literature

- [1] V. K. Olkhovik, A. A. Pap, V. A. Vasilevskii, N. A. Galinovskii, S. N. Tereshko, *Russ. J. Org. Chem.* **2008**, *44*, 1172–1179.
- [2] B. Vercelli, G. Zotti, A. Berlin, M. Pasini, M. Natali, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8645.
- [3] R. K. Deshpande, J. L. Minnaar, S. G. Telfer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4702–4706; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4598–4602.
- [4] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3rd ed.; Wiley & Sons: West Sussex, U.K., **2004**.

6 Postsynthetische Modifikation

6.1 Einbindung von Wasserstoffbrückenbindungsbausteinen in MOFs durch kovalente postsynthetische Modifikation

6.1.1 Einleitung

Zur kovalenten Einbindung von Wasserstoffbrückenbindungsbausteinen in metallorganische Gerüstverbindungen sind entsprechend präfunktionalisierte Gerüststrukturen notwendig (s. Kap. 1.2). Zwar ist die direkte kovalente Funktionalisierung von unfunktionalisierten Strukturen möglich, aufgrund der zusätzlichen postsynthetischen Synthesestufen und den nötigen Reaktionsbedingungen jedoch nicht sonderlich praktikabel.^[133] Zur Einbindung geeignete funktionelle Gruppen sind prinzipiell alle, die eine effektive kovalente Verknüpfung mit einem externen Baustein ermöglichen. Für den Einbau von Wasserstoffbrückenbindungsbausteinen sind jedoch solche prädestiniert, die auch nach der postsynthetischen Modifikation als Teil des Wasserstoffbrückenbindungsmusters partizipieren. Auf diese Weise wird das erforderliche Porenvolumen auf ein Minimum reduziert. Eine Aminogruppe, welche sich nach postsynthetischer nucleophiler Substitutions- oder Additionsreaktion als Wasserstoffbrücken-Donor an dem eingebundenen Wasserstoffbrückenmuster beteiligt (s. Abb. 6.1), ist hierfür geeignet. Entsprechende Hydroxy- oder Thiol-funktionalisierte Strukturen bieten zwar ähnlich gute kovalente Einbindungsmöglichkeiten, die Abwesenheit eines vergleichbaren Wasserstoffbrücken-Donors nach der postsynthetischen Modifikation macht sie jedoch weniger attraktiv.

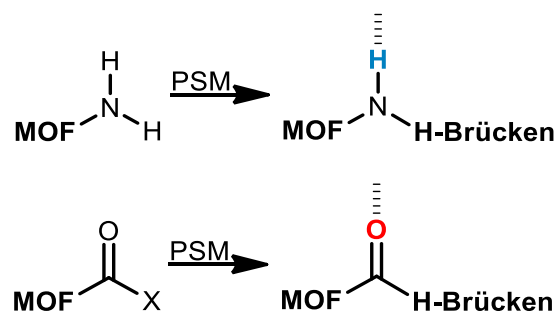


Abb. 6.1 Wasserstoffbrücken-Donor/-Akzeptor nach kovalenter postsynthetischer Modifikation an einen amino- oder einen carboxy-funktionalisierten MOF.

Präfunktionalisierte Gerüststrukturen mit entsprechenden Carbonylsauerstoffatomen sind vergleichsweise schwierig darzustellen (s. Abb. 6.1). Dies liegt zum einen an ihrer Labilität gegenüber den jeweiligen Synthesebedingungen der Gerüstbildung durch mögliche Hydrolyse, Addition, Oxidation, usw. Beim Einsatz von säurefunktionalisierten Linkern ist die Störung der Netzwerkformation durch Komplexbildung ein mögliches Problem. Beispiele Carbonsäure-funktionalisierter Strukturen sind aus diesem Grunde rar,^[285-286] auch Gerüstverbindungen mit freien Sulfonsäuren und/oder Sulfonaten sind selten beschrieben.^[287-288] Allerdings bieten entsprechend reaktive Derivate dieser funktionellen Gruppen eine vielversprechende Möglichkeit zur Einbindung von Wasserstoffbrückenbindungsbausteinen in metall-organische Netzwerke (s. Abb. 6.1).

Da die aus in dieser Arbeit synthetisierten funktionalisierten Linkern hervorgegangenen Strukturen für mögliche postsynthetische Modifikationen noch nicht zur Verfügung standen, wurden zwei alternative, bereits bekannte Systeme gewählt: Zum einen der amino-funktionalisierte CAU-1, zum anderen der Sulfonsäure-funktionalisierte Cr-MIL-101.

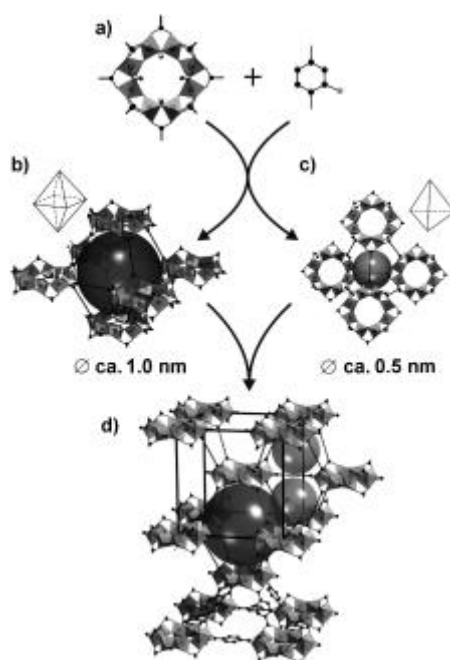


Abb. 6.2 CAU-1-NH₂: (a) Die achthedrigen Bausteine $[Al_8(OH)_4(OCH_3)_8]^{12+}$ (links) sind über jeweils zwölf Aminoterephthalat-Ionen (rechts) verbrückt. (b) Ein verzerrt oktaedrischer Käfig. (c) Ein tetraedrischer Käfig. (d) Kristallstruktur von CAU-1-NH₂. Die Kugeln verdeutlichen die unterschiedlich großen Porendurchmesser.^[289] (Bild aus [289]).

CAU-1 (CAU, *Christian-Albrechts-Universität*) wurde erstmals von STOCK^[289] publiziert und formiert sich bei der Reaktion von Aluminiumchlorid und Aminoterephthalsäure (BDC-NH₂, *benzene dicarboxylic acid*) in Methanol. Die Verbindung hat die Zusammensetzung $[\text{Al}_4(\text{OH})_2(\text{OCH}_3)_4(\text{H}_2\text{N-BDC})_3]_x\text{H}_2\text{O}$ und ist aus radförmigen Achtringen bestehend aus ecken- und kantenverknüpften AlO_6 -Polyedern aufgebaut. Dabei ist jedes Al^{3+} -Ion von einem Hydroxy- und zwei Methoxyionen umgeben. Die resultierenden achtgliedrigen Bausteine $[\text{Al}_8(\text{OH})_4(\text{OCH}_3)_8]^{12+}$ (s. Abb. 6.2, a) sind über jeweils zwölf Aminoterephthalat-Ionen untereinander verknüpft (jedes Al^{3+} -Ion ist also zusätzlich von drei Carboxylat-Ionen umgeben): Vier liegen in der Ebene und je vier darüber und darunter. Dies ergibt eine dreidimensionale Struktur mit zwei verschiedenartigen Käfigen: Einen verzerrt oktadedrischen (s. Abb. 6.2, b) mit einem Durchmesser von 1.0 nm und einem verzerrt tetraedischen (s. Abb. 6.2, c), mit einem Durchmesser von 0.45 nm. Das Porensystem ist zugänglich durch dreieckige Fenster mit einem Durchmesser von 0.3 - 0.4 nm. Die Verbindung ist permanent porös, hat eine Langmuir-Oberfläche von 1700 m²/g und ein Mikroporenvolumen von 0.52 cm³/g (s. Abb. 6.2, d). Die Zersetzungstemperatur liegt bei 310 °C. Als postsynthetische Modifizierung sind u. a. die Methylierung und die Amidierung (mittels Acetanhydrid) der Aminogruppe beschrieben.^[124,290]

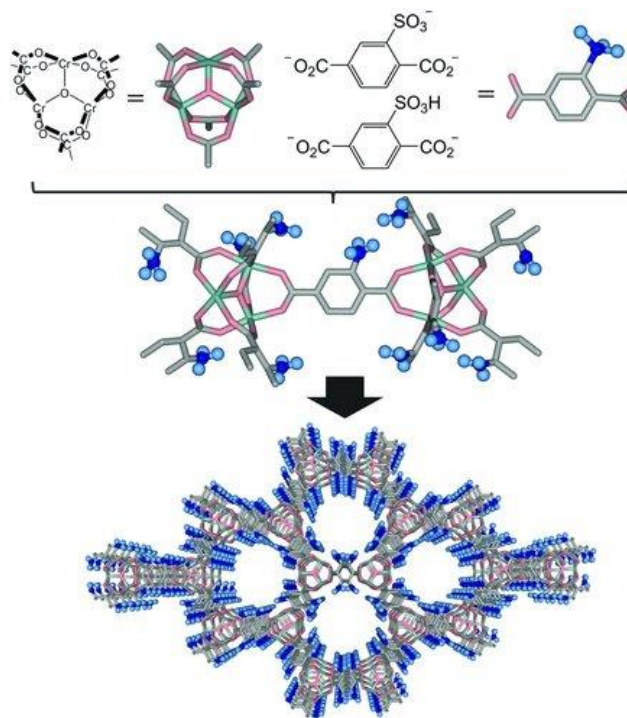


Abb. 6.3 **Oben:** Die trimeren Baueinheiten aus jeweils drei Chromatomen sind über die Sulfonsäure-funktionalisierten Terephthalat-Linker verknüpft. Ein Drittel der funktionellen Gruppen liegt zur Kompensation der Gerüstladungen als Sulfonat vor. **Unten:** Die dreidimensionale Gerüststruktur des Cr-MIL-101-SO₃H mit unterschiedlich großen Poren.^[291] (Bild aus [291]).

Der Cr-MIL-101-SO₃H (MIL, *Matériaux de l'Institut Lavoisier*) resultiert nach KITAGAWA^[291] aus der Reaktion von Natrium-2,5-dicarboxybenzol-sulfonat und Chrom(IV)oxid in Salzsäure und Wasser. In dem Netzwerk mit der Summenformel $[\text{Cr}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}(\text{BDC-SO}_3\text{H})_2(\text{BDC-SO}_3)]_n\text{H}_2\text{O}$ bilden jeweils drei Chromatome eine trimere Baueinheit (s Abb. 6.3). Dabei sind die Chromatome oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben, wobei jeweils vier von den umgebenden bidentaten Liganden und eines von terminalem Wasser oder einer Sulfonatgruppe stammen. Über ein sechstes sind die drei Chromatome zentral miteinander verknüpft ($\mu_3\text{O}$). Im Jahr 2005 berichtete FÉREY^[39] erstmalig von der entsprechenden unfunktionalisierten Cr-MIL-101-Struktur. Das dreidimensionale Netzwerk umfasst zwei mesoporöse Käfige mit einem Durchmesser von 2,9 nm und 3,4 nm, wobei ersterer durch pentagonale Fenster mit einem Durchmesser von 1,2 nm und letztere durch pentagonale und hexagonale Fenster mit einem Durchmesser von 1,45, bzw. 1,6 nm zugänglich sind. Die Sulfonsäure-funktionalisierte Verbindung ist stabil bis 325 °C und hat eine Oberfläche von 1915 m²/g (BET, *Brunnaur-Emmet-Teller*). Es ist bisher keine postsynthetische Modifizierung beschrieben.

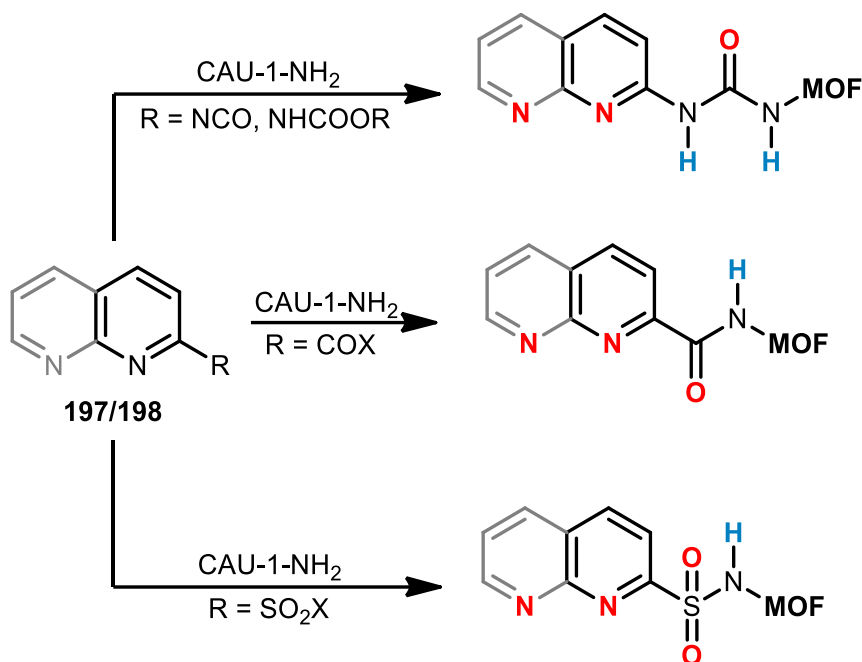


Abb. 6.4 Verschiedene Möglichkeiten zur kovalenten postsynthetischen Modifikation eines amino-funktionalisierten CAU-1 zum Einbau von Wasserstoffbrückenbindungsmustern.

Verschiedene Möglichkeiten der postsynthetischen Modifikation eines amino-funktionalisierten CAU-1 (s. Abb. 6.2) sind in Abb. 6.4 dargestellt. Als Wasserstoffbrückenbindungsbausteine eignen sich bspw. die funktionalisierten Pyridine und Naphthyridine **197** und **198**. Funktionalisierte Isocyanate und Carbamate sollten die entsprechenden Harnstoffe ergeben. Reaktive Sulfonsäure- und Carbonsäurederivate, wie Säurechloride, -anhydride oder -ester sollten zu den jeweiligen Amiden führen.

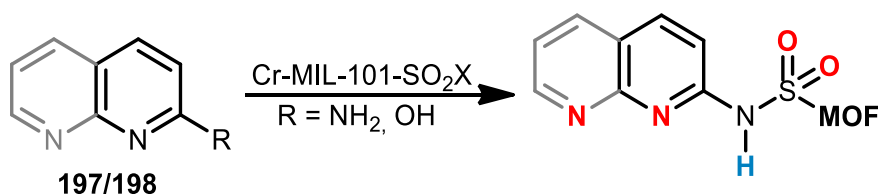


Abb. 6.5 Verschiedene Möglichkeiten zur kovalenten postsynthetischen Modifikation eines Sulfonsäure-funktionalisierten Cr-MIL-101 über ein entsprechend reaktives Intermediat zum Einbau von Wasserstoffbrückenbindungsmustern.

Für die postsynthetische Modifikation eines Sulfonsäure-funktionalisierten MOFs muss die Sulfonsäure selbst in ein reaktiveres (und nicht acides) Derivat überführt werden. Hierfür sollten sich bspw. Sulfonsäurechloride oder -anhydride eignen. Diese wiederum sollten mit amino- oder hydroxyfunktionalisierten Pyridinen oder Naphthyridinen (**197** oder **198**) zum entsprechenden Sulfonsäureamid umgesetzt werden können (s. Abb. 6.5).

6.1.2 Synthese

Zur Darstellung verschiedener reaktiver Bausteine zum postsynthetischen Einbau in metallorganische Gerüststrukturen sollten reaktive Derivate der Naphthyridin- und Pyridincarbonsäure zur Darstellung der korrespondierenden Amide (Kap. 6.1.2.1), Pyridinderivate zur Darstellung von Harnstoffen (Kap. 6.1.2.2) und Sulfonsäurederivate des Pyridins und Naphthyridins zur Darstellung von Sulfonamiden synthetisiert werden (Kap. 6.1.2.3).

6.1.2.1 Derivate der Naphthyridin- und Pyridincarbonsäuren zur postsynthetischen Darstellung von Amid

Da sich Heteronucleophile an C=O-Doppelbindungen addieren können, sind Säurederivate nur bedingt für den Einbau in amino-funktionalisierte Gerüstverbindungen geeignet. Der nucleophile Angriff des Stickstoffs wird dabei im Wesentlichen durch die positive Partiaalladung des Carbonyl-Kohlenstoffs bestimmt und damit durch den jeweiligen Substituenten COX. Aus der anschließend durchlaufenen Zwischenstufe, in der das Kohlenstoffatom sp^3 -hybridisiert ist, bildet sich die Carbonyl-Doppelbindung unter Abspaltung des Substituenten X zurück (Additions-Eliminierungs-Mechanismus).

Da sich die Carbonsäure selbst nicht oder nur bedingt als Acylierungsmittel eignet, muss diese aktiviert werden, also in ein reaktiveres Derivat überführt werden. Für die Aktivierung gibt es drei unterschiedliche Möglichkeiten: (a) Durch anteilige Aktivierung bei der Verwendung einer Säure oder Base, beispielsweise durch Protonierung des Carbonyl-Sauerstoffs, (b) durch die quantitative Überführung in ein reaktives Acylierungsmittel, welches isoliert werden muss (bspw. in ein Säurechlorid), (c) durch die quantitative Überführung in ein reaktives Acylierungsmittel, welches *in situ* aktiviert werden kann. Zur Darstellung der Derivate der Naphthyridin- und Pyridincarbonsäuren wurde sich der Varianten (b) und (c) bedient.

Im Folgenden wird der Versuch der Synthese eines Naphthyridin-2-carbonsäurechlorids, die Darstellung verschiedener reaktiver Derivate der Pyridin-2-carbonsäure und des Amidopyridincarbonsäurechlorids beschrieben.

Naphthyridin-2-carbonsäurechlorid

Zum Aufbau substituierter Naphthyridine haben sich im Wesentlichen zwei Reaktionswege etabliert: Zum einen über die SKRAUP^[292]-analoge Reaktion eines substituierten Aminopyridins mit einer α,β -ungesättigten Carbonylverbindung. Da es sich bei diesem Ringschluss um eine elektrophile aromatische Substitution am Pyridinring handelt, beschränkt sich diese Variante auf unsubstituierte oder aktivierende Substituenten enthaltende Pyridine. Zum anderen ist der Aufbau durch eine FRIEDLÄNDER^[293]-analoge Reaktion eines formylsubstituierten Aminopyridins mit entsprechenden Carbonylverbindungen möglich. Zum Aufbau des Naphthyridinsystems **203** wurde diese Variante genutzt.^[294–298]

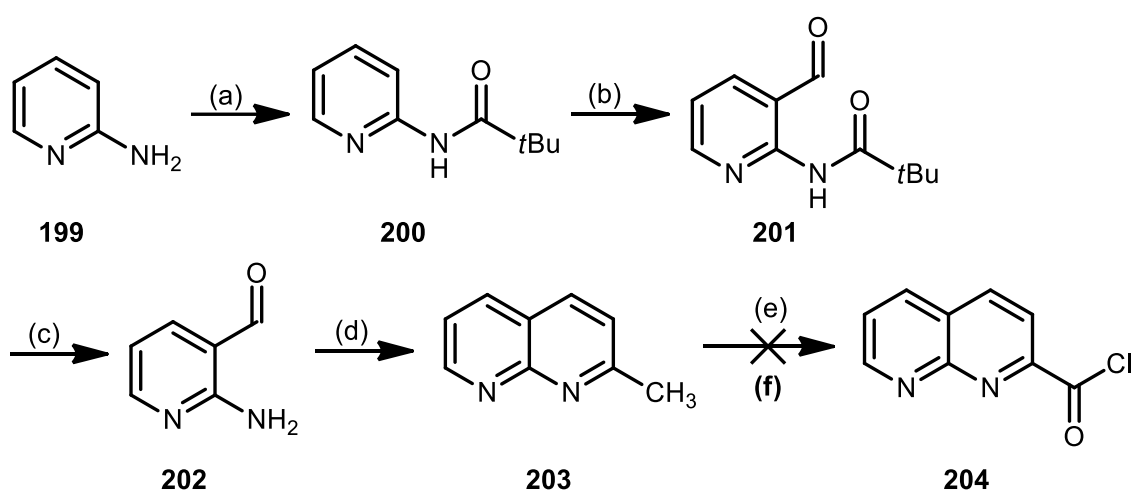


Abb. 6.7 Syntheseüberblick zur Darstellung des Naphthyridin-2-carbonsäurechlorids (**204**): (a) Schützung der Aminogruppe, (b) Formylierung, (c) Entschützung der Aminogruppe, (d) Ringkondensation, (e) Oxidation der Methylgruppe, (f) Chlorierung der Carbonsäure.

Die Darstellung des zur FRIEDLÄNDER-analogen Kondensation notwendigen formylsubstituierten Aminopyridins **202** erfolgte durch Schützung von 2-Aminopyridin (**199**) und anschließender *ortho*-selektiver Formylierung nach einer substituentengesteuerten Lithierung zur Carbonylverbindung **201** (s. Abb. 6.7). Nach anschließender Entschützung und Kondensationsringschluss mit Aceton zu **203**, sollte die Oxidation mit anschließender Chlorierung zu Säurechlorid **204** erfolgen.^[299–304]

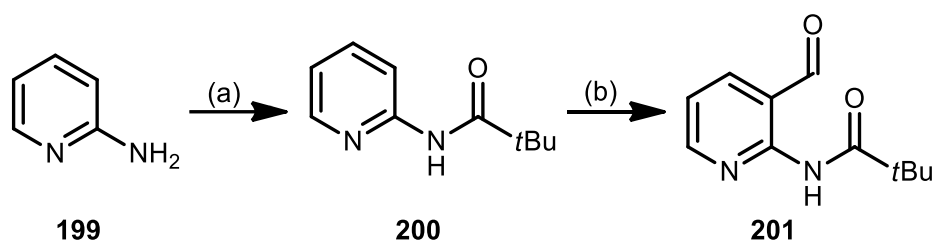


Abb. 6.8 Darstellung des formylierten Pyridins **201** ausgehend von 2-Aminopyridin (**199**) über das entsprechende Pivaloylamid **200** durch Schützung und anschließende Formylierung. (a) Pivaloylchlorid, Et₃N, Dichlormethan, 0 °C, 2 h, Raumtemp., 16 h, >99 %. (b) I. *n*BuLi, THF, -78 °C; II. DMF, 0 °C, 30 min, 78 %.

Die Schützung des 2-Aminopyridins (**199**) erfolgte nach TURNER^[299] mittels Pivaloylchlorid zum Amid **200** (s. Abb. 6.8). Die Pivaloylamidgruppe hat sich als effektive metallierungsdirigierende Gruppe (MDG) erwiesen und wurde erstmals von GSCHWEND^[300-301] zu diesem Zwecke eingesetzt. Derartige MDGs (Amide, Carbamate usw.) komplexieren mit einem Sauerstoffatom das elektronendefizitäre Lithium des eingesetzten Metallierungsorganyls und führen zu den entsprechenden *ortho*-lithiierten Produkten.

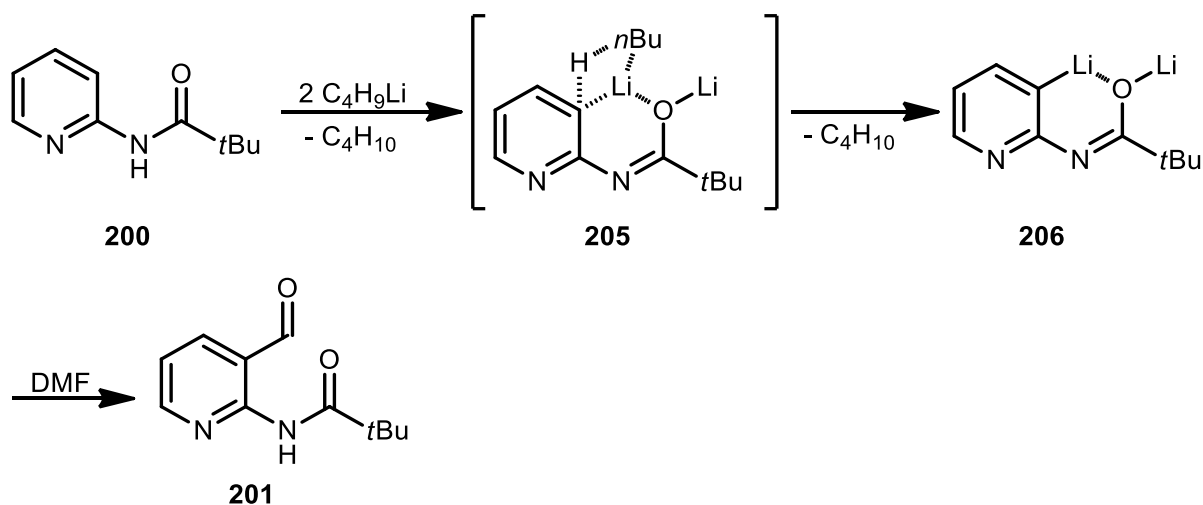


Abb. 6.9 Formylierung des Pivaloylamids **206** durch selektive *ortho*-Lithiierung: Das erste Äquivalent *n*-Butyllithium abstrahiert das Amid-Wasserstoffatom, woraufhin das Amid-Sauerstoffatom ein zweites Äquivalent *n*-Butyllithium komplexiert (**205**). Nach der Substitution des aromatischen Pyridin-Wasserstoffatoms durch ein Lithium-Ion (**206**) kommt es zur Formylierung durch Zugabe von *N,N*-Dimethylformamid.

Das Pivaloylamid **201** wurde mit mindestens zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium umgesetzt. Ein Äquivalent reagiert mit dem aktiven Wasserstoff der Pivaloylamidgruppe unter Bildung des entsprechenden Lithioamids und Butan, welches gasförmig aus der Reaktionsmischung entweicht (s. Abb. 6.9). Das durch den Amid-Sauerstoff komplexierte *n*-Butyllithium weist erhebliche Partzialladungen auf, so dass der basische *n*-Butylrest das aromatische Proton in

ortho-Position abstrahiert (s. Übergangszustand **205**, Abb. 6.9). Die ohnehin große Triebkraft dieser Reaktion wird durch die Stabilisierung des Dilithiumorganyls **206** zusätzlich verstärkt. Durch Umsetzen von **206** mit einem Überschuss an *N,N*-Dimethylformamid wurde die formylierte Verbindung **201** erhalten.^[299,302]

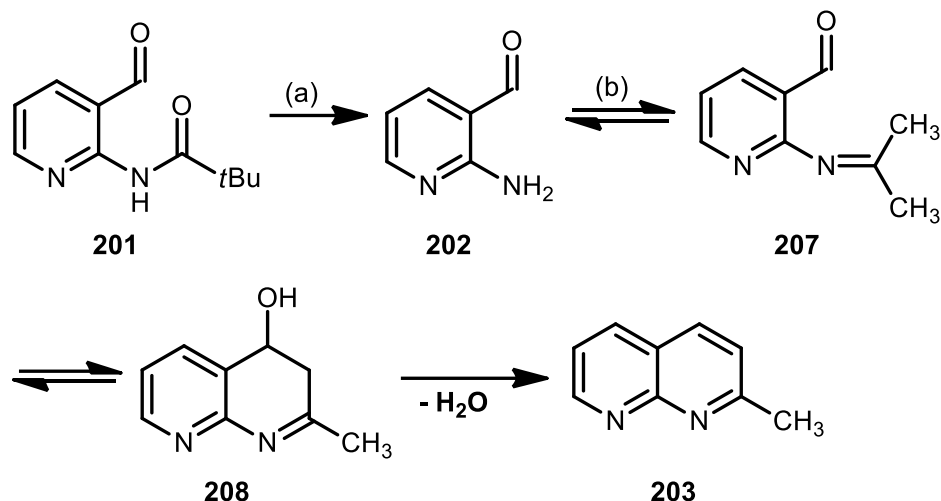


Abb. 6.10 Darstellung des methyl-substituierten Naphthyridins **203** ausgehend von **201** durch Entschützung der Aminofunktion und anschließende Aldolkondensation. (a) LiOH, MeOH, Rückfluss, 2.5 h, 94 %. (b) Aceton, *L*-Prolin, EtOH, Rückfluss, 24 h, 92 %.

Nach der basischen Entschützung zum formylierten Aminopyridin **202** erfolgte die FRIEDLÄNDER^[293]-analoge Kondensation zum 2-Methyl-1,8-naphthyridin (**203**) (s. Abb. 6.10). Dabei reagiert Aceton Basen-katalysiert zunächst zum Imin **207**, wonach das Naphthyridin **203** durch eine intramolekularen Aldolreaktion mit anschließender Aldolkondensation zwischen dem gebildeten Imin und der Formylgruppe über die Hydroxyverbindung **208** erhalten wird.^[303-304]

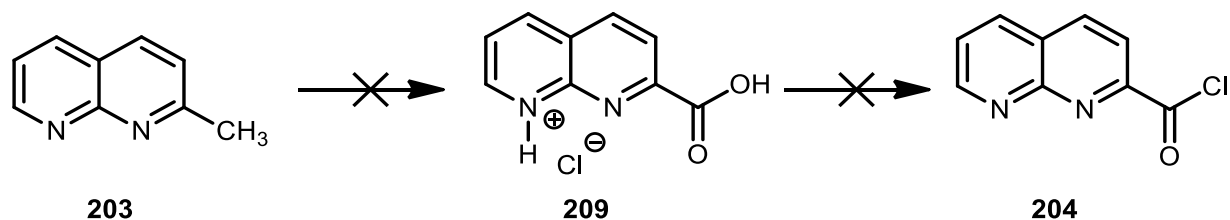


Abb. 6.11 Versuch zur Darstellung des Carbonsäurechlorids **204** ausgehend vom methyl-substituierten Naphthyridin **203** durch Oxidation über das Hydrochlorid **209** mit anschließender Chlorierung.

Die Oxidation des methyl-substituierten Naphthyridins **203** erfolgte durch Kaliumpermanganat in Pyridin (s. Abb. 6.11). Da die resultierende Carbonsäure als Betain vorlag, gestaltete sich die Isolation als schwierig. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure und dem Entfernen des Lösungsmittels konnte kein eindeutig als Hydrochlorid **209** zu charakterisierendes Salz erhalten werden. Auch der Einsatz des erhaltenen Rohproduktes zur Chlorierung der Carbonsäurefunktionalität verlief ohne nennenswerten Erfolg. Eine Aufreinigung auf der Stufe der Carbonsäure, beispielsweise durch HPLC, könnte eine Lösung des Isolationsproblems sein.

Während die Darstellung des Naphthyridincarbonsäurechlorids **204** nicht in zufriedenstellender Reinheit gelang und somit nicht für den Einsatz als Reagenz für die kovalente postsynthetische Modifikation des CAU-1-NH₂ in Frage kam, verlief die Darstellung entsprechend reaktiver Derivate der Pyridincarbonsäure mit größerem Erfolg.

Derivate der Pyridin-2-carbonsäure

Zur Darstellung reaktiver Säurederivate der Pyridin-2-carbonsäure (**211**) wurde das entsprechende Säurechlorid **210** durch Chlorierung, das symmetrische Anhydrid **213** durch Substitution an Triphosgen und der entsprechende Aktivester **212** durch Kupplung mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) synthetisiert (s. 6.12).

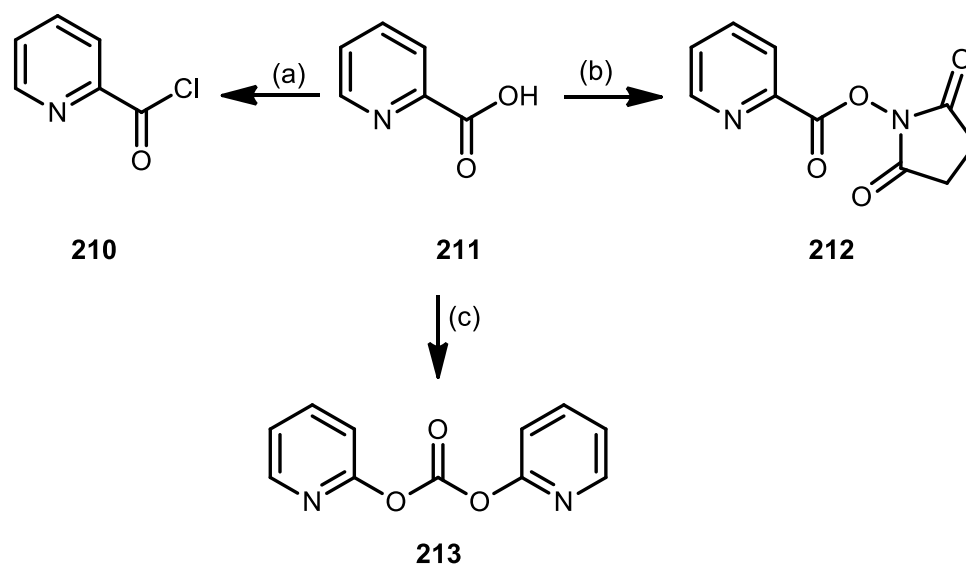


Abb. 6.12 Syntheseübersicht zur Darstellung verschiedener reaktiver Derivate der Pyridin-2-carbonsäure (**211**). (a) Chlorierung, (b) Kupplung mit DCC, (c) Doppelte Substitution an Triphosgen.

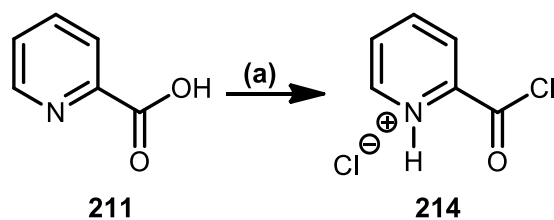


Abb. 6.13 Darstellung des Hydrochlorids des Carbonsäurechlorids **214** durch Chlorierung von Pyridin-2-carbonsäure (**211**). (a) Oxalylchlorid, kat. DMF, Dichlormethan, Raumtemp., 18 h, Ausbeute nicht bestimmt.

Die Synthese des Pyridin-2-carbonsäurechlorids (**210**) wurde unter Verwendung von Oxalylchlorid in der Gegenwart einer katalytischen Menge *N,N*-Dimethylformamid durchgeführt (s. Abb. 6.13). Die mechanistischen Details dieser Reaktion sind ausführlich in Kap. 3.2.2.2 besprochen. Die während der Reaktion freigesetzte Salzsäure wird durch das basische Pyridinderivat abgefangen, so dass das entsprechende Pyridiniumchlorid^[305] **214** isoliert wurde.

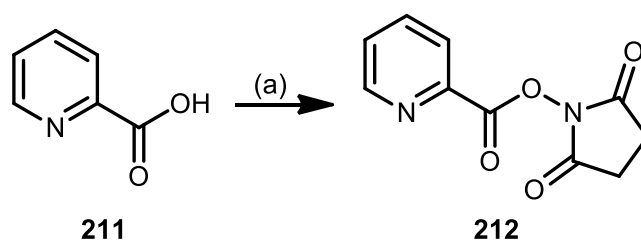


Abb. 6.14 Darstellung des Aktivesters **212** ausgehend von Pyridin-2-carbonsäure (**210**) durch Kupplung mit DCC. (a) *N*-Hydroxysuccinimid (**219**), DCC, THF, 0 °C - Raumtemp., 2 d, 80 %.

Die Darstellung des Aktivesters **212**^[306] erfolgte über eine *in-situ*-Aktivierung durch die Verwendung von Dicyclohexycarbodiimid (DCC, s. Abb. 6.14). Aktivester sind Ester deren Acylierungspotenzial über dem der entsprechenden Alkylester liegt.

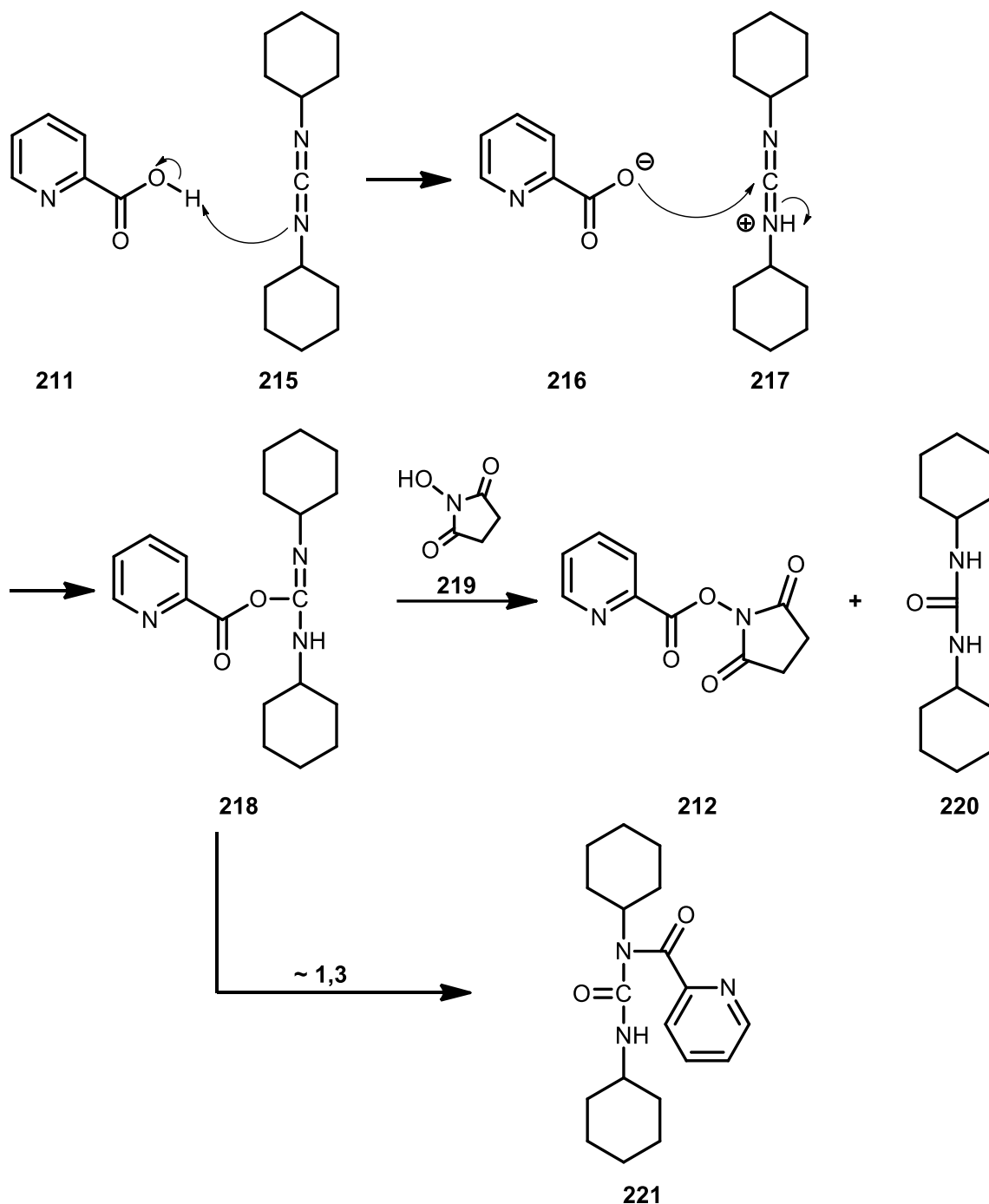


Abb. 6.15 Mechanismus der DCC-vermittelten Kupplung der Carbonsäure **211** an *N*-Hydroxysuccinimid (**219**) zu dem Aktivester **212**.

Durch die Addition der Pyridin-2-carbonsäure (**210**) an die C=N-Doppelbindung von Dicyclohexylcarbodiimid (**215**) bildet sich der *O*-Acylisoharnstoff **218** (s. Abb. 6.15). Aufgrund der geringeren Mesomeriestabilisierung am Carbonylkohlenstoff des Carbonsäureteils im Gegensatz zum Isoharnstoff-Kohlenstoffatom kommt es bei Zugabe eines geeigneten Nucleophils zu einem Angriff an dieser Position. Handelt es sich um ein schlechtes Nucleophil und um einen damit verbundenen langsamen Reaktionsverlauf, kommt

es zur einer Zersetzungsreaktion des *O*-Acylharnstoff **218**, indem sich dieser selbst acyliert: Über ein viergliedriges, cyclisches Intermediat kommt es zu einer intramolekularen Substitution des Sauerstoffrests am Carboxylkohlenstoff durch den Imid-Stickstoff. Da der entsandene *N*-Acylharnstoff **221** kein wirksames Acylierungsmittel mehr ist, kann der *O*-Acylharnstoff mit einem guten Nucleophil abgefangen werden, um die ungewünschte Nebenreaktion zu unterdrücken. Beim Einsatz von *N*-Hydroxysuccinimid (**219**) handelt es sich bei dem entstandenen Ester **212** um den Aktivester der Säure **210**. Auch der Einsatz von Pentafluorophenyl- oder Benzotriazolylestern ist gebräuchlich, diese wurden im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht verwendet. Da der Aktivester **212** isoliert wurde, wäre die Synthese auch ohne ein Kupplungsreagenz, bspw. unter Verwendung des entsprechenden Picolinsäurechlorids, möglich gewesen.^[234,306-307]

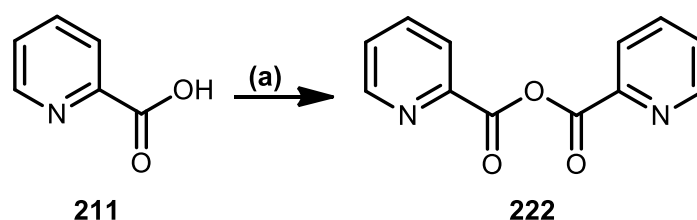


Abb. 6.16 Darstellung des symmetrischen Anhydrids **222** ausgehend von Pyridin-2-carbonsäure (**211**). (a) Picolinsäure, DIPEA, Triphosgen, THF, 0 °C - Raumtemp., 2 h, Ausbeute nicht bestimmt.

Das symmetrische Anhydrid **222**^[308] wurde durch doppelte Substitution an Triphosgen dargestellt (s. Abb. 6.16). Letzteres Reagenz stellt nicht zuletzt durch seinen (bei Raumtemperatur) festen Aggregatzustand einen guten Ersatz für das gasförmige und hochgiftige Phosgen dar. Die Verbindung wurde als Rohprodukt erhalten und ohne weitere Reinigung zum Zwecke der postsynthetischen Modifikation eingesetzt (s. Kap. 6.1.3).

Amidopyridincarbonsäurechlorid

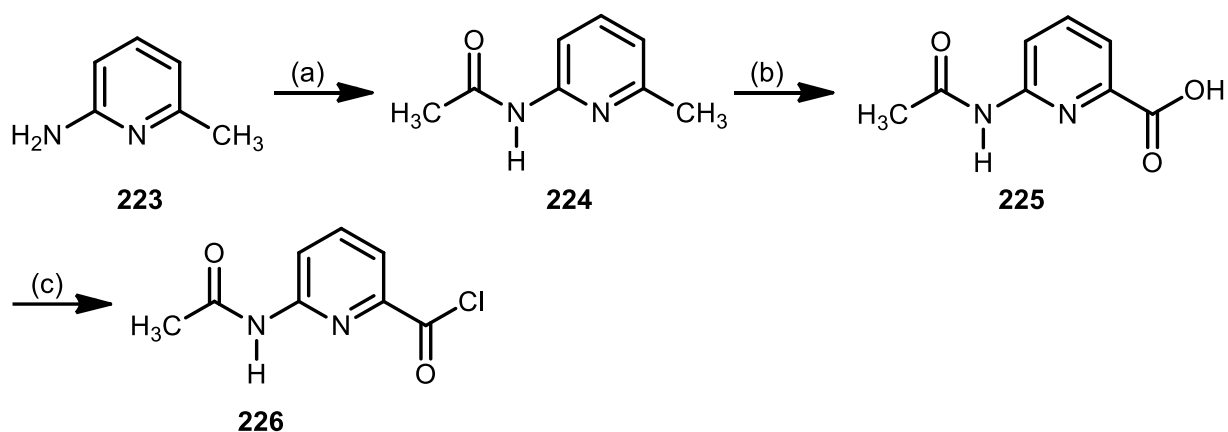


Abb. 6.17 Darstellung des Carbonsäurechlorids **226** ausgehend von 2-Amino-6-methyl-pyridin (**223**) über das geschützte Amin **224** und die Carbonsäure **225**. (a) Acetylchlorid, Et₃N, Dichlormethan, 0 °C - Raumtemp., 18 h, 83 %. (b) KMnO₄, Wasser, 75 °C, 24 h, 33 %. (c) SOCl₂, kat. DMF, THF, 80 °C, 5 h, nicht isoliert.

Die Darstellung der Carbonsäure **225** erfolgte nach FUKASE^[309] ausgehend von 6-Methylaminopyridin (**223**) (s. Abb. 6.17). Die Aminogruppe wurde zunächst mittels Acetanhydrid zum Acetamid **224** umgesetzt. Die Oxidation der Methylgruppe durch Kaliumpermanganat ist aufgrund der Polarität der Ausgangsverbindung in Wasser möglich und liefert die Carbonsäure **225**, allerdings in nur mäßigen Ausbeuten. Nach abschließender Chlorierung zum Carbonsäurechlorid **226** wurde das entsprechende Hydrochlorid ohne weitere Aufreinigung zum Zwecke der postsynthetischen Modifikation eingesetzt (s. Kap. 6.1.3).

6.1.2.2 Verbindungen zur postsynthetischen Darstellung von Harnstoffen

Als reaktive Reaktanden zur postsynthetischen Darstellung von Harnstoffen wurden sowohl das 2-Isocyanato-pyridin (**228**), als auch das *N*-Pyridin-2-yl-*O*-ethylcarbammat (**231**) dargestellt.

2-Isocyanato-pyridin

Die am weitesten verbreitete Synthese von Isocyanaten ist die Umsetzung einesamins mit Phosgen, wobei die Reaktion über das entsprechende intermediär gebildete Carbamoylchlorid verläuft. Aufgrund der hohen Toxizität des Phosgens wurde in dieser Arbeit auf diesen Syntheseweg verzichtet.

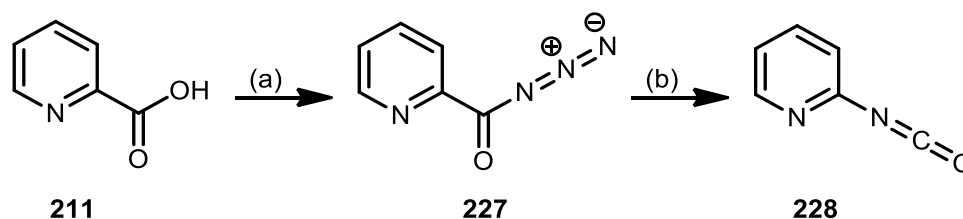


Abb. 6.18 Darstellung von 2-Isocyanato-pyridin (**228**) ausgehend von 2-Pyridinyl-carbonsäure (**211**) über das entsprechende Azid **227** durch den Einsatz von DPPA. (a) DPPA, Et₃N, Toluol, Raumtemp., 30 min, 100 °C, 2 h, 79 %.

Die Darstellung des Isocyanats **228** erfolgte ausgehend von Picolinsäure (**211**) über Azidierung mit anschließender Curtius-Umlagerung (s. Abb. 6.18). Bei dieser handelt es sich um eine thermolytische Abspaltung von Stickstoff aus einem Acylazid bei gleichzeitiger [1,2]-Verschiebung des Substituenten am Carboxylkohlenstoff. Die weit verbreitete Bezeichnung „Curtius-Abbau“ geht auf die Umsetzung des entstandenen Isocyanats mit Wasser zurück, bei der das resultierende Amin nach Abspaltung von Kohlenstoffdioxid aus der entstandenen Carbamidsäure ein Kohlenstoffatom „kürzer“ als die eingesetzte Ausgangsverbindung ist. Die für die Umlagerung notwendigen Acylazide werden klassisch durch Substitution der entsprechenden Säurechloride dargestellt. Eine weitere Möglichkeit bietet die Verwendung von Diphenylphosphorylazid (DPPA), welches auch in dieser Arbeit eingesetzt wurde.

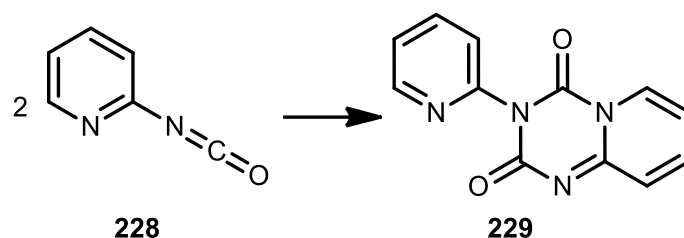


Abb. 6.19 Bildung des unsymmetrischen Dimers **229** des 2-Isocyanatopyridins **228**.

Das 2-Isocyanatopyridin wurde mit einer Ausbeute von 79 % erhalten. Die Auswertung der Kernresonanz-Spektren und der Massen-Analytik sprechen allerdings für die Bildung des unsymmetrischen Dimers **229** (s. Abb. 6.19). Derartige Dimere sind bereits von REESE^[310] beschrieben und können analog der entsprechenden Isocyanat-Monomere mit Aminen umgesetzt werden.

N-Pyridin-2-yl-*O*-ethylcarbamate

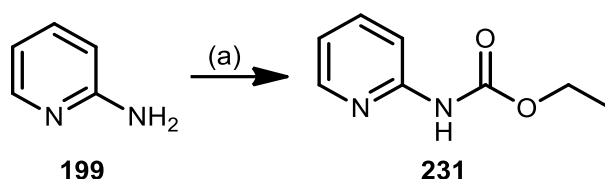


Abb. 6.20 Synthese von *N*-Pyridin-2-yl-*O*-ethylcarbamate (**231**) ausgehend von 2-Aminopyridin (**199**). (a) Chlorameisensäureethylester, Pyridin, 0 - 10 °C, 16 h, 82 %.

Durch die Umsetzung von 2-Aminopyridin (**199**) mit Chlorameisensäureethylester nach einer Vorschrift von FUKASE^[309] wurde das Zielprodukt **231** mit einer Ausbeute von 82 % erhalten.

6.1.2.3 Sulfonsäurederivate

Pyridin-2-sulfonylchlorid

Aromatische Thiole wie das 2-Mercaptopyridin (**231**) lassen sich in Gegenwart von Sauerstoff durch elementares Chlor direkt zum entsprechenden Sulfonylchlorid oxidieren (s. Abb. 6.21). Wird das Chlorgas nicht direkt eingesetzt, kann es *in situ* generiert werden. Bei der Synthese des Pyridinyl-2-sulfonsäurechlorids (**232**) wurde zu diesem Zwecke eine wässrige Lösung von Natriumhypochlorit vorsichtig mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt.^[311–313]

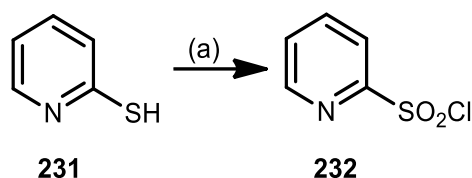
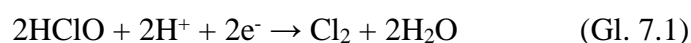


Abb. 6.21 Darstellung des Sulfonylchlorids **232** ausgehend von 2-Mercaptopyridin (**231**). (a) Konz. H_2SO_4 , NaOCl , $0\text{ }^\circ\text{C}$, 1h, Ausbeute nicht bestimmt.

Die in der wässrigen Lösung vorhandene hypochlorige Säure fungiert unter den sauren Bedingungen als Oxidationsmittel (das Standardelektrodenpotential ist höher als das von Chlor), wobei gleichzeitig elementares Chlor freigesetzt wird (s. Gl. 7.1).



Naphthyridin-2-sulfonylchlorid

Die versuchte Darstellung des Naphthyridin-2-sulfonylchlorids **237** erfolgte durch JARMO KALINSKI^[212] im Rahmen einer Bachelorarbeit. Die erforderlichen synthetischen Arbeiten wurden im Rahmen dieser Dissertation geplant und deren Durchführung betreut.

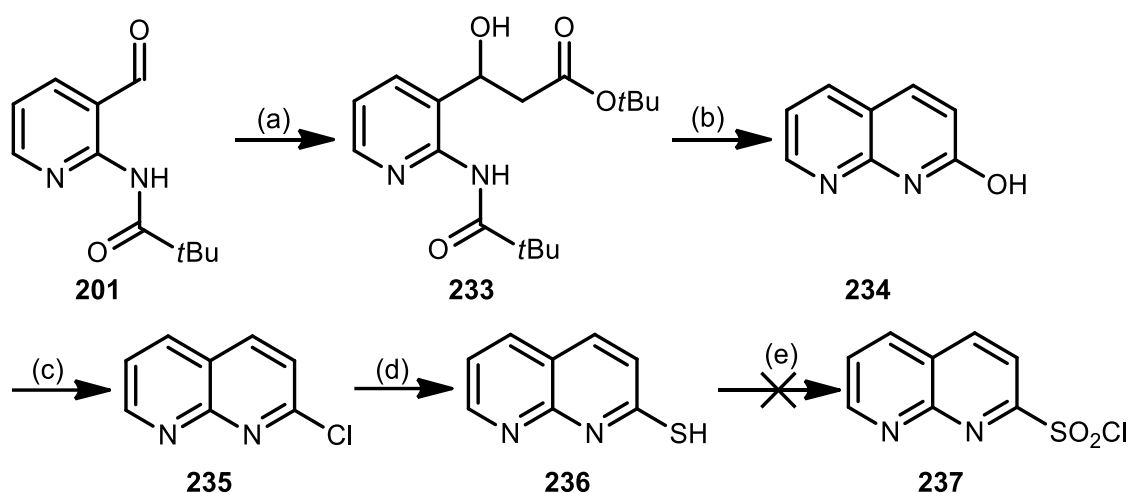


Abb. 6.22 Syntheseüberblick zur Darstellung des Sulfonsäurechlorids **237**: (a) Aldoladdition, (b) Zyklisierung, (c) nucleophile aromatische Substitution durch ein Chlorid, (d) Substitution des Chlorids **236** über das entsprechende Thiuronium-Salz.

Zur Darstellung des 1,8-Naphthyridin-2-yl-sulfonsäurechlorids (**237**) wurde das formylierte Pyridin **208** (Synthese s. Kap. 6.1.2.1) in einer Aldolreaktion mit dem Lithium-Enolat **239** (s. Abb. 6.23) zur β -Hydroxycarbonyl-Verbindung **233** umgesetzt und anschließend zum

2-Hydroxy-1,8-naphthyridin (**234**) zyklisiert (s. Abb. 6.22). Nach nucleophiler aromatischer Substitution durch Phosphorylchlorid zum 2-Chlor-1,8-naphthyridin (**235**) erfolgte die Substitution mittels Thioharnstoff zum Thiol **236**. Die direkte Oxidation zum Sulfonsäurechlorid **237** gelang aufgrund der Zersetzung des Produkts nicht.

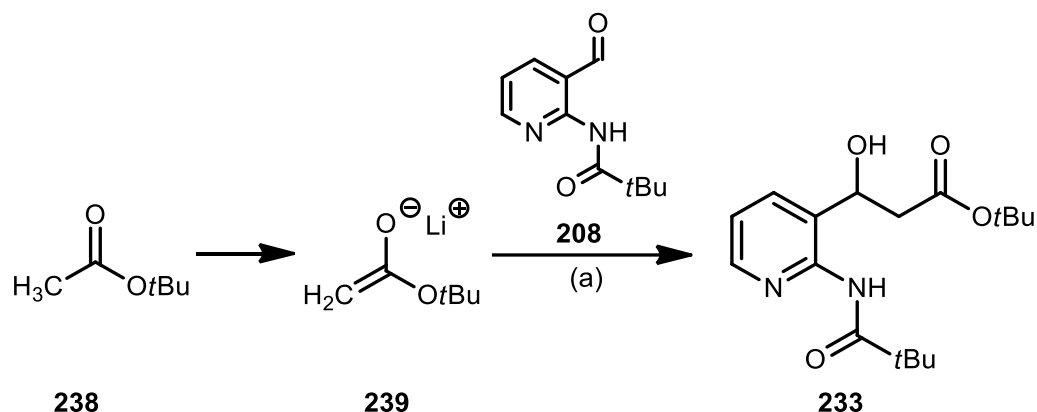


Abb. 6.23 Darstellung der β -Hydroxycarbonylverbindung **233** durch Addition des Essigsäureesters **238** über das entsprechende Enolat **239**.

Im Gegensatz zu der in Kap. 6.1.2.1 beschriebenen Basen-katalysierten Aldoladdition wird das formylierte Pyridin **208** ohne vorherige Entschützung mit dem Lithium-Enolat **239** umgesetzt (s. Abb. 6.23). Dieses wird ausgehend von dem Essigsäureester **238** durch *in situ* generiertes Lithiumdiisopropylamid (LDA) erzeugt. Durch langsame Zugabe des formylierten Pyridins **208** kommt es zur Addition des Lithiumorganyls **239** an die Aldehydfunktion unter Bildung des β -Hydroxyesters **233**.^[296]

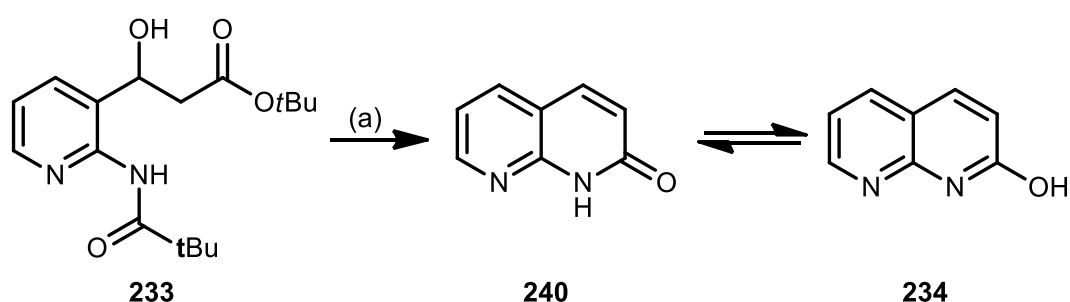


Abb. 6.24 Darstellung des Naphthyridinons **240**, bzw. des tautomeren 2-Hydroxy-1,8-naphthyridins (**234**) ausgehend von der β -Hydroxycarbonylverbindung **231** durch (a) Erhitzen in konz. Salzsäure.^[212]

Durch das Erhitzen des β -Hydroxyesters **233** in Gegenwart von Salzsäure kommt es zu vier verschiedenen Transformationsschritten: (i) Die Hydrolyse des Esters, (ii) die Entschützung des Amins, (iii) die Ringkondensation, (iv) die Eliminierung von Wasser. Auf diese Weise

wurde nach TURNER^[296] das Naphthyridinon **240**, bzw. das tautomere 2-Hydroxy-1,8-naphthyridin (**234**) erhalten (s. Abb. 6.24).

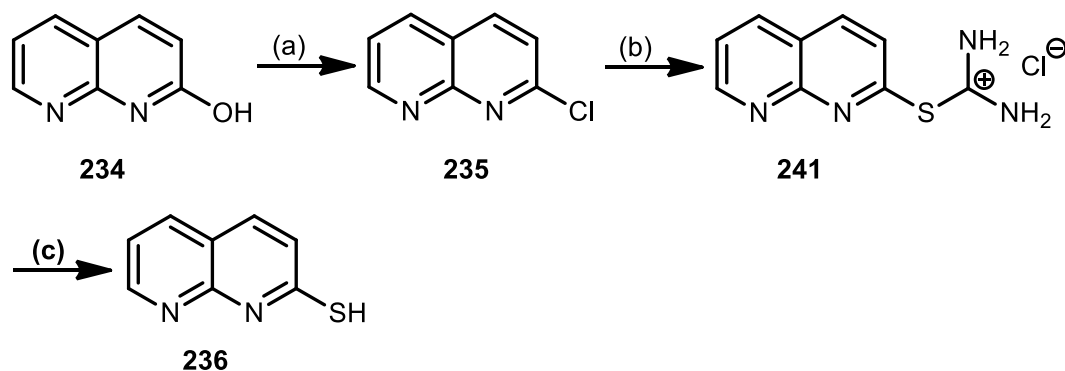


Abb. 6.25 Darstellung des Thiols **236** ausgehend von der entsprechenden Hydroxyverbindung **234** durch nucleophile aromatische Substitution. (a) Nucleophile aromatische Substitution durch Phosphorylchlorid, (b) nucleophile aromatische Substitution durch Thioharnstoff, (c) basische Hydrolyse.^[212]

Zur Darstellung des 2-Chlor-1,8-naphthyridins (**235**) durch nucleophile aromatische Substitution wurde die entsprechende Hydroxyverbindung **234** in Gegenwart von Phosphorylchlorid erhitzt (s. Abb. 6.25).^[314-315] Die anschließende nucleophile Substitution des gebildeten Arylchlorids **235** durch Thioharnstoff ergab das Thiuroniumsalz **241**. Dieses ließ sich leicht aus der Reaktionsmischung abfiltrieren und durch kurzes Erhitzen im Alkalischen in das korrespondierende Thiol **236** überführen. Diese Methode stellt eine vielversprechende Alternative zu anderen Substitutionsvarianten (z. B. unter Verwendung von Natriumsulfid), dar.^[316]

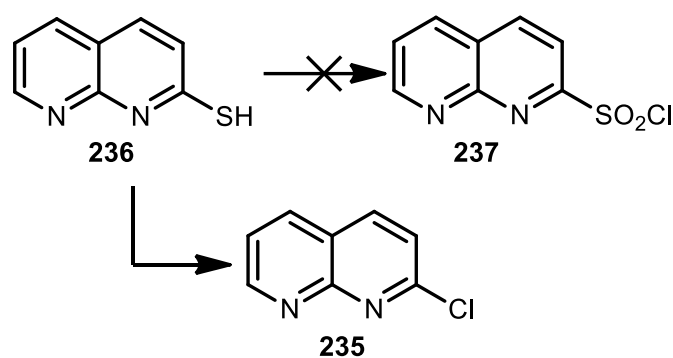


Abb. 6.26 Syntheserversuch zur Darstellung des Sulfonylchlorids **237**. Stattdessen wird das entsprechende Chlorid **235** erhalten.^[212]

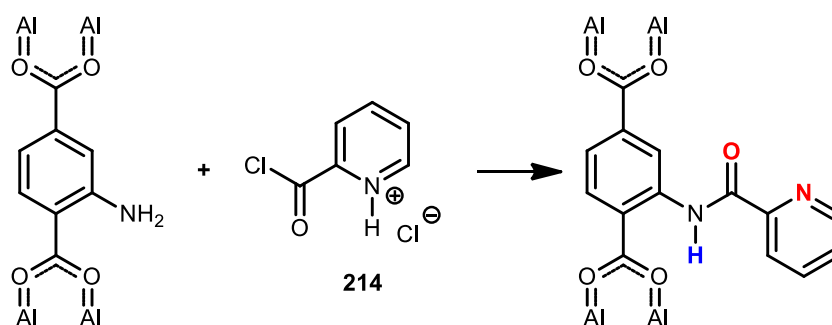
Nach der Umsetzung des Thiols **236** mit Natriumhypochlorit und konzentrierter Schwefelsäure (analog zur Synthese von **232**, s.o.) konnte kein Produkt **237** isoliert werden (s. Abb. 6.26). Stattdessen konnte das Chlornaphthyridin **235** in quantitativer Ausbeute isoliert werden. Zwar wurde die Synthese und Aufarbeitung bereits bei 0 °C durchgeführt, da die thermische Labilität bei Raumtemperatur für das entsprechende Pyridinderivat **232** beschrieben ist. Dennoch bleibt eine Zersetzungsreaktion, z. B. durch Eliminierung von Schwefeldioxid, für das Naphthyridinanalogen **237** aufgrund zu hoher Temperaturen wahrscheinlich.^[311–313]

6.1.3 Ergebnisse zur kovalenten postsynthetischen Modifikation von CAU-1-NH₂ und Cr-MIL-SO₃H

6.1.3.1 Postsynthetische Modifikation von CAU-1-NH₂ unter Verwendung von reaktiven Derivaten der Pyridincarbonsäure

Der Einsatz des Hydrochlorids des Pyridin-2-carbonsäurechlorids (**214**) zur postsynthetischen Modifikation des amino-funktionalisierten CAU-1 zum entsprechenden Amid verlief mit einem maximalen Umsatz von 60 % (s. Tab. 6.1). Dabei wurden zwei Äquivalente Triethylamin eingesetzt, die Reaktionen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Bei der Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel lag der Umsatz bei ca. 40 %.

Tab. 6.1 Postsynthetische Modifikation des CAU-1-NH₂ zu CAU-1-NHCOPy unter Verwendung des Hydrochlorids **214** (10 Äq.), Base (20 Äq.) und 1 mL Lösungsmittel.



Ansatz	Lösungsmittel	Base	Temperatur	Zeit	Umsatz
1	THF	Et ₃ N	Raumtemp.	24 h	40 %
2	CH ₂ Cl ₂	Et ₃ N	Raumtemp.	24 h	60 %

Zur Bestimmung des Umsatzes der Reaktion wurde der MOF in einem Gemisch aus deuteriertem Dimethylsulfoxid und Wasser durch Zusatz von etwas Cäsiumfluorid aufgelöst. Im NMR-Spektrum lässt der relative Vergleich der Integrale der Protonensignale der funktionalisierten und unfunktionalisierten Aminoterephthalsäure eine Abschätzung des Umsatzes zu (s. Abb. 6.27).

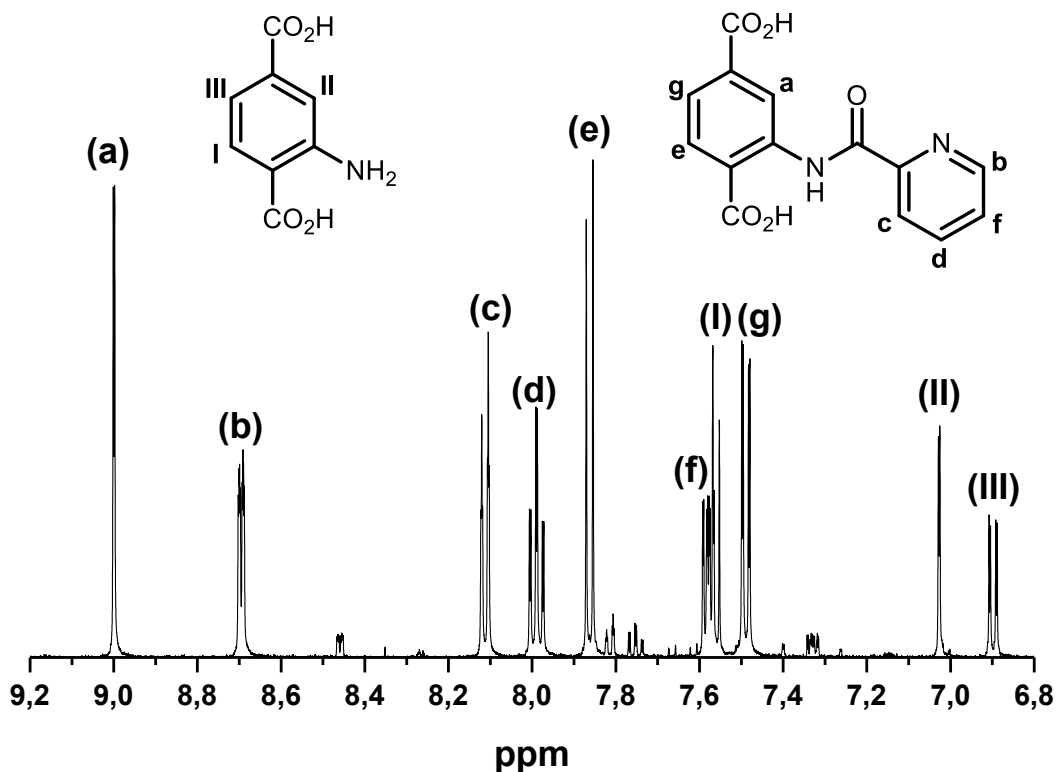


Abb. 6.27 ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, 298.15 K, $\text{DMSO-}d_6/\text{D}_2\text{O}$, CsF) des aufgelösten CAU-1-NHCOPY: Die Signale der funktionalisierten Aminoterephthalsäure sind mit a-f, die der unfunktionalisierten mit I-III beschriftet.

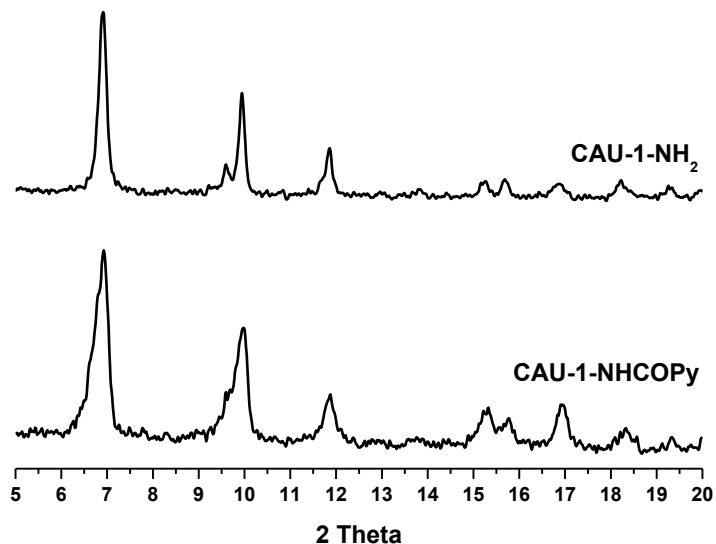
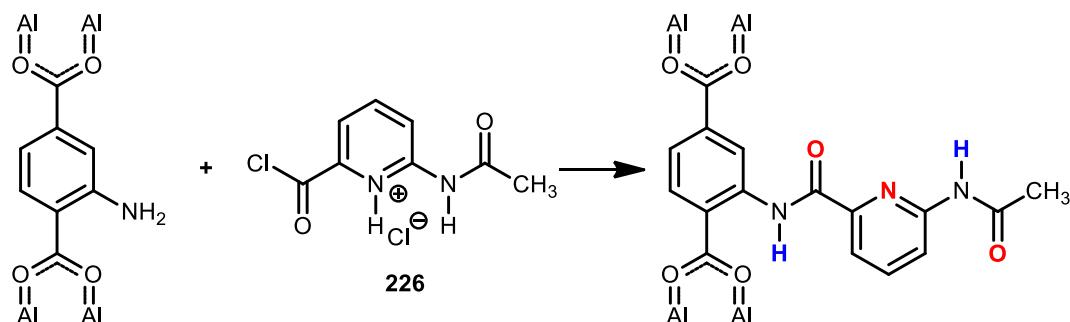


Abb. 6.28 Röntgendiffraktogramme des unfunktionalisierten CAU1-NH₂ (oben) und des funktionalisierten CAU-1-NHCOPY (unten).

Die Röntgendiffraktogramme der Ausgangsverbindung CAU-1-NH₂ und der funktionalisierten Verbindung CAU-1-NHCOPY zeigen identische Reflexlagen sowie Intensitätsverhältnisse und sprechen für einen Erhalt der Struktur des CAU-1 (s. Abb. 6.28).

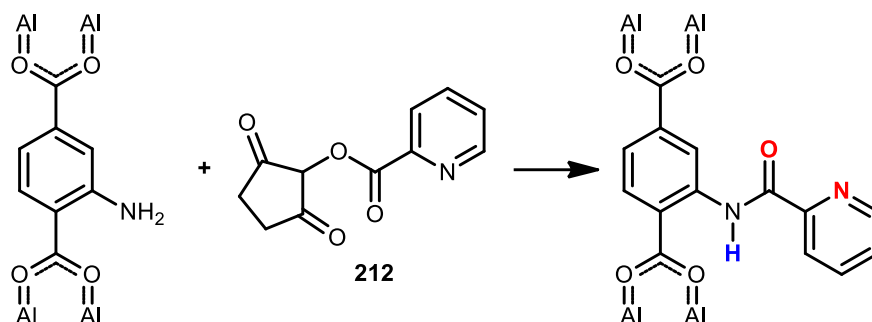
Tab. 6.2 Postsynthetische Modifikation des CAU-1-NH₂ unter Verwendung des Hydrochlorids **226** (10 Äq.), Base (20 Äq.) und 1 mL Lösungsmittel.



Ansatz	Lösungsmittel	Base	Temperatur	Zeit	Umsatz
1	THF	Et ₃ N (2.0 eq.)	Raumtemp.	24 h	0 %
2	CH ₂ Cl ₂	Et ₃ N (2.0 eq.)	Raumtemp.	24 h	0 %

Die Anwendung der oben genannten Synthesebedingungen unter Verwendung des acetylamino-substituierten Hydrochlorids **226** führte nicht zur Funktionalisierung des CAU-1-NH₂ (s. Tab. 6.2). Ein nicht ausreichender Porendurchmesser oder Verunreinigungen des eingesetzten Rohprodukts könnten eine mögliche Ursache sein. Die Reaktionsparameter wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter variiert.

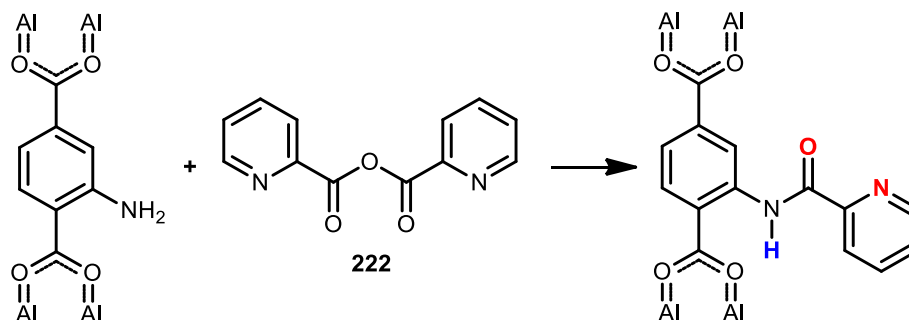
Tab. 6.3 Postsynthetische Modifikation des CAU-1-NH₂ zu CAU-1-NHCOPY unter Verwendung des Aktivesters **212** (10 Äq.), Base (20 Äq.) und 1 mL Lösungsmittel.



Ansatz	Lösungsmittel	Base	Temperatur	Zeit	Umsatz
1	THF	-	60 °C	24 h	<5 %
2	THF	Pyridin	Raumtemp.	24 h	<5 %
3	THF	Et ₃ N	Raumtemp.	24 h	<5 %
4	THF	DMAP	Raumtemp.	24 h	<5 %
5	Pyridin	-	Raumtemp.	24 h	<5 %
6	CH ₂ Cl ₂	Et ₃ N	Raumtemp.	24 h	<5 %
7	CH ₂ Cl ₂	Pyridin	Raumtemp.	24 h	<5 %

Auch der Einsatz des Aktivesters **212** zur postsynthetischen Modifikation des CAU-1-NH₂ verlief ohne nennenswerten Umsatz (s. Tab. 6.3). Nach Variation der Syntheseparameter stieg der Umsatz nicht über 5 %. Auch in diesem Falle scheint eine Limitierung durch die Porengröße eine mögliche Erklärung zu sein. Zeitgleich mit diesen Arbeiten publizierte WUTTKE^[317] 2014 die erfolgreich Funktionalisierung von Al-MIL-101-NH₂ unter Verwendung verschiedener Kupplungsreagenzien. Die Porendurchmesser dieser Struktur sind allerdings um den Faktor drei größer als die des in dieser Arbeit verwendeten CAU-1-NH₂.

Tab. 6.4 Postsynthetische Modifikation des CAU-1-NH₂ zu CAU-1-NHCOPY unter Verwendung des Anhydrids **222** (10 Äq.), Base (20 Äq.) und 1 mL Lösungsmittel.

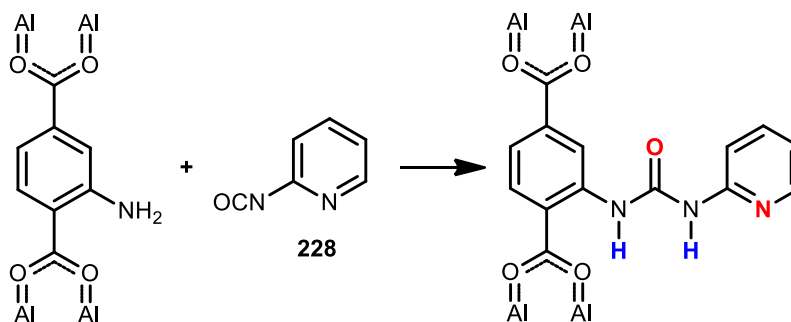


Ansatz	Lösungsmittel	Base	Temperatur	Zeit	Umsatz
1	THF	-	60 °C	24 h	0 %
2	THF	Et ₃ N	Raumtemp.	24 h	0 %
3	CH ₂ Cl ₂	Et ₃ N	Raumtemp.	24 h	0 %

Die Verwendung des Anhydrids **222** verlief ebenfalls erfolglos, eine weitere Variation der Reaktionsparameter steht allerdings noch aus (s. Tab. 6.4).

6.1.3.2 Postsynthetische Modifikation von CAU-1-NH₂ zur Darstellung von Harnstoffen

Tab. 6.5 Postsynthetische Modifikation des CAU-1-NH₂ zu CAU-1-NHCONHPy unter Verwendung des Dimers des Isocyanats **228** (10 Äq.), Base (10 Äq.) und 1 mL Lösungsmittel.



Ansatz	Lösungsmittel	Base	Temperatur	Zeit	Umsatz
1	CHCl ₃	-	60 °C	24 h	0 %
2	CHCl ₃	Et ₃ N	120 °C	30 min	0 %
3	CHCl ₃ /MeOH	-	120 °C (mw)	30 min	0 %
4	Pyridin	-	Raumtemp.	48 h	0 %
5	Pyridin	-	80 °C	48 h	Zersetzung
6	Pyridin	-	120 °C (mw)	30 min	0 %
5	THF	-	80 °C (mw)	30 min	0 %
6	THF	Pyridin	80 °C (mw)	30 min	0 %
7	THF	Et ₃ N	80 °C (mw)	30 min	0 %
8	THF	Et ₃ N	120 °C (mw)	30 min	0 %
9	Dichlormethan	Et ₃ N	120 °C (mw)	30 min	0 %

Obwohl das 2-Isocyanatopyridin **228** als asymmetrisches Dimer **229** vorlag (s. Kap. 6.1.2.2), wurde es für die Versuche zur postsynthetischen Modifikation von CAU-1-NH₂ eingesetzt. Die postsynthetische Darstellung des entsprechenden Harnstoffs verlief jedoch ohne Umsatz der Verbindung (s. Tab. 6.5). Die Größe und Reaktivität des Dimers **229** könnten eine mögliche Ursache sein.

6.1.3.3 Postsynthetische Modifikation von CAU-1-NH₂ und Cr-MIL-SO₃H zur Darstellung von Sulfonamiden

Durch Verwendung des Pyridin-2-sulfonylchlorids (**232**) (s. Kap. 6.1.2.1) zur postsynthetischen Modifikation des CAU-1-NH₂ konnte erstmals erfolgreich die Oberfläche eines MOFs als Sulfonsäureamid modifiziert werden. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass bei Verwendung eines temperaturstabilen Sulfonylchlorids, wie Methylsulfonsäurechlorid, eine Mikrowellen-gestützte Oberflächenfunktionalisierung von bis zu 92 % innerhalb von 10 min möglich ist. Des Weiteren lässt sich der Funktionalisierungsgrad durch Variierung der Reaktionsparameter einstellen.

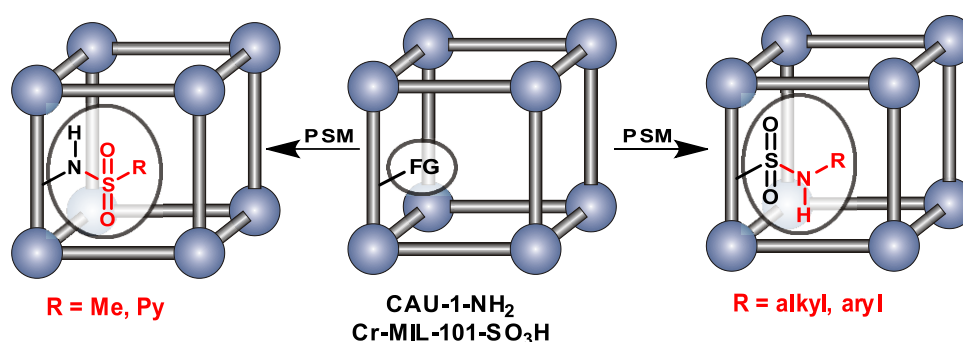


Abb. 6.29 Schematische Darstellung der postsynthetischen Modifikation der metall-organischen Gerüststrukturen CAU-1-NH₂ und Cr-MIL-SO₃H. Links: Umsetzung der Aminogruppen im CAU-1-NH₂ unter Verwendung eines Pyridinyl-, bzw. Methylsulfonsäurechlorids zum entsprechenden Amid. Rechts: Zweistufige Funktionalisierung der Sulfonsäure-Gruppen im Cr-MIL-101-SO₃H über das intermediär gebildete Sulfonsäurechlorid Cr-MIL-SO₂Cl unter anschließender Verwendung eines aliphatischen oder aromatischen Amins zum entsprechenden Amid.

Durch die postsynthetische Überführung der Sulfonsäurefunktionalität des Cr-MIL-101-SO₃H in das entsprechende reaktive Sulfonsäurechlorid ließen sich verschiedene aliphatische und aromatische Sulfonsäureamide postsynthetisch darstellen. Dies ist das erste beschriebene Beispiel einer postsynthetischen Modifikation eines Sulfonsäure-funktionalisierten MOFs.

Die Ergebnisse wurden veröffentlicht:

A. Klinkebiel, N. Reimer, M. Lammert, N. Stock, U. Lüning, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9306–9308.

Die Synthese der Ausgangsverbindung CAU-1-NH₂ wurde von Nele Reimer, die des Cr-MIL-SO₃H von Martin Lammert durchgeführt.



ChemComm

COMMUNICATION

View Article Online

View Journal | View Issue

Sulfonyl chlorides as an efficient tool for the postsynthetic modification of Cr-MIL-101-SO₃H and CAU-1-NH₂[†]

Cite this: *Chem. Commun.*, 2014, 50, 9306

Received 16th May 2014,
Accepted 21st June 2014

DOI: 10.1039/c4cc03746d

www.rsc.org/chemcomm

Arne Klinkebiel,^a Nele Reimer,^b Martin Lammert,^b Norbert Stock^b and Ulrich Lüning^{*a}

Postsynthetic modification can be used to introduce sulfonamide functionalities into MOF frameworks. Using sulfonyl chlorides as reactive intermediates, Cr-MIL-SO₃H and CAU-1-NH₂ have been further modified to give hitherto unknown functionalized MOFs in which a sulfonamide group is bound to the framework either by its N or its S atom.

Among the classes of porous materials, metal-organic frameworks (MOFs) or porous coordination polymers (PCPs) represent a highly versatile group of compounds.¹ By varying the nature of the organic linker as well as the coordination environment of the constituting metal ions, these materials offer numerous opportunities to vary physical and chemical properties of the pore surface. They are promising materials for applications such as gas adsorption, separation, catalysis, chemical sensing, drug delivery.² Variation of the functionality of the organic linker molecules can be achieved by postsynthetic modification.³ The introduction of already functionalized linkers is limited, due to the possible interference of the functional groups in the formation of the desired framework or their incompatibility with the reaction conditions. Nevertheless, numerous presynthetically modified MOFs have been described (*e.g.* amino,⁴ hydroxyl,⁵ formyl,⁶ alkyne⁷ and azide⁸ containing structures). From these functionalized MOFs, postsynthetic modification opens a wide field of different derivatives like amides,^{4f,9} imines,¹⁰ ureas and triazoles.^{7,8,11} To expand the available synthetic opportunities, it is of great importance to develop new synthetic strategies and methods for modifying functional groups which have not been successfully functionalized further until now. For example, the synthesis of frameworks containing non-coordinating acidic groups

is difficult and therefore reports on postsynthetic modifications are rare.¹²

The class of sulfonamides, which is well-known for its antibacterial effects acting as antimetabolites¹³ or their catalytical properties,¹⁴ can be synthesized from sulfonic acids and amines. The chemical and electronic properties of the sulfonamide group are of great importance. Due to the strong electron-withdrawing effect of the sulfonyl group, the amide proton is acidic. Compared to carbonamides, a sulfonamide is more stable under basic aqueous conditions and the hydrogen-bond strength is enhanced.¹⁵

Here we show that the class of sulfonamides is accessible by tandem post-modification of the Cr-MIL-101-SO₃H using the corresponding sulfonyl chloride as a reactive intermediate. Extending our concept by treating an amino-containing network like CAU-1-NH₂^{4f} with sulfonyl chlorides, it is possible to synthesize MOFs with a reversed orientation of the sulfonamide functionality as well.

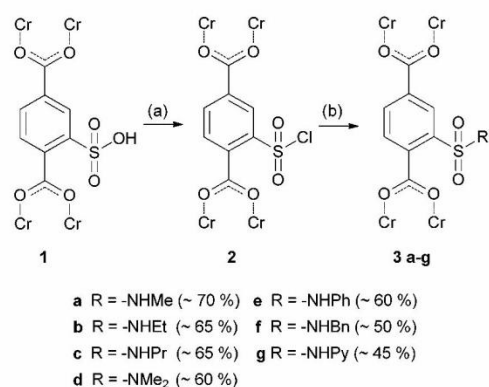
The MIL-101 framework which is composed of chromium(III), 2-sulfoterephthalate and 2-sulfonate-terephthalate anions reported by Kitagawa and co-workers¹⁶ is one of a few existing MOFs¹⁷ containing a non-coordinating sulfonic acid. To the best of our knowledge, there has been no postsynthetic modification of this group described until now. We modified it to different *N*-alkyl and *N*-aryl substituted sulfonamides (**3a-f**) as well as an *N*-pyridine substituted one (**3g**) (Scheme 1).

PXRD data (ESI[†]) demonstrate that all structures are intact after the modification. Infrared spectra of compounds **3a-g** (ESI[†]) show characteristic bands for the introduced alkyl and aryl substituents as well as for sulfonamides. The N₂ adsorption isotherms (ESI[†]) of the functionalized Cr-MIL-101 **3a-g** samples exhibit the characteristic shape, while the sorption capacity slightly decreases as expected upon postsynthetic modification in comparison to starting material **1**. The decrease is only 20% for the methyl substituted sulfonamide **3a**, but 50% if benzyl substituted (**3f**). However for comparison of the different MOFs with one another, the varying degrees of post-synthetic modification (70% for **3a**, 50% for **3g**) have to be taken into consideration.

^a Otto-Diels-Institut für Organische Chemie, Olshausenstr. 40, 24098 Kiel, Germany. E-mail: luening@oc.uni-kiel.de

^b Institut für Anorganische Chemie, Max-Eyth-Strasse 2, 24118 Kiel, Germany. E-mail: stock@ac.uni-kiel.de

[†] Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental details, ¹H-NMR spectroscopy, FT-IR spectroscopy, XRPD data, adsorption isotherms. See DOI: 10.1039/c4cc03746d



Scheme 1 Two-step postsynthetic modification of Cr-MIL-101-SO₃H (**1**) via sulfonyl chloride **2** to produce sulfonamides **3a–g**. (a) Oxalyl chloride, cat. DMF, THF, 24 h, room temp. (b) Corresponding amine, THF, 24 h, room temp.

For further analysis, the MOFs were dissolved in sodium hydroxide, the insoluble chromium salts were removed, and the remaining solution was analyzed by ¹H-NMR data (ESI⁺). In Fig. 1, spectra for compound **3a** are shown as examples. They exhibit the aromatic signals for the desired sulfonamide **3a** and the corresponding unfunctionalized sulfoterephthalic acid of the starting material **1**. The ratio of the relative integrals allows us to determine the conversion, which is about 70% (Fig. 1(B)). Due to its water solubility, removal of the linker of starting material **1** (Fig. 1(A)) is possible by extracting the functionalized amide of **3a** with an organic solvent from an acidic solution, whereas the starting material stays mostly in the aqueous phase.

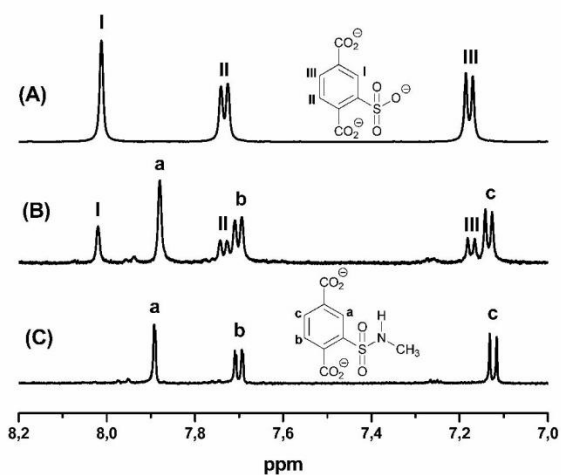


Fig. 1 ¹H-NMR spectra after dissolving the respective MOF in NaOD (aliphatic signals are not shown, see ESI⁺ for details): (A) aromatic protons (I–III) of the unfunctionalized linker of starting material **1**, (B) mixture of functionalized amide **3a** (a–c) and unfunctionalized linker (I–III) after postsynthetic modification, (C) terephthalic protons (a–c) of the functionalized amide **3a** after extraction of the unfunctionalized linker.

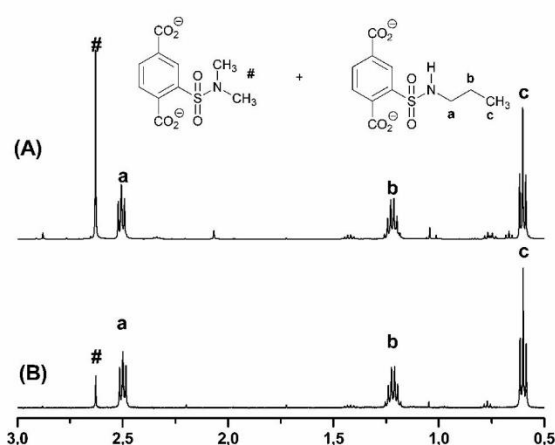


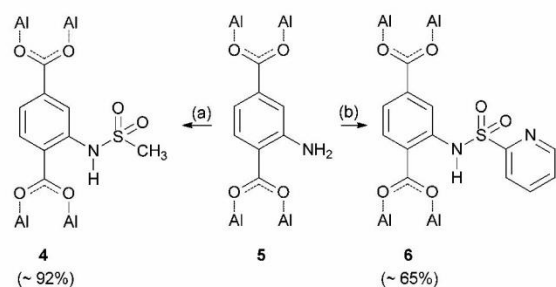
Fig. 2 ¹H-NMR spectra of the respective MOF in NaOD (aromatic signals are not shown, see ESI⁺ for details): *N*-propyl sulfonamide **3c** (a–c) and side product *N,N*-dimethyl sulfonamide **3d** (#) after using (A) 15 μL and (B) 5 μL DMF as catalyst.

Comparison of conversion degrees (Scheme 1) shows a dependency on size of the introduced amine and an upper limit of about 70%. Addition of pyridine or triethylamine to scavenge the generated hydrochloric acid showed no improvement of conversion. Due to the instability of the sulfonyl chloride, the reaction temperature was not increased above 25 °C. The upper limit of conversion matches with the conclusion of Kitagawa¹⁶ for one of three sulfonic acid groups to be deprotonated. The resulting charges are compensating the positive charges of the framework.

In all cases, dimethylsulfonamide **3d** is formed as a byproduct, which results from the reaction of sulfonyl chloride **2** and dimethylamine, which is formed as a sideproduct from the catalytical amount of dimethylformamide added during the reaction. For verification, we synthesized *N,N*-dimethylsulfonamide **3d** as reference. Variation of the catalytical amount of dimethylformamide from 15 μL to 5 μL showed a significant decrease of this sideproduct, which is shown exemplarily for sulfonamide **3c** in Fig. 2. The amount of sideproduct formed varies between 1–5% (see ESI⁺ for details).

To extend our modification concept of using sulfonyl chlorides as intermediates, it was our next goal to invert the binding sequence of the sulfonamide by treating the amino containing framework CAU-1-NH₂^{4f} (**5**) with sulfonyl chlorides in order to obtain related amides **4** and **6** (Scheme 2). The synthesis of sulfonamide **6** was carried out at room temperature due to the instability of 2-pyridinylsulfonyl chloride (ESI⁺), which was synthesized according to a literature procedure.¹⁸ To obtain an *N*-alkyl substituted sulfonamide, we treated compound **5** with methyl sulfonyl chloride, which can withstand higher temperatures (see Table 1).

The ratio of the relative integrals of the desired sulfonamides and the corresponding amino terephthalic acid **5** in the ¹H-NMR spectra of the dissolved material (ESI⁺) allows an



Scheme 2 Postsynthetic modification of CAU-1-NH₂ (**5**) using methyl and 2-pyridinylsulfonyl chloride giving the sulfonamides **4** and **6**. (a) For different reaction conditions see Table 1. (b) 2-Pyridinylsulfonyl chloride, pyridine, dichloromethane, 24 h, room temp.

Table 1 Optimization of the reaction conditions for the synthesis of sulfonamide **4**: 15 mg CAU-1-NH₂, 100 μ L pyridine (if used), 2.0 mL methyl sulfonyl chloride (mw = microwave)

Catalyst	Temperature	Reaction time	Conversion (%)
—	60 °C	4 d	59
Pyridine	60 °C	24 h	92
—	90 °C (mw)	30 min	43
—	120 °C (mw)	30 min	64
—	120 °C (mw)	60 min	76
—	150 °C (mw)	30 min	82
—	180 °C (mw)	30 min	91
Pyridine	110 °C (mw)	10 min	92

approximation of the conversion of about 65% for pyridine-sulfonamide **6** and a conversion of 92% to methylsulfonamide **4**. In contrast to the previous approaches using Cr-MIL-101-SO₃H, the addition of pyridine as a catalyst and scavenger for the generated hydrochloric acid showed a significant improvement of conversion in both cases.

Due to the stability of methylsulfonyl chloride at higher temperatures, the reaction conditions for the synthesis of sulfonamide **4** were optimized by performing the reaction in a normal glass vessel as well as under microwave conditions.

In summary, we report a synthetic strategy for introducing the sulfonamide functionality into MOFs for the first time. Amino and sulfonic acid containing MOFs like CAU-1-NH₂ and Cr-MIL-101-SO₃H can be modified by using sulfonyl chlorides as reactive intermediates in two different routes. With the broad variation of substituents and the different orientations of the sulfonamide moiety to the framework, this method offers a promising tool for the postsynthetic modification of amino and sulfonic acid containing frameworks. Above all, the sulfonamide group is a powerful functionality with respect to catalysis and host-guest interactions. Their implementation into MOFs makes them promising materials for future developments.

Financial support of the Deutsche Forschungsgemeinschaft (SPP 1362) is gratefully acknowledged.

Notes and references

- (a) O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi and J. Kim, *Nature*, 2003, **423**, 705; (b) S. Kitagawa, R. Kitaura and S. Noro, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 2334 (*Angew. Chem.*, 2004, **116**, 2388); (c) G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 191; (d) D. Farusseng, *Metal-Organic Frameworks*, Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- (a) H.-C. Zhou, J. R. Long and O. M. Yaghi, (ed.) *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 673; (b) J. R. Long and O. M. Yaghi, (ed.) *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1201; (c) C. Wang, D. Liu and W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 13222; (d) S. H. Jhung, N. A. Khan and Z. Hasan, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 7099; (e) S. T. Meek, J. A. Greathouse and M. D. Allendorf, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 249; (f) B. Van de Voorde, B. Bueken, J. Denayer and D. De Vos, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, DOI: 10.1039/c4cs00006d; (g) A. Dhakshinamoorthy and H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, DOI: 10.1039/c3cs60442j; (h) E. Coronado and G. Minguez Espallargas, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 1525.
- S. M. Cohen, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 970.
- (a) S. Bauer, C. Serre, T. Devic, P. Horcajada, J. Marrot, G. Férey and N. Stock, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 7568; (b) J. S. Costa, P. Gamez, C. A. Black, O. Roubeau, S. J. Teat and J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 1551; (c) K. Koh, A. G. Wong-Foy and A. J. Matzger, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 677 (*Angew. Chem.*, 2008, **120**, 689); (d) Z. Wang, K. K. Tanabe and S. M. Cohen, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 296; (e) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2002, **295**, 469; (f) T. Ahnfeldt, N. Guillou, D. Gunzelmann, I. Margiolaki, T. Loiseau, G. Férey, J. Senker and N. Stock, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 5163 (*Angew. Chem.*, 2009, **121**, 5265).
- T. Ahnfeldt and N. Stock, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 505.
- W. Morris, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. Banerjee and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 12626.
- T. Gadzikwa, G. Lu, C. L. Stern, S. R. Wilson, J. T. Hupp and S. T. Nguyen, *Chem. Commun.*, 2008, 5493.
- Y. Goto, H. Sato, S. Shinkai and K. Sada, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 14354.
- (a) S. J. Garibay, Z. Wang, K. K. Tanabe and S. M. Cohen, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 7341; (b) D. Britt, C. Lee, F. J. Uribe-Romo, H. Furukawa and O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 6387.
- (a) M. J. Ingleson, J. P. Barrio, J.-B. Guillaud, Y. Z. Khimyak and M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.*, 2008, 2680; (b) C. J. Doonan, W. Morris, H. Furukawa and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 9492.
- T. Ahnfeldt, D. Gunzelmann, T. Loiseau, D. Hirsemann, J. Senker, G. Férey and N. Stock, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 3057; (b) M. Savonnet, D. Bazer-Bachi, N. Bats, J. Perez-Pellitero, E. Jeanneau, V. Lecoq, C. Pinel and D. Farrusseng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 4518.
- (a) N. Reimer, B. Gil, B. Marszalek and N. Stock, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 4119; (b) M. I. H. Mohideen, B. Xiao, P. S. Wheatley, A. C. McKinlay, Y. Li, A. M. Z. Slawin, D. W. Aldous, N. F. Cessford, T. Düren, X. Zhao, R. Gill, K. M. Thomas, J. M. Griffin, S. E. Ashbrook and R. E. Morris, *Nat. Chem.*, 2011, **3**, 304.
- G. L. Patrick, *An Introduction to Medicinal Chemistry*, Oxford University Press, 1995.
- (a) T. Kano, R. Sakamoto, Y. Yamaguchi, K. Itoh and K. Maruoka, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 1118; (b) L. Zu, H. Xie, H. Li, J. Wang and W. Wang, *Org. Lett.*, 2008, **10**, 1211; (c) Z. Xu, R. Wang, J. Xu, C.-S. Da, W.-J. Yan and C. Chen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 5747 (*Angew. Chem.*, 2003, **115**, 5925).
- C. S. Hunter, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 5310 (*Angew. Chem.*, 2004, **116**, 5424).
- G. Akiyama, R. Matsuda, H. Sato, M. Takata and S. Kitagawa, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 3294.
- (a) S. Biswas, J. Zhang, Z. Li, Y.-Y. Liu, M. Grzywa, L. Sun, D. Volkmer and P. Van Der Voort, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 4730; (b) M. Lin Foo, S. Horike, T. Fukushima, Y. Hijikata, Y. Kubota, M. Takata and S. Kitagawa, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 13791; (c) Postsynthetic partial sulfatation: M. G. Goesten, J. Juan-Alcañiz, E. V. Ramos-Fernandez, K. B. S. Gupta, E. Stavitski, H. van Bekkum, J. Gascon and F. Kapteijn, *J. Catal.*, 2011, **281**, 177.
- M. Kajino, A. Hasuoka and H. Nishida, *US Pat.*, US 20070060623A1, 2007.

*Supplementary Data***Sulfonyl chlorides as an efficient tool for the postsynthetic modification of Cr-MIL-101-SO₃H and CAU-1-NH₂**

Arne Klinkebiel, Nele Reimer, Martin Lammert, Norbert Stock and Ulrich Lüning

*Otto-Diels Institut für Organische Chemie, Otto-Hahn-Platz 4, 24118 Kiel, Germany.
E-Mail: luening@oc.uni-kiel.de*

*Institut für Anorganische Chemie, Max-Eyth-Strasse 2, 24118 Kiel, Germany.
E-Mail: stock@ac.uni-kiel.de*

Contents

1	General.....	2
1.1	Chemicals	2
1.2	Characterization.....	2
2	Post-Synthetic modification of Cr-MIL-101-SO ₃ H.....	3
2.1	Synthesis of Cr-MIL-101-SO ₃ H (1)	3
2.2	Synthesis of Cr-MIL-101-SO ₂ Cl (2)	3
2.3	Synthesis of Cr-MIL-101-SO ₂ NHR (3a-f)	3
2.4	Characterisation of Cr-MIL-101-NHR	4
2.4.1	Cr-MIL-101-SO ₂ NHMe (3a).....	4
2.4.2	Cr-MIL-101-SO ₂ NHEt (3b)	6
2.4.3	Cr-MIL-101-SO ₂ NHPr (3c).....	8
2.4.4	Cr-MIL-101-SO ₂ NMe ₂ (3d).....	10
2.4.5	Cr-MIL-101-SO ₂ NHPh (3e).....	12
2.4.6	Cr-MIL-101-SO ₂ NHCH ₂ Ph (3f).....	14
2.4.7	Cr-MIL-101-SO ₂ NHPy (3g).....	16
3	Postsynthetic modification of CAU-1-NH ₂	18
3.1	Synthesis of CAU-1-NH ₂ (5)	18
3.2	Synthesis and characterization of CAU-1-NHSO ₂ Me (5).....	18
3.2.1	Synthesis.....	18
3.2.2	Characterization.....	19
3.3	Synthesis and characterization of CAU-1-NHSO ₂ Py (6).....	21
3.3.1	Synthesis of pyridine-2-sulfonyl chloride	21
3.3.2	Synthesis of CAU-1-NHSO ₂ Py (6)	21
3.3.2	Characterization.....	22
4.	References	24

1 General

1.1 Chemicals

Dimethylformamide, methylamine, ethylamine, sodium hypochlorite acid and 2-mercaptopyridine were bought from Sigma-Aldrich Chemicals Co. Propylamine, oxalylchloride, 2-aminoterephthalic acid and methyl sulfonylchloride were purchased from ABCR GmbH & Co. KG, dimethylamine from Alfa Aesar GmbH & Co. KG. Monosodium 2-sulfoterephthalic acid was received from TCI, methanol from Baker and aluminium chloride hexahydrate from Grüssing. Benzylamine, aniline, pyridine, aminopyridine, chromium trioxide and tetrahydrofuran were commercially available from Merck. Tetrahydrofuran was dried using lithiumaluminium hydride, pyridine was purified using basic aluminium oxide. All other chemicals were used without any further purification.

1.2 Characterization

NMR spectra were recorded on Bruker DRX 500 or AV 600 instruments. Assignments are supported by COSY, HSQC, and HMBC. Even when obtained by DEPT, the type of ^{13}C signal is always listed as singlet, doublet, etc. All chemical shifts are referenced to the residual proton or carbon signal of the solvent. Unless otherwise noted, deuterated sodium hydroxide was used as the solvent, so the carboxylic acids are deprotonated. Under this condition, all hydrogen atoms of the sulfonamides are exchanged by deuterium. Part of the amides may be deprotonated. However, in the drawings structures are drawn with N-H-groups.

Approximation of conversion degrees was determined by comparing the relative integrals in ^1H -NMR spectra of the digested material after synthesis and removal of chromium. In the spectra shown below, the unfunctionalized linker has been removed by aqueous extraction as described below.

IR spectra were recorded with a Perkin-Elmer 100 equipped with a MKII Golden Gate TM Single Reflection ATR unit.

Nitrogen sorption isotherms were recorded at 77 K with a BELSORP-max or if mentioned with a BELSORP-mini apparatus (BEL JAPAN INC.). Micropore volumes were calculated from the adsorption branch at $p/p_0 = 0.5$.

The initial characterization by means of PXRD methods was carried out on a STOE-Stadi-P Combi diffractometer (Cu $K_{\alpha 1}$ radiation) equipped with a θ/θ stage and an image plate detector.

2 Post-Synthetic modification of Cr-MIL-101-SO₃H

2.1 Synthesis of Cr-MIL-101-SO₃H (1)

Cr-MIL-101-SO₃H was prepared according to a literatures procedure¹. A 100 mL teflon reactor was loaded with 1.25 g (12.5 mmol) of chromium trioxide and 3.35 g (12.5 mmol) of monosodium 2-sulfoterephthalic acid. After the addition of 50 mL of demineralized water and 910 mg (25.0 mmol) concentrated hydrochloric acid, the reactor was sealed and heated to 180 °C within 1 h. The temperature was held for 144 h and the reactor was cooled to room temperature within 6 h. The green solid was collected by centrifugation and dispersed in 100 mL of demineralized water (this process was repeated two times with water and three times with ethanol). The resulting green solid was dried in air at 70°C.

2.2 Synthesis of Cr-MIL-101-SO₂Cl (2)

General procedure

A schlenck tube was loaded with 100 mg of Cr-MIL-101-SO₃H, sealed and evacuated for 2 h at room temperature. After flushing the tube with nitrogen, 2 mL of a 1.5 M solution of oxalylchloride in dry tetrahydrofuran was added followed by *N,N*-dimethylformamide (5-15 μL). After stirring the sample under nitrogen for 24 h at room temperature the precipitate was washed two times using tetrahydrofuran and separated by centrifugation. The sample was dried in vacuo.

2.3 Synthesis of Cr-MIL-101-SO₂NHR (3a-f)

General procedure

A Schlenck tube was loaded with 100 mg of Cr-MIL-101-SO₂Cl, sealed and evacuated for 2 h. After flushing the tube with nitrogen, a 2 M solution of amine in dry tetrahydrofuran was added. After stirring the sample under nitrogen for 24 h at room temperature the precipitate was separated by centrifugation and washed using tetrahydrofuran (2 x 2 mL, 2 x 15 min), methanol (4 x 2 mL, 3 x 15 min, 1 x 12 h), and water (4 x 2 mL, 3 x 15 min, 1 x 12 h). The sample was dried for 24 h at 60 °C in vacuo.

For ¹H-NMR analyses, the respective MOF was dissolved in 2 mL of 2 M sodium hydroxide solution. After a pH = 10 – 12 was reached by adding conc. hydrochloric acid, the precipitate was filtered off. The basic filtrate was washed three times using 5 mL of *tert*-butyl methyl ether, acidified and extracted using 5 mL of *tert*-butyl methyl ether. The organic phase was dried using magnesium sulfate, filtered and the solvent was removed in vacuo.

2.4 Characterisation of Cr-MIL-101-NHR

2.4.1 Cr-MIL-101-SO₂NHMe (3a)

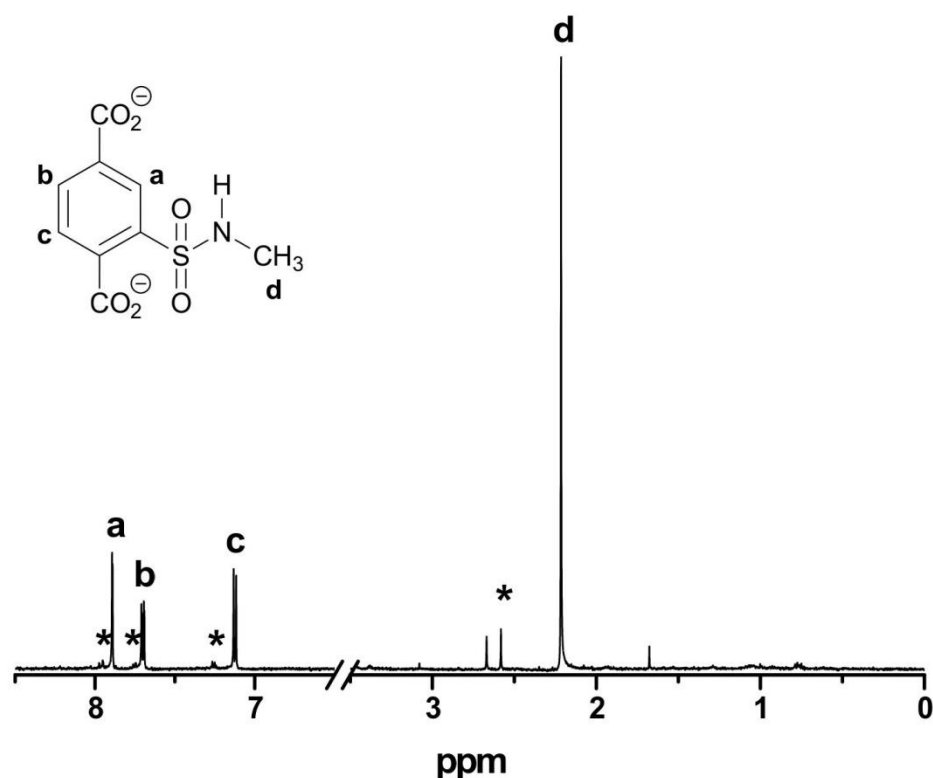


Fig. S1. ¹H-NMR spectrum of digested Cr-MIL-SO₂NHMe **3a** (500 MHz, 5 % NaOD in D₂O): (a-c) aromatic protons, (d) methyl group, (*) sideproduct *N,N*-dimethyl sulfonamide **3d** (< 2 %).

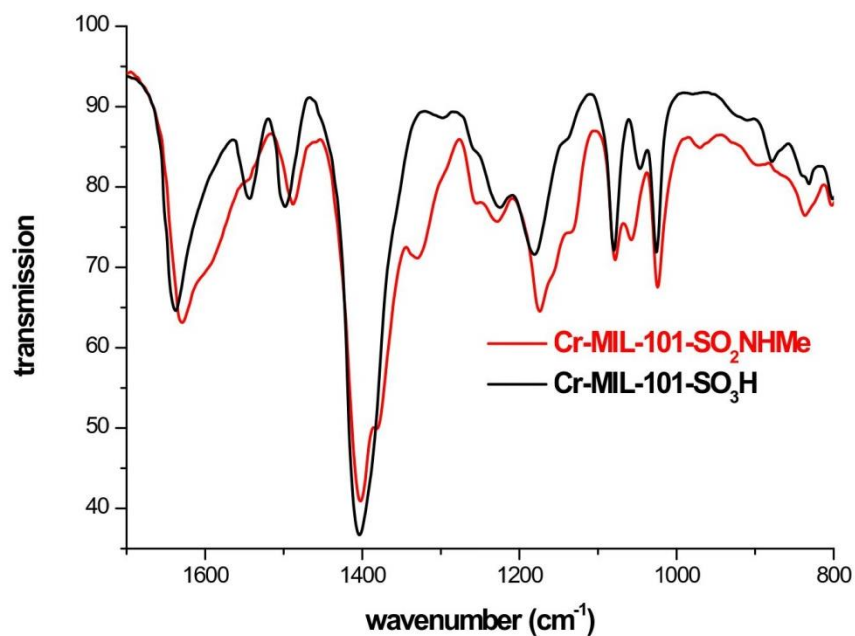


Fig. S2. FT-IR spectra of the starting material Cr-MIL-SO₃H **1** (black) and Cr-MIL-SO₂NHMe **3a** (red). Characteristical frequencies: 1380 cm⁻¹ (SO₂NH), 1329 cm⁻¹ (CH₃), 1057 cm⁻¹ (S=O). No significant band between 3000 – 2800 cm⁻¹ for CH₃ stretch were observed.

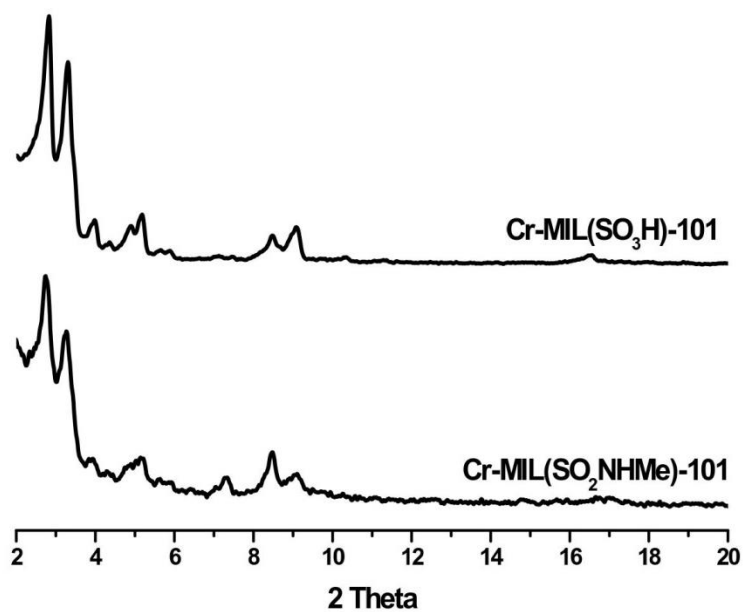


Fig. S3. PXRD pattern of the starting material Cr-MIL-SO₃H **1** (top) and Cr-MIL-SO₂NHMe **3a** (bottom).

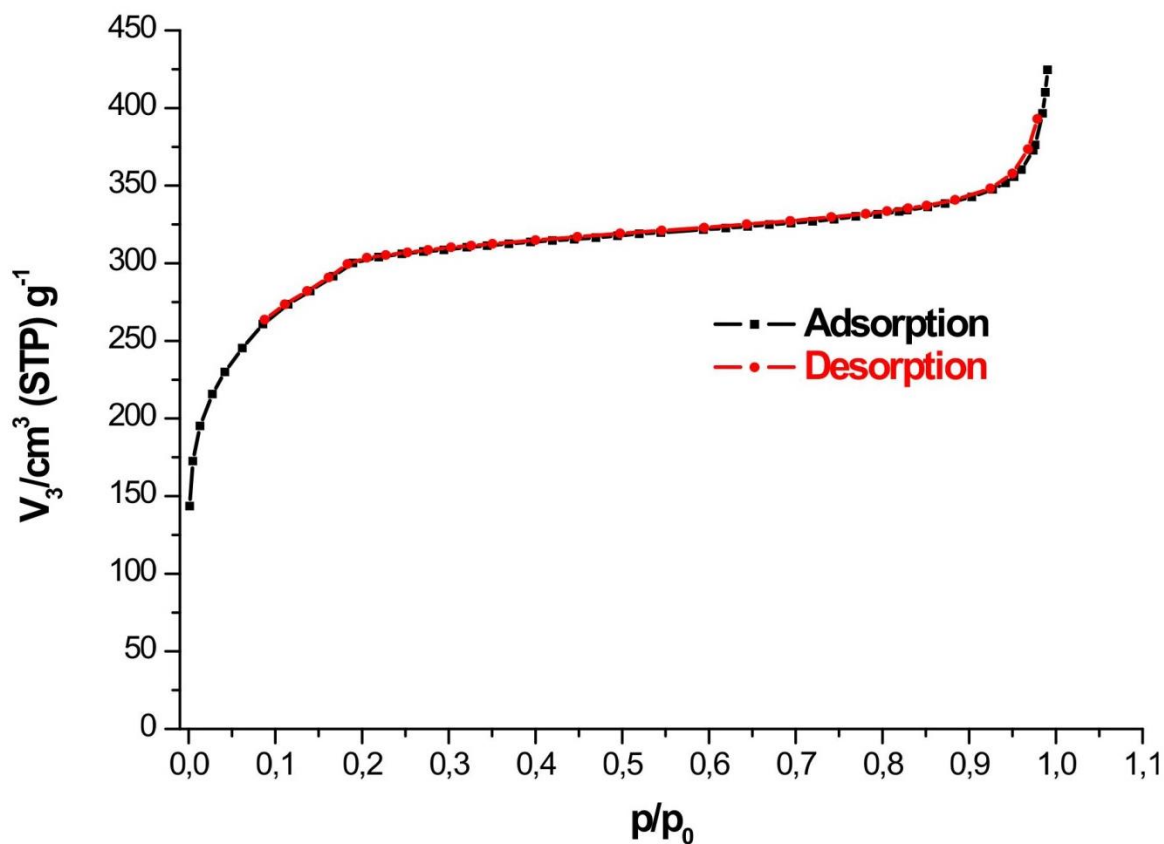


Fig. S4. N₂ adsorption isotherm (77 K) of Cr-MIL-SO₂NHMe **3a**: $a_{s,BET} = 1070 \text{ m}^2/\text{g}$, total pore volume = $0.443 \text{ cm}^3/\text{g}$ (starting material **1**: $a_{s,BET} = 1350 \text{ m}^2/\text{g}$, total pore volume = $0.624 \text{ cm}^3/\text{g}$).

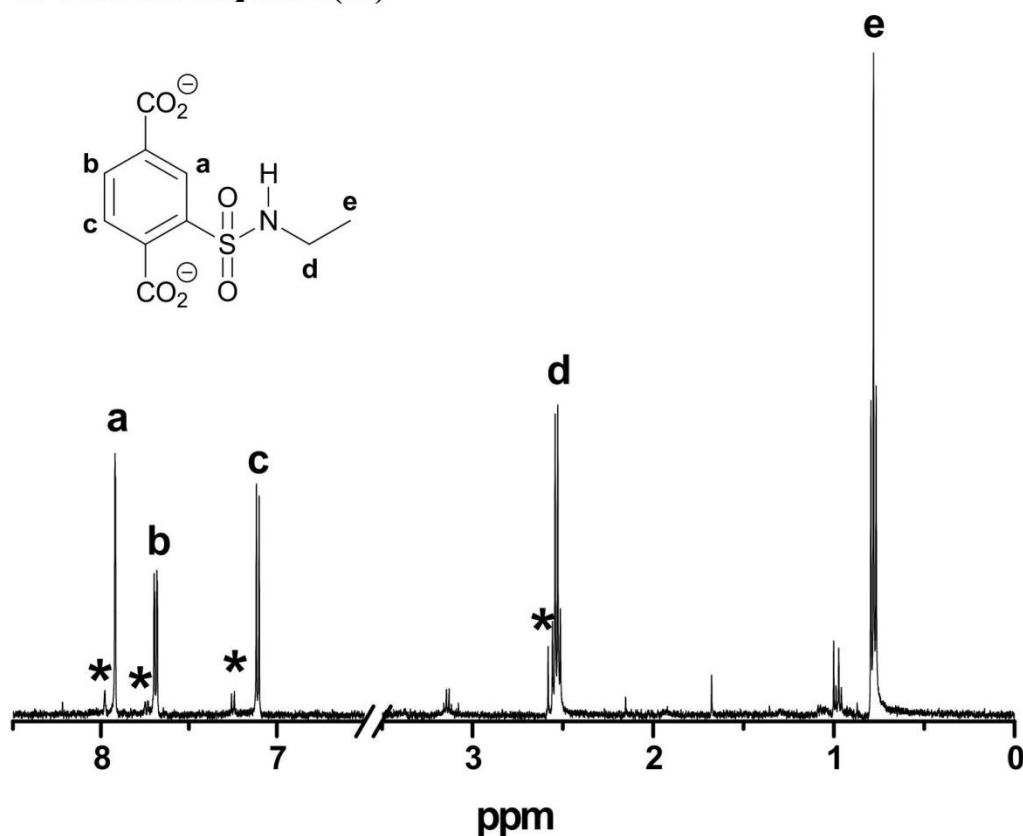
2.4.2 Cr-MIL-101-SO₂NHEt (3b)

Fig. S5. ¹H-NMR spectrum of digested Cr-MIL-SO₂NHEt **3b** (500 MHz, 5 % NaOD in D₂O): (a-c) aromatic protons, (d-e) ethyl group, (*) sideproduct *N,N*-dimethyl sulfonamide **3d** (~ 2 %).

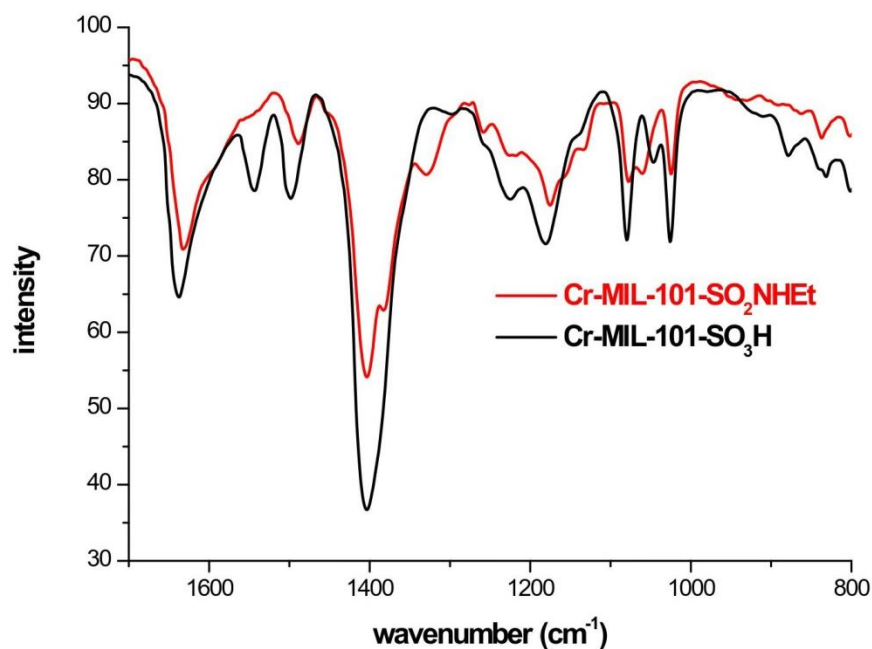


Fig. S6. FT-IR spectra of the starting material Cr-MIL-SO₃H **1** (black) and Cr-MIL-SO₂NHEt **3d** (red). Characteristic frequencies: 1383 cm⁻¹ (SO₂NH), 1330 cm⁻¹ (CH₃), 1060 cm⁻¹ (S=O). No significant bands between 3000 – 2800 cm⁻¹ for CH₃/CH₂ stretch were observed.

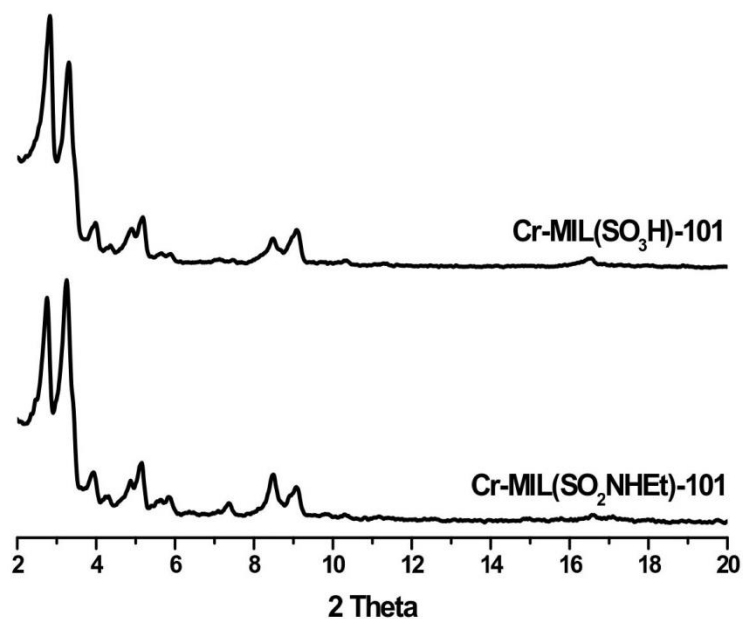


Fig. S7. PXRD pattern of the starting material Cr-MIL-SO₃H **1** (top) and Cr-MIL-SO₂NHEt **3b** (bottom).

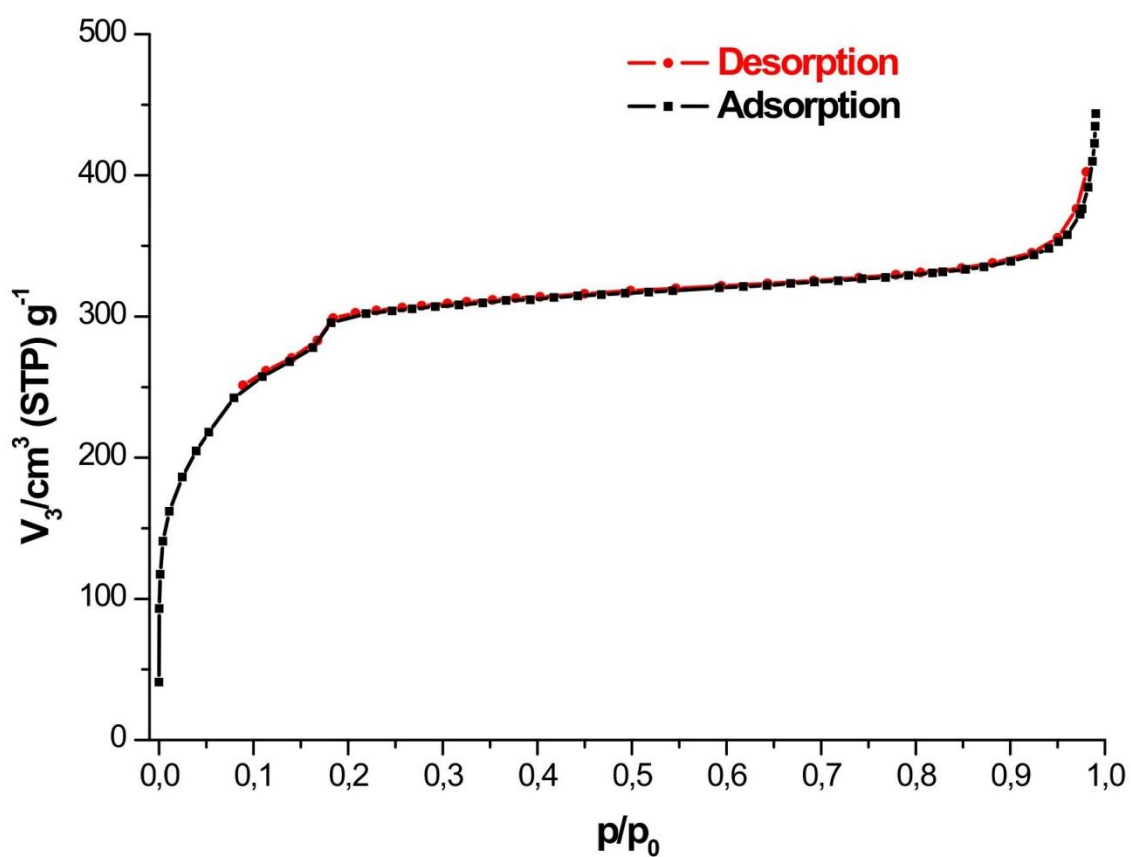


Fig. S8. N₂ adsorption isotherm (77 K) of Cr-MIL-SO₂NHEt **3b**: $a_{s,BET}$ = 1050 m²/g, total pore volume = 0.490 cm³/g (starting material **1**: $a_{s,BET}$ = 1350 m²/g, total pore volume = 0.624 cm³/g).

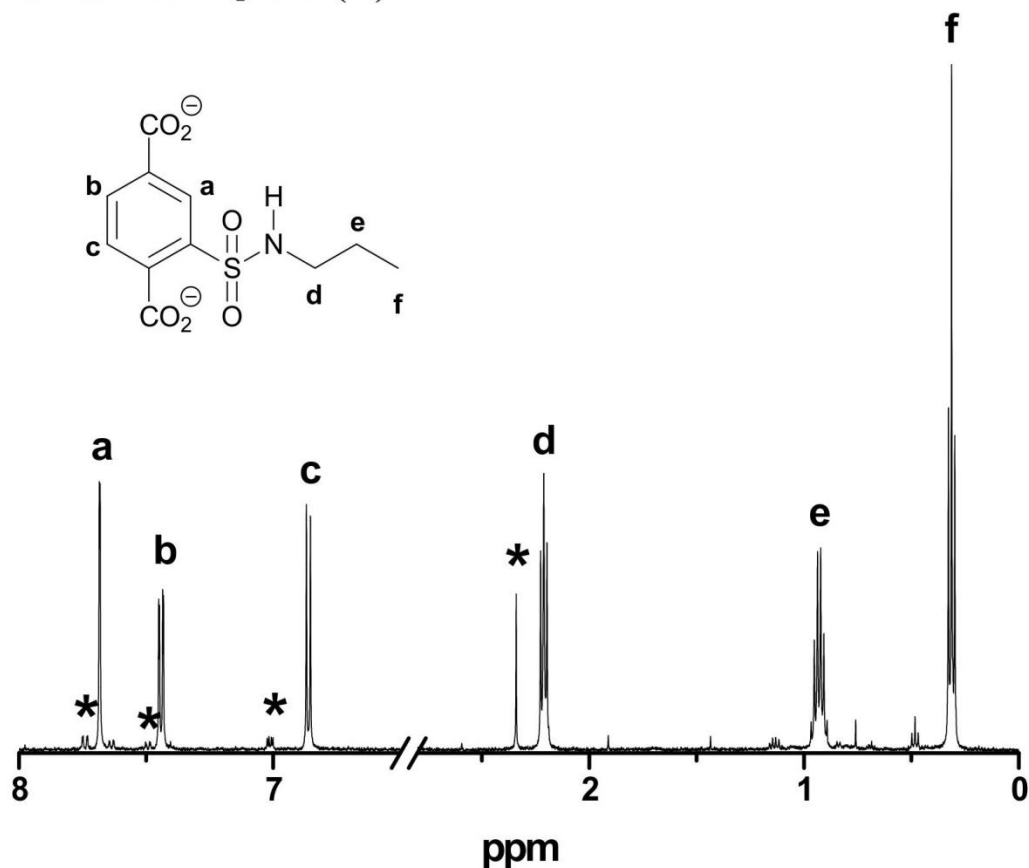
2.4.3 Cr-MIL-101-SO₂NHPr (3c)

Fig. S9. ¹H-NMR spectrum of digested Cr-MIL-SO₂NHPr **3c** (500 MHz, 5 % NaOD in D₂O): (a-c) aromatic protons, (d-f) propyl group, (*) side product *N,N*-dimethyl sulfonamide **3d** (< 2 %)

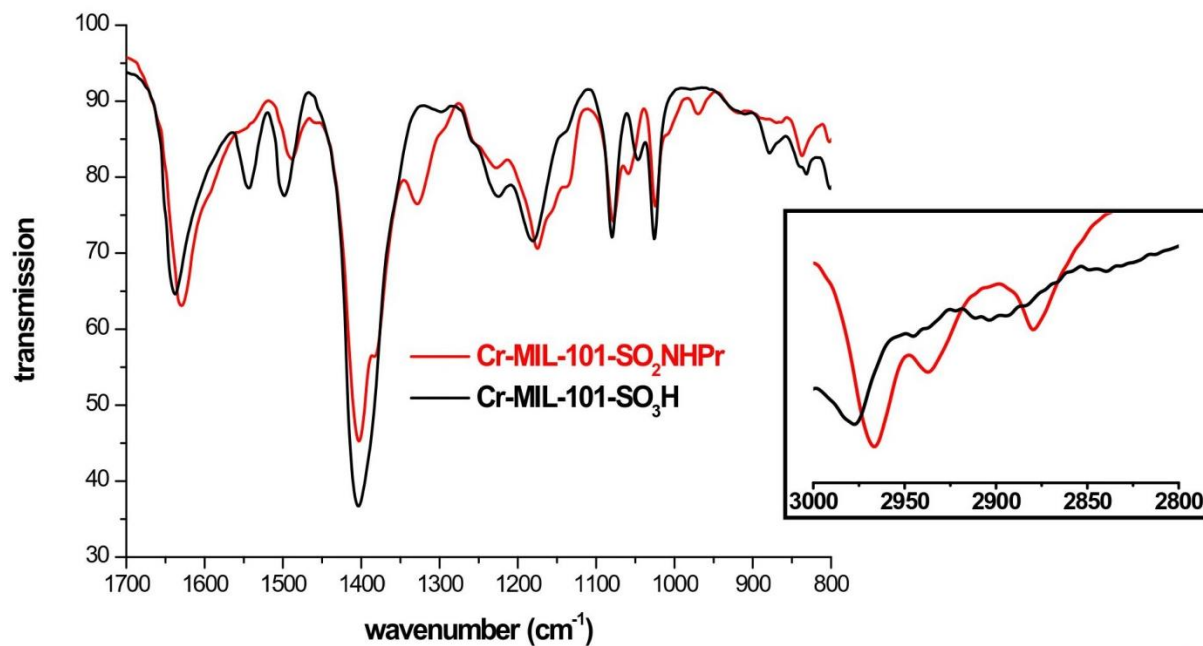


Fig. S10. FT-IR spectra of the starting material Cr-MIL-SO₃H **1** (black) and Cr-MIL-SO₂NHPr **3c** (red). Characteristic frequencies: 2976, 2937, 2880 cm⁻¹ (CH₃/CH₂ stretch), 1383 cm⁻¹ (SO₂NH), 1328 cm⁻¹ (CH₃), 1059 cm⁻¹ (S=O).

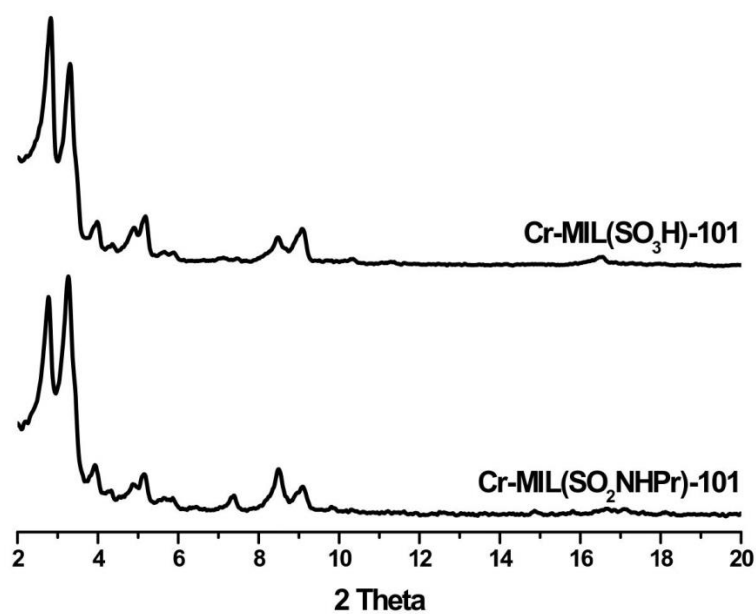


Fig. S11. PXRD pattern of the starting material Cr-MIL-SO₃H **1** (top) and Cr-MIL-SO₂NHPr **3c** (bottom).

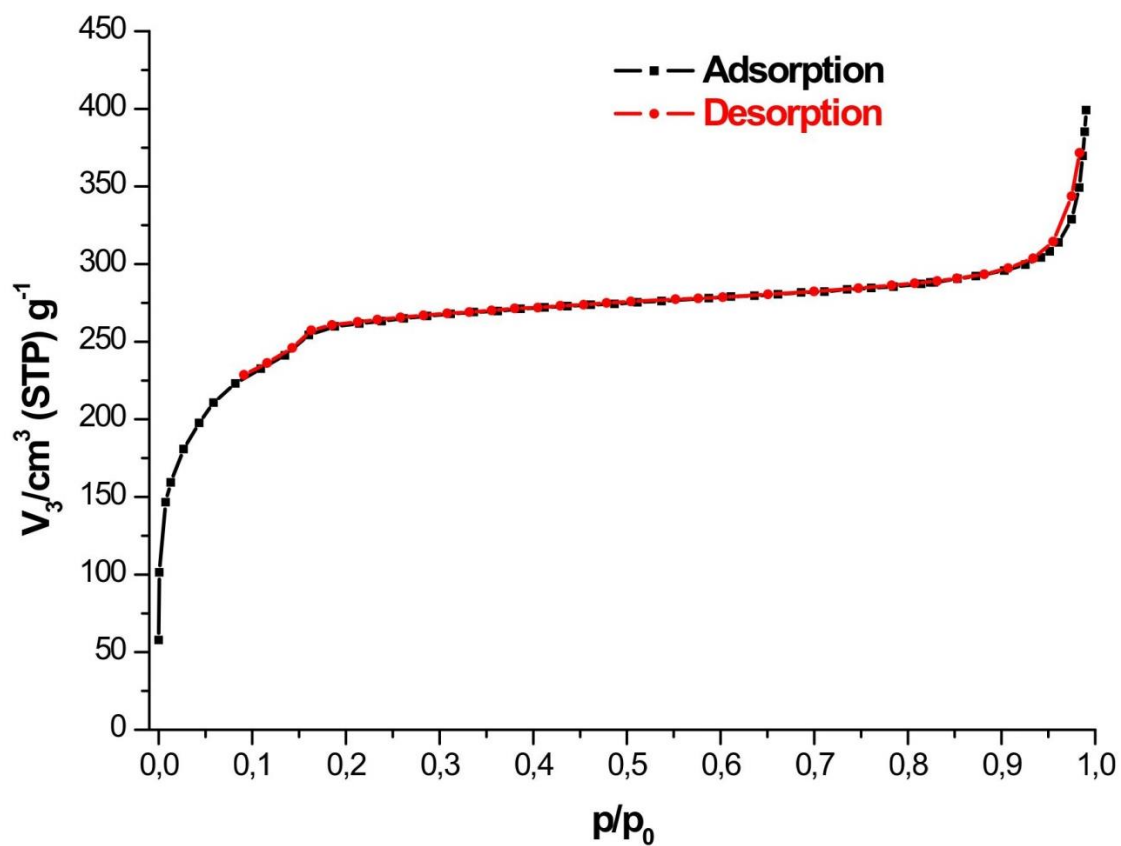


Fig. S12. N₂ adsorption isotherm (77 K) of Cr-MIL-SO₂NHPr **3c**: $a_{s,BET} = 940 \text{ m}^2/\text{g}$, total pore volume = 0.425 cm³/g (starting material **1**: $a_{s,BET} = 1350 \text{ m}^2/\text{g}$, total pore volume = 0.624 cm³/g).

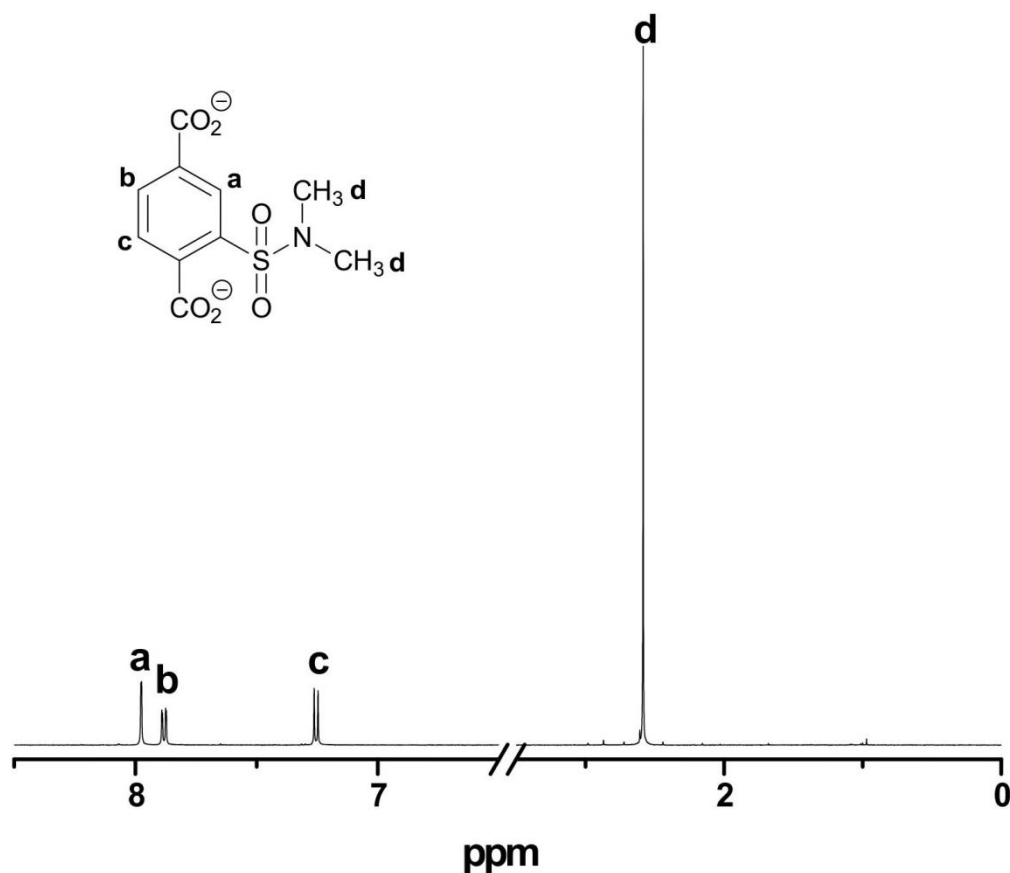
2.4.4 Cr-MIL-101-SO₂NMe₂ (3d)

Fig. S13. ¹H-NMR spectrum of digested Cr-MIL-SO₂NMe₂ 3d (500 MHz, 5 % NaOD in D₂O): (a-c) aromatic protons, (d) methyl groups.

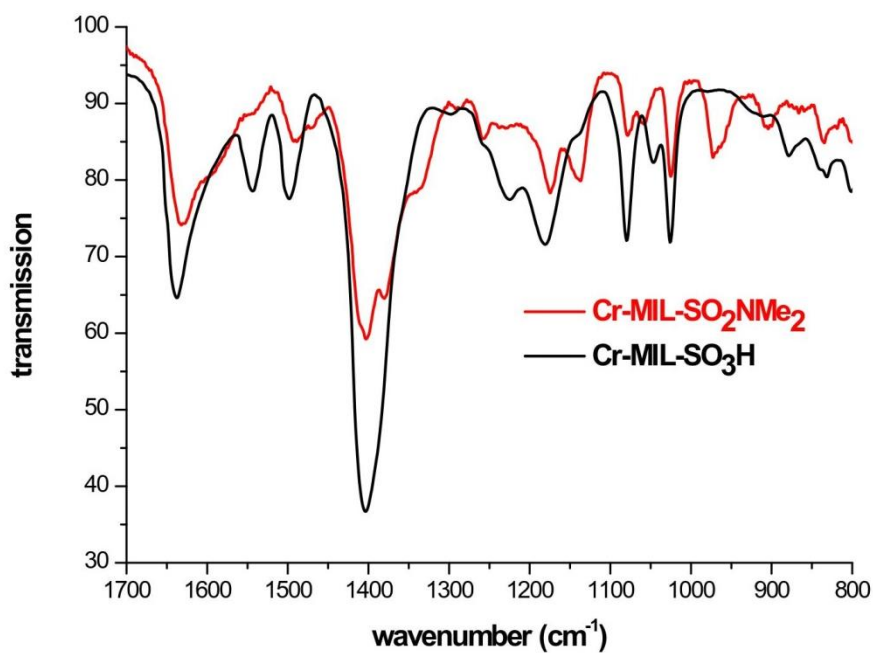


Fig. S14. FT-IR spectra of the starting material Cr-MIL-SO₃H 1 (black) and Cr-MIL-SO₂NHMe₂ 3d (red). Characteristic frequencies: 1381 cm⁻¹ (SO₂NH), 1338 cm⁻¹ (CH₃), 1059 cm⁻¹ (S=O). No significant bands between 3000 – 2800 cm⁻¹ for CH₃ stretch were observed.

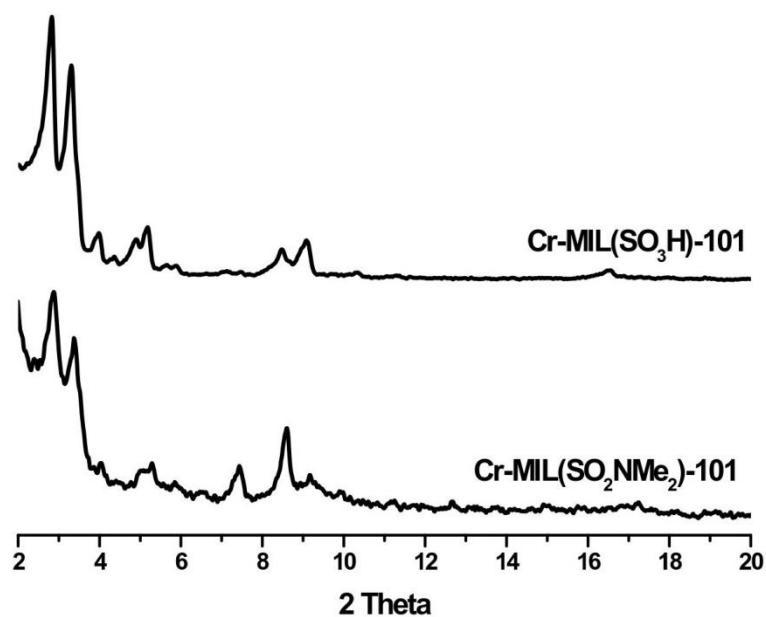


Fig. S15. PXRD pattern of the starting material Cr-MIL-SO₃H **1** (top) and Cr-MIL-SO₂NHMe₂ **3d** (bottom).

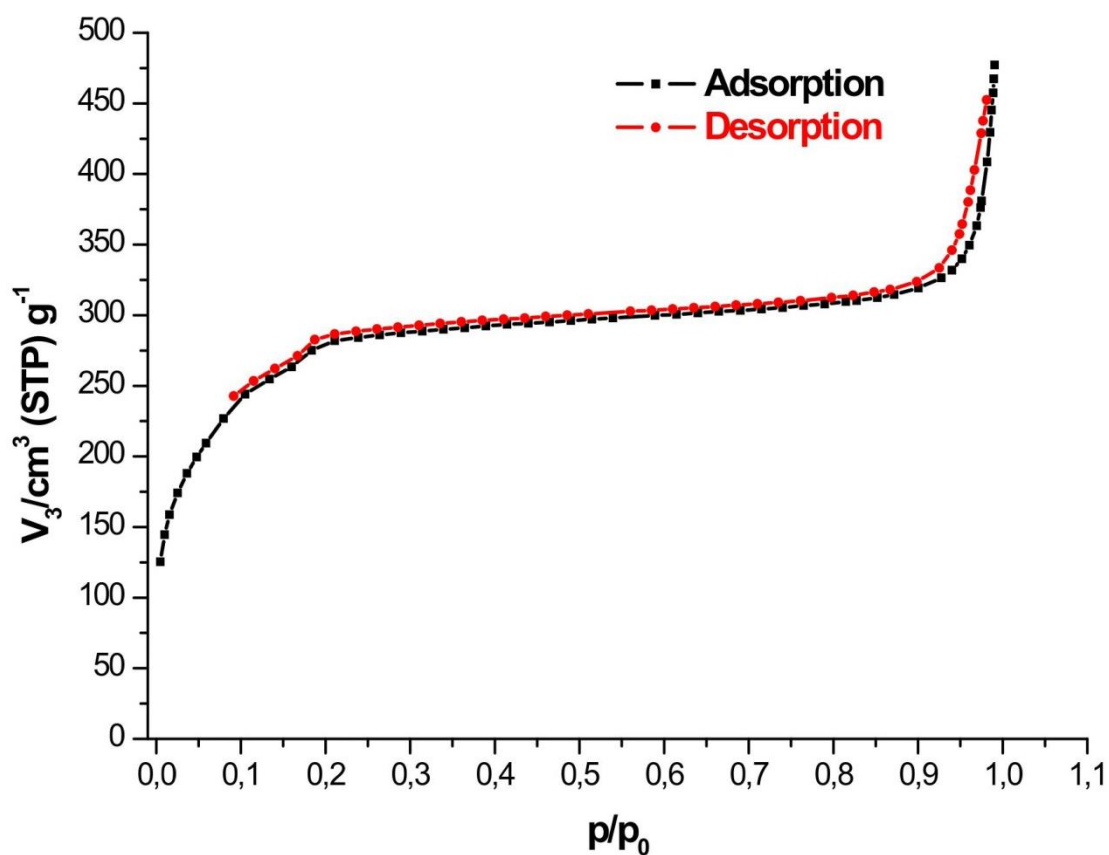


Fig. S16. N₂ adsorption isotherm (77 K) of Cr-MIL-SO₂NHMe₂ **3d**: $a_{s,BET}$ = 1000 m²/g, total pore volume = 0.459 cm³/g (starting material **1**: $a_{s,BET}$ = 1350 m²/g, total pore volume = 0.624 cm³/g).

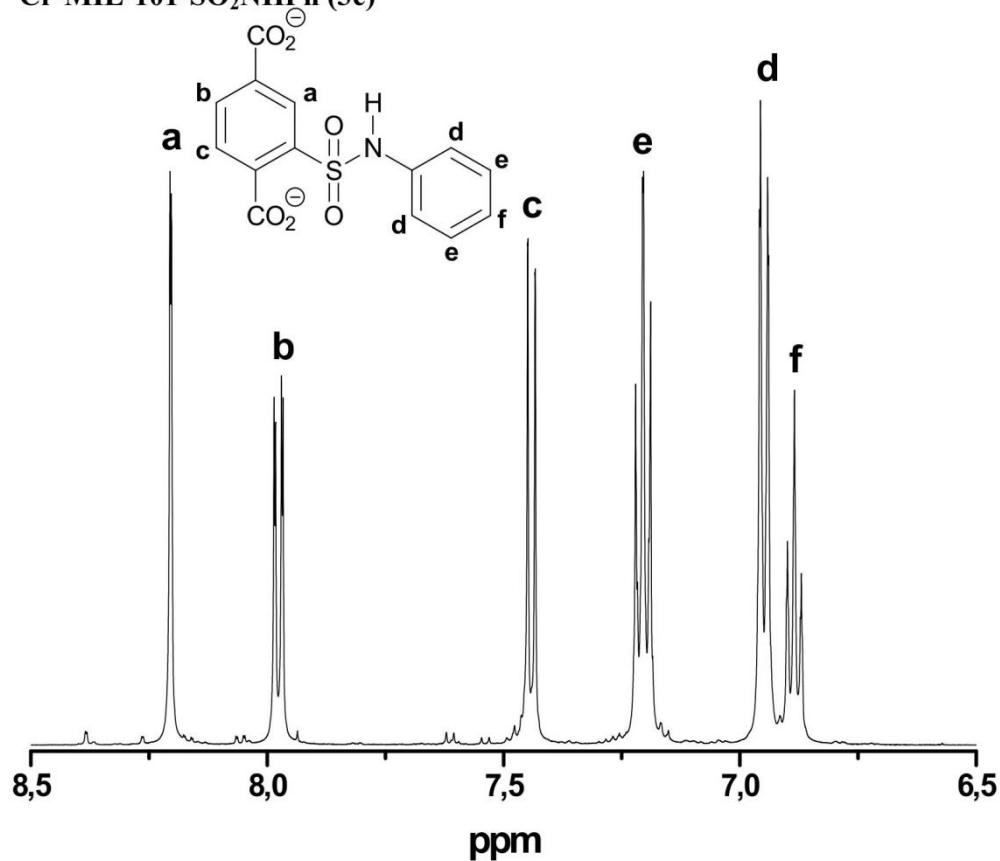
2.4.5 Cr-MIL-101-SO₂NHPh (3e)

Fig. S17. ¹H-NMR spectrum of digested Cr-MIL-SO₂NHPh **3e** (500 MHz, 5 % NaOD in D₂O): (a-c) terephthalic protons, (d-f) phenyl protons.

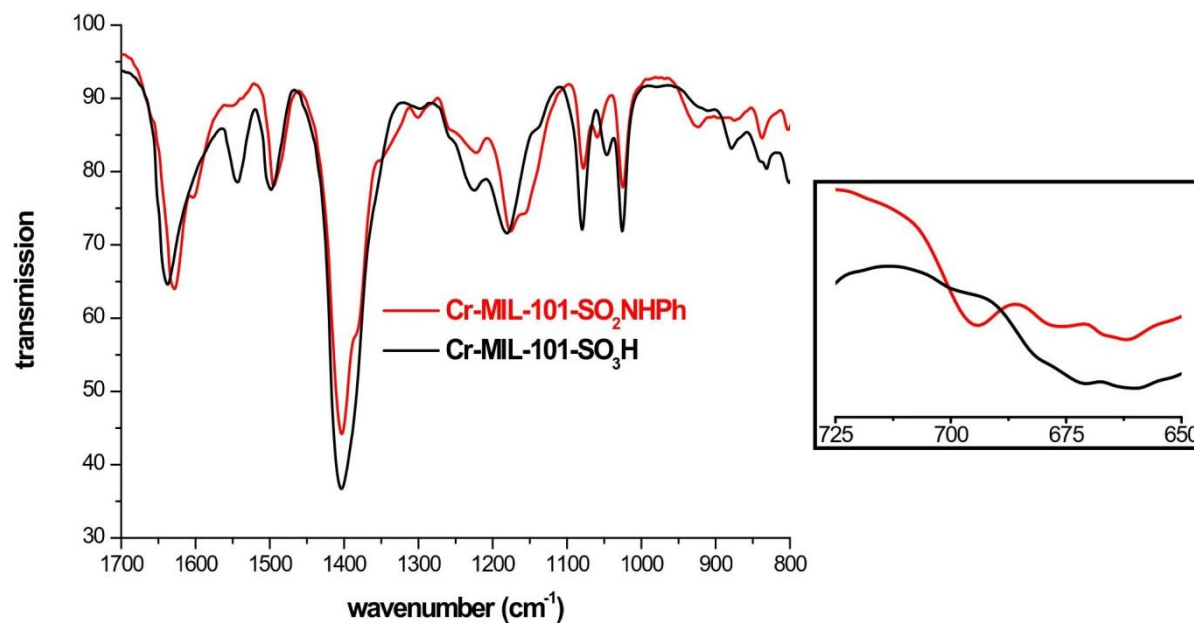


Fig. S18. FT-IR spectra of the starting material Cr-MIL-SO₃H **1** (black) and Cr-MIL-SO₂NHPh **3e** (red). Characteristic frequencies: 1383 cm⁻¹ (SO₂NH), 1060 cm⁻¹ (S=O), 695 cm⁻¹ (mono substituted benzene).

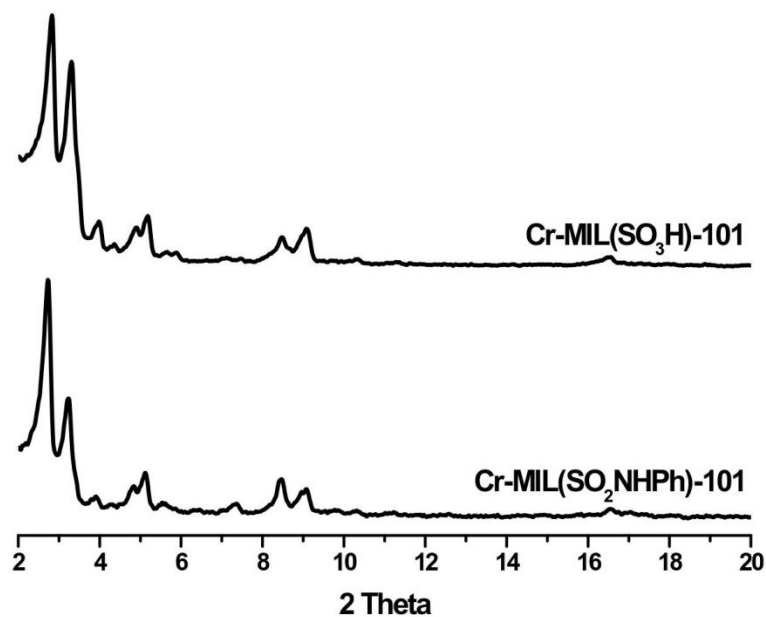


Fig. S19. PXRD pattern of the starting material Cr-MIL-SO₃H **1** (top) and Cr-MIL-SO₂NHPH **3e** (bottom).

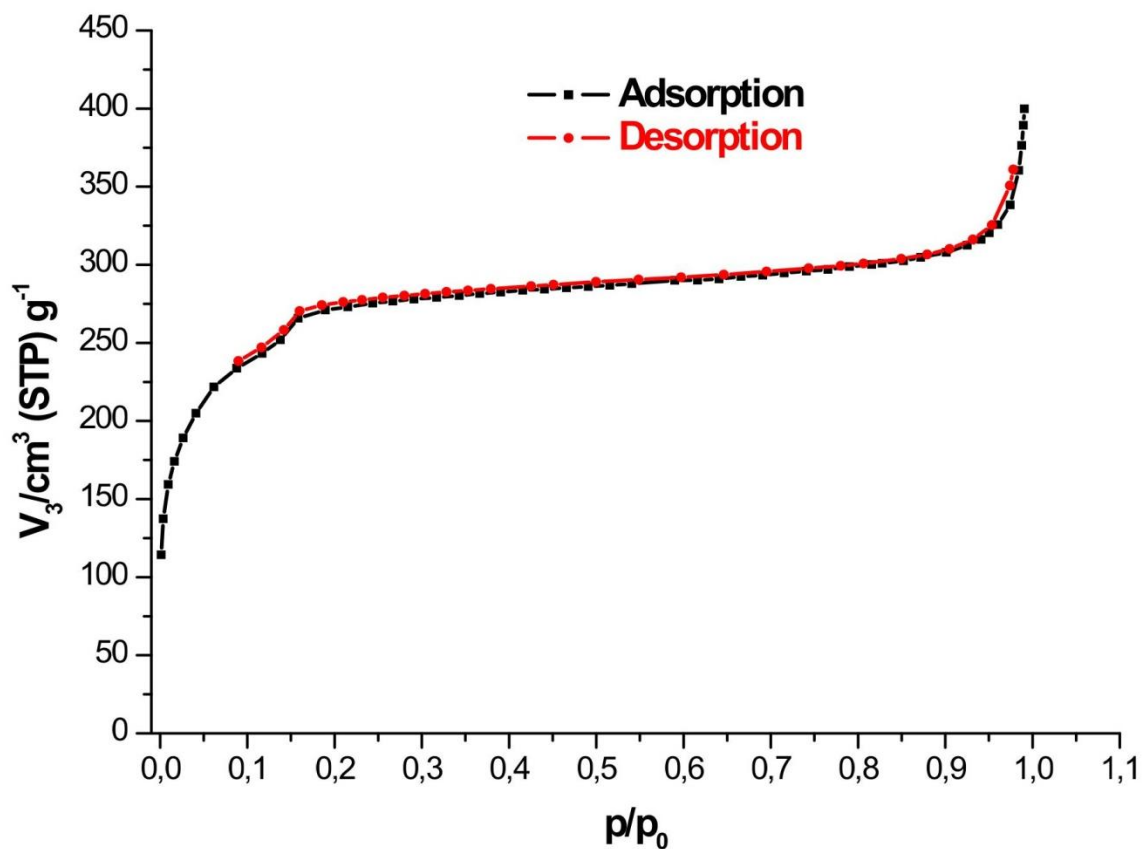


Fig. S20. N₂ adsorption isotherm (77 K) of Cr-MIL-SO₂NHPH **3e**: $a_{s,BET} = 980 \text{ m}^2/\text{g}$, total pore volume = 0.443 cm³/g (starting material **1**: $a_{s,BET} = 1350 \text{ m}^2/\text{g}$, total pore volume = 0.624 cm³/g).

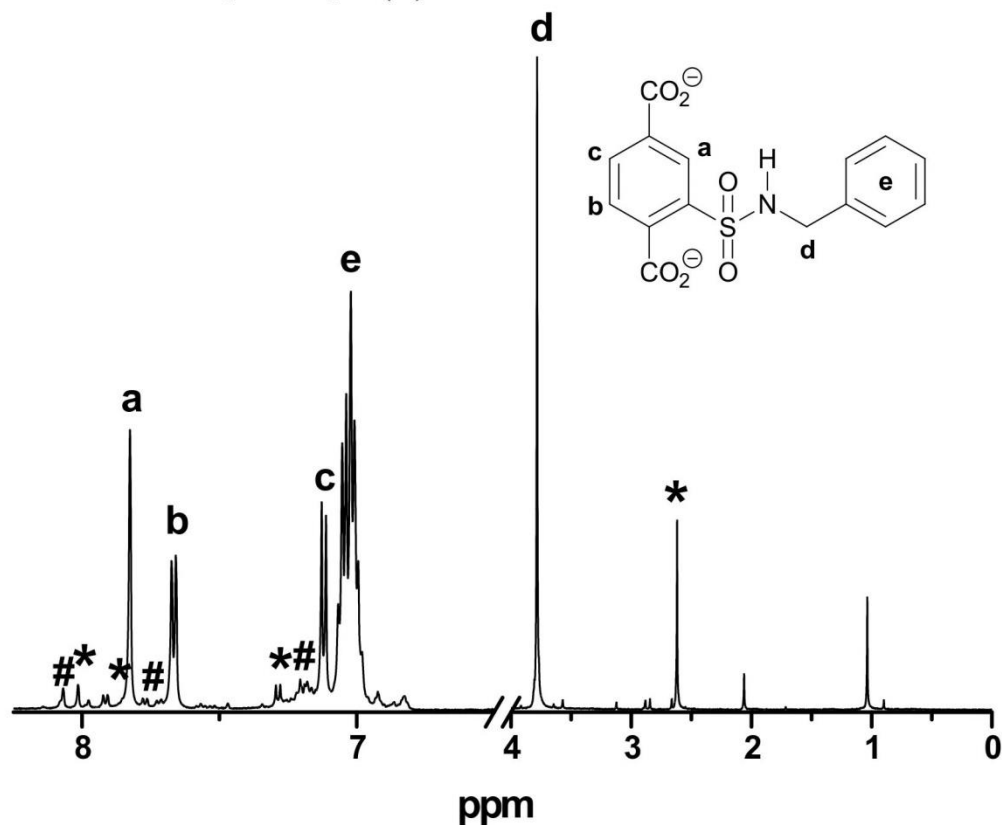
2.4.6 Cr-MIL-101-SO₂NHCH₂Ph (3f)

Fig. S21. ¹H-NMR spectrum of digested Cr-MIL-SO₂NHBn **3f** (500 MHz, 5 % NaOD in D₂O): (a-c) terephthalic protons, (d) methylene protons, (e) phenyl protons (*) side product *N,N*-dimethyl sulfonamide **3d** (< 5%), (#) residue of starting material **1**.

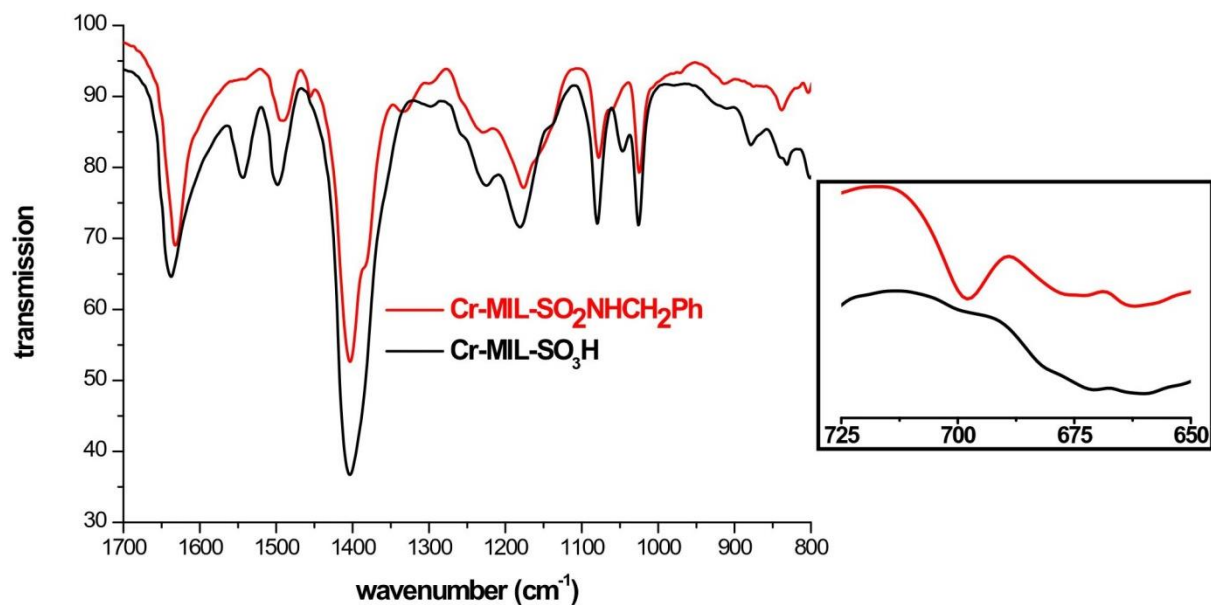


Fig. S22. FT-IR spectra of the starting material Cr-MIL-SO₃H **1** (black) and Cr-MIL-SO₂NHBn **3f** (red). Characteristic frequencies: 1383 cm⁻¹ (SO₂NH), 1331 cm⁻¹ (CH₃), 1060 cm⁻¹ (S=O), 698 cm⁻¹ (mono substituted benzene). No significant vibration between 3000 – 2800 cm⁻¹ for CH₂ stretch.

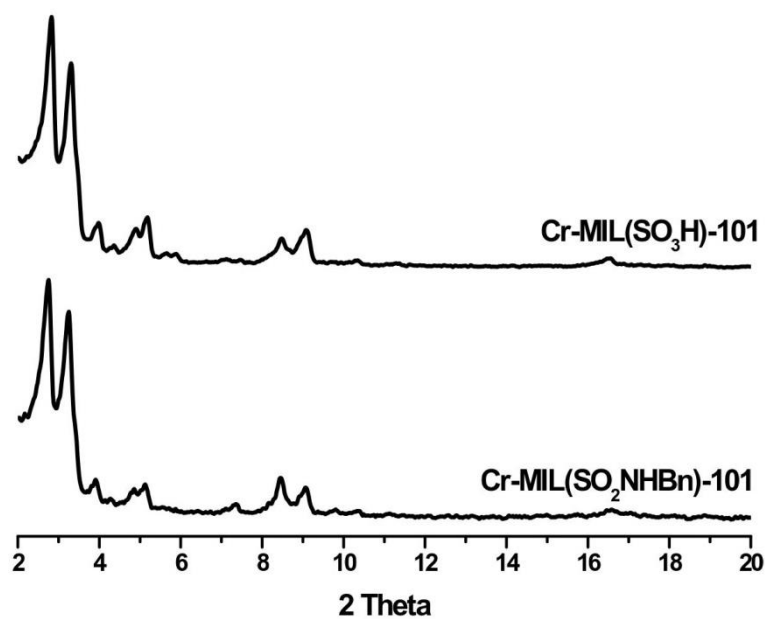


Fig. S23. PXRD PATTERN of the starting material Cr-MIL-SO₃H **1** (top) and Cr-MIL-SO₂NHBn **3f** (bottom).

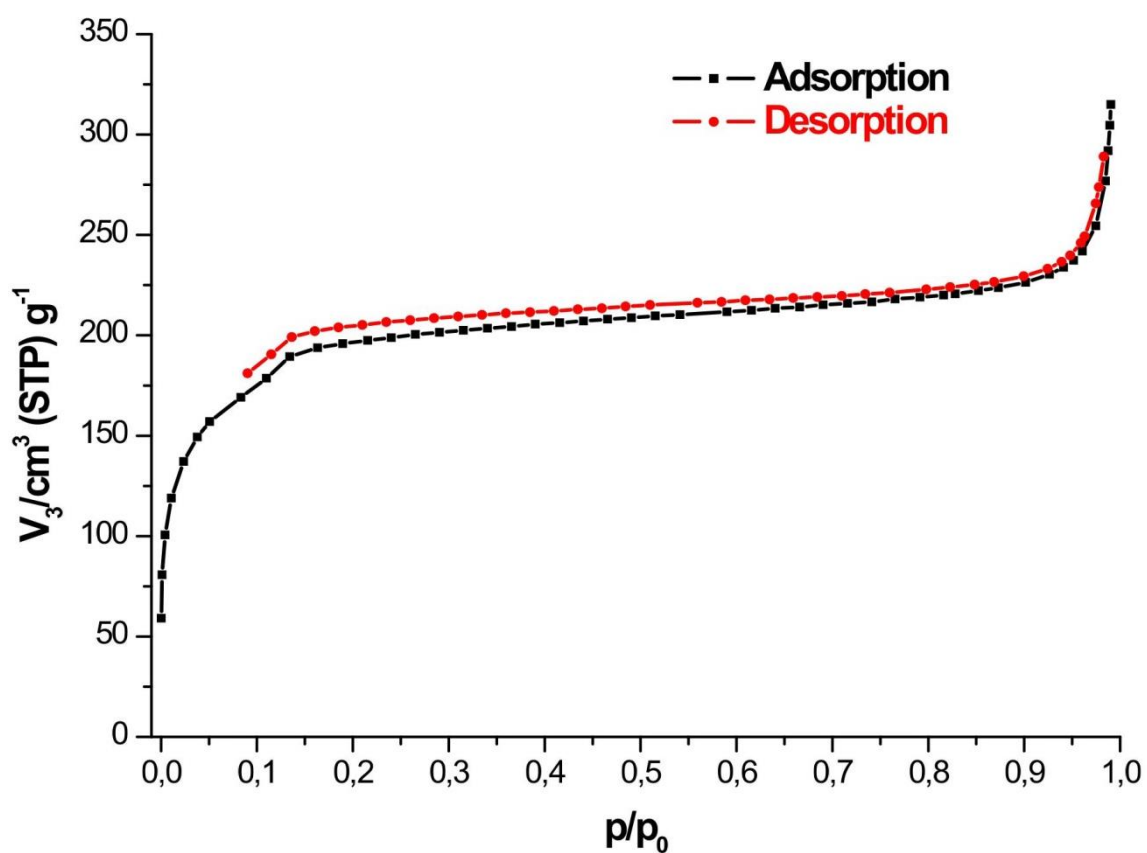


Fig. S24. N₂ adsorption isotherm (77 K) of Cr-MIL-SO₂NHBn **3f**: $a_{s,BET} = 720 \text{ m}^2/\text{g}$, total pore volume = $0.323 \text{ cm}^3/\text{g}$ (starting material **1**: $a_{s,BET} = 1350 \text{ m}^2/\text{g}$, total pore volume = $0.624 \text{ cm}^3/\text{g}$).

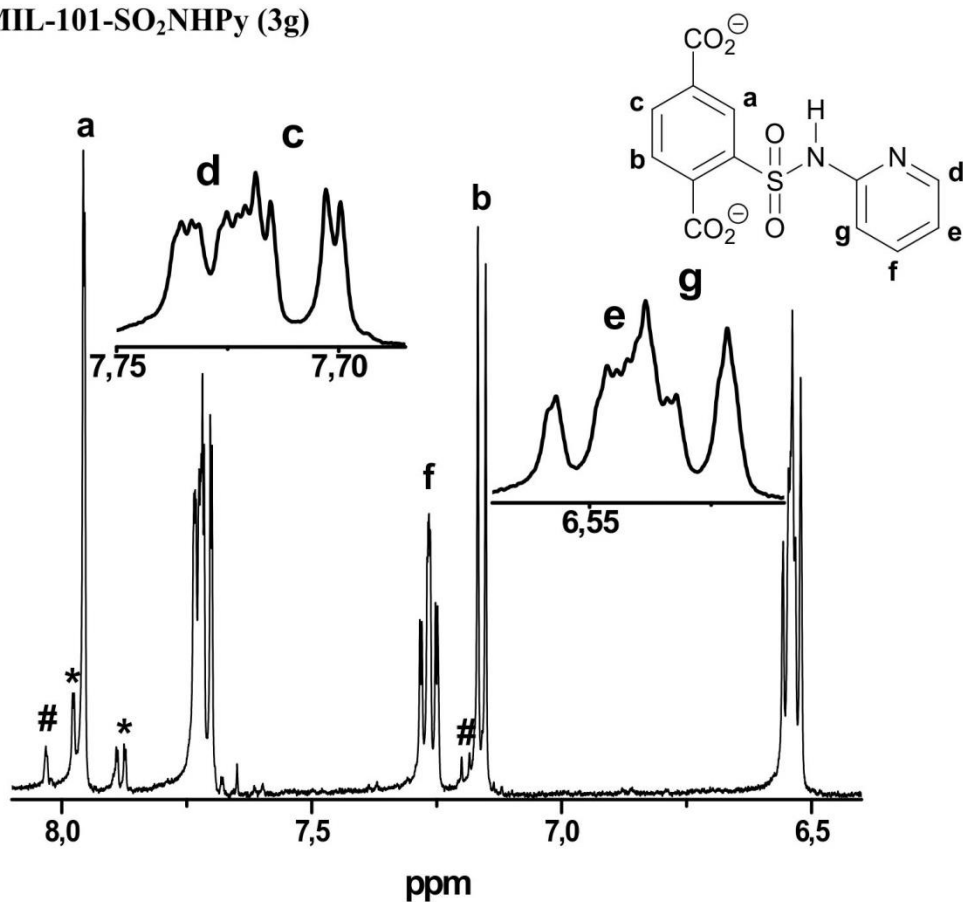
2.4.7 Cr-MIL-101-SO₂NHPy (3g)

Fig. S25. ¹H-NMR spectrum of digested Cr-MIL-SO₂NHPy **3g** (500 MHz, 5 % NaOD in D₂O): (a-c) terephthalic protons, (d-f) pyridine protons (*) side product *N,N*-dimethyl sulfonamide **3d** (< 4 %), (#) residue of starting material **1**.

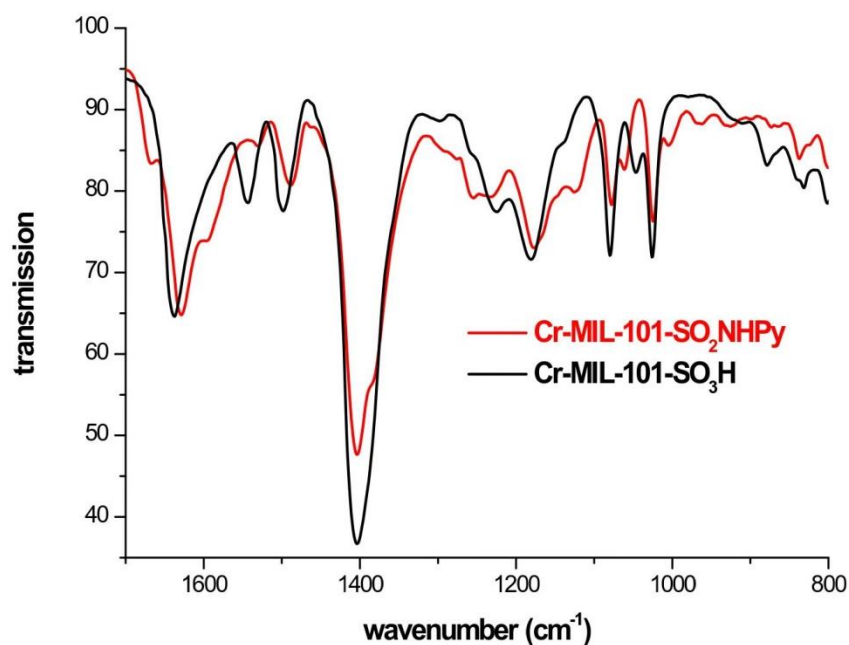


Fig. S26. FT-IR spectra of the starting material Cr-MIL-SO₃H **1** (black) and Cr-MIL-SO₂NHPy **3g** (red). Characteristic frequencies: 1385 cm⁻¹ (SO₂NH), 1060 cm⁻¹ (S=O).

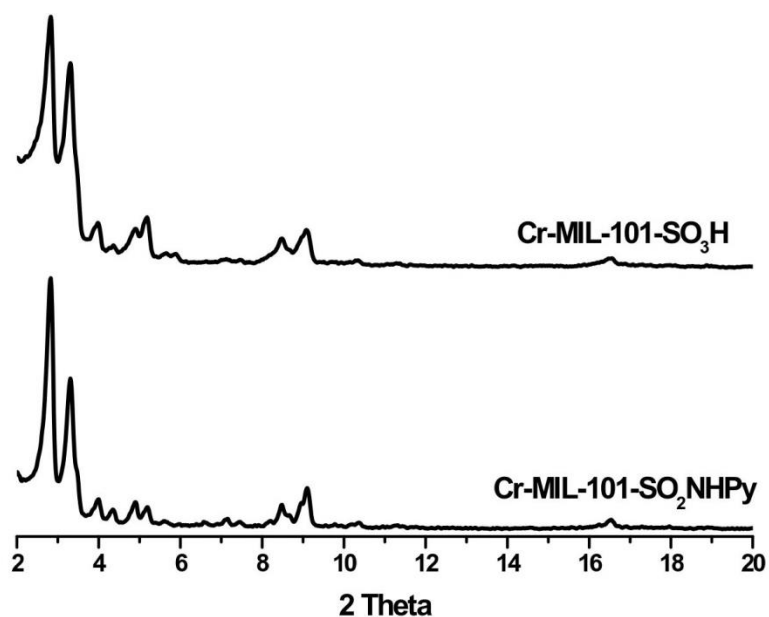


Fig. S27. PXRD PATTERN of the starting material Cr-MIL-SO₃H **1** (top) and Cr-MIL-SO₂NHPy **3g** (bottom).

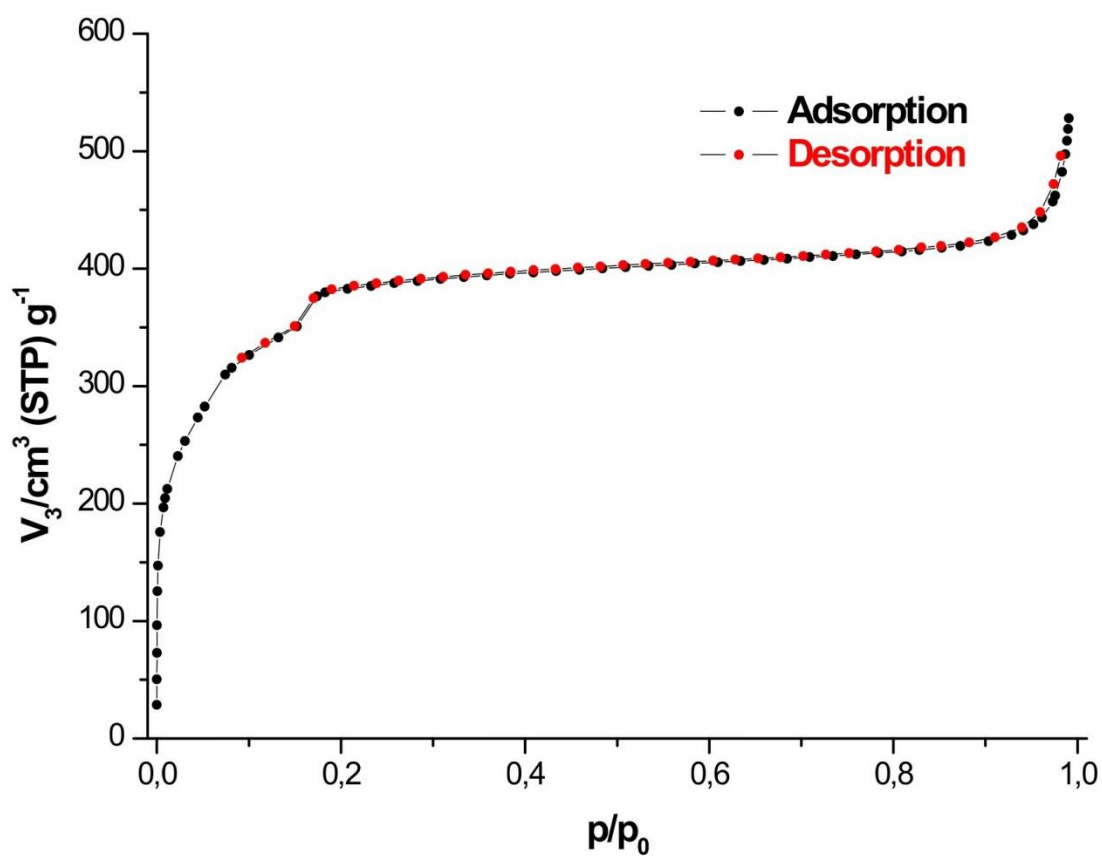


Fig. S28. N₂ adsorption isotherm (77 K) of Cr-MIL-SO₂NHPy **3g**: $a_{s,BET}$ = 1350 m²/g, total pore volume = 0.620 cm³/g (starting material **1**: $a_{s,BET}$ = 1860 m²/g, total pore volume = 0.834 cm³/g).

3 Postsynthetic modification of CAU-1-NH₂

3.1 Synthesis of CAU-1-NH₂ (5)

The synthesis of CAU-1-NH₂ was carried out in a microwave oven (Biotage Initiator) using 5 mL glass vials. A mixture of 232 mg (961 μmol) of aluminium trichloride hexahydrate, 58.0 mg (298 μmol) of 2-aminoterephthalic acid (BDC-NH₂) and 3.2 mL methanol was heated after 10 s of pre-stirring for 6 min to 145 °C. The reaction mixture was rapidly cooled to room temperature and a yellow microcrystalline dispersion was obtained. The dispersion was centrifuged and redispersed three times in water to remove chloride ions. The final product was dried in air resulting in CAU-1-NH₂ (5) with the molecular formula [Al₄(OH)₂(OCH₃)_{1.69}(BDC-NH₂)_{2.89}(BDC-NHCH₃)_{0.11}] \cdot nH₂O. The degrees of methoxy and aminomethyl groups were calculated from ¹H-NMR spectra of dissolved product 5.

3.2 Synthesis and characterization of CAU-1-NHSO₂Me (5)

3.2.1 Synthesis²

A 5 mL glass vial was loaded with 40 mg of CAU-1-NH₂, 2.0 mL of methyl sulfonyl chloride and 200 μL pyridine. The mixture was heated in a microwave oven after 1 min of pre-stirring to 110 °C for 10 min. The precipitate was separated by centrifugation and washed using dichloromethane (2 mL, 2 x 15 min), methanol (2 mL, 3 x 15 min) and water (2 mL, 3 x 15 min). The sample was dried in vacuo at 60 °C for 12 h.

For ¹H-NMR analysis, the sample was digested in 5 % deuterated sodium hydroxide in deuterated water.

3.2.2 Characterization

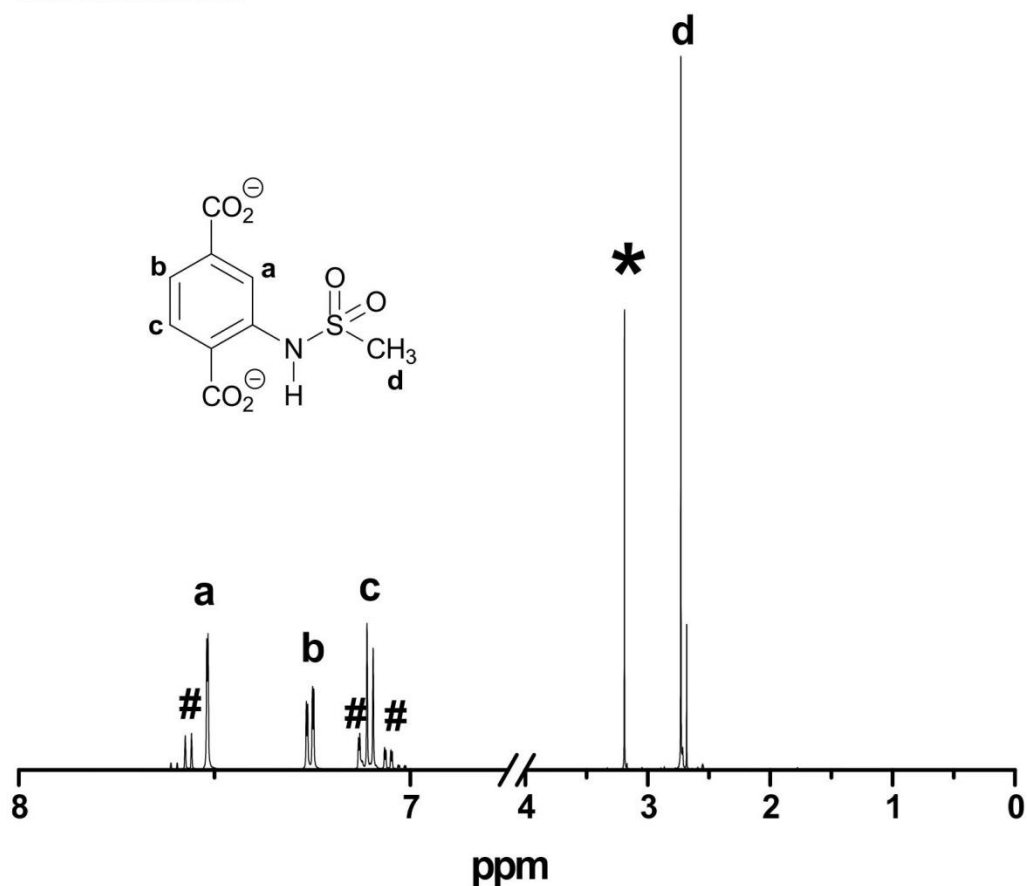


Fig. S29. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of the digested CAU-1-NHSO₂Me **5** (500 MHz, 5 % NaOD in D₂O): (a-c) terephthalic protons, (d) methyl protons, (#) amino terephthalic acid from starting material **4**, (*) methanol.

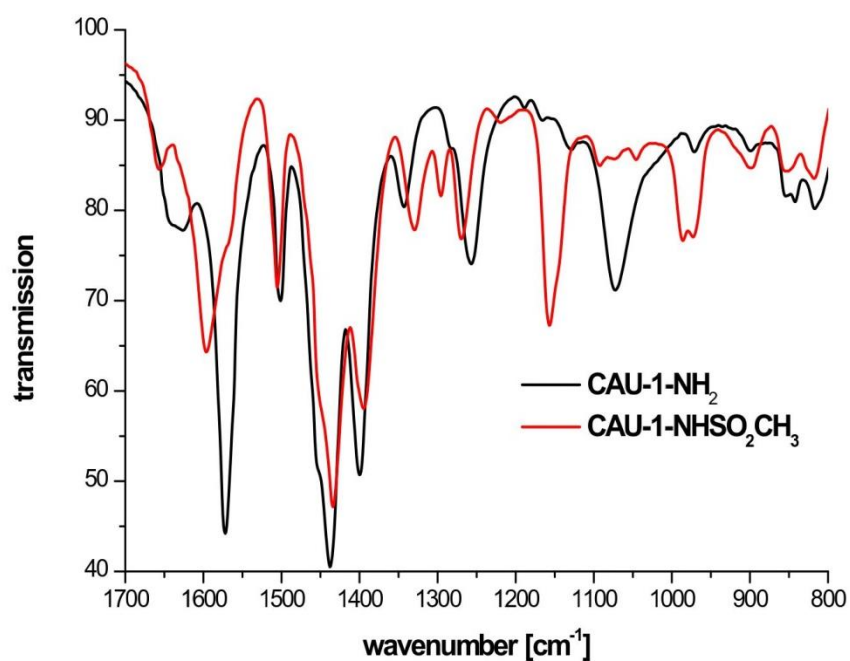


Fig. S30. FT-IR spectra of the starting material CAU-1-NH₂ **4** (black) and CAU-1-NHSO₂Me **5** (red). Characteristic frequencies: 1330 cm⁻¹ (CH₃), 1296 cm⁻¹, 1157 cm⁻¹(sulfonamides).

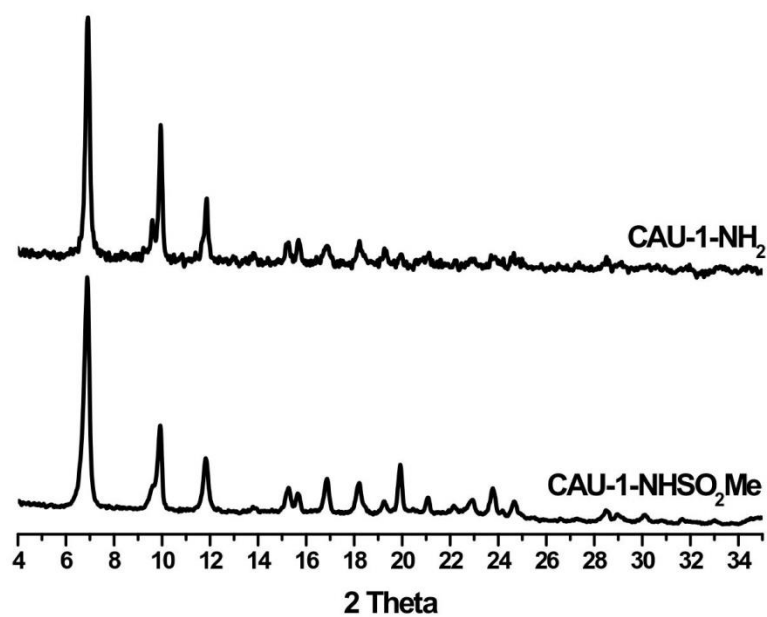


Fig. S31. PXRD PATTERN of the starting material CAU-1-NH₂ 4 (top) and CAU-1-NHSO₂Me 5 (bottom).

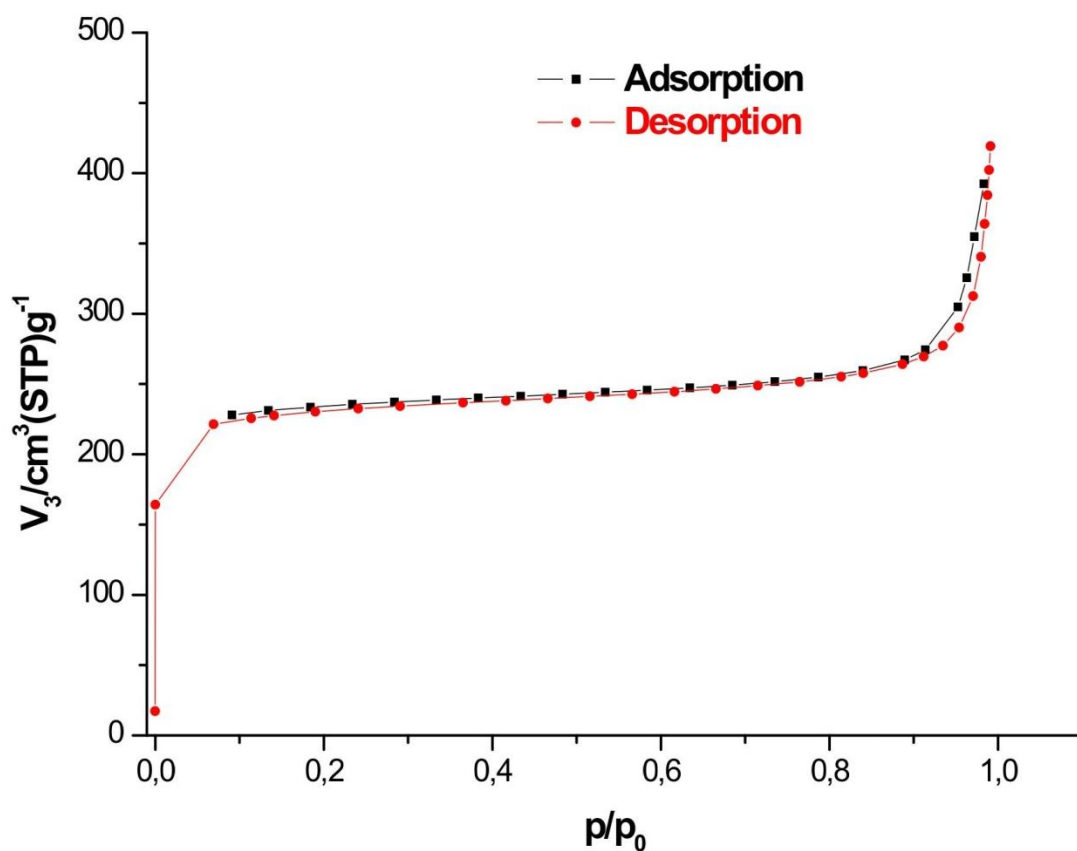
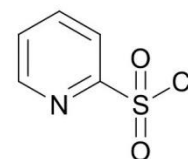


Fig. S32. N₂ adsorption isotherm (77 K) of CAU-1-NHSO₂Me 5: $a_{s,BET} = 900 \text{ m}^2/\text{g}$, total pore volume = $0.372 \text{ cm}^3/\text{g}$ (starting material 1: $a_{s,BET} = 1480 \text{ m}^2/\text{g}$, total pore volume = $0.610 \text{ cm}^3/\text{g}$). Recorded with a BELSORP-mini apparatus (BEL JAPAN INC.).

3.3 Synthesis and characterization of CAU-1-NHSO₂Py (6)

3.3.1 Synthesis of pyridine-2-sulfonyl chloride³

A solution of 1.00 g (9.00 mmol) of 2-mercaptopyridine in 25 mL of conc. sulfuric acid was cooled to 0 °C and treated carefully with 60 mL of sodium hypochlorite acid (10 - 15 % available chlorine). After stirring for additional 60 min at this temperature, the mixture was treated with 50 mL of ice cold water. The aqueous phase was extracted three times using 50 mL of ice cold dichloromethane. The organic phase was dried with magnesium sulfate and filtered. After removing the solvent in vacuo, a slightly yellow oil was obtained. Due to the instability of this compound, the crude product (1.12 g) was stored at - 18 °C and used without further purification.



¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.83 (d, 1H, ³J = 4.6 Hz, Py-H-6), 8.12 (d, 1H, ³J = 7.8 Hz, Py-H-3), 8.06 (td, 1H, ³J = 7.8 Hz, Py-H-4), 7.70 (ddd, 1H, ³J = 7.8 Hz, ³J = 4.6 Hz, Py-H-5) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 159.21 (s, Py-C-2), 150.69 (d, Py-C-6), 139.02 (Py-C-4), 129.05 (d, Py-C-5), 121.91 (Py-C-3) ppm.

3.3.2 Synthesis of CAU-1-NHSO₂Py (6)

A Schlenk tube was loaded with 40 mg of CAU-1-NH₂ and cooled down to 0 °C. After addition of 1.0 mL of solution of pyridine-2-sulfonylchloride pyridine (crude product from the previous step, max. 2 mmol) in dry tetrahydrofurane, the sample was allowed to warm to room temperature and stirred overnight. The precipitate was collected by centrifugation and washed using dichloromethane (2 mL, 2 x 15 min), methanol (2 mL, 3 x 15 min) and water (2 mL, 3 x 15 min). The sample was dried in vacuo at 60 °C for 12 h.

For ¹H-NMR analysis, the sample was digested in 5 % deuterated sodium hydroxide in deuterated water.

3.3.2 Characterization

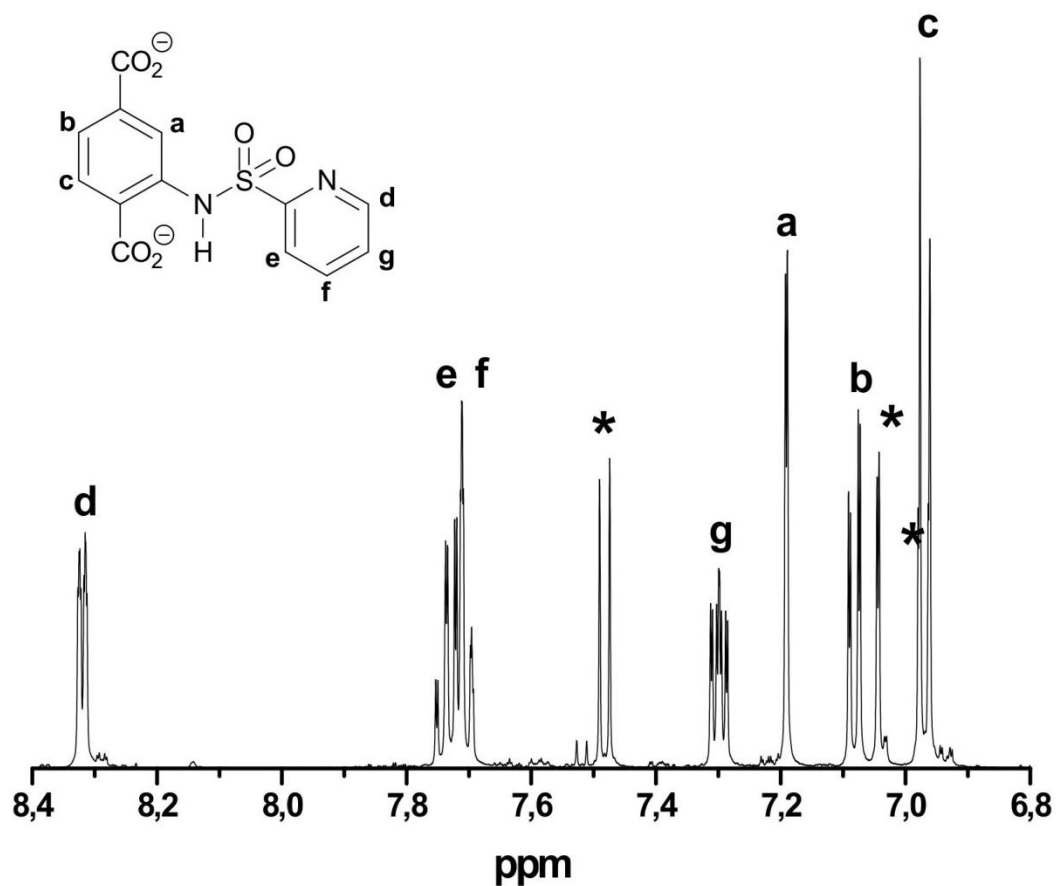


Fig. S33. ¹H-NMR spectrum of the digested CAU-1-NHSO₂Py **6** (500 MHz, 5 % NaOD in D₂O): (a-c) terephthalic protons, (d-g) pyridine protons, (*) amino terephthalic acid from starting material **4**.

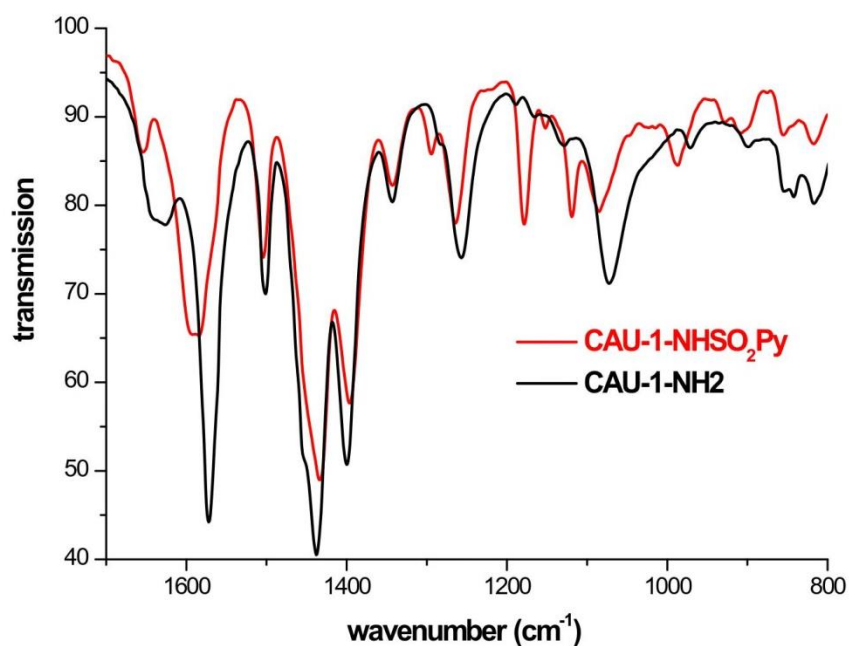


Fig. S34. FT-IR spectra of the starting material CAU-1-NH₂ **4** (black) and CAU-1-NHSO₂Py **5** (red). Characteristic frequencies: 1294 cm⁻¹, 1178 cm⁻¹(sulfonamides), 1119 cm⁻¹ (S=O).

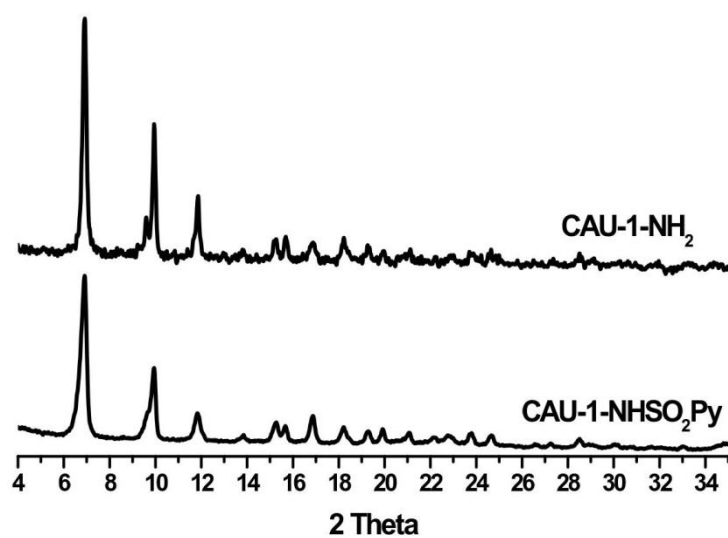


Fig. S35. PXRD PATTERN of the starting material CAU-1-NH₂ **4** (top) and CAU-1-NHSO₂Py **6** (bottom).

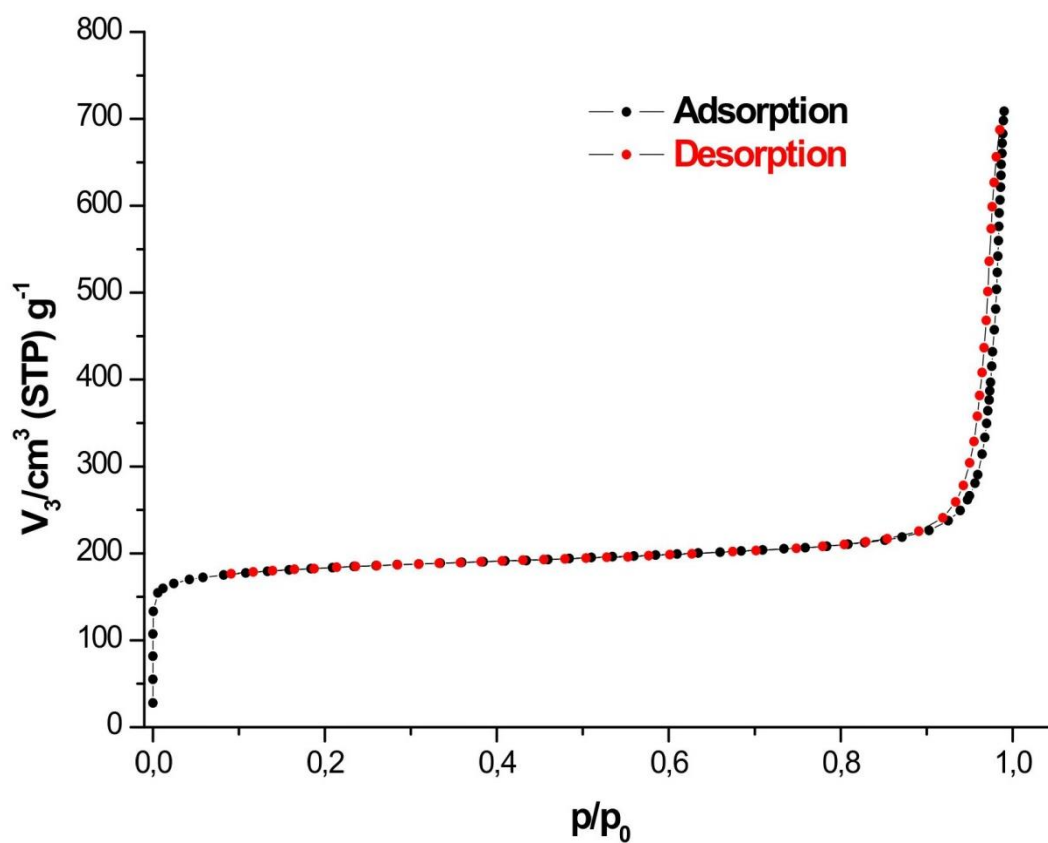


Fig. S36. N₂ adsorption isotherm (77 K) of CAU-1-NHSO₂Py **6**: $a_{s,BET} = 720 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_m = 0.294 \text{ cm}^3/\text{g}$ (starting material **4**: $a_{s,BET} = 1480 \text{ m}^2/\text{g}$, total pore volume = $0.610 \text{ cm}^3/\text{g}$).

4. References

1. G. Akiyama, R. Matsuda, H. Sato, M. Takata, and S. Kitagawa, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 3294.
2. T. Ahnfeldt, N. Guillou, D. Gunzelmann, I. Margiolaki, T. Loiseau, G. Férey, J. Senker, and N. Stock, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 5163; *Angew. Chem.*, 2009, **121**, 5265.
3. *US Pat.*, US2007/60623, 2007.

6.2 Einbau eines Fluoreszenzrezeptors über koordinative postsynthetische Modifikation

6.2.1 Einleitung

Aufgrund der fundamentalen Rolle vieler Anionen in physiologischen Prozessen ist die Entwicklung von chemischen Konzepten zu deren Erkennung von hoher Bedeutung.^[153,318–321] Die Übertragung eines solchen Konzeptes in einen MOF wurde erstmals 2013 durch BEIN^[322] verwirklicht: Durch kovalente postsynthetische Modifikation wurde ein Fluorescein-Derivat in einen Fluorid-labilen MOF implementiert. Bei Kontakt mit Fluorid-Ionen wurde die Deaktivierung der Fluoreszenz durch das metall-organische Netzwerk und dessen Zerfall aufgehoben (*turn/switch on-Fluoreszenz*). Ein Konzept hingegen, bei dem die Struktur des MOFs erhalten bleibt, ist bisher nicht bekannt.

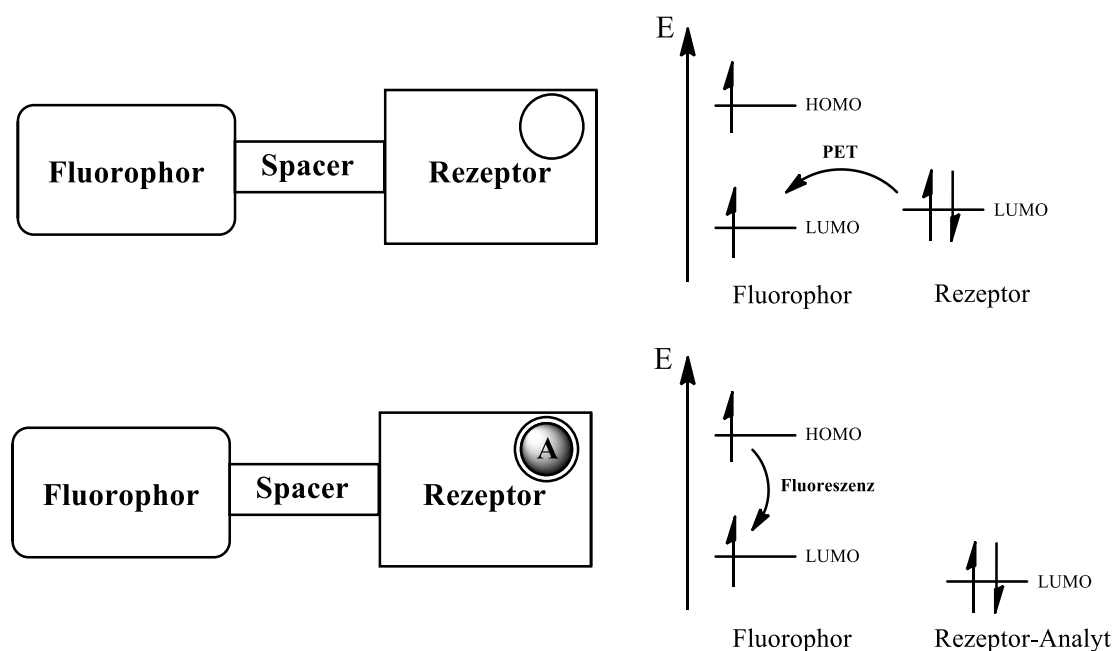


Abb. 6.30 Konzept eines PET-Sensors: Durch Anwesenheit eines Analyts A (s. u.) wird das Reduktionspotential des Rezeptors vermindert und ein Elektronentransfer zur Elektronenlücke des Fluorophors energetisch verhindert.

Im Jahr 1997 präsentiert DE SILVA^[159,323] das Konzept eines PET-Sensors (*photoinduced electron transfer*). Ein solcher Sensor ist nach dem Schema Fluorophor-Spacer-Rezeptor aufgebaut und soll an dieser Stelle kurz erläutert werden (s. Abb. 6.30): Wird z. B. ein Anthracen (*Fluorophor*) über eine Methylenbrücke (*Spacer*) mit einer Aminogruppe (*Rezeptor*) verknüpft, so tritt in Abwesenheit eines Analyten keine Fluoreszenz auf. Zwar wird ein Elektron des HOMOs (Fluorophor) in die entsprechende LUMO (*lowest unoccupied*

molecule orbital) angeregt, die entstehende Elektronenlücke kann jedoch durch einen Elektronentransfer aus dem HOMO des Rezeptors ausgeglichen werden. In Anwesenheit eines geeigneten Analyts (z.B. ein Wasserstoffkation, welches das Rezeptor-Amin protoniert) wird das Reduktionspotential des Rezeptors vermindert und ein Elektronentransfer zur Elektronenlücke des Fluorophors energetisch verhindert. Die Energie des Elektronenübergangs im Fluorophor wird in Form von Fluoreszenz abgegeben (*turn/switch on*). Stark vereinfacht ausgedrückt: Damit ein PET-Effekt auftritt, muss das Oxidationspotential des Rezeptors größer als das des Fluorophors sein (für ausführlichere und detailliertere Betrachtung sei auf die entsprechende Literatur^[159,323] verwiesen). Der Spacer muss dabei so gewählt werden, dass er die Fluoreszenzeigenschaften des Fluorophors kaum beeinflusst und den Elektronentransfer vom Rezeptor zulässt.

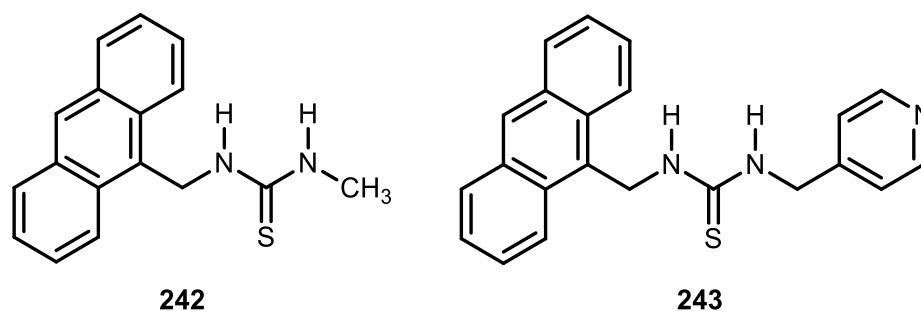


Abb. 6.31 Anthracen-basierter PET-Sensor **242** nach Gunnlaugsson (links) und die modifizierte Variante **243** für den postsynthetischen Einbau in Cr-MIL-101.

Im Jahr 2004 nutzte GUNNLAUGSSON^[324-325] dieses Konzept zur Konstruktion eines entsprechenden Anionen-PET-Sensors (s. Abb. 6.31). Er verknüpfte dabei das bereits etablierte Anthracen über eine Methylenbrücke mit einer Thioharnstoffeinheit und detektierte u. a. Fluorid-, Phosphat- und Acetat-Anionen. Bei Anwesenheit dieser Anionen kommt es zur Bindung an die Thioharnstoffeinheit und zur Erhöhung des Oxidationspotentials des Rezeptors: Ein auftretender PET-Effekt und Fluoreszenzlöschung sind die Folge (*turn/switch off*).

In Zusammenarbeit mit WUTTKE^[149] wurde der PET-Sensor nach GUNNLAUGSSON für den koordinativen postsynthetischen Einbau in einen MOF modifiziert (s. Abb.6.31): Über einen weiteren Methylen-Spacer wurde dieser mit einem Pyridinring verküpft, dessen Stickstoff zur Koordination an die ungesättigten Koordinationsstellen im Cr-MIL-101 befähigt ist. Die Synthese ist im folgenden Kapitel beschrieben.

6.2.2 Synthese

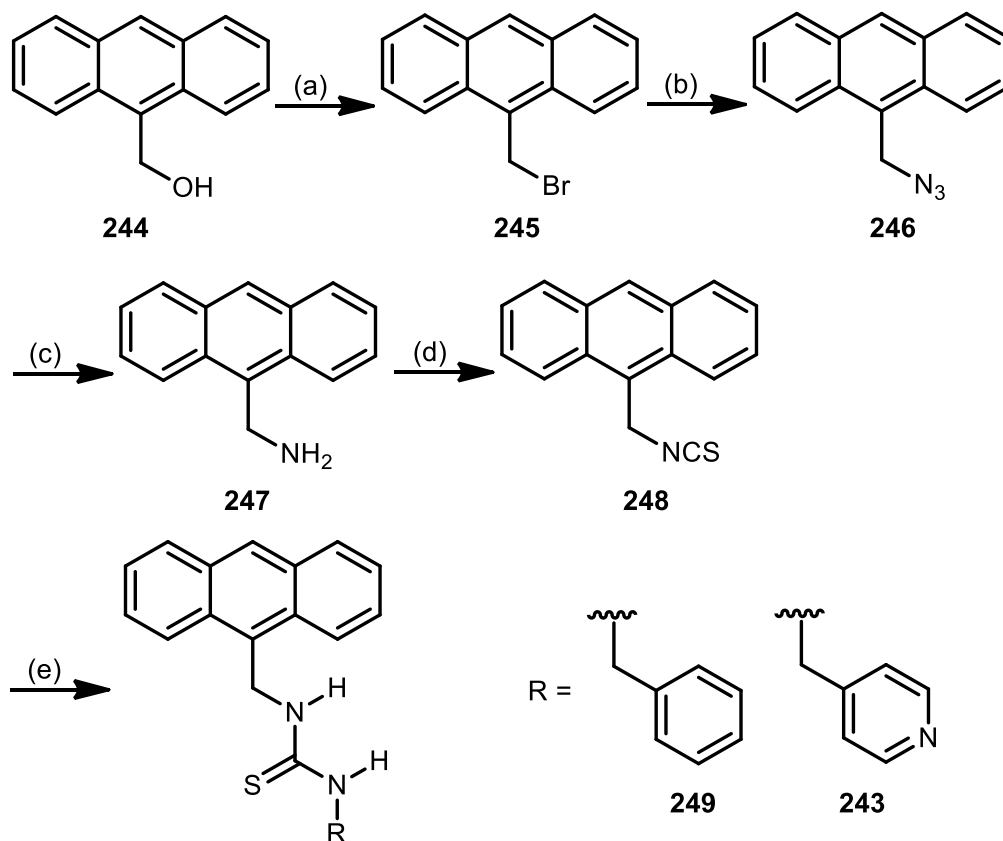


Abb. 6.32 Syntheseübersicht zur Darstellung der Fluoreszenzrezeptoren **249** und **243**. (a) Nucleophile Substitution (S_N2) zum Bromid **245**, (b) Nucleophile Substitution (S_N2) zum Azid **246**, (c) katalytische Hydrierung zum Amin **247**, (d) Isothiocyanatsynthese über Kohlenstoffdisulfid zu **248**, (e) nucleophile Additionsreaktionen zu den Thioharnstoffen **249** und **243**.

Die Synthese der Fluoreszenzrezeptoren **249** und **243** erfolgte ausgehende von 9-Hydroxymethylantracen (**244**) über zwei nucleophile Substitutionsreaktion über das entsprechende Bromid **245** zum 9-Azidomethylantracen (**246**) (s. Abb. 6.32). Nach der katalytischen Hydrierung zum primären Amin **247** erfolgte der Umsatz mit Kohlenstoffdisulfid zum Isothiocyanat **248**. Durch Additionsreaktionen des entsprechenden 4-(Aminomethyl)benzols, bzw. -pyridins wurden die Bausteine **249** und **243** erhalten.

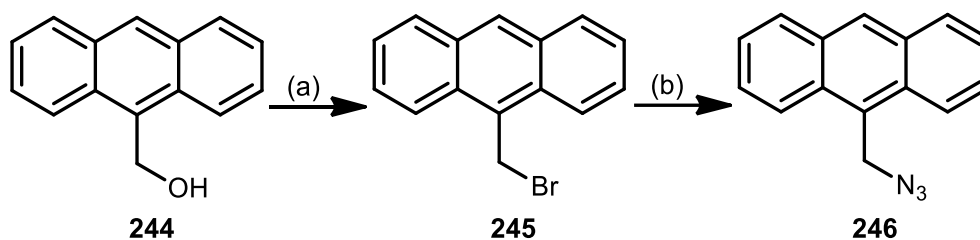


Abb. 6.33 Darstellung von 9-Azidomethylanthracen (**246**) ausgehend von 9-Hydroxymethylanthracen (**244**) über 9-Bromomethylanthracen (**245**) durch nucleophile Substitution. (a) PBr₃, Toluol, 1 h bei 0 °C, 16 h bei Raumtemp., 85 %. (b) NaN₃, DMSO, 50 °C, 4 h, > 99 %.

Die Darstellung von 9-Bromomethylanthracen (**245**) erfolgte nach LAN^[326] ausgehend von dem entsprechenden primären Alkohol **244** unter Verwendung von Phosphortribromid (s. Abb. 6.33). Derartige Phosphorverbindungen eignen sich aufgrund der Oxophilie des Phosphors für die Überführung primärer und sekundärer Alkohole in die entsprechenden Alkylhalogenide. Dabei wird der Alkohol zunächst durch den Phosphor aktiviert und anschließend durch ein Bromid-Anion nucleophil substituiert (S_N2). Auch die Kombination von Triphenylphosphin mit elementarem Brom ist gebräuchlich.^[327] Die radikalische Substitution von 9-Methylanthracen zur Darstellung des Bromids **245** ist ebenfalls beschrieben.^[328] Die anschließende nucleophile Substitution zum 9-Azidomethylanthracen (**246**) erfolgte nach LAN^[326] unter Verwendung von Natriumazid in Dimethylsulfoxid.^[326-327,329-330]

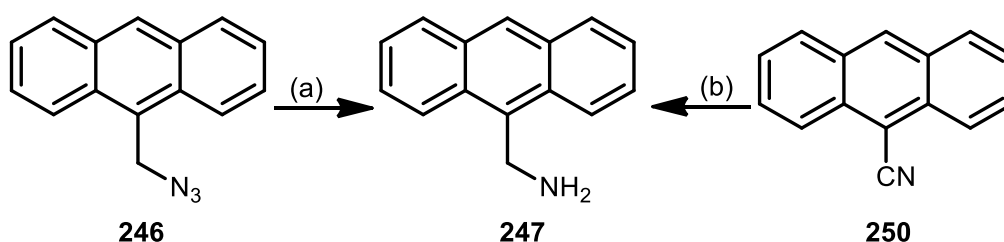


Abb. 6.34 Synthese von 9-Aminomethylanthracen (**247**) ausgehend von 9-Azidomethylanthracen (**246**) und 9-Cyanomethylanthracen (**250**) durch Reduktion. (a) Pd/C (10 %), H₂ (1 bar), Raumtemp., 2 h, 87 %. (b) BH₃, THF, Rückfluss, 24 h, 13 %.

Die Überführung des 9-Azidomethylanthracens (**246**) in das entsprechende Amin **247** erfolgte nach LAN^[326] über katalytische Hydrierung mittels Palladium auf Aktivkohle und lieferte das gewünschte Produkt in einer Ausbeute von 87 % (s. Abb. 6.34). Auch die Reduktion von **246** mittels Natriumborhydrid in guten Ausbeuten ist durch WOLSZCZAK^[329-330] beschrieben. Da die Reduktion in Gegenwart von Zinn(II)chlorid nach STACK^[327] nur mäßige Ausbeuten an **247** liefert und zudem die Aufarbeitung kompliziert ist, berichtet dieser von der erfolgreichen

Verwendung von Triphenylphosphin. Ausgehend von den entsprechenden Alkylhalogeniden bieten sich die GABRIEL-Synthese^[331] und die DELEPINE^[332-333]-Reaktion^[324] (nach STACK^[327] mit einer problematischen Aufreinigung) als alternative Reaktionspfade. Auch die direkte Reduktion des 9-Cyanoanthracens (**250**, s. Abb. 6.32) ist möglich. Bei letzterer berichten SHANZER^[334] und MILLER^[335] bei der Verwendung von Natriumborhydrid und Boran von Ausbeuten zwischen 7 – 10 %. Von einer Ausbeute von 65 % mit Natriumborhydrid berichtet GUNNLAUGHSON^[324], jedoch ohne die Synthesebedingungen genauer zu konkretisieren. Bei der Verwendung von Boran in Tetrahydrofuran zur direkten Reduktion von 9-Cyanomethylantracen (**250**) wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Ausbeute von 13 % erzielt.

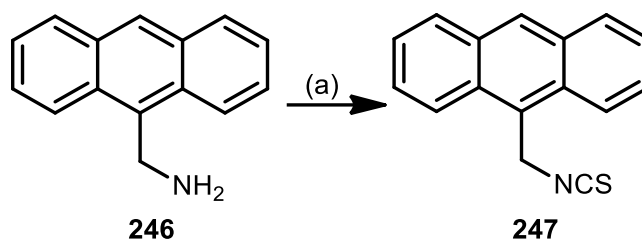


Abb. 6.35 Darstellung von Isothiocyanat **247** ausgehend von 9-Aminomethylantracen (**246**). (a) CS₂, NaOH, THF, Raumtemp., 1.5 h, 57 %.

Die Darstellung des Isothiocyanats **247** erfolgte nach SUZUKI^[336] durch Reaktion des Amins **246** mit Kohlenstoffdisulfid durch Bildung der Dithiocarbaminsäure und nachfolgender Abspaltung von Schwefelwasserstoff (s. Abb. 6.35). Eine Alternative bietet die Reaktion mit Thiophosgen.^[337]

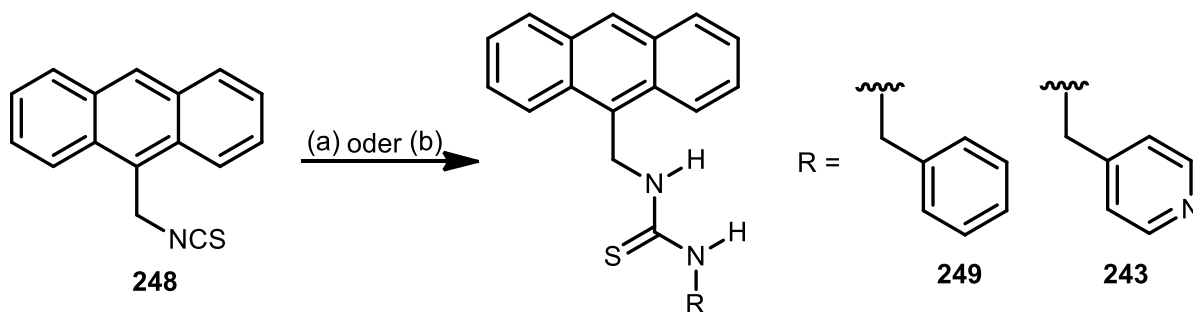


Abb. 6.36 Darstellung der Harnstoffderivate **243** und **249** ausgehend von Isothiocyanat **247**. (a) Benzylamin, Et₃N, DCM, 24 h, Raumtemp., 81 %. (b) 4-(Aminomethyl)pyridin, DMAP, DCM, 48 h, Raumtemp., 74 %.

Die Darstellung der Zielverbindungen **243** und **249** erfolgte durch Addition von Benzylamin, bzw. 4-(Aminomethyl)pyridin an das Isothiocyanat in Dichlormethan unter Zusatz einer organischen Base (s. Abb. 6.36). Die Harnstoffe **243** und **249** konnten nach dem Abfiltrieren und Waschen rein in einer Ausbeute von 74 % und 81 % rein erhalten werden.

Die Zielverbindungen **243** und **249** konnten somit in einer fünfstufigen Synthese mit einer Gesamtausbeute von 31 % und 32 % erfolgreich dargestellt werden. Ihre Verwendung als PET-Sensoren zur koordinativen postsynthetischen Modifikation ist im folgenden Kapitel beschrieben.

6.2.3 Ergebnisse

Im Rahmen einer von Patrick Hirschle unter der Betreuung von Dr. Stefan Wuttke an der Ludwig-Maximilian-Universität betreuten Masterarbeit wurden die PET-Sensoren **243** und **249** auf ihr Fluoreszenz- und Quenching-Verhalten hin untersucht. Es sollte überprüft werden, ob sich die für GUNNLAUGSSONS^[324-325,338] Anthracen-basierte PET-Sensoren publizierte switch-off Fluoreszenz bei Zugabe von Fluorid- und Acetat-Anionen für den synthetisierten Sensor **243** auch nach dem postsynthetischen Einbau in Cr-MIL-101 und Fe-MIL-101 detektieren lässt. Der nicht zur Koordination befähigte PET-Sensor **249** stand als Referenz zur Verfügung. Die Ergebnisse sind im Folgenden kurz zusammengefasst.

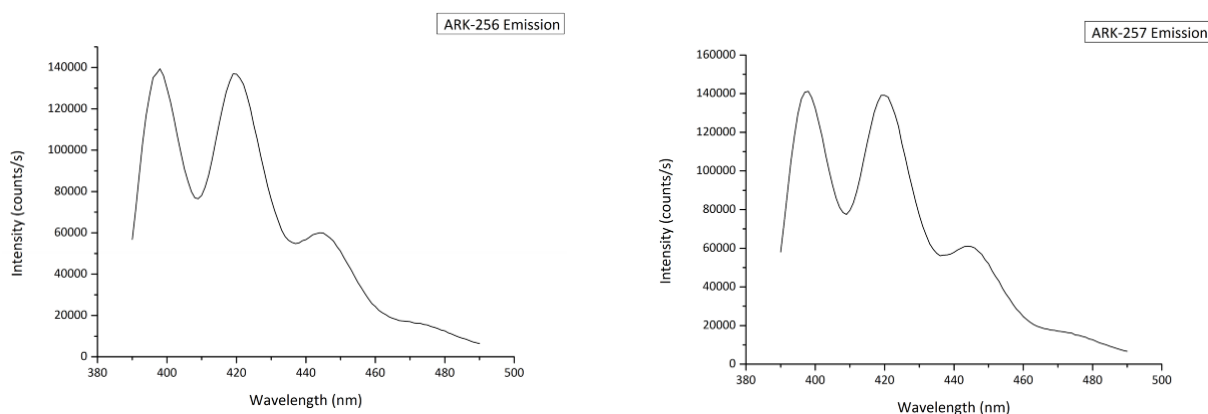


Abb. 6.37 Fluoreszenzspektren von **249** (links) und **243** (rechts) bei einer Belichtung von 372 nm.

Das Fluoreszenz-Verhalten der beiden Anthracen-Sensoren **243** und **249** entspricht den von Gunnlaugsson publizierten Spektren (s. Abb. 6.37). Da die Intensität bei einer Belichtung von 372 nm am höchsten war, wurde diese Wellenlänge für alle weiteren Experimente verwendet.

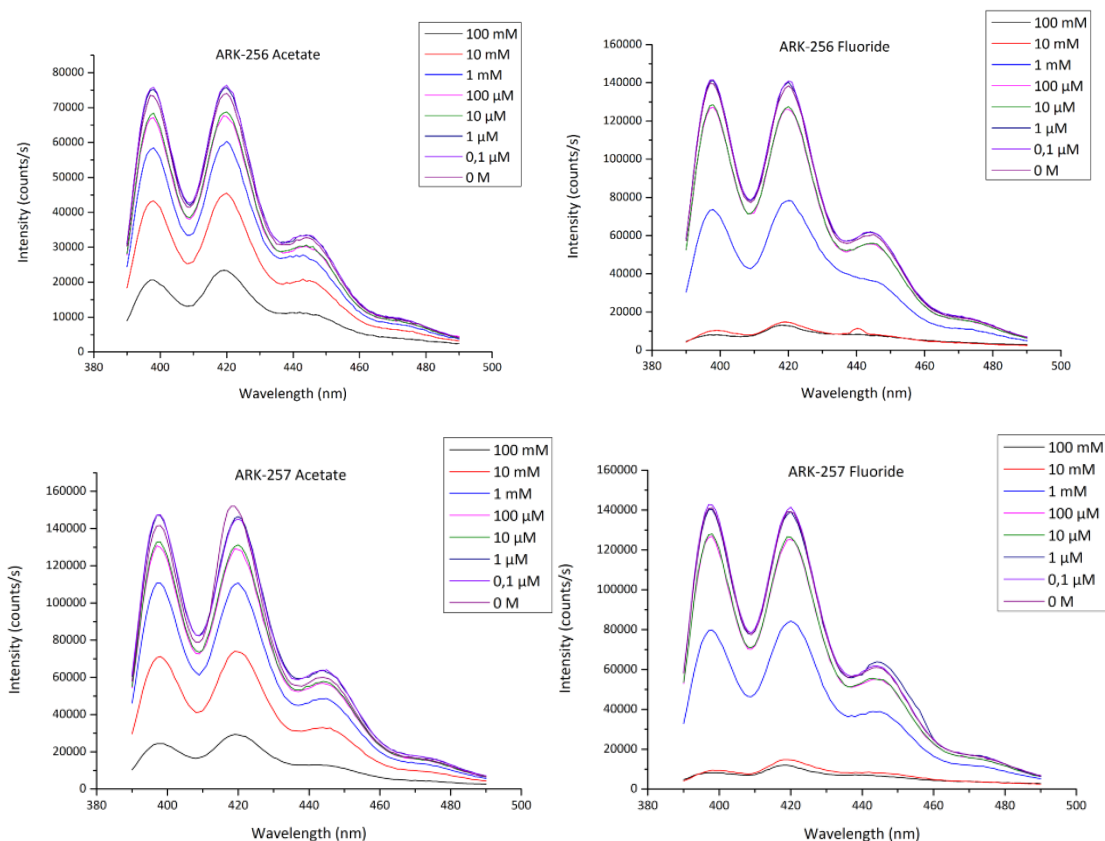


Abb. 6.38 Fluoreszenzspektren von **249** (oben) und **243** (unten) nach Zugabe von Tetrabutylammoniumacetat (links) und Tetrabutylammoniumfluorid (rechts) in unterschiedlicher Konzentration.

Auch das Quenching-Verhalten von **243** und **249** bei Zugabe von Tetrabutylammoniumacetat und Tetrabutylammoniumfluorid in verschiedenen Konzentrationen in DMSO entspricht dem beschriebenen (s. Abb. 6.38). Da der Effekt bei Zugabe von Fluorid-Ionen stärker ausfällt, wurden diese in allen weiteren Experimenten eingesetzt.

Nach dem Versetzen von Cr-MIL-101 und Fe-MIL-101 mit Lösungen der Harnstoff-Derivate **243** und **249** mit anschließendem Waschen zeigte einzig die Kombination Cr-MIL-101-**243** (**PH25**) eine ähnliche Fluoreszenz wie **243** (s. Abb. 6.39). Auch nach Zugabe von Pyridin kam es zu keiner Änderung des Fluoreszenz-Verhaltens. Durch eine $^1\text{H-NMR}$ -Auswertung der aufgelösten MOFs konnte der PET-Sensor **243** im Cr-MIL-101 nachgewiesen werden. In allen anderen Proben waren keine Farbstoffe nachweisbar.

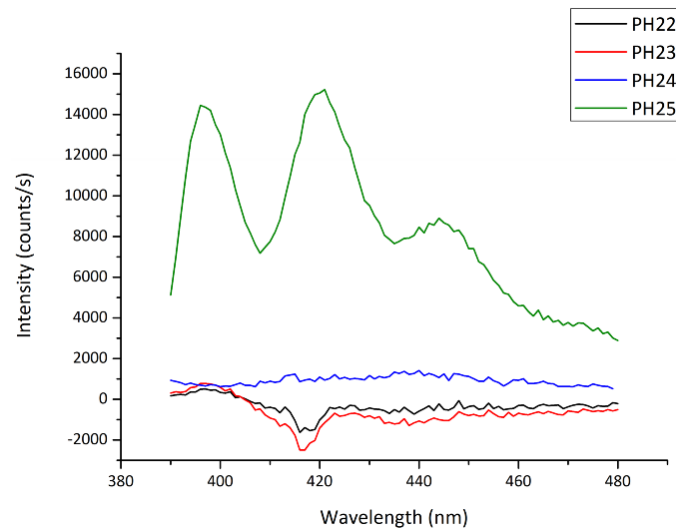


Abb. 6.39 Fluoreszenzspektren von Fe-MIL-101-249 (**PH22**), Fe-MIL-101-243 (**PH23**), Cr-MIL-101-249 (**PH24**) und Cr-MIL-101-243 (**PH25**).

Nach Zugabe von geringen Konzentrationen an Fluorid-Ionen kommt es zunächst zu einem leichten Anstieg der Fluoreszenz-Emission, bei weiterer Zugabe zum erwarteten Quenching der Fluoreszenz (s. Abb. 6.40). Dieses Verhalten ist wahrscheinlich wie folgt zu erklären: Die Fluorid-Ionen verdrängen den Sensor **243** von den ungesättigten Koordinationsstellen. Nach vollständiger Freisetzung des PET-Sensors kommt es dann zum erwarteten Quenching des frei in der Lösung vorhandenen Anthracenderivates **243**.

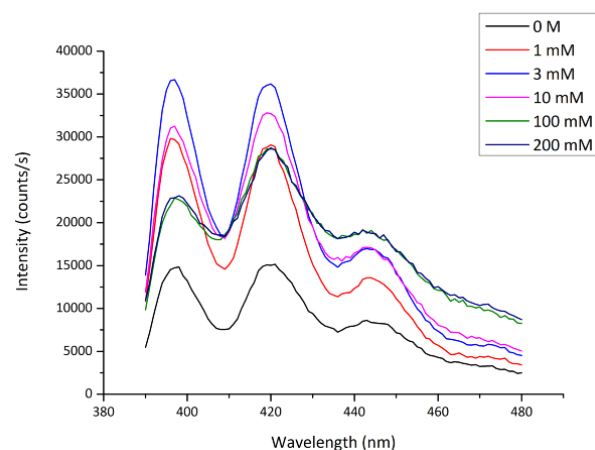


Abb. 6.40 Fluoreszenzspektrum von Cr-MIL-101-143 nach Zugabe verschiedener Konzentrationen an Tetrabutylammoniumfluorid.

Zusammenfassend ließen sich der PET-Sensor **243** erfolgreich an die ungesättigten Koordinationsstellen des Cr-MIL-101 koordinieren. Zwar zeigte die Harnstoff-Verbindung **243** bei Zugabe von Fluorid-Ionen in DMSO das erwartete Quenching-Verhalten, doch verdrängte der Analyt das Pyridinderivat vermutlich von den Koordinationsstellen. Die Synthese eines stärkeren Liganden, durch z. B. den Ersatz des Pyridinringes durch Dimethylaminopyridin oder ähnlich starke Donoren könnte diese Problematik in Zukunft verhindern.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die Ergebnisse der Synthese von erweiterten und funktionalisierten Linkern zur Darstellung isoretikularer Strukturen und der Entwicklung neuer Methoden zum postsynthetischen Einbau von zwei- und dreifach-Wasserstoffbrückenbindungsmustern seien im Folgenden kurz zusammengefasst.

7.1 Linker-Synthese

Zur Darstellung isoretikularer Strukturen war die Synthese erweiterter und funktionalisierter Linker eine der Aufgaben der vorliegenden Dissertation. Dabei konnten sowohl verschieden funktionalisierte und erweiterte tri- und hexadentate Triazin-Linker als auch erweiterte bi- und tetradentate Stilben-Linker und verschieden funktionalisierte bidentate Biphenyl-Linker erfolgreich synthetisiert und zum Aufbau neuer isoretikularer MOF-Strukturen verwendet werden (s. u.).

Triazin-Linker

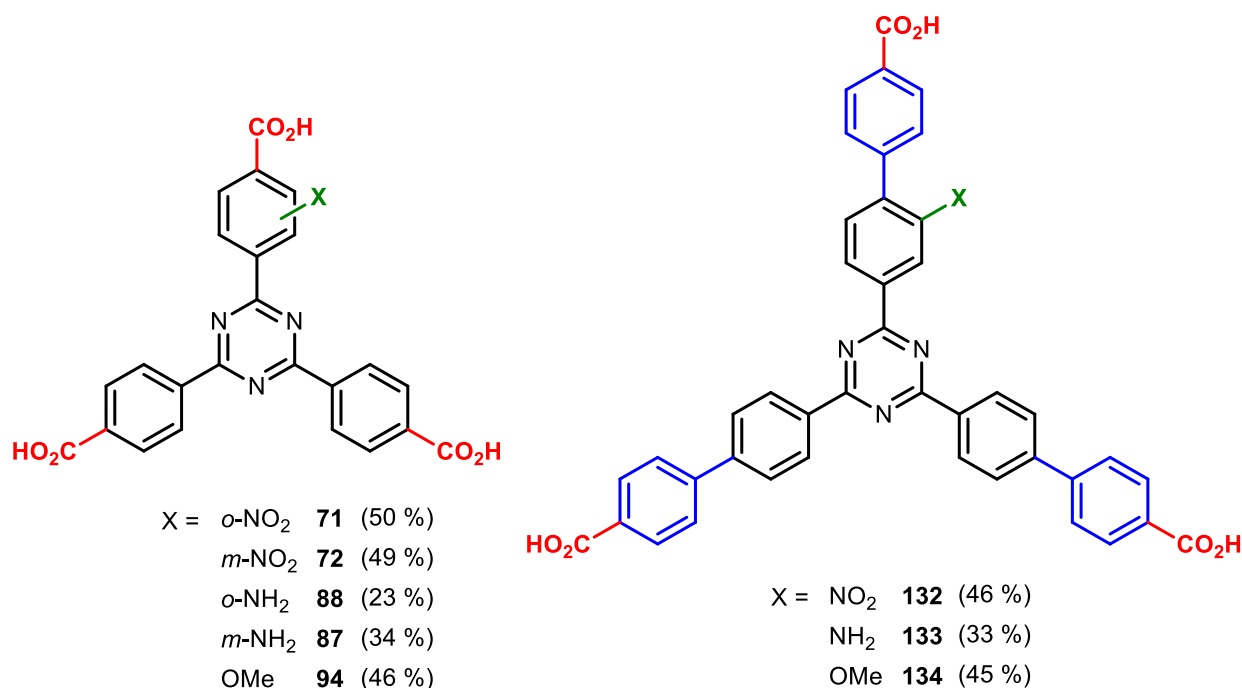


Abb. 7.1 Verschieden funktionalisierte tridentate Triazin-Linker (Gesamtausbeute in Klammern).

Die nitro-, amino- und methoxy-funktionalisierten Triazin-Linker **71**, **72**, **87**, **88** und **94** konnten durch einen asymmetrischen Ringschluss erstmals erfolgreich und im Grammmaßstab (Gesamtausbeute: 50 % [**72**], 49 % [**71**], 23 % [**87**], 34 % [**88**], 46 % [**94**]) dargestellt werden (s. Abb. 7.1). In den ersten beiden Fällen (**71**, **72**, **87**, **88**) war es möglich, die Position der funktionellen Gruppe zu variieren. Durch den Einsatz von Tetrabutylammoniumpermanganat (**85**) konnte im Vergleich zu Chromtrioxid ein effizienteres und weniger toxisches Oxidationsmittel etabliert werden. Im Falle der amino-funktionalisierten Triazin-Linker **87** und **88** wurden zwei effektive Synthesewege zur Darstellung aufgezeigt. Einzig die Darstellung eines hydroxy-funktionalisierten Triazins (**96**) wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt.

Die nitro- und amino-funktionalisierten Triazin-Linker **71** und **88** wurden von Erika Mühlbauer und Dr. Stefan Wuttke erfolgreich zur Darstellung mikroporöser PCN-6-Strukturen nach ZHOU^[47] verwendet.

Die Erweiterung des Triazin-Systems um einen zusätzlichen Phenylsubstituenten konnte ebenfalls erfolgreich durchgeführt werden. Dabei wurden die erweiterten nitro-, amino und

methoxy-funktionalisierten tridentaten Triazin-Linker **122** - **124** erstmals und in guten Ausbeuten erhalten (s. Abb. 7.1). Abgesehen von der Darstellung der erforderlichen Boronsäureester, war für keine der Synthesestufen eine säulenchromatographische Reinigung notwendig. Eine Synthese der hydroxy-funktionalisierten Triazin-Linker wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt. Ein nitro- und ein unfunktionalisierter Phosphonsäure-basierter Linker konnten ebenfalls erfolgreich dargestellt werden.

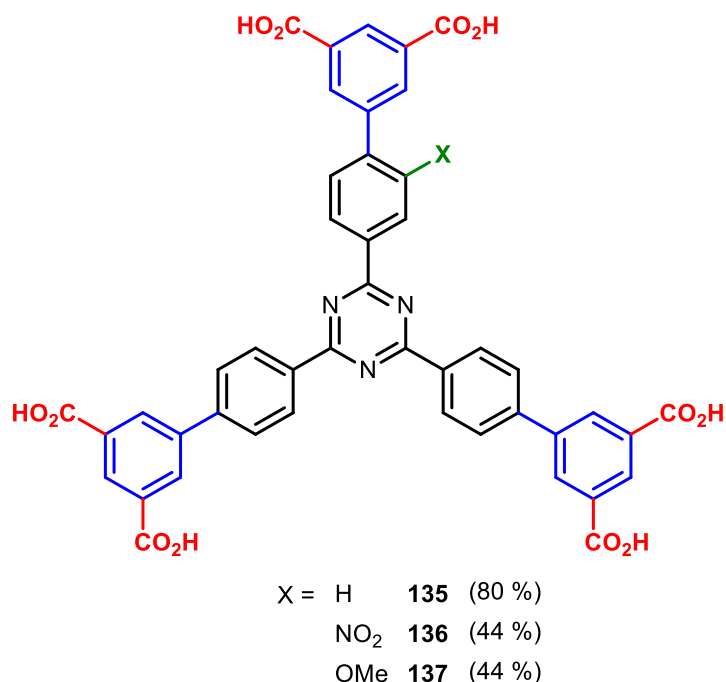


Abb. 7.2 Verschiedene erweiterte hexadentate Triazin-Linker (Gesamtausbeute in Klammern).

Nach einem der Darstellung der Linker **122** - **124** analogen Syntheschema konnten ebenfalls die hexadentaten Linker **135** – **137** erstmals und in guten Ausbeuten dargestellt werden (s. Abb. 7.2). Neben den nitro- und methoxy-funktionalisierten Verbindungen ist auch der unfunktionalisierte Triazin-Linker **135** in der Literatur bisher nicht beschrieben und sei an dieser Stelle erwähnt. Die Reduktion des nitro-funktionalisierten Triazins **136** und die Entschützung der Verbindung **137** sollten Inhalt zukünftiger Arbeiten sein.

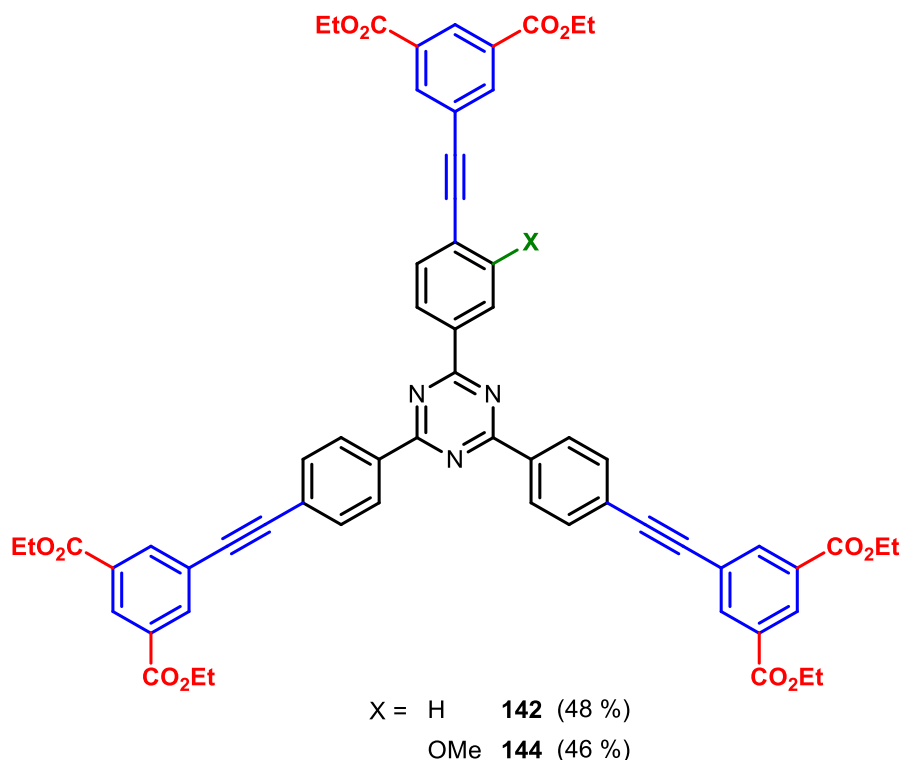


Abb. 7.3 Verschiedene hexadentate Triazin-Ester mit Acetylen-Spacer (Gesamtausbeute in Klammern).

Zur Synthese der erweiterten hexadentaten Triazin-Linkern mit Acetylen-Spacer wurde eine effektive Syntheseroute (ohne säulenchromatographische Reinigung) erarbeitet und auf diesem Wege erstmals die Verbindungen **142** und **144** dargestellt (s. Abb. 7.3). Die Aufarbeitungsprobleme auf der nitro-funktionalisierten Vorstufe **139** sollten Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein.

Stilben-Linker

Weiterhin war die Darstellung bi- und tetradentater Stilben-Linker zur Synthese hochporöser Strukturen Ziel dieser Arbeit. Die Doppelbindung bietet die Möglichkeit der postsynthetischen Modifikation durch Additionsreaktionen, was die entsprechenden Strukturen potentiell zum Einbau von Wasserstoffbrückenbindungsmustern befähigt. Das Stilben-System sollte um einen Phenyl- und einen Phenylethynyl-Substituenten erweitert werden.

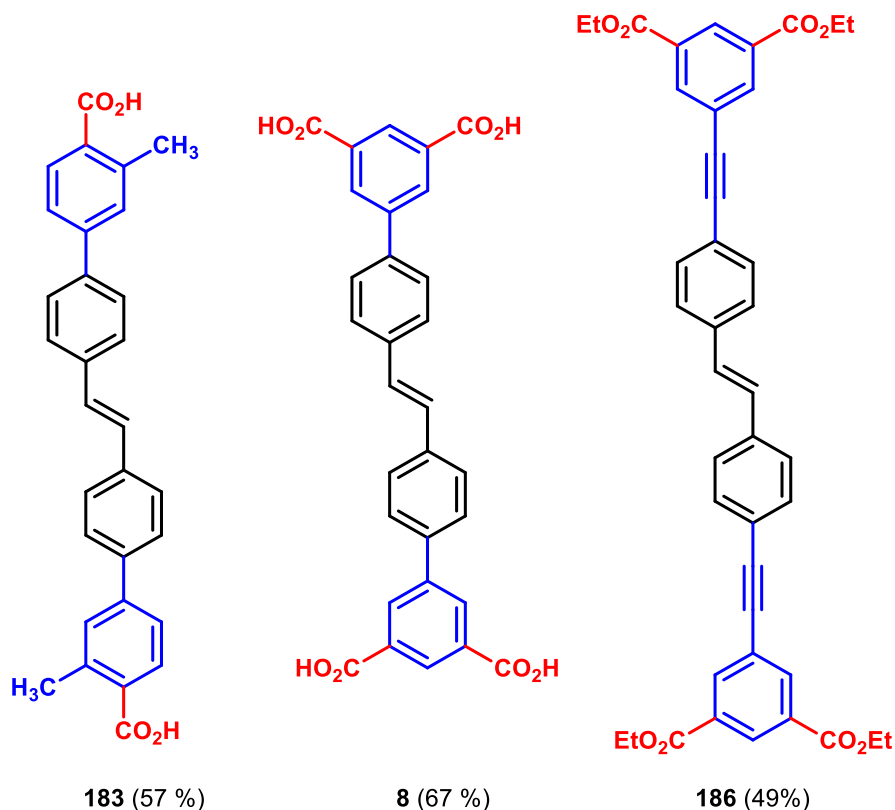


Abb. 7.4 Verschiedene bi- und tetradentate Stilben-Linker (Gesamtausbeute in Klammern).

Die Stilben-Linker **8**, **183** und **186** konnten erstmals und in guten Ausbeuten dargestellt werden (s. Abb. 7.4). Die Synthese der Zielverbindung erfolgte ohne die Notwendigkeit einer säulenchromatographischen Reinigung der jeweiligen Synthesestufen. Im Falle des Phenylverlängerten Stilbens **183** wurde eine Methylgruppe an das aromatische System eingeführt, um die Löslichkeit zu steigern. Der Stilben-Linker **186** mit Acetylen-Spacer wurde als Ethylester erhalten, eine Entschützung wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

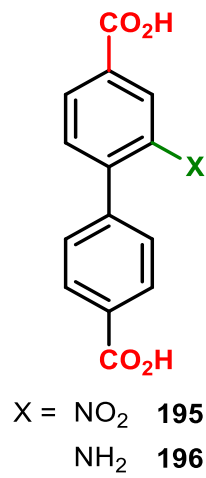
Biphenyl-Linker

Abb. 7.5 Die funktionalisierten Biphenyl-Linker **195** und **196**.

Die Biphenyl-Linker **195** und **196** konnten im Grammmaßstab synthetisiert und von Selda Halis erfolgreich zum Aufbau einer DUT-5 analogen Struktur eingesetzt werden.

7.2 Postsynthetische Modifikationen

An den zur Verfügung stehenden MOFs CAU-1 und Cr-MIL-101 konnten Methoden zur kovalenten und koordinativen postsynthetischen Modifikation zum Einbau von zweifach- und dreifach-Wasserstoffbrückenbindungsbausteinen entwickelt werden. Dies umfasste vor allem die Synthese und Verwendung entsprechender Pyridin- und Harnstoff-Derivate. Auch die erstmalige Darstellung Sulfonamid-funktionalisierter Strukturen konnte erfolgreich gezeigt werden.

Kovalente postsynthetische Modifikation zum Einbau von Wasserstoffbrückenbindungsmustern

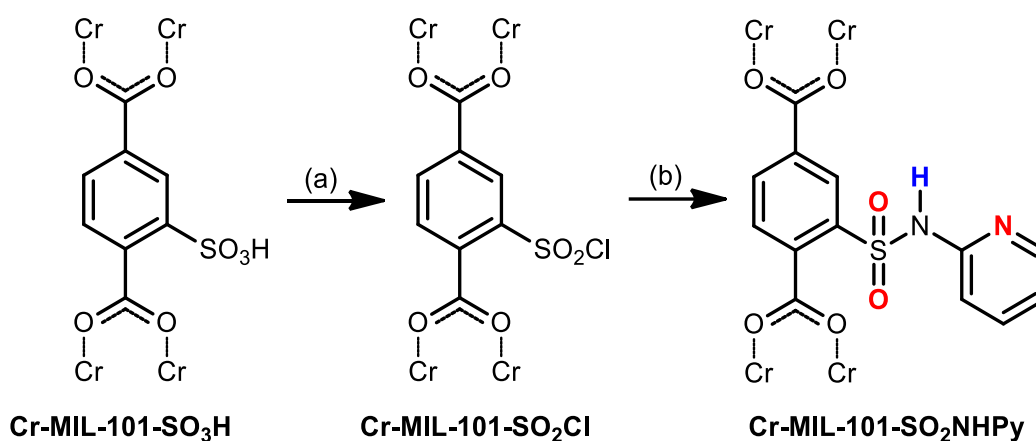


Abb. 7.6 Postsynthetische Modifikation des Cr-MIL-101-SO₃H zum Einbau eines dreifach-Wasserstoffbrückenmusters: Nach der Reaktion (a) zum entsprechenden Sulfonsäurechlorid Cr-MIL-101-SO₂Cl folgt die Substitution (b) durch Aminopyridin zum Amid Cr-MIL-101-SO₂NHPy.

Der Einbau eines Pyridin-basierten Bausteins konnte in den beiden zur Verfügung stehenden Teststrukturen CAU-1-NH₂ und Cr-MIL-101-SO₃H gezeigt werden. Im Falle des Cr-MIL-101-SO₃H wurde über die Reaktion des entsprechenden Sulfonsäurechlorids mit Aminopyridin ein dreifach-Wasserstoffbrückenmuster implementiert. Dies ist das erste beschriebene Beispiel einer postsynthetischen Modifikation am Cr-MIL-SO₃H. Die zweistufige Reaktion über ein intermediär gebildetes Säurechlorid in der MOF-Struktur ist ebenfalls neuartig.

Die Verwendung von Pyridin-2-sulfonsäurechlorid (**232**) zur postsynthetischen Darstellung eines analogen Sulfonsäureamids mit umgekehrter Bindung konnte im CAU-1-NH₂ erfolgreich gezeigt werden (s. Abb. 7.7). Die Mikrowellen-gestützte Synthese erlaubt einen Umsatz von bis zu 92 % in zehn Minuten. Der Funktionalisierungsgrad konnte durch die Variation der Reaktionsparameter gezielt beeinflusst werden.

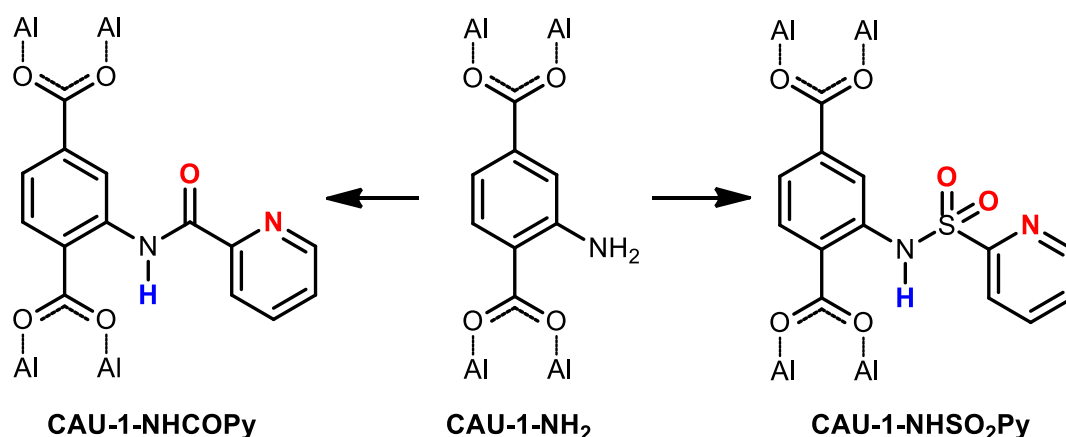


Abb. 7.7 Postsynthetische Modifikation am CAU-1-NH₂ zum Einbau von dreifach-Wasserstoffbrückenmustern: (a) Über das Pyridin-2-carbonsäurechlorid **214** und (b) über das Pyridin-2-sulfonsäurechlorid **232** zu den entsprechenden Amiden CAU-1-NHCOPY, bzw. CAU-1-NHSO₂Py.

Auch das Carbonsäurechlorid **214** konnte erfolgreich zur Funktionalisierung des CAU-1-NH₂ eingesetzt werden (s. Abb. 7.7). Sowohl die Verwendung weiterer reaktiver Pyridin-Derivate, wie der Aktivester oder Anhydride, als auch der Einsatz des asymmetrischen Dimers **229** von 2-Isocyanato-pyridin (**228**) und *N*-Pyridin-2-yl-*O*-ethylcarbammat (**231**) führten nicht zu einer Funktionalisierung des CAU-1-NH₂.



Abb. 7.8 Die Naphthyridin-basierten Säurechlorid **204** und **237**.

Die Darstellung der entsprechenden Naphthyridin-basierten Säurechloride **204** und **237** (s. Abb. 7.8) zur postsynthetischen Implementierung von vierfach-Wasserstoffbrückenmustern gelang nicht. Sowohl im Falle des **204** als auch des **237** ist Synthesestufe des Säurechlorids kritisch und eine Anpassung der Reaktionsbedingungen ist erforderlich (s. u.).

Darstellung eines Wasserstoffbrücken-basierten Fluoreszenzrezeptors zur koordinativen postsynthetischen Modifikation

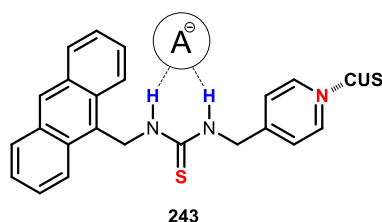


Abb. 7.9 An die ungesättigten Koordinationsstelle (CUS, *coordinatively unsaturated site*) eines MOFs gebundener Fluoreszenzrezeptor zur Anbindung von Anionen (A^-).

Der Wasserstoffbrücken-basierte Fluoreszenzrezeptor **243** auf Anthracen-Basis nach dem PET-Prinzip von SILVA^[159] konnte erfolgreich dargestellt werden und von Patrick Hirschle an die ungesättigten Koordinationsstellen des Cr-MIL-101 gebunden werden. Die auf diese Weise durch Fluoreszenz ermöglichte Detektion von Anionen stellt das Konzept eines MOF-Sensors durch Wasserstoffbrücken dar. Aufgrund der Verdrängung des Rezeptors durch den Analyt, ist allerdings eine stärkere Ligation an die ungesättigte Koordinationsstelle durch den Rezeptor erforderlich.

7.3 Ausblick

Als Ausblick auf folgende Arbeiten sei zunächst die Synthese der im Rahmen dieser Arbeit nicht synthetisierten amino- und hydroxy-funktionalisierten Triazin-Linker erwähnt (s. Kap. 7.1) sowie die Entschützung der Linker mit Acetylen-Spacer **142**, **144** und **186**.

Darüber hinaus sollte die Darstellung weiterer (z. B. Kupfer-, Terbium- oder Aluminium-basierter) isoretikularer Strukturen (s. Kap. 1.1) unter der Verwendung der in dieser Arbeit dargestellten Triazin- und Stilben-Linker und deren postsynthetischer Modifikation ein weiterer Schritt sein.

Die in dieser Arbeit aufgezeigten Methoden zur postsynthetischen Modifikation zum Einbau von dreifach-Wasserstoffbrücken sollten sowohl auf die bereits verfügbaren Strukturen als auch auf weitere, insbesondere säurestabile und großporige Strukturen angewendet werden. Zur Darstellung von vierfach-Wasserstoffbrücken sollte zunächst die Darstellung der Naphthyridin-Derivate **204** und **237** umgesetzt werden. Die Isolierung des

Naphthyridincarbonsäurechlorids **204** könnte bspw. über eine präparative HPLC möglich sein. Im Falle des instabilen Naphthyridinsulfonsäurechlorids **237** könnte die Synthese unter milderen Bedingungen oder über eine alternative Syntheseroute, z. B. über die entsprechende (isolierte) Sulfonsäure möglich sein.

Die Untersuchung von Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen der postsynthetisch modifizierten MOFs könnte durch die gaschromatographische Analyse einer Stammlösung eines geeigneten komplementären Bindungspartners nach Zugabe des MOFs analysiert werden. Auch die durch Wasserstoffbrücken-Wechselwirkung verursachte Verschiebung eines Signals im Festkörper-NMR nach Einbringung eines entsprechend angereicherten Isotops könnte eine mögliche Untersuchungsmethode sein.

Die Verdrängung des Anthracen-basierten PET-Sensors **243** von den ungesättigten Koordinationsstellen des Cr-MIL-101 durch den Fluorid-Analyten könnte durch eine stärkere Ligation des Farbstoffs, bspw. durch Substitution mit elektronenschiebenden Gruppen. Auch die kovalente Einbindung, bspw. durch das entsprechende Amin in einen Sulfonsäure-funktionalisierten MOF könnte ein möglicher nächster Schritt bei der Entwicklung eines wirkungsvollen MOF-basierten Sensors sein.

8 Experimenteller Teil

8.1 Allgemeine Hinweise

8.1.1 Verwendete Geräte

8.1.1.1 Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunktbestimmungsgerät der Fa. Gallenkamp.

8.1.1.2 NMR-Spektroskopie

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

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

FT-NMR-Spektrometer Avance 600, (^1H : 600 MHz, ^{13}C : 150 MHz), Fa. Bruker.

Sofern nicht anders angegeben, wurden die Spektren bei 300 K gemessen. Bei der Verwendung von deuteriertem Chloroform (CDCl_3) als Lösungsmittel wurde Tetramethylsilan (TMS) als Referenz genutzt. Bei allen anderen deuterierten Lösungsmitteln dienten die nicht deuterierten Verbindungen als Referenz. Die genaue Zuordnung der Signale erfolgte unter Anwendung von $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY-, ^{13}C -DEPT, $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HSQC und $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMBC. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm und die Kopplungskonstanten J in Hertz (Hz) angegeben. Die Bezeichnungen s, d, t, q, quint., sext. beziehen sich im ^1H -NMR auf die Signalformen Singulett, Dublett, Triplett, Quartett, Quintett und Sextett. Im ^{13}C -NMR geben sie den Strukturtyp des Kohlenstoffatoms an (s: quartär, d: tertiär, t: sekundär, q: primär).

Bei der Auswertung der NMR-Spektren wurden folgende Abkürzungen für die Zuordnung der Signale verwendet: Ar (Aryl), Ph (Phenyl), Py (Pyridin), Suc (Succinimid), Tri (Triazin) und Naph (Naphthyridin).

8.1.1.3 Massenspektrometrie

Massenspektrometer MAT 8200, Fa. Finnigan (Elektronen- und chemische Ionisation).

Massenspektrometer MAT 8230, Fa. Finnigan (Elektronen- und chemische Ionisation).

Elektronenspray-Massenspektrometer mariner 5280, Fa. Applied Biosystems.

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

Massenspektrometer AccuTOF GCV 4G, Fa. JEOL (Elektronen-Ionisation, HRMS).

Die Elektronen-Ionisation (EI) erfolgte bei 70 eV. Zur chemischen Ionisation (CI) wurde Isobutan verwendet. Als Matrix für die MALDI-TOF-Messungen wurde 4-Chlor- α -cyanozimtsäure (Cl-CCA) verwendet.

8.1.1.4 IR-Spektroskopie

FT-IR-Spektrometer Spectrum 100, Golden Gate Diamond ATR Einheit A531-G, Fa. Perkin Elmer.

8.1.1.5 Elementaranalysen

Euro-AE, Elemental Analyzer, Fa. EuroVector.

Die Messungen der Elementaranalysen erfolgten am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.

8.1.1.6 Röntgenbeugung

STOE-Stadi-P Combi Diffraktometer (Cu K α 1).

8.1.1.7 Sorptionsmessungen

Falls nicht anders angegeben, wurden die Stickstoff-Sorptions-Isothermen bei 77 K gemessen.

BELSOPRP-Mini, Fa. BEL JAPAN INC.

BELSORP-Max, Fa. BEL JAPAN INC.

Die Sorptionsmessungen wurden von Nele Reimer am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel durchgeführt.

8.1.2 Verwendete Chemikalien

Die folgenden Verbindungen wurden von (im Rahmen dieser Dissertation betreuten) Bachelor-Studenten dargestellt und standen zur Verfügung. Für Details sei auf die entsprechenden Prüfungsarbeiten verwiesen.

Verbindung	Nummer
3-Acetoxy-4-methylbenzonnitril	48
3-Amino-4-methylbenzonnitril	46
3-Hydroxy-4-methylbenzonnitril	47
4-Cyanobenzoesäure	49
4-Methyl-3-nitrobenzonnitril	45
2,4,6-Tris(4-methyl-3-nitrophenyl)-1,3,5-triazin	55
3-Hydroxy-3-[2-(<i>tert</i> -butylcarbonylamido)pyridin-3-yl]propansäure- <i>tert</i> -butylester	233
2-Hydroxy-1,8-naphthyridin	234
2-Chlor-1,8-naphthyridin	235
2-Mercapto-1,8-naphthyridin	236

Die folgenden Chemikalien wurden käuflich erworben oder dem Laborbestand entnommen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Chemikalie	Hersteller	Reinheit
Acetylchlorid	Fa. Acros	98 %
Aktivkohle	Laborbestand	reinst
Aluminiumoxid	Laborbestand	Reinst
2-Amino-6-methylpyridin	Fa. Sigma-Aldrich	98 %
5-Aminoisophthalsäure	Fa. Sigma-Aldrich	94 %
4-(Aminomethyl)-pyridin	Fa. Alfa Aesar	97 %
2-Aminopyridin	Fa. Merck	99 %
Ammoniak	Fa. Merck	98 %
Antimon(V)chlorid	Fa. Alfa Aesar	99 %
Benzylamin	Fa. Merck	98 %
Bis(pinakolato)diboron	Fa. ABCR	98 %
Bis(triphenylphosphin)- palladium(II)chlorid	Fa. ABCR	98 %
1,1-Bis(diphenylphosphin)ferrocen- palladiumdichlorid	Fa. ABCR	99.9 %
Boran-THF-Komplex	Fa. Sigma-Aldrich	1 M in Dichlormethan
Bortribromid	Fa. Alfa-Aesar	1 M in Dichlormethan
Brom	Fa. Merck	>99 %
4-Brombenzaldehyd	Fa. ABCR	99 %
4-Brombenzoesäure	Fa. Sigma-Aldrich	98 %
4-Brombenzonnitril	Fa. Sigma-Aldrich	99 %
4-Brom-iodbenzol	Fa. Alfa Aesar	98 %
4-Brom-3-methyl- benzoesäuremethylester	Fa. Sigma-Aldrich	97 %
<i>N</i> -Bromsuccinimid	Fa. Alfa Aesar	95 %
<i>n</i> -Butyllithium	Fa. Acros	2.5 M in <i>n</i> -Hexan
Celite	Fa. Sigma-Aldrich	reinst
Chlorameisensäureethylester	Fa. Merck	97 %
Chrom(VI)oxid	Fa. Merck	reinst

9-Cyanoanthracen	Fa. Sigma-Aldrich	97 %
Dicyclohexylcarbodiimid	Fa. Alfa Aesar	1 M in Dichlormethan
Diethylphosphit	Fa. ABCR	94 %
Diisopropylether	Fa. Acros	99 %
3,5-Dimethylbenzoesäure	Fa. Sigma-Aldrich	99 %
Dimethylsulfat	Fa. Acros	98 %
Diphenylphosphorylazid	Fa. ABCR	97 %
Essigsäure	Fa. Merck	99.8 %
Essigsäureanhydrid	Fa. Acros	99 %
Ethin	Fa. Sigma-Aldrich	99.5 %
3-Hydroxybenzoesäure	Fa. Sigma-Aldrich	99 %
9-(Hydroxymethyl)-anthracen	Fa. Sigma-Aldrich	97 %
4-Iodbenzoesäure	Fa. ABCR	98 %
4-Iod-methylbenzoesäureester	Fa. Alfa-Aesar	97 %
Isophthalsäure	Fa. Acros	99 %
Kaliumacetat	Fa. Merck	98 %
Kaliumcarbonat	Fa. Grüssing	99 %
Kaliumiodid	Fa. Alfa-Aesar	99 %
Kaliumpermanganat	Fa. Fluka	99 %
Kaliumphosphat	Fa. Sigma-Aldrich	99 %
Kohlenstoffdisulfid	Fa. Sigma-Aldrich	99 %
Kupfer(I)iodid	Fa. Merck	98 %
Lithiumhydroxid	Fa. Merck	98 %
Lithiumhydroxid-Monohydrat	Fa. Sigma-Aldrich	98 %
Magnesiumsulfat	Fa. Grüssing	reinst
4-Methoxycarbonyl-phenylboronsäure	Fa. ABCR	97 %
3-Methoxy-4-methyl-benzoesäure	Fa. Sigma-Aldrich	98 %
4-Methylbenzonnitril	Fa. Sigma-Aldrich	97 %
4-Methyl-2-nitro-benzoesäure	Fa. Sigma Aldrich	97 %
4-Methyl-3-nitro-benzoesäure	Fa. Sigma Aldrich	97 %
<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon	Fa. Acros	99.5 %
Natriumazid	Fa. Acros	99 %

Natriumhydrogencarbonat	Fa. Grüssing	99 %
Natriumhydroxid	Fa. Merck	99.9 %
Natriumnitrit	Laborbestand	reinst
Natriumthiosulfat	Fa. Fluka	98 %
Oxalylchlorid	Fa. ABCR	98 %
Palladium auf Aktivkohle	Fa. Alfa Aesar	10 %
Palladium(II)acetat	Fa. Sigma-Aldrich	98 %
Phosphortribromid	Fa. Merck	97 %
Pivaloylchlorid	Fa. Alfa Aesar	98 %
<i>L</i> -Prolin	Fa. Sigma-Aldrich	99 %
Pyridin	Fa. Acros	98 %
2-Pyridincarbonsäure	Fa. Sigma-Aldrich	99 %
Salpetersäure	Fa. Acros	65 %
Salzsäure	Fa. Merck	37 %
Schwefelsäure	Fa. Merck	95 - 97 %
Tetrabutylammoniumbromid	Fa. Sigma-Aldrich	99 %
Tetrabutylammoniumfluorid-Hydrat	Fa. Sigma-Aldrich	98 %
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium	Fa. ABCR	99 %
Thionylchlorid	Fa. Merck	99 %
Titan(IV)chlorid	Fa. Merck	99 %
Triethylamin	Fa. Acros	99.5 %
Trimethylsilylacetylen	Fa. ABCR	98 %
Tri- <i>o</i> -tolylphosphin	Fa. Sigma-Aldrich	97 %
Trifluormethansulfonsäure	Fa. Alfa Aesar	98 %
Wasserstoff	Fa. Linde	??
Wasserstoffperoxid	Fa. Acros	35 %
Zink	Laborbestand	reinst

8.1.3 Verwendete Lösungsmittel

Die folgenden Lösungsmittel mit Ausnahme von Cyclohexan, *tert*-Butyl-methylether (MTBE), *N,N*-Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid wurden vor der Verwendung durch Destillation gereinigt und gegebenenfalls unter Verwendung des angegebenen Trockenmittels getrocknet.

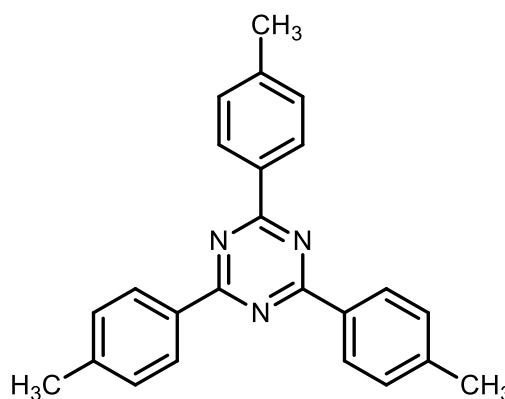
Lösungsmittel	Trockenmittel/Indikator	Hersteller
Aceton	Molekularsieb, 3 Å	Fa. Biesterfeld, techn.
Benzol	Natrium/Benzophenon	Fa. Merck
Chloroform	Basisches Aluminiumoxid oder Phosphorpentoxid	Fa. Biesterfeld, reinst
Cyclohexan		Fa. Sigma-Aldrich, >99.7 %
Dichlormethan	Calciumhydrid	Fa. Biesterfeld, reinst
Diethylether	Natrium/ Benzophenon	Fa. Biesterfeld, reinst
<i>N,N</i> -Dimethylformamid		Fa. Sigma-Aldrich, 99.8 %
1,4-Dioxan	Natrium	Fa. ABCR, 99 %
Essigsäureethylester		Fa. Biesterfeld, techn.
Methanol		Fa. Biesterfeld, techn.
<i>n</i> -Heptan		Fa. Sigma-Aldrich
<i>n</i> -Hexan		Fa. Sigma-Aldrich
Tetrahydrofuran	Lithiumaluminiumhydrid/ Triphenylmethan	Fa. Merck, reinst
<i>tert</i> -Butylmethylether		Fa. Sigma-Aldrich, >99.8 %
Toluol	Natrium	Fa. Biesterfeld, reinst
Triethylamin	Basisches Aluminiumoxid	Fa. Acros

8.2 Synthese von Triazin-Linkern

8.2.1 Symmetrische Triazin-Linker

8.2.1.1 2,4,6-Tris(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin (41)

Unter Stickstoffatmosphäre wurde 3.00 mL (34.2 mmol) Trifluormethansulfonsäure portionsweise mit 1.17 g (10.0 mmol) *p*-Methylbenzonnitril (40) versetzt, so dass die Temperatur 30 °C nicht überstieg und für 16 h bei Raumtemp gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Eiswasser gegeben und mit Ammoniak (28 %) alkalisch gestellt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Aceton gewaschen und aus Toluol in der Siedehitze umkristallisiert. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.



Ausbeute: 872 mg (2.48 mmol, 75 %) (Lit.^[184]: 64 %).

Schmp.: 285 °C (Lit.^[184]: 282 – 285 °C).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.64 (m_c (d), J = 8.2 Hz, 6H, Ar-*H*-2,6), 7.35 (m_c (d), J = 8.0 Hz, 6H, Ar-*H*-3,5), 2.46 (s, 9H, CH₃) ppm.

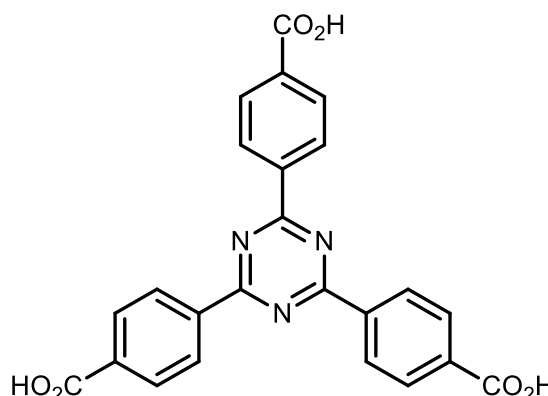
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 171.41 (s, Tri-*C*-2,4,6), 142.86 (s, Ar-*C*-1), 133.77 (s, Ar-*C*-4), 129.33 (d, Ar-*C*-2,6), 128.91 (d, Ar-*C*-3,5), 21.7 (q, CH₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 351 (100) [M]⁺⁺, 117 (95) [CH₃-C₆H₄-CN]⁺⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 352 (100) [M + H]⁺.

8.2.1.2 2,4,6-Tris(4-carboxyphenyl)-1,3,5-triazin (50)

Eine Lösung von 1.00 g (2.85 mmol) 2,4,6-Tris(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin (**41**) in 26 mL Essigsäure und 1.6 mL konz. Schwefelsäure wurde langsam mit 2.59 g (8.63 mmol) Chrom(VI)oxid in 5 mL Essigsäure-anhydrid versetzt, so dass die Temperatur nicht über 50 °C stieg und für 15 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 50 mL Eiswasser gegeben und der ausgefallene Feststoff filtriert, in Natriumhydroxid (2 M) gelöst und erneut filtriert. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure (2 M) wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.



Ausbeute: 774 mg (1.75 mmol, 62 %) (Lit.^[69]: 95 %).

Schmp.: >300 °C.

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 8.78 (m_c (d), *J* = 8.4 Hz, 6H, Ar-*H*-2,6), 8.17 (m_c (d), *J* = 8.4 Hz, 6 H, Ar-*H*-3,5) ppm.

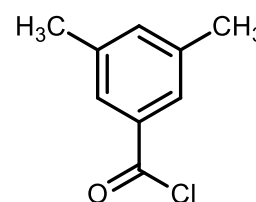
¹³C-NMR (50 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 171.14 (s, CO₂H), 167.33 (s, Tri-*C*-2,4,6), 139.30 (s, Ar-*C*-1), 135.27 (s, Ar-*C*-4), 130.32 (d, Ar-*C*-2,6), 129.41 (d, Ar-*C*-3,5), 21.7 ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 441 (76) [M]⁺.

MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 442 (100) [M + H]⁺.

8.2.1.3 3,5-Dimethylbenzoesäurechlorid (57)

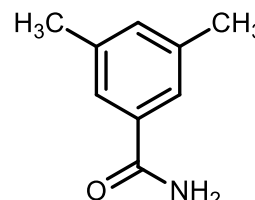
Eine Suspension von 10.0 g (66.6 mmol) 3,5-Dimethylbenzoesäure (**56**) in 40.0 mL Thionylchlorid wurde mit drei Tropfen *N,N*-Dimethylformamid versetzt und für 20 h unter Rückfluss gerührt. Das überschüssige Thionylchlorid wurde destillativ entfernt. Das als Rohprodukt erhaltene braune Öl wurde ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.



Ausbeute: nicht bestimmt. (Lit.^[193]: 90 %).

8.2.1.4 3,5-Dimethylbenzoesäureamid (58)

Zu einer Mischung von 320 mL dest. Wasser und 40 mL Ammoniak (28 %) wurde 11.2 g (66.6 mmol, Rohprodukt der Vorstufe) 3,5-Dimethylbenzoesäurechlorid (57) in 30 mL Chloroform so hinzuge tropft, dass die Temperatur 25 °C nicht überstieg. Es wurde für 22 h bei Raumtemp. gerührt. Die org. Phase wurde dreimal mit je 30 mL dest. Wasser und einmal mit 30 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.



Ausbeute: 9.77 g (65.5 mmol, 98 %). (Lit.^[193]: 96 %).

Schmp: 134 °C (Lit.^[193]: 134 – 135 °C).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.41 (s, 2H, Ar-*H*-2,6), 7.13 (s, 1H, Ar-*H*-4), 6.33 (s, 2H, NH₂), 2.33 (s, 6H, CH₃) ppm.

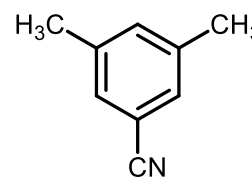
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 170.20 (s, CONH₂), 138.25 (s, Ar-*C*-3,5), 133.53 (d, Ar-*C*-4), 133.05 (s, Ar-*C*-1), 125.10 (d, Ar-*C*-2,6), 21.15 (q, CH₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 149 (93) [M]⁺, 133 (100) [M - NH₂]⁺, 105 (81) [M - CH₂NO]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3384, 3185 (CONH₂), 3000 (Aryl-H), 2962, 2920, 2863 (CH – Val.), 1643 (C=O), 1619 (CONH₂-Def.), 1597 (arom. C=C), 1435, 1393 (CH-Def.), 1269 (C-N-Val.), 862 (1,3,5-trisubst. Aryl) cm⁻¹.

8.2.1.5 3,5-Dimethylbenzonitril (42)

Zu einer Lösung von 3.00 g (20.2 mmol) 3,5-Dimethylbenzoesäureamid (**58**) in 20 mL Benzol wurden 2.9 mL (40 mmol) Thionylchlorid und drei Tropfen *N,N*-Dimethylformamid gegeben und für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf etwas Eiswasser gegeben und für 1 h gerührt. Nach Neutralisieren mit Natriumhydroxidlösung (6 M) wurde dreimal mit je 40 mL *tert*-Butylmethylether extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das farblose Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Essigsäureethylester/*n*-Hexan, 1:4, $R_f = 0.61$).



Ausbeute: 2.19 g (16.7 mmol, 83 %) (Lit.^[195]: 95 %).

Schmp.: 42 – 43 °C (Lit.^[195]: 51 – 52 °C).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.19$ (s, 2H, Ar-*H*-2,6), 7.14 (s, 1H, Ar-*H*-4), 2.27 (s, 6H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 139.01$ (s, Ar-*C*-3,5), 134.57 (d, Ar-*C*-4), 129.65 (d, Ar-*C*-2,6), 119.19 (s, CN), 112.05 (s, Ar-*C*-1), 21.00 (q, CH₃) ppm.

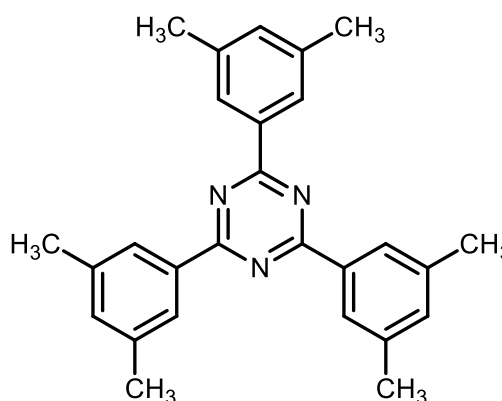
MS (ESI, CHCl₃/MeOH): m/z (%) = 132 (100) [M + H]⁺.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 131 (66) [M]⁺, 116 (100) [M – CH₃]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3008$ (Aryl-H), 2962, 2920, 2866 (CH – Val.), 2229 (CN), 1606 (arom. C=C), 1454, 1377 (CH-Def.), 853 (1,3,5-trisubst. Aryl) cm⁻¹.

8.2.1.6 2,4,6-Tris(3,5-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin (59)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2.00 g (15.2 mmol) 3,5-Dimethylbenzonitril (42) portionsweise in 3.7 mL (42 mmol) Trifluormethansulfonsäure gegeben und für 16 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eiswasser gegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Toluol in der Siedehitze umkristallisiert. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.



Ausbeute: 1.89 g (4.83 mmol, 95 %).

Schmp.: 254 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.35 (s, 6H, Ar-*H*-2,6), 7.23 (s, 3H, Ar-*H*-4), 2.48 (s, 18H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 171.82 (s, Tri-*C*-2,4,6), 138.17 (s, Ar-*C*-3,5), 136.32 (s, Ar-*C*-1), 134.18 (d, Ar-*C*-4), 126.67 (d, Ar-*C*-2,6), 21.53 (q, CH₃) ppm.

MS (ESI, CHCl₃/MeOH): *m/z* (%) = 394 (100) [M + H]⁺.

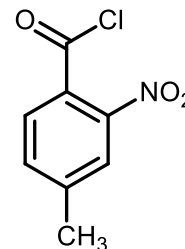
MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 393 (56) [M]⁺, 131 (100) [(CH₃)₂(C₆H₃)CN]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3060, 3006 (Aryl-H), 2916, 2857 (CH - Val.), 1528 (arom. C=N), 1434 (CH - Def.), 1358 (C-N-Val.), 825 (1,3,5-trisubst. Aryl) cm⁻¹.

8.2.2 Monofunktionalisierte Triazin-Linker

8.2.2.1 4-Methyl-2-nitro-benzoesäurechlorid (68)

Eine Suspension von 5.00 g (27.6 mmol) 4-Methyl-2-nitrobenzoesäure (**66**) in 20 mL Thionylchlorid wurde mit 15 μmol *N,N*-Dimethylformamid versetzt und für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Das überschüssige Thionylchlorid wurde destillativ entfernt. Das erhaltene braune Öl wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.



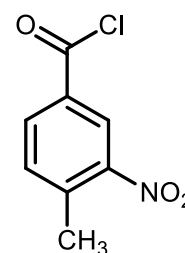
Ausbeute: nicht bestimmt (s. Folgestufe).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.81$ (m_c (d), 1H, $J = 0.7$ Hz, Ar-*H*-3), 7.69 (d, 1H, $J = 7.9$ Hz, Ar-*H*-6), 7.55 (m_c (d), 1H, $J = 7.9$ Hz, $J = 0.7$ Hz, Ar-*H*-5), 2.53 (s, 3H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 165.46$ (s, COCl), 146.24 (s, Ar-*C*-1), 144.91 (s, Ar-*C*-2), 133.89 (d, Ar-*C*-5), 129.24 (d, Ar-*C*-6), 128.81 (s, Ar-*C*-4), 124.86 (d, Ar-*C*-3), 21.42 (q, CH_3) ppm.

8.2.2.2 4-Methyl-3-nitro-benzoesäurechlorid (67)

Eine Suspension von 1.00 g (5.52 mmol) 4-Methyl-3-nitrobenzoesäure (**65**) in 5 mL Thionylchlorid wurde mit 10 μmol *N,N*-Dimethylformamid versetzt und für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Das Thionylchlorid wurde anschließend destillativ entfernt und ein gelbes Öl erhalten. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.



Ausbeute: nicht bestimmt (s. Folgestufe).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.69$ (d, 1H, $J = 1.9$ Hz, Ar-*H*-2), 8.22 (dd, 1H, $J = 8.1$ Hz, $J = 1.9$ Hz, Ar-*H*-6), 7.55 (d, 1H, $J = 8.1$ Hz, Ar-*H*-5), 2.71 (s, 3H, CH_3) ppm.

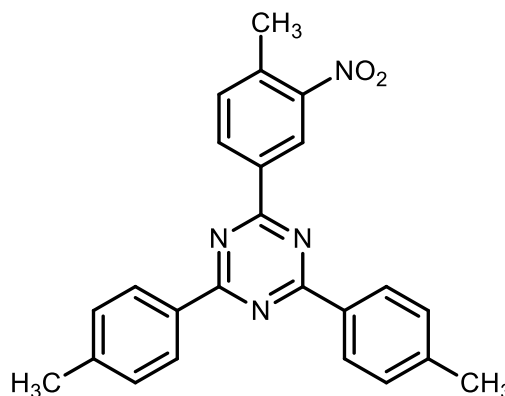
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 166.45$ (s, COCl), 149.42 (s, Ar-*C*-3), 141.20 (s, Ar-*C*-4), 134.35 (d, Ar-*C*-6), 133.71 (d, Ar-*C*-5), 132.43 (s, Ar-*C*-1), 127.42 (d, Ar-*C*-2), 20.75 (q, CH_3) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 199 (100) $[M]^+$, 164 (52) $[M - Cl]^+$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 200 (11) $[M + H]^+$, 183 (58) $[M - O]^+$, 164 (100) $[M - Cl]^+$.

8.2.2.3 2-(4-Methyl-3-nitrophenyl)-4,6-bis-(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin (70)

Zu einer Lösung von 11.0 g (55.0 mmol) 4-Methyl-3-nitrobenzoesäurechlorid (**68**) und 12.9 g (110 mmol) *p*-Methylbenzonnitril (**44**) in 100 mL Chloroform wurden bei 0 °C vorsichtig 8.48 mL (66.1 mmol) Antimon(V)chlorid gegeben und für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Das entstandene gelbe Oxonium-Salz wurde abfiltriert, bei 0 °C portionsweise in 500 mL Ammoniak (28 %)



gegeben und für 2 h bei Raumtemp. gerührt. Der farblose Feststoff wurde abfiltriert und dreimal in je 250 mL siedenden Chloroform aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 12.9 g (32.5 mmol, 59 %).

Schmp.: 254 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 9.24 (d, 1H, J = 1.7 Hz, Ar-*H*-2), 8.80 (dd, 1H, J = 8.0 Hz, J = 1.7 Hz, Ar-*H*-6), 8.59 (m_c (d), 4H, J = 8.1 Hz, Ar'-*H*-2,6), 7.49 (d, 1H, J = 8.0 Hz, Ar-*H*-5), 7.35 (m_c (d), 4H, J = 8.1 Hz, Ar'-*H*-3,5), 2.69 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.47 (s, 6H, Ar'-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 171.70 (s, Tri-C-1), 169.33 (s, Tri-C-3,5), 149.86 (s, Ar-C-3), 143.39 (Ar'-C-4), 137.33 (s, Ar-C-4), 135.93 (s, Ar-C-1), 133.11 (s, Ar'-C-1), 133.01 (d, Ar-C-5), 132.62 (d, Ar-C-6), 129.42 (d, Ar'-C-3,5), 128.99 (d, Ar'-C-2,6), 124.90 (d, Ar-C-2), 21.75 (q, Ar'-CH₃), 20.61 (q, Ar-CH₃) ppm.

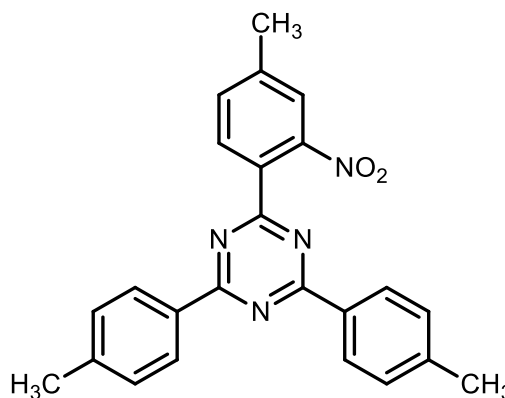
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3036, 3014 (Aryl-H), 2982, 2922, 2852 (CH-Val.), 1609, 1581, 1506, 1408 (arom. C=C, arom. C=N), 1350 (C-N-Val.), 1267 (Aryl-NO₂), 802 (1,4-disubst. Aryl, 1,3,4-trisubst. Aryl) cm⁻¹.

HRMS (EI): m/z = ber. 396.1586; gef. 396.1577 (Δ 2.1 ppm).

EA (C₂₄H₂₀N₄O₂) (396.44): ber. C 72.71 H 5.08 N 14.13; gef. C 72.62 H 5.04 N 13.97.

8.2.2.4 2-(4-Methyl-2-nitrophenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin (69)

Zu einer Lösung von 5.51 g (27.6 mmol) 4-Methyl-2-nitrobenzoesäurechlorid (**67**) und 6.46 g (55.2 mmol) *p*-Methylbenzonnitril (**44**) in 80 mL Chloroform wurden bei 0 °C vorsichtig 4.26 mL (33.2 mmol) Antimon(V)chlorid gegeben und für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Das entstandene gelbe Oxonium-Salz wurde abfiltriert, bei 0 °C portionsweise in 250 mL Ammoniak (28 %)



gegeben und für 16 h bei Raumtemp. gerührt. Der farblose Feststoff wurde abfiltriert und über Nacht per Soxhlet-Extraktion (Chloroform) vom Antimonoxid getrennt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 6.00 g (54 %).

Schmp.: 160 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.52 (m_c (d), 4H, J = 8.1 Hz, Ar⁻-H-2,6), 8.32 (d, 1H, J = 8.0 Hz, Ar⁻-H-6), 7.54 (s, 1H, Ar⁻-H-3), 7.49 (m_c (d), 1H, J = 8.0 Hz, Ar⁻-H-5), 7.33 (m_c (d), 4H, J = 8.1 Hz, Ar⁻-H-3,5), 2.50 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.44 (s, 6H, Ar⁻-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 171.61 (s, Tri-C-4,6), 169.70 (s, Tri-C-2), 150.84 (s, Ar-C-2), 143.41 (s, Ar⁻-C-4), 143.03 (s, Ar-C-4), 133.02 (s, Ar⁻-C-1), 132.08 (d, Ar-C-5), 131.50 (d, Ar-C-6), 129.47 (d, Ar⁻-C-3,5), 129.09 (d, Ar⁻-C-2,6), 127.86 (s, Ar-C-1), 124.18 (d, Ar-C-3), 21.74 (q, Ar⁻-CH₃), 21.32 (q, Ar-CH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3034, 3015 (Aryl-H), 2917 (CH-Val.), 1610, 1581, 1508, 1408 (arom. C=C, arom. C=N), 1362 (C-N-Val.), 1301 (CH-Def.), 1179 (Aryl-NO₂), 800 (1,4-disubst. Aryl, 1,2,4-trisubst. Aryl) cm⁻¹.

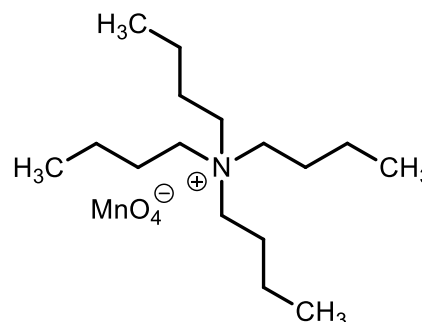
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 396 (50) [M]⁺.

HRMS (EI): m/z = ber. 396.1586; gef. 396.1579 (Δ 2.0 ppm).

EA (C₂₄H₂₀N₄O₂) (396.44): ber. C 72.71 H 5.08 N 14.13; gef. C 72.84 H 5.07 N 14.04.

8.2.2.5 Tetrabutylammoniumpermanganat (85)

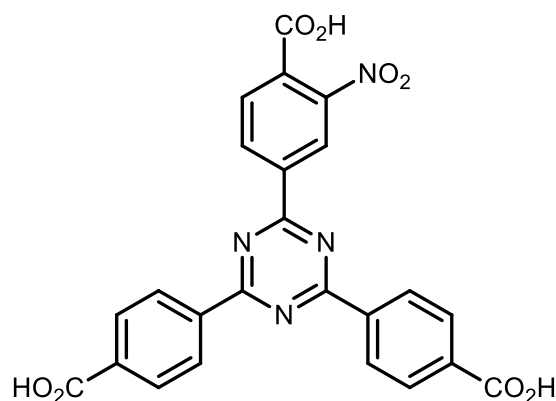
Zu einer Lösung von 4.83 g (15.0 mmol) Tetrabutylammoniumbromid (**84**) in 80 mL dest. Wasser wurden 2.73 g (17.3 mmol) Kaliumpermanganat in wenig dest. Wasser getropft und für 15 min bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene violette Feststoff wurde abgesaugt und über Nacht i. Vak. getrocknet.



Ausbeute: 5.39 g (14.9 mmol, 99 %) (Lit.^[209]: k. A.).

8.2.2.6 2-(4-Carboxy-3-nitrophenyl)-4,6-bis(4-carboxyphenyl)-1,3,5-triazin (72)

Zu einer Lösung von 250 mg (635 μ mol) 2-(4-Methyl-3-nitrophenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin (**70**) in 10 mL Pyridin wurden 1.38 g (3.81 mmol) Tetrabutylammoniumpermanganat (**85**) gegeben und für 24 h bei 50 °C gerührt. Das braune Reaktionsgemisch wurde mit 10 mL Natriumhydroxidlösung (2 M) versetzt und filtriert. Das Filtrat wurde dreimal mit je 25 mL *tert*-Butylmethylether gewaschen und mit konz. Salzsäure angesäuert. Der ausgefallene farblose Feststoff wurde abfiltriert



Ausbeute: 261 mg (540 μ mol, 85 %).

Schmp.: >300 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6): δ = 9.06 (m_c (d), 1H, J = 0.9 Hz, Ar- H -2), 8.96 (m_c (dd), 1H, J = 8.0 Hz, J = 0.9 Hz, Ar- H -6), 8.74 (d, 4H, J = 8.3 Hz, Ar'- H -3,5), 8.13 (d, 4H, J = 8.3 Hz, Ar'- H -2,6), 8.06 (d, 1H, J = 8.0 Hz, Ar- H -5) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6): δ = 170.69 (s, Ar'-CO₂H), 168.89 (s, Tri- C -2), 166.72 (s, Tri- C -4,6), 165.43 (s, Ar-CO₂H), 148.80 (s, Ar- C -3), 138.60 (s, Ar- C -1), 138.46 (d, Ar- C -4), 138.36 (s, Ar'- C -4), 134.84 (s, Ar'- C -1), 132.56 (d, Ar- C -6), 130.75 (d, Ar- C -5), 129.76 (d, Ar'- C -2,6), 128.94 (d, Ar'- C -3,5), 123.27 (d, Ar- C -2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3072 (br., OH), 1697 (C=O), 1582, 1513, 1408 (arom. C=C, arom. C=N), 1356 (C-N-Val.), 1277 (Aryl-NO₂), 827 (1,4-disubst. Aryl, 1,2,4-trisubst. Aryl) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 486 (5) [M]⁺, 442 (97) [M - CO₂]⁺.

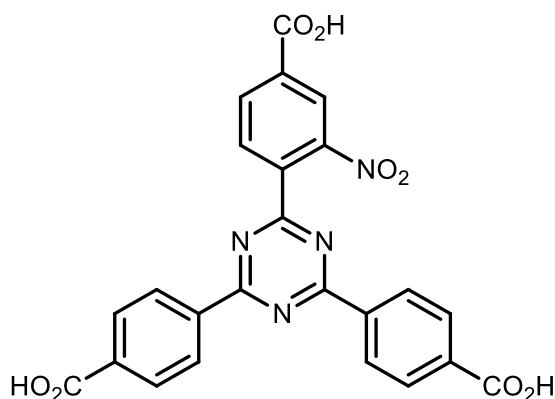
HRMS (EI): m/z = ber. 486.0811; gef. 486.0796 (Δ 3.3 ppm).

EA (C₂₄H₁₄N₄O₈) (486.39): ber. C 59.26 H 2.90 N 11.52; (C₂₄H₁₄N₄O₈·H₂O) (504.42): ber. C 56.95 H 3.25 N 11.07; gef. C 56.71 H 3.23 N 11.03.

8.2.2.7 2-(4-Carboxy-2-nitrophenyl)-4,6-bis(4-carboxyphenyl)-1,3,5-triazin (71)

Variante A:

Zu einer Lösung von 2.20 g (5.55 mmol) 2-(4-methyl-2-nitrophenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin (**67**) in 24 mL Essigsäure und 5.2 mL konz. Schwefelsäure wurde eine Lösung von 7.39 g (73.9 mmol) Chrom(VI)oxid in 24 mL Essigsäureanhydrid so zugetropft, dass die Temperatur des Reaktionsgemischs 50 °C nicht überstieg. Der Reaktionsansatz wurde für 16 h bei Raumtemp.



gerührt. Das braune Reaktionsgemisch wurde vorsichtig auf Eiswasser gegeben, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und gründlich mit Wasser gewaschen. Nach Lösen in 25 mL Natriumhydroxidlösung (2 M) und erneutem Filtrieren wurde das Filtrat mit halbkonz. Salzsäure angesäuert. Der ausgefallene Feststoff wurde aus *N,N*-Dimethylformamid/Wasser (2:1) umkristallisiert. Es wurde ein leicht gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.31 g (4.75 mmol, 86 %).

Variante B:

Zu einer Lösung von 2.35 g (5.93 mmol) 2-(4-Methyl-2-nitro)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin (**67**) in 50 mL Pyridin wurden 12.9 g (25.6 mmol) Tetrabutylammoniumpermanganat (**85**) gegeben und für 24 h bei 50 °C gerührt. Das braune Reaktionsgemisch wurde mit 50 mL Natriumhydroxidlösung (2 M) versetzt und filtriert. Das Filtrat wurde mittels konz. Salzsäure angesäuert, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und gründlich mit Wasser gewaschen. Es wurde ein leicht gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.63 g (5.41 mmol, 91 %).

Schmp.: >300 °C.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 8.67 (m_c (d), 4H, *J* = 8.4 Hz, Ar⁻-*H*-3,5), 8.52 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-*H*-6), 8.43 (s, 1H, Ar-*H*-3), 8.41 – 8.38 (m, 1H, Ar-*H*-5), 8.17 (m_c (d), 4H, *J* = 8.4 Hz, Ar⁻-*H*-2,6) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 171.10 (s, Ar⁻-CO₂H), 170.49 (s, Tri-*C*-2), 167.31 (s, Tri-*C*-4,6), 165.99 (s, Ar-CO₂H), 150.27 (s, Ar-*C*-2), 139.40 (s, Ar-*C*-4), 138.50 (s, Ar⁻-*C*-1), 136.07 (s, Ar⁻-*C*-4), 133.14 (d, Ar-*C*-5), 132.43 (d, Ar-*C*-6), 131.55 (s, Ar-*C*-1), 130.32 (d, Ar⁻-*C*-2,6), 139.34 (d, Ar⁻-*C*-3,5), 124.87 (d, Ar-*C*-3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3069 (br., OH), 1692 (C=O), 1580, 1513, 1408 (arom. C=C, arom. C=N), 1358 (C-N-Val.), 1238 (Aryl-NO₂), 828 (1,4-disubst. Aryl, 1,2,4-trisubst. Aryl) cm⁻¹.

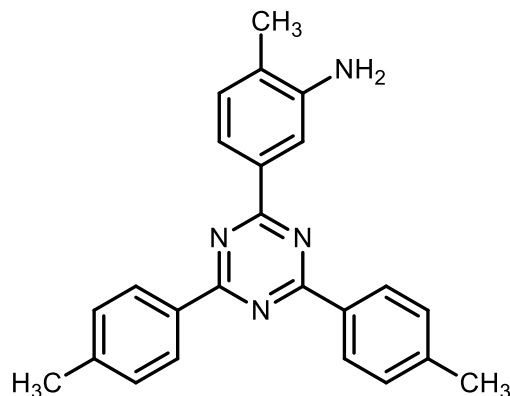
MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 486 (18) [M]⁺.

HRMS (EI): *m/z* = ber. 486.0811; gef. 486.0797 (Δ 2.9 ppm).

EA (C₂₄H₁₄N₄O₈) (486.39): ber. C 59.26 H 2.90 N 11.52; (C₂₄H₁₄N₄O₈·1.8H₂O) (518.76):
ber. C 55.57 H 3.42 N 10.80; gef. C 55.18 H 3.72 N 10.55.

8.2.2.8 2-(3-Amino-4-methylphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin (89)

Zu einer Lösung von 2.50 g (6.83 mmol) 2-(4-Methyl-3-nitrophenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin (**70**) in 250 mL Dichlormethan wurden unter Stickstoffatmosphäre 500 mg Palladium auf Aktivkohle (10 %) gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 30 min mit Wasserstoff gespült und für 2 d unter Wasserstoffatmosphäre (1 bar) bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über Celite filtriert und säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan, $R_f = 0.39$) gereinigt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.



Ausbeute: 1.95 g (5.33 mmol, 78 %).

Schmp.: 273 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.64$ (m_c (d), 4H, $J = 8.1$ Hz, Ar⁻-H-2,6), 8.12 (dd, 1H, $J = 7.8$ Hz, $J = 1.6$ Hz, Ar-H-6), 8.07 (d, 1H, $J = 1.6$ Hz, Ar-H-2), 7.36 (m_c (d), 4H, $J = 8.1$ Hz, Ar⁻-H-3,5), 7.23 (d, 1H, $J = 7.8$ Hz, Ar-H-5), 3.80 (s, 2H, NH_2), 2.47 (s, 6H, Ar⁻- CH_3), 2.27 (s, 3H, Ar- CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 171.52$ (s, Tri-C-2), 171.33 (s, Tri-C-4,6), 144.80 (s, Ar-C-3), 142.79 (s, Ar⁻-C-4), 135.30 (s, Ar-C-1), 133.83 (s, Ar⁻-C-1), 130.70 (d, Ar-C-5), 129.30 (d, Ar⁻-C-3,5), 128.90 (d, Ar⁻-C-2,6), 127.22 (s, Ar-C-4), 119.52 (d, Ar-C-6), 114.92 (q, Ar-C-2), 21.71 (Ar⁻- CH_3), 17.65 (q, Ar- CH_3) ppm.

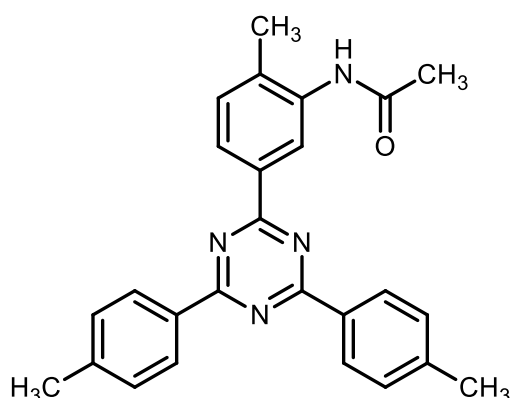
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3400, 3347$ (Aryl- NH_2), 3031, 3009 (Aryl-H), 2977, 2927, 2852 (CH-Val.), 1610, 1583, 1508, 1406 (arom. C=C, arom. C=N), 1357 (C-N-Val.), 797 (1,4 disubst. Aryl, 1,3,4-trisubst. Aryl) cm^{-1} .

HRMS (EI): $m/z =$ ber. 366.1844; gef. 366.1834 (Δ 2.8 ppm).

EA ($\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_4$) (366.46): ber. C 78.66 H 6.05 N 15.29; gef. C 78.31 H 6.01 N 15.52.

8.2.2.9 2-(3-Acetamido-4-methylphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin (86)

Eine Lösung von 200 mg (546 μmol) 2-(3-Amino-4-methylphenyl)-4,6-bis-(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin (**89**) in 3 mL Dichlormethan und 100 μL (1.24 mmol) Pyridin wurde bei 0 °C langsam mit 80 μL (5.61 μmol) Acetylchlorid versetzt (DC-Kontrolle, Kieselgel, Chloroform/Methanol, 20:1, $R_f = 0.39$). Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde die Reaktionslösung mit 20 mL



Dichlormethan in einen Scheidetrichter überführt und zweimal mit je 20 mL dest. Wasser und zweimal mit je 20 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Die vereinigten org. Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde aus Chloroform/Petrolether (30 – 60 °C) in der Siedehitze umkristallisiert und ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 351 mg (859 μmol , 78 %).

Schmp.: >300 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 323 K): $\delta = 9.02$ (s, 1H, NH), 8.67 (d, 4H, $J = 8.0$ Hz, Ar $^{\text{H}}$ -2,6), 8.54 (d, 1H, $J = 7.9$ Hz, Ar $^{\text{H}}$ -5), 7.42 (d, 1H, $J = 7.9$ Hz, Ar $^{\text{H}}$ -6), 7.39 (d, 4H, $J = 8.0$, Ar $^{\text{H}}$ -3,5), 7.04 (s, 1H, Ar $^{\text{H}}$ -2), 2.50 (s, 6H, Ar $^{\text{C}}$ - CH_3), 2.41 (s, 3H, Ar- CH_3), 2.31 (s, 3H, NHCOCH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 323 K): $\delta = 171.54$ (s, Tri-C-4,6), 171.46 (s, Tri-C-2), 170.71 (s, NHCOCH_3), 143.51 (s, Ar-C-3), 142.81 (s, Ar $^{\text{C}}$ -C-4), 136.52 (s, Ar-C-1), 132.66 (s, Ar $^{\text{C}}$ -C-1), 130.94 (d, Ar-C-6), 129.90 (d, Ar $^{\text{C}}$ -C-3,5), 129.31 (d, Ar-C-2), 129.08 (d, Ar $^{\text{C}}$ -C-2,6), 128.54 (s, Ar-C-4), 126.51 (d, Ar-C-5), 29.73 (q, NHCOCH_3), 21.69 (q, Ar $^{\text{C}}$ - CH_3), 18.21 (q, Ar- CH_3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3272$ (NH – Val.), 3072, 3034, (Aryl-H), 2974, 2920, 2857 (CH-Val.), 1653 (C=O), 1611, 1583, 1512, 1406 (arom. C=C, arom. C=N), 1540 (NH-Def.), 1357 (C-N-Val.), 802 (1,4-disubst. Aryl, 1,3,4-disubst. Aryl) cm^{-1} .

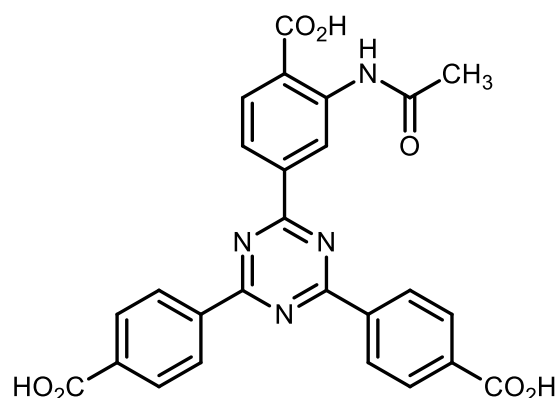
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 408 (100) $[\text{M}]^+$, 132 (86) $[\text{M} - \text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2 - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}]^+$, 118 (99) $[\text{M} - \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}]^+$.

HRMS (EI): m/z = ber. 408.1950; gef. 408.1940 (Δ 2.5 ppm).

EA (C₂₆H₂₄N₄O) (408.49): ber. C 76.45 H 5.92 N 13.72; gef. C 76.39 H 5.93 N 13.60.

8.2.2.10 2-[3-Acetamido-4-carboxyphenyl]-4,6-bis(4-carboxyphenyl)-1,3,5-triazin (90)

Eine Lösung von 200 mg (494 μ mol) 2-(3-Acetamido-4-methylphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin (**86**) in 12 mL Pyridin wurde mit 1.07 g (2.96 mmol) Tetrabutylammoniumpermanganat (**85**) versetzt und für 5 h bei 60 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch filtriert und der Rückstand mit 20 ml Natriumhydroxidlösung (2 M)



gewaschen. Das Filtrat wurde mit Salzsäure (6 M) angesäuert, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit dest. Wasser und Chloroform gewaschen. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 197 mg (395 μ mol, 87 %).

Schmp.: >300 °C.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 14.01 (br. s, 3H, CO₂H), 11.19 (s, 1H, NH), 9.63 (d, 1H, J = 1.6 Hz, Ar-*H*-2), 8.67 (d, 4H, J = 8.4 Hz, Ar'-*H*-2,6), 8.30 (dd, 1H, J = 8.3 Hz, J = 1.6 Hz, Ar-*H*-6), 8.12 (d, 4H, J = 8.4 Hz, Ar'-*H*-3,5), 8.08 (d, 1H, J = 8.3 Hz, Ar-*H*-5), 2.18 (s, 3H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 170.87 (s, Tri-*C*-2), 170.83 (s, Tri-*C*-4,6), 170.74 (s, CONH), 169.35 (s, Ar-CO₂H), 168.99 (s, Ar'-CO₂H), 141.33 (s, Ar-*C*-3), 139.70 (s, Ar-*C*-1), 139.14 (s, Ar'-*C*-4), 135.09 (s, Ar'-*C*-1), 131.82 (d, Ar-*C*-5), 130.15 (d, Ar'-*C*-3,5), 129.11 (d, Ar'-*C*-2,6), 122.18 (d, Ar-*C*-6), 121.28 (s, Ar-*C*-4), 120.62 (d, Ar-*C*-2), 25.20 (q, CH₃) ppm.

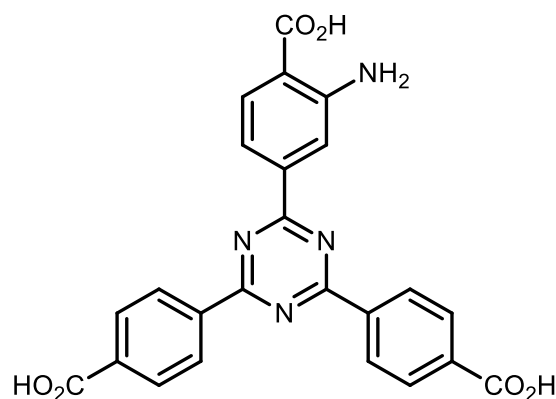
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3204 (NH-Val.), 3092 (br., OH), 3027 (Aryl-H), 2983, 2939 (CH-Val.), 1687 (C=O), 1615, 1579, 1511, 1407 (arom. C=C, arom. C=N), 1427 (CH-Def.), 1357 (C-N-Val.), 768 (1,4-disubst. Aryl, 1,3,4-trisubst. Aryl) cm^{-1} .

HRMS (EI): m/z = ber. 480.1069 [M – H₂O]; gef. 480.1058 (Δ 2.4 ppm).

EA(C₂₆H₁₈N₄O₇) (498.44): ber. C 62.65 H 3.64 N 11.24; (C₂₆H₁₈N₄O₇·2H₂O) (534.22):
ber. C 58.43 H 4.15 N 10.48; gef. C 58.35 H 4.22 N 10.22.

8.2.2.11 2-(3-Amino-4-carboxyphenyl)-4,6-bis(4-carboxyphenyl)-1,3,5-triazin (87)

Eine Lösung von 150 mg (301 μmol) 2-[3-Acetamido-4-carboxyphenyl]-4,6-bis(4-carboxyphenyl)-1,3,5-triazin (**90**) in 3 mL Natriumhydroxidlösung (2 M) wurde für 5 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit halbkonz. Salzsäure angesäuert, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und gründlich mit dest. Wasser und anschließend mit Chloroform gewaschen.



Ausbeute: 115 mg (253 μmol , 84 %).

Schmp.: >300 °C.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 8.82 (m_c (d) 4H, J = 8.3 Hz, Ar'-H-2,6), 8.24 (d, 1H, J = 1.5 Hz, Ar-H-2), 8.19 (m_c (d), 4H, J = 8.3 Hz, Ar'-H-3,5), 7.94 (d, 1H, J = 8.4 Hz, Ar-H-5), 7.83 (dd, 1H, J = 8.4 Hz, J = 1.5 Hz, Ar-H-6) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 171.15 (s, Tri-C-2), 170.93 (s, Tri-C-4,6), 169.60 (s, Ar-CO₂H), 167.27 (s, Ar'-CO₂H), 151.58 (s, Ar-C-3), 139.89 (s, Ar-C-1), 139.46 (s, Ar'-C-1), 135.13 (s, Ar'-C-4), 132.29 (d, Ar-C-5), 130.27 (d, Ar'-C-3,5), 129.29 (d, Ar'-C-2,6), 117.26 (d, Ar-C-2), 114.89 (d, Ar-C-6), 113.60 (s, Ar-C-4) ppm.

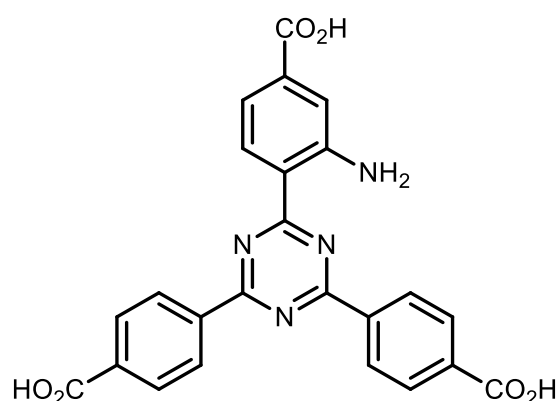
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3200 (br., OH, NH₂), 1691 (C=O), 1620, 1581, 1509, 1403 (arom. C=C, arom. C=N), 1355 (C-N-Val.), 759 (1,4-disubst. Aryl, 1,3,4-trisubst. Aryl) cm^{-1} .

HRMS (EI): m/z = ber. 456.1069; gef. 456.1056 (Δ 2.9 ppm).

EA ($C_{24}H_{16}N_4O_6$) (456.41): ber. C 63.16 H 3.53 N 12.28; ($C_{24}H_{16}N_4O_6 \cdot 1.6H_2O$) (485.19)
ber. C 59.41 H 3.99 N 11.54; gef. C 59.16 H 3.78 N 11.61.

8.2.2.12 2-(2-Amino-4-carboxyphenyl)-4,6-bis(4-carboxyphenyl)-1,3,5-triazin (88)

Ein Gemisch aus 2.50 g (5.18 mmol) 2-(4-Carboxy-2-nitrophenyl)-4,6-bis(carboxyphenyl)-1,3,5-triazin (**71**) und 11.7 g (51.8 mmol) Zinn(II)chlorid-Hydrat in 32.5 mL (65.0 mmol) Essigsäure (2 M) und 250 mL Ethanol wurde für 48 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in dest. Wasser aufgenommen.



Das wässr. Gemisch wurde mittels Natriumhydroxidlösung (2 M) auf einen pH = 9.5 – 10.0 eingestellt und der gelbe Niederschlag über Celite filtriert. Das Filtrat wurde mittels konz. Salzsäure auf einen pH = 3.5 – 4.0 eingestellt, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.49 g (3.27 mmol, 63 %).

Schmp.: >300 °C.

1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6): δ = 8.72 (m_c (d)*, 1H, Ar- H -6), 8.71 (m_c (d), 4H, J = 8.2 Hz, Ar'- H -2,6), 8.19 (m_c (d), 4H, J = 8.2 Hz, Ar'- H -3,5), 7.66 (br. s, 2H, NH_2), 7.58 (d, 1H, J = 1.3 Hz, Ar- H -3), 7.22 (dd, 1H, J = 8.4 Hz, J = 1.3 Hz, Ar- H -5) ppm.

*Duplett überlappt mit nachfolgendem Signal. Bestimmung der Kopplungskonstante nicht möglich.

^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6): δ = 171.97 (s, Tri- C -2), 169.86 (s, Tri- C -4,6), 167.39 (s, Ar- CO_2H), 167.21 (s, Ar'- CO_2H), 151.32 (s, Ar- C -2), 138.41 (s, Ar'- C -1), 136.57 (s, Ar'- C -4), 136.22 (s, Ar- C -4), 131.06 (d, Ar- C -6), 129.81 (d, Ar'- C -3,5), 128.59 (d, Ar'- C -2,6), 118.55 (d, Ar- C -3), 116.93 (s, Ar- C -1), 115.38 (d, Ar- C -5) ppm.

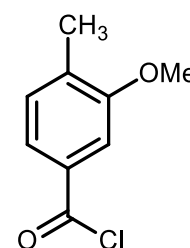
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3300 (br., OH, NH), 1691 (C=O), 1619, 1581, 1499 (arom. C=C, arom. C=N), 1355 (C-N-Val.), 760 (1,4-disubst. Aryl, 1,2,4-trisubst. Aryl) cm^{-1} .

HRMS (EI): m/z = ber. 456.1070; gef. 456.1070 (Δ 0.0 ppm).

EA ($\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_6$) (456.11): ber. C 63.16 H 3.53 N 12.28; ($\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (474.42):
ber. C 60.77 H 3.82 N 11.82; gef. C 60.65 H 3.65 N 11.73.

8.2.2.13 3-Methoxy-4-methyl-benzoesäurechlorid (92)

Eine Lösung von 1.00 g (5.95 mmol) 3-Methoxy-4-methyl-benzoesäure (91) in 5 mL Thionylchlorid wurde mit 2 Tropfen *N,N*-Dimethylformamid versetzt und für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Das überschüssige Thionylchlorid wurde destillativ entfernt. Das erhaltene braune Öl wurde ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.



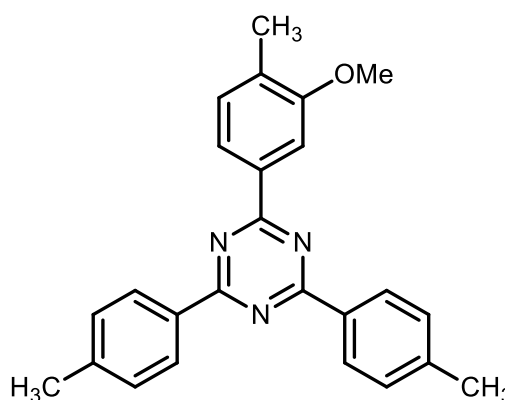
Ausbeute: nicht bestimmt (s. Folgestufe).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.69 (dd, 1H, J = 7.9 Hz, J = 1.7 Hz, Ar-*H*-6), 7.48 (d, 1H, J = 1.7 Hz, Ar-*H*-2), 7.25 (d, 1H, J = 7.9 Hz, Ar-*H*-5), 3.89 (s, 3H, OCH₃), 2.29 (s, 3H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 168.16 (s, COCl), 157.87 (s, Ar-*C*-3), 135.97 (s, Ar-*C*-4), 131.91 (s, Ar-*C*-1), 130.75 (d, Ar-*C*-5), 124.68 (d, Ar-*C*-6), 111.33 (d, Ar-*C*-2), 55.54 (q, OCH₃), 16.72 (q, CH₃) ppm.

8.2.2.14 2-(3-Methoxy-4-methylphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin (93)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.20 g (max. 6.02 mmol, Rohprodukt der Vorstufe) 3-Methoxy-4-methyl-benzoesäurechlorid (92) in 20 mL Chloroform gelöst und bei 0 °C mit 925 μ L (7.22 mmol) Antimon(V)chlorid versetzt. Der Reaktionsansatz wurde für 1 h bei Raumtemp. gerührt und 16 h unter Rückfluss erhitzt. Der entstandene gelbe Feststoff wurde abfiltriert und



bei 0 °C in 70 mL Ammoniak (28 %) gegeben und für 2 h bei Raumtemp. gerührt. Der farblose Feststoff wurde abfiltriert und das Antimonoxid mittels Soxhlet-Extraktion (24 h, Chloroform) abgetrennt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das erhaltene Rohprodukt über Kieselgel filtriert (Kieselgel, 0.04 – 0.063 nm, Dichlormethan, R_f = 0.95). Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.31 g (3.42 mmol, 57 %).

Schmp.: 191 – 193 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.64 (m_c (d), 4H, J = 8.1 Hz, Ar⁻-H-2,6), 8.30 (m_c (d), 1H, J = 7.8 Hz, Ar⁻-H-6), 8.22 (m_c, 1H, Ar⁻-H-2), 7.36 (m_c (d), 4H, J = 8.1 Hz, Ar⁻-H-3,5), 7.31 (d, 1H, J = 7.8 Hz, Ar⁻-H-5), 4.03 (s, 3H, OCH₃), 2.47 (s, 6H, Ar⁻-CH₃), 2.33 (s, 3H, Ar-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 171.38 (s, Tri-C-2), 171.34 (s, Tri-C-4,6), 157.93 (s, Ar-C-3), 142.88 (s, Ar⁻-C-4), 135.34 (s, Ar-C-1), 133.71 (s, Ar⁻-C-1), 131.82 (s, Ar-C-4), 130.69 (d, Ar-C-5), 129.33 (d, Ar⁻-C-3,5), 128.89 (d, Ar⁻-C-2,6), 121.38 (d, Ar-C-6), 109.70 (d, Ar-C-2), 55.45 (q, OCH₃), 21.73 (q, Ar⁻-CH₃), 16.58 (q, Ar-CH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3066, 3034 (Aryl-H), 2923 (CH-Val.), 2844 (OCH₃), 1609, 1584, 1509, 1406 (arom. C=C, arom. C=N), 1462 (CH-Def.), 1355 (C-N-Val.), 798 (1,4-disubst. Aryl, 1,3,4-trisubst. Aryl) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 381 (100) [M]⁺, 118 (99) [CH₃-C₆H₄-CN]⁺.

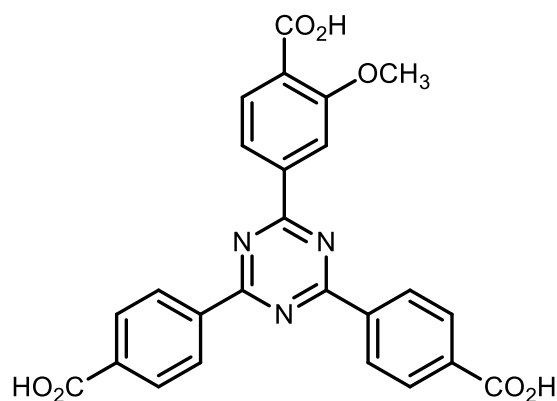
HRMS (EI): m/z = ber. 381.1841; gef. 381.1825 (Δ 4.2 ppm).

EA (C₂₄H₂₃N₃O) (381.47): ber. C 78.71 H 6.08 N 11.02; gef. C 78.85 H 6.09 N 11.33.

8.2.2.15 2-(4-Carboxy-3-methoxyphenyl)-4,6-bis(4-carboxyphenyl)-1,3,5-triazin (94)

Eine Lösung von 100 mg (264 μ mol) 2-(3-Methoxy-4-methylphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin (**93**) in 4 mL Pyridin wurde mit 571 mg (1.58 mmol) Tetrabutylammoniumpermanganat (**85**) versetzt und für 5 h bei 60 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch filtriert und der Rückstand mit 5 ml Natriumhydroxidlösung (2 M) gewaschen.

Das Filtrat wurde mit Salzsäure (6 M) angesäuert, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit dest. Wasser und Chloroform gewaschen. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.



Ausbeute: 99 mg (211 μmol , 80 %).

Schmp.: >300 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): δ = 8.81 (d, 4H, J = 8.4 Hz, Ar'-H-3,5), 8.35 (s, 1H, Ar-H-2), 8.35 – 8.33 (m, 1H, Ar-H-6), 8.18 (d, 4H, J = 8.4 Hz, Ar'-H-2,6), 7.85 (d, 1H, J = 7.8 Hz, Ar-H-5), 4.03 (s, 3H, OCH₃) ppm.

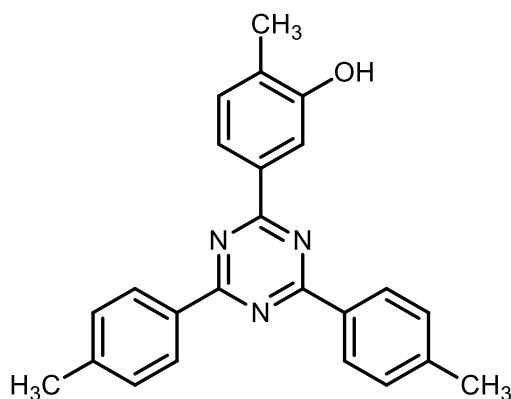
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6): δ = 171.03 (s, Tri-C-4,6), 170.80 (s, Tri-C-2), 167.51 (s, Ar'-CO₂H), 167.27 (s, Ar-CO₂H), 158.57 (s, Ar-C-3), 139.38 (s, Ar'-C-4), 139.24 (Ar-C-1), 135.17 (s, Ar'-C-1), 131.35 (d, Ar-C-5), 130.29 (d, Ar'-C-2,6), 129.41 (d, Ar'-C-3,5), 126.41 (s, Ar-C-4), 121.11 (d, Ar-C-2), 112.26 (d, Ar-C-6), 56.48 (q, OCH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3200 (br., OH), 1691 (C=O), 1618, 1578, 1505 (arom. C=C, arom. C=N), 1360 (C-N-Val.), 1258 (Aryl-OCH₃) 776 (1,4-disubst. Aryl, 1,2,4-trisubst. Aryl) cm⁻¹.

HRMS (EI): m/z = ber. 471.1067; gef. 471.1099 (Δ 7.0 ppm).

8.2.2.16 2-(3-Hydroxy-4-methylphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin (95)

Eine Lösung von 300 mg (768 μmol) 2-(3-Methoxy-4-methylphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin (**93**) in 15 mL Dichlormethan wurde bei -78 °C mit 1.73 mL (1.73 mmol) Bortribromid (1 M in Dichlormethan) versetzt und für 16 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf wenig Eiswasser gegeben und die wässr. Phase zweimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden mit 50 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das farblose Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, 0.04 - 0.063 nm, Dichlormethan, R_f = 0.88). Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.



Ausbeute: 226 mg (615 μmol , 78 %).

Schmp.: 285 °C.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃): δ = 8.64 (m_c (d), 4H, J = 8.3 Hz, Ar⁻-H-2,6), 8.27 (dd, 1H, J = 7.8 Hz, J = 1.5 Hz, Ar-H-6), 8.17 (d, 1H, J = 1.5 Hz, Ar-H-2), 7.36 (m_c (d), 4H, J = 8.3 Hz, Ar⁻-H-3,5), 7.31 (d, 1H, J = 7.8 Hz, Ar-H-5), 4.91 (br. s, 1H, OH), 2.47 (s, 6H, Ar⁻-CH₃), 2.37 (s, 3H, Ar-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 171.43 (s, Tri-C-4,6), 171.02 (s, Tri-C-2), 153.97 (s, Ar-C-3), 142.93 (s, Ar⁻-C-4), 135.72 (s, Ar-C-1), 133.68 (s, Ar⁻-C-1), 131.25 (d, Ar-C-5), 129.34 (d, Ar⁻-C-3,5), 128.98 (s, Ar-C-4), 128.91 (d, Ar⁻-C-2,6), 121.55 (d, Ar-C-6), 114.84 (d, Ar-C-2), 21.71 (q, Ar⁻-CH₃), 16.08 (Ar-CH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3485 (OH), 3033 (Aryl-H), 2982, 2916, 2856 (CH-Val.), 1612, 1584, 1509, 1407 (arom. C=C, arom. C=N), 1360 (C-N-Val.), 798 (1,4-disubst. Aryl, 1,3,4-trisubst. Aryl) cm⁻¹.

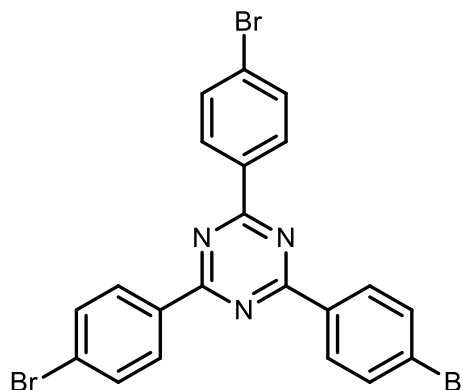
HRMS (EI): m/z = ber. 367.1684; gef. 367.1682 (Δ 0.60 ppm).

EA (C₂₄H₂₁N₃O) (376.44): ber. C 78.45 H 5.76 N 11.44; gef. C 78.11 H 5.80 N 11.30.

8.2.3 *p*-Bromphenyl-substituierte Triazine

8.2.3.1 2,4,6-Tris(4-bromphenyl)-1,3,5-triazin (97)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 3.46 g (19.0 mmol) *p*-Brombenzonnitril (**100**) bei 0 °C portionsweise in 5.85 mL (66.6 mmol) Trifluormethansulfonsäure gegeben und für 16 h bei Raumtemp. gerührt. Das gelbe Reaktionsgemisch wurde auf Eiswasser gegeben und der farblose Feststoff abfiltriert. Es wurde mit einem Gemisch aus Dichlormethan/Aceton (1:1) gewaschen.



Ausbeute: 3.13 g (5.74 mmol, 91 %) (Lit.^[184]: 89%).

Schmp.: >300 °C (Lit.^[215]: 350 – 354 °C).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.60 (d, 6H, *J* = 8.6 Hz, Ar-*H*-2,6), 7.71 (d, 6H, *J* = 8.6 Hz, Ar-*H*-3,5) ppm.

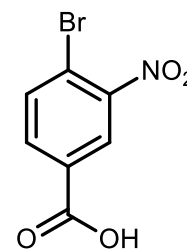
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 171.29 (s, Tri-*C*-2,4,6), 134.97 (s, Ar-*C*-1), 132.09 (d, Ar-*C*-3,5), 130.55 (d, Ar-*C*-2,6), 127.90 (s, Ar-*C*-4) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 544/546 (45/44) [M]⁺, 181/183 (97/96) [M/3]⁺, 102 (100) [M/3 - Br]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3060 (Aryl-H), 1591 (arom. C=C), 1579, 1510, 1485 (arom. C=N), 1368 (C-N-Val.), 1067 (Aryl-Br), 801 (1,4-disubst. Aryl) cm⁻¹.

8.2.3.2 4-Brom-3-nitrobenzoesäure (102)

Zu einer auf 0 °C gekühlten Mischung aus 6.2 mL (0.15 mmol) konz. Salpetersäure und 15.2 mL konz. Schwefelsäure (300 mmol) wurde portionsweise 5.00 g (24.9 mmol) *p*-Brombenzoesäure (**101**) so zugegeben, dass die Temperatur 5 °C nicht überstieg. Der Reaktionsansatz wurde 3 h bei 0 °C und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eiswasser gegeben, der farblose Feststoff abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen.



Ausbeute: 6.00 g (24.4 mmol, 98 %) (Lit.^[215]: 96 %).

Schmp.: 202 °C.

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 8.46 – 8.42 (m, 1H, Ar-*H*-2), 8.09 – 8.05 (m, 2H, Ar-*H*-5,6) ppm.

¹³C-NMR (50 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 164.96 (s, CO₂H), 149.70 (s, Ar-C-3), 135.38 (d, Ar-C-6), 132.4 (d, Ar-C-5), 131.70 (s, Ar-C-1), 125.87 (d, Ar-C-2), 118.03 (Ar-C-4) ppm.

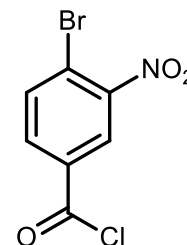
MS (EI, 70 eV): m/z = 245/247 (95/100) [M]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z = 246/248 (100/99) [M + H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3082 (Aryl-H), 2820 (br., OH), 1684 (C=O), 1595 (arom. C=C), 1530, 1303 (NO₂), 1034 (Aryl-Br), 907, 809 (1,2,4-trisubst. Aryl) cm⁻¹.

8.2.3.3 4-Brom-3-nitrobenzoesäurechlorid (103)

Eine Lösung von 4.00 g (80.0 mmol) 4-Brom-3-nitrobenzoesäure (**102**) in 24 mL Thionylchlorid wurde für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Das überschüssige Thionylchlorid wurde i. Vak. entfernt. Es wurde ein gelbes Öl erhalten. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.



Ausbeute: nicht bestimmt (s. Folgestufe).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.54 (d, 1H, *J* = 2.2 Hz, Ar-*H*-2), 8.13 (dd, 1H, *J* = 8.5 Hz, *J* = 2.2 Hz, Ar-*H*-6), 7.94 (d, 1H, *J* = 8.5 Hz, Ar-*H*-5) ppm.

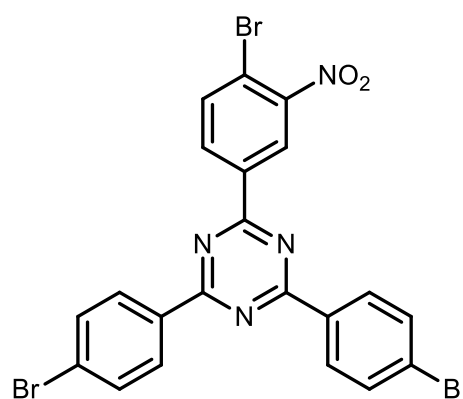
^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 165.97$ (s, COCl), 150.17 (s, Ar-C-3), 136.15 (d, Ar-C-6), 134.17 (d, Ar-C-5), 133.58 (s, Ar-C-1), 127.69 (d, Ar-C-2), 122.60 (s, Ar-C-4) ppm.

MS (EI, 70 eV): $m/z = 264/262$ (14/11) $[\text{M}]^+$, $229/227$ (96/100) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$.

MS (CI, Isobutan): $m/z = 265/263$ (100/94) $[\text{M} + \text{H}]^+$, $229/227$ (45/40) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$.

8.2.3.4 2-(4-Brom-3-nitrophenyl)-4,6-bis(4-bromphenyl)-1,3,5-triazin (104)

Unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung von 8.86 g (max. 33.5 mmol, Rohprodukt der Vorstufe) 4-Brom-3-nitro-benzoesäurechlorid (**103**) und 12.5 g (68.7 mmol) *p*-Brombenzonnitril (**100**) in 120 mL Chloroform bei 0 °C mit 5.23 mL (40.8 mmol) Antimon(V)chlorid versetzt. Der Reaktionsansatz wurde für 1 h bei Raumtemp. gerührt und für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Der entstandene gelbe



Feststoff wurde abfiltriert, mit Chloroform gewaschen und bei 0 °C portionsweise in 390 mL Ammoniak (28 %) gegeben und für 2 h bei Raumtemp. gerührt. Das farblose Produkt wurde per Soxhlet-Extraktion (Chloroform, 48 h) vom unlöslichen Rückstand getrennt.

Ausbeute: 10.3 g (17.6 mmol, 53 %).

Schmp.: >300 °C.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 323 K): $\delta = 9.11$ (d, 1H, $J = 1.8$ Hz, Ar-H-2), 8.74 (dd, 1H, $J = 8.4$ Hz, $J = 1.8$ Hz, Ar-H-6), 8.58 (d, 4H, $J = 8.5$ Hz, Ar-H-2,6), 7.98 (d, 1H, $J = 8.4$ Hz, Ar-H-5), 7.72 (d, 4H, $J = 8.5$ Hz, Ar-H-3,5) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 323 K): $\delta = 171.71$ (s, Tri-C-4,6), 169.39 (s, Tri-C-2), 150.47 (s, Ar-C-3), 136.69 (s, Ar-C-4), 135.30 (d, Ar-C-5), 134.40 (s, Ar-C-4), 132.62 (d, Ar-CH-6), 132.25 (d, Ar-C-3,5), 130.64 (d, Ar-C-2,6), 128.44 (s, Ar-C-1), 125.62 (d, Ar-C-2), 118.79 (s, Ar-C-1) ppm.

MS (EI, 70 eV): $m/z = 588/590/592/594$ (34/100/90/33) $[\text{M}]^+$.

MS (CI, Isobutan): $m/z = 589/591/593/595$ (34/100/87/43) $[\text{M} + \text{H}]^+$.

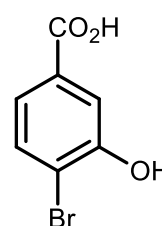
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3082 (Aryl-H), 1592, 1509, 1486 (arom. C=C, arom. C=N), 1578 (NO₂), 1350 (C-N-Val.), 806 (1,4-disubst. Aryl, 1,2,4-trisubst. Aryl) cm⁻¹.

HRMS (EI): m/z = ber. 589.8411; gef. 589.8391 (Δ 3.43 ppm).

EA (C₂₁H₁₁Br₃N₄O₂) (591.05): ber. C 42.67 H 1.88 N 9.48; gef. C 42.67 H 1.77 N 9.07.

8.2.3.5 4-Brom-3-hydroxy-benzoesäure (105)

Zu einer Lösung von 15.0 g (109 mmol) 3-Hydroxybenzoesäure (**104**) in einem Gemisch aus 60 mL Ethanol und 30 mL Essigsäure wurden langsam 11.2 mL (218 mmol) Brom getropft und für 30 min bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 90 mL Natriumthiosulfatlösung versetzt und das Ethanol i. Vak. entfernt. Das wässrig. Gemisch wurde fünfmal mit je 200 mL Essigsäureethylester extrahiert, die vereinigten org. Extrakte über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Wasser in der Siedehitze umkristallisiert und ein farbloser Feststoff erhalten.



Ausbeute: 12.19 g (56.2 mmol, 52 %) (Lit.^[220]: 40 %).

Schmp.: 225 – 227 °C.

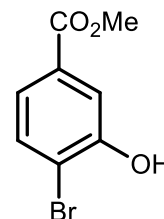
¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 13.04 (br. s, 1H, CO₂H), 10.62 (s, 1H, OH), 7.59 (d, 1H, J = 8.3 Hz, Ar-*H*-5), 7.51 (d, 1H, J = 2.0 Hz, Ar-*H*-2), 7.28 (dd, J = 8.3 Hz, J = 2.0 Hz, Ar-*H*-6) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 167.17 (s, CO₂H), 154.60 (s, Ar-*C*-3), 133.53 (d, Ar-*C*-5), 131.75 (s, Ar-*C*-1), 121.61 (d, Ar-*C*-6), 117.06 (d, Ar-*C*-2), 115.02 (s, Ar-*C*-4) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z = 216/218 (100/97) [M]⁺, 199, 201 (73, 70) [M – OH]⁺.

8.2.3.6 4-Brom-3-hydroxy-benzoesäuremethylester (106)

Eine Suspension von 12.2 g (56.2 mmol) 4-Brom-3-hydroxy-benzoesäure (**105**) in 120 mL Methanol wurde mit 12 mL konz. Schwefelsäure versetzt und für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt und das Methanol i. Vak. entfernt. Der wässrig. Rückstand wurde dreimal mit je 100 mL Essigsäureethylester extrahiert und die vereinigten org. Extrakte über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Filtrieren wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und ein farbloser Feststoff erhalten.



Ausbeute: 12.2 g (52.7 mmol, 94 %) (Lit.^[223]: k. A.).

Schmp.: 124 °C (Lit.^[223]: 120 – 122 °C).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.68 (d, 1H, J = 2.0 Hz, Ar-*H*-2), 7.54 (d, 1H, J = 8.3 Hz, Ar-*H*-5), 7.48 (dd, 1H, J = 8.3 Hz, J = 2.0, Ar-*H*-6), 5.75 (br. s, 1H, OH), 3.91 (s, 3H, CO₂CH₃) ppm.

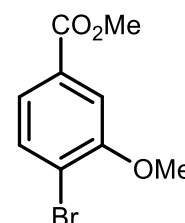
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 166.21 (s, CO₂CH₃), 152.38 (s, Ar-*C*-3), 132.18 (d, Ar-*C*-5), 131.28 (s, Ar-*C*-1), 122.69 (d, Ar-*C*-6), 117.07 (d, Ar-*C*-2), 115.55 (s, Ar-*C*-4), 52.38 (q, CO₂CH₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z = 230, 232 (63, 60) [M]⁺.

8.2.3.7 4-Brom-3-methoxy-benzoesäuremethylester (107)

Variante A:

Zu einer Lösung von 6.24 g (27.0 mmol) 4-Brom-3-hydroxy-benzoesäuremethylester (**106**) in 40 mL Aceton wurden 4.56 g (33.0 mmol) Kaliumcarbonat gegeben. Das Gemisch wurde mit 3.03 mL (32.0 mmol) Dimethylsulfat versetzt und für 3 h unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde der Reaktionsansatz mit 5 mL dest. Wasser versetzt und das Aceton i. Vak. entfernt. Der wässrig. Rückstand wurde mit dreimal je 100 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten org. Extrakte über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.



Ausbeute: 6.59 g (26.9 mmol, > 99 %) (Lit.^[224]: 99 %).

Variante B:

Zu einer Lösung von 1.00 g (4.61 mmol) 4-Brom-3-hydroxy-benzoesäure (**105**) in 10 mL *N,N*-Dimethylformamid wurden 2.54 g (18.4 mmol) Kaliumcarbonat gegeben. Das Gemisch wurde mit 863 μ L (13.8 mmol) Methyljodid versetzt und für 16 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 50 mL dest. Wasser wurde mit dreimal je 100 mL *tert*-Butylmethylether extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden einmal mit 100 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 938 mg (3.83 mmol, 83 %) (Lit.^[225]: 91 %).

Schmp.: 53 °C.

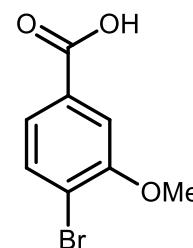
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.61 (d, 1H, J = 8.2 Hz, Ar-*H*-5), 7.55 (d, 1H, J = 1.8 Hz, Ar-*H*-2), 7.51 (dd, 1H, J = 8.2 Hz, J = 1.8 Hz, Ar-*H*-6), 3.95 (s, 3H, OCH₃), 3.92 (s, 3H, CO₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 166.40 (s, CO₂Me), 155.90 (s, Ar-*C*-3), 133.30 (d, Ar-*C*-5), 130.58 (s, Ar-*C*-1), 122.86 (d, Ar-*C*-6), 117.46 (s, Ar-*C*-4), 112.43 (d, Ar-*C*-2), 56.38 (q, OCH₃), 52.35 (q, CO₂CH₃) ppm.

HRMS (EI): m/z = ber. 243.9735; gef. 243.9744 (Δ 4.01 ppm).

8.2.3.8 4-Brom-3-methoxy-benzoesäure (**108**)

Eine Lösung von 6.52 g (27.1 mmol) 4-Brom-3-methoxy-benzoesäuremethylester (**107**) in 200 mL Methanol wurde mit 40 mL Natriumhydroxidlösung (2 M) versetzt und für 6 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 100 mL dest. Wasser wurde das Methanol i. Vak. entfernt und der wässrig. Rückstand mit dreimal je 100 mL Dichlormethan gewaschen.



Anschließend wurde die wässrig. Phase mittels Salzsäure (6 M) angesäuert, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 4.10 g (17.8 mmol, 66 %) (Lit.^[216]: 89 %).

Schmp.: 220 °C.

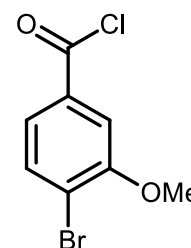
¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 13.21 (br. s, 1H, CO₂H), 7.71 (d, 1H, *J* = 8.2 Hz, Ar-*H*-5), 7.54 (d, 1H, *J* = 1.8 Hz, Ar-*H*-2), 7.46 (dd, 1H, *J* = 8.2 Hz, *J* = 1.8 Hz, Ar-*H*-6), 3.91 (s, 3H, OCH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 167.09 (s, CO₂H), 155.88 (s, Ar-*C*-3), 133.64 (d, Ar-*C*-5), 132.12 (s, Ar-*C*-1), 123.20 (d, Ar-*C*-6), 116.49 (s, Ar-*C*-4), 113.02 (d, Ar-*C*-2), 56.76 (q, OCH₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z = 230/232 (100/98) [M]⁺.

8.2.3.9 4-Brom-3-methoxy-benzoesäurechlorid (109)

Ein Gemisch aus 1.00 g (4.01 mmol) 4-Brom-3-methoxy-benzoesäure (**108**) in 5 mL Thionylchlorid wurde mit 10 μ L *N,N*-Dimethyl-formamid versetzt und für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Das überschüssige Thionylchlorid wurde anschließend destillativ entfernt und das als farbloser Feststoff erhaltene Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.



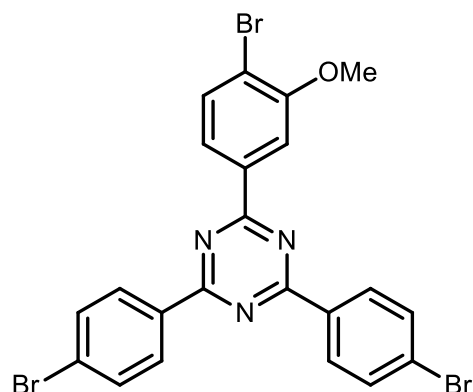
Ausbeute: nicht bestimmt (s. Folgestufe).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.70 (d, 1H, *J* = 8.3 Hz, Ar-*H*-5), 7.63 (dd, 1H, *J* = 8.3 Hz, *J* = 2.0 Hz, Ar-*H*-6), 7.54 (d, 1H, *J* = 2.0 Hz, Ar-*H*-2), 3.97 (s, 3H, OCH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 167.69 (s, COCl), 156.30 (s, Ar-*C*-3), 133.79 (d, Ar-*C*-5), 133.45 (s, Ar-*C*-1), 124.98 (d, Ar-*C*-6), 120.88 (s, Ar-*C*-4), 113.00 (d, Ar-*C*-2), 56.53 (q, OCH₃) ppm.

8.2.3.10 2-(4-Brom-3-methoxyphenyl)-4,6-bis(4-bromphenyl)-1,3,5-triazin (99)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.00 g (4.01 mmol) 4-Brom-3-methoxy-benzoesäurechlorid (**109**) und 1.46 g (8.02 mmol) *p*-Brombenzonnitril (**100**) in 25 mL Chloroform gelöst. Die Lösung wurde bei 0 °C mit 616 µL (4.81 mmol) Antimon(V)chlorid versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Das rote Oxoniumsalz wurde abfiltriert, mit Chloroform gewaschen und bei 0 °C



portionsweise in 50 mL Ammoniak (28 %) gegeben. Es wurde für 2 h bei Raumtemp. gerührt, der farblose Feststoff abfiltriert und über 24 h per Soxhlet mit Chloroform extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Feststoff aus Chloroform/Petrolether in der Siedehitze umkristallisiert. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.41 g (2.45 mmol, 61 %).

Schmp.: 203 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.57 (m_c (d), 4H, J = 8.7 Hz, Ar⁻-H-2,6), 8.23 (d, 1H, J = 1.8 Hz, Ar-H-2), 8.21 (dd, 1H, J = 8.2 Hz, J = 1.8 Hz, Ar-H-6), 7.72 (d, 1H, J = 8.2 Hz, Ar-H-5), 7.70 (m_c (d), J = 8.7 Hz, Ar⁻-H-3,5), 4.09 (s, OCH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 171.08 (s, Tri-C-4,6), 171.03 (s, Tri-C-2), 156.26 (s, Ar-C-3), 136.40 (s, Ar-C-1), 134.74 (s, Ar⁻-C-1), 133.60 (d, Ar-C-5), 132.01 (d, Ar⁻-C-3,5), 130.43 (d, Ar⁻-C-2,6), 127.84 (s, Ar⁻-C-4), 122.47 (d, Ar-C-6), 117.34 (s, Ar-C-4), 111.59 (d, Ar-C-2), 56.42 (q, OCH₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z = 572/574/576/578 (34/100/96/34) [M]⁺, 180 (85) [M - C₁₅H₁₀Br₂N₂O]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3033 (Aryl-H), 1598, 1505, 1485 (arom. C=C, arom. C=N), 1414 (C-N-Val.), 1251 (Aryl-OCH₃), 831 (1,4-disubst. Aryl, 1,2,4-trisubst. Aryl) cm⁻¹.

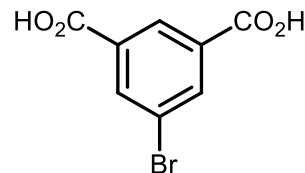
HRMS (EI): m/z = ber. 578.8625; gef. 578.8608 (Δ 3.12 ppm).

EA (C₂₂H₁₄Br₃N₃O) (576.08): ber. C 45.87 H 2.45 N 7.29; gef. C 46.09 H 2.46 N 6.94.

8.2.4 Biphenyl- und diphenylethin-substituierte Triazin-Linker

8.2.4.1 5-Bromisophthalsäure (128)

Eine Suspension (KPG-Rührer) von 10.0 g (60.2 mmol) Isophthalsäure (**119**) in 35 mL konz. Schwefelsäure wurde auf 60 °C erwärmt, portionsweise mit 13.4 g (75.6 mmol) *N*-Bromsuccinimid versetzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt.



Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 400 mL Eiswasser gegeben, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und aus viel Wasser in der Siedehitze umkristallisiert. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 11.9 g (48.7 mmol, 81 %) (Lit.^[239]: 86 %).

Schmp.: 285 °C.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 8.41 (m_c (t), 1H, *J* = 1.4 Hz, Ar-*H*-2), 8.24 (m_c (d), 2H, *J* = 1.4 Hz, Ar-*H*-4,6) ppm.

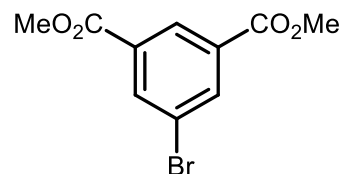
¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 165.26 (s, CO₂H), 135.62 (d, Ar-*C*-4,6), 133.45 (s, Ar-*C*-1,3), 128.75 (d, Ar-*C*-2), 121.92 (s, Ar-*C*-5) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* = 244/246 (100/99) [M]⁺.

MS (CI, Isobutan): *m/z* = 245/247 (100/93) [M + H]⁺.

8.2.4.2 5-Brom-dimethyl-isophthalsäurediester (129)

Eine Lösung von 6.26 g (25.6 mmol) 5-Brom-isophthalsäure (**128**) in 30 mL Methanol wurde mit 500 μ L konz. Schwefelsäure versetzt und für 6 h unter Rückfluss erhitzt (DC-Kontrolle, Kieselgel, Dichlormethan, *R_f* = 0.65). Die Reaktionsmischung wurde mit 50 mL dest. Wasser versetzt und vorsichtig mit einer Natriumhydrogencarbonatlösung (5 %) neutralisiert. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit dest. Wasser gewaschen.



Ausbeute: 6.69 g (24.5 mmol, 89 %).

Schmp.: 90 °C (Lit.^[244]: k. A.).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 8.59 (t, 1H, J = 1.5 Hz, Ar-*H*-2), 8.34 (d, 2H, J = 1.5 Hz, Ar-*H*-4,6), 3.95 (s, 6H, OCH₃) ppm.

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 164.96 (s, CO₂Me), 136.64 (d, Ar-*C*-4,6), 132.35 (s, Ar-*C*-1,3), 129.25 (d, Ar-*C*-2), 122.59 (s, Ar-*C*-5), 52.66 (q, OCH₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z = 272/274 (34/53) [M]⁺, 241/243 (100/98) [M – 2CH₃]⁺.

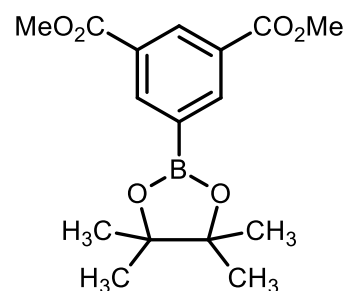
MS (CI, Isobutan): m/z = 273/275 (84/100) [M + H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3079, 3009 (Aryl-H), 2955 (CH-Val.), 2844 (OCH₃), 1718 (C=O), 1506 (arom. C=C), 1434, 1419 (CH-Def.), 1357 (C-O-Val.), 1004 (Aryl-Br), 814 (1,3,5-trisubst. Aryl) cm⁻¹.

8.2.4.3 5-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-isophthalsäuredimethylester (120)

Methode A:

Ein Gemisch aus 2.50 g (9.15 mmol) 5-Brom-dimethylisophthalsäuredimethylester (**129**), 2.80 g (11.0 mmol) Bis(pinakolato)diboron (**130**), 2.70 g (27.5 mmol) Kaliumacetat und 224 mg (275 μ mol) 1,1-Bis(diphenylphosphin-ferrocen)palladium(II)chlorid in 25 mL 1,4-Dioxan wurde für 24 h bei 80 °C gerührt (DC-Kontrolle, Kieselgel,



Petrolether/Essigsäureethylester, 8:1, R_f (Edukt) = 0.43, R_f (Produkt) = 0.30). Anschließend wurde das 1,4-Dioxan i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 100 mL dest. Wasser in einen Scheidetrichter überführt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 100 mL Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden mit 100 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Petrolether/Essigsäureethylester, 8:1). Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.71 g (8.47 mmol, 93 %) (Lit.^[249]: 81 %).

Methode B:

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.00 g (3.12 mmol) 5-Iodisophthalsäuredimethylester, 1.03 g (4.06 mmol) Bis(pinacolato)diboron (**130**) und 919 mg (9.36 mmol) Kaliumacetat in 50 mL 1,4-Dioxan gelöst. Anschließend wurden 76.4 mg (93.6 μ mol) 1,1-Bis(diphenylphosphin-ferrocen)palladium(II)chlorid hinzugegeben und 48 h bei 80 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 50 mL Essigsäureethylester und 50 mL dest. Wasser versetzt, und die Phasen wurden voneinander getrennt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 50 mL Essigsäureethylester extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten org. Extrakte zweimal mit je 100 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde über Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester, 7:1, $R_f = 0.32$) filtriert, um Reste des Katalysators abzutrennen. Ein farbloser Feststoff wurde erhalten.

Ausb.: 819 mg (2.56 mmol, 82 %) (Lit.^[251]: 78 %).

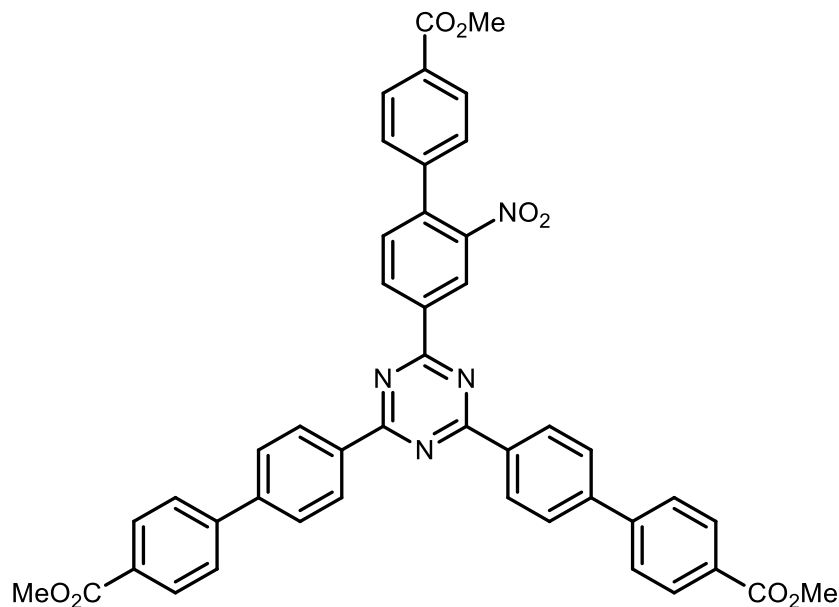
Schmp.: 125 – 127 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.76$ (t, 1H, $J = 1.8$ Hz, Ar-*H*-2), 8.63 (d, 2H, $J = 1.8$ Hz, Ar-*H*-4,6), 3.94 (s, 6H, OCH₃), 1.36 (s, 12H, C(CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 166.31$ (s, CO₂Me), 139.88 (d, Ar-*C*-4,6), 133.29 (s, Ar-*C*-1,3), 130.07 (d, Ar-*C*-2), 84.41 (s, C(CH₃)₂), 52.27 (q, OCH₃), 24.86 (q, C(CH₃)₂) ppm.
Das Kohlenstoffatom Ar-*C*-5 konnte nicht identifiziert werden.

MS (ESI, Dichlormethan/Methanol): $m/z = 321$ [M + H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3088$ (Aryl-H), 2984, 2955 (CH-Val.), 2844 (OCH₃), 1725 (C=O), 1601 (arom. C=C), 1436, 1417 (CH-Def.), 1371 (C-O-Val.), 879 (1,3,5-trisubst. Aryl) cm⁻¹.

8.2.4.4 2-[4'-(Methoxycarbonyl)-2-nitro-(1,1'-biphenyl)-4-yl]-4,6-bis[4'-(methoxycarbonyl)-(1,1'-biphenyl)-4-yl]-1,3,5-triazin (**122**)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 3.00 g (5.08 mmol) 2-(4-Brom-3-nitrophenyl)-4,6-bis(4-bromphenyl)-1,3,5-triazin (**98**), 4.10 g (22.8 mmol) 4-Methoxycarbonylphenylboronsäure (**121**), 7.00 g (33.0 mmol) Kaliumphosphat und 300 mg (260 μ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) in einem Gemisch aus 300 mL 1,4-Dioxan und 20 mL dest. Wasser für 48 h unter Rückfluss erhitzt (DC-Kontrolle, Kieselgel, Cyclohexan/Essigsäureethylester, 1:1, $R_f = 0.69$). Anschließend wurde das 1,4-Dioxan i. Vak. entfernt, der Rückstand mit 150 mL Chloroform in einen Scheidetrichter überführt, sowie zweimal mit je 100 mL dest. Wasser und einmal mit 50 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde in Chloroform mit Aktivkohle erhitzt, filtriert und aus Chloroform umkristallisiert. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.46 g (4.57 mmol, 90 %).

Schmp.: 174 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 9.22 (d, 1H, J = 1.7 Hz, Ar-*H*-3), 8.96 (dd, 1H, J = 8.0 Hz, J = 1.7 Hz, Ar-*H*-5), 8.81 (m_c (d), 4H, J = 8.6 Hz, Ar-*H*-2,6), 8.15 (m_c (d), 4H, J = 8.6 Hz, Ar-*H*-3',5'), 8.13 (m_c (d), 2H, J = 8.6 Hz, Ar-*H*-3',5'), 7.81 (m_c (d), 4H, J = 8.6 Hz, Ar-*H*-3,5), 7.74 (m_c (d), 4H, J = 8.6 Hz, Ar-*H*-2',6'), 7.61 (d, 1H, J = 8.0 Hz, Ar-*H*-6), 7.44 (m_c (d), 2H, J = 8.6 Hz, Ar-*H*-2',6'), 3.97 (s, 9H, OCH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 171.60 (s, Triazin-C-4,6), 169.34 (s, Triazin-C-2), 166.78 (s, Ar-CO₂Me), 166.49 (s, Ar-CO₂Me), 149.61 (s, Ar-C-2), 144.37 (s, Ar-C-1'), 144.33 (s, Ar-C-4), 141.37 (s, Ar-C-1'), 138.77 (s, Ar-C-1), 137.28 (s, Ar-C-4), 135.19 (s, Ar-C-1), 132.24 (d, Ar-C-5), 132.13 (d, Ar-C-6), 130.39 (s, Ar-C-4'), 130.25 (d, Ar-C-3',5'), 130.05 (d, Ar-C-3,5), 129.71 (s, Ar-C-4'), 129.66 (d, Ar-C-2',6'), 127.99 (d, Ar-C-2',6'), 127.57 (Ar-C-3',5'), 127.16 (d, Ar-C-2,6), 124.63 (d, Ar-C-3), 52.31 (q, Ar-CO₂CH₃), 52.22 (q, Ar-CO₂CH₃) ppm.

MS (MALDI, CCA): m/z = 757 [M + H]⁺, 767 [M + Na]⁺, 776 [M + K]⁺.

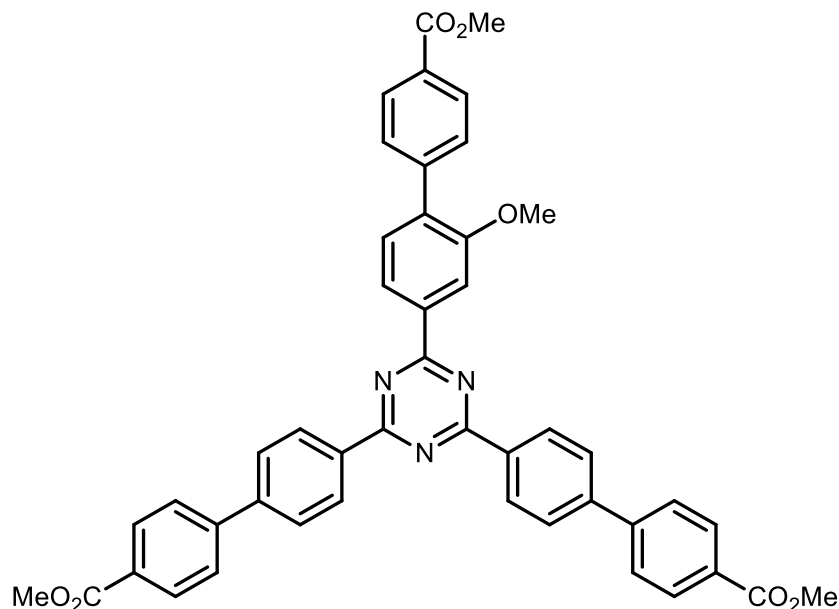
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3076, 3006 (Aryl-H), 2951, 2895 (CH-Val.), 2844 (OCH₃), 1717 (C=O), 1607, 1580, 1563, 1506 (arom. C=C, arom. C=N), 1535, 1314 (NO₂), 1434 (CH-Def.), 1357 (C-N-Val.), 1257, 1105 (CO₂Me), 813 (1,4-disubst. Aryl, 1,2,4-trisubst. Aryl) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 756 (65) [M]⁺, 726 (100) [M - CH₃O + H]⁺, 238 (61) [(M - C₁₅H₁₀N₂O₄)/2]⁺, 206 (70) [(M - C₁₅H₁₀N₂O₄)/2 - CH₃O]⁺, 178 (63) [(M - C₁₅H₁₀N₂O₄)/2 - C₂H₃O]⁺.

HRMS (EI): m/z = ber. 756.2219; gef. 756.2191 (Δ 3.9 ppm).

EA (C₄₅H₃₂N₄O₈) (756.76): ber. 71.42 H 4.26 N 7.40; gef. C 71.54 H 4.16 N 7.32.

8.2.4.5 2-[2-Methoxy-4'-(methoxycarbonyl)-(1,1'-biphenyl)-4-yl]-
4,6-bis[4'-(methoxycarbonyl)-(1,1'-biphenyl)-4-yl]-1,3,5-triazin (124)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 100 mg (174 μmol) **99**, 130 mg (783 μmol) 4-Methoxycarbonylphenylboronsäure (**121**) und 250 mg (1.18 mmol) Kaliumphosphat in einem Gemisch aus 10 mL 1,4-Dioxan und 1 mL dest. Wasser mit 19 mg (16 μmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) versetzt und für 48 h bei 100 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in 50 ml Chloroform aufgenommen und dreimal mit je 25 mL dest. Wasser und einmal mit 25 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und über Aktivkohle erhitzt. Anschließend wurde über Celite filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das erhaltene Rohprodukt aus Toluol/*n*-Heptan in der Siedehitze umkristallisiert. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 94 mg (127 μmol , 73 %).

Schmp.: 203 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.85 (d, 4H, J = 8.5 Hz, Ar'-H-2,6), 8.47 (dd, 1H, J = 7.9 Hz, J = 1.5 Hz, Ar-H-5), 8.40 (d, 1H, J = 1.5 Hz, Ar-H-3), 8.16 (d, 4H, J = 8.5 Hz, Ar'-H-3',5'), 8.12 (d, 2H, J = 8.5 Hz, Ar-H-3',5'), 7.83 (d, 4H, J = 8.5 Hz, Ar'-H-3,5), 7.76 (d, 4H, J = 8.5 Hz, Ar'-H-2',6'), 7.70 (d, 2H, J = 8.5 Hz, Ar-H-2',6'), 7.54 (d, 1H, J = 7.9 Hz, Ar-H-6), 4.04 (s, 3H, OCH₃), 3.97 (s, 6H, Ar'-CO₂CH₃), 3.96 (s, 3H, Ar-CO₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 171.18 (s, Tri-C-4,6), 171.17 (s, Tri-C-2), 167.01 (s, Ar⁻-CO₂Me), 166.85 (s, Ar-CO₂Me), 156.81 (s, Ar-C-2), 144.62 (s, Ar⁻-C-1[^]), 143.97 (s, Ar⁻-C-4), 142.58 (s, Ar-C-1[^]), 137.24 (s, Ar-C-4), 135.83 (s, Ar⁻-C-1), 133.82 (s, Ar-C-1), 130.98 (s, Ar-C-6), 130.23 (d, Ar⁻-C-3[^],5[^]), 129.56 (d, Ar⁻-C-2,6), 129.55 (d, Ar-C-2[^],6[^]), 129.52 (s, Ar⁻-C-4[^]), 129.36 (d, Ar-C-3[^],5[^]), 129.03 (s, Ar-C-4[^]), 127.53 (d, Ar⁻-C-3,5), 127.18 (d, Ar⁻-C-2[^],6[^]), 121.89 (d, Ar-C-5), 111.35 (d, Ar-C-3), 55.82 (q, OCH₃), 52.22 (q, Ar⁻-CO₂CH₃), 52.14 (q, Ar-CO₂CH₃) ppm.

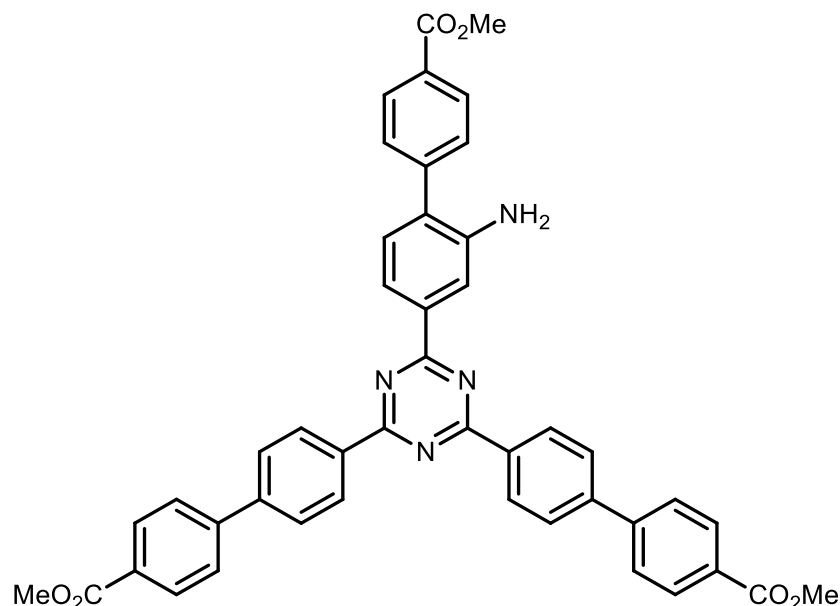
MS (EI, 70 eV): m/z = 741 (100) [M]⁺, 238 (69) [M - C₃₁H₂₃N₂O₅]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3005 (Aryl-H), 2954, 2878, 2840 (CH-Val.), 1715 (C=O), 1607, 1582, 1508, 1419 (arom. C=C, arom. C=N), 1434 (CH-Def.), 1360 (C-N-Val.), 1273 (Aryl-OCH₃), 812 (1,4-disubst. Aryl, 1,3,4-trisubst. Aryl) cm⁻¹.

HRMS (EI): m/z = ber. 741.2475; gef. 741.2465 (Δ 1.42 ppm).

EA (C₄₆H₃₅N₃O₇) (741.79): ber. C 74.48 H 4.76 N 5.66; gef. C 74.59 H 4.93 N 5.69.

8.2.4.6 2-[2-Amino-4'-carboxy-(1,1'-biphenyl)-4-yl]-4,6-bis[4'-carboxy-(1,1'-biphenyl)-4-yl]-1,3,5-triazin (123)



In einem Autoklaven wurden 100 mg (132 μ mol) **122** und 45 mg Palladium auf Aktivkohle (10 %) in 5 mL Dichlormethan vorgelegt und fünfmal mit Wasserstoff (5 bar) be- und entlüftet. Anschließend wurde für 5 d bei Raumtemp und 5 bar Wasserstoffdruck gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde aus Toluol/*n*-Heptan in der Siedehitze umkristallisiert. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 77 mg (0.11 mmol, 77 %).

Schmp.: 225 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.85 (d, 4H, J = 8.3 Hz, Ar'-*H*-3,5), 8.25 (dd, 1H, J = 8.0 Hz, J = 1.3 Hz, Ar-*H*-5), 8.20 (br. s, 1H, Ar-*H*-3), 8.17 (d, 2H, J = 8.2 Hz, Ar-*H*-3',5'), 8.16 (d, 4H, J = 8.4 Hz, Ar'-*H*-3',5'), 7.83 (d, 4H, J = 8.4 Hz, Ar'-*H*-2',6'), 7.70 (d, 4H, J = 8.3 Hz, Ar'-*H*-2,6), 7.64 (d, 2H, J = 8.2 Hz, Ar-*H*-2,6), 7.34 (d, 1H, J = 8.0 Hz, Ar-*H*-6), 3.97 (s, 3H, Ar-CO₂CH₃), 3.96 (s, 6H, Ar'-CO₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 171.36 (s, Tri-C-2), 171.08 (s, Tri-C-4,6), 166.85 (s, Ar⁻-CO₂Me), 166.79 (s, Ar-CO₂Me), 144.61 (s, Ar-C-2), 143.77 (s, Ar-C-1[^]), 143.67 (s, Ar⁻-C-1), 143.66 (s, Ar⁻-C-1[^]), 136.82 (s, Ar-C-4), 135.90 (s, Ar⁻-C-4), 130.94 (d, Ar-C-6), 130.68 (d, Ar⁻-C-3[^],5[^]), 130.45 (s, Ar⁻-C-4[^]), 130.20 (d, Ar-C-3[^],5[^]), 130.04 (s, Ar-C-1), 129.53 (d, Ar⁻-C-3,5), 129.32 (s, Ar-C-4), 128.94 (d, Ar-C-2[^],6[^]), 127.43 (d, Ar⁻-C-2,6), 127.15 (d, Ar⁻-C-2[^],6[^]), 119.58 (d, Ar-C-5), 116.09 (d, Ar-C-3), 52.24 (q, Ar-CO₂CH₃), 52.21 (q, Ar⁻-CO₂CH₃) ppm.

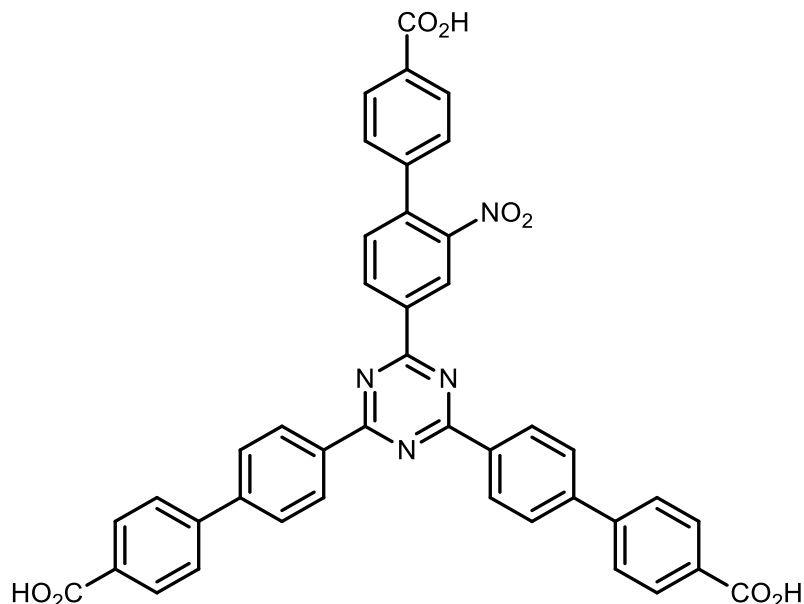
MS (EI, 70 eV): m/z = 726 (100) [M]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3350 (NH₂), 3001 (Aryl-H), 2954, 2846 (CH-Val.), 1715 (C=O), 1607, 1582, 1507, 1419 (arom. C=C, arom. C=N), 1434 (CH-Def.) 1360 (C-N-Val.), 812 (1,4-disubst. Aryl, 1,3,4-trisubst. Aryl) cm⁻¹.

HRMS (EI): m/z = ber. 726.2478; gef. 726.2465 (Δ 1.78 ppm).

EA (C₄₅H₃₄N₄O₆) (726.77): ber. C 74.73 H 7.71 N 4.72; (C₄₅H₃₄N₄O₆·1.3H₂O·0.5C₇H₈) (796.26): ber. C 73.16 H 5.14 N 7.04; gef. C 73.27 H 5.46 N 7.35.

8.2.4.7 2-[4'-Carboxy-2-nitro-(1,1'-biphenyl)-4-yl]-4,6-bis[4'-carboxy-(1,1'-biphenyl)-4-yl]-1,3,5-triazin (132)



In ein Gemisch aus 430 mL Tetrahydrofuran und 45 mL dest. Wasser wurden 3.30 g (4.36 mmol) **122** und 5.12 g (122 mol) Lithiumhydroxid-Monohydrat gegeben und für 48 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde das Tetrahydrofuran i.Vak. entfernt, der gelbe Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Salzsäure (3 M) angesäuert. Der ausgefallene gelbe Feststoff wurde abfiltriert und mit Wasser und Chloroform gewaschen.

Ausbeute: 2.99 g (4.18 mmol, 96 %).

Schmp.: >300 °C.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 8.99 (d, 1H, J = 1.4 Hz, Ar-*H*-2), 8.77 (dd, 1H, J = 7.9 Hz, J = 1.4 Hz, Ar-*H*-6), 8.58 (d, 4H, J = 8.3 Hz, Ar'-*H*-2,6), 8.00 (d, 4H, J = 8.3 Hz, Ar''-*H*-3',5'), 7.98 (d, 2H, J = 8.3 Hz, Ar-*H*-3',5'), 7.82 (d, 4H, J = 8.3 Hz, Ar'-*H*-3,5), 7.77 (d, 4H, J = 8.3 Hz, Ar'-*H*-2',6'), 7.64 (d, 1H, J = 7.9 Hz, Ar-*H*-5), 7.38 (d, 2H, J = 8.3 Hz, Ar-*H*-2',6') ppm.

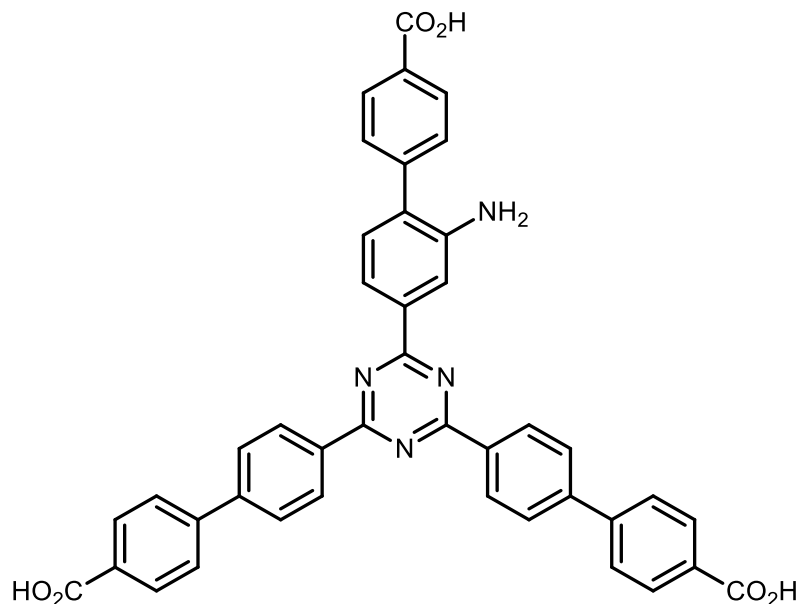
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6): δ = 171.07 (s, Tri-C-4,6), 169.14 (s, Tri-C-2), 167.40 (s, Ar⁻-CO₂H), 167.24 (s, Ar-CO₂H), 149.18 (d, Ar-C-3), 143.65 (s, Ar⁻-C-1[^]), 143.40 (s, Ar⁻-C-4), 141.08 (s, Ar-C-1[^]), 138.37 (s, Ar-C-4), 136.68 (s, Ar-C-1), 134.88 (s, Ar⁻-C-1), 132.93 (s, Ar-C-4[^]), 132.70 (d, Ar-C-6), 131.30 (s, Ar⁻-C-4[^]), 130.77 (d, Ar-C-5), 130.40 (d, Ar⁻-C-3[^],5[^]), 130.04 (d, Ar⁻-C-3,5), 129.72 (d, Ar-C-2[^],6[^]), 128.98 (d, Ar⁻-C-2,6), 127.71 (Ar-C-3[^],5[^]), 127.42 (d, Ar⁻-C-2[^],6[^]), 124.33 (s, Ar-C-2) ppm.

MS (MALDI, CCA): m/z = 715 [M + H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3400 (br., OH), 3005 (Aryl-H), 1714 (C=O), 1607, 1582, 1506, 1419 (arom. C=C, arom. C=N), 1510, 1316 (NO₂), 1359 (C-N-Val.), 813 (1,4-disubst. Aryl, 1,3,4-trisubst. Aryl) cm⁻¹.

EA (C₄₂H₂₆N₄O₈) (714.69): ber. C 70.58 H 3.67 N 7.84; (C₄₂H₂₆N₄O₈·1.35H₂O) (738.99): ber. C 68.69 H 3.91 N 7.58; gef. C 68.69 H 4.35 N 7.36.

8.2.4.8 2-[2-Amino-4'-carboxy-(1,1'-biphenyl)-4-yl]-4,6-bis[4'-carboxy-(1,1'-biphenyl)-4-yl]-1,3,5-triazin (133)



In ein Gemisch aus 430 mL Tetrahydrofuran und 45 mL dest. Wasser wurden 50 mg (69 μmol) **123** und 101 mg (2.41 mmol) Lithiumhydroxid-Monohydrat gegeben und für 48 h bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde das Tetrahydrofuran i.Vak. entfernt, der gelbe Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Salzsäure (3 M) angesäuert. Der ausgefallene gelbe Feststoff wurde abfiltriert und mit Wasser und Chloroform gewaschen.

Ausbeute: 47 mg (68 μmol , >99 %).

Schmp.: >300 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): δ = 13.02 (br. s, 3H, CO_2H), 8.81 (d, 4H, J = 8.5 Hz, Ar'-H-3,5), 8.25 (d, 1H, J = 1.6 Hz, Ar-H-3), 8.08 (d, 4H, J = 8.5 Hz, Ar'-H-3',5'), 8.05 (d, 2H, J = 8.4 Hz, Ar-H-3',5'), 8.03* (dd, J = 1.6 Hz, Ar-H-5), 8.01 (d, 4H, J = 8.5 Hz, Ar'-H-2',6'), 7.93 (d, 4H, J = 8.5 Hz, Ar'-H-2,6), 7.66 (d, 2H, J = 8.4 Hz, Ar-H-2',6'), 7.29 (d, 1H, J = 8.0 Hz, Ar-H-6) ppm.

*Überlappt mit nachfolgendem Signal: Bestimmung aller Kopplungskonstanten nicht möglich.

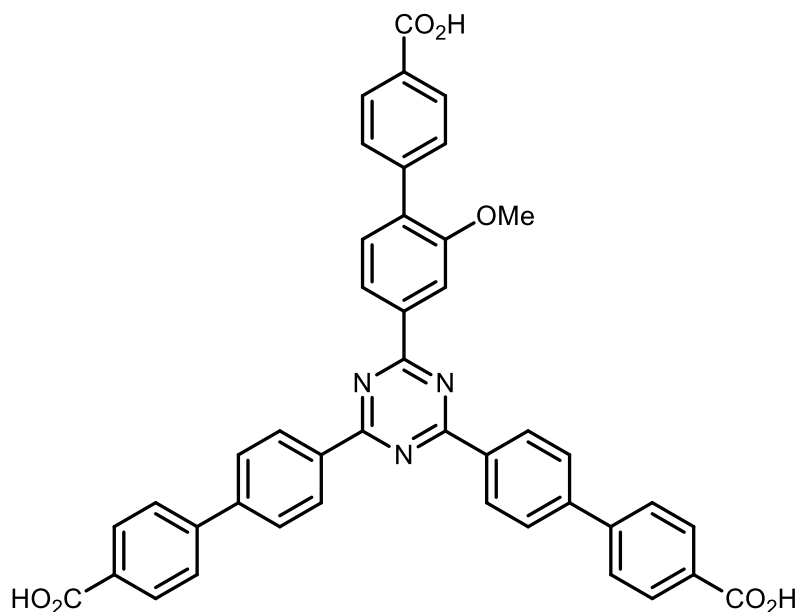
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 171.13$ (s, Tri-C-2), 170.95 (s, Tri-C-4,6), 167.61 (s, Ar-CO $_2$ H), 167.52 (s, Ar $^{\prime}$ -CO $_2$ H), 146.23 (s, Ar-C-2), 143.96 (s, Ar-C-1 $^{\prime}$), 143.67 (s, Ar $^{\prime}$ -C-1), 143.66 (s, Ar $^{\prime}$ -C-1 $^{\prime}$), 136.11 (s, Ar-C-4), 135.68 (s, Ar $^{\prime}$ -C-4), 131.15 (d, Ar-C-6), 130.82 (s, Ar $^{\prime}$ -C-4 $^{\prime}$), 130.50 (d, Ar $^{\prime}$ -C-3 $^{\prime}$,5 $^{\prime}$), 130.32 (d, Ar-C-3 $^{\prime}$,5 $^{\prime}$), 129.94 (s, Ar-C-4 $^{\prime}$), 129.79 (d, Ar $^{\prime}$ -C-3,5), 129.35 (s, Ar-C-1), 129.20 (d, Ar-C-2 $^{\prime}$,6 $^{\prime}$), 127.94 (d, Ar $^{\prime}$ -C-2,6), 127.61 (d, Ar $^{\prime}$ -C-2 $^{\prime}$,6 $^{\prime}$), 117.71 (d, Ar-C-5), 116.15 (d, Ar-C-3) ppm.

MS (MALDI, CCA): $m/z = 686$ [M + H] $^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3100$ (br., OH, NH $_2$), 1684 (C=O), 1606, 1581, 1507, 1419 (arom. C=C, arom. C=N), 1561 (NH $_2$), 1434 (CH-Def.) 1360 (C-N-Val.), 810 (1,4-disubst. Aryl, 1,3,4-trisubst. Aryl) cm $^{-1}$.

EA (C $_{42}$ H $_{18}$ N $_4$ O $_6$) (684.69): ber. C 73.68 H 4.12 N 8.18; (C $_{42}$ H $_{18}$ N $_4$ O $_6$ ·0.4CHCl $_3$ ·0.2H $_2$ O) (753.89): ber. C 69.19 H 3.94 N 7.61; gef. C 69.41 H 3.91 N 7.31.

8.2.4.9 2-[4 $^{\prime}$ -Carboxy-2-methoxy-(1,1 $^{\prime}$ -biphenyl)-4-yl]-4,6-bis[4 $^{\prime}$ -carboxy-(1,1 $^{\prime}$ -biphenyl)-4-yl]-1,3,5-triazin (134)



Eine Suspension von 50 mg (67.5 μmol) 2-[2-Methoxy-4 $^{\prime}$ -(Methoxycarbonyl)-(1,1 $^{\prime}$ -biphenyl)-4-yl]-4,6-bis[4 $^{\prime}$ -(methoxy-carbonyl)-(1,1 $^{\prime}$ -biphenyl)-4-yl]-1,3,5-triazin (**124**) und 101 mg (2.41 mmol) Lithiumhydroxid-Monohydrat in einem Gemisch aus 10 mL THF

und 1.5 mL dest. Wasser wurde für 24 h bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde das THF i. Vak. entfernt und der wässr. Rückstand mit etwas dest. Wasser versetzt und mittels Salzsäure (3 M) angesäuert. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und gründlich mit dest. Wasser und Chloroform gewaschen.

Ausbeute: 47 mg (67 μmol , >99 %).

Schmp.: >300 mg.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): δ = 13.01 (br. s, 3H, CO_2H), 8.74 (d, 4H, J = 8.4 Hz, Ar $^{\text{H-3,5}}$), 8.36 (mc (dd), 1H, J = 7.9 Hz, J = 1.2 Hz, Ar $^{\text{H-5}}$), 8.29 (mc (d), 1H, J = 1.2 Hz, Ar $^{\text{H-3}}$), 8.05 (d, 4H, J = 8.4 Hz, Ar $^{\text{H-3',5'}}$), 8.00 (d, 2H, J = 8.4 Hz, Ar $^{\text{H-3',5'}}$), 7.94 (d, 4H, J = 8.4 Hz, Ar $^{\text{H-2,6}}$), 7.86 (d, 4H, J = 8.4 Hz, Ar $^{\text{H-2',6'}}$), 7.67 (d, 2H, J = 8.4 Hz, Ar $^{\text{H-2',6'}}$), 7.56 (d, 1H, J = 7.9 Hz, Ar $^{\text{H-6}}$), 3.95 (s, 3H, OCH_3) ppm.

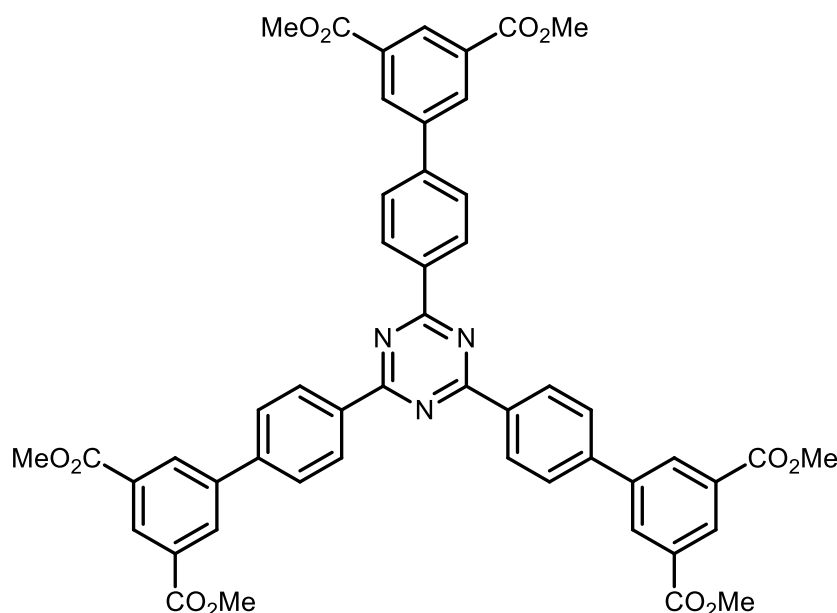
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6): δ = 170.97 (s, Tri- C-4,6), 170.94 (s, Tri- C-2), 167.59 (s, Ar- CO_2H), 167.49 (s, Ar $^{\text{-CO}_2\text{H}}$), 156.89 (s, Ar- C-2), 143.61 (br. s, Ar $^{\text{-C-1}}$, Ar $^{\text{-C-1'}}$), 142.14 (s, Ar- C-1'), 136.91 (s, Ar- C-4), 135.39 (s, Ar $^{\text{-C-4}}$), 133.61 (s, Ar- C-1), 131.69 (d, Ar- C-6), 130.79 (s, Ar $^{\text{-C-4'}}$), 130.47 (d, Ar $^{\text{-C-3',5'}}$), 130.12 (s, Ar- C-4'), 129.92 (d, Ar- C-2',6'), 129.78 (d, Ar $^{\text{-C-3,5}}$), 129.52 (d, Ar- C-3',5'), 127.85 (d, Ar $^{\text{-C-2,6}}$), 127.51 (d, Ar $^{\text{-C-2',6'}}$), 121.95 (d, Ar- C-5), 111.53 (d, Ar- C-3), 56.14 (q, OCH_3) ppm.

MS (MALDI, CCA): m/z = 700 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3100 (br., OH), 1684 (C=O), 1605, 1581, 1505, 1417 (arom. C=C, arom. C=N), 1357 (C-N-Val.), 1231 (Aryl- OCH_3), 813 (1,4-disubst. Aryl, 1,3,4-trisubst. Aryl) cm^{-1} .

EA ($\text{C}_{43}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_7$) (699.70): ber. C 73.81 H 4.18 N 6.01; ($\text{C}_{43}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_7 \cdot 0.4\text{H}_2\text{O} \cdot 0.25\text{CHCl}_3$) (738.99): ber. C 70.51 H 4.11 N 5.70; gef. C 70.47 H 4.11 N 5.73.

8.2.4.10 2,4,6-Tris[3',5'-bis(methoxycarbonyl)-(1,1'-biphenyl)-4-yl]-1,3,5-triazin (125)



Eine Lösung von 803 mg (1.47 mmol) 2,4,6-Tris(4-bromphenyl)-1,3,5-triazin (**97**), 1.69 g (5.28 mmol) 5-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-isophthalsäuredimethylester (**120**), 1.30 g (13.2 mmol) Kaliumacetat und 120 mg (164 μ mol) 1,1'-Bis(diphenylphosphin-ferrocen)palladium(II)chlorid in 90 mL eines Gemischs aus 1,4-Dioxan und Wasser (10:1) wurde für 48 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das 1,4-Dioxan i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 100 mL dest. Wasser in einen Scheidetrichter überführt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 100 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden mit 100 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wurde mit Aktivkohle erhitzt und heiß filtriert. Nach dem Einengen des Lösungsmittels wurde aus Chloroform/Petrolether umkristallisiert. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.14 g (1.29 mmol, 88 %).

Schmp.: >300 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.88 (m_c (d), 6H, J = 8.1 Hz, Ar-*H*-3,5), 8.69 (s, 3H, Ar-*H*-4'), 8.56 (s, 6H, Ar-*H*-2',6'), 7.87 (m_c (d), 6H, J = 8.1 Hz, Ar-*H*-2,6), 4.01 (s, 18H, CO₂CH₃) ppm.

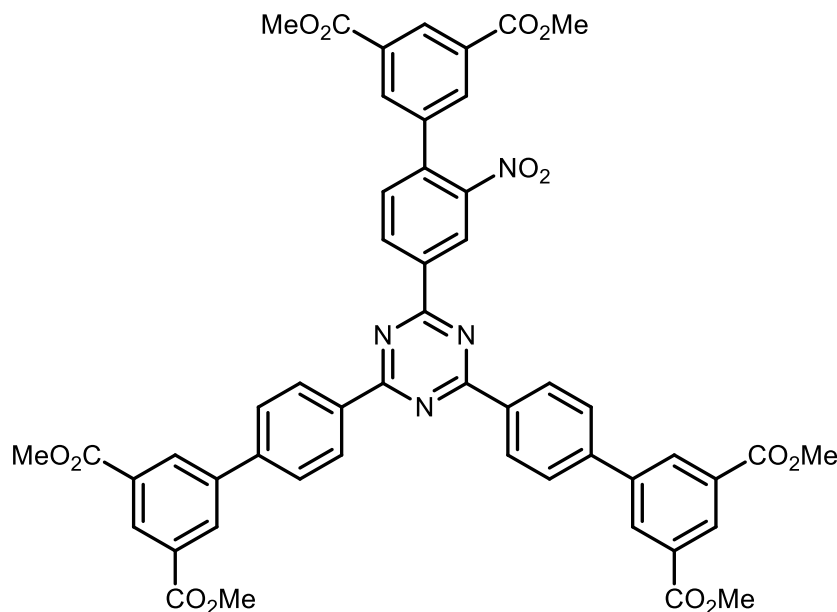
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 171.24$ (s, Tri-C-2,4,6), 166.12 (s, CO_2Me), 142.93 (s, Ar-C-1), 141.05 (s, Ar-C-1'), 135.95 (s, Ar-C-4), 132.35 (d, Ar-C-2',6'), 131.34 (s, Ar-C-3',5'), 129.93 (d, Ar-C-4'), 129.72 (d, Ar-C-3,5), 127.44 (d, Ar-C-2,6), 52.56 (q, CO_2CH_3) ppm.

MS (MALDI, CCA): $m/z = 886$ $[\text{M} + \text{H}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3005$ (Aryl-H), 2993 (C-H-Val.), 1690 (C=O), 1609, 1581, 1509 (arom. C=C, arom. C=N), 1435 (CH-Def.), 1349 (C-N-Val.), 813 (1,4-disubst. Aryl, 1,3,5-trisubst. Aryl) cm^{-1} .

EA ($\text{C}_{51}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_{12}$) (885.87): ber. C 69.15 H 4.44 N 4.74; ($\text{C}_{51}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_{12} \cdot 0.1\text{CHCl}_3$) (897.81): ber. C 68.36 H 4.39 N 4.68; gef. C 68.26 H 4.28 N 4.81.

8.2.4.11 2-[3',5'-Bis(methoxycarbonyl)-2-nitro-(1,1'-biphenyl)-4-yl]-4,6-bis[3',5'-bis(methoxycarbonyl)-(1,1'-biphenyl)-4-yl]-1,3,5-triazin (126)



Ein Gemisch aus 100 mg (170 μmol) 2-(4-Brom-3-nitrophenyl)-4,6-bis(4-bromphenyl)-1,3,5-triazin (**98**), 245 mg (765 μmol) 5-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-isophthalsäuredimethylester (**120**), 30 mg (26 μmol) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) und 234 mg (1.10 mmol) Kaliumphosphat in 10 mL 1,4-Dioxan und 1 mL dest. Wasser wurde für 48 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das 1,4-Dioxan i. Vak. entfernt, der Rückstand in 25 mL dest. Wasser aufgenommen und dreimal mit je 25 mL

Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden mit 25 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wurde mit Aktivkohle erhitzt und über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Toluol/*n*-Heptan in der Siedehitze umkristallisiert. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 131 mg (141 μmol , 83 %).

Schmp.: >300 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 9.33 (s, 1H, Ar-*H*-3), 9.02 (d, 1H, J = 7.0 Hz, Ar-*H*-5), 8.86 (d, 4H, J = 8.0 Hz, Ar-*H*-3,5), 8.75 (s, 1H, Ar-*H*-4'), 8.69 (s, 2H, Ar-*H*-2',6'), 8.53 (s, 4H, Ar-*H*-2',6'), 8.23 (s, 2H, Ar-*H*-4'), 7.87 (d, 4H, J = 8.0 Hz, Ar-*H*-2,6), 7.65 (d, 1H, J = 7.0 Hz, Ar-*H*-6), 4.01 (s, 12H, Ar-CO₂CH₃), 3.98 (s, 6H, Ar-CO₂CH₃) ppm.

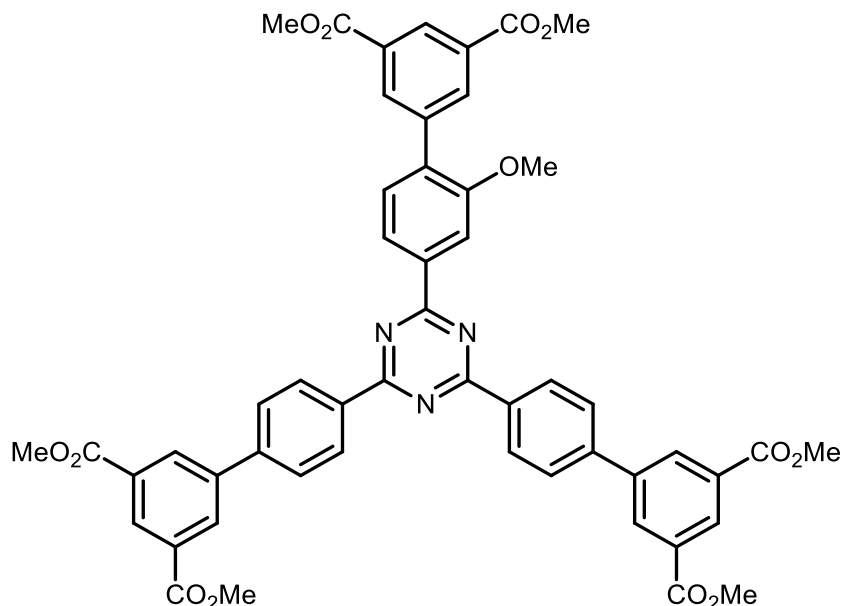
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 171.64 (s, Tri-*C*-4,6), 169.25 (s, Tri-*C*-2), 166.00 (s, Ar-CO₂Me), 165.98 (s, Ar-CO₂Me), 149.10 (s, Ar-*C*-2), 143.33 (s, Ar-*C*-1), 140.75 (s, Ar-*C*-1'), 137.99 (s, Ar-*C*-1), 137.19 (Ar-*C*-1'), 135.22 (s, Ar-*C*-4), 133.05 (d, Ar-*C*-4'), 132.52 (d, Ar-*C*-5), 132.39 (d, Ar-*C*-2',6'), 132.35 (d, Ar-*C*-6), 131.38 (s, Ar-*C*-3',5'), 131.26 (s, Ar-*C*-3',5'), 130.59 (d, Ar-*C*-4'), 130.02 (s, Ar-*C*-4), 129.88 (d, Ar-*C*-2',6'), 129.71 (d, Ar-*C*-3,5), 127.52 (d, Ar-*C*-2,6), 124.79 (d, Ar-*C*-3), 52.60 (q, Ar-CO₂CH₃), 52.56 (q, Ar-CO₂CH₃) ppm.

MS (MALDI, CCA): m/z = 931 [M + H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3005 (Aryl-H), 2992, 2952 (C-H-Val.), 1719 (C=O), 1607, 1575, 1506 (arom. C=C, arom. C=N), 1515 (NO₂), 1431 (CH-Def.), 1341 (C-N-Val.), 817 (1,4-disubst. Aryl, 1,3,4-trisubst. Aryl) cm⁻¹.

EA (C₅₁H₃₈N₄O₁₄) (930.87): ber. C 65.80 H 4.11 N 6.02; gef. C 65.50 H 4.12 N 5.91.

8.2.4.12 2-[3',5'-Bis(methoxycarbonyl)-2-methoxy-(1,1'-biphenyl)-4-yl]-4,6-bis[3',5'-bis(methoxy-carbonyl)-(1,1'-biphenyl)-4-yl]-1,3,5-triazin (127)



Unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre wurden 100 mg (175 μmol) 2-(4-Brom-3-methoxyphenyl)-4,6-bis(4-bromphenyl)-1,3,5-triazin (**99**), 252 mg (788 μmol) 5-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-isophthalsäuredimethylester (**120**) und 234 mg (1.10 mmol) Kaliumphosphat in einem Gemisch aus 10 mL 1,4-Dioxan und 1 ml dest. Wasser mit 30 mg (26 μmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) versetzt und für 48 h bei 100 °C gerührt. Anschließend wurde das 1,4-Dioxan i. Vak. entfernt, der wässrig. Rückstand in 25 mL Chloroform aufgenommen und dreimal mit je 25 mL dest. Wasser gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und mit etwas Aktivkohle erhitzt. Nach heißem Filtrieren über Celite wurde das Lösungsmittel i. Vak. bis zur Trübung eingengt und aus Chloroform/Petrolether in der Siedehitze umkristallisiert. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 130 mg (142 μmol , 81 %).

Schmp.: >300 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.88 (d, 4H, J = 8.5 Hz, Ar⁻-H-3,5), 8.70 (t, 2H, J = 1.5 Hz, Ar⁻-H-4[^]), 8.67 (t, 1H, J = 1.6 Hz, Ar-H-4[^]), 8.55 (d, 4H, J = 1.5 Hz, Ar⁻-H-2[^],6[^]), 8.49 (dd, 1H, J = 7.9 Hz, J = 1.4 Hz, Ar-H-5), 8.47 (d, 2H, J = 1.6 Hz, Ar-H-2[^],6[^]), 8.42 (d, 1H, J = 1.4 Hz, Ar-H-3), 7.88 (d, 4H, J = 8.5 Hz, Ar⁻-H-2,6), 7.56 (d, 1H, J = 7.9 Hz, Ar-H-6), 4.07 (s, 3H, Ar-OCH₃), 4.01 (s, 12H, Ar⁻-CO₂CH₃), 3.99 (s, 6H, Ar-CO₂CH₃) ppm.

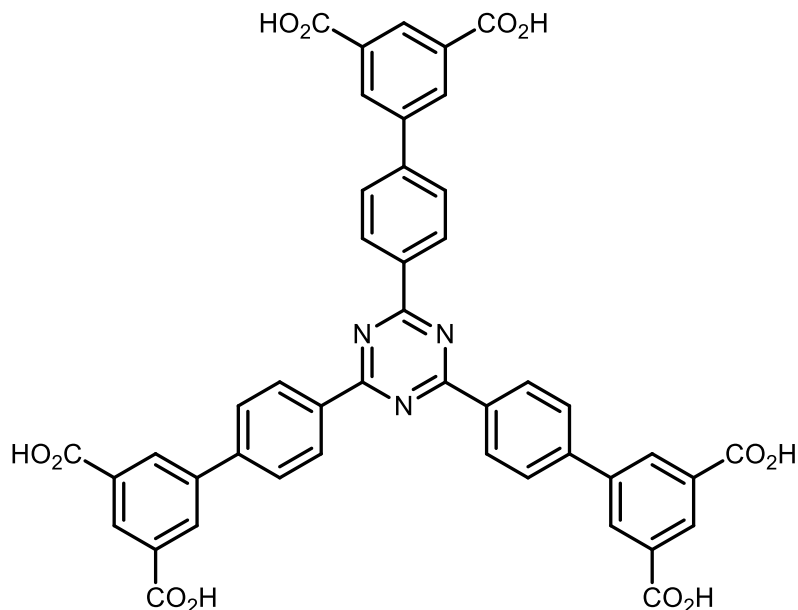
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 171.23 (s, Tri-C-4,6), 171.13 (s, Tri-C-2), 166.31 (s, Ar-CO₂Me), 166.09 (s, Ar⁻-CO₂Me), 156.73 (s, Ar-C-2), 142.96 (s, Ar⁻-C-1), 141.02 (s, Ar⁻-C-1[^]), 138.65 (s, Ar-C-1[^]), 137.40 (s, Ar-C-4), 135.91 (s, Ar⁻-C-4), 134.86 (d, Ar-C-2[^],6[^]), 132.74 (s, Ar-C-1), 132.33 (d, Ar⁻-C-2[^],6[^]), 131.35 (s, Ar-C-3[^],5[^]), 130.96 (d, Ar-C-6), 130.49 (s, Ar⁻-C-3[^],5[^]), 129.93 (d, Ar⁻-C-4[^]), 129.68 (d, Ar⁻-C-3,5), 129.56 (d, Ar-C-4[^]), 127.44 (d, Ar⁻-C-2,6), 121.92 (d, Ar-C-5), 111.23 (d, Ar-C-3), 55.85 (q, Ar-OCH₃), 52.54 (q, Ar⁻-CO₂CH₃), 52.42 (q, Ar-CO₂CH₃) ppm.

MS (MALDI, CCA): m/z = 916 [M + H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3005 (Aryl-H), 2954 (C-H-Val.), 1728 (C=O), 1606, 1578, 1517 (arom. C=C, arom. C=N), 1429 (CH-Def.), 1371 (OCH₃), 1342 (C-N-Val.), 809 (1,4-disubst. Aryl, 1,3,4-trisubst. Aryl) cm⁻¹.

EA (C₅₂H₄₁N₃O₁₃) (915.89): ber. C 68.19 H 4.51 N 4.59; (C₅₂H₄₁N₃O₁₃·0.2CHCl₃) (939.71): ber. C 66.71 H 4.42 N 4.47; gef. C 66.34 H 4.74 N 4.86.

8.2.4.13 2,4,6-Tris[3',5'-bis(carboxy)-(1,1'-biphenyl)-4-yl]-1,3,5-triazin (135)



Ein Gemisch aus 1.04 g (1.17 mmol) 2,4,6-Tris[3',5'-bis(methoxycarbonyl)-(1,1'-biphenyl)-4-yl]-1,3,5-triazin (**125**) und 1.38 g (32.8 mol) Lithiumhydroxidmonohydrat in 130 mL Tetrahydrofuran und 15 mL dest. Wasser wurde für 48 h bei 60 °C erhitzt. Anschließend wurde das Tetrahydrofuran i. Vak. entfernt, der Rückstand in etwas dest. Wasser aufgenommen und mittels Salzsäure (6 M) angesäuert. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit dest. Wasser und Chloroform gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 939 mg (1.17 mmol, > 99 %).

Schmp.: >300 °C.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 8.76 (d, 6H, J = 8.3 Hz, Ar-*H*-3,5), 8.47 (t, 3H, J = 1.4 Hz, Ar-*H*-4'), 8.41 (d, 6H, J = 1.4 Hz, Ar-*H*-2',6'), 7.94 (d, 6H, J = 8.3 Hz, Ar-*H*-2,6) ppm.

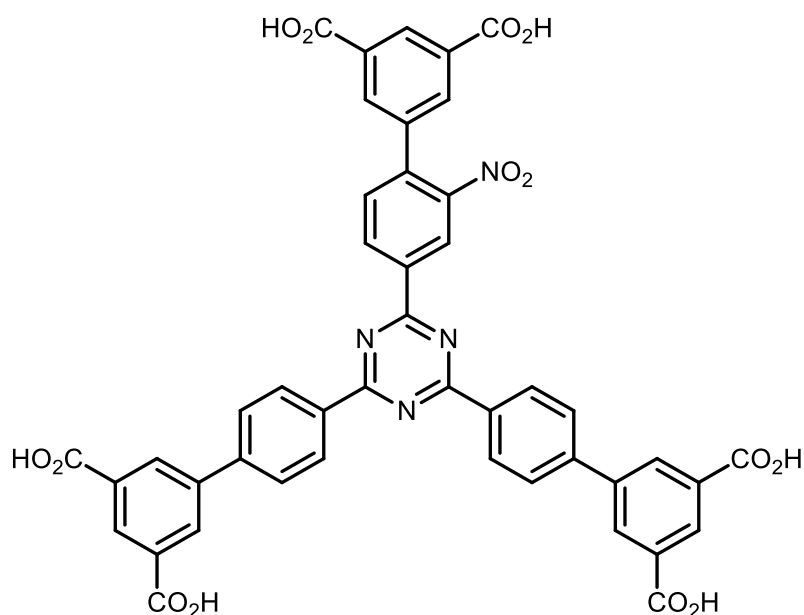
¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 170.56 (s, Tri-*C*-2,4,6), 166.38 (s, CO₂H), 142.49 (s, Ar-*C*-1), 139.97 (s, Ar-*C*-1'), 135.03 (s, Ar-*C*-4), 132.18 (s, Ar-*C*-3',5'), 131.40 (d, Ar-*C*-2',6'), 129.48 (d, Ar-*C*-4'), 128.81 (d, Ar-*C*-3,5), 127.38 (d, Ar-*C*-2,6) ppm.

MS (MALDI, CCA): m/z = 802 [M + H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3018 (br., OH), 1690 (C=O), 1603, 1578, 1508, 1412 (arom. C=C, arom. C=N), 1367 (C-N-Val.), 815 (1,3,5-trisubst. Aryl) cm^{-1} .

EA ($\text{C}_{45}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_{12}$) (801.71): ber. C 67.42 H 3.39 N 4.87; ($\text{C}_{45}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_{12} \cdot 1.4\text{H}_2\text{O} \cdot 0.2\text{CHCl}_3$) (850.80): ber. C 63.81 H 3.55 N 4.94; gef. C 63.87 H 3.67 N 4.87.

8.2.4.14 **2-[3',5'-Dicarboxy-2-nitro-(1,1'-biphenyl)-4-yl]-4,6-bis[3',5'-dicarboxy-(1,1'-biphenyl)-4-yl]-1,3,5-triazin (136)**



Eine Suspension von 44 mg (47 μmol) 2-[3',5'-Bis(methoxycarbonyl)-2-nitro-(1,1'-biphenyl)-4-yl]-4,6-bis[3',5'-bis(methoxycarbonyl)-(1,1'-biphenyl)-4-yl]-1,3,5-triazin (**126**) und 101 mg (2.41 mmol) Lithiumhydroxid-Monohydrat in einem Gemisch aus 10 mL THF und 1.5 mL dest. Wasser wurde für 24 h bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde das THF i. Vak. entfernt und der Rückstand mit etwas dest. Wasser versetzt. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure (6 M) wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert und gründlich mit dest. Wasser und Chloroform gewaschen. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 39 mg (46 μmol , >99 %).

Schmp.: >300 °C.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 9.21 (d, 1H, J = 1.6 Hz, Ar-*H*-3), 9.01 (dd, 1H, J = 8.0 Hz, J = 1.6 Hz, Ar-*H*-5), 8.81 (d, 4H, J = 8.4 Hz, Ar'-*H*-3,5), 8.53 (t, 1H, J = 1.5 Hz, Ar-*H*-4'), 8.48 (t, 2H, J = 1.5 Hz, Ar'-*H*-4'), 8.43 (d, 4H, J = 1.5 Hz, Ar'-*H*-2',6'), 8.15 (d, 2H, J = 1.5 Hz, Ar-*H*-2',6'), 7.98 (d, 4H, J = 8.4 Hz, Ar'-*H*-2,6), 7.88 (d, 1H, J = 8.0 Hz, Ar-*H*-6) ppm.

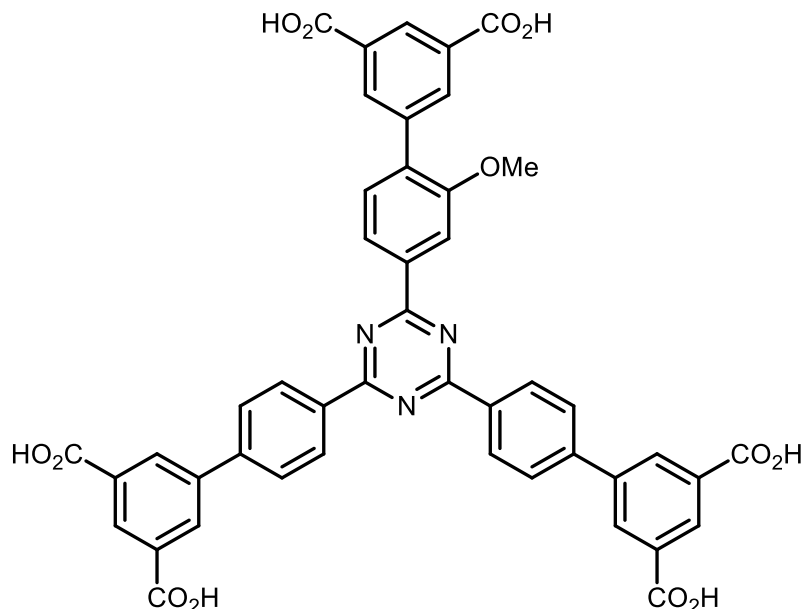
¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 171.36 (s, Tri-*C*-4,6), 169.43 (s, Tri-*C*-2), 166.81 (s, Ar'-CO₂H), 166.51 (s, s, Ar-CO₂H), 149.26 (s, Ar-*C*-2), 143.24 (s, Ar'-*C*-1), 140.90 (s, Ar-*C*-4), 140.40 (s, Ar'-*C*-4), 137.66 (s, Ar-*C*-1), 137.06 (s, Ar-*C*-4), 136.76 (s, Ar-*C*-1'), 135.13 (s, Ar'-*C*-1'), 133.40 (d, Ar-*C*-6), 133.00 (d, Ar-*C*-5), 132.88 (d, Ar-*C*-2',6'), 132.63 (s, Ar-*C*-3',5'), 132.37 (s, Ar'-*C*-3',5'), 131.88 (d, Ar'-*C*-2',6'), 130.22 (d, Ar-*C*-4'), 130.10 (d, Ar'-*C*-3,5), 129.99 (s, Ar-*C*-1'), 129.95 (Ar'-*C*-4'), 127.94 (d, Ar'-*C*-2,6), 124.54 (d, Ar-*C*-3) ppm.

MS (MALDI, CCA): m/z = 847 [M + H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3080 (OH), 2921, 2854 (CO₂H), 1696 (C=O), 1608, 1576, 1515, 1456 (arom. C=C, arom. C=N), 1360 (C-N-Val.), 1243 (NO₂), 813 (1,4-disubst. Aryl, 1,3,5-trisubst. Aryl) cm⁻¹.

EA (C₄₅H₂₆N₄O₁₄) (846.71): ber. C 63.83 H 3.10 N 6.62; (C₄₅H₂₆N₄O₁₄·0.95CHCl₃·0.05H₂O) (960.95): ber. C 57.43 H 2.84 N 5.83; gef. C 57.80 H 3.04 N 5.43.

8.2.4.15 2-[3',5'-Dicarboxy-2-methoxy-(1,1'-biphenyl)-4-yl]-4,6-bis[3',5'-dicarboxy-(1,1'-biphenyl)-4-yl]-1,3,5-triazin (**137**)



Eine Suspension von 50 mg (54 μmol) 2-[3',5'-Bis(methoxycarbonyl)-2-methoxy-(1,1'-biphenyl)-4-yl]-4,6-bis[3',5'-bis(methoxy-carbonyl)-(1,1'-biphenyl)-4-yl]-1,3,5-triazin (**127**) und 101 mg (2.41 mmol) Lithiumhydroxid-Monohydrat in einem Gemisch aus 10 mL THF und 1.5 mL dest. Wasser wurde für 24 h bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde das THF i. Vak. entfernt und der wässr. Rückstand mit etwas dest. Wasser versetzt. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure (6 M) wurde der Feststoff abfiltriert und mit dest. Wasser und Chloroform gewaschen. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 40 mg (48 μmol , 89 %).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6): δ = 13.39 (br. s, 3H, CO_2H), 8.84 (d, 4H, J = 8.2 Hz, Ar'- H -3,5), 8.51 – 8.50 (m, 2H, Ar'- H -4'), 8.48 – 8.47 (m, 5H, Ar'- H -2',6', Ar- H -4'), 8.48 (m_c (d), 1H, J = 7.8 Hz, Ar- H -5), 8.41 (s, 1H, Ar- H -3), 8.34 (m_c (d), 2H, J = 1.1 Hz, Ar- H -2',6'), 8.01 (d, 4H, J = 8.2 Hz, Ar'- H -2,6), 7.66 (d, 1H, J = 7.8 Hz, Ar- H -6), 4.04 (s, 3H, OCH_3) ppm.

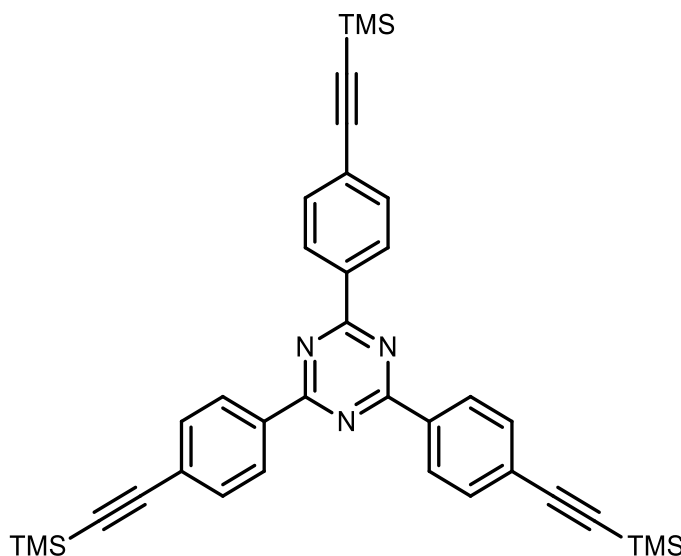
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6): δ = 170.69 (s, Tri-C-4,6), 170.38 (s, Tri-C-2), 166.50 (s, Ar-CO₂H), 166.38 (s, Ar'-CO₂H), 156.40 (s, Ar-C-2), 142.57 (s, Ar'-C-1), 140.04 (s, Ar'-C-1'), 137.94 (s, Ar-C-1'), 136.68 (s, Ar-C-4), 135.05 (s, Ar'-C-4), 133.97 (d, Ar-C-2',6'), 132.29 (s, Ar-C-1), 132.21 (s, Ar'-C-3',5'), 131.45 (d, Ar-C-5), 131.29 (s, Ar-C-3',5'), 130.99 (d, Ar-C-6), 129.55 (d, Ar'-C-3,5), 129.33 (d, Ar'-C-2',6'), 128.98 (d, Ar'-C-4'), 127.48 (d, Ar'-C-2,6), 121.64 (d, Ar-C-4'), 111.16 (d, Ar-C-3), 55.84 (q, OCH₃) ppm.

MS (MALDI, CCA): m/z = 832 [M + H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3100 (br., OH), 1692 (C=O), 1603, 1578, 1509, 1405 (arom. C=C, arom. C=N), 1360 (C-N-Val.), 1221 (Aryl-OCH₃), 810 (1,3,5-trisubst. Aryl) cm⁻¹.

EA (C₄₆H₂₉N₃O₁₃) (831.17): ber. C 67.42 H 3.39 N 4.87; (C₄₅H₂₇N₃O₁₂·0.45H₂O·0.9CHCl₃) (947.28): ber. C 59.47 H 3.28 N 4.44; gef. C 59.58 H 3.40 N 4.48.

8.2.4.16 2,4,6-Tris{4-[(trimethylsilyl)ethynyl]-phenyl}-1,3,5-triazin (145)



Zu einem Gemisch von 1.00 g (1.83 mmol) 2,4,6-Tris(4-bromphenyl)-1,3,5-triazin (**97**) in 200 mL Tetrahydrofuran und 120 mL Triethylamin wurden 972 μL (6.88 mmol) Trimethylsilylacetylen gegeben. Nach Zugabe von 240 mg (208 μmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)palladium(0) und 40 mg (208 μmol) Kupfer(I)iodid wurde für 48 h bei 40 °C gerührt (DC-Kontrolle, Kieselgel, Cyclohexan, $R_f = 0.23$). Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand mit 100 mL dest. Wasser versetzt und dreimal mit je 100 mL Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden mit 100 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und über Kieselgel und Aluminiumoxid (neutral) filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde aus *n*-Heptan in der Siedehitze umkristallisiert. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 826 mg (1.38 mmol, 75 %) (Lit.^[254]: k. A.).

Schmp.: 274 °C (Lit.^[254]: k. A.).

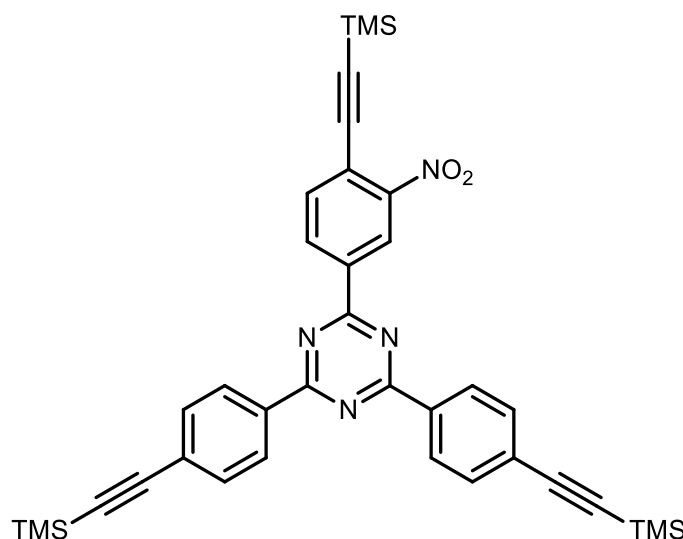
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.67$ (m_c (d), 6H, $J = 8.4$ Hz, Ar-*H*-3,5), 7.64 (m_c (d), 6H, $J = 8.4$ Hz, Ar-*H*-2,6), 0.30 (s, 27H, Si(CH₃)₃) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 171.01$ (s, Tri-*C*-2,4,6), 135.72 (s, Ar-*C*-1), 132.21 (d, Ar-*C*-2,6), 128.73 (d, Ar-*C*-3,5), 127.40 (s, Ar-*C*-4), 104.67 (s, Ar-*C*≡C), 97.51 (s, Ar-*C*≡C), 0.00 (s, Si(CH₃)₃) ppm

HRMS (EI): m/z = ber. 597.2451; gef. 597.2441 (Δ 1.78 ppm).

EA (C₃₆H₃₉N₃Si₃) (597.97): ber. C 72.31 H 6.57 N 7.03; gef. C 72.17 H 6.52 N 6.93.

8.2.4.17 **2-{3-Nitro-4-[(trimethylsilyl)ethynyl]-phenyl}-4,6-bis{4-[(trimethylsilyl)ethynyl]-phenyl}-1,3,5-triazin (146)**



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 500 mg (850 μ mol) 2-(4-Brom-3-nitrophenyl)-4,6-bis(4-bromphenyl)-1,3,5-triazin (**98**) in einem Gemisch aus 100 mL Tetrahydrofuran und 60 mL Triethylamin mit 88 mg (77 μ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 15 mg (77 μ mol) Kupfer(I)iodid versetzt. Nach Zugabe von 726 μ L (5.10 mmol) Trimethylsilylacetylen wurde für 48 h bei 55 °C gerührt (DC-Kontrolle, Kieselgel, Cyclohexan/Essigsäureethylester, 10:1, R_f = 0.76). Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in 150 mL Chloroform aufgenommen. Die org. Phase wurde dreimal mit je 100 mL dest. Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Es wurde über Aktivkohle erhitzt, über Celite und Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde aus *n*-Heptan in der Siedehitze umkristallisiert. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 391 mg (608 μ mol, 72 %).

Schmp.: 273 – 275 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 9.31 (d, 1H, J = 1.4 Hz, Ar-*H*-2), 8.88 (dd, 1H, J = 8.1 Hz, J = 1.4 Hz, Ar-*H*-6), 8.67 (d, 4H, J = 8.4 Hz, Ar'-*H*-2,6), 7.82 (d, 1H, J = 8.1 Hz, Ar-*H*-5), 7.65 (d, 4H, J = 8.4 Hz, Ar'-*H*-3,5), 0.32 (s, 9H, Ar-C \equiv C-Si(CH₃)₃), 0.30 (s, 18H, Ar'-C \equiv C-Si(CH₃)₃) ppm.

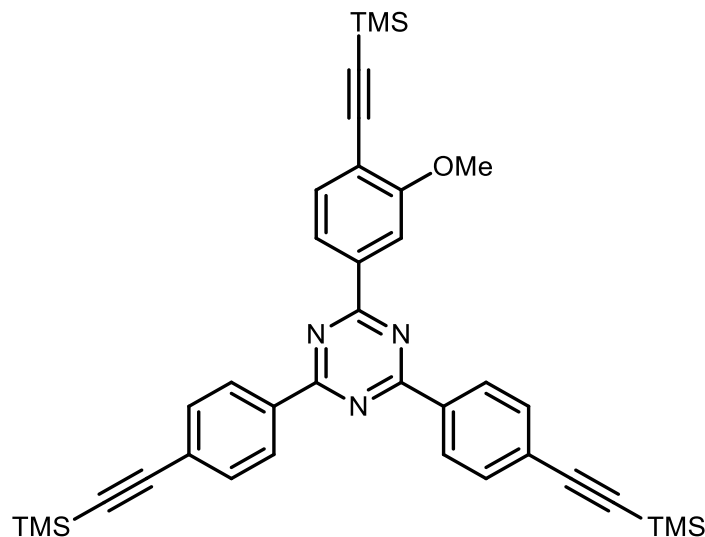
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 171.41 (s, Tri-*C*-4,6), 169.24 (s, Tri-*C*-2), 150.73 (s, Ar-*C*-3), 136.88 (s, Ar-*C*-1), 135.36 (d, Ar-*C*-5), 135.15 (s, Ar'-*C*-1), 132.33 (d, Ar'-*C*-3,5), 132.20 (d, Ar-*C*-6), 128.85 (d, Ar-*C*-2,6), 127.88 (s, Ar'-*C*-4), 124.72 (d, Ar-*C*-2), 121.70 (s, Ar-*C*-4), 107.21 (s, Ar-C \equiv C), 104.50 (s, Ar-C \equiv C), 99.21 (s, Ar'-C \equiv C), 97.97 (s, Ar'-C \equiv C), 0.32 (q, Ar'-C \equiv C-Si(CH₃)₃), 0.00 (q, Ar-C \equiv C-Si(CH₃)₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3005 (Aryl-H), 2957, 2901 (C-H-Val.), 2155 (C \equiv C), 1603, 1570, 1504, 1407 (arom. C=C, arom. C=N), 1537 (NO₂), 1355 (C-N-Val.), 838 (1,4-disubst. Aryl, 1,3,4-trisubst. Aryl) cm⁻¹.

HRMS (EI): m/z = ber. 642.2302; gef. 642.2295 (Δ 1.11 ppm).

EA (C₃₆H₃₈N₄O₂Si₃) (642.97): ber. C 67.25 H 5.96 N 8.71; gef. C 67.32 H 6.25 N 8.46.

8.2.4.18 2-{3-Methoxy-4-[(trimethylsilyl)ethynyl]-phenyl}-4,6-bis{4-[(trimethylsilyl)ethynyl]-phenyl}-1,3,5-triazin (147)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 250 mg (434 μmol) **99** in einem Gemisch aus 50 mL Tetrahydrofuran und 30 mL Triethylamin mit 45 mg (39 μmol) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) und 8 mg (0.04 mmol) Kupfer(I)iodid versetzt. Nach Zugabe von 370 μL (2.60 mmol) Trimethylsilylacetylen wurde für 48 h bei 55 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in 50 mL Chloroform aufgenommen und dreimal mit je 50 mL dest. Wasser gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und über Aktivkohle erhitzt. Anschließend wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde aus *n*-Heptan in der Siedehitze umkristallisiert. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 255 mg (406 μmol , 94 %).

Schmp.: 212 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.67 (m_c (d), 4H, J = 8.7 Hz, Ar'-H-2,6), 8.31 (dd, 1H, J = 8.0 Hz, J = 1.4 Hz, Ar-H-6), 8.24 (d, 1H, J = 1.4 Hz, Ar-H-2), 7.65 (m_c (d), 4H, J = 8.7 Hz, Ar'-H-3,5), 7.61 (d, 1H, J = 8.0 Hz, Ar-H-5), 4.08 (s, 3H, OCH₃), 0.31 (s, 9H, Ar-C \equiv C-Si(CH₃)₃), 0.29 (s, 18H, Ar'-C \equiv C-Si(CH₃)₃) ppm.

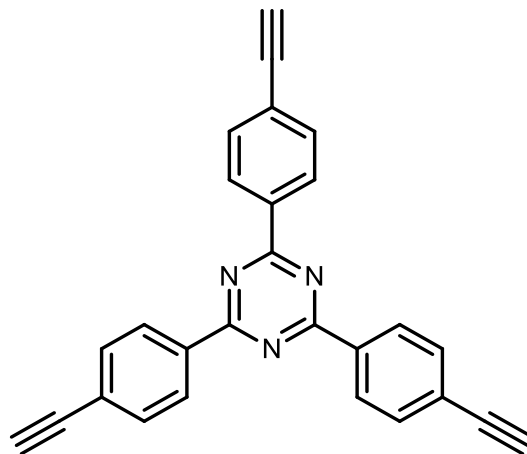
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 171.07 (s, Tri-C-4,6), 171.05 (s, Tri-C-2), 160.62 (s, Ar-C-3), 137.35 (s, Ar-C-1), 135.73 (s, Ar⁻-C-1), 134.25 (d, Ar-C-2), 132.25 (d, Ar⁻-C-3,5), 128.73 (d, Ar⁻-C-2,6), 127.46 (s, Ar⁻-C-4), 121.21 (d, Ar-C-6), 116.83 (s, Ar-C-4), 110.53 (d, Ar-C-5), 104.64 (s, Ar-C \equiv C), 101.80 (s, Ar-C \equiv C), 100.92 (s, Ar⁻-C \equiv C), 97.58 (s, Ar⁻-C \equiv C), 56.16 (q, OCH₃), 0.01 (s, Ar-C \equiv C-Si(CH₃)₃), 0.00 (q, Ar⁻-C \equiv C-Si(CH₃)₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3005 (Aryl-H), 2972 (C-H-Val.), 2903 (OCH₃), 2060 (C \equiv C), 1606. 1570, 1511, 1407 (arom. C=C, arom. C=N), 1357 (C-N-Val.), 813 (1,4-disubst. Aryl, 1,3,4-trisubst. Aryl) cm⁻¹.

HRMS (EI): m/z = ber. 672.2557; gef. 672.2543 (Δ 2.38 ppm).

EA (C₃₇H₄₁N₃OSi₃) (628.00): ber. C 70.76 H 6.58 N 6.69; (C₃₇H₄₁N₃OSi₃·0.3C₇H₁₆·0.4H₂O) (664.93): ber. C 70.63 H 7.06 N 6.32; gef. C 70.97 H 6.78 N 5.99.

8.2.4.19 2,4,6-Tris(4-ethynylphenyl)-1,3,5-triazin (138)



Ein Gemisch aus 500 mg (835 μ mol) 2,4,6-Tris{4-[(trimethylsilyl)ethynyl]-phenyl}-1,3,5-triazin (**145**), und 1.04 g (7.50 mmol) Kaliumcarbonat wurden in 25 mL Methanol für 24 h bei Raumtemp. gerührt (DC-Kontrolle, Kieselgel, Cyclohexan, R_f = 0.15). Anschließend wurde das Methanol i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 25 mL dest. Wasser in einen Scheidetrichter überführt. Die wässrig. Phase wurde dreimal mit je 25 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und

das erhaltene Rohprodukt aus Toluol/*n*-Heptan in der Siedehitze umkristallisiert. Es wurde ein gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 315 mg (827 μmol , >99 %).

Schmp.: >300 °C (Lit.^[254]: k. A.).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.63 (m_c (d), 6H, J = 8.9 Hz, Ar-*H*-3,5), 7.61 (m_c (d), 6H, J = 8.9 Hz, Ar-*H*-2,6), 3.24 (s, 3H, C \equiv CH) ppm.

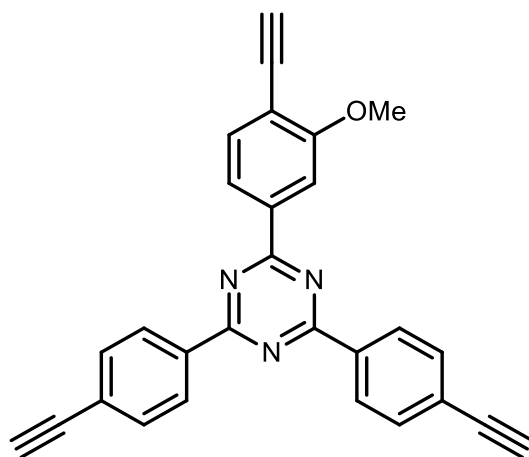
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 170.87 (s, Tri-*C*-2,4,6), 135.89 (s, Ar-*C*-1), 132.23 (d, Ar-*C*-2,6), 128.64 (d, Ar-*C*-3,5), 126.27 (s, Ar-*C*-4), 83.10 (s, C \equiv CH), 79.95 (d, C \equiv CH) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3236 (C \equiv C-H), 3002 (Aryl-H), 2160 (C \equiv C), 1606, 1574, 1505, 1408 (arom. C=C, arom. C=N), 1357 (C-N-Val.), 813 (1,4-disubst. Aryl) cm⁻¹.

HRMS (EI): m/z = ber. 381.1266; gef. 381.1251 (Δ 3.85 ppm).

EA (C₂₇H₁₅N₃) (381.43): ber. C 85.02 H 3.96 N 11.02; gef. C 85.24 H 3.94 N 10.64.

8.2.4.20 Synthese von 2-(3-Methoxy-4-ethinylphenyl)-4,6-bis(4-ethinylphenyl)-1,3,5-triazin (140)



Ein Gemisch aus 150 mg (239 μmol) 2-{3-Methoxy-4-[(trimethylsilyl)ethinyl]-phenyl}-4,6-bis{4-[(trimethylsilyl)ethinyl]-phenyl}-1,3,5-triazin (**147**) und 297 mg (2.15 mmol) Kaliumcarbonat in 7.5 mL Methanol wurde für 24 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in 25 mL Chloroform aufgenommen und dreimal mit je 25 mL dest. Wasser gewaschen. Die org. Phase wurde über

Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde aus Toluol/*n*-Heptan in der Siedehitze umkristallisiert. Das als farbloser Feststoff erhaltene Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Ausbeute: 98 mg (239 μmol , > 99 %).

Schmp.: >300 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.71 (d, 4H, J = 8.3 Hz, Ar'-*H*-2,6), 8.35 (dd, 1H, J = 7.8 Hz, J = 1.2 Hz, Ar'-*H*-6), 8.29 (br. s, 1H, Ar'-*H*-2), 7.70 (d, 4H, J = 8.3 Hz, Ar'-*H*-3,5), 7.66 (d, 1H, J = 7.8 Hz, Ar'-*H*-5), 4.12 (s, 3H, OCH_3), 3.50 (s, 1H, Ar'- $\text{C}\equiv\text{CH}$), 3.28 (s, 1H, Ar'- $\text{C}\equiv\text{CH}$) ppm.

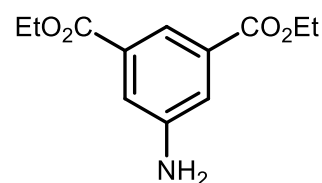
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 171.12 (s, Tri-*C*-2), 171.07 (Tri-*C*-4,6), 160.48 (s, Ar-*C*-3), 136.08 (s, Ar'-*C*-1), 134.25 (d, Ar-*C*-5), 132.36 (d, Ar'-*C*-3,5), 131.89 (s, Ar-*C*-1), 128.77 (d, Ar'-*C*-2,6), 126.41 (s, Ar'-*C*-4), 121.23 (d, Ar-*C*-6), 115.47 (s, Ar-*C*-4), 83.71 (d, Ar- $\text{C}\equiv\text{CH}$), 83.16 (s, Ar'- $\text{C}\equiv\text{CH}$), 79.72 (s, Ar- $\text{C}\equiv\text{CH}$), 79.68 (d, Ar'- $\text{C}\equiv\text{CH}$), 56.03 (q, OCH_3) ppm.

HRMS (EI): m/z = ber. 411.1371; gef. 411.1367 (Δ 1.13 ppm).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3280, 3246 ($\text{C}\equiv\text{C-H}$), 3008 (Aryl-H), 2970 (OCH_3), 2926 (C-H-Val.), 2160 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1606, 1574, 1504, 1408 (arom. $\text{C}=\text{C}$, arom. $\text{C}=\text{N}$), 1437 (C-H-Def.), 1353 (C-N-Val.), 812 (1,4-disubst. Aryl, 1,3,4-trisubst. Aryl) cm^{-1} .

8.2.4.21 Synthese von 5-Amino-isophthalsäurediethylester (149)

Eine Lösung von 5.00 g (27.6 mmol) 5-Aminoisophthalsäure (**148**) in 100 mL Ethanol und 20 mL konz. Schwefelsäure wurde für 24 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in etwas dest. Wasser



aufgenommen. Nach Neutralisieren durch Natriumhydrogencarbonat wurde mit dreimal je 150 mL Essigsäureethylester extrahiert, die vereinigten org. Extrakte mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Filtrieren wurde das Lösungsmittel i. Vak. bis zur Trübe eingengt und der ausgefallene Feststoff aus

Essigsäureethylester/Petrolether (30 – 60 °C) in der Siedehitze umkristallisiert. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 4.80 g (20.2 mmol, 73 %) (Lit.^[255]: k. A.).

Schmp.: 92 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.07 (t, 1H, J = 1.3 Hz, Ar-*H*-2), 7.54 (d, 2H, J = 1.3 Hz, Ar-*H*-4,6), 4.38 (q, 4H, J = 7.1 Hz, CO₂CH₂CH₃), 1.39 (t, 6H, J = 7.1 Hz, CO₂CH₂CH₃) ppm.

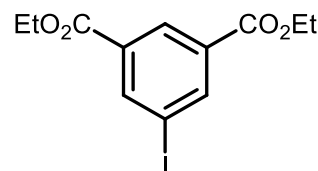
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 166.02 (s, CO₂Et), 146.21 (s, Ar-*C*-5), 131.84 (s, Ar-*C*-1,3), 120.86 (d, Ar-*C*-2), 119.88 (d, Ar-*C*-4,6), 61.22 (t, CO₂CH₂CH₃), 14.29 (q, CO₂CH₂CH₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 237 (100) [M]⁺, 192 (74) [M – C₂H₃O]⁺.

HRMS (EI): m/z = ber. 237.1001; gef. 237.0993 (Δ 3.4 ppm).

8.2.4.22 Synthese von 5-Iodisophthalsäurediethylester (141)

Eine Lösung von 4.00 g (16.9 mmol) 5-Amino-isophthalsäuredimethylester (**149**) in 4.5 mL Salzsäure (2 M) wurde auf 0 °C abgekühlt und mit einer Lösung von 1.40 g Natriumnitrit in 12 mL dest. Wasser versetzt, so dass die Temperatur 5 °C nicht überstieg.



Es wurde für weitere 45 min bei 0 – 5 °C gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit einer eisgekühlten Lösung von 4.22 g (25.4 mmol) Kaliumiodid in 40 mL dest. Wasser tropfenweise versetzt. Nach der Zugabe von 30 mL eisgekühltem Dichlormethan wurde der Reaktionsansatz über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Trennen der Phasen wurde die wässrig. Phase zweimal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden mit 100 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das erhaltene Rohprodukt über Kieselgel filtriert (Dichlormethan). Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.76 g (10.8 mmol, 64 %) (Lit.^[256]: 85 %).

Schmp.: 76 °C.

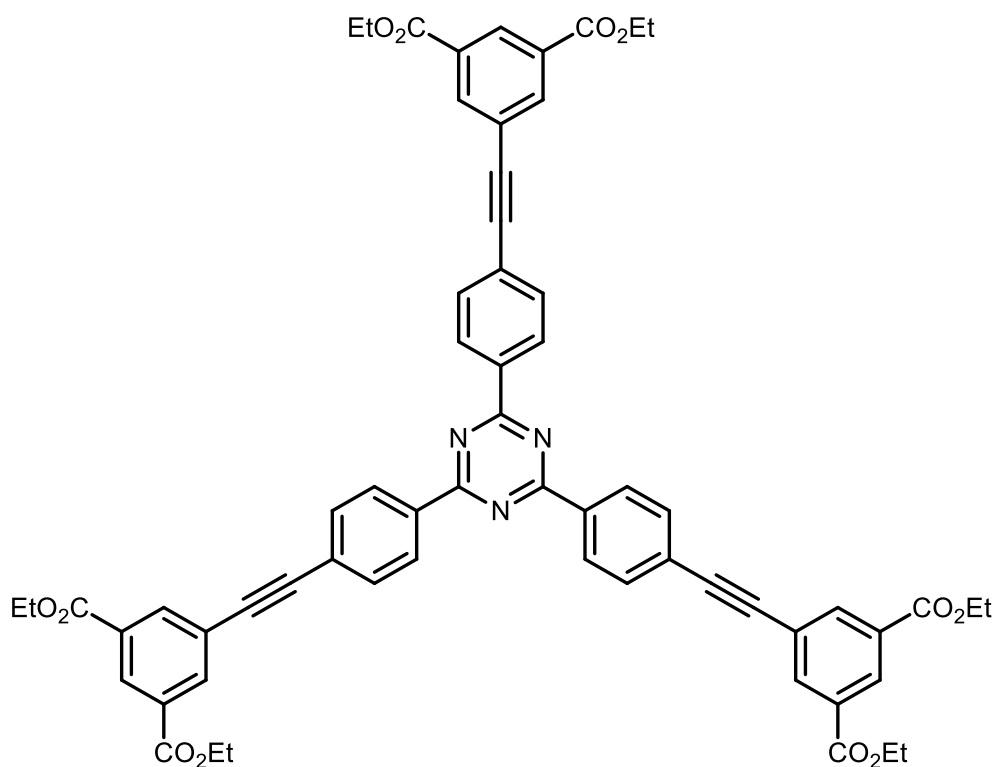
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.63 (t, 1H, J = 1.5 Hz, Ar- H -2), 8.53 (d, 2H, J = 1.5 Hz, Ar- H -4,6), 4.41 (q, 4H, J = 7.1 Hz, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.41 (t, 6H, J = 7.1 Hz, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 163.88 (s, CO_2Et), 141.80 (d, Ar- C -4,6), 132.03 (s, Ar- C -1,3), 129.30 (d, Ar- C -2), 92.85 (s, Ar- C -5), 61.23 (t, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 13.77 (q, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 348 (77) $[\text{M}]^+$, 302 (100) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+$.

HRMS (EI): m/z = ber. 347.9858; gef. 347.9864 (Δ 1.5 ppm).

8.2.4.23 Synthese von 2,4,6-Tris{4-[3,5-bis(ethoxycarbonyl)phenylethynyl]phenyl}-1,3,5-triazin (**142**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 50.0 mg (131 μmol) 2,4,6-Tris(4-ethynylphenyl)-1,3,5-triazin (**138**) und 171 mg (491 μmol) 5-Iod-isophthalsäurediethylester (**141**) in einem Gemisch aus 6 mL Tetrahydrofuran und 4 ml Triethylamin gelöst. Anschließend wurden 10 mg (14 μmol) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid und 3.0 mg (14 μmol) Kupfer(I)iodid hinzugegeben und für 48 h bei 50 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in 25 mL Chloroform aufgenommen. Die

org. Phase wurde dreimal mit je 25 mL dest. Wasser und einmal mit 25 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Anschließend wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde aus Toluol/*n*-Heptan in der Siedehitze umkristallisiert. Es wurde ein gelblicher Feststoff erhalten

Ausbeute: 108 mg (104 μmol , 79 %).

Schmp.: >300 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.75 (d, 6H, J = 8.4 Hz, Ar-*H*-2,6), 8.64 (t, 3H, J = 1.6 Hz, Ar'-*H*-4), 8.39 (d, 6H, J = 1.6 Hz, Ar'-*H*-2,6), 7.74 (d, 6H, J = 8.4 Hz, Ar-*H*-3,5), 4.44 (q, 12H, J = 7.1 Hz, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.45 (t, 18H, J = 7.1 Hz, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ppm.

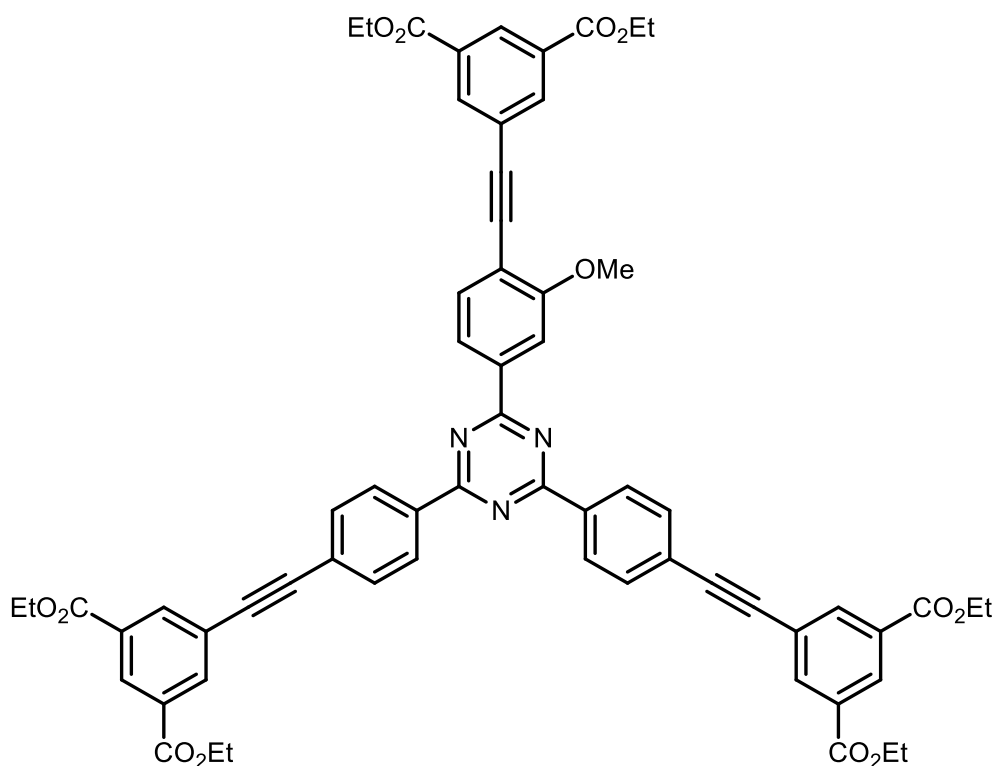
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 170.99 (s, Tri-*C*-2,4,6), 165.10 (s, CO_2Et), 136.45 (d, Ar'-*C*-2,6), 136.00 (s, Ar-*C*-1), 132.00 (d, Ar-*C*-3,5), 131.36 (s, Ar'-*C*-3,5), 130.32 (d, Ar'-*C*-4), 128.94 (d, Ar-*C*-2,6), 126.86 (s, Ar-*C*-4), 123.86 (s, Ar'-*C*-1), 90.85 (s, Ar- $\text{C}\equiv\text{C}$ -Ar'), 90.25 (s, Ar- $\text{C}\equiv\text{C}$ -Ar'), 61.63 (t, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 14.32 (q, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ppm.

MS (MALDI, CCA): m/z = 1042 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3005 (Aryl-H), 2985 (C-H-Val.), 1690 (C=O), 1607, 1509 (arom. C=C, arom. C=N), 1429 (CH-Def.), 1356 (C-N-Val.), 825 (1,4-disubst. Aryl, 1,3,5-trisubst. Aryl) cm^{-1} .

EA ($\text{C}_{63}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}_{12}$) (1042.04): ber. C 72.61 H 4.93 N 4.03; ($\text{C}_{63}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}_{12}\cdot 0.3\text{CHCl}_3$) (1077.85): ber. C 70.53 H 4.80 N 3.90; gef. C 70.20 H 4.68 N 4.28.

8.2.4.24 Synthese von 2-{4-[3,5-bis(ethoxycarbonyl)phenylethynyl]-3-methoxyphenyl}-4,6-bis{4-[3,5-bis(ethoxycarbonyl)phenylethynyl]-phenyl}-1,3,5-triazin (144)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 50.0 mg (122 μmol) 2-(3-Methoxy-4-ethynylphenyl)-4,6-bis(4-ethynylphenyl)-1,3,5-triazin (**140**) und 159 mg (456 μmol) 5-Iod-isophthalsäure-diethylester (**141**) in einem Gemisch aus 6 mL Tetrahydrofuran und 4 ml Triethylamin gelöst. Anschließend wurden 10 mg (14 μmol) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid und 3.0 mg (14 μmol) Kupfer(Diodid hinzugegeben und für 48 h bei 50 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in 25 mL Chloroform aufgenommen. Die org. Phase wurde dreimal mit je 25 mL dest. Wasser und einmal mit 25 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Anschließend wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde aus Toluol/*n*-Heptan in der Siedehitze umkristallisiert. Es wurde ein gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 106 mg (98.8 μmol , 81 %).

Schmp.: >300 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.79 (d, 4H, J = 8.2 Hz, Ar $^{\text{H}}$ -2,6), 8.66 (s, 2H, Ar $^{\text{H}}$ -4 $^{\text{H}}$), 8.65 (s, 1H, Ar $^{\text{H}}$ -4 $^{\text{H}}$), 8.44 (d, 2H, J = 1.2 Hz, Ar $^{\text{H}}$ -2 $^{\text{H}}$,6 $^{\text{H}}$), 8.43 – 8.41 (m, 5H, Ar $^{\text{H}}$ -2 $^{\text{H}}$,6 $^{\text{H}}$, Ar $^{\text{H}}$ -6), 8.35 (s, 1H, Ar $^{\text{H}}$ -2), 7.77 (d, 4H, J = 8.2 Hz, Ar $^{\text{H}}$ -3,5), 7.72 (d, 1H, J = 7.9 Hz, Ar $^{\text{H}}$ -5), 4.48 – 4.42 (m, 12H, OCH_2CH_3), 4.18 (s, 3H, OCH_3), 1.48 – 1.39 (m, 18H, OCH_2CH_3) ppm.

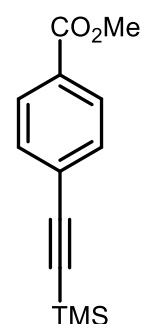
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 171.11 (s, Tri-C-2), 171.03 (s, Tri-C-4,6), 165.17 (s, Ar $^{\text{C}}$ -COEt), 165.08 (s, Ar-COEt), 160.91 (s, Ar-C-3), 136.49 (d, Ar-C-2 $^{\text{C}}$,6 $^{\text{C}}$), 136.45 (s, Ar-C-1), 135.98 (s, Ar $^{\text{C}}$ -1), 135.30 (d, Ar $^{\text{C}}$ -2 $^{\text{C}}$,6 $^{\text{C}}$), 133.82 (d, Ar-C-5), 132.06 (d, Ar $^{\text{C}}$ -3,5), 131.43 (s, Ar $^{\text{C}}$ -3 $^{\text{C}}$,5 $^{\text{C}}$), 131.32 (s, Ar-C-3 $^{\text{C}}$,5 $^{\text{C}}$), 130.31 (d, Ar $^{\text{C}}$ -C-4 $^{\text{C}}$), 130.04 (d, Ar-C-4), 128.95 (d, Ar $^{\text{C}}$ -C-2,6), 127.02 (s, Ar $^{\text{C}}$ -C-4), 121.41 (d, Ar-C-6), 116.18 (s, Ar-C-4), 110.83 (d, Ar-C-2), 93.99 (s, Ar-C \equiv C), 90.68 (s, Ar $^{\text{C}}$ -C \equiv C), 90.11 (s, Ar $^{\text{C}}$ -C \equiv C), 87.82 (Ar-C \equiv C), 61.67 (t, Ar $^{\text{C}}$ -CO- CH_2CH_3), 61.62 (t, Ar-CO- CH_2CH_3), 56.14 (q, OCH_3), 14.35 (q, OCH_2CH_3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3075 (Aryl-H), 2985, 2941 (C-H-Val.), 1721 (C=O), 1599, 1569 (arom. C=C, arom. C=N), 1444 (CH-Def.), 1366 (C-N-Val.), 810 (1,4-disubst. Aryl, 1,3,5-trisubst. Aryl) cm^{-1} .

MS (MALDI, CCA): m/z = 1073 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

8.2.4.25 Synthese von 4-(Trimethylsilylethynyl)-benzoesäuremethylester (151)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 4.77 g (18.2 mmol) 4-Iodobenzoesäuremethylester (**150**) in 45 mL Tetrahydrofuran gelöst und mit 5.46 g (53.9 mmol) Triethylamin versetzt. Anschließend wurden 2.12 g (21.6 mmol) Trimethylsilylacetylen, 379 mg (546 μmol) Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)chlorid und 103 mg (546 μmol) Kupfer(I)iodid hinzugegeben und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 100 mL Essigsäureethylester und 100 mL dest. Wasser versetzt. Die Phasen wurden voneinander getrennt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 50 mL Ethylacetat extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten org. Extrakte zweimal mit je 100 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel



i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Toluol aufgenommen und über neutrales Aluminiumoxid filtriert. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausb.: 3.95 g (17.0 mmol, 93 %) (Lit.^[257]: 89 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.97 (m_c (d), 2H, J = 8.4 Hz, Ar-*H*-2,6), 7.51 (m_c (d), 2H, J = 8.4 Hz, Ar-*H*-3,5), 3.91 (s, 3H, CO₂CH₃), 0.25 (s, 9H, Si(CH₃)₃) ppm.

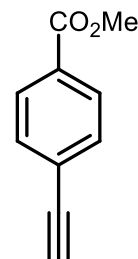
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 166.51 (s, CO₂Me), 132.01 (d, Ar-*C*-3,5), 129.71 (s, Ar-*C*-1), 129.51 (d, Ar-*C*-2,6), 127.79 (s, Ar-*C*-4), 104.08 (s, Ar-*C*≡C), 97.70 (s, Ar-*C*≡C), 52.21 (q, CO₂CH₃), 0.00 (q, Si(CH₃)₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 232 (24) [M]⁺, 217 (100) [M – CH₃]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 233 (100) [M + H]⁺.

8.2.4.26 4-Ethynylbenzoesäuremethylester (152)

Eine Lösung von 500 mg (1.72 mmol) 4-((Trimethylsilyl)ethynyl)-benzoesäuremethylester (**151**) in 20 mL Tetrahydrofuran wurde auf -20 °C gekühlt, mit 531 mg (1.90 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumfluorid-hydrat versetzt und anschließend für 1 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 50 mL Essigsäureethylester und 50 mL dest. Wasser versetzt und die Phasen voneinander getrennt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 50 mL Essigsäureethylester extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten org. Extrakte zweimal mit je 100 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

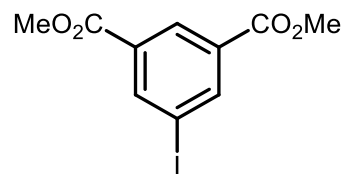


Ausb.: 320 mg (1.47 mmol, 85 %) (Lit.^[258]: 99 %).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 7.97 (d, J = 8.7 Hz, 2H, Ar-*H*-2,6), 7.51 (d, J = 8.7 Hz, 2H, Ar-*H*-3,5), 3.91 (s, 3H, OCH₃), 0.26 (s, 9 H, Si-CH₃) ppm.

8.2.4.27 5-Iodisophthalsäuredimethylester

Eine Suspension von 15.0 g (71.7 mmol) 5-Aminoisophthalsäuredimethylester (**148**) in 170 mL Salzsäure (6 M) wurde auf 0 °C abgekühlt und langsam mit einer Lösung von 5.93 g (85.9 mmol) Natriumnitrit in 44 mL dest. Wasser versetzt.



Die Reaktionsmischung wurde gerührt, bis der Feststoff vollständig gelöst war. Anschließend wurde eine Lösung aus 15.6 g (93.9 mmol) Kaliumiodid in 150 mL Wasser auf 0 °C abgekühlt und langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurden 300 mL Dichlormethan zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Die Phasen wurden voneinander getrennt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten org. Extrakte zweimal mit je 100 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mehrmals mit *n*-Heptan und Chloroform gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Ein gelblicher Feststoff wurde erhalten.

Ausb.: 10.5 g (32.9 mmol, 68 %) (Lit.: 69 %).

Schmp.: 103 °C (Lit.: 103-105 °C).

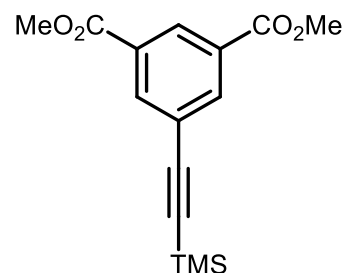
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.63 (t, 1H, *J* = 1.5 Hz, Ar-*H*-2), 8.54 (d, 2H, *J* = 1.5 Hz, Ar-*H*-4,6), 3.95 (s, 6H, CO₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 164.78 (s, CO₂CH₃), 142.45 (d, Ar-*C*-4,6), 132.18 (s, Ar-*C*-1,3), 129.85 (d, Ar-*C*-2), 93.90 (s, Ar-*C*-5), 52.63 (q, CO₂CH₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 320 (86) [M]⁺, 290 (1000) [M - ₂CH₃]⁺.

8.2.4.28 5-(Trimethylsilylethynyl)-isophthalsäure-dimethylester

Unter Stickstoffatmosphäre wurde 1.00 g (3.12 mmol) 5-Iodisophthalsäuredimethylester in 30 mL Tetrahydrofuran und 10 mL Triethylamin gelöst. Anschließend wurden 367 mg (3.74 mmol) Trimethylsilylacetylen, 65.9 mg (93.6 μ mol) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid sowie 17.9 mg (93.6 μ mol) Kupfer(I)iodid hinzugegeben und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 50 mL Essigsäureethylester und 50 mL dest. Wasser in einen Scheidetrichter überführt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 50 mL Essigsäureethylester extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten org. Extrakte zweimal mit je 100 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Toluol aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und ein farbloser Feststoff erhalten.



Ausb.: 540 mg (1.86 mmol, 60 %).

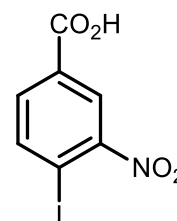
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.60 (t, 1H, J = 1.7 Hz, Ar- H -2), 8.29 (d, 2H, J = 1.7 Hz, Ar- H -4,6), 3.95 (s, 6H, CO_2CH_3), 0.27 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 165.78 (s, CO_2Me), 137.07 (d, Ar- C -4,6), 131.05 (s, Ar- C -1,3), 130.48 (d, Ar- C -2), 129.45 (s, Ar- C -5), 102.92 (s, Ar- $C\equiv C$), 96.95 (s, Ar- $C\equiv C$), 52.72 (q, CO_2CH_3), 0.00 (q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

8.2.5 Phosphonsäureester-substituierte Triazin-Linker

8.2.5.1 4-Iod-3-nitro-benzoesäure (161)

Zu 5.00 g (20.2 mmol) 4-Iodbenzoesäure (**160**) wurde unter Rühren langsam eine Mischung aus 45 mL Salpetersäure (65 %) und 45 mL H₂SO₄ gegeben und für 16 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf Eiswasser gegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und dreimal mit je 25 mL dest. Wasser gewaschen. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.



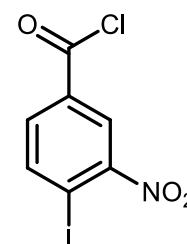
Ausbeute: 5.86 g (20.0 mmol, 98 %) (Lit.^[339]: 98 %).

Schmp.: 214 °C (Lit.^[339]: 214-215 °C).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 8.33 (d, 1H, *J* = 1.9 Hz, Ar-*H*-2), 8.26 (d, 1H, *J* = 8.2 Hz, Ar-*H*-5), 7.86 (dd, 1H, *J* = 8.2 Hz, *J* = 1.9 Hz, Ar-*H*-6) ppm.

8.2.5.2 4-Iod-3-nitro-benzoesäurechlorid (162)

Eine Suspension von 5.00 g (17.1 mmol) 4-Iod-3-nitrobenzoesäure (**161**) in 30 mL Thionylchlorid und 25 μ L DMF wurde für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Thionylchlorid destillativ entfernt. Es wurde ein braunes Öl erhalten.

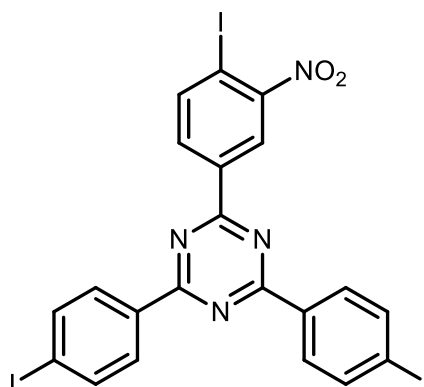


Ausbeute: 5.12 g (16.5 mmol, 97 %) (Lit.^[271]:k. A.).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 8.53 (d, 1H, *J* = 2.1 Hz, Ar-*H*-2), 8.30 (d, 1H, *J* = 8.3 Hz, Ar-*H*-5), 7.98 (dd, 1H, *J* = 8.3 Hz, *J* = 2.1 Hz, Ar-*H*-6) ppm.

8.2.5.3 2-(4-Iod-3-nitrophenyl)-4,6-bis(4-iodphenyl)-1,3,5-triazin (159)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.76 g (4.37 mmol) 4-Iod-3-nitrobenzoesäurechlorid (**162**) und 2.00 g (8.73 mmol) 4-Iod-benzonitril (**163**) in 175 mL Chloroform gelöst und bei 0 °C mit 672 µmol (34.5 mmol) Antimon(V)chlorid versetzt. Der Reaktionsansatz wurde für 1 h bei Raumtemp. und 16 h unter Rückfluss erhitzt. Das orange-farbene Oxoniumsalz wurde abfiltriert, mit Chloroform gewaschen und bei 0 °C



in 50 mL Ammoniak (28 %) gegeben. Es wurde für 4 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde der farblose Feststoff abfiltriert und dreimal in je 100 mL Chloroform aufgekocht und filtriert. Das Filtrat wurde i. Vak. eingengt und das Rohprodukt aus Chloroform in der Siedehitze umkristallisiert. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.89 g (2.58 mmol, 59 %).

Schmp.: 298-300 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 9.08 (d, 1H, *J* = 1.9 Hz, Ar-*H*-2), 8.54 (dd, 1H, *J* = 8.3 Hz, *J* = 1.9 Hz, Ar-*H*-6), 8.40 (m_c (d), 4H, *J* = 8.5 Hz, Ar'-*H*-3,5), 8.23 (d, 1H, *J* = 8.3 Hz, Ar-*H*-5), 7.93 (m_c (d), 4H, *J* = 8.5 Hz, Ar'-*H*-2,6) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 171.67 (s, Tri-*C*-4,6), 169.37 (s, Tri-*C*-2), 153.75 (s, Ar-*C*-3), 142.46 (d, Ar-*C*-5), 138.81 (d, Ar-*C*-6), 134.79 (s, Ar'-*C*-1), 132.67 (d, Ar'-*C*-3,5), 130.48 (d, Ar'-*C*-2,6), 129.25 (s, Ar-*C*-1), 125.25 (d, Ar-*C*-2), 101.10 (s, Ar'-*C*-4), 91.48 (s, Ar-*C*-4) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* = 731 (100) [M]⁺, 228 (50) [M - C₁₄H₇I₂N₃O₂]⁺.

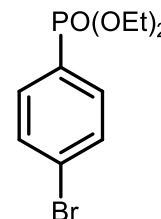
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3071 (Aryl-H), 1597, 1586, 1507 (arom. C=C, arom. C=N), 1572 (NO₂), 1344 (C-N-Val.), 804 (1,4-disubst. Aryl, 1,3,4-trisubst. Aryl.) cm⁻¹.

HRMS (EI): *m/z* = ber. 731.8016; gef. 731.8042 (Δ 3.6 ppm).

EA (C₂₁H₁₁I₃N₄O₂) (732.05): ber. C 34.45 H 1.51 N 7.65; gef. C 34.81 H 1.51 N 8.16.

8.2.5.4 (4-Bromphenyl)phosphonsäure-diethylester (165)

Eine Suspension von 130 mg (1.30 mmol) Kaliumacetat in einem Gemisch aus 2.1 mL (15 mmol) Triethylamin in 50 mL Tetrahydrofuran wurde unter Stickstoff-Schutzgas mit 70 mg (30 μ mol) Palladium(II)acetat und 340 mg (600 μ mol) Diphenylphosphiniferrocen versetzt und für 15 min auf 65 °C erhitzt. Anschließend wurden 3.54 g (12.5 mmol) 4-Bromiodbenzol (**164**) und 1.71 mL (12.5 mmol) Diethylphosphit hinzugegeben und für 2 h bei 65 °C gerührt (DC-Kontrolle, Kieselgel, Ethylacetat, $R_f = 0.73$). Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das braune Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Essigsäureethylester) aufgereinigt. Es wurde ein hellbraunes Öl erhalten.



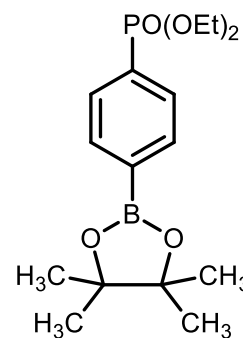
Ausbeute: 3.33 g (11.4 mmol, 91 %) (Lit.^[263]: 96 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.67$ (m_c (dd), 2H, $J_P = 13.0$ Hz, $J_H = 8.4$ Hz, Ar-H-2,6), 7.62 (m_c (dd), 2H, $J_P = 3.6$ Hz, $J_H = 8.4$ Hz, Ar-H-3,5), 4.19 (m, 4H, CH₂), 1.32 (t, 6H, $J_H = 7.1$ Hz, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 133.28$ (d, $J_P = 10.6$ Hz, Ar-C-2,6), 131.80 (d, $J_P = 15.5$ Hz, Ar-C-3,5), 127.51 (d, $J_P = 4.0$ Hz, Ar-C-4), 127.47 (d, $J_P = 190.0$ Hz, Ar-C-1), 62.30 (d, $J_P = 5.0$ Hz, CH₂), 16.29 (d, $J_P = 6.2$ Hz, CH₃) ppm.

8.2.5.5 [4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]-phosphonsäurediethylester (166)

Ein Gemisch aus 3.70 g (12.6 mmol) (4-Bromphenyl)phosphonsäure-diethylester (**165**), 3.84 g (15.1 mmol) Bis(pinakolato)dibor, 3.71 g (37.8 mmol) Kaliumacetat und 280 mg (378 μ mol) Bis(diphenylphosphiniferrocen)palladium(II)chlorid in 35 mL 1,4-Dioxan wurde unter Stickstoffatmosphäre für 24 h bei 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mit je 150 mL Essigsäureethylester und dest. Wasser in einen Scheidetrichter überführt. Die wässr. Phase wurde zweimal mit je 150 mL Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden mit 100 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das



Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Cyclohexan/Essigsäureethylester, 2:1, $R_f = 0.28$). Es wurde ein rotes Öl erhalten.

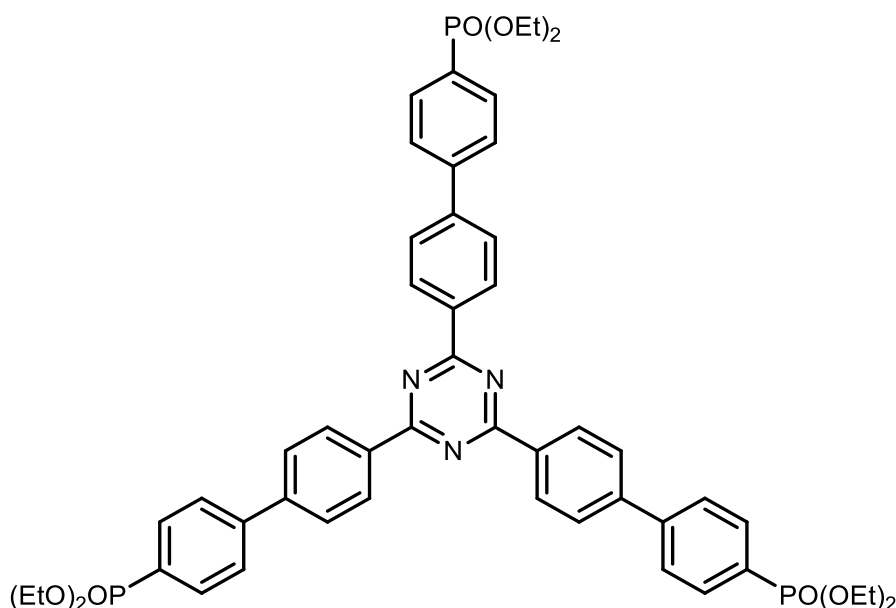
Ausbeute: 3.95 g (11.6 mmol, 92 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.89$ (dd, 2H, $J_P = 4.4$ Hz, $J_H = 8.0$ Hz, Ar-*H*-3,5), 7.80 (dd, 2H, $J_P = 13.2$ Hz, $J_H = 8.0$ Hz, Ar-*H*-2,6), 4.19 – 4.01 (m, 4H, $\text{PO}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.35 (s, 12H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.31 (t, 6H, $\text{PO}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 134.55$ (d, $J_P = 14.5$ Hz, Ar-*C*-3,5), 131.54 (s, Ar-*C*-4), 130.85 (d, $J_P = 9.52$ Hz, Ar-*C*-2,6), 130.01 (s, Ar-*C*-1), 62.13 (t, $J_P = 5.2$ Hz, $\text{PO}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$), 84.19 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 24.67 (q, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 16.14 (q, $\text{PO}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$) ppm.

HRMS (EI): $m/z = \text{ber. } 340.1610$; $\text{gef. } 340.1616$ ($\Delta 1.6$ ppm).

8.2.5.6 2,4,6-Tris[4'-(diethoxyphosphoryl)-(1,1'-biphenyl)-4-yl]-1,3,5-triazin (167)



Ein Gemisch aus 2.05 g (3.76 mmol) 2,4,6-Tris(4-bromphenyl)-1,3,5-triazin (**97**), 4.80 g (14.1 mmol) [4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]-phosphonsäure-diethylester (**166**), 4.78 g (22.5 mmol) Kaliumphosphat und 230 mg (199 μmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)palladium(0) in 225 mL 1,4-Dioxan wurde für 48 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mit je 100 mL Chloroform und dest. Wasser in einen Scheidetrichter überführt. Die wässr. Phase wurde

zweimal mit je 100 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden mit 150 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Toluol/*n*-Heptan umkristallisiert und ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.00 g (3.17 mmol, 84 %).

Schmp.: 199 °C.

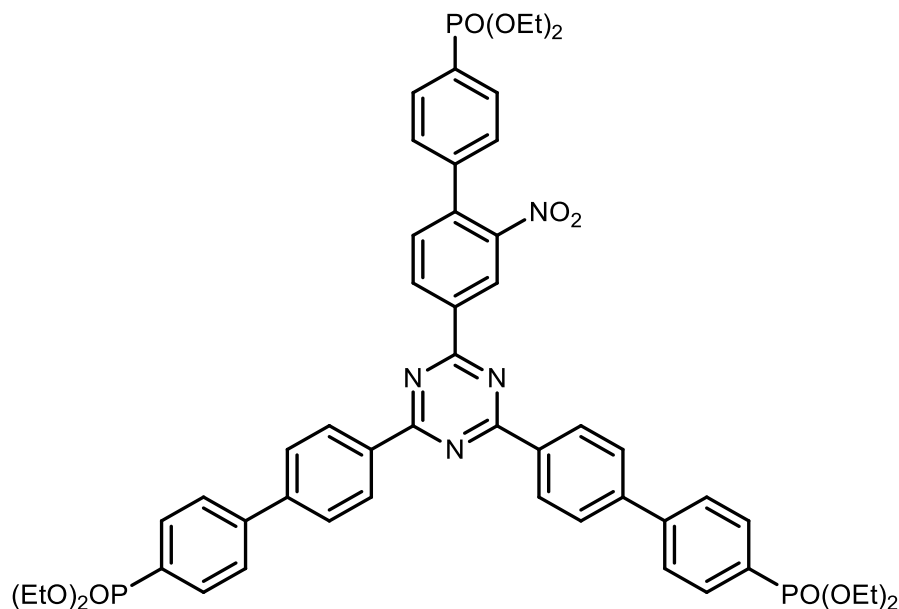
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.89 (d, 6H, J_H = 8.3 Hz, Ar-*H*-3,5), 7.96 (m_c (dd), 6H, J_P = 13.0 Hz, J_H = 8.1 Hz, Ar`-*H*-3,5), 7.84 (d, 6H, J_H = 8.3 Hz, Ar-*H*-2,6), 7.81 (m_c (dd), 6H, J_P = 3.6 Hz, J_H = 8.1 Hz, Ar`-*H*-2,6), 4.26 – 4.10 (m, 12H, CH₂), 1.37 (t, 18H, J_H = 7.1 Hz, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 171.32 (s, Tri-*C*-1,3,5), 144.26 (d, J_P = 2.9 Hz, Ar`-*C*-1), 144.00 (s, Ar-*C*-1), 135.90 (s, Ar-*C*-4), 132.45 (d, J_P = 10.2 Hz, Ar`-*C*-3,5), 129.63 (d, Ar-*C*-3,5), 127.90 (d, J_P = 190.0 Hz, Ar`-*C*-4), 127.56 (d, Ar-*C*-2,6), 127.32 (d, J_P = 15.2 Hz, Ar`-*C*-2,6), 62.23 (d, J_P = 5.3 Hz, CH₂), 16.38 (d, J_P = 6.4 Hz, CH₃) ppm.

MS (MALDI, CCA): m/z = 946 [M + H]⁺, 968 [M + Na]⁺.

EA (C₅₁H₅₄N₃O₉P₃) (945.91): ber. C 64.76 H 5.75 N 4.44; gef. C 64.26 H 6.01 N 4.89.

8.2.5.7 2-[4'-(Diethoxyphosphoryl)-2-nitro-(1,1'-biphenyl)-4-yl]-4,6-bis[4'-(diethoxyphosphoryl)-(1,1'-biphenyl)-4-yl]-1,3,5-triazin (**168**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 100 mg (169 μmol) 2-(4-Brom-3-nitrophenyl)-4,6-bis(4-bromphenyl)-1,3,5-triazin (**98**), 216 mg (634 μmol) [4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]-phosphonsäurediethylester (**166**) und 233 mg (1.10 mmol) Kaliumphosphat in 10 mL 1,4-Dioxan und 1 mL dest. Wasser mit 30 mg (19 μmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) versetzt und für 48 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das 1,4-Dioxan i. Vak. entfernt und der Rückstand in 25 ml Chloroform aufgenommen. Die org. Phase wurde dreimal mit je 25 mL dest. Wasser gewaschen und die vereinigten wässrig. Phasen mit zweimal je 25 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde aus Toluol/*n*-Heptan in der Siedehitze umkristallisiert und ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 142 mg (144 μmol , 85 %).

Schmp.: 228 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 9.29 (d, 1H, J = 1.6 Hz, Ar-*H*-3), 9.05 (dd, 1H, J = 8.0 Hz, J = 1.6 Hz, Ar-*H*-5), 8.88 (d, 4H, J = 8.4 Hz, Ar⁻-*H*-3,5), 8.02 – 7.90 (m, 6H, Ar-*H*-3^{`,5`}, Ar⁻-*H*-3^{`,5`}), 7.86 (d, 4H, J = 8.4 Hz, Ar⁻-*H*-2,6), 7.81 (dd, 4H, J_P = 3.6 Hz, J_H = 8.2 Hz, Ar⁻-*H*-2^{`,6`}), 7.67 (d, 1H, J = 8.0 Hz, Ar-*H*-6), 7.52 (d, 2H, J_P = 3.5 Hz, J_H = 8.1 Hz, Ar-*H*-2^{`,6`}), 4.28 – 4.10 (m, 12H, Ar-PO(OCH₂CH₃)₂, Ar⁻-PO(OCH₂CH₃)₂), 1.38 (t, 6H, Ar-PO(OCH₂CH₃)₂), 1.38 (t, 12H, Ar⁻-PO(OCH₂CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 171.73 (s, Tri-*C*-4,6), 169.45 (s, Tri-*C*-2), 149.95 (s, Ar-*C*-1), 144.44 (s, Ar⁻-*C*-1), 143.99 (s, Ar⁻-*C*-1[`]), 138.96 (s, Ar-*C*-1[`]), 137.28 (s, Ar-*C*-4), 135.24 (s, Ar-*C*-4[`]), 132.49 (d, J_P = 10.1 Hz, Ar⁻-*C*-3^{`,5`}), 132.43 (s, Ar⁻-*C*-4), 132.35 (d, Ar-*C*-5), 132.23 (d, J_P = 10.1 Hz, Ar-*C*-3^{`,5`}), 132.22 (d, Ar-*C*-6), 129.79 (s, Ar⁻-*C*-4[`]), 129.75 (d, Ar⁻-*C*-3,5), 127.98 (d, J_P = 15.1 Hz, Ar-*C*-2^{`,6`}), 127.69 (d, Ar⁻-*C*-2,6), 127.32 (d, J_P = 15.1 Hz, Ar⁻-*C*-2^{`,6`}), 124.99 (d, Ar-*C*-3), 62.33 (t, J_P = 5.3 Hz, Ar-PO(OCH₂CH₃)₂), 62.23 (t, J_P = 5.3 Hz, Ar⁻-PO(OCH₂CH₃)₂), 16.40 (q, Ar-PO(OCH₂CH₃)₂), 16.35 (q, Ar⁻-PO(OCH₂CH₃)₂) ppm.

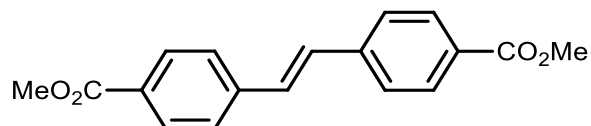
MS (MALDI, CCA): m/z = 991 [M + H]⁺.

EA (C₅₁H₅₃N₄O₁₁P₃) (990.91): ber. C 61.82 H 5.39 N 5.65; gef. C 61.36 H 5.53 N 6.06.

8.3 Stilben-basierte Linker

8.3.1 Di- und Tetracarboxystilben-Linker

8.3.1.1 (*E*)-1,2-Bis[4-(methoxycarbonyl)phenyl]ethen (173)

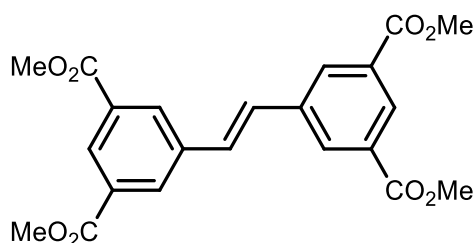


Eine Suspension von 784 mg (3.14 mmol) Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid und 412 mg (3.15 mmol) Zinkstaub in 13 mL THF wurde bis zur Grünfärbung gerührt. Anschließend wurde bis zum Rückfluss erhitzt und eine Lösung von 430 mg (2.60 mmol) *p*-Formylbenzoesäuremethylester (**172**) in 4 mL THF hinzugegeben und für 2 h unter Rückfluss gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 25 mL MTBE versetzt und mit je 25 mL Salzsäure (1 M) und ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Das org. Extrakt wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 672 mg (2.27 mmol, 87 %).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 8.04 (m_c (d), 4H, *J* = 8.4 Hz, Ar-*H*-2,6), 7.59 (m_c (d), 4H, *J* = 8.4 Hz, Ar-*H*-3,5), 6.63 (s, 2H, HC=CH), 3.93 (s, 6H, CH₃) ppm.

8.3.1.2 (*E*)-1,2-Bis[3,5-bis(methoxycarbonyl)phenyl]ethen (171)



In einem Autoklaven wurden unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre 2.00 g (7.32 mmol) 5-Bromisophthalsäureester (**129**), 16.4 mg (73.2 μ mol) Palladium(II)acetat und 44.5 mg (146 μ mol) Tris(*o*-tolyl)phosphin in je 2.20 mL Triethylamin und *N*-Methyl-2-pyrrolidon vorgelegt. Der Autoklav wurde fünfmal evakuiert, mit Stickstoff belüftet und mit Ethin

belüftet (1.5 bar). Anschließend wurde diese Prozedur fünfmal wiederholt. Der Reaktionsansatz wurde für 26 h bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in 100 mL Dichlormethan aufgenommen und dreimal mit je 50 mL dest. Wasser gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan, $R_f = 0.23$) aufgereinigt und ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.65 g (4.00 mmol, 80 %) (Lit.^[274]: 78 %).

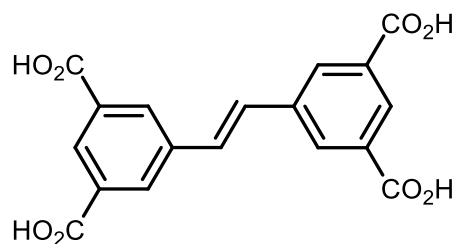
Schmp.: 215 °C (Lit.^[274]: 215 °C).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.59$ (t, 2H, $J = 1.6$ Hz, Ar-*H*-4), 8.38 (d, 4H, $J = 1.6$ Hz, Ar-*H*-2,6), 7.31 (s, 2H, CH=CH), 3.98 (s, 12H, CO₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 166.03$ (s, CO₂CH₃), 137.45 (s, Ar-*C*-1), 131.65 (d, Ar-*C*-2,6), 131.22 (s, Ar-*C*-3,5), 129.95 (d, Ar-*C*-4), 128.98 (d, CH=CH), 52.48 (q, CO₂CH₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 412 (100) [M]⁺.

8.3.1.3 (*E*)-1,2-Bis[3,5-bis(carboxy)phenyl]ethen (7)



Ein Gemisch aus 1.50 g (3.64 mmol) (*E*)-1,2-Bis[3,5-bis(methoxycarbonyl)phenyl]ethen (**171**) in 10 mL Natriumhydroxidlösung (10 %), 25 mL Methanol und 25 mL Tetrahydrofuran wurde für 16 h bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Ansäuern durch Salzsäure (6 M) wurde der ausgefallene farblose Feststoff abfiltriert und mit viel dest. Wasser gewaschen.

Ausbeute: 1.25 g (3.50 mmol, 96 %) (Lit.^[274]: 95 %).

Schmp.: >300 °C.

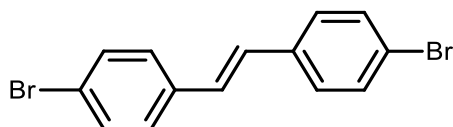
¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 13.16 (br. s, 4H, CO₂H), 8.47 (d, 4H, *J* = 1.5 Hz, Ar-*H*-2,6), 8.37 (t, 2H, *J* = 1.5 Hz, Ar-*H*-4), 7.67 (s, 2H, CH=CH) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 167.01 (s, CO₂H), 138.31 (s, Ar-*C*-3,5), 132.29 (s, Ar-*C*-1), 131.78 (d, Ar-*C*-2,6), 129.58 (d, Ar-*C*-4), 129.34 (d, CH=CH) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 356 (100) [M]⁺.

8.3.2 Biphenyl- und diphenylethin-substituierte Stilben-Linker

8.3.2.1 (*E*)-1,2-Bis(4-bromphenyl)ethen (175)



Unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Suspension von 10.0 g (151 mmol) Zink in 150 mL Tetrahydrofuran mit 8.25 mL (75.5 mmol) Titan(IV)chlorid versetzt. In der Siedehitze wurde eine Lösung von 5.00 g (27.0 mmol) 4-Brombenzaldehyd (**176**) in 125 mL Tetrahydrofuran langsam hinzugegeben und der Reaktionsansatz für 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch so lange mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Anschließend wurde mit zweimal je 250 mL Essigsäureethylester extrahiert, die vereinigten org. Extrakte mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Filtrieren wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde mit *n*-Hexan gewaschen. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 4.00 g (11.8 mmol, 87 %) (Lit.^[279]: 97 %).

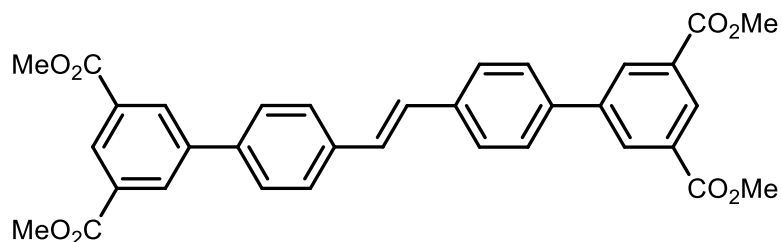
Schmp.: 185 °C (Lit.^[279]: 183-185 °C).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.47 (m_c (d), 4H, *J* = 8.5 Hz, Ar-*H*-2,6), 7.36 (m_c (d), 4H, *J* = 8.5 Hz, Ar-*H*-3,5), 7.01 (s, 2H, CH=CH) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 135.90 (s, Ar-C-1), 131.85 (d, Ar-C-2,6), 128.13 (d, Ar-C-3,5), 128.00 (d, CH=CH), 121.63 (Ar-C-4) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 338/336/340 (100/52/50) [M]⁺.

8.3.2.2 (E)-4,4'-Bis[3,5-bis(methoxycarbonyl)phenyl]-stilben (178)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.00 g (2.96 mmol) (*E*)-1,2-Bis(4-bromphenyl)ethen (**175**), 2.36 g (7.74 mmol) 5-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-isophthalsäure-dimethylester (**129**) und 1.75 g (17.8 mmol) Kaliumacetat in einem Gemisch aus 125 mL 1,4-Dioxan und 8 mL dest. Wasser mit 143 mg (195 μ mol) Bis(diphenylphosphinferrocen)-palladium(II)dichlorid versetzt und für 48 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das 1,4-Dioxan i. Vak. entfernt und der Rückstand in je 200 mL Chloroform und dest. Wasser aufgenommen. Die wässrig. Phase wurde zweimal mit je 100 ml Chloroform extrahiert und die vereinigten org. Extrakte mit 150 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Anschließend wurde die org. Phase nach Zugabe von Aktivkohle zum Sieden erhitzt und heiß über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das erhaltene Rohprodukt aus Toluol/*n*-Heptan in der Siedehitze umkristallisiert. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.30 g (2.31 mmol, 78 %).

Schmp.: 243 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.66 (m_c (t), 2H, J = 1.4 Hz, Ar⁻-H-4), 8.50 (d, 4H, J = 1.4 Hz, Ar⁻-H-2,6), 7.69 (d, 4H, J = 8.3 Hz, Ar-H-3,5), 7.65 (d, 4H, J = 8.3 Hz, Ar-H-2,6), 7.23 (s, 2H, HC=CH), 3.99 (s, 12H, CO₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 166.24 (s, Ar-CO₂Me), 141.33 (s, Ar⁻-C-1), 138.18 (s, Ar-C-4), 137.19 (s, Ar-C-1), 132.00 (d, Ar⁻-C-2,6), 131.22 (s, Ar⁻-C-3,5), 129.35 (d, Ar⁻-C-4), 128.56 (d, HC=CH), 127.45 (d, Ar-C-3,5), 127.25 (d, Ar-C-2,6), 52.49 (q, CO₂CH₃) ppm.

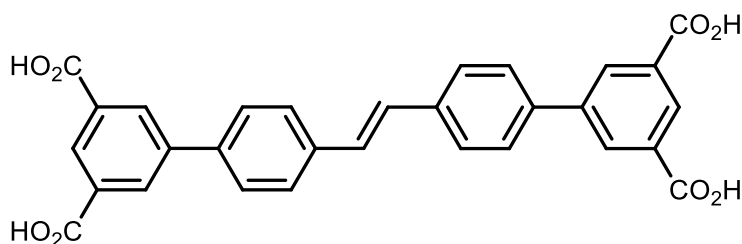
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3020 (Aryl-H, H-C=C), 2998, 2949 (CH₃-Val.), 1721 (C=O), 1598 (arom. C=C), 1231 (CH₃-Def.), 833 (1,3,5-trisubst. Aromat), 733 (1,4-disubst. Aromat) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 564 (100) $[M]^+$.

HRMS (EI): m/z = ber. 564.1784; gef. 564.1775 (Δ 1.60 ppm).

EA ($C_{34}H_{28}O_8$) (564.58): ber. C 72.33 H 5.00 N 0.00; gef. C 72.07 H 4.94.

8.3.2.3 (*E*)-4,4'-Bis[3,5-bis(carboxy)phenyl]-stilben (8)



Ein Gemisch aus 148 mg (262 μ mol) (*E*)-4,4'-Bis[3,5-bis(methoxycarbonyl)phenyl]-stilben (**178**) in je 2.5 mL Tetrahydrofuran und Methanol wurde mit 1 mL Natriumhydroxidlösung (2 M) versetzt und für 24 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mittels konz. Salzsäure angesäuert, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit dest. Wasser gewaschen. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 130 mg (257 μ mol, 98 %).

Schmp.: >300 °C.

1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6): δ = 8.47 (t, 2H, J = 1.5 Hz, Ar'-H-4), 8.42 (d, 4H, J = 1.5 Hz, Ar'-H-2,6), 7.78 (s, 8H, Ar-H-2,3,5,6), 7.41 (s, 2H, HC=CH) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6): δ = 166.98 (s, CO₂H), 141.00 (s, Ar'-C-1), 137.96 (s, Ar-C-4), 132.57 (s, Ar'-C-3,5), 131.47 (d, Ar'-C-2,6), 129.30 (d, Ar'-C-4), 128.80 (d, HC=CH), 127.86 (d, Ar-C-3,5), 127.61 (d, Ar-C-2,6) ppm.

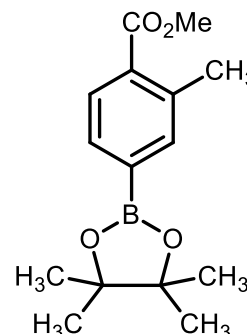
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3050 (br., OH), 3021 (Aryl-H, H-C=C), 1693 (C=O), 1599 (arom. C=C), 827 (1,3,5-trisubst. Aromat), 759 (1,4-disubst. Aromat) cm^{-1} .

MS (MALDI, CCA): m/z = 509 $[M + H]^+$.

EA ($C_{30}H_{20}O_8$) (508.48): ber. C 70.86 H 3.96 N 0.00; ($C_{30}H_{20}O_8 \cdot 0.7H_2O$) (521.09):
ber.C 69.15 H 4.14 N 0.00; gef. C 69.10 H 4.11.

8.3.2.4 2-Methyl-4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-benzoesäuremethylester (**180**)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 5.00 g (21.8 mmol) 4-Brom-2-methyl-benzoesäuremethylester (**179**), 6.10 g (24.0 mmol) Bis(pinakolato)diboron (**130**) und 6.42 g (65.4 mmol) Kaliumacetat in 80 mL Dimethylsulfoxid mit 890 mg (1.09 mmol) Bis(diphenylphosphin)-palladium(II)chlorid für 24 h bei 80 °C erhitzt (DC-Kontrolle, Kieselgel, Cyclohexan/Essigsäureethylester, 4:1, $R_f = 0.64$). Nach Zugabe von 200 mL dest. Wasser wurde das Gemisch dreimal mit je 150 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden zweimal mit je 150 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Filtrieren wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das erhaltene Rohprodukt (braunes Öl) säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Cyclohexan/Essigsäureethylester, 10:1, $R_f = 0.45$). Es wurde ein farbloses Öl erhalten.



Ausbeute: 5.47 g (19.8 mmol, 91 %) (Lit.^[340]: 81 %).

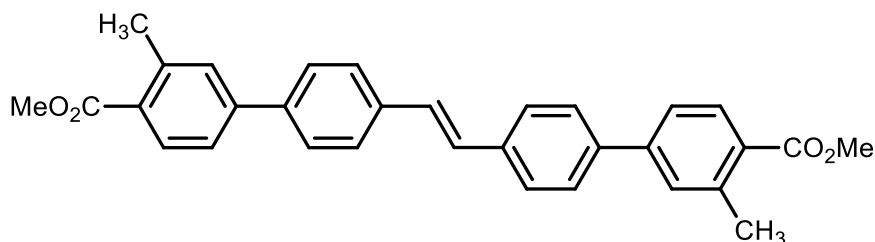
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.83 - 7.81$ (m, 1H, Ar-*H*-5), $7.80 - 7.79$ (m, 2H, Ar-*H*-3, Ar-*H*-6), 3.90 (s, 3H, Ar-*CH*₃), 2.57 (s, 3H, CO₂CH₃), 1.35 (s, 12H, C(CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 167.31$ (s, CO₂Me), 144.87 (s, Ar-*C*-2), 135.71 (d, Ar-*C*-3), 131.76 (s, Ar-*C*-1), 130.41 (d, Ar-*C*-5), 125.54 (d, Ar-*C*-6), 83.81 (s, C(CH₃)₂), 52.05 (q, CO₂CH₃), 24.88 (q, Ar-*CH*₃), 22.06 (q, C(CH₃)₂) ppm.

Der aromatische Kohlenstoff Ar-*C*-4 konnte aufgrund der Wechselwirkung mit Bor nicht detektiert werden.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 276 (26) [M]⁺, 261 (59) [M - CH₃]⁺, 219 (100) [M - CH₃ - C₃H₆]⁺, 177 (100) [M - C₆H₁₁O]⁺.

8.3.2.5 (*E*)-4,4'-Bis[4-(methoxycarbonyl)-3-methyl-phenyl]-stilben (181)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 250 mg (740 μmol) (*E*)-1,2-Bis(4-bromphenyl)-ethen (**175**), 511 mg (1.85 mmol) 2-Methyl-5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-benzoesäuremethylester (**180**) und 436 mg (4.44 mmol) Kaliumacetat in einem Gemisch aus 35 mL 1,4-Dioxan und 2 mL dest. Wasser mit 33 mg (44 μmol) Bis(diphenylphosphin-ferrocen)palladium(II)chlorid versetzt und für 48 h bei 100 °C gerührt. Anschließend wurde das 1,4-Dioxan i. Vak. entfernt, der Rückstand mit 100 mL dest. Wasser versetzt und dreimal mit je 100 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden mit je 100 mL dest. Wasser und ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Die org. Phase wurde über etwas Aktivkohle erhitzt und heiß über Celite filtriert. Nach dem Einengen der Lösung wurde aus Chloroform/Petrolether in der Siedehitze umkristallisiert. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 263 mg (519 μmol , 70 %).

Schmp.: 223 – 225 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.97 (s, 2H, Ar'-H-2), 7.91 (d, 2H, J = 7.9 Hz, Ar'-H-6), 7.61 (d, 4H, J = 8.2 Hz, Ar-H-3,5), 7.34 (d, 4H, J = 8.3 Hz, Ar-H-2,6), 7.34 – 7.32 (m, 2H, Ar'-H-5), 7.22 (s, 2H, HC=CH), 3.94 (s, 6H, CO_2CH_3), 2.36 (s, 6H, Ar- CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 167.13 (s, CO_2Me), 146.11 (s, Ar-C-4), 140.34 (s, Ar'-C-1), 136.41 (s, Ar-C-1), 135.65 (s, Ar'-C-3), 131.60 (d, Ar'-C-2), 129.83 (d, Ar'-C-5), 129.36 (d, Ar-C-2,6), 128.96 (s, Ar'-C-4), 128.53 (d, HC=CH), 127.05 (d, Ar'-C-6), 126.39 (d, Ar-C-3,5), 52.09 (q, CO_2CH_3), 20.50 (q, Ar- CH_3) ppm.

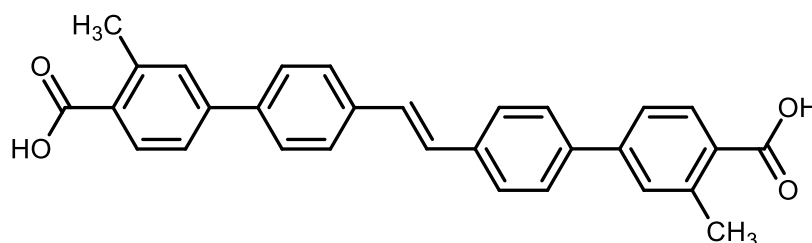
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 476 (100) $[\text{M}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3060 (Aryl-H), 3021 (H-C=C), 2997, 2986 (CH₃-Val.), 1716 (C=O), 1610 (arom. C=C), 1435, 1399 (CH₃-Def.), 830 (1,3,4-disubst. Aromat), 773 (1,4-disubst. Aromat) cm⁻¹.

HRMS (EI): m/z = ber. 476.1987; gef. 476.1981 (Δ 1.31 ppm).

EA (C₃₂H₂₈O₄) (476.56): ber. C 80.65 H 5.92 N 0.00; gef. C 80.75 H 6.19 N 0.00.

8.3.2.6 (E)-4,4'-Bis[4-carboxy-3-methyl-phenyl]-stilben (183)



Eine Suspension von 111 mg (233 μ mol) (E)-4,4'-Bis[4-(methoxycarbonyl)-3-methyl-phenyl]-stilben (**181**) in einem Gemisch aus 1 mL Natriumhydroxidlösung (2 M), 2.5 mL Methanol und 2.5 mL Tetrahydrofuran wurde für 48 h auf 50 °C erwärmt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mittels Salzsäure (6 M) angesäuert, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und gründlich mit Wasser gewaschen. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 104 mg (232 μ mol, < 99 %).

Schmp.: >300 °C.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 7.89 (d, 2H, J = 1.4 Hz, Ar⁻-H-2), 7.83 (dd, 2H, J = 7.9 Hz, J = 1.4 Hz, Ar⁻-H-6), 7.73 (d, 4H, J = 8.3 Hz, Ar-H-3,5), 7.42 (d, 4H, J = 8.3 Hz, Ar-H-2,6), 7.40 (s, 2H, HC=CH), 7.37 (d, J = 7.9 Hz, Ar⁻-H-5), 2.33 (s, 6H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 167.70 (s, CO₂H), 145.72 (s, Ar-C-4), 140.07 (s, Ar⁻-C-1), 136.72 (s, Ar-C-1), 135.73 (s, Ar⁻-C-3), 131.79 (d, Ar⁻-C-2), 130.25 (d, Ar⁻-C-5), 130.06 (s, Ar⁻-C-4), 129.73 (d, Ar-C-2,6), 128.81 (d, HC=CH), 127.49 (d, Ar⁻-C-6), 126.99 (d, Ar-C-3,5), 20.69 (q, CH₃) ppm.

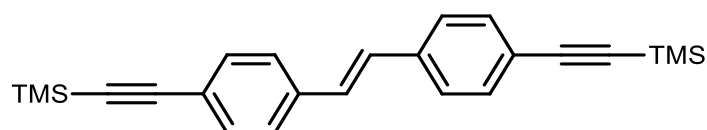
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 448 (100) [M]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3000 (br., OH), 1676 (C=O), 1605 (arom. C=C), 1289 (CH₃-Def.), 826 (1,3,4-disubst. Aromat), 773 (1,4-disubst. Aromat) cm⁻¹.

HRMS (EI): m/z = ber. 448.1674; gef. 448.1671 (Δ 0.7 ppm).

EA (C₃₀H₂₄O₄) (448.51): ber. C 80.34 H 5.39 N 0.00; gef. C 80.11 H 5.51 N 0.00.

8.3.2.7 (E)-4,4'-Bis(trimethylsilylethynyl)stilben (184)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.00 g (2.96 mmol) (*E*)-1,2-Bis(4-bromphenyl)ethen (175) in einem Gemisch aus 45 mL THF und 30 mL Triethylamin gelöst. Nach Zugabe von 124 mg (207 μ mol) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid, 40 mg (0.21 mmol) Kupfer(I)iodid und 370 μ L (7.40 mmol) Trimethylsilylacetylen wurde für 48 h bei 50 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel i.Vak. entfernt, der Rückstand in 100 mL dest. Wasser aufgenommen und dreimal mit je 100 mL Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden zweimal mit je 100 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das erhaltene Rohprodukt wurde aus *n*-Heptan in der Siedehitze umkristallisiert. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 882 mg (2.37 mmol, 80 %) (Lit.^[281]: 85 %).

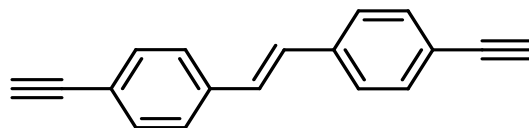
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.44 (m_c (d), 4H, J = 4.0 Hz, Ar-*H*-2,3,5,6), 7.07 (s, 2H, HC=CH), 0.26 (s, 18H, Si(CH₃)₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 137.17 (s, Ar-C-1), 132.35 (d, Ar-C-3,5), 128.88 (d, HC=CH), 128.06 (s, Ar-C-4), 126.37 (d, Ar-C-2,6), 105.12 (s, Ar-C \equiv C), 95.33 (s, Ar-C \equiv C), 0.00 (q, Si(CH₃)₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 372 (75) [M]⁺, 356 (75) [M - CH₂]⁺, 342 (100) [M - 2CH₂]⁺.

HRMS (EI): m/z = ber. 372.1729; gef. 372.1722 (Δ 1.9 ppm).

8.3.2.8 (E)-4,4'-Bis(ethinyl)stilben (176)



Eine Lösung von 680 mg (1.83 mmol) (E)-4,4'-Bis(trimethylsilyl-ethinyl)-stilben (**184**) in 20 mL Tetrahydrofuran wurde bei -20 °C mit 1.15 g (4.11 mmol) Tetrabutylammonium-fluorid versetzt und für 16 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in 100 mL Essigsäureethylester aufgenommen. Die org. Phase wurde mit dreimal je 50 mL dest. Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das erhaltene Rohprodukt aus Toluol/*n*-Heptan umkristallisiert. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 402 mg (1.76 mmol, 96 %). (Lit.^[281]: k. A.).

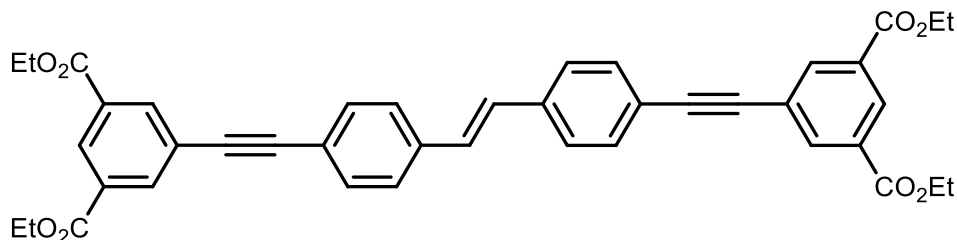
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.50 – 7.44 (m, 8H, Ar-*H*-2,3,5,6), 7.09 (s, 2H, HC=CH), 3.14 (s, 2H, C≡CH) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 137.44 (s, Ar-*C*-1), 132.51 (d, Ar-*C*-3,5), 128.97 (s, C=C), 126.47 (d, Ar-*C*-2,6), 121.38 (s, Ar-*C*-4), 83.64 (s, Ar-C≡C), 78.11 (d, Ar-C≡C) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 228 (100) [M]⁺.

HRMS (EI): *m/z* = ber. 228.0939; gef. 228.0937 (Δ 1.0 ppm).

8.3.2.9 (E)-4,4'-Bis{[3,5-bis(ethyloxycarbonyl)phenyl]-ethin-1-yl}-stilben (186)



Eine Lösung von 100 mg (438 μmol) (E)-4,4'-Bis(ethinyl)stilben (**176**) und 383 mg (1.10 mmol) 4-Iodisophthalsäurediethylester (**141**) in einem Gemisch aus 6 mL Tetrahydrofuran und 4 mL Triethylamin wurde mit 22 mg (31 μmol) Bis(triphenylphosphin)-

palladium(II)chlorid und 6 mg (0.03 mmol) Kupfer(I)iodid versetzt und für 48 h bei 50 °C gerührt (DC-Kontrolle, Cyclohexan/Essigsäureethylester, 10:1, $R_f = 0.18$). Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in 50 mL Chloroform aufgenommen und dreimal mit je 50 mL dest. Wasser und einmal mit 25 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und über Aktivkohle erhitzt. Nach dem heißen Filtrieren über Celite wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde mit wenig Essigsäureethylester gewaschen und filtriert. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 74 % (229 mg, 342 μmol).

Schmp.: >300 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.62$ (t, 2H, $J = 1.5$ Hz, Ar $^{\text{`}}$ -H-4), 8.36 (d, 4H, $J = 1.5$ Hz, Ar $^{\text{`}}$ -H-2,6), 7.58 – 7.52 (m, 8H, Ar-H-2,3,5,6), 7.15 (s, 2H, HC=CH), 4.43 (q, 8H, $J = 7.2$ Hz, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.44 (t, 12H, $J = 7.2$ Hz, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 165.22$ (s, CO_2Et), 137.47 (s, Ar-C-1), 136.35 (d, Ar $^{\text{`}}$ -C-2,6), 132.15 (d, Ar-C-3,5), 131.31 (s, Ar $^{\text{`}}$ -C-3,5), 130.03 (s, Ar $^{\text{`}}$ -C-4), 129.04 (d, C=C), 126.65 (d, Ar-C-2,6), 124.22 (s, Ar-C-1 $^{\text{`}}$), 121.82 (s, Ar-C-4), 91.24 (s, Ar-C \equiv C-Ar $^{\text{`}}$), 88.60 (s, Ar-C \equiv C-Ar $^{\text{`}}$), 61.60 (t, CH_2), 14.33 (q, CH_3) ppm.

MS (MALDI, CCA): $m/z = 669$ $[\text{M} + \text{H}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3079$ (Aryl-H), 3038 (H-C=C), 2980, 2927, 2917 (CH-Val.), 2202 (C \equiv C), 1722 (C=O), 1596 (C=C), 1444, 1391 (CH_3 -Def.), 834 (1,3,4-disubst. Aromat), 750 (1,4-disubst. Aromat) cm^{-1} .

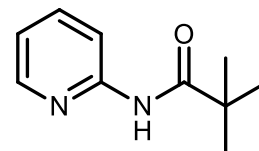
EA ($\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{O}_8$) (668.73): ber. C 75.43 H 5.43 N 0.00; ($\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{O}_8 \cdot 0.25 \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$) (690.75): ber. C 74.66 H 5.57; gef. C 74.55 H 5.43.

8.4 Postsynthetische Modifikation

8.4.1 Wasserstoffbrückenbindungsbausteine für die kovalente postsynthetische Modifikation

8.4.1.1 2-(*tert*-Butylcarbonylamido)-pyridin (200)

Unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung von 10.0 g (106 mmol) 2-Aminopyridin (**199**) in 100 mL Dichlormethan mit 16.7 mL (120 mmol) Triethylamin versetzt und auf 0 °C abgekühlt. Nach langsamer Zugabe von 13.6 mL (110 mmol) Pivaloylchlorid wurde der



Reaktionsansatz für 2 h bei 0 °C und für 16 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 150 mL dest. Wasser versetzt und die org. Phase mit je 100 mL ges. Natriumhydrogencarbonat- und ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 18.8 g (105 mmol, > 99 %) (Lit.^[299]: 79 %).

Schmp.: 73 °C (Lit.^[299]: 71-73 °C).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.26 (dd, 1H, J = 4.9 Hz, J = 1.0 Hz, Py-*H*-6), 8.24 (d, 1H, J = 8.4 Hz, Py-*H*-3), 8.00 (br. s, 1H, NH), 7.69 (ddd, 1H, J = 8.4 Hz, J = 7.4 Hz, J = 1.9 Hz, Py-*H*-4), 7.03 (ddd, 1H, J = 7.4 Hz, J = 4.9 Hz, J = 1.0 Hz, Py-*H*-5), 1.33 (s, 9H, C(CH₃)) ppm.

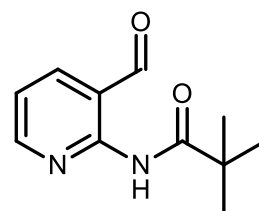
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 177.02 (s, COC(CH₃)₃), 151.57 (s, Py-*C*-2), 147.72 (d, Py-*C*-6), 138.31 (d, Py-*C*-4), 119.67 (d, Py-*C*-5), 113.87 (d, Py-*C*-3), 39.76 (s, C(CH₃)₃), 27.47 (q, C(CH₃)₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 178 (99) [M]⁺, 121 (100) [M - C₄H₉]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 179 (100) [M + H]⁺.

8.4.1.2 2-(*tert*-Butylcarbonylamido)-3-formyl-pyridin (**201**)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 8.91 g (50.0 mmol) 2-(*tert*-Butylcarbonylamido)-pyridin (**200**) in 80 mL THF auf -78 °C abgekühlt und tropfenweise mit *n*-Butyllithium versetzt. Nach dem Erwärmen des Reaktionsansatzes auf 0 °C wurde für 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf -78 °C wurde das



Reaktionsgemisch mit 11.5 mL (150 mmol) *N,N*-Dimethylformamid versetzt und für weitere 30 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde das Gemisch auf 200 mL Eiswasser gegeben und mit 20 mL konz. Salzsäure angesäuert. Nach dem Alkalisieren mit festem Kaliumcarbonat wurde fünfmal mit je 200 mL *tert*-Butylmethylether extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde aus Diisopropylether in der Siedehitze umkristallisiert und ein gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 7.90 g (38.4 mmol, 78 %) (Lit.^[299]: 54 %).

Schmp: 85 °C (Lit.^[299]: 91-93 °C).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 10.88 (br. s, 1H, NH), 9.94 (s, 1H, HC=O), 8.68 (dd, 1H, J = 4.9 Hz, J = 2.0 Hz, Py-*H*-6), 8.06 (dd, 1H, J = 7.6 Hz, J = 2.0 Hz, Py-*H*-4), 7.20 (dd, 1H, J = 7.6 Hz, J = 4.9 Hz, Py-*H*-5), 1.38 (s, 12H, C(CH₃)₃) ppm.

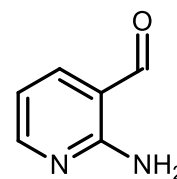
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 193.22 (d, HC=O) 176.74 (s, CO*t*Bu), 154.39 (d, Py-*C*-6), 152.20 (s, Py-*C*-2), 143.38 (d, Py-*C*-4), 118.60 (d, Py-*C*-5), 117.79 (s, Py-*C*-3), 40.67 (s, C(CH₃)₃), 27.41 (q, C(CH₃)₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 206 (39) [M]⁺, 178 (100) [M - CO]⁺, 149 (77) [M - C₄H₉]⁺, 122 (62) [M - C₅H₈O]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 207 (100) [M + H]⁺.

8.4.1.3 2-Amino-3-formyl-pyridin (**202**)

Eine Lösung von 6.39 g (31.0 mmol) 2-(*tert*-Butylcarbonylamido)-3-formyl-pyridin (**201**) in 150 mL Methanol wurde mit 2.23 g (93.0 mmol)



Lithiumhydroxid versetzt und für 2.5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 0 °C wurde mit Salzsäure (3 M) angesäuert (pH = 6) und das Methanol i. Vak. entfernt. Der wässrig. Rückstand wurde mit 150 mL dest. Wasser versetzt und der orangefarbene Feststoff abfiltriert und mit dest. Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde mit dreimal je 100 mL Essigsäurethylester extrahiert und die vereinigten org. Extrakte über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

Ausbeute: 3.55 g (29.1 mmol, 94 %). (Lit. ^[304]: k. A.).

Schmp.: 98 °C.

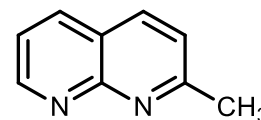
¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 9.84 (s, 1H, HC=O), 8.24 (dd, 1H, *J* = 4.8 Hz, *J* = 2.1 Hz, Py-*H*-6), 7.99 (dd, 1H, *J* = 7.7 Hz, *J* = 2.1 Hz, Py-*H*-4), 7.53 (br. s, 2H, NH₂), 6.73 (dd, 1H, *J* = 7.7 Hz, *J* = 4.8 Hz, Py-*H*-5) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 194.07 (s, C=O), 158.72 (s, Py-C-2), 155.35 (d, Py-C-6), 144.95 (d, Py-C-4), 113.44 (s, Py-C-3), 112.66 (d, Py-C-5) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 122 (66) [M]⁺, 94 (100) [M – CO]⁺.

8.4.1.4 2-Methyl-1,8-naphthyridin (**203**)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2.00 g (16.4 mmol) 2-Amino-3-formyl-pyridin (**202**) und 2.07 g (18.0 mmol) *L*-Prolin in 25 mL Ethanol vorgelegt und mit 3.75 mL (51.0 mmol) Aceton versetzt. Der



Reaktionsansatz wurde für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde der entstandene Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 30 mL Dichlormethan aufgenommen, filtriert und das Filtrat zweimal mit je 30 mL demin. Wasser und einmal mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.18 g (15.1 mmol, 92 %) (Lit.^[303]: 99 %).

Schmp.: 97 °C. (Lit.^[303]: k. A.).

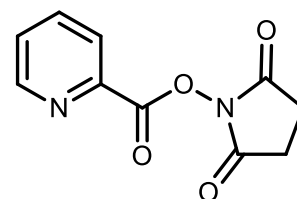
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 9.07 (dd, 1H, J = 4.3 Hz, J = 2.0 Hz, Naph-*H*-7), 8.14 (dd, 1H, J = 8.1 Hz, J = 2.0 Hz, Naph-*H*-5), 8.07 (d, 1H, J = 8.3 Hz, Naph-*H*-4), 7.43 (dd, 1H, J = 8.1 Hz, J = 4.3 Hz, Naph-*H*-6), 7.38 (d, 1H, J = 8.3 Hz, Naph-*H*-3), 2.82 (s, 3H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 163.03 (s, Naph-*C*-2), 155.93 (s, Naph-*C*-8a), 153.27 (d, Naph-*C*-7), 136.83 (d, Naph-*C*-4), 136.63 (d, Naph-*C*-5), 123.00 (d, Naph-*C*-3), 121.34 (d, Naph-*C*-6), 120.76 (s, Naph-*C*-4a), 25.65 (q, CH₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 144 (100) [M]⁺.

8.4.1.5 2-[(Succinimidooxy)-carbonyl]pyridin (212)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 500 mg (4.06 mmol) Pyridin-2-carbonsäure (**211**) in 80 mL THF gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurden 1.09 g (5.28 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid und 560 mg (4.87 mmol) *N*-Hydroxysuccinimid hinzugegeben und der Reaktionsansatz für 2 d bei Raumtemp.



gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit THF gewaschen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das erhaltene Rohprodukt aus Dichlormethan/*n*-Hexan umkristallisiert. Der erhaltene farblose Feststoff wurde ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Ausbeute: 1.04 g (3.25 mmol, 80 %) (Lit.^[306]: 71 %).

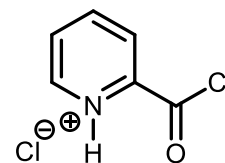
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.83 (m_c (d), 1H, J = 4.5 Hz, Py-*H*-6), 8.21 (d, 1H, J = 7.8 Hz, Py-*H*-3), 7.92 (td, 1H, J = 7.8 Hz, J = 1.6 Hz, Py-*H*-4), 7.61 – 7.57 (m, 1H, Py-*H*-5), 2.92 (s, 4H, Suc-*H*-3,3',4,4') ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 168.79 (s, Suc-*C*-2,5), 160.41 (s, Py-CO₂N), 150.49 (d, Py-*C*-6), 144.10 (s, Py-*C*-2), 137.29 (d, Py-*C*-4), 128.43 (d, Py-*C*-5), 126.62 (Py-*C*-3), 25.59 (t, Suc-*C*-3,4) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 220 (2) $[M]^+$, 106 (100) $[M - C_4H_4NO_3]^+$.

8.4.1.6 2-Pyridincarbonsäurechlorid-hydrochlorid (214)

Eine Suspension von 2.00 g (16.3 mmol) 2-Pyridincarbonsäure (**211**) in 20 mL Dichlormethan wurde unter Stickstoffatmosphäre mit 2.09 mL (24.4 mmol) Oxalylchlorid und ca. 45 μ L *N,N*-Dimethylformamid versetzt und für 18 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel und überschüssiges Oxalylchlorid destillativ entfernt und das erhaltene schwarze Rohprodukt ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.



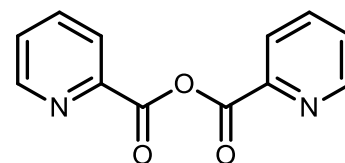
Ausbeute: nicht bestimmt. (Lit.^[305]: k. A.).

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 8.81 (d, 1H, J = 4.9 Hz, Py-*H*-6), 8.29 (t, 1H, J = 7.8 Hz, Py-*H*-4), 8.22 (d, 1H, J = 7.8 Hz, Py-*H*-3), 7.87 (t, 1H, J = 4.9 Hz, Py-*H*-5) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 163.88 (s, COCl), 147.05 (d, Py-*C*-6), 145.35 (s, Py-*C*-2), 141.49 (d, Py-*C*-4), 128.39 (d, Py-*C*-5), 125.74 (d, Py-*C*-3) ppm.

8.4.1.7 2-Pyridincarbonsäureanhydrid (222)

Eine Lösung von 1.00 g (8.12 mmol) Picolinsäure (**211**) und 1.41 mL (8.12 mmol) Diisopropylamin in 2 mL Tetrahydrofuran wurde auf 0 °C gekühlt und für 10 min gerührt. Nach der Zugabe von 402 mg (1.35 mmol) Triphosgen in etwas



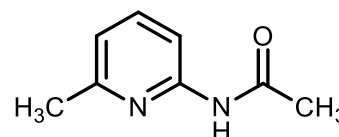
Tetrahydrofuran wurde für je 1 h bei 0 °C und Raumtemp. gerührt. Das ausgefallene Salz wurde anschließend abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in 25 mL Essigsäureethylester aufgenommen. Die org. Phase wurde dreimal mit je 25 mL dest. Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: nicht bestimmt. (Lit.^[308]: k. A.).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.76 (m, 2H, Py-*H*-6), 8.29 (m, 2H, Py-*H*-3), 7.93 (m, 2H, Py-*H*-5), 7.55 (m, 2H, Py-*H*-4) ppm.

8.4.1.8 2-(Acetamido)-6-methylpyridin (224)

Unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung von 10.0 g (92.6 mmol) 2-Amino-6-methylpyridin (**223**) in 100 mL Dichlormethan mit 12.9 mL (92.6 mmol) Triethylamin versetzt



und auf 0 °C abgekühlt. Nach Zugabe von 19.2 mL (203 mmol) Acetylchlorid wurde für 18 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde i. Vak. eingengt, in 100 mL *tert*-Butylmethylether aufgenommen und mit zweimal je 50 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde aus wenig Toluol/*n*-Hexan in der Siedehitze umkristallisiert. Es wurde ein brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 11.6 g (77.1 mmol, 83 %) (Lit.^[309]: 97 %).

Schmp.: 86 °C (Lit.^[309]: 86-87 °C).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 10.03 (br. s, 1H, NH), 8.11 (d, 1H, *J* = 8.3 Hz, Py-*H*-3), 7.63 (dd, 1H, *J* = 8.3 Hz, *J* = 7.5 Hz, Py-*H*-4), 6.88 (d, 1H, *J* = 7.5 Hz, Py-*H*-5), 2.43 (s, 3H, Py-CH₃), 2.21 (s, 3H, COCH₃) ppm.

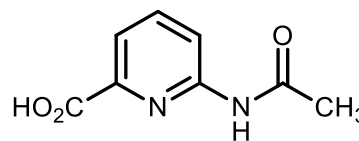
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 169.56 (s, COCH₃), 155.81 (s, Py-C-6), 151.23 (s, Py-C-2), 139.72 (d, Py-C-4), 119.17 (d, Py-C-5), 111.57 (d, Py-C-3), 24.33 (q, Py-CH₃), 22.57 (q, COCH₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 150 (29) [M]⁺, 108 (100) [M - C₂H₃O]⁺.

MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 151 (100) [M + H]⁺.

8.4.1.9 6-(Acetamido)-pyridin-2-carbonsäure (225)

Ein Gemisch von 5.00 g (33.3 mmol) 2-(Acetamido)-6-methylpyridin (**224**) in 50 mL dest. Wasser wurde auf 75 °C erhitzt, portionsweise mit 13.2 g (83.5 mmol) Kaliumpermanganat versetzt und für 24 h bei 75 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde heiß filtriert und das Filtrat mittels Salzsäure (6 M) angesäuert. Der ausgefallene farblose Feststoff wurde abfiltriert.



Ausbeute: 1.88 g (10.4 mmol, 33 %) (Lit.^[309]: 54 %).

Schmp.: 214 °C (Lit.^[309]: 213 – 214 °C).

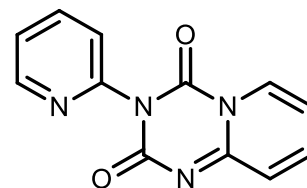
¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 13.29 (br. s, 1H, CO₂H), 10.77 (s, 1H, NH), 8.27 (d, 1H, *J* = 8.3 Hz, Py-*H*-3), 7.93 (t, 1H, *J* = 7.9 Hz, Py-*H*-4), 7.73 (d, 1H, *J* = 7.5 Hz, Py-*H*-5), 2.11 (s, 3H, COCH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 170.18 (s, COCH₃), 166.38 (s, CO₂H), 152.47 (s, Py-*C*-2), 147.32 (s, Py-*C*-6), 139.74 (d, Py-*C*-4), 120.47 (d, Py-*C*-5), 117.23 (d, Py-*C*-3), 24.29 (q, COCH₃) ppm.

MS (Cl, Isobutan): *m/z* (%) = 181 (100) [M + H]⁺.

8.4.1.10 Dimer von 2-Isocyanatopyridin (229)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.00 g (8.00 mmol) Pyridin-2-carbonsäure (**228**) in 25 mL Toluol gelöst und langsam mit 2.00 mL (9.30 mmol) Diphenylphosphorylazid versetzt. Anschließend wurden 1.34 mL (9.60 mmol) Triethylamin zu dem



Gemisch getropft, für 30 min bei Raumtemp. gerührt und für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der entstandene Feststoff abfiltriert und mit wenig Essigsäureethylester und *n*-Hexan gewaschen. Es wurde ein violettfarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 758 mg (6.31 mmol, 79 %) (Lit.^[341]: 78 %).

Aufgrund der besseren Vergleichbarkeit mit den anderen in dieser Arbeit dargestellten substituierten Pyridine, wird die Verbindung **229** für die folgende NMR-Auswertung als zwei dimerisierte Pyridine (Py und Py`) betrachtet.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 8.44 (ddd, 1H, J = 7.0 Hz, J = 1.5 Hz, J = 0.8 Hz, Py`-*H*-6), 8.61 (ddd, 1H, J = 4.8 Hz, J = 1.9 Hz, J = 0.8 Hz, Py-*H*-6), 8.03 (td, 1H, J = 8.2 Hz, J = 7.8 Hz, J = 1.9 Hz, Py-*H*-4), 7.90 (ddd, 1H, J = 9.2 Hz, J = 6.8 Hz, J = 1.5 Hz, Py`-*H*-4), 7.59 – 7.44 (m, 2H, Py-*H*-3, Py-*H*-5), 7.16 (dt, 1H, J = 9.2 Hz, J = 6.8 Hz, J = 1.5 Hz, Py`-*H*-3), 6.99 (td, 1H, J = 7.0 Hz, J = 6.8 Hz, J = 1.5 Hz, Py`-*H*-5) ppm.

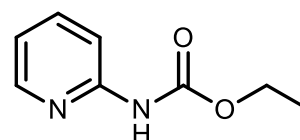
¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 154.54 (s, Py-*C*-2), 152.37 (s, Py`=N-*C*=O), 149.31 (d, Py-*C*-6), 149.03 (s, Py`-*C*-2), 148.16 (s, Py-N-*C*=O), 142.58 (d, Py`-*C*-4), 139.00 (d, Py-*C*-4), 129.16 (d, Py`-*C*-6), 124.43 (d, Py-*C*-3), 123.66 (d, Py-*C*-5), 123.01 (d, Py`-*C*-3), 113.30 (d, Py`-*C*-5) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 120 (100) [M/2]⁺, 240 (6) [M]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 121 (100) [M/2 + H]⁺.

8.4.1.11 *N*-Pyridin-2-yl-*O*-ethylcarbammat (**231**)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 941 mg (10.0 mmol) 2-Aminopyridin (**199**) in 5 mL Pyridin gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Nach langsamer Zugabe von 1.24 mL (13.0 mmol)



Chlorameisensäureethylester wurde für 16 h bei 0 – 10 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 5 mL Eiswasser versetzt, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.37 g (8.23 mmol, 82 %) (Lit.^[294]: 67 %).

Schmp.: 98 °C (Lit.^[294]: 95 °C).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 9.02 (s, 1H, NH), 8.32 – 8.30 (m, 1H, Py-*H*-6), 8.04 (d, 1H, J = 8.5 Hz, Py-*H*-3), 7.71 (ddd, 1H, J = 8.5 Hz, J = 7.5 Hz, J = 1.8 Hz, Py-*H*-4), 7.00 (dd, 1H, J = 7.5 Hz, J = 5.3 Hz, Py-*H*-5), 4.27 (q, 2H, J = 7.1 Hz, CH₂), 1.35 (t, 3H, J = 7.1 Hz, CH₃) ppm.

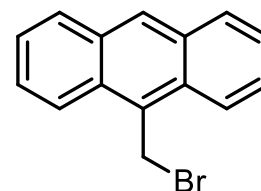
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 153.46$ (s, $\text{C}=\text{O}$), 152.04 (s, Py-C-2), 147.24 (d, Py-C-6), 138.70 (d, Py-C-4), 118.55 (d, Py-C-5), 112.56 (d, Py-C-3), 61.40 (t, CH_2), 14.59 (q, CH_3) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 166.07 (71) $[\text{M}]^+$, 94 (100) $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2]^+$.

8.4.2 Fluoreszenzrezeptor für die koordinative postsynthetische Modifikation

8.4.2.1 9-(Brommethyl)-anthracen (245)

Zu einer Suspension von 5.00 g (24.0 mmol) 9-(Hydroxymethyl)-anthracen (244) in 135 mL Toluol wurde bei 0 °C tropfenweise 2.70 mL (28.8 mmol) Phosphortribromid gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei 0 °C und für 16 h bei Raumtemp. gerührt.



Nach Zugabe von 50 mL ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung wurden die Phasen getrennt. Die org. Phase wurde mit je 40 mL dest. Wasser und ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. auf ein Minimum eingengt und die gelbe Suspension für 16 h bei 1 °C verwahrt. Der erhaltene gelbe Feststoff wurde filtriert und mit kaltem Toluol gewaschen. Die Prozedur wurde einmal wiederholt. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 5.55 g (20.5 mmol, 85 %) (Lit.^[326]: 94 %).

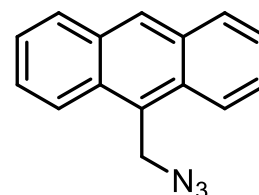
Schmp.: 145 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.45$ (s, 1H, Ar-H-10), 8.27 (d, 2H, $J = 8.9$ Hz, Ar-H-1,8), 8.01 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H-4,5), 7.64 – 7.60 (m, 2H, Ar-H-2,7), 7.54 – 7.50 (m, 2H, Ar-H-3,6), 5.50 (s, 2H, CH_2Br) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 131.58$ (s, Ar-C-4a,10a), 129.71 (s, Ar-C-8a,9a), 129.26 (d, Ar-C-4,5), 129.17 (d, Ar-C-10), 127.85 (s, Ar-C-9), 126.78 (d, Ar-C-2,7), 125.36 (d, Ar-C-3,6), 123.50 (d, Ar-C-1,8), 26.95 (t, CH_2Br) ppm.

8.4.2.2 9-(Azidomethyl)-anthracen (246)

Zu einer Lösung von 4.00 g (14.8 mmol) 9-(Brommethyl)-anthracen (**245**) in 60 mL Dimethylsulfoxid wurde Natriumazid (982 mg, 15.1 mmol) gegeben. Der Reaktionsansatz wurde für 4 h bei 50 °C erhitzt, nach dem Abkühlen mit 150 mL dest. Wasser in einen Scheidetrichter überführt und dreimal mit je 100 mL Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.



Ausbeute: 3.45 g (14.8 mmol, >99 %) (Lit.^[326]: 100 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.49 (s, 1H, Ar-*H*-10), 8.28 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, Ar-*H*-1,8), 8.04 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-*H*-4,5), 7.61 – 7.57 (m, 2H, Ar-*H*-2,7), 7.52 – 7.48 (m, 2H, Ar-*H*-3,6), 5.32 (s, 2H, -CH₂N₃) ppm.

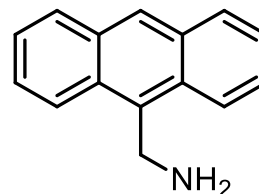
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 131.39 (s, Ar-*C*-4a,10a), 130.72 (s, Ar-*C*-8a,9a), 129.30 (d, Ar-*C*-4,5), 129.00 (d, Ar-*C*-10), 126.48 (s, Ar-*C*-9), 125.79 (d, Ar-*C*-2,7), 125.21 (d, Ar-*C*-3,6), 123.52 (d, Ar-*C*-1,8), 46.37 (t, CH₂N₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 233 (30) [M]⁺, 204 (100) [M – N₂ – H]⁺, 191 (53) [M – N₃]⁺.

8.4.2.3 9-(Aminomethyl)-anthracen (247)

Methode A: Ausgehend von 9-(Azidomethyl)-anthracen (246)

Eine Suspension von 3.00 g (12.9 mmol) 9-Azidomethyl-anthracen (**246**) und 1.53 g Palladium auf Aktivkohle (10 %) in 150 mL Methanol wurde für 20 min mit Wasserstoff gespült und für 2 h in einer Wasserstoffatmosphäre gerührt. Die Reaktionslösung wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.



Ausbeute: 2.32 g (11.2 mmol, 87 %) (Lit.^[326]: 98 %).

Methode B: Ausgehend von 9-Cyano-anthracen (250)

Zu einer Lösung von 9.00 g (44.3 mmol) 9-Cyano-anthracen (**250**) in 225 mL Tetrahydrofuran wurden langsam 88.6 mL Boran-THF-Komplex (1 M) gegeben und für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von 100 mL 3 M Salzsäure wurde für 30 min bei Raumtemp. gerührt und das Tetrahydrofuran i. Vak. entfernt. Mittels 10 % Natriumhydroxid-Lösung wurde pH = 12 eingestellt und mit dreimal je 200 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das braune Rohprodukt wurde in Diethylether gelöst, auf 0 °C abgekühlt und langsam mit 3 M Salzsäure versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, in wenig 1 M Natriumhydroxid-Lösung aufgenommen und mit dreimal je 100 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.19 g (5.76 mmol, 13 %).

Schmp.: 100 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.38 (s, 1H, Ar-H-10), 8.32 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H-1,8), 8.01 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H-4,5), 7.55 – 7.51 (m, 2H, Ar-H-2,7), 7.48 – 7.44 (m, 2H, Ar-H-3,6), 4.80 (s, 2H, CH₂NH₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 134.50 (s, Ar-C-9), 131.70 (s, Ar-C-4a,10a), 129.35 (s, Ar-C-8a,9a), 129.29 (d, Ar-C-4,5), 126.99 (d, Ar-C-10), 126.16 (d, Ar-C-2,7), 124.98 (d, Ar-C-3,6), 123.72 (d, Ar-C-1,8), 38.22 (t, CH₂NH₂) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 207 (19) [M]⁺, 191 (100) [M – NH₂]⁺.

8.4.2.4 9-(Isothiocyanatomethyl)anthracen (248)

Zu einer Lösung von 1.90 g (9.17 mmol) 9-(Aminomethyl)anthracen (**247**) in Tetrahydrofuran wurden 732 mg (18.3 mmol) Natriumhydroxid in 1.5 mL dest. Wasser gegeben. Anschließend wurde der Reaktionsansatz langsam mit 5.54 mL (91.7 mmol) Kohlenstoffdisulfid versetzt und für 1.5 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionsmischung



wurde auf 0 °C abgekühlt, mit 3 mL Wasserstoffperoxid-Lösung (35 %) versetzt und mittels Salzsäure (3 M) angesäuert. Es wurde mit je dreimal 100 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das braune Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 9:1, $R_f = 0.58$) gereinigt. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.31 g (5.25 mmol, 57 %) (Lit.^[336]: 66 %).

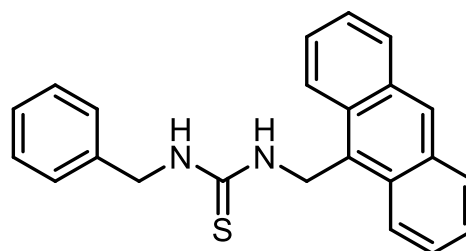
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.51$ (s, 1H, Ar-*H*-10), 8.22 (m_c (d), 2H, Ar-*H*-1,8), 8.05 (m_c (d), 2H, Ar-*H*-4,5), 7.64 – 7.60 (m, 2H, Ar-*H*-2,7), 7.54 – 7.50 (m, 2H, Ar-*H*-3,6), 5.57 (s, 2H, CH₂NCS) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 132.88$ (s, Ar-*C*-9), 131.41 (s, Ar-*C*-4a,10a), 129.91 (s, Ar-*C*-8a,9a), 129.40 (d, Ar-*C*-4,5), 129.37 (d, Ar-*C*-10), 127.26 (Ar-*C*-2,7), 125.29 (d, Ar-*C*-3,6), 124.58 (s, -NCS), 122.98 (d, Ar-*C*-1,8), 41.39 (t, -CH₂NCS) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 249 (13) [M]⁺, 191 (100) [M – NCS]⁺.

8.4.2.5 1-(Anthracen-9-ylmethyl)-3-(phenylmethyl)thioharnstoff (249)

Zu einer Lösung von 500 mg (2.01 mmol) 9-(Isothiocyanatomethyl)anthracen (**248**) in 10 mL Dichlormethan wurden unter Stickstoffatmosphäre 761 μ L (549 μ mol) Triethylamin und 186 μ L (1.83 mmol) 4-(Aminomethyl)pyridin gegeben. Der



Reaktionsansatz wurde für 24 h bei Raumtemp. gerührt (DC-Kontrolle, Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1, $R_f = 0.21$). Der entstandene gelbe Feststoff wurde abfiltriert und vorsichtig mit Dichlormethan gewaschen.

Ausbeute: 580 mg (1.63 mmol, 81 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.65$ (s, 1H, Ar-*H*-10), 8.41 (d, 2H, $J = 8.9$ Hz, Ar-*H*-1,8), 8.14 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz, Ar-*H*-4,5), 7.82* (t, 1H, $J = 4.3$ Hz, Ar-CH₂-NH), 7.65 – 7.59 (m, 2H, Ar-*H*-2,7), 7.59 – 7.52 (m, 2H, Ar-*H*-3,6), 7.35 – 7.18 (m, 5H, Ph-*H*), 5.56 (d, 2H, $J = 4.3$ Hz, Ar-CH₂), 4.71 (s, 2H, Ph-CH₂) ppm.

*Es konnte nur ein Signal der Harnstoffgruppe gefunden werden.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 182.23$ (s, C=S), 131.40 (s, Ar-C-4a,10a), 131.36 (s, Ar-C-9), 130.61 (s, Ar-C-8a,9a), 129.41 (d, Ar-C-4,5), 128.72 (d, Ph-C-3,5), 128.02 (d, Ar-C-10), 127.69 (d, Ph-C-2,6), 127.32 (d, Ph-C-4), 126.97 (d, Ar-C-2,7), 125.77 (d, Ar-C-3,6), 124.84 (d, Ar-C-1,8), 124.80 (s, Ph-C-1), 47.34 (t, Ph- CH_2), 40.50 (t, Ar- CH_2) ppm.

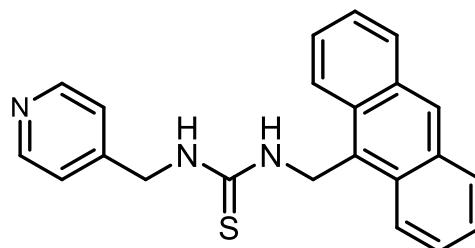
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3053$ (Aryl-H), 2974 (C-H-Val.), 1662 (NH-CO-NH), 1548 (C=C), 1451 (C-H-Def.), 723 (monosubst. Aryl) cm^{-1} .

MS (MALDI, CCA): $m/z = 357$ $[\text{M} + \text{H}]^+$.

EA ($\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}$) (356.48): ber. C 77.49 H 5.65 N 7.86 S 8.99; gef. C 77.02 H 5.63 N 7.83 S 8.78.

8.4.2.6 1-(Anthracen-9-ylmethyl)-3-benzylthioharnstoff (243)

Zu einer Lösung von 500 mg (2.01 mmol) 9-(Isothiocyanatomethyl)anthracen (**248**) in 10 mL Dichlormethan wurden 194 μL (1.83 mmol) Benzylamin und 671 mg (5.49 μmol) Dimethylaminopyridin gegeben und für 48 h bei Raumtemp. gerührt



(DC-Kontrolle, Cyclohexan/Ethylacetat, 4:1, $R_f = 0.44$). Der entstandene gelbe Feststoff wurde abfiltriert und vorsichtig mit Dichlormethan gewaschen.

Ausbeute: 532 mg (1.49 mmol, 74 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.66$ (s, 1H, Ar-H-10), 8.48 (d, 2H, $J = 4.5$ Hz, Py-H-3,5), 8.41 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz, Ar-H-1,8), 8.15 (d, 2H, $J = 8.1$ Hz, Ar-H-4,5), 8.01* (t, 1H, $J = 4.2$ Hz, Ar- CH_2NH), 7.65 – 7.60 (m, 2H, Ar-H-2,7), 7.60 – 7.53 (m, 2H, Ar-H-3,6), 7.24 (d, 2H, $J = 4.5$ Hz, Py-H-2,6), 5.65 (d, 2H, $J = 4.2$ Hz, Ar- CH_2), 4.76 (s, 2H, Py- CH_2) ppm.

*Es konnte nur ein Signal der Harnstoffgruppe gefunden werden.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 182.76 (s, C=S), 149.82 (d, Py-C-3,5), 149.60 (s, Py-C-4), 131.61 (s, Ar-C-4a,10a), 131.53 (s, Ar-C-9), 130.88 (s, Ar-C-8a,9a), 129.35 (d, Ar-C-4,5), 128.03 (d, Ar-C-10), 126.90 (d, Ar-C-2,7), 125.77 (d, Ar-C-3,6), 124.75 (d, Ar-C-1,8), 122.37 (d, Py-C-2,6), 46.24 (t, Py-CH₂), 41.00 (t, Ar-CH₂) ppm.

MS (MALDI, CCA): m/z = 358 [M + H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3053 (Aryl-H), 2981 (C-H-Val.), 1659 (NH-CO-NH), 1544 (arom. C=C), 1421 (C-H-Def.), 761 (1,2-disubst. Aryl) cm⁻¹.

EA (C₂₂H₁₉N₃S) (357.47): ber. C 73.92 H 5.36 N 11.75 S 8.97; gef. C 73.53 H 5.40 N 11.52 S 9.21.

9 Literaturverzeichnis

- [I] Bildnachweis: T. Boehle (lizensiert nach CCSA-3.0).
- [1] H.-C. J. Zhou, S. Kitagawa (ed.), *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5415–6176.
- [2] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2013**, *341*, 123044/1-123044/12.
- [3] D. Farusseng, *Metal-Organic Frameworks*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [4] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191–214.
- [5] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–75; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388-2430.
- [6] S. T. Meek, J. A. Greathouse, M. D. Allendorf, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 249–267.
- [7] S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 695–704.
- [8] S. Kitagawa, K. Uemura, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 109–119.
- [9] A. J. Fletcher, K. M. Thomas, M. J. Rosseinsky, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 2491–2510.
- [10] S. Keskin, T. M. van Heest, D. S. Sholl, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 879–891.
- [11] T. Li, D.-L. Chen, J. E. Sullivan, M. T. Kozlowski, J. K. Johnson, N. L. Rosi, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1746-1755.
- [12] S. Yang, X. Lin, W. Lewis, M. Suyetin, E. Bichoutskaia, J. E. Parker, C. C. Tang, D. R. Allan, P. J. Rizkallah, P. Hubberstey, N. R. Champness, K. M. Thomas, A. J. Blake, M. Schröder, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 710–716.
- [13] B. Li, H. Wang, B. Chen, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 1474–1498.
- [14] Q.-L. Zhu, J. Li, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10210–10213.
- [15] L. Ma, J. M. Falkowski, C. Abney, W. Lin, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 838–846.
- [16] V. I. Isaeva, L. M. Kustov, *Pet. Chem.* **2010**, *50*, 167–180.
- [17] E. Coronado, G. Mínguez Espallargas, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1525–1539.
- [18] J. An, S. J. Geib, N. L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8376–8377.

- [19] W. J. Rieter, K. M. Pott, K. M. L. Taylor, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11584–11585.
- [20] P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J. F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, J. S. Chang, Y. K. Hwang, V. Marsaud, P.-N. Bories, L. Cynober, S. Gil, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 172–178.
- [21] J. Zhuang, C.-H. Kuo, L.-Y. Chou, D.-Y. Liu, E. Weerapana, C.-K. Tsung, *ACS Nano* **2014**, *8*, 2812–2819.
- [22] J. R. Long, O. M. Yaghi (ed.), *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1201–1508.
- [23] O. M. Yaghi, H.-C. Zhou, J. R. Long, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 673–1268.
- [24] M. O’Keeffe, O. M. Yaghi (ed.), *J. Solid State Chem.* **2011**, *178*, 2409–2574.
- [25] K. A. Hofmann, F. Küspert, *Z. Anorg. Chem.* **1897**, *15*, 204–207.
- [26] H. M. Powell, J. H. Rayner, *Nano Lett.* **1949**, *163*, 566–567.
- [27] J. F. Keggin, F. D. Miles, *Nature* **1936**, *137*, 577–578.
- [28] T. Iwamoto, T. Miyoshi, T. Miyamoto, Y. Sasaki, S. Fujiwara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, *40*, 1174–1178.
- [29] Y. Kinoshita, I. Matsubara, T. Higuchi, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1959**, *32*, 1221–1226.
- [30] O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703–706.
- [31] H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8571–8572.
- [32] M. Kondo, T. Yoshitomi, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1725–1727; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1844–1846.
- [33] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276–279.
- [34] S. S. Kaye, A. Dailly, O. M. Yaghi, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14176–14177.
- [35] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- [36] K. S. Walton, R. Q. Snurr, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8552–8556.
- [37] H. K. Chae, D. Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **2004**, *427*, 523–527.
- [38] H. Furukawa, M. A. Miller, O. M. Yaghi, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3197–3204.

- [39] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040–2042.
- [40] K. Koh, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 677–680; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 689–692.
- [41] K. Koh, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4184–4185.
- [42] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469–472.
- [43] S. Ma, D. Sun, M. Ambrogio, J. A. Fillinger, S. Parkin, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1858–1859.
- [44] H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O’Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, *Science* **2010**, *329*, 424–428.
- [45] O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. Ö. Yazaydin, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15016–15021.
- [46] T. Düren, F. Millange, G. Férey, K. S. Walton, R. Q. Snurr, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 15350–15356.
- [47] D. Sun, S. Ma, Y. Ke, D. J. Collins, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3896–3897.
- [48] J. L. C. Rowsell, E. C. Spencer, J. Eckert, J. A. K. Howard, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, *309*, 1350–1354.
- [49] J. K. Schnobrich, K. Koh, K. N. Sura, A. J. Matzger, *Langmuir* **2010**, *26*, 5808–5814.
- [50] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705–714.
- [51] M. O’Keeffe, M. Eddaoudi, H. Li, T. Reineke, O. M. Yaghi, *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 3–20.
- [52] J. Kim, B. Chen, T. M. Reineke, H. Li, M. Eddaoudi, D. B. Moler, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8239–8247.
- [53] H. Chun, D. N. Dybtsev, H. Kim, K. Kim, *Chemistry* **2005**, *11*, 3521–3529.
- [54] B.-Q. Ma, K. L. Mulfort, J. T. Hupp, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4912–4914.
- [55] X. Lin, I. Telepeni, A. J. Blake, A. Dailly, C. M. Brown, J. M. Simmons, M. Zoppi, G. S. Walker, K. M. Thomas, T. J. Mays, P. Hubberstey, N. R. Champness, M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2159–2171.

- [56] X. Lin, J. Jia, X. Zhao, K. M. Thomas, A. J. Blake, G. S. Walker, N. R. Champness, P. Hubberstey, M. Schröder, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2006**, *45*, 7358–7364; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7518–7524.
- [57] B. Chen, N. W. Ockwig, A. R. Millward, D. S. Contreras, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4745–4749; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4823–4827.
- [58] M. Dinca, A. Dailly, C. Tsay, J. R. Long, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11–13.
- [59] M. Dincă, W. S. Han, Y. Liu, A. Dailly, C. M. Brown, J. R. Long, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1419–1422; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1441–1444.
- [60] M. Dincă, A. Dailly, Y. Liu, C. M. Brown, D. A. Neumann, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16876–16883.
- [61] S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, G. Férey, *Chem. Commun.* **2006**, 284–286.
- [62] H. K. Chae, J. Kim, O. D. Friedrichs, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3907–3909; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4037–4039.
- [63] S. S. Chui, *Science* **1999**, *283*, 1148–1150.
- [64] K. Schlichte, T. Kratzke, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 81–88.
- [65] L. Alaerts, E. Séguin, H. Poelman, F. Thibault-Starzyk, P. A. Jacobs, D. E. De Vos, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7353–7363.
- [66] X.-S. Wang, S. Ma, D. Yuan, J. W. Yoon, Y. K. Hwang, J.-S. Chang, X. Wang, M. R. Jørgensen, Y.-S. Chen, H.-C. Zhou, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7519–7521.
- [67] B. Chen, M. Eddaoudi, S. T. Hyde, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2001**, *291*, 1021–1023.
- [68] D. Yuan, D. Zhao, D. Sun, H.-C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5357–5361; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5485–5489.
- [69] D. Sun, S. Ma, Y. Ke, D. J. Collins, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3896–3897.
- [70] S. Ma, D. Sun, M. Ambrogio, J. A. Fillinger, S. Parkin, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1858–1859.
- [71] H. Furukawa, Y. B. Go, N. Ko, Y. K. Park, F. J. Uribe-Romo, J. Kim, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9147–9152.
- [72] X.-S. Wang, S. Ma, D. Sun, S. Parkin, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16474–16475.

- [73] O. K. Farha, C. E. Wilmer, I. Eryazici, B. G. Hauser, P. A. Parilla, K. O'Neill, A. A. Sarjeant, S. T. Nguyen, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9860–9863.
- [74] B. Zheng, J. Bai, J. Duan, L. Wojtas, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 748–751.
- [75] B. Li, Z. Zhang, Y. Li, K. Yao, Y. Zhu, Z. Deng, F. Yang, X. Zhou, G. Li, H. Wu, N. Nijem, Y. J. Chabal, Z. Lai, Y. Han, Z. Shi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1412–1415; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1441–1444.
- [76] Y. Yan, X. Lin, S. Yang, A. J. Blake, A. Dailly, N. R. Champness, P. Hubberstey, M. Schröder, *Chem. Commun.* **2009**, 1025–1027.
- [77] Y. Yan, I. Telepeni, S. Yang, X. Lin, W. Kockelmann, A. Dailly, A. J. Blake, W. Lewis, G. S. Walker, D. R. Allan, S. A. Barnett, N. R. Champness, M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4092–4094.
- [78] D. Zhao, D. Yuan, D. Sun, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9186–9188.
- [79] D. Yuan, D. Zhao, H.-C. Zhou, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10528–10530.
- [80] I. Eryazici, O. K. Farha, B. G. Hauser, A. Ö. Yazaydin, A. A. Sarjeant, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 1075–1080.
- [81] Q.-R. Fang, D.-Q. Yuan, J. Sculley, J.-R. Li, Z.-B. Han, H.-C. Zhou, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11637–11642.
- [82] D. Ma, B. Li, X. Zhou, Q. Zhou, K. Liu, G. Zeng, G. Li, Z. Shi, S. Feng, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8964–8966.
- [83] K. Biradha, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3392–3395; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3542–3545.
- [84] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319–330.
- [85] M.-X. Li, Z.-X. Miao, M. Shao, S.-W. Liang, S.-R. Zhu, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4481–4489.
- [86] P. Kuhn, A. Thomas, M. Antonietti, *Macromolecules* **2009**, *42*, 319–326.
- [87] S. Hug, M. E. Tauchert, S. Li, U. E. Pachmayr, B. V. Lotsch, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 13956–13964.
- [88] S. Ren, M. J. Bojdys, R. Dawson, A. Laybourn, Y. Z. Khimyak, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2357–2361.

- [89] P. Katekomol, J. Roeser, M. Bojdys, J. Weber, A. Thomas, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1542–1548.
- [90] P. Kuhn, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3450–3453; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3499–3502.
- [91] S. Wan, J. Guo, J. Kim, H. Ihee, D. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8826–8830; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8958–8962.
- [92] A. P. Côté, H. M. El-Kaderi, H. Furukawa, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12914–12915.
- [93] A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O’Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, *310*, 1166–1170.
- [94] L. Han, L. Qin, L.-P. Xu, W.-N. Zhao, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1667–1669.
- [95] S. Ma, X.-S. Wang, D. Yuan, H.-C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4130–4133; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4198–4201.
- [96] D. Sun, Y. Ke, D. J. Collins, G. A. Lorigan, H.-C. Zhou, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2725–2734.
- [97] W. Gao, F. Xing, D. Zhou, M. Shao, S. Zhu, *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 601–605.
- [98] S. Ma, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11734–11735.
- [99] Z.-H. Zhang, S.-Y. Wan, T. Okamura, W.-Y. Sun, N. Ueyama, *Z. Anorg. Chem.* **2006**, *632*, 679–683.
- [100] S. Ma, X.-S. Wang, E. S. Manis, C. D. Collier, H.-C. Zhou, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3432–3434.
- [101] S. Ma, D. Yuan, X.-S. Wang, H.-C. Zhou, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2072–2077.
- [102] Z. Guo, J. Yu, G. Li, Z. Si, H. Guo, H. Zhang, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 2254–2256.
- [103] D. Sun, S. Ma, Y. Ke, T. M. Petersen, H.-C. Zhou, *Chem. Commun.* **2005**, 2663–2665.
- [104] Y. K. Park, S. B. Choi, H. Kim, K. Kim, B.-H. Won, K. Choi, J.-S. Choi, W.-S. Ahn, N. Won, S. Kim, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8230–8233; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8378–8381.
- [105] M. Dinca, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9376–9377.
- [106] S. S. Kaye, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6506–6507.

- [107] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4670–4679; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4748–4758.
- [108] B. Kesanli, Y. Cui, M. R. Smith, E. W. Bittner, B. C. Bockrath, W. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *44*, 72–75; *Angew. Chem.* **2004**, *117*, 74–77.
- [109] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1304–1315.
- [110] F. P. Doty, C. A. Bauer, A. J. Skulan, P. G. Grant, M. D. Allendorf, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 95–101.
- [111] C. A. Bauer, T. V Timofeeva, T. B. Settersten, B. D. Patterson, V. H. Liu, B. A. Simmons, M. D. Allendorf, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7136–7144.
- [112] M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, R. J. T. Houk, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1330–1352.
- [113] S. C. Jones, C. A. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12516–12517.
- [114] Z. Wang, S. M. Cohen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4699–4702; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4198–4201.
- [115] S. M. Cohen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 970–1000.
- [116] Z. Wang, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12368–12369.
- [117] C. T. Walsh, S. Garneau-Tsodikova, G. J. Gatto, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2005**, *44*, 7342–7372; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7508–7539.
- [118] R. Uy, F. Wold, *Science* **1977**, *198*, 890–896.
- [119] K. K. Tanabe, Z. Wang, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8508–8517.
- [120] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469–472.
- [121] S. Bauer, C. Serre, T. Devic, P. Horcajada, J. Marrot, G. Férey, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7568–7576.
- [122] J. S. Costa, P. Gamez, C. A. Black, O. Roubeau, S. J. Teat, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 1551–1554.
- [123] Z. Wang, K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 296–306.
- [124] T. Ahnfeldt, N. Guillou, D. Gunzelmann, I. Margiolaki, T. Loiseau, G. Férey, J. Senker, N. Stock, *Angew. Chemie* **2009**, *121*, 5265–5268.
- [125] T. Ahnfeldt, N. Stock, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 505–511.

- [126] W. Morris, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. Banerjee, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12626–12627.
- [127] T. Gadzikwa, G. Lu, C. L. Stern, S. R. Wilson, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, *Chem. Commun.* **2008**, 5493–5495.
- [128] Y. Goto, H. Sato, S. Shinkai, K. Sada, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14354–14355.
- [129] D. Britt, C. Lee, F. J. Uribe-Romo, H. Furukawa, O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6387–6389.
- [130] S. J. Garibay, Z. Wang, K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7341–7349.
- [131] C. J. Doonan, W. Morris, H. Furukawa, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9492–9493.
- [132] M. J. Ingleson, J. P. Barrio, J.-B. Guilbaud, Y. Z. Khimyak, M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.* **2008**, 2680–2682.
- [133] S. Bernt, V. Guillermin, C. Serre, N. Stock, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2838–2840.
- [134] T. Ahnfeldt, D. Gunzelmann, T. Loiseau, D. Hirsemann, J. Senker, G. Férey, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3057–3064.
- [135] M. Savonnet, D. Bazer-Bachi, N. Bats, J. Perez-Pellitero, E. Jeanneau, V. Lecocq, C. Pinel, D. Farrusseng, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4518–4519.
- [136] M.-L. Cao, H.-J. Mo, J.-J. Liang, B.-H. Ye, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 784–790.
- [137] M. Müller, O. I. Lebedev, R. A. Fischer, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5274–5281.
- [138] M. Sabo, A. Henschel, H. Fröde, E. Klemm, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3827–3832.
- [139] S. Hermes, M.-K. Schröter, R. Schmid, L. Khodeir, M. Muhler, A. Tissler, R. W. Fischer, R. A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6237–6241; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6394–6397.
- [140] F. Schröder, D. Esken, M. Cokoja, M. W. E. van den Berg, O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo, B. Walaszek, G. Buntkowsky, H.-H. Limbach, B. Chaudret, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6119–6130.
- [141] S. S. Kaye, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 806–807.
- [142] S. Chavan, J. G. Vitillo, M. J. Uddin, F. Bonino, C. Lamberti, E. Groppo, K.-P. Lillerud, S. Bordiga, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4602–4611.
- [143] C.-D. Wu, A. Hu, L. Zhang, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8940–8941.

- [144] D. Gianolio, E. Groppo, J. G. Vitillo, A. Damin, S. Bordiga, A. Zecchina, C. Lamberti, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 976–978.
- [145] G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surblé, J. Dutour, I. Margiolaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6296–6301; *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6456–6461.
- [146] A. Vimont, J.-M. Goupil, J.-C. Lavalley, M. Daturi, S. Surblé, C. Serre, F. Millange, G. Férey, N. Audebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3218–3227.
- [147] Y. K. Hwang, D.-Y. Hong, J.-S. Chang, S. H. Jhung, Y.-K. Seo, J. Kim, A. Vimont, M. Daturi, C. Serre, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4144–4148; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 4212–4216.
- [148] M. Banerjee, S. Das, M. Yoon, H. J. Choi, M. H. Hyun, S. M. Park, G. Seo, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 7524–7525.
- [149] S. Wuttke, C. Dietl, F. M. Hinterholzinger, H. Hintz, H. Langhals, T. Bein, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 3599–3601.
- [150] J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature* **1953**, 171, 964–967.
- [151] J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature* **1953**, 171, 737–738.
- [152] C. A. Hunter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5310–5324; *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5424–5439.
- [153] J. W. S. and J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., Chichester, **2009**.
- [154] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 49–76; *Angew. Chem.* **2002**, 114, 50–80.
- [155] G. A. Jeffrey, *An Introduction To Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- [156] J. Wack, R. Siegel, T. Ahnfeldt, N. Stock, L. Mafra, J. Senker, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 19991–20001.
- [157] C. Scherb, J. J. Williams, F. Hinterholzinger, S. Bauer, N. Stock, T. Bein, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 14849–14856.
- [158] F. M. Hinterholzinger, A. Ranft, J. M. Feckl, B. Rühle, T. Bein, B. V. Lotsch, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 10356–10362.
- [159] A. P. de Silva, T. S. Moody, G. D. Wright, *Analyst* **2009**, 134, 2385–2393.
- [160] H. B. W. Walter, W. Francke, *Lehrbuch Der Organischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **2004**.

- [161] C. Grundmann, A. Kreutzberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5646–5650.
- [162] C. Grundmann, A. Kreutzberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 44–48.
- [163] E. M. S. L. Rapoport, *s-Triazines and Derivatives*, Interscience Publishers Inc., New York, **1959**.
- [164] A. Kreutzberger, *Fortschritte Der Chemischen Forschung*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **1963**.
- [165] C. Grundmann, *Angew. Chemie* **1963**, *75*, 393–407.
- [166] A. V. Aksenov, I. V. Aksenova, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2009**, *45*, 130–150.
- [167] C. A. M. Afonso, N. M. T. Lourenco, A. de A. Rosatella, *Molecules* **2006**, *11*, 81–102.
- [168] A. H. Cook, D. G. Jones, *J. Chem. Soc.* **1941**, 278–282.
- [169] D. Martin, M. Bauer, V. A. Pankratov, *Russ. Chem. Rev.* **1978**, *47*, 975–990.
- [170] S. K. S. Yanagida, M. Yokoe, I. Katagiri, M. Ohoka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 306–311.
- [171] I. S. Bengelsdorf, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1442–1444.
- [172] K. Matsumoto, A. Sera, T. Uchida, *Synthesis* **1985**, 1–26.
- [173] A. W. Hofmann, *Chem. Ber.* **1868**, *1*, 198.
- [174] L. L. Whitfield, E. P. Papadopoulos, *J. Heterocycl. Chem.* **1981**, *18*, 1197–1201.
- [175] H. Weidinger, J. Kranz, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 2070–2080.
- [176] R. Fink, Y. Heischkel, M. Thelakkat, H.-W. Schmidt, C. Jonda, M. Hüppauff, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3620–3625.
- [177] T. Rapoport, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, *34*, 1983.
- [178] V. P. M. V. P. Borovik, *Sib. Khim. Zh.* **1991**, 96–101.
- [179] R. L. N. Harris, *Synthesis* **1980**, 841–842.
- [180] H. Meerwein, P. Laasch, R. Mersch, J. Spille, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 209–224.
- [181] F. K. P. Eitner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1892**, *25*, 2263.
- [182] R. R. Schmidt, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 334–345.
- [183] V. Bonin, *Bachelorarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2011**.

- [184] Phillips Petroleum Company, **1976**, US3932402 A1.
- [185] M. D. Allison, Brett D.; Hack, Michael D.; Phuong, Victor K.; Rabinowitz, Michael H.; Rosen, *Quinoxaline Compounds*, **2005**, US2005/38032 A1.
- [186] Abott Laboratories, *Thrombin Inhibitors, the Preparation and Use Thereof*, **2002**, US6455671 B1.
- [187] BASF Aktiengesellschaft, *Thrombin Inhibitors*, **1999**, US5932567 A1.
- [188] H. Banse, *Chem. Ber.* **1894**, 2156.
- [189] Borsche, Boecker, *Chem. Ber.* **1903**, 4359.
- [190] O. Dann, H. Char, H. Grießmeier, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 1836–1869.
- [191] M. Levine, R. Sedlecky, *J. Org. Chem.* **1959**, 24, 115–116.
- [192] Kattwinkel, Wolffenstein, *Chem. Ber.* **1901**, 2425.
- [193] Y. Tachibana, H. Kawasaki, N. Kihara, T. Takata, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 5093–5104.
- [194] Fittig, Brueckner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1868**, 147, 50.
- [195] H. L. Guo, C.-U. Kim, H. S. Kim, C.-K. Lee, I. Y. Lee, M. L. Mitchell, J. C. Son, *Novel HIV Reverse Transcriptase Inhibitors*, **2008**, US2008/70920 A1.
- [196] Gryszkiewicz-Trochimowski; Schmidt; Gryszkiewicz-Trochimows, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1948**, 593-598.
- [197] Kohlrausch; Pongratz, *Monatsh. Chem.* **1934**, 64, 361.
- [198] J. Zanon, A. Klapars, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2890–2891.
- [199] Rudenko, Salfetnikova, Vasil'ev, *Russ. J. Org. Chem.* **1996**, 32, 1447.
- [200] Chardonnens, *Helv. Chim. Acta* **1929**, 12, 659.
- [201] J. R. Reasenber, S. D. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, 67, 933–939.
- [202] Y.-L. Chou, D. D. Davey, K. A. Eagen, B. D. Griedel, R. Karanjawala, G. B. Phillips, K. L. Sacchi, K. J. Shaw, S. C. Wu, D. Lentz, A. M. Liang, L. Trinh, M. M. Morrissey, M. J. Kochany, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, 13, 507–511.
- [203] Buck, Koebrich, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 1412–1419.
- [204] H. G. O. Becker; W. Berger; G. Domschke, *Organikum*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.

- [205] M. Govindarajan, M. Karabacak, A. Suvitha, S. Periandy, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2012**, *89*, 137–148.
- [206] V. Krishnakumar, K. Murugeswari, N. Prabavathi, R. Mathammal, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2012**, *91*, 1–10.
- [207] D. Sun, S. Ma, Y. Ke, D. J. Collins, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3896–3897.
- [208] C. M. Starks, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 195–199.
- [209] T. Sala, M. V. Sargent, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 253–254.
- [210] D. J. Sam, H. E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4024–4025.
- [211] K. K. B. László Kótai, István Gács, István E. Sajó, Pradeep K. Sharma, *Trends Inorg. Chem.* **2009**, *11*, 25 – 104.
- [212] J. Kalinski, *Bachelorarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2013**.
- [213] L. Ruzieka, H. Hüslı, K. Hofmann, *Helv. Chim. Acta* **1936**, *19*, 370–377.
- [214] Huebner, Ohly, Philipp, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1867**, *143*, 241.
- [215] Reiva Pharmaceuticals, **2008**, US2008/293736 A1.
- [216] L. Wakamoto Pharmaceutical Co., **2006**, WO2006/51851 A1.
- [217] F. Taft, K. Harmrolfs, I. Nickeleit, A. Heutling, M. Kiene, N. Malek, F. Sasse, A. Kirschning, *Chemistry* **2012**, *18*, 880–886.
- [218] Grohmann, *Chem. Ber.* **1890**, *23*, 3446.
- [219] Smithkline Beecham Corporation, **2004**, WO2004/89874 A1.
- [220] Abbott Laboratories, **2005**, WO2005/23762 A1.
- [221] M. Coppadoro, *Gazz. Chim. Ital.* **1902**, *32*, 335.
- [222] Z. Nie, C. Perretta, J. Lu, Y. Su, S. Margosiak, K. S. Gajiwala, J. Cortez, V. Nikulin, K. M. Yager, K. Appelt, S. Chu, *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 1596–1609.
- [223] T. R. Govindachari, *Indian J. Chem.* **1973**, *11*, 1081 – 1083.
- [224] Wyeth, **2006**, US2006/199806 A1.
- [225] A. D. Burrows, C. G. Frost, M. F. Mahon, C. Richardson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8482–8486; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8610–8614.

- [226] E. Vergne, F. Ducrot, P. Andrianjara, C. Bernardelli, P. Lorthois, **2003**, US2003/45557 A1.
- [227] D. B. Bolstad, E. S. D. Bolstad, K. M. Frey, D. L. Wright, A. C. Anderson, *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 6839–6852.
- [228] Wakamoto Pharmaceutical Co., **2006**, WO2006/51851 A1.
- [229] F. Kienzle, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 449–452.
- [230] G. Bartoli, G. Palmieri, M. Bosco, R. Dalpozzo, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2129–2132.
- [231] I. P. Beletskaya, A. S. Sigeev, A. S. Peregudov, P. V. Petrovskii, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3810–3812.
- [232] C. F. Koelsch, A. G. Whitney, *J. Org. Chem.* **1941**, *6*, 795–803.
- [233] J. Lindley, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1433–1456.
- [234] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **2007**.
- [235] K. Takagi, T. Okamoto, Y. Sakakibara, S. Oka, *Chem. Lett.* **1973**, 471–474.
- [236] T. Schareina, A. Zapf, W. Mägerlein, N. Müller, M. Beller, *Chemistry* **2007**, *13*, 6249–6254.
- [237] E. W. Crandall, L. Harris, *Org. Prep. Proced.* **1969**, *1*, 147–156.
- [238] T. A. Sharma, A. J. Carr, R. S. Davis, I. J. Reynolds, A. D. Hamilton, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1998**, *8*, 3459–3464.
- [239] K. Rajesh, M. Somasundaram, R. Saiganesh, K. K. Balasubramanian, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5867–5869.
- [240] Nissan Chemical Industries, **2003**, EP1293495 A1.
- [241] F. L. Lambert, W. D. Ellis, R. J. Parry, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 304–306.
- [242] A. Eguchi, H. Kawaguchi, H. Yoshinaga, S. Nishida, S. Nishiguchi, T. Fujisaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 1918.
- [243] J. Duan, L. H. Zhang, W. R. Dolbier, Jr., *Synlett* **1999**, 1245–1246.
- [244] H. Brunner, M. Janura, S. Stefaniak, *Synthesis* **1998**, 1742–1749.
- [245] D. G. Hall, *Boronic Acids*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.

- [246] M. W. Read, J. O. Escobedo, D. M. Willis, P. A. Beck, R. M. Strongin, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3201–3204.
- [247] S. Takaoka, K. Nakade, Y. Fukuyama, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6919–6923.
- [248] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508–7510.
- [249] Y. Peng, V. Krungleviciute, I. Eryazici, J. T. Hupp, O. K. Farha, T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11887–11894.
- [250] T. U. C.-W. zu Braunschweig, **2008**, EP1972338 A1.
- [251] J. Park, Z. U. Wang, L.-B. Sun, Y.-P. Chen, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20110–20116.
- [252] A. Giroux, Y. Han, P. Prasit, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3841–3844.
- [253] M. Mazik, A. König, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7854–7857.
- [254] T. Y. Chi-Han Lee, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, *75*, 615–618.
- [255] D. Cunliffe, M. Leason, D. Parkin, P. J. Lea, *Phytochemistry* **1983**, *22*, 1357–1360.
- [256] I. Aujard, J.-P. Baltaze, J.-B. Baudin, E. Cogné, F. Ferrage, L. Jullien, É. Perez, V. Prévost, L. M. Qian, O. Ruel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8177–8188.
- [257] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627–630.
- [258] Q. Li, A. V. Rukavishnikov, P. A. Petukhov, T. O. Zaikova, C. Jin, J. F. W. Keana, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4862–4869.
- [259] T. Hirao, T. Masunaga, Y. Ohshiro, T. Agawa, *Synthesis* **1981**, 56–57.
- [260] T. Hirao, T. Masunaga, Y. Ohshiro, T. Agawa, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 3595–3598.
- [261] T. A. T. Hirao, T. Masunaga, N. Yamada, Y. Ohshiro, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 909.
- [262] M.-N. Birkholz, Z. Freixa, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1099–1118.
- [263] M. Kalek, M. Jezowska, J. Stawinski, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 3207–3216.
- [264] C. Amatore, A. Jutand, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 314–321.
- [265] C. Amatore, A. Jutand, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 254–278.
- [266] C. Amatore, A. Jutand, A. Thuilliez, *Organometallics* **2001**, *20*, 3241–3249.

- [267] C. Amatore, E. Carre, A. Jutand, M. A. M'Barki, G. Meyer, *Organometallics* **1995**, *14*, 5605–5614.
- [268] M. Kalek, J. Stawinski, *Organometallics* **2008**, *27*, 5876–5888.
- [269] D. Curiel, G. Sánchez, C. Ramírez de Arellano, A. Tárraga, P. Molina, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 1896–1904.
- [270] Huebner, Glassner, *Chem. Ber.* **1875**, *8*, 526.
- [271] Hodgkin, *J. Chem. Soc.* **1963**, 4945.
- [272] J. G. Park, P. C. Sill, E. F. Makiyi, A. T. Garcia-Sosa, C. B. Millard, J. J. Schmidt, Y.-P. Pang, *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *14*, 395–408.
- [273] R. J. Carey, F. A.; Sundberg, *Organische Chemie*, VCH Verlagsgemeinschaft, Weinheim, **1995**.
- [274] X.-S. Wang, S. Ma, K. Rauch, J. M. Simmons, D. Yuan, X. Wang, T. Yildirim, W. C. Cole, J. J. López, A. de Meijere, et al., *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3145–3152.
- [275] H. R. Diéguez, A. López, V. Domingo, J. F. Arteaga, J. A. Dobado, M. M. Herrador, J. F. Quílez del Moral, A. F. Barrero, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 254–259.
- [276] M. L. H. Green, C. R. Lucas, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1972**, 1000-1003.
- [277] T. V. RajanBabu, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 986–997.
- [278] G. P. Hager, A. M. VanArendonk, H. A. Shonle, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1982–1983.
- [279] K. S. Jeong, Y. S. Kim, Y. J. Kim, E. Lee, J. H. Yoon, W. H. Park, Y. W. Park, S.-J. Jeon, Z. H. Kim, J. Kim, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8134–8138; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8314-8318.
- [280] W. . E. Wislicenus, *Chem. Ber.* **1908**, *41*, 4131.
- [281] K. Haskins-Glusac, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, K. S. Schanze, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4969–4978.
- [282] V. K. Ol'khovik, a. a. Pap, V. a. Vasilevskii, N. a. Galinovskii, S. N. Tereshko, *Russ. J. Org. Chem.* **2008**, *44*, 1172–1179.
- [283] B. Vercelli, G. Zotti, A. Berlin, M. Pasini, M. Natali, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8645-8652.
- [284] R. K. Deshpande, J. L. Minnaar, S. G. Telfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4598-4602; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4702–4706.

- [285] M. I. H. Mohideen, B. Xiao, P. S. Wheatley, A. C. McKinlay, Y. Li, A. M. Z. Slawin, D. W. Aldous, N. F. Cessford, T. Düren, X. Zhao, R. Gill, K. M. Thomas, J. M. Griffin, S. E. Ashbrook, R. E. Morris, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 304–310.
- [286] N. Reimer, B. Gil, B. Marszalek, N. Stock, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 4119–4125.
- [287] M. Lin Foo, S. Horike, T. Fukushima, Y. Hijikata, Y. Kubota, M. Takata, S. Kitagawa, *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 13791–13794.
- [288] S. Biswas, J. Zhang, Z. Li, Y.-Y. Liu, M. Grzywa, L. Sun, D. Volkmer, P. Van Der Voort, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 4730–4737.
- [289] T. Ahnfeldt, N. Guillou, D. Gunzelmann, I. Margiolaki, T. Loiseau, G. Férey, J. Senker, N. Stock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5163–5166; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5265–5268.
- [290] T. Ahnfeldt, D. Gunzelmann, J. Wack, J. Senker, N. Stock, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 4126–4136.
- [291] G. Akiyama, R. Matsuda, H. Sato, M. Takata, S. Kitagawa, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3294–3297.
- [292] R. H. F. Manske, M. Kulka, in *Org. React.*, John Wiley & Sons, Inc., **2004**.
- [293] C.-C. Cheng, S.-J. Yan, *Org. React.* **1982**, *28*, 37.
- [294] U. Lüning, C. Kühn, A. Uphoff, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 4063–4070.
- [295] E. E. Fenlon, T. J. Murray, M. H. Baloga, S. C. Zimmerman, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6625–6628.
- [296] J. A. Turner, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4744–4750.
- [297] J. L. Lim, S. Chirayil, R. P. Thummel, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1492–1500.
- [298] A. P. Marchand, P. Annapurna, J. L. Flippen-Anderson, R. Gilardi, C. George, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 6681–6684.
- [299] J. A. Turner, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3401–3408.
- [300] H. W. Gschwend, H. R. Rodriguez, *J. Org. React.* **1979**, *26*, 46.
- [301] H. W. G. W. Fuhrer, *J. Org. React.* **1979**, *44*, 1133.
- [302] T. Güngör, F. Marsais, G. Quéguiner, *Synthesis* **1982**, 499–500.
- [303] K. Leonard, W. Pan, B. Anaclerio, J. M. Gushue, Z. Guo, R. L. DesJarlais, M. A. Chaikin, J. Lattanze, C. Crysler, C. L. Manthey, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, *15*, 2679–2684.

- [304] E. M. Hawes, D. G. Wibberley, *J. Chem. Soc. C Org.* **1966**, 315-321.
- [305] H. Meyer, *Monatsh. Chem.* **1901**, 22, 116.
- [306] R. Rajagopalan, R. R. Kuntz, U. Sharma, W. A. Volkert, R. S. Pandurangi, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 6748–6757.
- [307] J. B. Christensen, *Molecules* **2001**, 6, 47–51.
- [308] T. Funasaka, Setsuo; Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, 148.
- [309] K. Fukase, H. Nakayama, M. Kurosawa, T. Ikegaki, T. Kanoh, S. Hase, S. Kusumoto, *J. Carbohydr. Chem.* **1994**, 13, 715–736.
- [310] J. Chambers, C. B. Reese, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16, 2783–2786.
- [311] K. K. S. Hanessian, M. Kagotani, *Heterocycles* **1989**, 2, 1115–1120.
- [312] E. J. Corey, G. H. Posner, R. F. Atkinson, A. K. Wingard, D. J. Halloran, D. M. Radzik, J. J. Nash, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 389–393.
- [313] Takeda Pharmaceuticals, *Proton Pump Inhibitors*, **2007**, EP20050790387.
- [314] E. M. Hawes, D. G. Wibberley, *J. Chem. Soc. C Org.* **1967**, 1564-1568.
- [315] W. Roszkiewicz, M. Wozniak, *Synthesis* **1976**, 691–692.
- [316] M. Wozniak, *Pol. J. Chem.* **1981**, 55, 2429–2438.
- [317] H. Hintz, S. Wuttke, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 11472–11475.
- [318] S. Jagtap, M. K. Yenkie, N. Labhsetwar, S. Rayalu, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 2454–2466.
- [319] S. Kubik, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 3648–3663.
- [320] C. R. Wade, A. E. J. Broomsgrove, S. Aldridge, F. P. Gabbaï, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 3958–3984.
- [321] E. Galbraith, T. D. James, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 3831–3842.
- [322] F. M. Hinterholzinger, B. Rühle, S. Wuttke, K. Karaghiosoff, T. Bein, *Sci. Rep.* **2013**, 3, 2562.
- [323] A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1515–1566.
- [324] T. Gunnlaugsson, A. P. Davis, G. M. Hussey, J. Tierney, M. Glynn, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 1856–1863.

- [325] T. Gunnlaugsson, H. D. P. Ali, M. Glynn, P. E. Kruger, G. M. Hussey, F. M. Pfeffer, C. M. G. dos Santos, J. Tierney, *J. Fluoresc.* **2005**, *15*, 287–299.
- [326] P. Lan, D. Berta, J. A. Porco, M. S. South, J. J. Parlow, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9678–9686.
- [327] D. E. Stack, A. L. Hill, C. B. Diffendaffer, N. M. Burns, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4487–4490.
- [328] M. Bullpitt, W. Kitching, D. Doddrell, W. Adcock, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 760–766.
- [329] R. Ostaszewski, E. Wilczyńska, M. Wolszczak, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1998**, *8*, 2995–2996.
- [330] E. W. and M. W. R. Ostaszewski, *Pol. J. Chem.* **1999**, *73*, 1725–1732.
- [331] E. Teodori, S. Dei, P. Quidu, R. Budriesi, A. Chiarini, A. Garnier-Suillerot, F. Gualtieri, D. Manetti, M. N. Romanelli, S. Scapecchi, *J. Med. Chem.* **1999**, *42*, 1687–1697.
- [332] M. Delèpine, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1895**, *13*, 352–356.
- [333] N. Blažević, D. Kolbah, B. Belin, V. Šunjić, F. Kajfež, *Synthesis (Stuttg.)* **1979**, *1979*, 161–176.
- [334] H. Weizman, O. Ardon, B. Mester, J. Libman, O. Dwir, Y. Hadar, Y. Chen, A. Shanzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12368–12375.
- [335] G. T. Copeland, S. J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4306–4307.
- [336] S. Sasaki, D. Citterio, S. Ozawa, K. Suzuki, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 2309–2313.
- [337] Kristian, *Chem. Abstr.* **1967**, *67*, 63558–63559.
- [338] T. Gunnlaugsson, A. P. Davis, M. Glynn, *Chem. Commun.* **2001**, 2556–2557.
- [339] D. Curiel, G. Sánchez, C. Ramírez de Arellano, A. Tárraga, P. Molina, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 1896–1904.
- [340] *CaSR Antagonist*, **2005**, US2009/209556 A1.
- [341] *Prolyl hydroxylase inhibitors*, **2007**, WO2007/150011 A2.