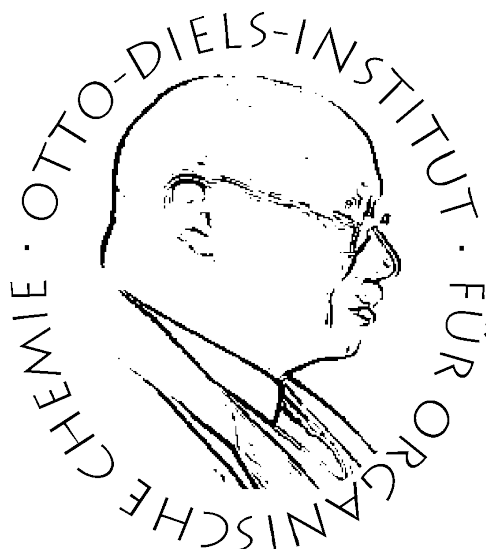


Heteroleptische Komplexe und dynamisch-kovalente Chemie zum orthogonalen Aufbau supramolekularer Dendrimere



Dissertation

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

vorgelegt von

Darte Wetzel

Kiel 2022

Erster Gutachter: Prof. Dr. Ulrich Lüning

Zweite Gutachterin: Prof. Dr. Anna McConnell

Tag der mündlichen Prüfung: 23.02.2023

Zum Druck genehmigt: 23.02.2023

gez. Prof. Dr. Frank Kempken, Dekan

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Anleitung von
Prof. Dr. Ulrich Lüning
in der Zeit von
Oktober 2019 bis Dezember 2022
am Otto-Diels-Institut für Organische Chemie
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht:

Second Generation Self-Assembling Dendrimer Combining Supramolecular and Dynamic Covalent Chemistry

D. Wetzel, U. Lüning, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202200983. DOI: 10.1002/ejoc.202200983

Hiermit erkläre ich, Darte Wetzel, an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel „Heteroleptische Komplexe und dynamisch-kovalente Chemie zum orthogonalen Aufbau supramolekularer Dendrimere“ selbstständig angefertigt und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Inhalt und Form dieser Arbeit sind, abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer Prof. Dr. U. Lüning, durch mich eigenständig unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft erarbeitet und verfasst worden. Weder die gesamte Arbeit noch Teile davon wurden von mir an anderer Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens eingereicht. Mir wurde kein akademischer Grad entzogen und dies ist mein erster Promotionsversuch.

Kiel, 19.12.2022

Darte Wetzel

Danksagung

Der größte Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Ulrich Lüning - für das Wecken meiner Begeisterung für die supramolekulare Chemie, das spannende und abwechslungsreiche Thema, die gute Betreuung und vielfältige Unterstützung sowie die jederzeit geöffnete Tür.

Für das Korrekturlesen bedanke ich mich ebenfalls sehr herzlich bei Dr. Anne Katharina Schmidt, Benedikt Wetzels, Kai Uwe Clausen, Dr. Nelli Schuller, Petra Bergknecht-Wetzels und Dr. Viktor Senger.

Eine große Hilfe waren mir ebenfalls Jan-Simon von Glasenapp, Eicke Trumpf und Dr. Anne Katharina Schmidt, wenn LaTeX mal wieder in eine andere Richtung galoppierte als ich - vielen Dank dafür!

Dem Arbeitskreis Lüning danke ich für die vielen schönen Traditionen, die ich miterleben durfte - sie haben diese drei Jahre zu etwas ganz Besonderem gemacht.

Ein großer Dank gilt auch allen Mitarbeitenden der spektroskopischen Abteilung für das teilweise doch recht aufwändige Messen vieler Spektren.

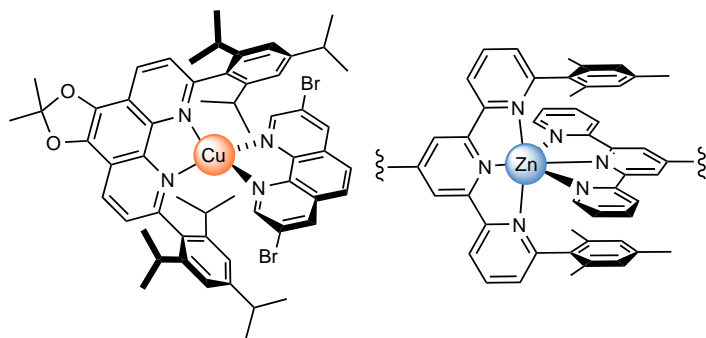
Meinem Bacheloranden Julius Bernhofen sowie meiner Praktikantin Maria Hergert danke ich für die engagierte Zusammenarbeit sowie die schöne Zeit im Labor.

Auch bei meinen Freunden möchte ich mich an dieser Stelle bedanken. Besonders bei Jana für unsere Freundschaft seit dem ersten Semester und die vielen tollen Disney-Abende sowie bei Nelli und Anne für die schönen Montagsmeetings. Den Baltic Riders danke ich für unsere einzigartige Gemeinschaft ★ einmal ein Baltic, immer ein Baltic ★.

Riesiger Dank gilt meinen Eltern für die stetige Unterstützung in jeder Lebenslage. Ihr habt mir den Rücken zu jeder Zeit freigehalten und oft den Alltag versüßt. Meinen kleinen Brüdern möchte ich für das schöne Geschwisterleben danken. Viktor danke ich für die stetige Motivation, Anerkennung und natürlich das nächtliche Türöffnen, um die Katzen, je nach deren Belieben, rein- und rauszulassen.

Kurzzusammenfassung

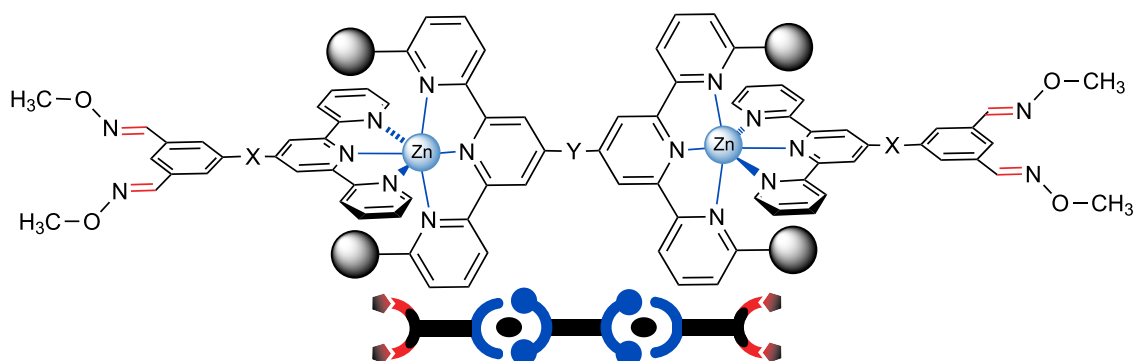
Für den thermodynamisch kontrollierten Aufbau supramolekularer Dendrimere wurden im Rahmen dieser Arbeit ausgewählte Kernbausteine, Verzweigungseinheiten mit orthogonalen Erkennungsdomänen sowie Kappen synthetisiert. Dafür wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie



erfolgreich das orthogonale Verhalten von heteroleptischen Phenanthrolin-Kupfer-Komplexen zu heteroleptischen Terpyridin-Zink-Komplexen nachgewiesen. Diese bildeten auch in einer 1:1:1:1:1-Lösung aller Komponenten exklusiv die heteroleptischen Komplexe einer Ligandenspezies, wodurch ausschließlich die ge-

zeigten Komplexe nebeneinander vorlagen. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde mittels einer RADZISZEWSKI-Synthese ein AB_2 -Verzweigungsbaustein mit zwei räumlich anspruchsvollen Terpyridinliganden und einem Phenanthrolinligand synthetisiert. Trotz Einführung mehrerer Ethylhexyloxysubstituenten konnte die Umsetzung zum dreifachen heteroleptischen Komplex aufgrund unzulänglicher Löslichkeit des Gesamtsystems nicht nachgewiesen werden.

Durch Kombination heteroleptischer Terpyridin-Zink-Komplexe mit reversiblen kovalenten $\text{C}=\text{N}$ -Bindungen als orthogonale Verknüpfungseinheiten in einem AB_2 -Verzweigungsbaustein wurde eine Verbindung zwischen supramolekularer Wechselwirkung und dynamisch-kovalenter Chemie geschaffen. Die Einführung eines Ethylhexyloxysubstituenten führte zu einer in Chloroform löslichen Verzweigungseinheit mit einem Terpyridin und zwei Aldehyden. Diese wurde als erste Generation durch Bildung des zweifachen heteroleptischen Terpyridin-Zink-Komplexes an einen räumlich anspruchsvollen Diterpyridinkern gebunden, die Kappen durch vierfache Umsetzung der Aldehyde zu Oximen zugefügt. Sowohl das Dendrimer erster als auch zweiter Generation wurden durch Verschiebung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum, Bestimmung der Diffusionskoeffizienten aus dem DOSY-NMR-Spektrum sowie High-Resolution-ESI-Massenspektrometrie nachgewiesen und die Ergebnisse im *European Journal of Organic Chemistry* veröffentlicht.



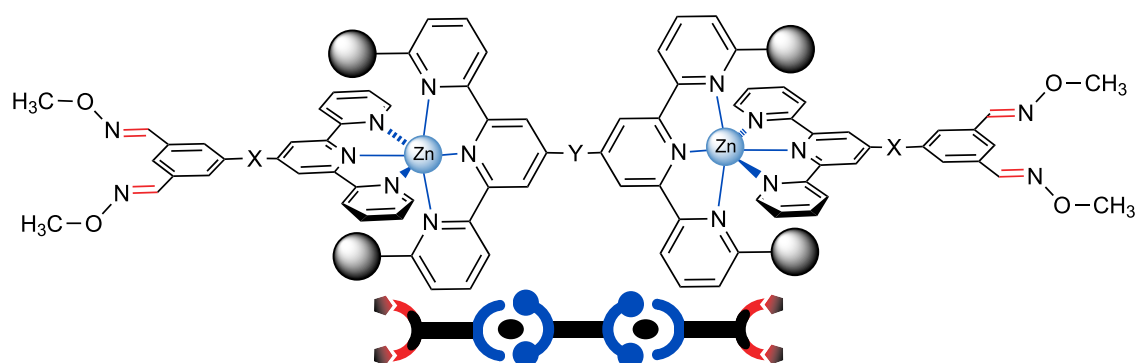
Abstract

For the thermodynamically controlled self assembly of supramolecular dendrimers, a variety of cores, branching units with orthogonal recognition moieties and caps were synthesized. The orthogonal behavior of heteroleptic phenanthroline copper complexes and heteroleptic terpyridine zinc complexes

was successfully demonstrated via ^1H -NMR spectroscopy. Even in a 1:1:1:1:1-solution containing all components, each heteroleptic complex of one ligand species formed solely resulting in the exclusive co-existence of the shown complexes, without any hybrid forms. Based on these results, a branching unit containing one phenanthroline ligand and

two sterically hindered terpyridine ligands was synthesized using a RADZISZEWSKI reaction. Despite the introduction of several ethylhexyloxy substituents, the conversion to a triple heteroleptic complex could not be shown due to the poor solubility of the overall system.

A connection between supramolecular chemistry and dynamic covalent chemistry has been established by combining heteroleptic terpyridine zinc complexes with reversible covalent $\text{C}=\text{N}$ bonds as orthogonal binding moieties in an AB_2 -branching unit. The introduction of an ethylhexyloxy substituent led to a branching unit containing one terpyridine and two aldehydes with an excellent solubility in chloroform. This branching unit resulted in the first generation to be connected to a sterically hindered diterpyridine core by formation of the heteroleptic complexes twice. The second generation was attached using a hydroxylamine for the quadruple implementation of oximes. Both, the first and second generation self-assembled supramolecular dendrimers were detected without any imperfections by shifts in the ^1H -NMR-spectra, determination of diffusion coefficients via DOSY-NMR-spectroscopy and high-resolution ESI mass spectrometry.



Abkürzungsverzeichnis

Für die Auswertung der Analytik in Kapitel 6 genutzte Abkürzungen sind in Kapitel 6.1 bei der Erläuterung zu den entsprechenden Methoden zusammengefasst.

A	Akzeptor
Abb.	Abbildung
Äq.	Äquivalente
D	Donor
DNA	Desoxyribonukleinsäure
dppf	Bis(diphenylphosphin)ferrocen
ent.	enthärtet
et al.	et alii (und andere)
ges.	gesättigt
Gew.	Gewicht
i. Vak	im Vakuum
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
k. A.	keine Angabe
konz.	konzentriert
Lit.	Literatur
Lsg.	Lösung
Raumtemp.	Raumtemperatur
Tab.	Tabelle
Tf	Triflat
ver. org.	vereinigte organische
wasserfr.	wasserfrei
wässr.	wässrig

Inhaltsverzeichnis

1	Supramolekulare Chemie	1
1.1	Dendrimere	2
1.1.1	Supramolekulare Synthese	7
1.1.2	Heteroleptische Komplexe als orthogonale Erkennungsdomänen	9
1.1.3	Dynamisch-kovalente Chemie	11
2	Aufgabenstellung	13
3	Imine und heteroleptische Komplexe zur orthogonalen Verknüpfung	17
3.1	Verzweigungsbausteine aus Terpyridinen und Aldehyden	19
3.2	Diterpyridine zur späteren AB ₂ -Verknüpfung	20
3.2.1	Metall-freie Substitution von Diterpyridinen	23
3.2.2	Limitierung durch das Lösungsmittel	26
3.2.3	Diterpyridin 20 als Verzweigungsbaustein	26
3.2.4	Eingeschränkte Koordination räumlich anspruchsvoller Terpyridine in Dimethylsulfoxid	30
3.3	Räumlich anspruchsvolles Diterpyridin 24	32
3.3.1	Synthese	33
3.3.2	Koordinationseigenschaften in Dimethylsulfoxid	37
3.3.3	Koordinationseigenschaften in Chloroform	42
3.3.4	Verbesserung der Löslichkeit	44
3.3.5	Koordination mit modifiziertem Gegenion	48
3.3.6	Ethylhexyloxysubstituiertes Terpyridin 42	50
3.3.7	Koordination des Diterpyridins 24 mit der modifizierten Kappe 42	52
3.3.8	Imin- und Oximbildung des Aldehyds 24	53
3.4	Umkehrung der Funktionalität	58
3.4.1	Räumlich anspruchsvolles Terpyridin 49 mit zwei Aldehyden	58
3.5	Aufbau eines supramolekularen Dendrimers zweiter Generation	63
3.5.1	<i>Second Generation Self-Assembling Dendrimer Combining Supramolecular and Dynamic Covalent Chemistry</i>	68
3.5.2	Coverbild und Veröffentlichung	69
3.5.3	Supporting Information	78
4	Orthogonale heteroleptische Terpyridin- und Phenanthrolinkomplexe	113
4.1	Substitution von 1,10-Phenanthrolinen	117
4.1.1	Bromphenanthroline	118
4.1.2	Heterocyclensynthesen mit dem Dion 68	125

4.1.3	Phenazinsynthesen	126
4.1.4	Imidazolsynthesen	136
4.2	Etherverknüpfung von Phenanthrolinen mit Terpyridinen	136
4.2.1	Koordinationseigenschaften des AB ₃ -Phenanthrolins 108	141
4.2.2	Synthese eines Triterpyridins	144
4.3	Verbesserung der Löslichkeit von Imidazolen	150
4.4	Einführung räumlich anspruchsvoller Substituenten in Phenanthrolinliganden . .	155
4.5	Terpyridinsubstituierte Amine und Aldehyde für den Aufbau von Imidazolen . .	159
4.5.1	Terpyridinsubstituierte Aldehyde	159
4.5.2	Terpyridinsubstituierte Amine	163
4.5.3	Synthese des AB ₂ -Bausteins 158	165
4.5.4	Koordinationseigenschaften des AB ₂ -Bausteins 158 in Chloroform	167
4.5.5	Koordinationseigenschaften des AB ₂ -Bausteins 158 in Aceton	172

5 Zusammenfassung und Ausblick 175

6 Experimenteller Teil 185

6.1	Analytik	185
6.1.1	NMR-Spektroskopie	185
6.1.2	Infrarot-Spektroskopie	187
6.1.3	Elementaranalysen	187
6.1.4	Massenspektrometrie	187
6.1.5	Schmelzpunktbestimmungen	187
6.2	Chromatographie	188
6.3	Verwendete Chemikalien	188
6.4	Synthesen	191
6.4.1	1-Brom-3,5-di(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)benzol (5)	191
6.4.2	1-Brom-4-(3-brompropoxy)benzol (11)	191
6.4.3	2-[4-(3-Brompropoxy)phenyl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (14)	192
6.4.4	4'-(Hydroxymethyl)-[1,1'-biphenyl]-3,5-dicarbaldehyd (18)	193
6.4.5	(3',5'-Di[2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl]-[1,1'-biphenyl]-4-yl)benzylalkohol (19)	194
6.4.6	{3',5'-Di(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl}carbaldehyd (20)	195
6.4.7	3,5-Bis[6,6''-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl]-4'- (hydroxymethyl)-[1,1'-biphenyl] (22)	197
6.4.8	3',5'-Bis[6,6''-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl]-[1,1'- biphenyl]-4-carbaldehyd (24)	198
6.4.9	2-(4-Bromphenyl)-1,3-dioxan (29)	200
6.4.10	4'-(1,3-Dioxan-2-yl)-[1,1'-biphenyl]-3,5-dicarbaldehyd (26)	201

6.4.11	3,5-{Bis[6,6''-bis(2,4,6-trimethylphenyl)]-2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl}-[1,1'-Biphen-4'-yl]-1,3-dioxan-2-yl (31)	202
6.4.12	Zink(II)[tetrakis(pentafluorophenyl)borat] (38)	203
6.4.13	4-(2-Ethylhexyloxy)benzaldehyd (41)	205
6.4.14	4'-[4-(2-Ethylhexyloxyphenyl)]-2,2':6',2''-terpyridin (42)	206
6.4.15	4'-(3',5'-Bis[1,3-dioxan-2-yl]-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-6,6''-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (48)	207
6.4.16	4'-{[6,6''-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin]-4-yl}-[1,1'-biphenyl]-3,5-dicarbaldehyd (49)	209
6.4.17	1,4-Di(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)benzol (50)	210
6.4.18	2,2'-[5-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolanyl)-phen-1,3-diyl]-di(1,3-dioxan) (54)	211
6.4.19	3',5'-Di(1,3-dioxan-2-yl)-2-(2-ethylhexyloxy)-[1,1'-biphenyl]-4-carbaldehyd (56)	212
6.4.20	2-[4-Brom-3-(2-ethylhexyloxy)phenyl]-1,3-dioxan (59)	214
6.4.21	5,6-Dibrom-1,10-phenanthrolin (66)	215
6.4.22	5-Brom-1,10-phenanthrolin (67)	216
6.4.23	4'-(4-Trimethylsilylethynylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (73)	216
6.4.24	4'-(4-Ethynylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (74)	217
6.4.25	4-(Trimethylsilylethynyl)-benzaldehyd (76)	218
6.4.26	4-Ethynylbenzaldehyd (77)	219
6.4.27	4-(3-Brompropoxy)benzaldehyd (79)	219
6.4.28	4-[3-(4-Bromophenyloxy)propyloxy]benzaldehyd (80)	220
6.4.29	4-{3-[4'-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)]propyloxy}benzaldehyd (81)	221
6.4.30	4-Brom-1,2-dinitrobenzol (85)	222
6.4.31	4'-(3-Brompropoxy)-3,4-dinitro-[1,1'-biphenyl] (97)	223
6.4.32	4-Brom-1,2-phenylendiamin (83)	224
6.4.33	11-Bromdipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazin (86)	225
6.4.34	3',4'-Dinitro-[1,1'-biphenyl]-3,5-dicarbaldehyd (89)	225
6.4.35	4'-[(4-Bromphenyl)-3-(2-ethylhexyloxy)]-6,6''-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (92)	227
6.4.36	4'-[3-(2-Ethylhexyloxy)-4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-phenyl]-6,6''-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (95)	228
6.4.37	2,2''-Bis(2-ethylhexyloxy)-5'-(4-hydroxyphenyl)-[1,1':3',1''-terphenyl]-4,4''-dicarbaldehyd (96)	230
6.4.38	4'-(3,5-Dimethoxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (101)	231
6.4.39	4'-(3,5-Dihydroxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (102)	232

6.4.40	1,10-Phenanthrolin-5,6-dion (68)	232
6.4.41	Essigsäure{4-[4-(1 <i>H</i> -imidazo[4,5- <i>f</i>][1,10]-phenanthrolin-2-yl)phenoxy]}-butylester (104)	233
6.4.42	4-[4-(1 <i>H</i> -Imidazo[4,5- <i>f</i>][1,10]-phenanthrolin-2-yl)phenoxy]-butanol (105)	235
6.4.43	2-(3,5-Dimethoxyphenyl)-1 <i>H</i> -imidazo[4,5- <i>f</i>][1,10]-phenanthrolin (106) .	236
6.4.44	5-(1 <i>H</i> -Imidazo[4,5- <i>f</i>][1,10]phenanthrolin-2-yl)-1,3-dihydroxybenzol (107)	237
6.4.45	4,4'-{[(5-{4-(4-Formylphenoxy)butyl}-5 <i>H</i> -imidazo[4,5- <i>f</i>][1,10]phenanthrolin-2-yl)-1,3-phenylene}-bis[oxy]]-bis(butan-4,1-diyl)-bis[oxy]}dicarbaldehyd (108)	238
6.4.46	3-(4-Brombutoxy)benzaldehyd (112)	239
6.4.47	4-{3-[6,6''-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-(2,2':6',2''-terpyridin)-4'-yl]phenoxy}butan-1-ol (114)	240
6.4.48	4'-[3-(4-Brombutoxy)phenyl]-6,6''-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (113)	241
6.4.49	2-(4-Bromphenyl)-1 <i>H</i> -imidazo[4,5- <i>f</i>][1,10]phenanthrolin (117)	243
6.4.50	1,3,5-Trimethyl-2-nitrobenzol (119)	243
6.4.51	2,4,6-Trimethylanilin (120)	244
6.4.52	1,2-Bis(4-bromphenyl)-1 <i>H</i> -imidazo[4,5- <i>f</i>][1,10]-phenanthrolin (123) . . .	245
6.4.53	4-(2-Ethylhexyloxy)anilin (127)	246
6.4.54	2-(4-Bromphenyl)-1-[4-(2-ethylhexyloxy)phenyl]-1 <i>H</i> -imidazo[4,5- <i>f</i>][1,10]-phenanthrolin (128)	247
6.4.55	6,7-Dihydro-5 <i>H</i> -[1,4]diazepino[1,2,3,4- <i>lmn</i>][1,10]phenanthrolin-4,8-dium-dibromid (134)	248
6.4.56	6,7-Dihydro-5 <i>H</i> -[1,4]diazepino[1,2,3,4- <i>lmn</i>][1,10]phenanthrolin-3,9-dion (135)	249
6.4.57	2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (132)	250
6.4.58	2,9-Bis[2,4,6-tri(prop-2-yl)phenyl]-1,10-phenanthrolin (109)	250
6.4.59	2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin-5,6-dion (136)	251
6.4.60	2,9-Dichlor-2,2-dimethyl-[1,3]dioxolano[4,5- <i>f</i>][1,10]phenanthrolin (137) .	252
6.4.61	2,2-Dimethyl-2,9-bis[2,4,6-tri(prop-2-yl)-phenyl]-[1,3]dioxolano[4,5- <i>f</i>]-[1,10]-phenanthrolin (64)	253
6.4.62	2,9-Bis[2,4,6-tri(prop-2-yl)phenyl][1,10]phenanthrolin-5,6-dion (133) . . .	254
6.4.63	4'-(1,3-Dioxan-2-yl)-[1,1'-biphenyl]-4-carbaldehyd (142)	255
6.4.64	4'-(4'-[1,3-Dioxan-2-yl]-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-6,6''-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (141)	257
6.4.65	4'-[6,6''-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-(2,2':6',2''-terpyridin)-4'-yl]-[1,1'-biphenyl]-4-carbaldehyd (143)	259
6.4.66	2-[4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]-1,3-dioxan (145)	260

6.4.67	4'-(1,3-Dioxan-2-yl)-2-(2-ethylhexyloxy)[1,1'-biphenyl]-4-carbaldehyd (146)	262
6.4.68	4'-[4'-(1,3-Dioxan-2-yl)-2-(2-ethylhexyloxy)-[1,1'-biphenyl]-4-yl]-6,6''-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (147)	263
6.4.69	4'-{6,6''-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-[2,2':6',2''-terpyridin]-4'-yl}-2'-(2-ethylhexyloxy)-[1,1'-biphenyl]-4-carbaldehyd (144)	265
6.4.70	6,6''-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4'-(4-aminophenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (150)	267
6.4.71	3-(2-Ethylhexyloxy)-4-nitrobenzaldehyd (152)	268
6.4.72	4'-[3-(2-Ethylhexyloxy)-4-nitrophenyl-6,6''-bis(2,4,6-trimethylphenyl)]-2,2':6',2''-terpyridin (154)	269
6.4.73	4'-[4-Amino-3-(2-ethylhexyloxy)-phenyl]-6,6''-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (155)	271
6.4.74	2-{4'-[6,6''-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-(2,2':6',2''-terpyridin)-4'-yl]-2'-(2-ethylhexyloxy)-[1,1'-biphenyl]-4-yl}-1-[6,6''-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-(2,2':6',2''-terpyridin)-4'-yl]-phenyl-1 <i>H</i> -imidazo[4,5- <i>f</i>][1,10]phenanthrolin (157)	272
6.4.75	2-{4'-[6,6''-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-(2,2':6',2''-terpyridin)-4'-yl]-2'-(2-ethylhexyloxy)-[1,1'-biphenyl]-4-yl}-1-{4-[6,6''-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-(2,2':6',2''-terpyridin)-4'-yl]-2-(2-ethylhexyloxy)phenyl}-1 <i>H</i> -imidazo[4,5- <i>f</i>][1,10]phenanthrolin (158)	273
7	Anhang	277
7.1	Synthesen aus der eigenen Masterarbeit	277
7.2	¹ H-NMR- und ¹³ C-NMR-Spektren	282
	Literaturverzeichnis	323

1 Supramolekulare Chemie

„Chemistry beyond the molecule“

Mit dieser Beschreibung hat LEHN 1990 den Begriff der supramolekularen Chemie geprägt.^[1] Ihr Beginn liegt jedoch schon viel früher und wurde spätestens 1987 mit der Verleihung des Nobelpreises für Chemie an PEDERSEN, CRAM und LEHN für die Erforschung von Kronenethern, Wirt-Gast-Chemie sowie Kryptanden legitimiert.^[2] In der klassischen organischen Chemie werden meist einzelne Moleküle durch kinetisch kontrollierte Bildung kovalenter Bindungen aufgebaut. In der supramolekularen Chemie wird im Gegensatz dazu die thermodynamisch getriebene Ausbildung komplexer, übergeordneter Strukturen (Supramoleküle) durch molekulare Erkennung über die sogenannten supramolekularen Wechselwirkungen genutzt. Dazu gehören unter anderem elektrostatische und π - π -Wechselwirkungen, van-der-Waals-Kräfte, Wasserstoffbrücken- sowie koordinative Bindungen. Sie alle sind reversibel und können dadurch für den Aufbau dynamischer Systeme verwendet werden, bei denen durch Selbstorganisation die thermodynamisch stabilste supramolekulare Überstruktur gebildet wird.^[3,4]

Ein klassisches Beispiel für eine solche Überstruktur ist die DNA-Doppelhelix (DNA = Desoxyribonukleinsäure), welche als Träger der Erbinformationen grundlegender Bestandteil aller Lebewesen und fast aller Viren ist.^[3,5,6]

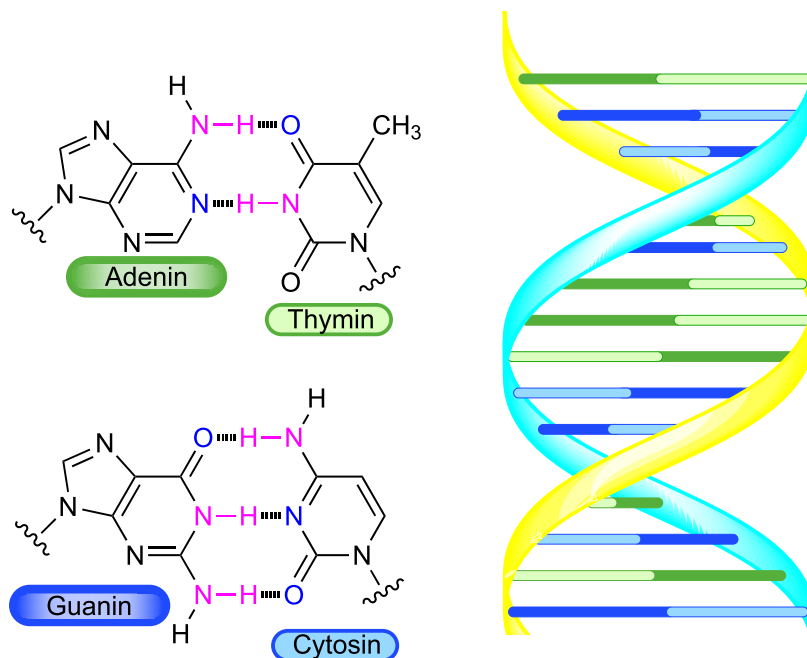


Abb. 1.1: Links: Basenpaare Adenin und Thymin sowie Guanin und Cytosin. Rechts: DNA-Doppelhelix.

Das Biopolymer DNA besteht aus den Basenpaaren Adenin und Thymin sowie Cytosin und Guanin, welche in einer definierten Reihenfolge an das Rückgrat der DNA aus Desoxyribose und Phosphorsäure gebunden sind. Diese Nukleobasen weisen ein definiertes Muster aus Wasserstoffbrückendonoren und -akzeptoren (welche in Kapitel 1.1.1 ausführlicher diskutiert werden) auf. Dadurch wird exklusiv Adenin mit der komplementären Einheit Thymin unter Ausbildung von zwei Wasserstoffbrücken und Cytosin mit der komplementären Einheit Guanin unter Ausbildung von drei Wasserstoffbrücken gepaart, wodurch eine Doppelhelixstruktur gebildet wird.^[3,5]

Die Doppelhelix entsteht durch die Selbstorganisation der beiden komplementären Einzelstränge und wird durch die π - π -Stapelwechselwirkung aufeinanderfolgender Basenpaare stabilisiert, deren Abstand von 0.34 nm relativ genau der van-der-Waals-Kontaktdistanz entspricht.^[3,5]

Außerdem fördert der hydrophobe Effekt die Stapelung der Basenpaare, da so der Kontakt der unpolaren Oberfläche der Basen mit dem Wasser verringert und gleichzeitig das ionische Rückgrat des DNA-Strangs nach außen gedreht wird.^[3,5] Die DNA-Doppelhelix ist also ein gutes Beispiel für das Zusammenwirken verschiedener supramolekularer Kräfte für den Aufbau eines übergeordneten Makromoleküls.

1.1 Dendrimere

Die Welt der Makromoleküle zeichnet sich durch eine große Vielfalt aus und beinhaltet neben der DNA beispielsweise auch Proteine, Polysaccharide und synthetische Polymere. Eine weitere Klasse der Makromoleküle sind die Dendrimere, welche erstmalig 1978 durch VÖGTLE et al. als Kaskadenmoleküle bekannt wurden.^[7,8] Dendrimere haben in der Mitte einen Kern, an welchen sich wiederholend verzweigende Einheiten gebunden sind (Verzweigungseinheiten).

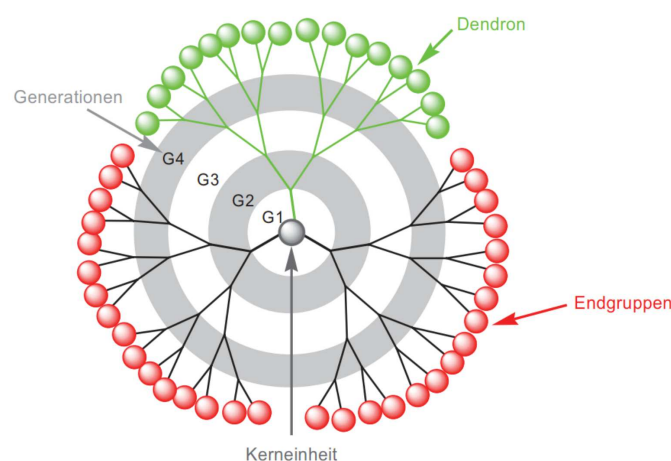


Abb. 1.2: Schematischer Aufbau eines Dendrimers (Abbildung mit freundlicher Genehmigung aus [7]).

Dadurch wird die Struktur symmetrisch vom Zentrum in die Peripherie aufgebaut, welche häufig mit sogenannten Kappen als Endgruppen (rot in Abbildung 1.2) abgeschlossen wird. Der Name *Dendrimer* leitet sich aus dem griechischen *dendron* = Baum und *meros* = Teil ab, da ihre Gestalt an die Verästelung einer Baumkrone erinnert.^[7,9]

In Abbildung 1.2 ist ein solches Dendrimer schematisch dargestellt. Die Ausprägung der einzelnen Äste, der Dendrone (eines exemplarisch grün in Abbildung 1.2), wird ausgehend vom Kern in aufeinanderfolgenden, regelmäßigen Schichten vollzogen, welche als Generationen (alternierend grau und weiß hinterlegt) bezeichnet werden. Klassische Dendrimere werden entweder nach der divergenten oder nach der konvergenten Methode synthetisiert.^[7]

Divergente Synthese

Die divergente Synthesemethode für Dendrimere hat ihren Namen (engl. *divergent* = auseinanderlaufend) von der Wachstumsrichtung des Dendrimers, welches ausgehend vom Kern, auseinanderlaufend in die Peripherie wächst.^[7] In Abbildung 1.3 ist die divergente Synthesemethode schematisch dargestellt, als Kern wird beispielhaft ein Dreifachkern gezeigt (dunkelblau). Die einzelnen Generationen bestehen aus Monomeren (hellblau), die über eine reaktive und mindestens zwei maskierte funktionelle Gruppen verfügen. Diese werden als AB_x -Bausteine bezeichnet, wobei x größer oder gleich Zwei sein muss, um eine Verzweigung zu ermöglichen. Nach erfolgreicher Anbindung einer Generation werden die terminalen funktionellen Gruppen beispielsweise durch eine Entschützung aktiviert und können nun ihrerseits die nächste Generation binden.^[7,9–13]

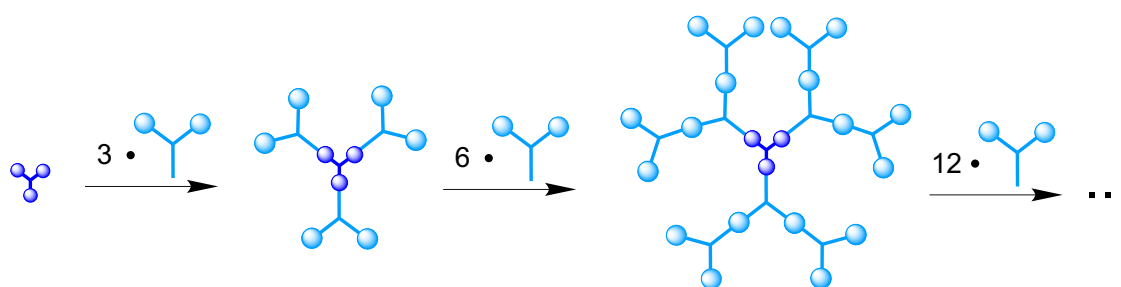


Abb. 1.3: Divergente Dendrimersynthese. Ausgehend vom Kern (hier ein Dreifachkern, dunkelblau) werden immer mehr AB_2 -Verzweigungseinheiten (hellblau) gebunden.

Dieses Prinzip machten sich auch VÖGTLE et al. bei zuvor erwähntem Kaskadenmolekül zunutze (Abbildung 1.4).^[8]

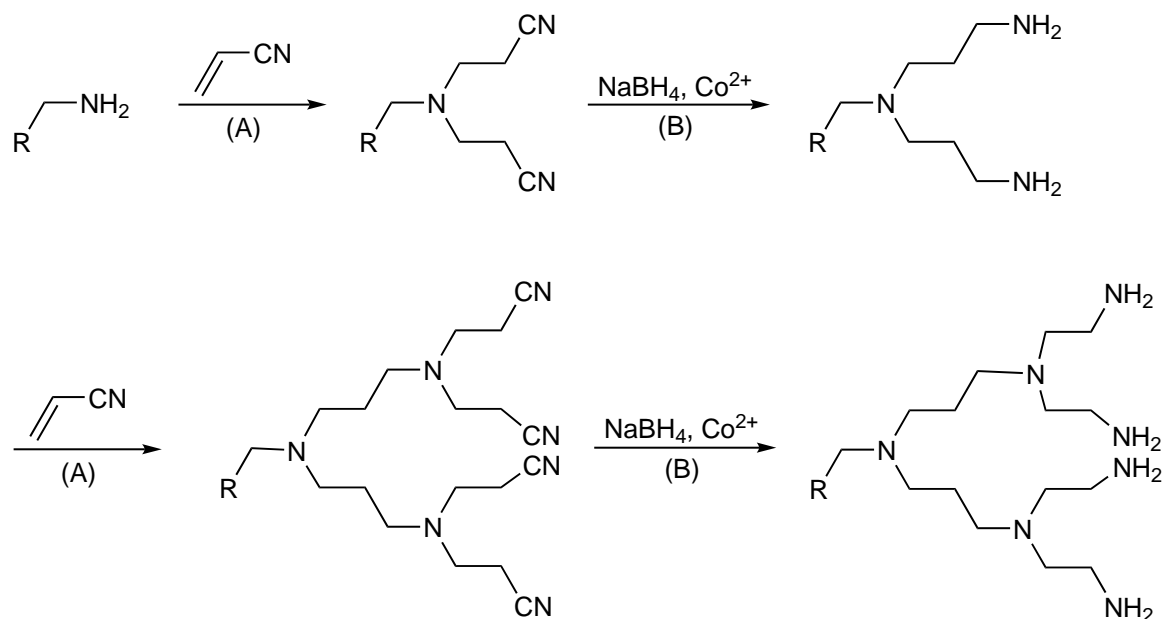


Abb. 1.4: Kaskadenmolekül von VÖGTLE et al.^[8]. (A) MICHAEL-Addition, (B) Reduktion.

Als Verzweigungspunkte wurden Stickstoffatome gewählt, welche durch ihre vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten ausreichend Diversität für die Maskierung/Demaskierung bieten. Der Kern zeichnet sich durch primäre Aminofunktionen aus, die in einer MICHAEL-Addition (A in Abbildung 1.4) doppelt mit Acrylnitril als Verzweigungselement reagieren und so in das tertiäre Analogon überführt werden. Dieses trägt seinerseits jeweils zwei Nitrilgruppen an der Außenseite, welche durch Reduktion mittels Natriumborhydrid in Anwesenheit von Cobalt(II) (B in Abbildung 1.4) zu primären Aminen demaskiert werden. Durch Wiederholung der einzelnen Reaktionssequenzen können auf diese Weise Dendrimere höherer Generation aufgebaut werden.^[7,8,14]

Die funktionellen Gruppen auf der äußeren Hülle beeinflussen die Eigenschaften des Dendrimers, wie Stabilität und Löslichkeit, maßgeblich. Die einfachste Form der Verzweigung kann durch Verzweigungseinheiten des Musters AB_2 erfolgen, wie in dem Kaskadenmolekül von VÖGTLE et al.^[8]. Dies führt, mit jeder neu hinzugefügten Generation, zu einem exponentiellen Wachstum der funktionellen Gruppen an der Außenfläche.

Die Außenfläche des Dendrimers, an der sich die terminalen funktionellen Gruppen befinden, wächst jedoch nicht exponentiell, sondern abhängig vom Radius des Dendrimers. Aufgrund der räumlichen Limitierung durch sterische Abschirmungen wird zwangsläufig eine Grenzgeneration erreicht, an der nicht mehr alle endständigen Gruppen zur nächsten Generation weiterreagieren können. Dieser Effekt wird als *starburst-limit-Effekt* bezeichnet. Er tritt bei Dendrimern auf, die nach der divergenten Synthesemethode hergestellt wurden (siehe Abbildung 1.3) und zeigt somit die Grenzen dieser Methode auf. Aufgrund der sterischen Hinderung können nicht mehr alle terminalen funktionellen Gruppen reagieren, wodurch Defekte an der Oberfläche induziert

werden und kein gleichförmiges Wachstum des Dendrimers fortgeführt werden kann.^[7,15] Da die Monodispersität aber ein Charakteristikum der Dendrimere und gleichzeitig eine wichtige Abgrenzung zu den Polymeren darstellt, ist eine Abtrennung der unperfekten Nebenprodukte unerlässlich. Die fehlerhaften Dendrimere ähneln den perfekten Dendrimern in ihren Eigenschaften jedoch immer noch stark, daher gestaltet sich die Abtrennung dieser Nebenprodukte häufig schwierig. Dies kann durch die konvergente Synthese umgangen werden.

Konvergente Synthese

Bei der konvergenten Methode (Abbildung 1.5) wird die hohe Symmetrie dieser Verbindungen ausgenutzt und das Dendrimer von außen nach innen aufgebaut. Dafür werden zunächst zwei Monomere (hellblau) mit einer Verknüpfungseinheit (ebenfalls hellblau) zu einem AB_2 -Verzweigungselement a verbunden, welches mit einem weiteren a sowie einer weiteren Verknüpfungseinheit zu einem größeren Dendron umgesetzt wird. Dieser Schritt wird wiederholt, bis das Dendron die gewünschte Größe erreicht hat.

Anders als bei der divergenten Methode müssen bei der konvergenten Synthese immer nur wenige funktionelle Gruppen miteinander reagieren, wodurch weniger Defekte entstehen und die fehlerhaften Produkte durch den größeren Unterschied des Molekulargewichts einfacher abgetrennt werden können. In einem letzten Schritt werden die einzelnen Dendrone an den Kern gebunden (hier ein vierfacher Kern in dunkelblau, Abbildung 1.5). Auch wenn diese Reaktion nicht quantitativ verläuft, unterscheiden sich die Eigenschaften der perfekten zu den fehlerhaften Dendrimern nun so stark, dass die Abtrennung deutlich vereinfacht ist.^[7,9–14,16]

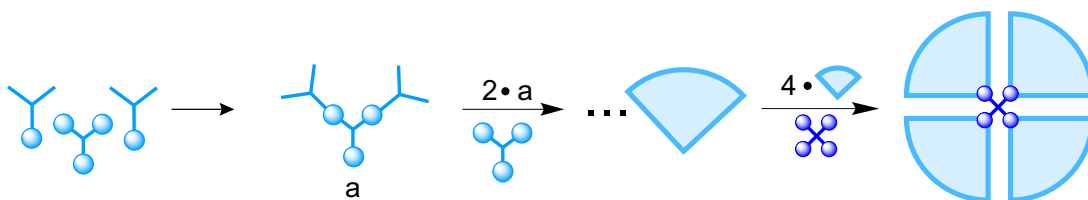


Abb. 1.5: Schematische Darstellung der konvergenten Dendrimersynthese.

Diese Methode wurde erstmals 1990 von FRÉCHET und HAWKER^[17] veröffentlicht. Sie verwendeten 3,5-Dihydroxybenzylalkohol als Monomer, da die Etherbildung aus Benzylhalogeniden und Phenolen in der Regel mit hohen Ausbeuten verläuft und benzyliche Hydroxygruppen ebenfalls relativ einfach in die entsprechenden Halogenide überführt werden können. Die Synthese ist in Abbildung 1.6 gezeigt. Mit Kaliumcarbonat wurden die Phenole in Anwesenheit von 18-Krone-6 als Phasentransferkatalysator deprotoniert und können so in einer WILLIAMSON-Ethersynthese mit dem Benzylhalogenid reagieren. Anschließend wird die benzyliche Hydroxygruppe mittels einer APPEL-Reaktion in ein Benzylbromid überführt, welches eine erneute WILLIAMSON-Ethersynthese ermöglicht. Diese Reaktionssequenz kann in hohen Ausbeuten häufig hintereinander durchgeführt

werden und ermöglicht so die Darstellung großer Dendrone, welche in einem letzten Schritt im Rahmen der konvergenten Synthesemethode an den Kern gebunden werden können^[17].

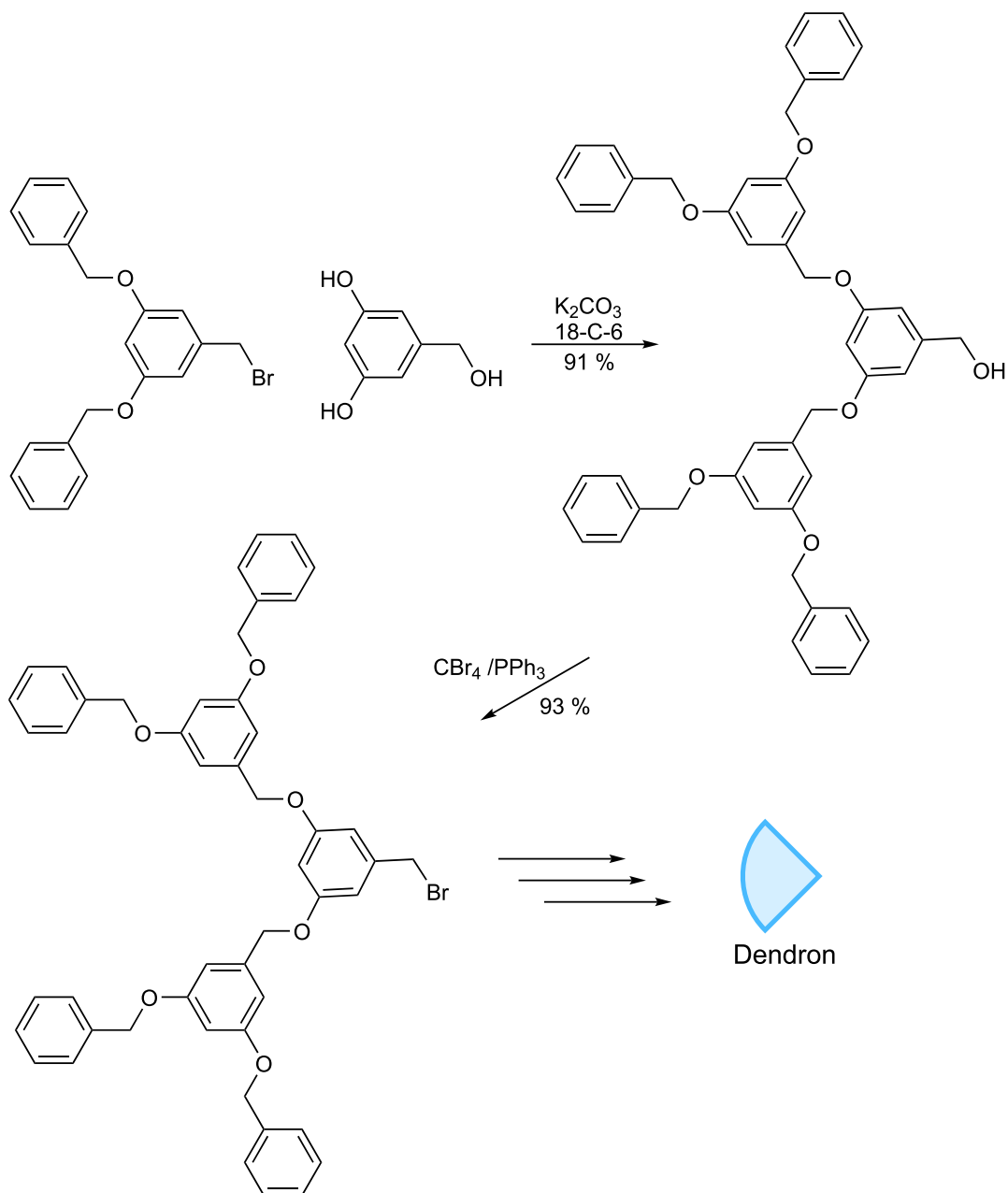


Abb. 1.6: Herstellung von Dendronen für die Kernanbindung im Rahmen der konvergenten Dendrimersynthese.

1.1.1 Supramolekulare Synthese

Sowohl die divergente als auch die konvergente Synthesemethode für Dendrimere basieren auf der Ausprägung kovalenter Bindungen zur Verknüpfung der einzelnen Dendrimerbausteine. Dabei werden meistens zwei verschiedene Reaktionssequenzen alternierend eingesetzt. Da die meisten Reaktionen jedoch nicht mit einer quantitativen Umsetzung ablaufen, sind oft bereits nach wenigen Generationen viele Fehlstellen im Dendrimer enthalten und die vollständig gebildeten Makromoleküle müssen von den mit Fehlstellen versehenen Verbindungen abgetrennt werden.

Eine Alternative zu der Verknüpfung der Dendrimerbausteine mittels kovalenter Bindungen bietet der Einsatz supramolekularer Wechselwirkungen. Dabei werden die einzelnen Komponenten wie Kern, Verzweigungsbausteine und Kappen in der entsprechenden Stöchiometrie zusammengegeben, woraufhin das Dendrimer selbstorganisiert gebildet wird. Diese Bindungen sind reversibel und ermöglichen dadurch eine Reaktion auf externe Stimuli mit anschließender Neuordnung des Dendrimers unter thermodynamischer Kontrolle.^[4,18] Diese spielt bei der supramolekularen Dendrimersynthese eine wichtige Rolle, da die Absättigung aller Bindestellen die größtmögliche Stabilisierung bietet. Ein weiterer Vorteil dieser Herangehensweise ist, dass die Aktivierung der terminalen Gruppen und die damit verbundenen Verluste des Materials wegfallen.

Dafür wurden zunächst verschiedene komplementäre Wasserstoffbrückensysteme verwendet. Wasserstoffbrückenbindungen werden durch einen Donor (D), der ein Wasserstoffatom mit einer positiven Partialladung in die Bindung gibt, und einen Akzeptor (A), der ein freies Elektronenpaar aufweist, aufgebaut. Wasserstoffbrückensysteme können für den Aufbau supramolekularer Dendrimere genutzt werden, wenn sie über eine definierte und zueinander komplementäre Abfolge von Wasserstoffbrückendonoren und -akzeptoren verfügen.

Ein Beispiel für ein komplementäres Wasserstoffbrückenpaar ist der Hamilton-Rezeptor (links in Abbildung 1.7), dessen Wasserstoffbrückenmuster DADDAD komplementär zu den Isocyanursäuren ist, welche ein Wasserstoffbrückenmuster von ADAADA aufweisen. Der amidische mittlere Akzeptor bindet dabei zweifach an die inneren Donoren des Hamilton-Rezeptors.^[18]

Diese Erkennungsdomäne wurde bereits von HIRSCH et al.^[18] für den Aufbau supramolekularer Dendrimere verwendet, welche einen homotritopen Kern mit drei Hamilton-Rezeptoren synthetisierten. Durch Ausprägung von Wasserstoffbrückenbindungen wurden an diesen Dreifachkern drei Isocyanursäuren gebunden, welche ihrerseits mit zwei weiteren Hamilton-Rezeptoren einen AB₂-Baustein bildeten. Als Kappen an der Peripherie des Dendrimers wurden weitere Isocyanursäuren genutzt. Dadurch wurde das erste supramolekulare Dendrimer vollständig selbstorganisiert durch thermodynamische Kontrolle erhalten.^[18]

Da in diesem System jedoch immer die gleiche Erkennungsdomäne (Hamilton-Rezeptor/Isocyanursäure) für die Verknüpfung der einzelnen Komponenten genutzt wird, können unsymmetrische Dendrimere entstehen, wodurch die Monodispersität als deren Charakteristikum nicht mehr gegeben

ist. Deshalb wurde die orthogonale Synthese etabliert, in der unterschiedliche Erkennungsdomänen eingesetzt werden, die untereinander keine oder nur geringe Wechselwirkungen zeigen.

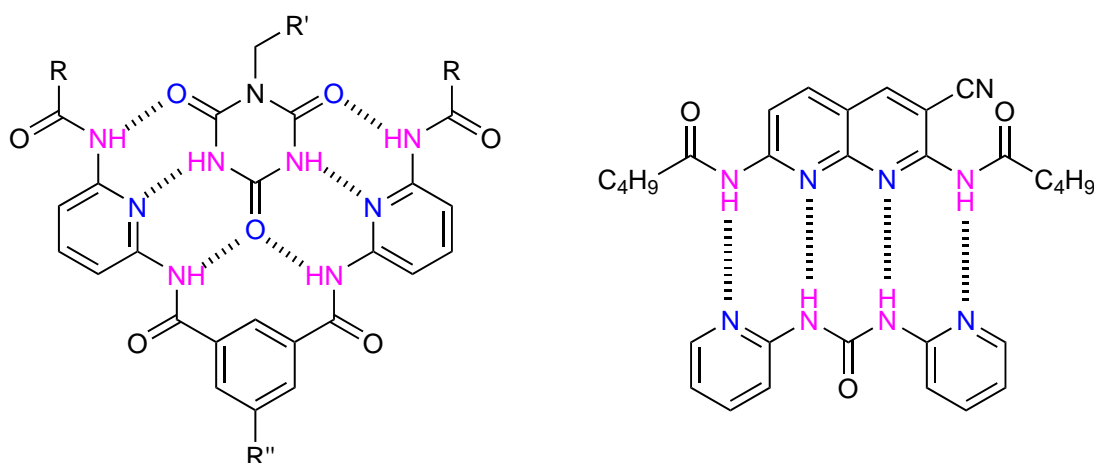


Abb. 1.7: Links: Hamilton-Rezeptor mit komplementärer Isocyanursäure. Rechts: komplementäres DAAD/ADDA-Paar.

Ein weiteres komplementäres Wasserstoffbrückenpaar wird durch *N,N'*-(3-Cyano-1,8-naphthyridin-2,7-diyl)dipentanamid (DAAD) und 1,3-Di(pyridin-2-yl)-harnstoff (ADDA) gebildet (rechts in Abbildung 1.7). Die Wasserstoffbrückenpaare aus Hamilton-Rezeptor/Isocyanursäure (DAD-DAD/ADAADA) und DAAD/ADDA-Bausteinen sind orthogonal zueinander, da sie sich durch die Abfolge der Wasserstoffbrückenmuster unterscheiden. Dadurch sind die Assoziationskonstanten innerhalb der Paare deutlich größer als die Assoziationskonstanten der nicht komplementären Bausteine zueinander und es werden selektiv die Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der einzelnen Systeme ausgebildet.^[19] Unterstützt wird die Orthogonalität zusätzlich durch die Geometrie, da das DAAD/ADDA-Paar linear vorliegt, während die DADDAD/ADAADA-Paarung eine gewinkelte Struktur zeigt.

Supramolekulare Erkennungsdomänen gelten also dann als orthogonal zueinander, wenn sie stark bevorzugt innerhalb ihres komplementären Systems binden und die einzelnen Systeme untereinander wenig Wechselwirkungen zeigen.

Dieses Prinzip wurde von ECKELMANN et al.^[19] für den Aufbau eines Dendrimers zweiter Generation ausgenutzt, indem die in Abbildung 1.7 gezeigten Wasserstoffbrückenpaare als orthogonale Erkennungsdomänen kombiniert wurden. Dafür wurde ein aus zwei Isocyanursäuren bestehender Kern synthetisiert und AB₂-Bausteine aus einem Hamilton-Rezeptor sowie zwei ADDA-Komponenten zugegeben sowie DAAD-Verbindungen als Kappen eingesetzt.

Neben der zuvor beschriebenen Kombination der orthogonalen Wasserstoffbrückenmuster können auch mehrere verschiedene Verknüpfungsarten für den orthogonalen Aufbau eines supramolekularen Dendrimers dienen. GRIMM et al.^[20] verwendeten beispielsweise einen Rutheniumkern, an den drei

Bipyridine koordinierten (Abbildung 1.8). Jedes Bipyridin war dabei mit zwei Hamilton-Rezeptoren substituiert und ermöglichte so die Bindung verschiedener Isocyanursäurederivate als Kappen.

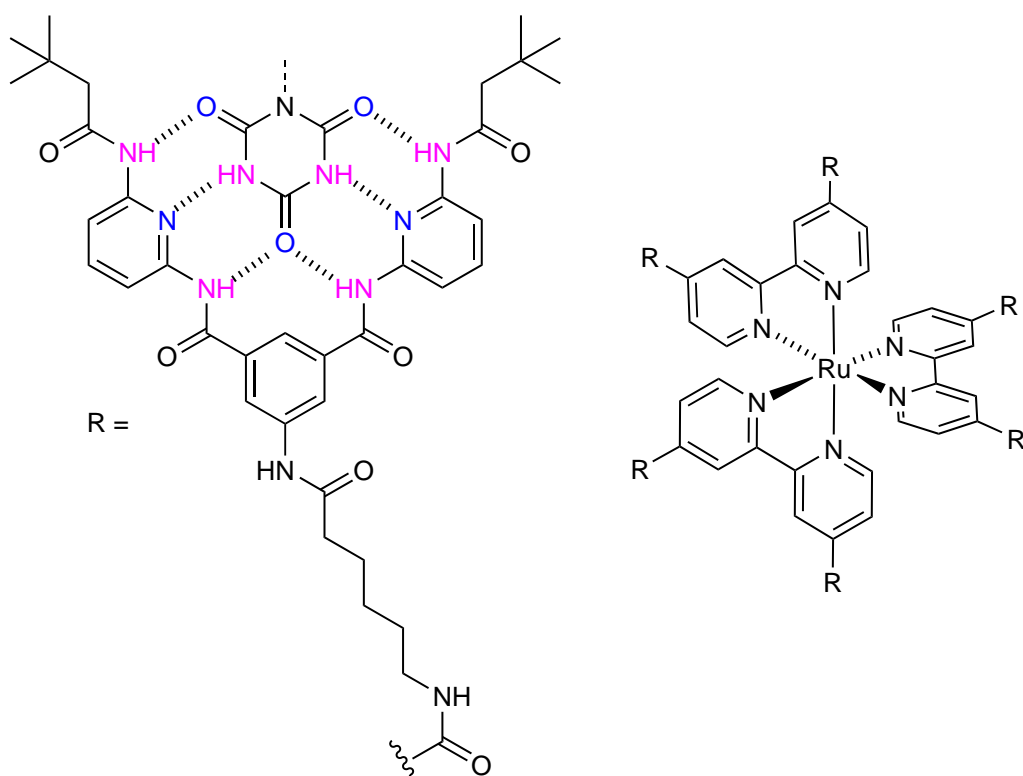


Abb. 1.8: Dendrimer von GRIMM et al.^[20] mit Wasserstoffbrücken- und koordinativen Bindungen als orthogonale Erkennungsdomänen.

1.1.2 Heteroleptische Komplexe als orthogonale Erkennungsdomänen

Der von GRIMM et al.^[20] gebildete homoleptische Ruthenium-Komplex mit drei Bipyridinliganden (Abbildung 1.8) wurde genutzt, um den Kern des Dendrimers aufzubauen und verhielt sich orthogonal zu den Wasserstoffbrückenmustern. Um jedoch eine zusätzliche Generation durch koordinative Bindung an einen Kern oder die Peripherie eines Dendrimers anbinden zu können, müssen heteroleptische Komplexe gebildet werden. Während homoleptische Komplexe exklusiv aus gleichen Liganden bestehen, haben heteroleptische Komplexe unterschiedlichen Liganden, welche meistens durch Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten in Nachbarschaft der koordinierenden Atome voneinander differenziert werden.

Durch die räumlich anspruchsvollen Substituenten wird die Bildung der homoleptischen Komplexe des sterisch gehinderten Liganden verhindert und lediglich die Bildung der heteroleptischen Komplexe führt, bei einer 1:1:1-stöchiometrischen Zusammensetzung aller Komponenten, zu einer vollständigen Absättigung der Koordinationssphäre des Zentralatoms. Dies ist für das Gesamtsystem die thermodynamisch günstigste Form, denn auch wenn entropische Nachteile

entstehen können, müssen alle beteiligten Teilchen, wie zum Beispiel auch Lösungsmittelmoleküle, bei der Betrachtung der freien Enthalpie berücksichtigt werden.

Die Hemmung der homoleptischen Komplexbildung des sterisch gehinderten Liganden führt zu der thermodynamisch getriebenen, gezielten Bildung des heteroleptischen Komplexes und damit der fehlerfreien Erweiterung des Dendrimers um eine Generation. Dendrimere zeichnen sich, wie in Kapitel 1.1 diskutiert, durch die verzweigende Ausbreitung ausgehend vom Mittelpunkt in die Peripherie aus. Würde die Bildung homoleptischer Komplexe bevorzugt stattfinden, würde durch Bildung dieser keine weitere Schicht an die Außenseite des Dendrimers gebunden, wodurch dieses um eine Generation erweitert würde. Stattdessen würde zweimal der gleiche Baustein an ein Metallion koordinieren und so den Kern eines neuen Dendrimers bilden, wie in Abbildung 1.8 gezeigt.

SCHMITTEL et al.^[21,22] etablierten als Grundlage dafür das *HETPHEN*-Konzept, welches die vollständige Umsetzung eines räumlich anspruchsvollen Phenanthrolinliganden mit einem sterisch ungehinderten Phenanthrolinliganden zu dem heteroleptischen 1:1:1-Komplex mit Kupfer(I) als Zentralatom beschreibt. Dafür wurde das sterisch anspruchsvolle Phenanthrolin zur Unterscheidung der Liganden in 2- und 9-Position mit 2,4,6-Trimethylphenylgruppen substituiert (links in Abbildung 1.9). Im Folgenden konnten bereits viele ähnliche heteroleptische Phenanthrolinkomplexe hergestellt und für die Selbstorganisation supramolekularer Systeme verwendet werden. Neben Phenanthrolinen können auch viele weitere Liganden für die Bildung heteroleptischer Komplexe eingesetzt werden. Dazu zählen beispielsweise Bipyridinkomplexe mit Ruthenium(II)^[23], Pyrazolborate mit verschiedenen Lanthanoiden^[24] und Terpyridine mit Zink(II), Ruthenium(II) oder Eisen(II)^[25].

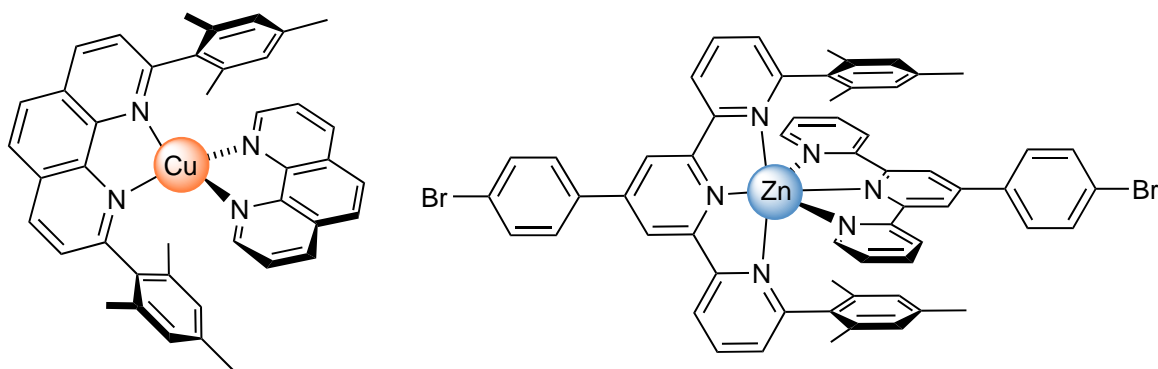


Abb. 1.9: Links: heteroleptisches Phenanthrolin/Kupfer(I)-System von SCHMITTEL et al.^[21]. Rechts: heteroleptisches Terpyridin/Zink(II)-System aus der eigenen Masterarbeit^[10]. Für eine bessere Übersichtlichkeit sind die Ladungen der Metallionen in der Abbildung nicht gekennzeichnet.

In der eigenen Masterarbeit^[10] wurden die von SCHMITTEL et al.^[21] verwendeten 2,4,6-Trimethylphenylsubstituenten als sterische Hinderung in 6- und 6''-Position von 2,2':6',2''-

Terpyridinen eingeführt und die vollständige Umsetzung zum heteroleptischen 1:1:1-Komplex mit einem sterisch ungehinderten Terpyridin und Zink(II) als Zentralatom nachgewiesen (rechts in Abbildung 1.9).

1.1.3 Dynamisch-kovalente Chemie

Die bisher diskutierten supramolekularen Erkennungsdomänen, wie koordinative und Wasserstoffbrückenbindungen, basieren auf reversiblen, nicht kovalenten, intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den entsprechenden Systemen zur Bildung des thermodynamisch kontrollierten Produkts. Diese molekulare Erkennung lässt sich ebenfalls durch reversible kovalente Bindungen realisieren, welche durch ein kontrolliertes Gleichgewicht gebildet und wieder aufgelöst werden können. Diese Gleichgewichtsreaktionen der dynamisch-kovalenten Chemie ermöglichen im Gegensatz zu den meist kinetisch getrieben gebildeten, irreversiblen kovalenten Bindungen den Zugang zu thermodynamisch kontrollierten kovalent gebundenen Reaktionsprodukten. Für die Verschiebung des Gleichgewichts auf die Produktseite kann beispielsweise ein Kondensationsprodukt aus der Reaktionslösung entfernt werden.^[26,27]

Sowohl durch supramolekulare Wechselwirkungen als auch durch dynamisch-kovalente Chemie lassen sich also thermodynamisch kontrollierte Überstrukturen bilden, welche Fehlstellen selbstständig reparieren und auf externe Stimuli reagieren können. Ein klassisches Beispiel für eine reversible, kovalente Bindung ist bei der Reaktion von Aldehyden oder Ketonen mit Aminen- oder aminähnlichen Spezies zu finden. Diese sind am Beispiel eines Aldehyden in Abbildung 1.10 zusammengefasst. Abbildung 1.10 a) zeigt die Kondensation eines Aldehyden und eines Amins zu einem Imin, b) zeigt die analoge Reaktion eines Hydrazins mit dem Aldehyden zu einem Hydrazone und c) zeigt die Oximbildung aus dem Aldehyd mit einem Hydroxylamin.^[26,27]

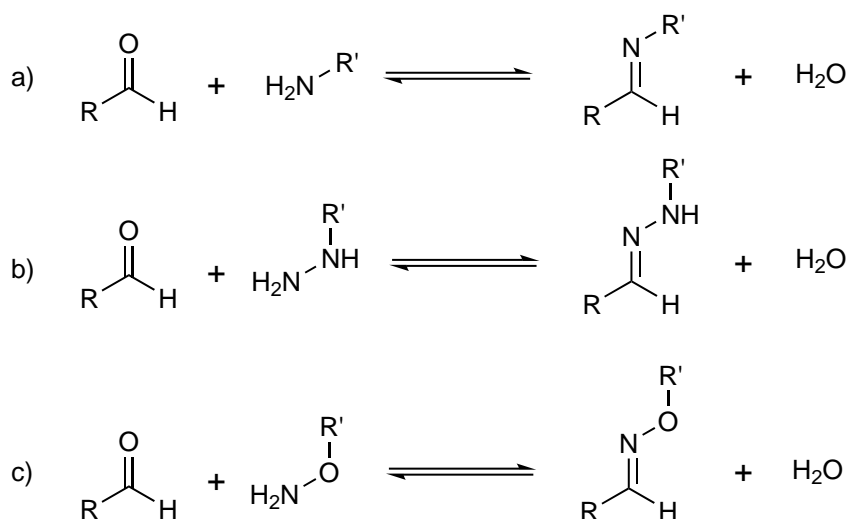


Abb. 1.10: Reversible Kondensationsreaktionen zu a) Iminen, b) Hydrazonen, c) Oximen.

2 Aufgabenstellung

Supramolekulare Dendrimere werden durch orthogonale Erkennungsdomänen aufgebaut. Dafür werden Kernbausteine, Verzweigungselemente und Kappen benötigt, die fein aufeinander abgestimmt sein müssen. Jede dieser supramolekularen Bindestellen besteht aus zwei komplementären Einheiten, welche eine möglichst hohe Assoziationskonstante zueinander aufweisen und gleichzeitig nur wenig oder gar nicht mit den anderen Erkennungsdomänen wechselwirken.

Dadurch bildet sich das Dendrimer, bei exakter Zugabe der einzelnen Komponenten in der richtigen Stöchiometrie, selbstorganisiert durch Absättigen aller Bindestellen. Dieser Vorgang ist reversibel und ermöglicht den Aufbau der Überstruktur durch thermodynamische Kontrolle. Die supramolekular aufgebauten Dendrimere können folglich auf externe Stimuli reagieren, Fehlstellen selbstständig reparieren und sich abhängig von verschiedenen Umgebungsparametern neu organisieren.

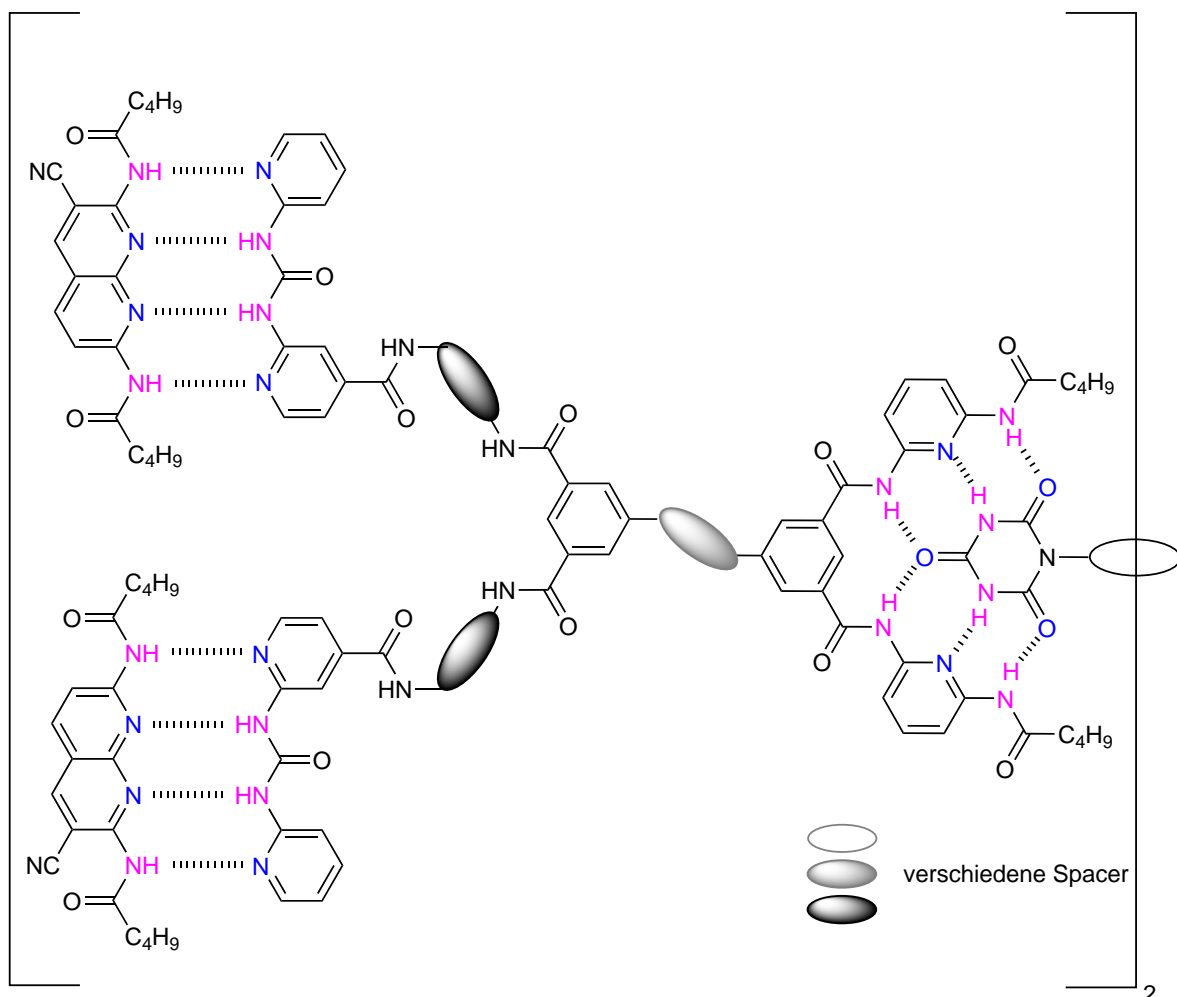


Abb. 2.1: Orthogonal aufgebautes supramolekulares Dendrimer zweiter Generation. Zur Vereinfachung ist das Supramolekül nur zur Hälfte und die Spacer sind schematisch dargestellt. (Abbildung angelehnt an^[19]).

2 Aufgabenstellung

Im Arbeitskreis LÜNING wurde ein solches Dendrimer bereits durch Verwendung definierter Wasserstoffbrückenmuster aufgebaut (Abbildung 2.1, Kapitel 1.1.1).^[19]

Im Rahmen dieser Arbeit sollten weitere zu den genannten Wasserstoffbrückenmustern orthogonale Erkennungsdomänen untersucht und entsprechende Dendrimerbausteine synthetisiert, charakterisiert sowie zum selbstorganisiert gebildeten, supramolekularen Dendrimer umgesetzt werden. Dabei sollten heteroleptische Metall-Ligand-Komplexe durch Bildung koordinativer Bindungen als zu den Wasserstoffbrückenmustern orthogonale Erkennungsdomäne verwendet werden (Kapitel 1.1.2).

Ein entsprechendes Terpyridinsystem wurde bereits in der eigenen Masterarbeit untersucht. Dabei wurden Mesitylensubstituenten in 6- und 6''-Position eines 2,2':6',2''-Terpyridinliganden eingeführt und die vollständige Bildung des heteroleptischen 1:1:1-Komplexes mit Zink(II) in Aceton-d₆ als Lösungsmittel nachgewiesen (Abbildung 2.2).

Ein ähnliches 1,10-Phenanthrolinsystem wurde bereits in der Literatur^[21,22,28] beschrieben und sollte neben den Terpyridinen als orthogonale Erkennungsdomäne eingesetzt werden. Bei 1,10-Phenanthrolinliganden ist die räumliche Abschirmung in 2,9-Position zielführend, wie in Abbildung 2.2 gezeigt. Dabei sollten Tri(prop-2-yl)phenyl-Substituenten zur sterischen Hinderung verwendet werden. Auch für dieses System konnte die vollständige Bildung des heteroleptischen 1:1:1-Komplexes mit Kupfer(I) bereits nachgewiesen werden.^[28] Zur Vereinfachung von Diskussionen und Abbildungen wird das Kupfer(I)-Ion im Folgenden als Kupfer beziehungsweise Cu bezeichnet und das Zink(II)-Ion als Zink beziehungsweise Zn kenntlich gemacht.

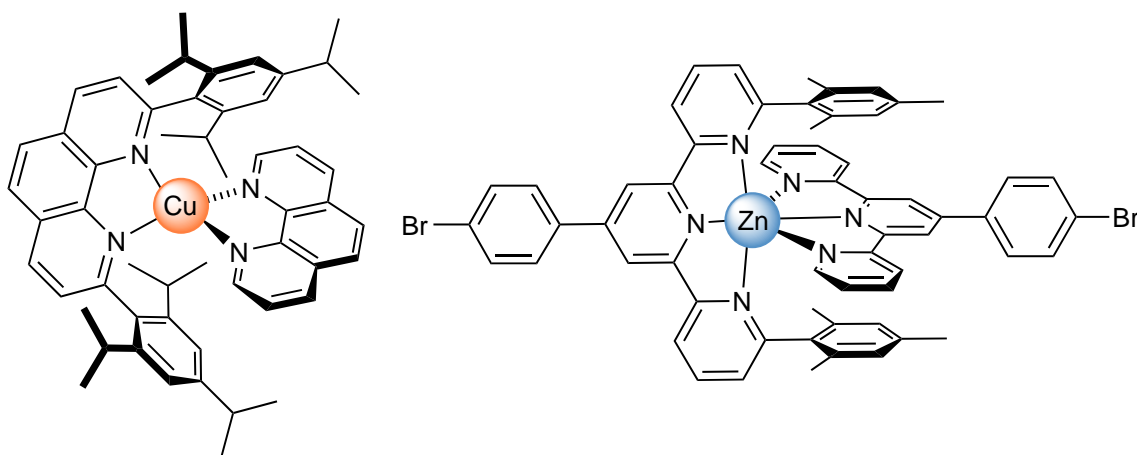


Abb. 2.2: Links: heteroleptisches Phenanthrolin/Kupfer-System von KOHLER et al.^[28]. Rechts: heteroleptisches Terpyridin/Zink-System aus der eigenen Masterarbeit.^[10]

In früheren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die zuvor diskutierten Phenanthrolin- und Terpyridinsysteme getrennt voneinander vollständig die heteroleptischen 1:1:1-Komplexe aus Abbildung 2.2 bilden.^[10,28] In dieser Arbeit sollte untersucht werden, ob sie sich auch innerhalb

einer Lösung orthogonal zueinander verhalten und exklusiv die heteroleptischen Phenanthrolin-Kupfer- sowie Terpyridin-Zink-Komplexe innerhalb einer Ligandenspezies gebildet werden.

Wenn sich die beiden Erkennungsdomänen als orthogonal zueinander erweisen sollten, würde dies die Synthese von Verzweigungsbausteinen des Musters AB_x nahelegen, welche beide Erkennungsdomänen miteinander verbinden und so den Aufbau eines Dendrimers aus verschiedenen heteroleptischen Komplexen ermöglichen könnten.

Neben Wasserstoffbrückenbindungen und heteroleptischen Komplexen können auch reversible kovalente Bindungen für den thermodynamisch kontrollierten Aufbau supramolekularer Dendrimere verwendet werden. Die in der *dynamisch-kovalenten Chemie* (Kapitel 1.1.3) angesiedelte C=N-Bindungsbildung aus Aldehyden und Verbindungen mit NH_2 -Gruppen ist eine solche reversible kovalente Bindung und sollte als zu den heteroleptischen Komplexen orthogonale Erkennungsdomäne für den Aufbau supramolekularer Dendrimere untersucht und etabliert werden. Für die quantitative Umsetzung der Aldehyd- und Aminspezies könnte die Zugabe von Protonen oder wasserfreies Arbeiten eine wichtige Rolle spielen. Voraussetzung für die Verknüpfung von Dendrimern durch Kombination reversibler kovalenter Bindungen sowie supramolekularen Wechselwirkungen ist die Synthese von entsprechenden AB_x -Verzweigungsbausteinen.

Anschließend sollte der vollständige Aufbau eines thermodynamisch kontrolliert, selbstorganisiert aufgebauten Dendrimers, welches supramolekulare Chemie durch den Aufbau heteroleptischer Komplexe mit der *dynamisch-kovalenten Chemie* durch C=N-Bildung verbindet, nachgewiesen werden.

3 Imine und heteroleptische Komplexe zur orthogonalen Verknüpfung

Die Kombination von Iminen (und verwandten Verbindungen wie Hydrazonen und Oximen) mit heteroleptischen Komplexen als zueinander orthogonale Verknüpfungsmöglichkeiten ist aufgrund ihrer unterschiedlichen Eigenschaften naheliegend für den Aufbau eines supramolekularen Dendrimers. Während bei den heteroleptischen Komplexen Heteroatome an ein Zentralatom koordinieren, wird bei der Iminbildung eine C=N-Doppelbindung gebildet - so kann eine Konkurrenz zwischen den beiden unterschiedlichen orthogonalen Erkennungseinheiten vermieden werden. Dabei gilt es, Bausteine des Musters AB_x zu synthetisieren, welche entweder genau eine Aldehyd/NH₂-Funktion und mehr als eine komplexbildungsfähige Einheit besitzen oder entsprechend gegenteilig substituiert sind. Da 2,2':6',2''-Terpyridine, welche nach WANG und HANAN^[29] synthetisiert werden können, viele Möglichkeiten zur Funktionalisierung bieten, wurden diese als komplexbildnerische Einheit gewählt.

WANG und HANAN^[29] reformierten mit ihrer 2005 vorgestellten „one-Pot“-Synthese die Darstellung von Terpyridinen. Die erste Terpyridinsynthese in den 1930er Jahren von MORGAN und BURSTALL^[30] setzte die Umsetzung von Pyridin mit Eisen(III)chlorid bei hoher Temperatur und unter hohem Druck voraus. Bei dieser Art der Synthese können viele verschiedene Pyridin-Spezies entstehen, welche eine aufwändige Reinigung erfordern. Diese Synthese wurde zunächst von KRÖHNKE^[31] sowie FRANK und RIENER^[32] deutlich verbessert, indem eine CLAISEN-SCHMIDT-Reaktion, das heißt eine Aldolkondensation eines Aldehyds mit einem Keton, angewandt wurde. Für die Darstellung von 2,2':6',2''-Terpyridinen ist die Umsetzung von zwei Äquivalenten der 2-Acetylpyridine **a** mit einem Benzaldehyden **b**, wie in Abbildung 3.1 gezeigt, naheliegend.

Die α,β -ungesättigte Verbindung **c** (Abbildung 3.1) kann nun in einer klassischen MICHAEL-Addition unter Addition eines weiteren Acetylpyridins **a** ein 1,5-Diketon **d** aufbauen. Ammoniak dient als Stickstoffquelle, indem er durch einen nukleophilen Angriff auf eines der Carbonylkohlenstoffe unter Abspaltung von Wasser sowie Addition an das verbleibende Carbonylkohlenstoff das Zwischenprodukt **e** liefert. Eine Oxidation einhergehend mit einer Dehydratisierung sowie der Aromatisierung des Systems als Triebkraft der Reaktion führt zum finalen Terpyridin **f** (Abbildung 3.1). Möglich wäre ebenfalls zuerst die Dehydratisierung des Systems mit einer anschließenden Oxidation zur Aromatisierung des zentralen Pyridinrings. Während zunächst noch das Zwischenprodukt **c** (Abbildung 3.1) isoliert wurde, etablierten WANG und HANAN^[29] eine „one-Pot“-Synthese, welche die Umsetzung von Benzaldehyden und Acetylpyridinen in Ethanol mit Kaliumhydroxid und wässriger Ammoniaklösung zu den entsprechenden Terpyridinderivaten bei milden Reaktionsbedingungen erlaubt. Diese Syntheseroute ermöglicht durch Modifikation der verwendeten Benzaldehyde und Acetylpyridine die Darstellung vielfältig funktionalisierter Terpyridinsysteme.

3 Imine und heteroleptische Komplexe zur orthogonalen Verknüpfung

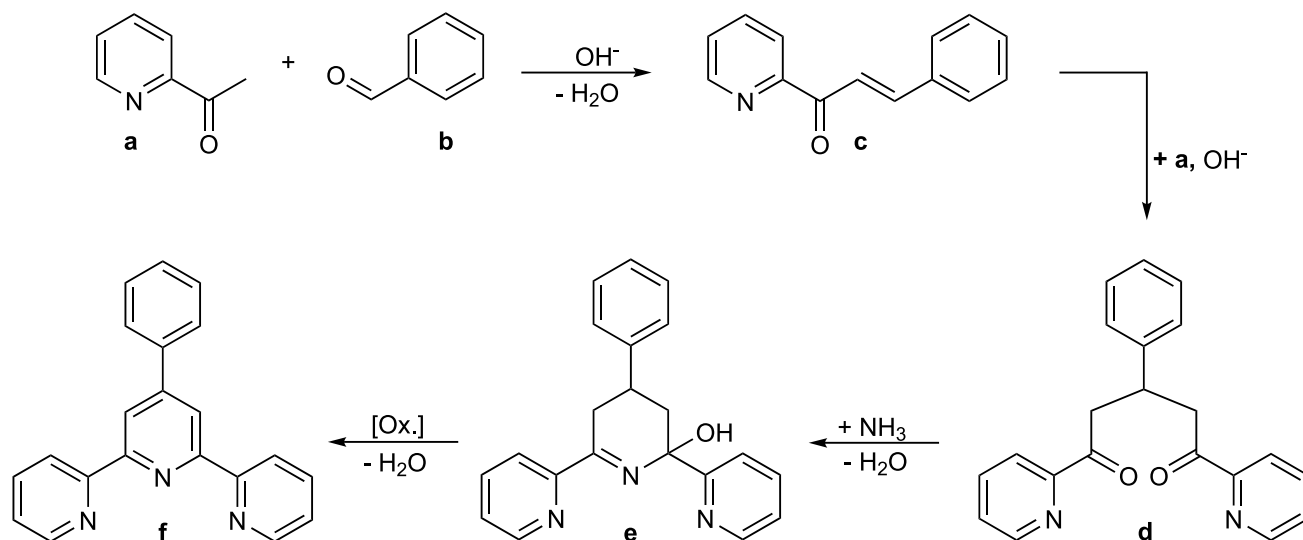


Abb. 3.1: Aufbau der Terpyridine aus zwei Äquivalenten Acetylpyridin **a** und einem Benzaldehyd **b**.^[10]

Als sterisch gehinderte Liganden für die Bildung heteroleptischer Komplexe sind 2,2':6',2''-Terpyridinliganden geeignet, welche in 6- und 6''-Positionen mit räumlich anspruchsvollen Gruppen substituiert sind. Die 4'-Position kann als Anbindungsstelle für die Verknüpfung mit weiteren orthogonalen Erkennungsdomänen dienen. In der eigenen Masterarbeit^[10] konnte bereits ein System etabliert werden, welches - eine exakte 1:1:1-Stöchiometrie von dem Metallion Zink, sterisch gehindertem Ligand **1** und sterisch ungehindertem Ligand **2** vorausgesetzt - eine vollständige Umsetzung zum heteroleptischen 1:1:1-Komplex zeigt. Dafür wurde 2-Acetyl-6-brompyridin in einer Suzuki-Kupplung mit 2,4,6-Trimethylphenylboronsäure funktionalisiert und für die Synthese des sterisch anspruchsvollen Terpyridins **1** verwendet. Für eine bessere Übersichtlichkeit werden die Ladungen der Metallzentren nicht kenntlich gemacht.

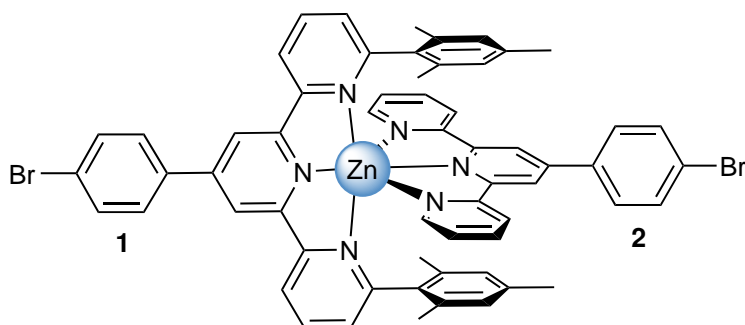


Abb. 3.2: In der Masterarbeit^[10] etabliertes System zur Bildung von heteroleptischen Terpyridin-komplexen.

3.1 Verzweigungsbausteine aus Terpyridinen und Aldehyden

Einem AB₂-Baustein mit zwei Terpyridinen und einer Aldehydfunktion liegt eine Verbindung mit drei Aldehydfunktionen zu Grunde, von denen zwei für die Terpyridinsynthese benötigt werden und die dritte die Iminbildung zur orthogonalen Erkennung ermöglicht. Damit nicht alle drei Aldehydfunktionen zu Terpyridinen abreagieren, wird der Aldehyd für die spätere Iminbildung erst im weiteren Syntheseverlauf eingeführt oder freigesetzt.

Dafür kann 5-Bromisophthalaldehyd (**3**) als Dialdehyd für den Aufbau der Terpyridine genutzt werden, wodurch zwei bereits miteinander verbundene Terpyridine gebildet werden. Der Bromsubstituent in 5-Position öffnet viele verschiedene Synthesewege durch palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen, wie beispielsweise die SUZUKI- oder die SONOGASHIRA-Kupplung.

Zur Vorbereitung einer solchen Kupplung wurde 5-Bromisophthalaldehyd (**3**) mit vier Äquivalenten 2-Acetylpyridin (**4**) sowie Natriumhydroxid in Ethanol für einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Dabei bildet sich das KRÖHNKE-Addukt **d**, welches in der Diskussion zu Abbildung 3.1 vorgestellt wurde. Durch Zugabe von wässriger Ammoniaklösung und Erhitzen zum Rückfluss für zwei Tage konnte das Diterpyridin **5** in einer Ausbeute von 97 % erhalten werden. Der Vorteil der Synthese in Ethanol oder Methanol liegt besonders in der Aufarbeitung: viele Terpyridinderivate sind in diesen Lösungsmitteln unlöslich, weshalb sie nach Ablauf der Reaktion durch Filtration gewonnen und von Nebenprodukten abgetrennt werden können. Diese Synthese wurde bereits von WANG et al.^[33] erfolgreich durchgeführt, welche das Diterpyridin **5** bereits mit einer Ausbeute von 85 % herstellen konnten. Die in dieser Arbeit leicht verbesserte Ausbeute könnte durch die längere Reaktionszeit zu erklären sein, da WANG et al.^[33] die Reaktionsmischung nur für einen Tag erhitzen.

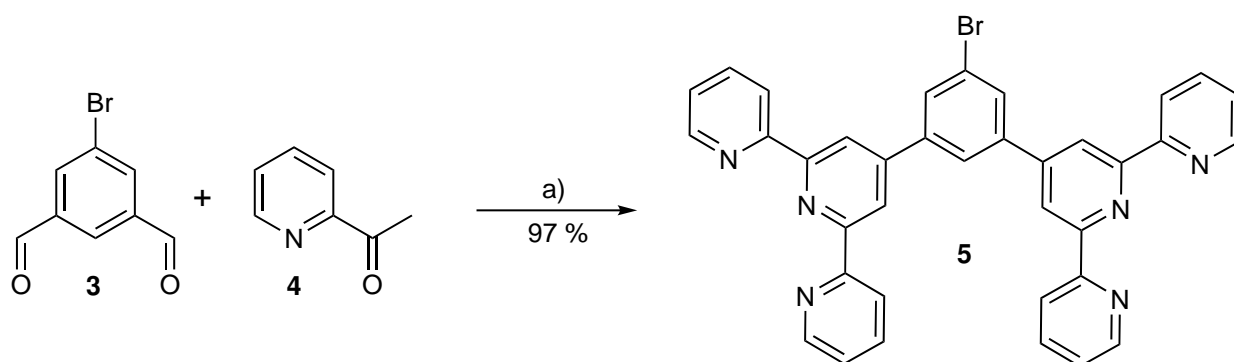


Abb. 3.3: Synthese des Diterpyridins **5**. a) 1. Natriumhydroxid, Ethanol, 1 d, Raumtemperatur; 2. wässrige Ammoniaklösung, 2 d, Rückfluss.

3.2 Diterpyridine zur späteren AB₂-Verknüpfung

Für die Funktionalisierung des Diterpyridins **5** durch Substitution des Bromids in der 5-Position sollte eine SUZUKI-Kupplung verwendet werden. Da die 4-Hydroxy-substituierte Phenylboronsäure **6** eine einfache Anbindung einer Vielzahl von Substraten durch eine WILLIAMSON-Ethersynthese ermöglichen würde, wurde diese zunächst mit dem Diterpyridin **5**, Kaliumcarbonat als Base sowie Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator in einem 7:2:1 Toluol/Ethanol/Wasser-Gemisch für zwei Tage auf 90 °C erhitzt (Abbildung 3.4). Dabei entstand ein schwer löslicher, schwarzer Feststoff, welcher nicht weiter analysiert werden konnte. Außerdem konnten kleine Teile des Bromids **5** zurückgewonnen werden.

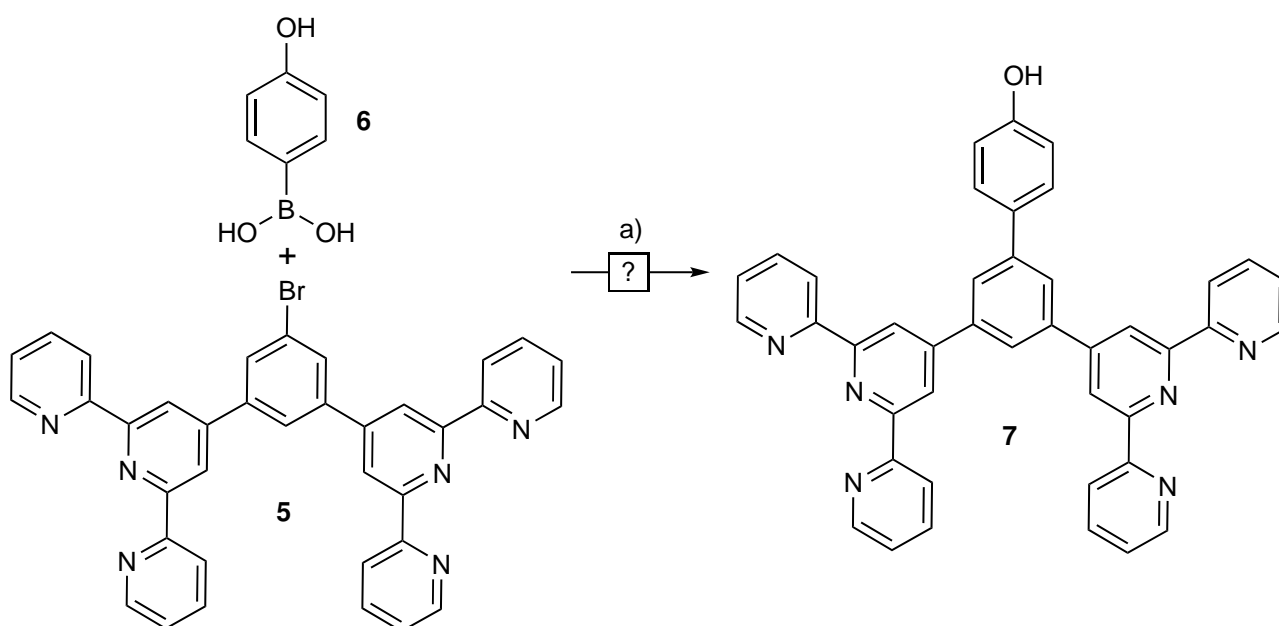


Abb. 3.4: Syntheserversuch des Diterpyridins **7**. a) Kaliumcarbonat, Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), Toluol/Ethanol/Wasser, 2 d, 90 °C.

Da die eingeführte Hydroxygruppe in **7** die Löslichkeit des Diterpyridins **8** deutlich herabsetzen dürfte, wurde zunächst vermutet, dass es sich bei dem Rückstand möglicherweise um das Produkt handeln könnte. Im Folgenden sollte also in ähnlicher Weise über eine SUZUKI-Kupplung eine löslichkeitsfördernde Gruppe eingeführt werden, die immer noch eine spätere Anbindung zu einem AB₂-Baustein ermöglichen sollte. Dafür wurde 4-Bromphenol (**9**) in einer WILLIAMSON-Ethersynthese mit 1,3-Dibrompropan (**10**) in Anwesenheit von Kaliumcarbonat in Aceton umgesetzt (Abbildung 3.5). Nach zwei Tagen unter Rückfluss konnte der Ether **11** mit einer Ausbeute von 46 % erhalten werden. In der Literatur sind für die Einfachsubstitution von WANG et al.^[34] 82 % angegeben. Da die doppelt substituierte Spezies **12** für spätere Verknüpfungen ebenfalls interessant sein könnte, wurden hier im Gegensatz dazu gezielt das Phenol **9** und das Dibromid

10 in äquivalenten Mengen eingesetzt, um mit nur einer Reaktion beide Produkte zu gewinnen. Das disubstituierte Derivat **12** konnte mit einer Ausbeute von 20 % ebenfalls isoliert werden.

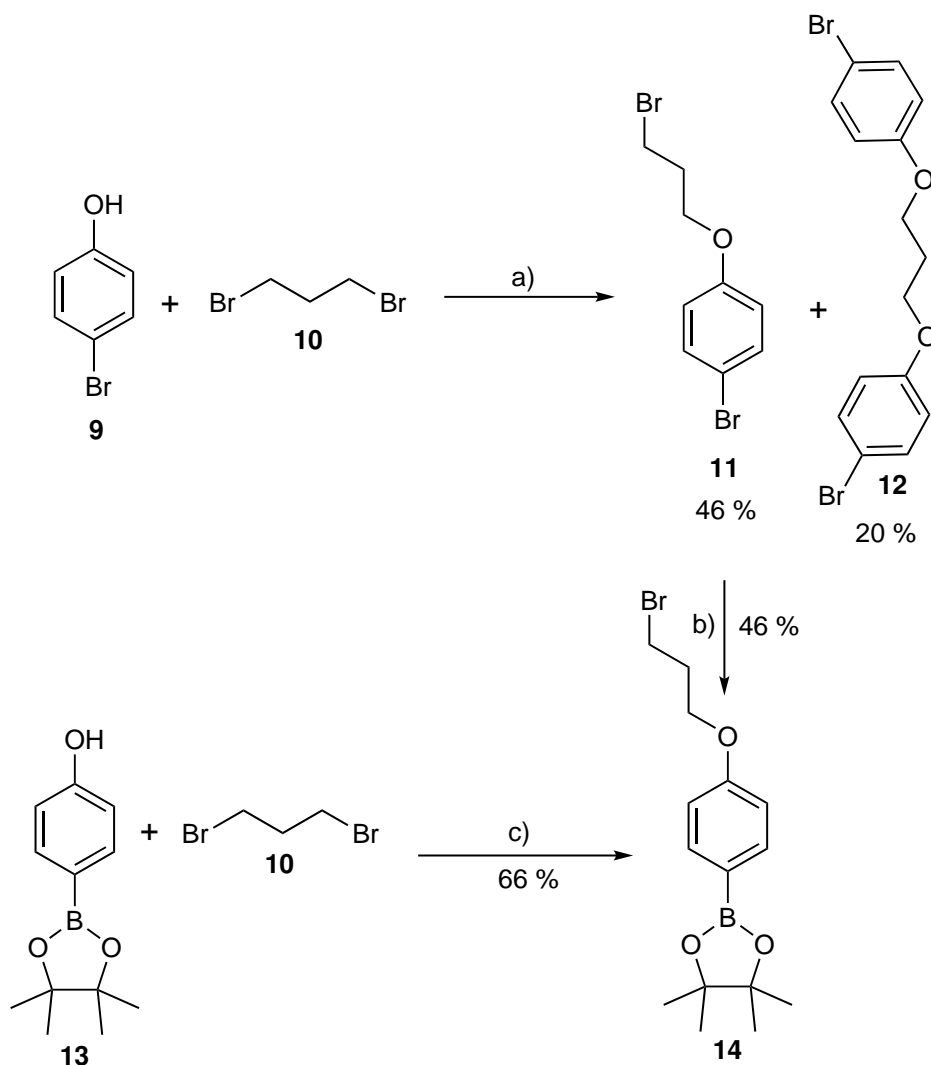


Abb. 3.5: Synthesen der Ether **11**, **12** und des Boronsäureesters **14**. a) Kaliumcarbonat, Aceton, 2 d, 65 °C. b) Octamethyl-2,2'-bi-1,3,2-dioxaborolan, Kaliumacetat, Tetraakis(triphenylphosphin)palladium(0), 1 d, 65 °C. c) Kaliumcarbonat, Aceton, 1 d, 65 °C.

Für die Umsetzung mit dem Diterpyridin **5** mittels einer Suzuki-Kupplung wurde das Bromid **11** in den entsprechenden Boronsäureester **14** überführt. Dafür wurde in Variante A das zuvor erhaltene Bromid **11** mit Octamethyl-2,2'-bi-1,3,2-dioxaborolan, Kaliumacetat und Tetraakis(triphenylphosphin)palladium(0) in 1,4-Dioxan als Lösungsmittel für einen Tag auf 80 °C erhitzt. Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung konnte der Boronsäureester **14** mit einer Ausbeute von 46 % isoliert werden.

3 Imine und heteroleptische Komplexe zur orthogonalen Verknüpfung

In der Literatur^[35] wurde bereits ein anderer Weg für die Synthese dieses Produkts beschrieben, in welchem der Boronsäureester mit einer Ausbeute von 86 % synthetisiert wurde (Variante B). Dieser Weg wurde ebenfalls durchgeführt. Dafür wurde die Reaktionsfolge umgedreht und 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenol (**13**) in einer WILLIAMSON-Ethersynthese mit 1,3-Dibrompropan (**10**) und Kaliumcarbonat in Aceton umgesetzt. Auf diese Weise wurde der Boronsäureester **14** mit einer Ausbeute von 66 % erhalten. Auch wenn die erreichte Ausbeute noch etwas unter der in der Literatur^[35] angegebenen liegt, ist Variante B der Variante A aufgrund der höheren Ausbeute und der geringeren Stufenzahl vorzuziehen.

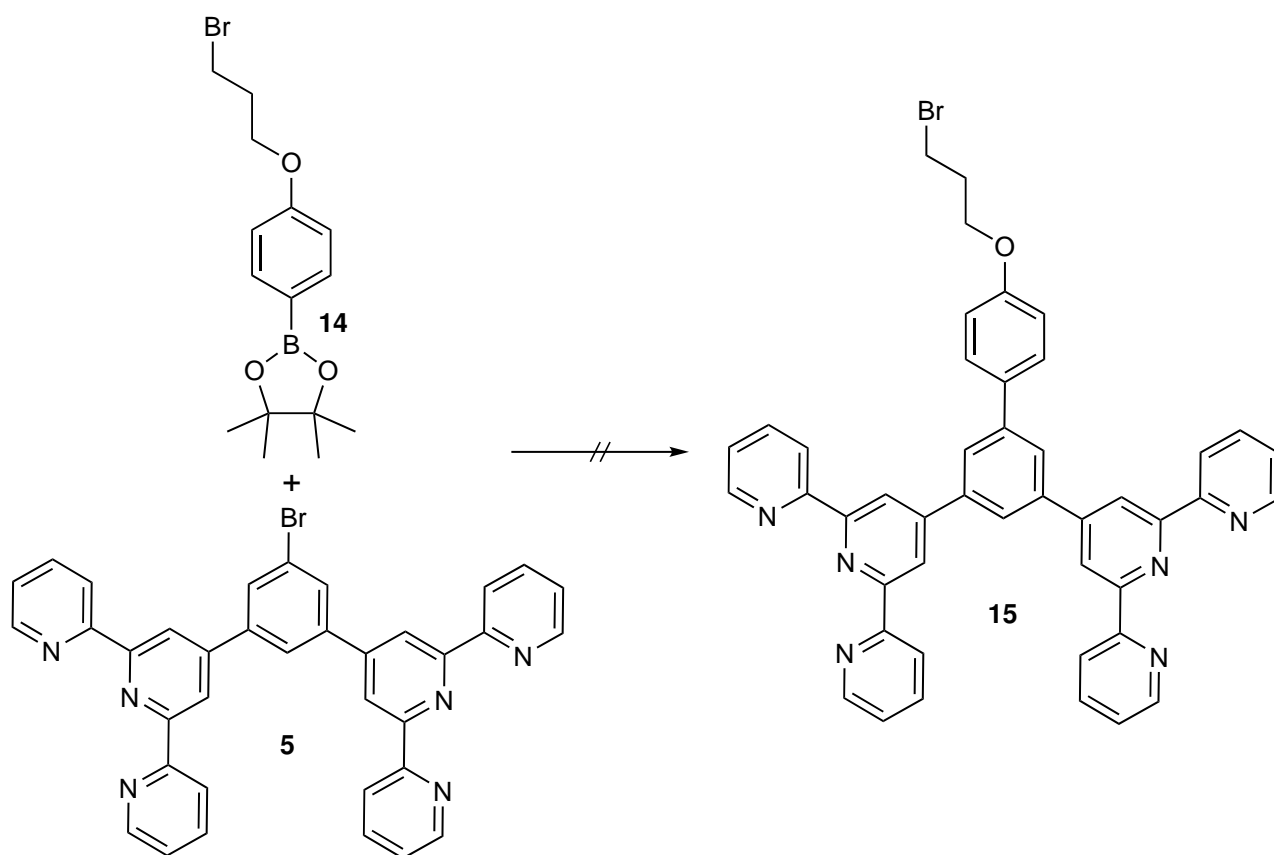


Abb. 3.6: Syntheseversuch des Biphenyls **15**.

Der so hergestellte Boronsäureester **14** wurde zur Überführung des Diterpyridins **5** in den Ether **15** im Rahmen einer SUZUKI-Kupplung eingesetzt. Mit Kaliumacetat als Base und [1,1'-Bis-(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)chlorid als Katalysator wurde die Reaktion in 1,4-Dioxan für einen Tag bei 85 °C durchgeführt. Dabei entstand, ähnlich wie bei dem hydroxysubstituierten Diterpyridinderivat **7**, lediglich ein schwerlöslicher Feststoff, jedoch konnten große Teile des Boronsäureesters **16** zurückgewonnen und keine Diterpyridinspezies **15** erhalten werden (Abbildung 3.6). Daher wurde vermutet, dass die Stickstoffatome der Terpyridine partiell an das Palladium koordinieren und so den Katalysator deaktivieren. Die auf diese Art gebildeten Komplexe dürften

eine schlechte Löslichkeit aufweisen und aufgrund der doppelten Terpyridinspezies **5** polymerartige Strukturen ausbilden. Diese werden möglicherweise als Niederschlag abgeschieden und so der Katalysator der Reaktion entzogen. Da sich die Substitution des Bromids **5** mittels einer SUZUKI-Kupplung durch diese Problematik als schwierig erwies, wurde ein alternativer Syntheseweg ohne metallkatalysierte Kupplungen nach Einführung der Terpyridine entworfen.

3.2.1 Metall-freie Substitution von Diterpyridinen

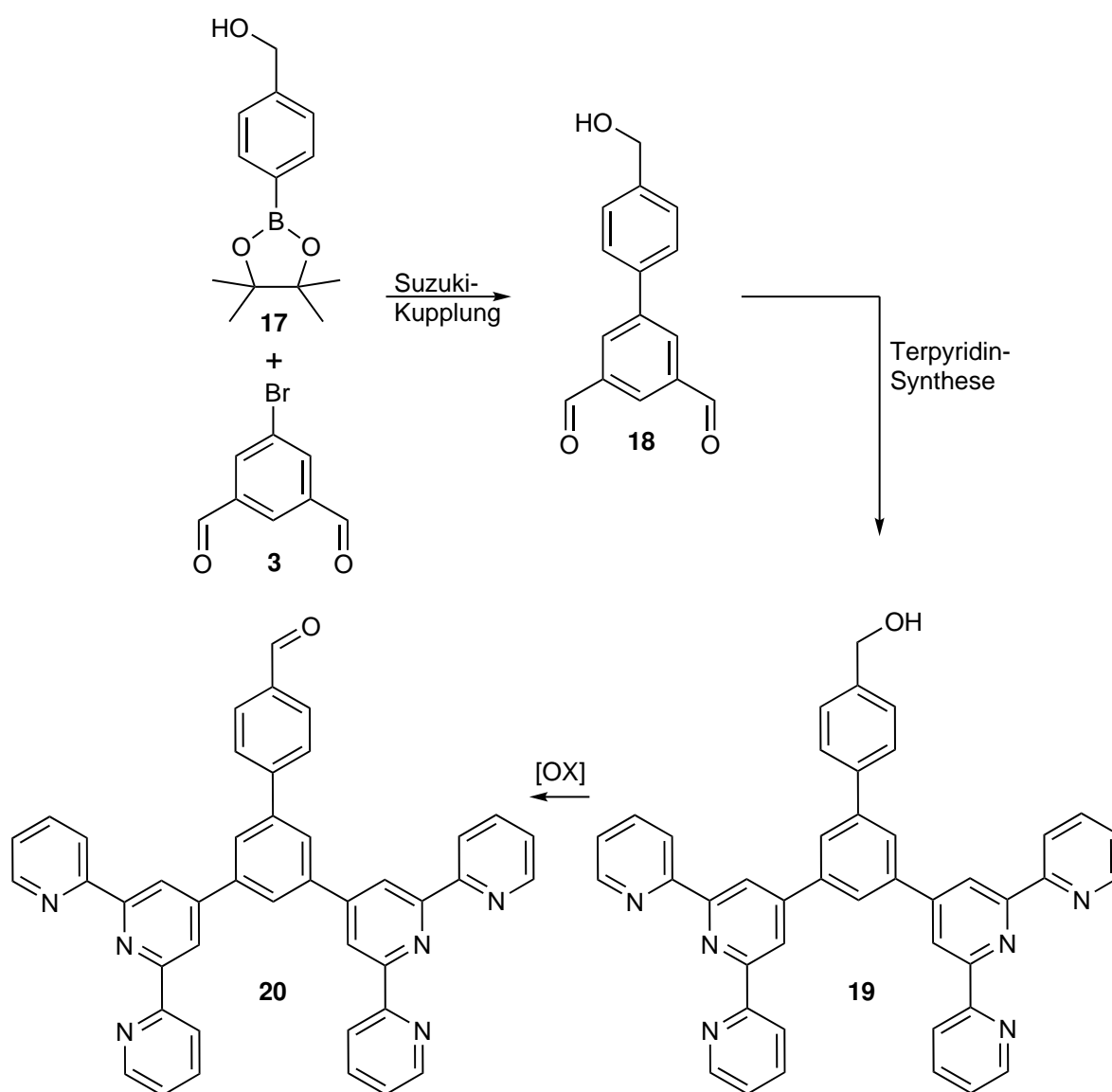


Abb. 3.7: Synthesepfad für das Diterpyridin **20**.

Der Syntheseweg für eine Metall-freie Darstellung eines Diterpyridins mit einer Aldehydgruppe ist in Abbildung 3.7 gezeigt und sieht zunächst die SUZUKI-Kupplung von 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzylalkohol (**17**) mit 5-Bromisophthalaldehyd (**3**) vor. Der so gewonnene

3 Imine und heteroleptische Komplexe zur orthogonalen Verknüpfung

Dialdehyd **18** kann nun zum Diterpyridin **19** umgesetzt werden. Die Oxidation des Benzylalkohols **19** generiert den Aldehyd **20**.

Im ersten Schritt wurde 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzylalkohol (**21**) mit 5-Bromisophthalaldehyd (**3**), Kaliumacetat und [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)-chlorid in 1,4-Dioxan für drei Tage auf 80 °C erhitzt (Abbildung 3.8). Nach wässriger Aufarbeitung sowie Reinigung mittels Säulenchromatographie konnte das Produkt mit einer Ausbeute von 61 % erhalten werden.

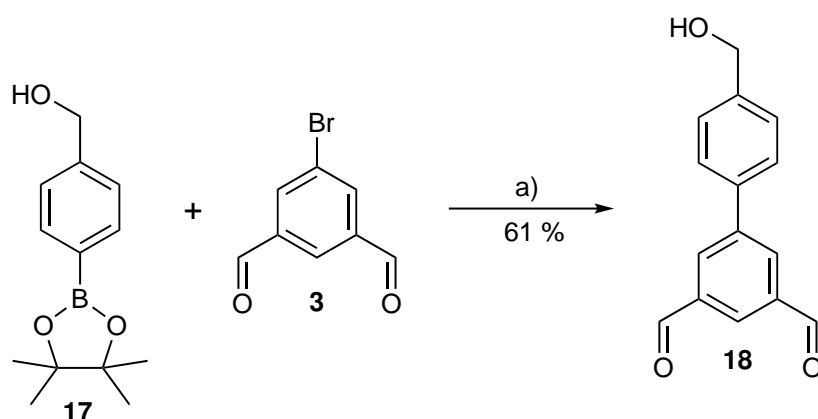


Abb. 3.8: SUZUKI-Kupplung zum Biphenyl **18**. a) Kaliumacetat, [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)chlorid, 1,4-Dioxan, 3 d, 80 °C.

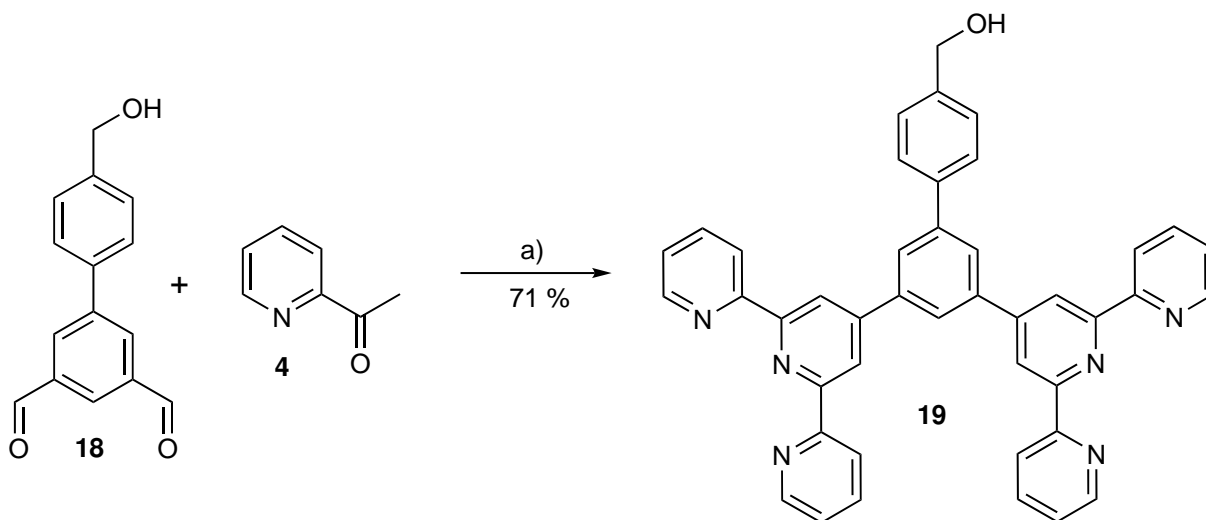


Abb. 3.9: Zweifache Terpyridinsynthese zum Diterpyridin **19**. a) 1. Natriumhydroxid, Ethanol, 1 d, Raumtemperatur; 2. wässrige Ammoniaklösung, 3 d, Rückfluss.

Die Umsetzung zum Diterpyridin **19** erfolgte mit vier Äquivalenten des 2-Acetylpyridins (**4**), Natriumhydroxid und wässriger Ammoniaklösung (Abbildung 3.9). Die erreichte Ausbeute von

71 % ist, für die zweifache Kondensationsreaktion, bei der viele einzelne Schritte hintereinander ablaufen müssen, relativ hoch.

Um als orthogonale AB₂-Erkennungsdomäne fungieren zu können, sollte nun der Benzylalkohol **19** durch Oxidation in den Benzaldehyd **20** überführt werden.

Für die Oxidation von Benzylalkoholen zu den entsprechenden Aldehyden sind eine Vielzahl von Reaktionen vorstellbar. Eine einfache Variante ist die Verwendung von Pyridiniumchlorochromat in Dichlormethan (Abbildung 3.10). Da der Aldehyd **20** strukturell nur minimal vom Benzylalkohol **19** abweicht und eine säulenchromatographische Trennung beider Komponenten daher schwierig sein dürfte, wurde eine Reaktionskontrolle mittels ¹H-NMR-Spektroskopie durchgeführt, und die Reaktion erst abgebrochen, als die CH₂OH-Gruppe des Startmaterials **19** vollständig abreagiert war. Dieser Zustand war nach 6 Stunden erreicht.

Bei der Aufarbeitung von Oxidationen mit Pyridiniumchlorochromat wird in der Regel vom schwarzen Rückstand abfiltriert und dieser mit heißem Diethylether gewaschen. Da sich der Aldehyd **20** jedoch in heißem Diethylether nicht löste, wurde stattdessen heißes Chloroform verwendet. Trotzdem konnte nur wenig Produkt aus dem Rückstand gewonnen und eine Ausbeute von 41 % erreicht werden. Bei einer späteren Titration gegen eine Maßlösung von Mesitylen konnte jedoch berechnet werden, dass das Produkt Verunreinigungen enthalten musste, welche in den NMR-Spektren (die das reine Diterpyridin **20** zeigten) nicht sichtbar waren. Daher wurde die Ausbeute ausgehend von der Titrationsreihe aus dem ¹H-NMR-Spektrum auf 24 % korrigiert.

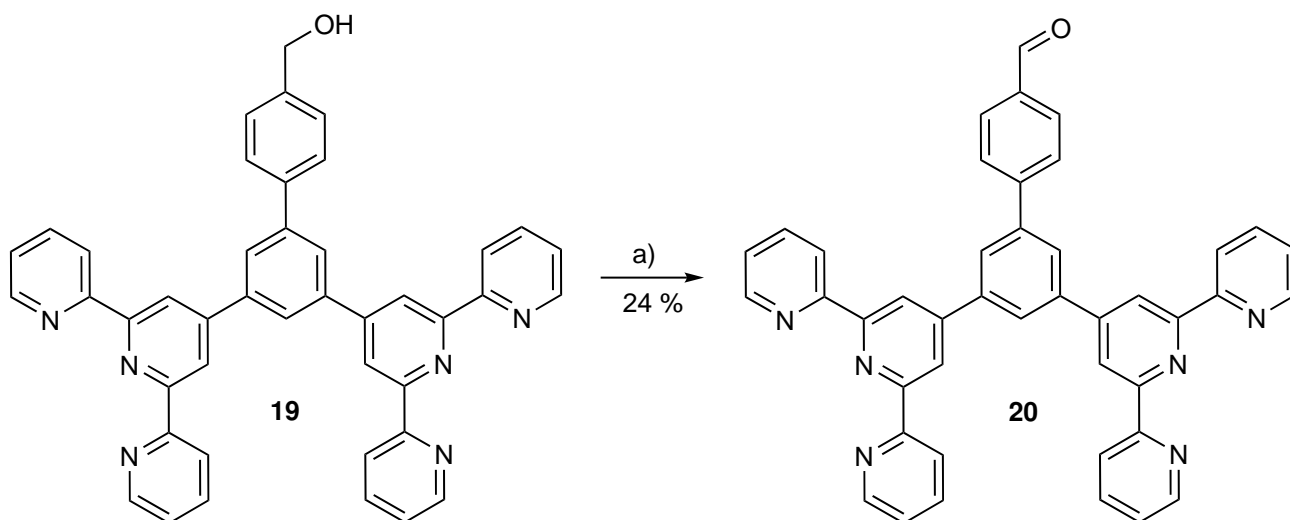


Abb. 3.10: Oxidation zum Aldehyd **20**. a) Pyridiniumchlorochromat, Dichlormethan, 6 h, 40 °C.

Eine Alternative zu der zuvor diskutierten Durchführung wurde unter anderem von LAUER et al.^[36] veröffentlicht und besteht in der zusätzlichen Zugabe von Kieselgur zu der Reaktionslösung. Dies soll die Pyridiniumchlorochromatrückstände adsorbieren und so die Abtrennung erleichtern.

Während der Aufarbeitung zeigte sich, dass auch die Diterpyridine **19** beziehungsweise **20** stark an das Kieselgur adsorbieren und nicht mehr abgetrennt werden konnten. Hier wurde bereits deutlich, dass der Aldehyd **20** eine schlechte Löslichkeit in Chloroform und vielen weiteren Lösungsmitteln aufwies. Trotzdem konnte so ein AB₂-Baustein mit zwei unterschiedlichen Erkennungsdomänen für den orthogonalen Aufbau supramolekularer Dendrimere erfolgreich synthetisiert werden, welcher im Anschluss hinsichtlich seiner Koordinationseigenschaften untersucht wurde.

3.2.2 Limitierung durch das Lösungsmittel

Die Kombination aus Iminen mit Metall-Ligand-Komplexen führt zu einer starken Begrenzung in der Wahl des Lösungsmittels. Während die meisten Metallsalze und Terpyridine eine gute Löslichkeit in aprotisch polaren Lösungsmitteln wie beispielsweise Aceton aufweisen, ist dieses für die Bildung der Imine eine schlechte Wahl. Da Aceton ebenfalls eine Carbonylverbindung beinhaltet, steht diese in der Reaktion mit den Aminen in Konkurrenz zu der Aldehydfunktion, welche zur Verknüpfung des Dendrimers dienen soll. Auch Dimethylsulfoxid ist aufgrund seiner Fähigkeit, Metallionen zu oxidieren, nicht prädestiniert. Methanol, als protisches Lösungsmittel, löst ebenfalls viele Metallsalze, kann jedoch zum einen mit Carbonylverbindungen zu Acetalen oder Halbacetalen reagieren, zum anderen weisen die meisten Terpyridine eine schlechte Löslichkeit in Methanol und Ethanol auf. So stellte sich Chloroform als Lösungsmittel der Wahl heraus, welches keine konkurrierenden funktionellen Gruppen trägt und viele organische Moleküle gut löst.

3.2.3 Diterpyridin **20** als Verzweigungsbaustein

Um den AB₂-Bausteins **20** als Verzweigungseinheit für orthogonal aufgebaute, supramolekulare Dendrimere zu untersuchen, wurde das bereits in der eigenen Masterarbeit^[10] genutzte sterisch gehinderte Terpyridin **1** als komplementärer Ligand verwendet (Abbildung 3.11).

In Kombination mit diesem Liganden wurde bereits Zinktriflat als Quelle für das Zentralatom etabliert. Zur Vereinfachung von Diskussionen und Abbildungen wird das Zink(II)-Ion im Folgenden als Zink beziehungsweise Zn bezeichnet.

Da bereits der Verzweigungsbaustein **20** eine schlechte Löslichkeit in Chloroform aufwies, wurde hier trotz der in Kapitel 3.2.2 erläuterten schwierigen Bedingungen Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel gewählt. Ein Vorteil in der Verwendung dieses Lösungsmittels liegt in der Löslichkeit des Zinksalzes, denn so konnten von allen Komponenten Maßlösungen mit den in Tabelle 3.1 gezeigten Konzentrationen angefertigt werden.

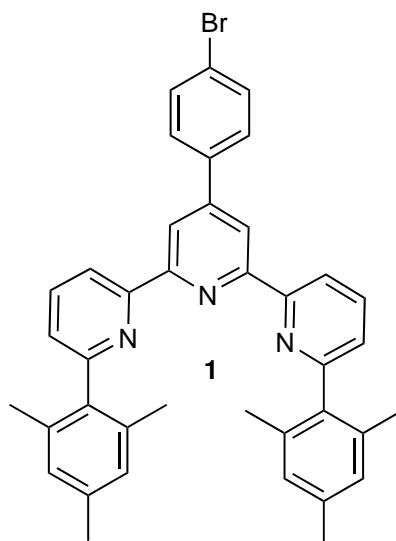


Abb. 3.11: Sterisch gehinderter Terpyridinligand **1** aus der eigenen Masterarbeit.^[10]

Tab. 3.1: Konzentrationen der Maßlösungen.

Substanz	Konzentration [mol · L ⁻¹]
1	34 · 10 ⁻³
20	1.5 · 10 ⁻³
Zn(OTf) ₂	40 · 10 ⁻³

In Abbildung 3.12 ist der aromatische Bereich der relevanten ¹H-NMR-Spektren zusammengefasst. Spektrum a zeigt das ¹H-NMR-Spektrum des Diterpyridins **20**, durch die schlechte Löslichkeit der Substanz ist auch in diesem Spektrum bereits ein starkes Rauschen zu erkennen. Abbildung 3.12 b zeigt das ¹H-NMR-Spektrum der Koordination jedes der beiden Terpyridine aus **20** an jeweils ein Zinkion. Dabei bildet sich ein neuer Signalsatz, dessen Signale jedoch eine starke Verbreiterung aufweisen, was auf einen schnellen Austausch der Liganden am Zentralatom zurückzuführen sein könnte. Gleichzeitig bildete sich aber auch ein leichter Niederschlag im NMR-Röhrchen, welcher vermutlich aufgrund von polymerartigen Strukturen durch Ausbildung von homoleptischen Komplexen der Diterpyridinspezies **20** auftritt.

Abbildung 3.12 c zeigt das ¹H-NMR-Spektrum des Diterpyridins **20** nach Zugabe des sterisch gehinderten Liganden **1** mit zwei Äquivalenten Zink. Hier kommt es zu einer erneuten Verbreiterung der Signale, einhergehend mit einer weiteren Verschlechterung des Signal-Rausch-Verhältnisses. Es sind jedoch auch neue Signale zu erkennen, wie beispielsweise bei 9.47 ppm, 9.18 ppm sowie 8.50 ppm. Das Aldehydsignal bei 10.19 ppm ist hingegen nicht mehr sichtbar - da dieses durch

3 Imine und heteroleptische Komplexe zur orthogonalen Verknüpfung

die Koordination nicht verschwinden sondern lediglich eine leichte Verschiebung erfahren sollte, liegt der Schluss nahe, dass große Teile der koordinierten AB₂-Spezies als unlöslicher Feststoff dem System entzogen wurden.

Verglichen mit dem ¹H-NMR-Spektrum des freien Liganden **1** (Abbildung 3.12 d) wird deutlich, dass dieser auch in Spektrum c zu größeren Teilen unkomplexiert vorliegt. Um zu Überprüfen, ob die zusätzlichen Signale auf den 1:1- oder den 2:1-Komplex des sterisch gehinderten Terpyridins **1** mit Zink zurückzuführen sind, wurden Zink und der Ligand **1** in den entsprechenden Verhältnissen zusammengegeben. Die resultierenden Spektren waren jedoch identisch zu Spektrum d, welches den freien Liganden **1** zeigt. Selbst durch die Zugabe von einem zehnfachen Überschuss an Zinkionen zu dem freien Ligand **1** (Abbildung 3.12 e) konnten lediglich in dem Bereich zwischen 6.80 ppm und 7.45 ppm kleinere neue Signale gebildet werden.

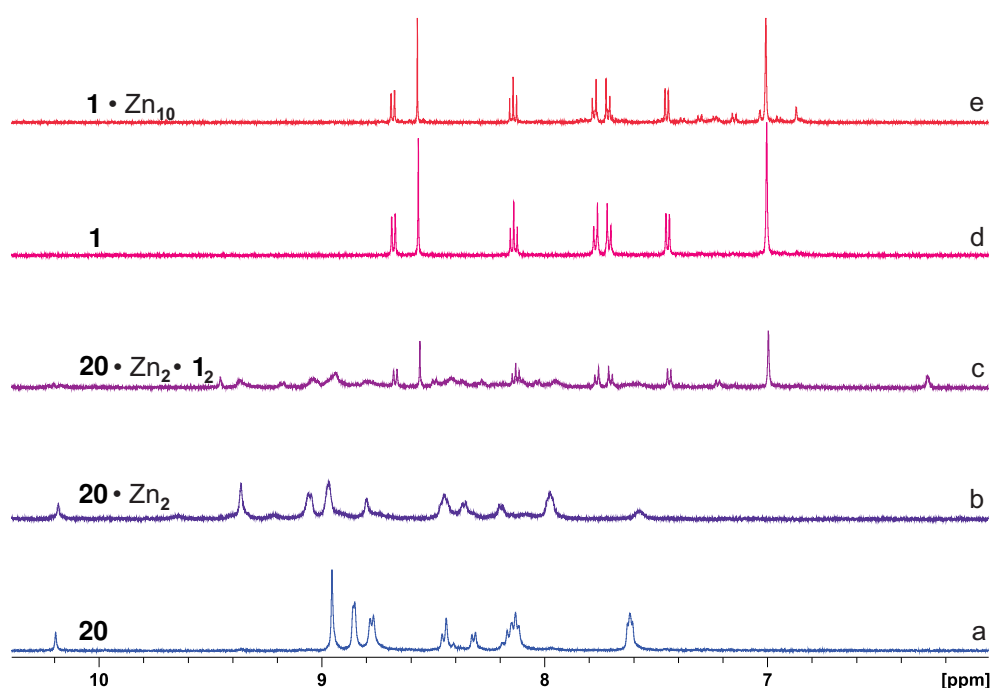


Abb. 3.12: ¹H-NMR-Spektren in Dimethylsulfoxid-d₆. a: Diterpyridin **20**. b: Diterpyridin **20** mit zwei Zn. c: Diterpyridin **20** und zwei **1** mit zwei Zn. d: sterisch gehinderter Ligand **1**. e: sterisch gehinderter Ligand **1** mit einem Überschuss Zn.

Der Großteil der Terpyridine **1** liegt noch unkoordiniert vor. Daraus kann geschlossen werden, dass die Koordination des sterisch gehinderten Liganden **1** an das Zinkion in Dimethylsulfoxid gehemmt ist.

Dies kann vermutlich auf die koordinativen Eigenschaften des Dimethylsulfoxids zurückgeführt werden. Die freien Elektronenpaare des Sauerstoffatoms können an das Metallion koordinieren und so die Koordinationssphäre absättigen. Ein Zeichen für die gute Koordinationsfähigkeit des

Dimethylsulfoxids an das Zink ist auch die gute Löslichkeit des Salzes in dem Lösungsmittel, welche aufgrund der Stabilisierung des Metallions durch die Liganden ermöglicht wird.

Zink geht stabile Komplexe sowohl mit der Koordinationszahl 5 als auch mit der Koordinationszahl 6 ein.^[37,38] Bei der stöchiometrischen Zusammengabe von Zink(II) mit zwei Terpyridinen ist die Bildung von Komplexen mit der Koordinationszahl 6 am wahrscheinlichsten, dadurch koordinieren alle Stickstoffatome der Terpyridine und sättigen gleichzeitig die Koordinationssphäre am Zinkion vollständig ab. Natürlich können die beiden Terpyridine durch Herausdrehen eines oder mehrerer Pyridinringe ebenfalls Komplexe der Koordinationszahl 5 oder niedriger bilden, dafür müssten Metallionen mit entsprechenden Koordinationssphären, wie beispielsweise Kupfer(I) für die Bildung von Komplexen mit der Koordinationszahl 4, hinzugegeben werden.

Folglich sind durch die Komplexierung eines Terpyridins drei Koordinationsstellen des Zinkions belegt. Wenn dieses Terpyridin eine sterische Hinderung an 6- und 6''-Position aufweist, wird damit die Koordination durch ein weiteres räumlich anspruchsvolles Terpyridin verhindert und die übrigen Koordinationsstellen könnten nur durch das als Lösungsmittel im Überschuss vorliegende Dimethylsulfoxid abgesättigt werden.

Da in Abbildung 3.12 e jedoch trotz des zehnfachen Überschusses an Zinkionen der sterisch gehinderte Ligand **1** größtenteils unkomplexiert vorliegt, wird vermutet, dass in der Lösung ausreichend Dimethylsulfoxidliganden an das Zink koordinieren, um es zu stabilisieren und in Lösung zu halten. Vermutlich handelt es sich hierbei um eine Koordination von 5 oder 6 Dimethylsulfoxiden, da die Stabilisierung dieser Koordination am Zink die Stabilisierung durch den sterisch anspruchsvollen Liganden **1** übersteigt und diese so unterbindet. Dies könnte mit der starken räumlichen Abschirmung durch die Substituenten in 6- und 6''-Position zusammenhängen, die eine Koordination von ein, zwei oder drei Dimethylsulfoxiden neben der dreifachen Koordination durch das Terpyridin **1** selbst verhindern könnten. Dadurch würde ein schlechter stabilisiertes Zinkion mit mehr freien Koordinationsstellen als durch die reine Koordination von Dimethylsulfoxidliganden gebildet werden.

Die Stabilisierung des Zinks durch die in starkem Überschuss vorliegenden Lösungsmittelliganden in Form der Bildung von Komplexen mit den Koordinationszahlen 5 oder 6 überwiegt daher möglicherweise den Energiegewinn des Gesamtsystems durch eine Koordination des Liganden **1** an das Zink mit einer geringeren Koordinationszahl.

Spektrum b in Abbildung 3.12 zeigt durch die Verschiebung und Verbreiterung der Signale, dass ein sterisch ungehindertes Terpyridin jedoch dazu in der Lage ist, an das Zink zu koordinieren und drei Koordinationsstellen des Zinks zu besetzen. Vermutlich können durch die fehlenden Substituenten in 6- und 6''-Position noch zwei oder drei Dimethylsulfoxide an das Zink koordinieren und somit einen stabilen Komplex der Koordinationszahl 5 oder 6 bilden.

3 Imine und heteroleptische Komplexe zur orthogonalen Verknüpfung

Die Verbreiterung der Signale der Spektren der sterisch ungehinderten Terpyridine **20** (Abbildung 3.12 b und c) und **2** (Abbildung 3.13 d) könnte ebenfalls auf einen schnellen Austausch der Dimethylsulfoxidliganden und einen damit einhergehenden Wechsel der Koordinationszahl des Zentralatoms zwischen 5 und 6 zu erklären sein. Wenn ein zweites Terpyridin, sowohl mit als auch ohne sterischer Hinderung, an das Zentralatom koordiniert, wird wieder ein scharfer Signalsatz erhalten (beispielsweise Abbildung 3.13 c).

Bei Betrachtung der Spektren in Abbildung 3.12 kann zusammenfassend also vermutet werden, dass die Dimethylsulfoxidliganden das Zinkion durch Bildung von Komplexen der Koordinationszahl 5 oder 6 besser stabilisieren als die Koordination durch den sterisch gehinderten Liganden **1**, welcher durch die räumlich anspruchsvollen Gruppen in 6- und 6''-Position des Terpyridins eine Koordination und damit Stabilisierung durch ein, zwei oder drei weitere Dimethylsulfoxidliganden verhindern könnte. Dadurch würden möglicherweise nur Komplexe mit der Koordinationszahl 3 oder 4 gebildet, die freie Koordinationsstellen am Zink übrig lassen und es dadurch schlechter stabilisieren.

In Kombination mit dem sterisch ungehinderten Diterpyridin **20** werden durch zusätzliche Koordination des sterisch gehinderten Terpyridins **1** jedoch Komplexe der Koordinationszahl 6 aus zwei starken Chelatliganden gebildet, welche die größte Stabilisierung des Zinks ermöglichen (Spektrum c, Abbildung 3.12). Durch den gebildeten Niederschlag, welcher nicht weiter analysiert werden konnte, kann dies jedoch nicht mit Sicherheit bestätigt werden.

3.2.4 Eingeschränkte Koordination räumlich anspruchsvoller Terpyridine in Dimethylsulfoxid

Um die Annahme, dass das sterisch gehinderte Terpyridin **1** in Dimethylsulfoxid nicht an das Zink koordiniert und nur in Kombination mit einem sterisch ungehinderten Terpyridin einen Komplex bildet, zu verifizieren, wurde das sterisch ungehinderte Terpyridin **2** gewählt, welches im Gegensatz zu dem sterisch ungehinderten Diterpyridin **20** eine gute Löslichkeit in Dimethylsulfoxid aufweist. Die Konzentrationen der hierfür verwendeten Maßlösungen sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Tab. 3.2: Konzentrationen der Maßlösungen.

Substanz	Konzentration [mol · L ⁻¹]
1	$34 \cdot 10^{-3}$
2	$5.5 \cdot 10^{-3}$
Zn(OTf) ₂	$40 \cdot 10^{-3}$

Abbildung 3.13 a zeigt das ¹H-NMR-Spektrum des freien, sterisch gehinderten Terpyridins **1**. Abbildung 3.13 e zeigt das ¹H-NMR-Spektrum des freien, ungehinderten Liganden **2**. Wird dieser mit einem Äquivalent Zinkionen versetzt, bildet sich ein neuer Signalsatz, welcher jedoch eine starke Verbreiterung aufweist (Spektrum d). Dies kann, wie in Kapitel 3.2.3 erläutert, auf einen schnellen Ligandenaustausch am Zentralatom relativ zur NMR-Zeitskala zurückgeführt werden. Besonders deutlich ist die Verschiebung des Singulett der 3',5'-Terpyridin-Protonen von 8.70 ppm zu 9.41 ppm.

Durch Zugabe eines weiteren Äquivalents des ungehinderten Terpyridins **2** wird der 2:1-Komplex gebildet, dessen ¹H-NMR-Spektrum in Abbildung 3.13 c gezeigt wird. Deutlich wird, dass die Signale in Spektrum c verglichen mit Spektrum d wieder schärfer sind und sogar eine Feinaufspaltung erkennbar ist. Außerdem ist ein neuer Signalsatz für den 2:1-Komplex zu sehen. Abbildung 3.13 b zeigt das ¹H-NMR-Spektrum des heteroleptischen 1:1:1-Komplex des sterisch anspruchsvollen Terpyridins **1** mit dem ungehinderten Terpyridin **2** und Zink als Zentralatom. Verglichen mit dem Spektrum a des freien sterisch anspruchsvollen Terpyridins **1** wird deutlich, dass dieses durch die Bildung des heteroleptischen Komplexes vollständig umgesetzt wurde und keine entsprechenden Signale des unkomplexierenden Terpyridins **1** aus Spektrum a in Spektrum b zu sehen sind. Besonders deutlich wird dies an der Verschiebung der Mesitylenprotonen von 7.00 ppm zu 6.18 ppm.

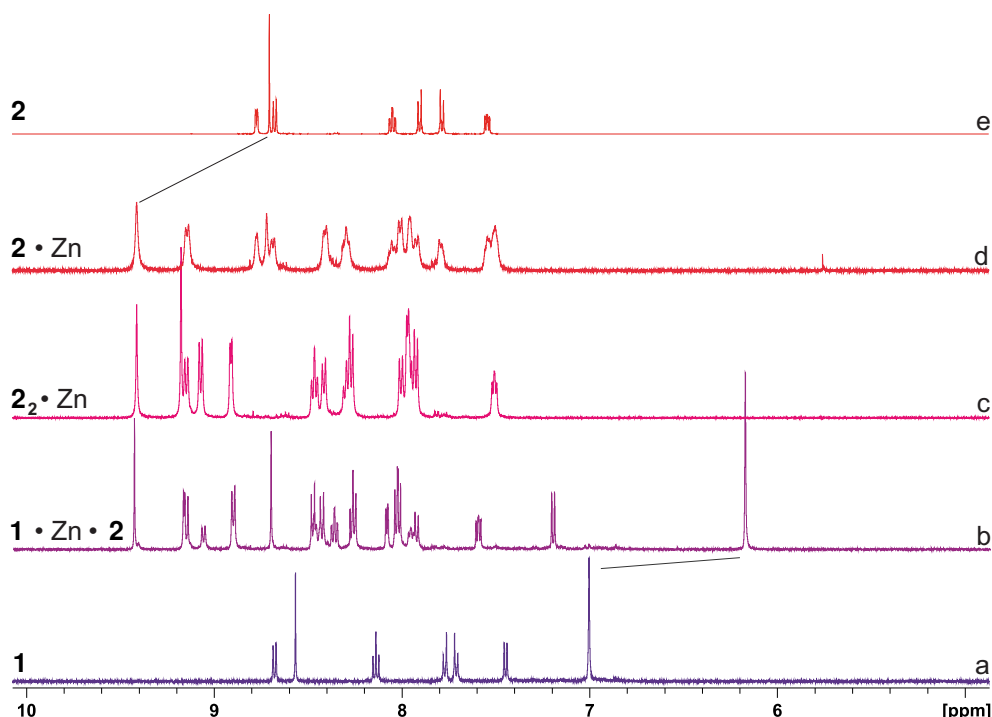


Abb. 3.13: ¹H-NMR-Spektren in Dimethylsulfoxid-d₆. a: sterisch gehindertes Terpyridin **1**. b: heteroleptischer 1:1:1-Komplex von **1** und **2** mit Zn. c: homoleptischer 2:1-Komplex von **2** mit Zn. d: 1:1-Komplex von **2** mit Zn. e: freier, ungehinderter Ligand **2**.

Die ^1H -NMR-Spektren aus den Abbildungen 3.12 und 3.13 zeigen folglich, dass das sterisch ungehinderte Diterpyridin **20** (Abbildung 3.12 a) erfolgreich an das Zinkion koordinieren (Abbildung 3.12 b) kann, dabei jedoch teilweise unlösliche Strukturen möglicherweise aufgrund polymerartiger homoleptischer Komplexe mit sich selbst bildet.

Die Koordination des Zinks durch den sterisch anspruchsvollen Liganden **1** (Abbildung 3.12 d) führt zu einer geringeren Stabilisierung als die Koordination der konkurrierenden Dimethylsulfoxidliganden aus dem Lösungsmittel (Abbildung 3.12 e). Wenn das Zink jedoch durch einen anderen Terpyridinliganden teilkomplexiert wird, kann das sterisch gehinderte Terpyridin **1** die übrigen Koordinationsstellen besetzen, so dass ein stabiler Komplex mit der Koordinationszahl 6 gebildet wird. Dies führte mit dem Diterpyridin **20** zu der Bildung weiterer unlöslicher Spezies (Abbildung 3.12 c), was durch das Verschwinden des Aldehydsignals bei 10.19 ppm in Spektrum c belegt wird (Abbildung 3.12).

Die Annahme, dass die Koordination durch das sterisch anspruchsvolle Terpyridin **1** in Dimethylsulfoxid zu einer geringeren Stabilisierung des Zinks führt als durch die Koordination des Lösungsmittels selbst erreicht wird und daher ein sterisch gehindertes Terpyridin nur an das Zink koordiniert, wenn das Zentralatom durch ein ungehindertes Terpyridin, wie beispielsweise den Ligand **2**, teilkordiniert wird, konnte bestätigt werden (Abbildung 3.13). Dies kann vermutlich auf die Bildung von stabilen Komplexen der Koordinationszahl 6 zurückgeführt werden. Besonders deutlich wurde dies in Abbildung 3.12 e, wo trotz eines zehnfachen Überschusses des Zinksalzes nahezu keine Verschiebung oder Verbreiterung der Signale auftritt. Wird das sterisch gehinderte Terpyridin **1** zu einer 1:1-Lösung aus dem räumlich nicht anspruchsvollen Terpyridin **2** und Zink (Abbildung 3.13 d) gegeben, verschwindet der Signalsatz des freien Terpyridins **1** vollständig und ein neuer Signalsatz für den heteroleptischen 1:1:1-Komplex wird gebildet (Abbildung 3.13 b). Dies wird durch die Verschiebung der Mesitylenprotonen von 7.00 ppm zu 6.18 ppm verdeutlicht.

3.3 Räumlich anspruchsvolles Diterpyridin 24

Da die größten Probleme in den Komplexierungsversuchen (Kapitel 3.2.3) auf die Bildung unlöslicher polymerartiger Spezies aufgrund der Ausbildung homoleptischer Komplexe des Diterpyridins **20** zurückgeführt werden konnten, wurde ein analoger Baustein entworfen, welcher jedoch eine sterische Hinderung an beiden Terpyridinen aufwies. Zum einen wird so die Bildung stabiler homoleptischer Komplexe verhindert, zum anderen fördert die Einführung der Mesitylensubstituenten als räumlich anspruchsvolle Gruppen die Löslichkeit der Verbindung.

3.3.1 Synthese

Zunächst konnte nach der in Kapitel 3.2.1 vorgestellten Synthese vorgegangen werden. Anstelle des 2-Acetylpyridins (**4**) wurde jedoch das substituierte und in Kapitel 3.5.1 vorgestellte 2-Acetyl-6-(2,4,6-trimethylphenyl)pyridin (**23**) genutzt, um die räumlich anspruchsvollen Mesitylengruppen in das sterisch gehinderte Diterpyridin **22** einzuführen.

Für die Terpyridinsynthese wurde der Dialdehyd **18** mit vier Äquivalenten des sterisch gehinderten Acetylpyridins **23** in Ethanol vorgelegt, Natriumhydroxid zugegeben und für einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von wässriger Ammoniaklösung wurde für drei Tage zum Rückfluss erhitzt. Hier zeigte sich bereits die bessere Löslichkeit des mesitylensubstituierten Diterpyridins **22** verglichen mit dem unsubstituierten Derivat **20**, da das Produkt erst nach Abkühlen und weiteren drei Stunden Rühren bei Raumtemperatur als Feststoff aus der Reaktionslösung abgeschieden wurde und anschließend durch Filtration in einer Ausbeute von 69 % erhalten werden konnte.

Obwohl die Mesitylensubstituenten in **22** wie erwartet die Löslichkeit des Diterpyridins **22** verbesserten, wurde für die Oxidation des Benzylalkohols **22** zum Aldehyd **24** auf die SWERN-Oxidation, anstelle der für das unsubstituierte Derivat **20** verwendeten Oxidation durch Pyridiniumchlorochromat, zurückgegriffen. Die SWERN-Oxidation bietet die Möglichkeit zur milden Transformierung von primären und sekundären Alkoholen zu den entsprechenden Aldehyden oder Ketonen ohne die Bildung schwerlöslicher Rückstände, aus welchen das Produkt trotz der bereits leicht verbesserten Löslichkeit schwierig herauszulösen sein dürfte.^[39]

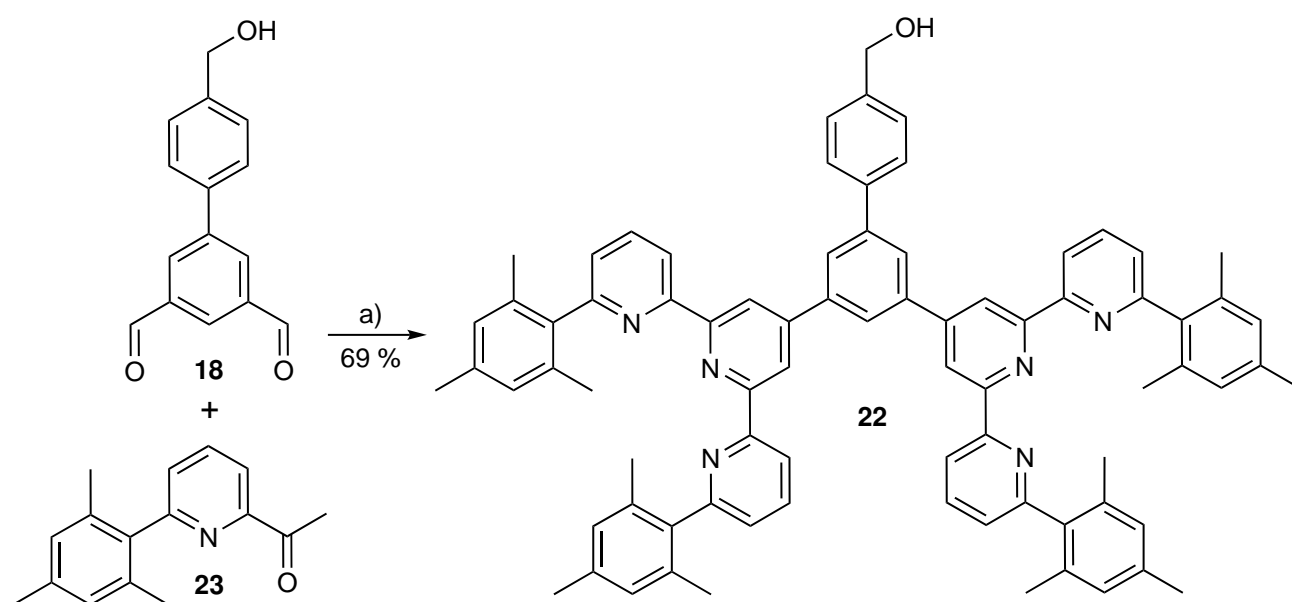


Abb. 3.14: Zweifache Terpyridinsynthese zum Diterpyridin **22**. a) 1. Natriumhydroxid, Ethanol, 1 d, Raumtemperatur; 2. wässrige Ammoniaklösung, 3 d, Rückfluss; 3. 1 d, Raumtemperatur.

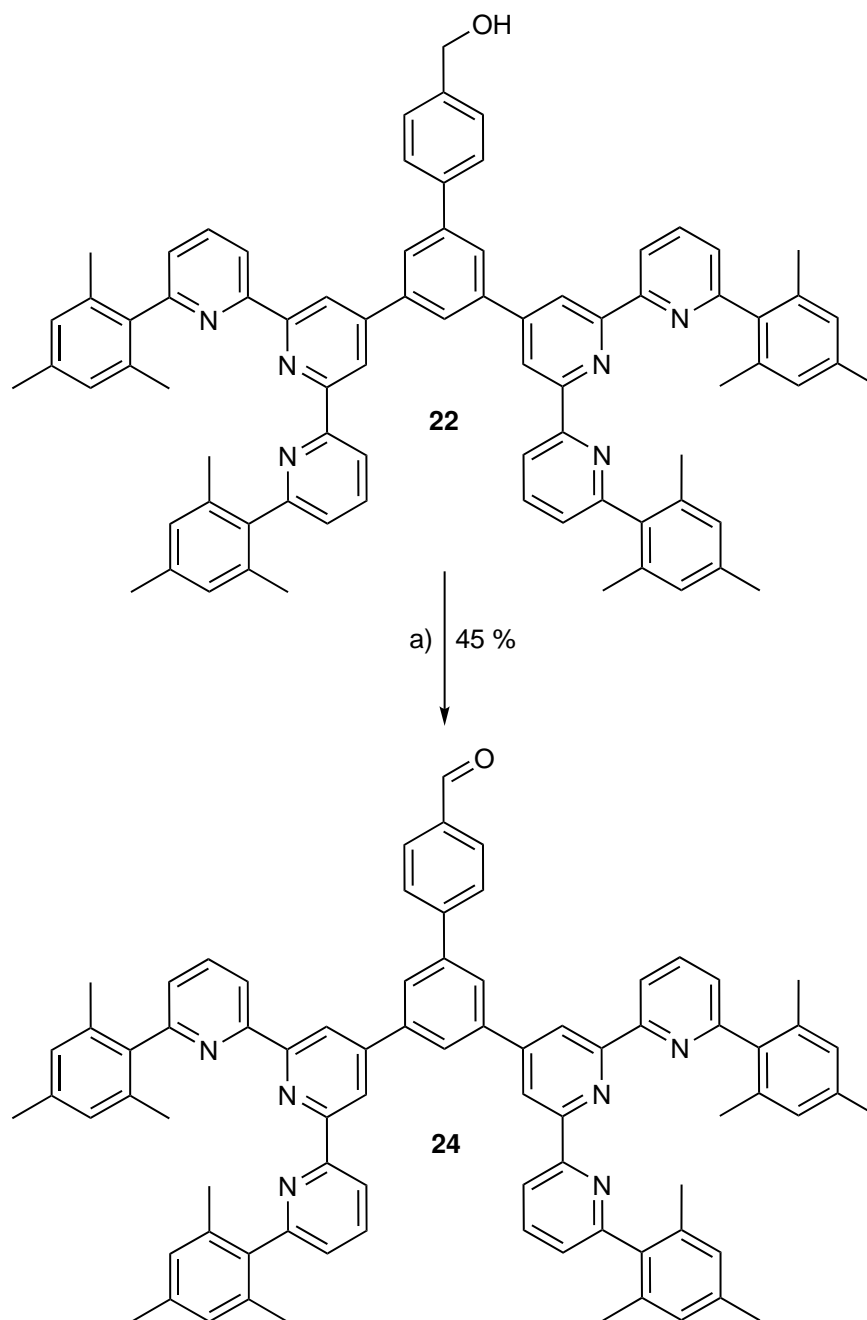


Abb. 3.15: SWERN-Oxidation zum Aldehyd **24**. a) 1. Oxalylchlorid, Dichlormethan, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2. Dimethylsulfoxid, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 min; 3. **22**, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 min; 4. Triethylamin, Raumtemperatur.

Außerdem sollte so verhindert werden, dass die in den NMR-Spektren nicht sichtbare Verunreinigung des ungehinderten Diterpyridins **20**, welche vermutlich auf das während der Oxidation verwendete Pyridiniumchlorochromat oder verwandte Spezies zurückzuführen ist, bei dem sterisch anspruchsvollen Derivat **24** ebenfalls entsteht und erneut die Anfertigung der Maßlösungen erschwert. Für die Oxidation wurde Oxalylchlorid in Dichlormethan auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Nachdem die reaktive Zwischenstufe gebildet worden war, wurde der Benzylalkohol **22** gelöst in Dichlormethan

langsam zugegeben. Nach weiteren 30 Minuten wurde durch Zugabe von Triethylamin der Aldehyd **24** freigesetzt und konnte mit einer Ausbeute von 45 % isoliert werden (Abbildung 3.15).

Parallel zu der Oxidation des Benzylalkohols **25** wurde ein weiterer Syntheseweg für den Aldehyd **24** entwickelt (Abbildung 3.16). Dieser basiert auf der Maskierung der späteren Aldehydfunktion mittels einer Acetalschätzung. So kann ein Zentralbaustein **26** dargestellt werden, welcher zwei freie Aldehydgruppen für den Aufbau einer Diterpyridinspezies enthält. Nach der Terpyridinsynthese kann der spätere Aldehyd demaskiert werden, um die für die Iminbildung benötigte Carbonylverbindung freizusetzen. Die Acetalschutzgruppe kann vergleichsweise einfach bei milden Temperaturen unter sauren Bedingungen gespalten und der Aldehyd zurückgewonnen werden.

Um den für die spätere Iminbildung benötigten Aldehyd zu maskieren, wurde 4-Brombenzaldehyd (**27**) mit 1,3-Propandiol (**28**) und katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure (Monohydrat) in Toluol für 12 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach der Aufarbeitung konnte das Acetal **29** mit einer Ausbeute von 71 % isoliert werden. LIU et al.^[40] konnten diese Reaktion durch Verwendung eines Wasserabscheiders mit einer höheren Ausbeute von 92 % durchführen. Durch besagte Apparatur wird dem System Wasser entzogen und dadurch das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite des Produkts verschoben. Auch die Verwendung wasserfreier *p*-Toluolsulfonsäure könnte die Ausbeute weiter erhöhen.

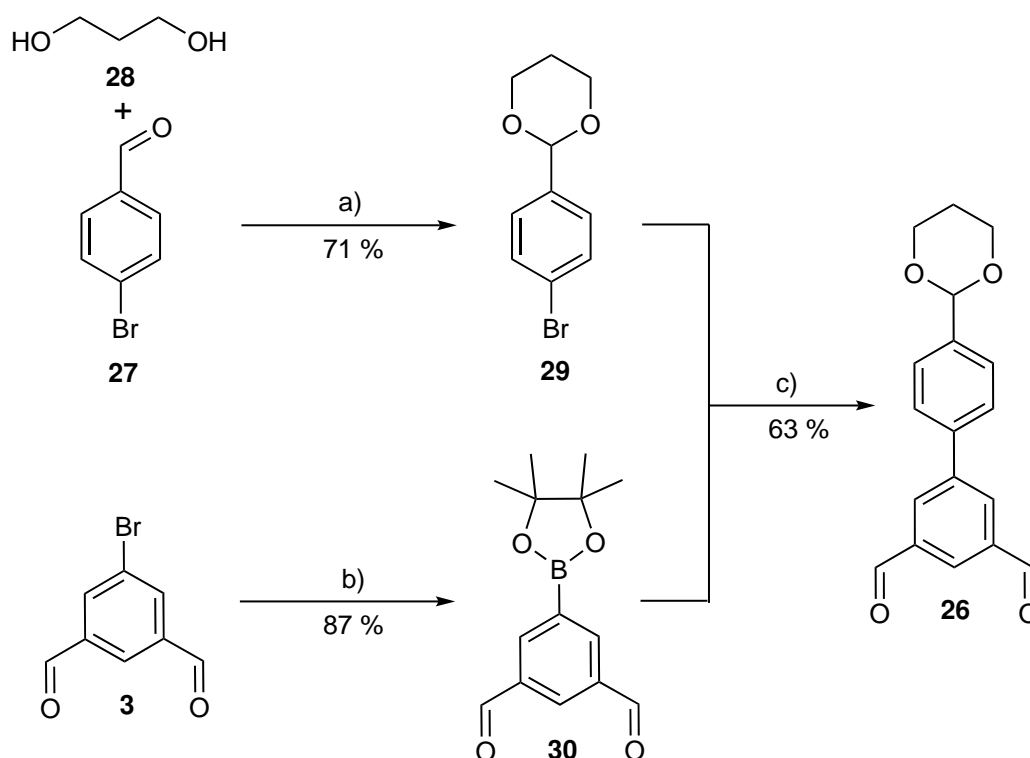


Abb. 3.16: Synthese des Biphenyls **26**. a) *p*-Toluolsulfonsäure, Toluol, 12 h, Rückfluss. b) Octamethyl-2,2'-bi-1,3,2-dioxaborolan, [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)chlorid, Kaliumacetat, 1,2-Dimethoxyethan, 18 h, 80 °C.

3 Imine und heteroleptische Komplexe zur orthogonalen Verknüpfung

Das Acetal **29** sollte im Anschluss mittels einer SUZUKI-Kupplung in den Dialdehyd **26** überführt werden. Dafür wurde zunächst der 5-Brom-substituierte Dialdehyd **3** mit Octamethyl-2,2'-bi-1,3,2-dioxaborolan, Kaliumacetat und [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)chlorid für zwei Tage bei 80 °C in 1,2-Dimethoxyethan in den Boronsäureester **30** überführt. Dieser konnte anschließend mit einer ähnlich guten Ausbeute (87 %) wie von FENG et al.^[41] (89 %) isoliert werden.

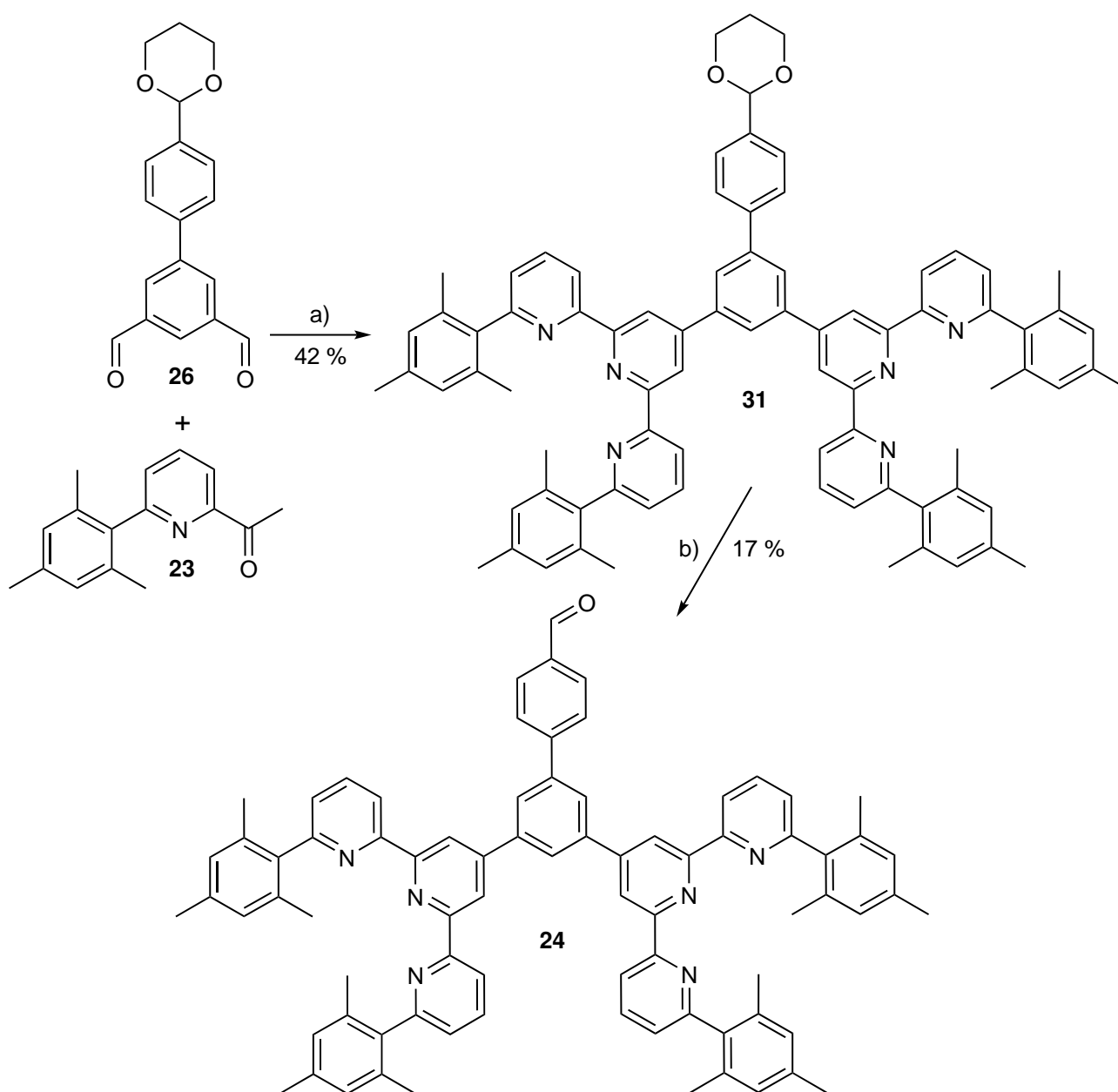


Abb. 3.17: Zweifache Terpyridinsynthese und Freisetzung des Aldehyden **24**. a) 1. Natriumhydroxid, Ethanol, 1 d, Raumtemperatur; 2. wässrige Ammoniaklösung, 3 d, Rückfluss. b) 1. Tetrahydrofuran, Salzsäure (2 M), 1 d, Raumtemperatur; 2. 4 h, Rückfluss.

Mittels der folgenden SUZUKI-Kupplung konnten der Dialdehyd **30** und das Acetal **29** zu dem Biphenyl **26** verknüpft werden. Dies gelang mit Kaliumacetat und [1,1'-Bis(diphenylphosphin)-ferrocen]palladium(II)chlorid in 1,4-Dioxan bei 80 °C für zwei Tage mit einer Ausbeute von 63 %. Die Umsetzung des Dialdehyden **26** zum Diterpyridin **31** erfolgte unter Verwendung von vier Äquivalenten des sterisch gehinderten 2-Acetylpyridinderivats **23** mit Natriumhydroxid in Ethanol für einen Tag sowie der anschließenden Zugabe von wässriger Ammoniaklösung und Erhitzen zum Rückfluss für drei Tage. Durch Filtration konnte das Produkt mit einer Ausbeute von 42 % isoliert werden (Abbildung 3.17).

Für die Entschüttung des Acetals **31** zum Aldehyd **24** wurde dieses in Tetrahydrofuran gelöst und das gleiche Volumen verdünnter Salzsäure (2 M) zugegeben. Nach Rühren bei Raumtemperatur für einen Tag wurde die Reaktionslösung neutralisiert und das Produkt aus der wässrigen Phase extrahiert. Durch ¹H-NMR-Spektroskopie konnte jedoch gezeigt werden, dass bisher nur wenig Startmaterial **31** umgesetzt worden war. Deshalb wurde das Rohprodukt erneut in Tetrahydrofuran gelöst, mit dem gleichen Volumen Salzsäure (2 M) versetzt und für vier Stunden zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde neutralisiert und das Produkt extrahiert. Durch Lösen in wenig Dichlormethan und der Zugabe von Methanol konnten 17 % des Aldehyds **24** sauber ausgefällt werden.

3.3.2 Koordinationseigenschaften in Dimethylsulfoxid

Im Anschluss an die Synthese wurden die Koordinationseigenschaften des sterisch anspruchsvollen Diterpyridins **24** zunächst in Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel untersucht. Als zu dem sterisch gehinderten Diterpyridin **24** komplementärer Ligand wurde erneut das ungehinderte Terpyridin **2** verwendet. Die Konzentrationen der Maßlösungen sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Tab. 3.3: Konzentrationen der Maßlösungen.

Substanz	Konzentration [mol · L ⁻¹]
2	5.5 · 10 ⁻³
24	1.5 · 10 ⁻³
Zn(OTf) ₂	40 · 10 ⁻³

Abbildung 3.18 a zeigt das ¹H-NMR-Spektrum des unkoordinierenden Diterpyridins **24**. Wie bereits in Kapitel 3.2.3 am Beispiel des sterisch anspruchsvollen Terpyridins **1** untersucht, zeigte auch das sterisch anspruchsvolle Diterpyridin **24** in Dimethylsulfoxid nahezu keine Koordination an die zugegebenen Zinkionen (Abbildung 3.18 b). Erst durch Zugabe des ungehinderten Terpyridins **2** wird der heteroleptische 1:1:1-Komplex in gebildet, dessen ¹H-NMR-Spektrum in Abbildung 3.18

3 Imine und heteroleptische Komplexe zur orthogonalen Verknüpfung

c gezeigt ist. Zum Vergleich sind ebenfalls die Spektren des homoleptischen 2:1- (Abbildung 3.18 d) sowie des 1:1-Komplexes (Abbildung 3.18 e) des sterisch ungehinderten Liganden **2** (Abbildung 3.18 f) mit Zink gezeigt.

Bei einem Vergleich der Spektren d, e und f mit dem Spektrum c des heteroleptischen 1:2:2-Komplexes $\mathbf{24} \cdot \text{Zn}_2 \cdot \mathbf{2}_2$ wird deutlich, dass möglicherweise noch Anteile der 1:1- oder der unkoordinierenden Spezies des sterisch ungehinderten Liganden mit Zink vorliegen. Durch die Überlagerung mit anderen Signalen und der grundsätzlichen Verbreiterung der Signale kann dies jedoch nicht vollständig verifiziert werden.

Als wichtiger Indikator für die erfolgreiche Bildung des heteroleptischen 1:1:1-Komplexes dient die Verschiebung der Mesitylenprotonen bei 6.95 ppm. Bei genauerer Betrachtung dieser Signale wird deutlich, dass das vorherige einfache Singulett in zwei nah beieinanderliegende Singulett bei 6.20 ppm und 6.17 ppm sowie ein weiteres Singulett bei 6.94 ppm aufspaltet (Spektrum c in Abbildung 3.18).

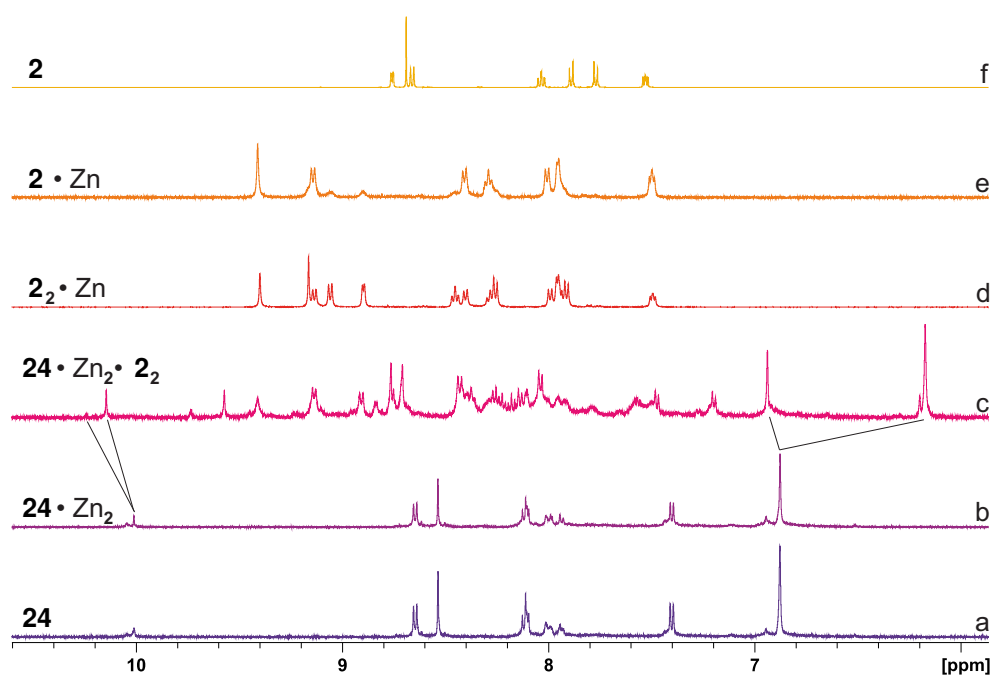


Abb. 3.18: ^1H -NMR-Spektren in Dimethylsulfoxid- d_6 . a: Diterpyridin **24**, b: Diterpyridin **24** mit zwei Zn, c: heteroleptischer 1:2:2-Komplex aus Diterpyridin **24** und zwei **2** mit zwei Zn, d: homoleptischer 2:1-Komplex des ungehinderten Terpyridins **2** mit Zn, e: 1:1-Komplex des Terpyridins **2** mit Zn, f: ungehindertes Terpyridin **2**.

Während die starke Hochfeldverschiebung der Mesitylenprotonen zu 6.17 ppm beziehungsweise 6.20 ppm auf die erfolgreiche Bildung eines heteroleptischen Komplexes zurückgeführt werden kann, gehören die nur leicht zu 6.94 ppm verschobenen Mesitylenprotonen vermutlich noch zu einem nicht koordinierendem Terpyridin. Möglich wäre die Bildung eines heteroleptischen Komplexes auf nur einer Seite des Diterpyridins **24**, während die andere Seite weiterhin frei vorliegt. Die leichte

Verschiebung der Mesitylenprotonen ins Tieffeld kann durch die Positivierung des Gesamtsystems durch die Koordination an das zweifach positiv geladene Zinkion erklärt werden.

Hierzu passt auch die Tieffeldverschiebung des Aldehydsignals von 10.00 ppm zu 10.15 ppm. Bei genauerer Betrachtung des Aldehydsignals des ^1H -NMR-Spektrums des teilweise gebildeten heteroleptischen Komplexes aus Spektrum c in Abbildung 3.18 wird deutlich, dass auch dieses in zwei unterschiedliche Signale aufspaltet: Neben dem bereits diskutierten Singulett bei 10.15 ppm ist eine weitere Spezies bei 10.24 ppm zu erkennen. Dies ist neben den unterschiedlichen Signalen der Mesitylenprotonen ein weiteres Indiz dafür, dass verschiedene Spezies gebildet wurden. Denkbar ist die zweifache Ausbildung des heteroleptischen Komplexes an beiden Terpyridinsubstituenten des Diterpyridins **24** mit Zink und dem sterisch ungehinderten Liganden **2** sowie eine parallel dazu vorliegende Spezies mit nur einem heteroleptischen Komplex und dem anderen Terpyridin als ungebundene Spezies.

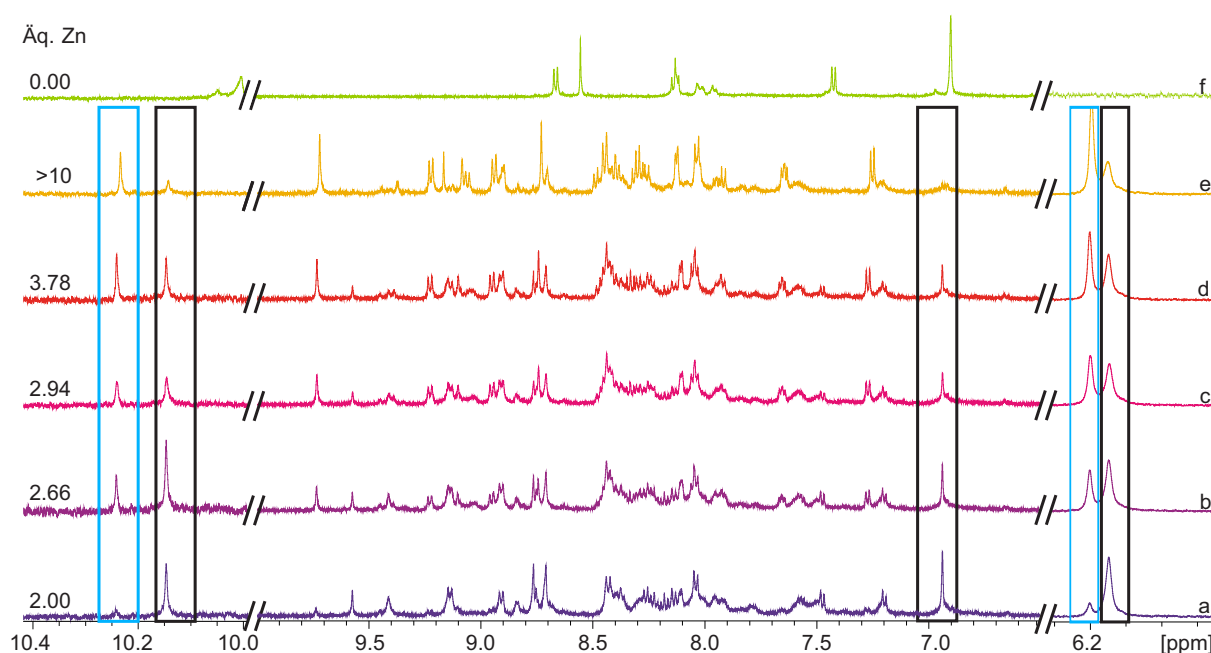


Abb. 3.19: ^1H -NMR-Spektren von dem heteroleptischen Komplex des Diterpyridins **24** und **2** mit verschiedenen Konzentrationen von Zink (Tabelle 3.4). Gezeigt sind drei Ausschnitte der Spektren in verschiedenen Vergrößerungen für eine bessere Sichtbarkeit der diskutierten Signale.

Um die Korrelation zwischen einem der Aldehydsignale bei 10.24 ppm und 10.15 ppm mit einem der Mesitylensignale bei 6.24 ppm beziehungsweise 6.15 ppm zu zeigen, wurde unter der Annahme, dass das Mesitylensignal bei 6.94 ppm einer nicht koordinierten sterisch gehinderten Terpyridinspezies entspricht, ein Äquivalent Zink zu diesem Signal zugegeben. Die entsprechenden ^1H -NMR-Spektren sind in Abbildung 3.19 a-e zusammengefasst, wobei die Bereiche der Mesitylenprotonen und Aldehydsignale zur besseren Sichtbarkeit vergrößert dargestellt sind. Zum Vergleich

3 Imine und heteroleptische Komplexe zur orthogonalen Verknüpfung

zeigt Abbildung 3.19 f das freie sterisch gehinderte Diterpyridin **24**. Die genauen Äquivalente der Zinkzugabe sind gemeinsam mit den normierten Integrationen der diskutierten Signale in Tabelle 3.4 zusammengefasst.

Tab. 3.4: Integration der Mesitylen- und Aldehydsignale.

Spektrum	10.24	10.15	6.94	6.20	6.17	6.94 +6.17	Äq. Zink gesamt	[ppm]
a	0.07	0.93	4.12	0.84	4.89	9.03	2.00	
b	0.29	0.71	2.33	3.07	4.93	7.26	2.66	
c	0.39	0.61	1.87	4.17	5.17	7.05	2.94	
d	0.51	0.49	1.87	4.59	4.31	6.20	3.78	
e	0.73	0.27	-	6.11	3.11	3.11	>10	

Das Aldehydproton und die Mesitylenprotonen des Diterpyridins **24** liegen in einem Verhältnis von 1:8 vor. Deshalb wurde für die Integration der Signale zunächst das Mesitylensignal des freien Diterpyridins **24** (Abbildung 3.19 d) bei 6.95 ppm auf 8 kalibriert. Dabei zeigte sich, dass das Aldehydsignal bei 10.00 ppm im Vergleich zu dem Mesitylensignal nur eine Intensität von 80 % aufweist und ein Integral von 0.8 und nicht wie erwartet von 1 hat. Das Mesitylensignal ist also um ein zehnfaches größer als das Aldehydsignal - dies muss für die Betrachtung und den Vergleich der Integrale der Aldehyd- und Mesitylensignale aus den Spektren a-e in Abbildung 3.19 berücksichtigt werden.

Außerdem wurde für eine bessere Übersichtlichkeit die Summe der Integrale der Aldehydsignale bei 10.24 ppm und 10.15 ppm normiert, so dass ihre Summe immer 1 beträgt. Dadurch wird jedoch für die Mesitylenprotonen kein Integral von 8, sondern von insgesamt 10 erwartet.

Beim Vergleich der Integrale der Signale bei 10.15 ppm mit der Summe der Integrale bei 6.94 ppm und 6.17 ppm wird deutlich, dass letztere Werte ungefähr das Zehnfache des Aldehydintegrals bei 10.15 ppm betragen (Tabelle 3.4). Dadurch können die Mesitylenprotonen bei 6.94 ppm und 6.17 ppm und der Aldehyd bei 10.15 ppm dem selben Molekül zugeordnet werden.

In den Spektren c und e ist der Wert nur leicht zu hoch, lediglich Spektrum d bildet mit einer Summe der Integrale der Signale bei 6.94 ppm und 6.17 ppm von insgesamt 6.20 statt dem Zehnfachen des Aldehydsignals bei 10.15 ppm, nämlich 4.90, eine Ausnahme. Die ungenauere Integration der Mesitylensignale in den Spektren c-e kann auf die partielle Überlagerung der beiden Signale zurückgeführt werden, wodurch die Integration nicht so exakt wie bei den Spektren a und b erfolgen konnte.

Durch die Zuordnung des Aldehydsignals bei 10.15 ppm zu den Mesitylensignalen bei 6.94 ppm sowie 6.17 ppm kann geschlossen werden, dass diese drei Signale (schwarzer Kasten in Abbildung 3.19 und Abbildung 3.20) zu dem heteroleptischen 1:1:1-Komplex des räumlich anspruchsvollen

Diterpyridins **24** mit dem sterisch ungehinderten Terpyridin **2** gehören. Dabei liegt eines der sterisch anspruchsvollen Terpyridine aus **24** frei vor (Mesitylensignal bei 6.94 ppm), während das andere sterisch anspruchsvolle Terpyridin den heteroleptischen Komplex mit dem sterisch ungehinderten Liganden **2** bildet (Mesitylensignal bei 6.17 ppm).

Folglich kann das dritte Mesitylensignal bei 6.20 ppm sowie das Aldehydsignal bei 10.24 ppm der doppelt koordinierenden Diterpyridinspezies **24** zugeordnet werden (blauer Kasten in Abbildung 3.19 und Abbildung 3.20). Dies wird auch bei einem Vergleich der in Tabelle 3.4 dargestellten Integrationen dieser Signale deutlich: wie schon bei dem freien Diterpyridin **24** aus Spektrum f sind die Werte der Mesitylenprotonen bei 6.20 ppm etwa zehnmal größer als die des zugehörigen Aldehydsignals bei 10.24 ppm.

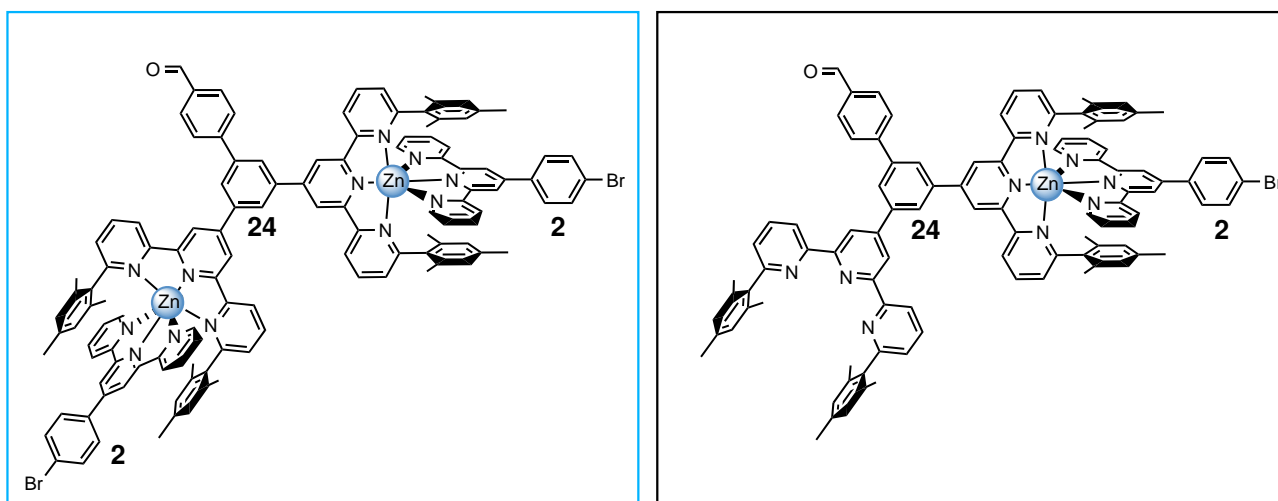


Abb. 3.20: Links: zweifach heteroleptischer Komplex des Diterpyridins **24** mit **2** und Zn, rechts: einfach heteroleptischer Komplex des Diterpyridins **24** mit zwei **2** und zwei Zn.

Durch einen Vergleich der beiden Aldehydsignale bei 10.24 ppm und 10.15 ppm über die Spektren a-e in Abbildung 3.19 wird außerdem deutlich, dass zunächst die nur einfach komplexierte Spezies (schwarzer Kasten) im Überschuss vorliegt. Durch die Zugabe von mehr Zinkionen bildet sich ein größerer Anteil der Spezies mit zwei heteroleptischen Komplexen (blauer Kasten), wodurch der Anteil des entsprechenden Aldehydsignals bei 10.24 ppm zunimmt und der Anteil des Aldehydsignals bei 10.15 ppm abnimmt.

Selbst durch einen mehr als zehnfachen Überschuss an Zinkionen konnte der zweifache heteroleptische Komplex (Aldehydsignal bei 10.24 ppm, blauer Kasten) jedoch nicht vollständig, sondern nur zu 73 % gebildet werden.

Zusammenfassend konnte durch die Spektren in Abbildung 3.19 sowie die Werte in Tabelle 3.4 gezeigt werden, dass bei einer stöchiometrisch genauen Zugabe von Zink (Spektrum a) jedes Diterpyridin **24** mindestens einen heteroleptischen Komplex mit dem sterisch ungehinderten

Terpyridin **2** bildet. Neben der einfach koordinierenden Spezies (Mesitylensignale bei 6.94 ppm und 6.17 ppm, Aldehydsignal bei 10.15 ppm) liegt auch die doppelt koordinierende Spezies (Mesitylsignal bei 6.20 ppm, Aldehydsignal bei 10.20 ppm) bereits vor, wenn auch nur zu 7 %. Durch die Zugabe eines starken Überschusses an Zinkionen kann der Anteil der doppelt koordinierenden Spezies deutlich erhöht werden.

Da die Bildung der heteroleptischen Komplexe in Dimethylsulfoxid wie durch Abbildung 3.18 und 3.19 gezeigt bei einer stöchiometrischen Menge Zink nicht zuverlässig nachgewiesen werden konnte und primär das einfach koordinierende Diterpyridin **24** vorlag, sollte im Folgenden Chloroform als nicht koordinierendes Lösungsmittel verwendet werden.

3.3.3 Koordinationseigenschaften in Chloroform

Da sich Zinktriflat in Chloroform nicht löst, wurde dieses zunächst in wenig Methanol gelöst zugegeben. Da so jedoch alle Lösungen einige Mikroliter Methanol enthielten, wurden die Terpyridine, welche eine schlechte Löslichkeit in Methanol aufweisen, direkt als unlöslicher Niederschlag abgeschieden. Deshalb wurde Zinktriflat im Folgenden auf 10 µg genau in die NMR-Röhrchen eingewogen und dann die entsprechend benötigte Menge der Maßlösungen (Konzentrationen siehe Tabelle 3.5) der Liganden für jede Probe einzeln bestimmt und zugegeben. Durch die Koordination der Liganden kann das Zink vollständig in Lösung gebracht und die Verwendung eines Lösungsmittelgemischs umgangen werden.

Tab. 3.5: Konzentrationen der Maßlösungen.

Substanz	Konzentration [mol · L ⁻¹]
2	26 · 10 ⁻³
24	21 · 10 ⁻³

Abbildung 3.21 a zeigt das ¹H-NMR-Spektrum des räumlich anspruchsvollen Diterpyridins **24** in deuteriertem Chloroform. Anders als bei der Verwendung von Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel koordiniert das räumlich anspruchsvolle Diterpyridin **24** in Chloroform vollständig an das Zink und bildet den **24**·Zn₂-Komplex, dessen ¹H-NMR-Spektrum in Abbildung 3.21 b gezeigt wird. Dadurch werden ebenfalls die in Kapitel 3.2.4 aufgestellten Vermutungen über die Koordination der Dimethylsulfoxidliganden an das Zink gestärkt. Neben der leichten Tieffeldverschiebung des Aldehydsignals von 10.06 ppm zu 10.10 ppm verschieben sich insbesondere die Terpyridinsignale, wie in Abbildung 3.21 von Spektrum a zu Spektrum b markiert. Besonders deutlich ist die Verschiebung des 3',5'-Terpyridinsinguletts von 8.67 ppm zu 8.73 ppm sowie die Verschiebung des

in Spektrum a mit diesem Signal überlagernden 3,3''-Terpyridinsignals von 8.66 ppm zu 8.57 ppm (Abbildung 3.21 b).

Auch die Mesitylenprotonen werden von 6.90 ppm zu 6.98 ppm leicht verschoben. Abbildung 3.21 f zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des unkomplexierten, sterisch ungehinderten Liganden **2**. Abbildung 3.21 d und e zeigen die ^1H -NMR-Spektren des potentiellen 1:1-Komplexes sowie des homoleptischen 2:1-Komplexes des ungehinderten Terpyridins **2** mit Zink. Bei Zugabe des Liganden **2** zum Zinktriflat in Chloroform bildete sich jedoch direkt ein farbloser, nicht mehr in Lösung zu bringender Niederschlag. Beim Vergleich der Spektren d und e mit dem Spektrum f wird deutlich, dass auch in den Spektren d und e nur Signale des unkoordinierten Liganden **2** vorliegen und die gebildeten Komplexe als unlöslicher Niederschlag vollständig dem System entzogen worden sind.

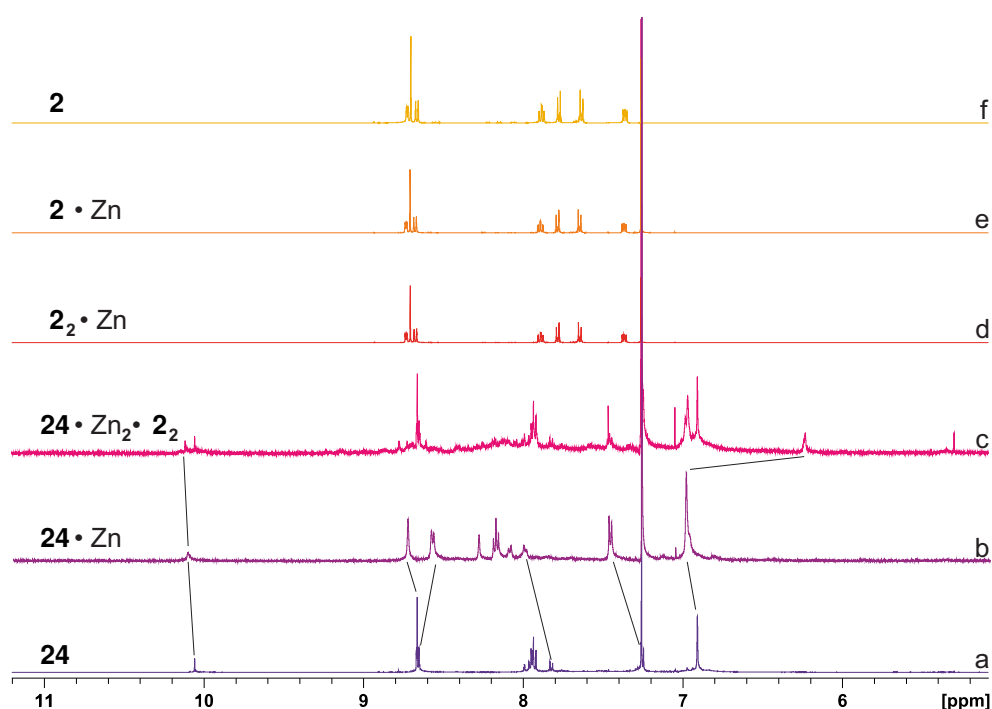


Abb. 3.21: ^1H -NMR-Spektren in Chloroform- d_1 . a: Diterpyridin **24**. b: Diterpyridin **24** mit zwei Zn. c: Diterpyridin **24** mit zwei Zn und zwei **2**. d: homoleptischer 2:1-Komplex des sterisch ungehinderten Terpyridins **2** mit Zn. e: 1:1-Komplex von **2** mit Zn. f: sterisch ungehindertes Terpyridin **2**.

Spektrum c zeigt das ^1H -NMR-Spektrum der Mischung nach der Zugabe des komplementären, ungehinderten Liganden **2** zu der 2:1-Lösung aus Zink und sterisch anspruchsvollem Diterpyridin **24**. Während der Zugabe des Terpyridins **2** bildete sich im NMR-Röhrchen ein starker Niederschlag. Verglichen mit dem ^1H -NMR-Spektrum des unkoordinierten Diterpyridins **24** in Abbildung 3.21 a wird deutlich, dass dieses noch zu einem großen Teil unkoordiniert vorliegt. Gleichzeitig sind keine Signale des sterisch ungehinderten Terpyridins **2** (Abbildung 3.21 a) zu sehen. Daraus folgt, dass große Teile des ungehinderten Liganden **2** wie bereits aus Spektrum d und e bekannt als

unlöslicher Niederschlag dem System entzogen wurden. Trotzdem konnten einige der ungehinderten Liganden **2** mit dem sterisch anspruchsvollen Diterpyridin **24** einen heteroleptischen Komplex bilden, welcher in Lösung blieb. Dies kann im Besonderen durch die Verschiebung des Signals der Mesitylenprotonen von 6.92 ppm zu 6.24 ppm belegt werden. Auch das Aldehydsignal bei 10.06 ppm erfährt eine Verschiebung zu 10.12 ppm.

Auch wenn, wie durch Abbildung 3.21 c deutlich wurde, der heteroleptische Komplex teilweise gebildet werden konnte, konnte durch die schlechte Löslichkeit der homoleptischen Komplexe des als Kappen (Endgruppen) verwendeten sterisch ungehinderten Terpyridins **2** keine vollständige Umsetzung erreicht werden. Deshalb wurde im Folgenden die Löslichkeit der einzelnen Komponenten verbessert, um die Bildung der heteroleptischen 1:2:2-Komplexe in Chloroform zu ermöglichen.

3.3.4 Verbesserung der Löslichkeit

Da die Löslichkeit der in Kapitel 3.3.3 untersuchten Komplexe des räumlich anspruchsvollen Diterpyridins **24** mit dem sterisch ungehinderten Terpyridin **2** in Chloroform nicht ausreichte, wurde versucht, die Löslichkeit des Gesamtsystems zu verbessern. Dafür können verschiedene Modifikationen vorgenommen werden. Eine Möglichkeit ist die Verwendung anderer Zentralatome mit gegebenenfalls anderen Gegenionen, welche zum einen die Löslichkeit der homoleptischen Komplexe um das Terpyridin **2** und zum anderen auch die Löslichkeit der heteroleptischen Komplexe verbessern könnten. Zink(II) wurde sorgfältig ausgewählt, weil es durch seinen Diamagnetismus die Aufnahme und Analyse der NMR-Spektren erleichtert sowie auf Grund seiner Koordinationssphäre 6 freie Koordinationsstellen für die Pyridinringe von zwei Terpyridinen bietet.

Das Triflatanion (CF_3SO_3^-) ist ein vergleichsweise stabiles Anion, dessen negative Ladung über die drei Sauerstoffatome gleichmäßig verteilt wird. Es kann also davon ausgegangen werden, dass sich das Triflatanion aufgrund seiner Stabilität verhältnismäßig weit weg von dem gebildeten Komplex befindet und als vergleichsweise kleines, kugelförmiges Ion die Löslichkeit des Gesamtsystems nicht verbessert.

Aufgrund der positiven Eigenschaften des Zink(II) bezüglich der Koordination und Analytik der Komplexe sollte dieses beibehalten und stattdessen das Gegenion ausgetauscht werden, um so die Löslichkeit des Gesamtsystems um das Diterpyridin **24** zu erhöhen.

Substitution des Anions

Eine Möglichkeit, um die Löslichkeit des Gesamtsystems zu verbessern und die Bildung unlöslicher homoleptischer Komplexe des sterisch ungehinderten Terpyridins **2** zu vermeiden, ist die Verwendung größerer, in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform besser löslicheren Gegenionen für das Zentralatom Zink.

Dafür sollten Boranionen mit vier Phenylsubstituenten als Gegenionen verwendet werden. Zunächst wurde versucht, aus Zinkchlorid mit verschiedenen Natriumsalzen einen Ionentausch vorzunehmen. Dabei sollte Natriumchlorid als wasserlösliches Salz gebildet und das organische Produkt entweder durch Phasentrennung oder durch Ausfällen aus Wasser und anschließender Filtration abgetrennt werden.

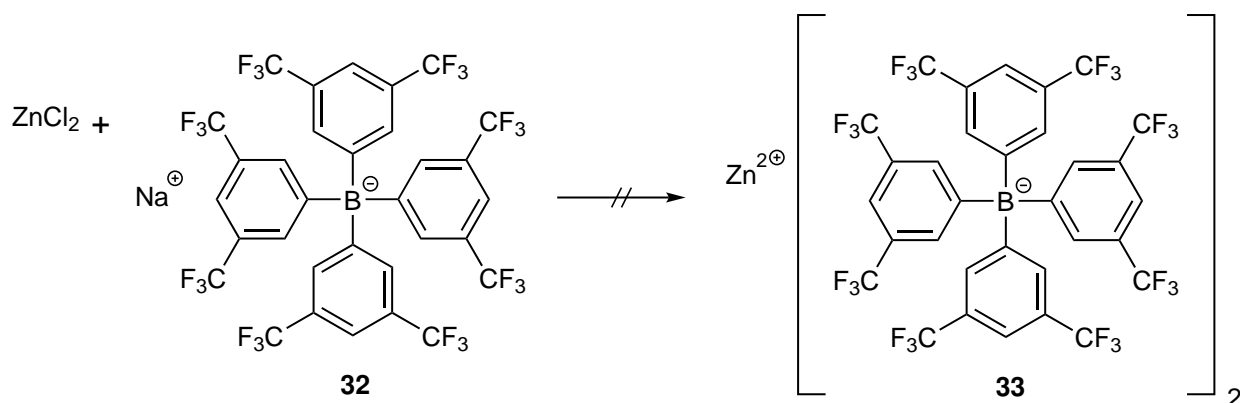


Abb. 3.22: Versuch des Ionentausches zum Zinksalz **33**.

Natriumtetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat wurde von Torben Duden^[42] im Rahmen seiner Dissertation synthetisiert und wurde in Methanol gelöst zu einer Lösung aus Zinkchlorid, ebenfalls in Methanol, gegeben. Die Lösung wurde für zwei Tage gerührt und anschließend wässrig aufgearbeitet. Dabei wurde ein farbloses Öl erhalten, welches viele verschiedene Signale im ^1H -NMR-Spektrum zeigte. Auch eine analoge Durchführung der Reaktion mit Erhitzen unter Rückfluss für ebenfalls zwei Tage führte nicht zu einer erfolgreichen Isolation des Produktes **33**.

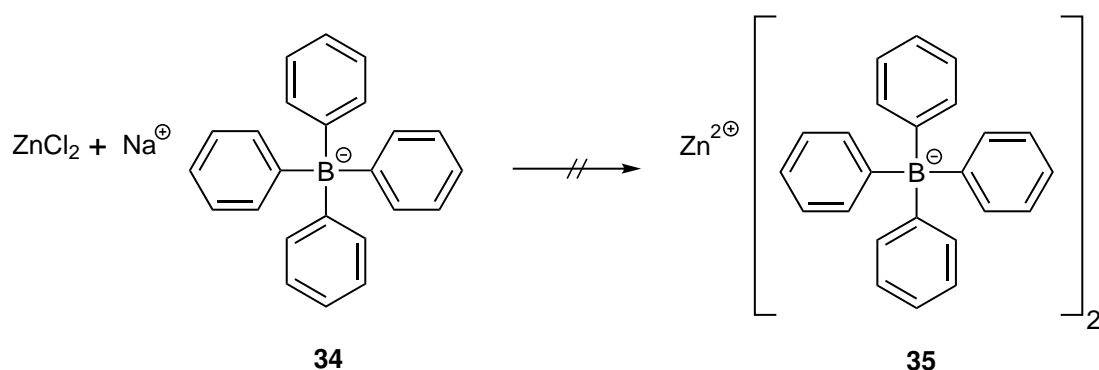


Abb. 3.23: Die Umsetzung des Natriumsalzes **34** zum Zinksalz **35** verlief nicht erfolgreich.

Im nächsten Schritt wurde kein festes Zinkchlorid, sondern eine Lösung in Tetrahydrofuran verwendet und mit Natriumtetraphenylborat, ebenfalls in Tetrahydrofuran gelöst, umgesetzt

3 Imine und heteroleptische Komplexe zur orthogonalen Verknüpfung

(Abbildung 3.23). Nach einem Tag Rühren bei Raumtemperatur wurde der gebildete Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Sowohl der Niederschlag als auch der nach Einengen aus dem Filtrat gewonnene Feststoff wiesen eine Vielzahl von Signalen im ^1H -NMR-Spektrum auf. Auch das Lösen des Feststoffes aus dem Filtrat in Diethylether und Waschen mit Wasser führte zu keinem eindeutigen ^1H -NMR-Spektrum.

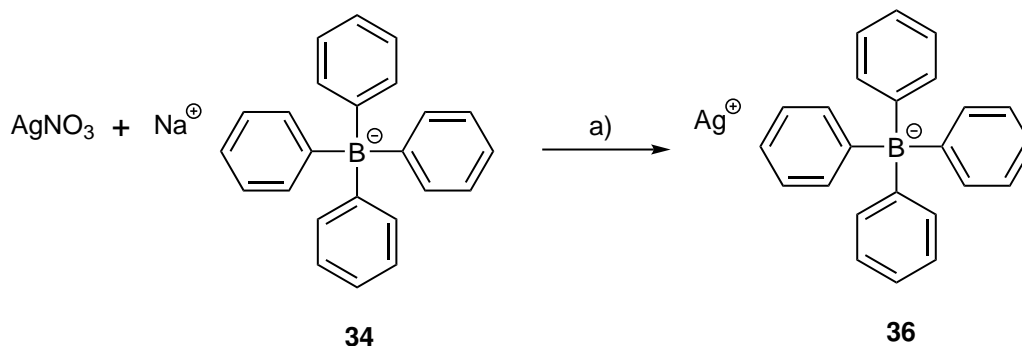


Abb. 3.24: Umsalzen zum Silbersalz **36**. a) Wasser, 30 min, Raumtemperatur.

Eine Alternative zu dem Ionentausch zwischen dem organischen Natriumsalz **34** und Zinkchlorid könnte die vorherige Umsetzung mit Silbernitrat zum Silbertetrakisphenylborat **36** bieten. Die Synthese des Silbertetrakisphenylborats **36** ist bereits seit 1986 durch JORDAN et al.^[43] bekannt, jedoch ohne genau bestimmte Ausbeute. Die Reaktion wurde analog durchgeführt und das Natriumsalz **34** in Wasser vorgelegt (Abbildung 3.24). Bereits während der Zugabe von Silbernitrat, ebenfalls in Wasser gelöst, wurde ein farbloser Feststoff aus der Lösung abgeschieden. Das Silbersalz **36** wurde durch Filtration und Trocknen im Vakuum wie von JORDAN et al.^[43] beschrieben mit einer möglicherweise quantitativen Ausbeute erhalten. Dieser Niederschlag konnte jedoch nicht wieder in Lösung gebracht werden, weshalb ein erneutes Umsalzen mit Zinkchlorid nicht möglich war und ebenfalls keine Analytik durchgeführt werden konnte. Daher kann keine genaue Aussage über die Ausbeute des Silbersalzes **36** getroffen werden.

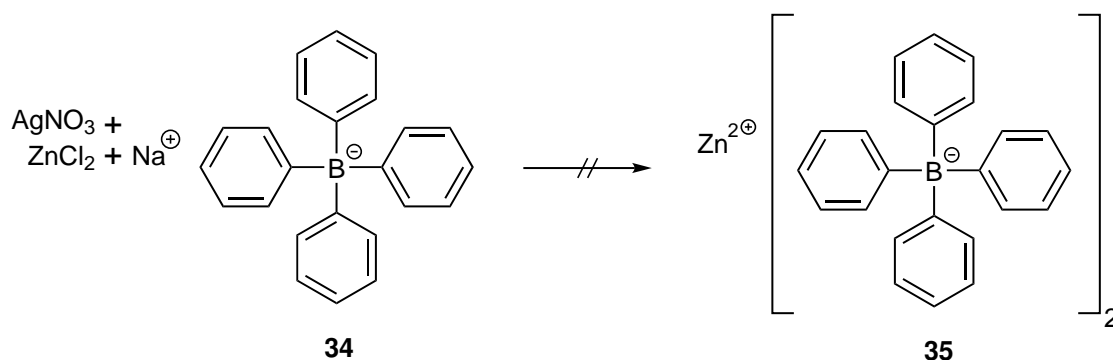


Abb. 3.25: Umsalzversuch zum Zinksalz **35**.

Im nächsten Schritt wurde das Natriumsalz **34** mit Zinkchlorid in Wasser vorgelegt und eine Silbernitratlösung, ebenfalls in Wasser, zugegeben. Aber auch durch diesen in-situ-Ionentausch konnte das Zinksalz **35** nicht erhalten werden (Abbildung 3.25), stattdessen wurde erneut das unlösliche Silbersalz **36** gebildet.

Wie durch die erfolgreiche Umsetzung des Natriumsalzes **34** mit Silbernitrat gezeigt wurde, lässt sich das Tetraphenylborat **34** grundsätzlich erfolgreich umsalzen. Die Problematik scheint also in der Kombination mit dem Zinkchlorid oder an dem stabilen Zinkchlorid selbst zu liegen. Deshalb wurde dieses variiert und im Folgenden Zinknitrat verwendet. So konnte auf das Zinkchlorid verzichtet und durch Verwendung des Nitrats gleichzeitig möglichst nah an dem bereits erfolgreich durchgeführten Ionentausch zum Silbersalz **36** (Abbildung 3.24) gearbeitet werden. Die Reaktion wurde analog in Wasser durchgeführt, jedoch konnte keine Bildung eines Feststoffes beobachtet werden. Deshalb wurde mit Diethylether extrahiert, wodurch jedoch nur das Natriumsalz **34** zurückgewonnen wurde.

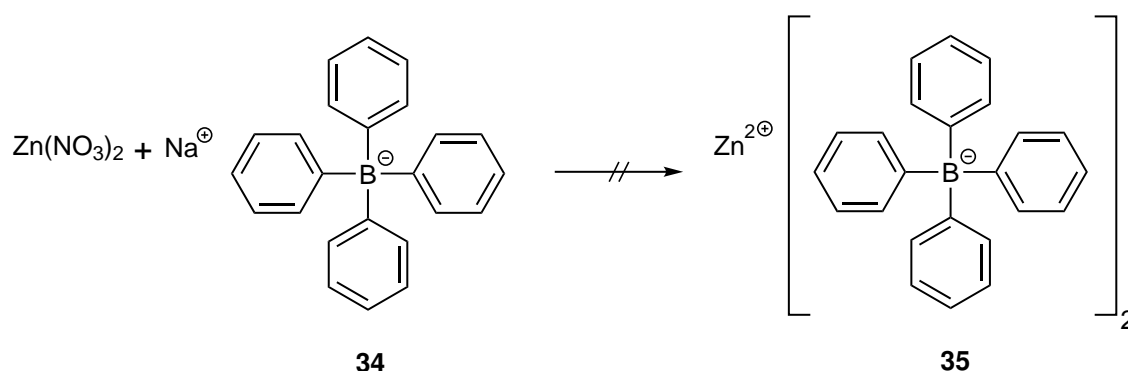


Abb. 3.26: Die Umsetzung zum Zinksalz **35** verlief nicht erfolgreich.

Zusammenfassend konnte das Zinkion mit einem organischen Gegenion als das Triflat nicht isoliert werden. Dies könnte möglicherweise an dem zweifach positiven Zinkion liegen, welches eine höhere Ladungsdichte als die einfach positiv geladenen Silber- oder Natriumionen aufweist.

Zuletzt wurde versucht, den Ionentausch direkt während der Bildung der Komplexe vorzunehmen. Dafür wurde das Natriumsalz **34** in Chloroform zu dem exakt abgewogenen Zinktriflat gegeben und das sterisch anspruchsvolle Diterpyridin **24** sowie das ungehinderte Terpyridin **2** zugegeben. Bei der Zugabe des Terpyridins **2** bildete sich jedoch erneut ein starker Niederschlag, welcher wie bereits in Kapitel 3.3.3 diskutiert auf die homoleptischen Komplexe des Terpyridins **2** zurückgeführt werden konnte.

Da auch durch in-situ-Umsalzen der heteroleptische 1:2:2-Komplex aus dem Diterpyridin **24** und dem sterisch ungehinderten Terpyridin **2** folglich nicht vollständig gebildet werden konnte, wurde im nächsten Schritt orientiert an ROMANATO et al.^[44] verfahren. Diese stellten das Kalium[tetrakis(pentafluorphenyl)borat] mit einer Ausbeute von 76 % erfolgreich her. Analog

3 Imine und heteroleptische Komplexe zur orthogonalen Verknüpfung

dazu wurde Brompentafluorbenzol (**37**) in Diethylether auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und mit *n*-Butyllithium versetzt. Nach einer Stunde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde Bortrichlorid in *n*-Hexan langsam zugegeben und die Lösung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Dabei entstand eine farblose Suspension, zu der anders als bei ROMANATO et al.^[44] nicht Kalium- sondern Zinkchlorid in großem Überschuss zugegeben wurde.

Nach wässriger Aufarbeitung konnte ein farbloses Öl erhalten werden, welches mehrfach in *n*-Heptan suspendiert wurde. Nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur bildete sich ein Feststoff, welcher abfiltriert wurde. Das Zinksalz **38** konnte so mit einer Ausbeute von 17 % erfolgreich isoliert werden (Abbildung 3.27). Die Ausbeute könnte vermutlich durch Einengen und erneutes Ausfällen der *n*-Heptan-Lösungen oder durch eine kontinuierliche Extraktion der wässrigen Phase aus der Aufarbeitung deutlich erhöht werden, aber da in diesem Fall bereits ausreichend Material für die Koordinationsversuche zur Verfügung stand, wurde auf eine weitere Aufarbeitung verzichtet.

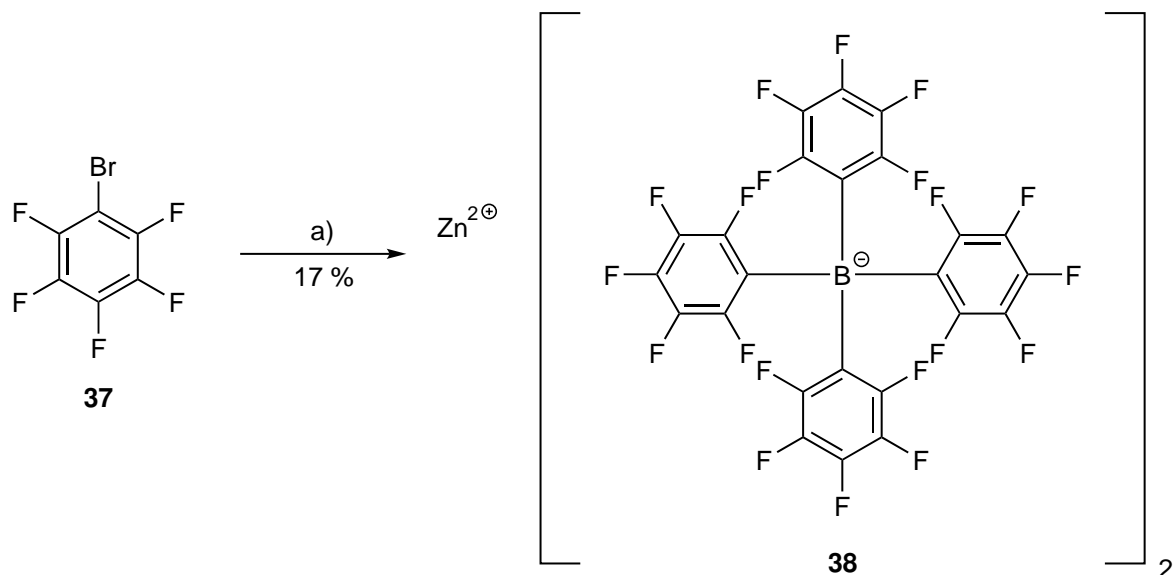


Abb. 3.27: Synthese des Zinksalzes **38**. a) 1. Diethylether, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, *n*-Butyllithium, $-78\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow$ Raumtemperatur über 12 h; 2. Zinkchlorid, 1 h, Raumtemperatur.

Das erfolgreich hergestellte Zinksalz **38** wies wie erhofft eine gute Löslichkeit nicht nur in polaren Lösungsmitteln wie Aceton und Methanol, sondern insbesondere auch in unpolaren Lösungsmitteln wie Chloroform und Dichlormethan auf.

3.3.5 Koordination mit modifiziertem Gegenion

Da nun das chloroformlösliche Zinksalz **38** zur Verfügung stand, wurden die Koordinationsversuche mit dem sterisch gehinderten Diterpyridin **24** und dem ungehinderten Terpyridin **2** mit dem neuen Zinksalz **38** wiederholt. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde das Zinksalz **38** in Abbildung 3.28

mit einem * gekennzeichnet und daher Zn* als Abkürzung des Salzes **38** verwendet. Tabelle 3.6 zeigt die Konzentrationen der Maßlösungen. Spektrum a zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des sterisch gehinderten Diterpyridins **24**, zum Vergleich ist ebenfalls dessen ^1H -NMR-Spektrum mit dem zuvor verwendeten Zinktriflat zur Bildung des **24**·Zn₂-Komplexes mit den bereits in Kapitel 3.3.3 diskutierten und markierten Verschiebungen der Signale gezeigt (Abbildung 3.28 b). Spektrum c zeigt das ^1H -NMR-Spektrum der versuchten Bildung desselben Komplexes mit dem neuen Tetraphenylboratanion.

Tab. 3.6: Konzentrationen der Maßlösungen.

Substanz	Konzentration [mol · L ⁻¹]
2	$34 \cdot 10^{-3}$
24	$6 \cdot 10^{-3}$
38	$38 \cdot 10^{-3}$

Bei der Zugabe des Zinksalzes **38** zu dem Diterpyrid **24** bildete sich direkt ein leichter Niederschlag, der auch durch die Verwendung eines Ultraschallbads nicht wieder in Lösung zu bringen war. Dass große Teile der komplexierten **24**-Spezies nicht mehr in der Lösung vorhanden waren, wird auch bei dem Vergleich des entsprechenden Spektrums c mit den Spektren a und b deutlich. Das Aldehydsignal bei 10.06 ppm beziehungsweise 10.11 ppm ist in Spektrum c nahezu komplett verschwunden und auch die meisten anderen Signale sind kaum noch zu erkennen. Der Diterpyridinkomplex **24**·Zn*₂ konnte folglich vermutlich gebildet werden, weist aber eine deutlich schlechtere Löslichkeit als das Triflatanalogon in Chloroform auf.

Zum Vergleich zeigt Abbildung 3.28 g das ^1H -NMR-Spektrum des unkoordinierten Liganden **2** und Abbildung 3.28 f und e die Spektren des 1:1- sowie des homoleptische 2:1-Komplexes mit dem Zinkion **38**. Bei Vergleich dieser Spektren mit dem Spektrum d des potentiellen heteroleptischen Komplexes am Zinksalz **38** wird deutlich, dass dieser nicht gebildet wurde. Stattdessen sind in Spektrum d lediglich Signale der Spezies des 1:1-Komplexes des ungehinderten Terpyridins **2** mit Zn* vorhanden. Daher kann vermutet werden, dass die teilweise koordinierte Diterpyridinspezies **24** als unlöslicher Niederschlag dem System entzogen wurde. Die Verwendung des chloroformlöslichen Zinksalzes **38** führte folglich nicht zu einer besseren Löslichkeit des Systems, sondern führte direkt zu einer in Chloroform unlöslichen Spezies des Diterpyridins **24**.

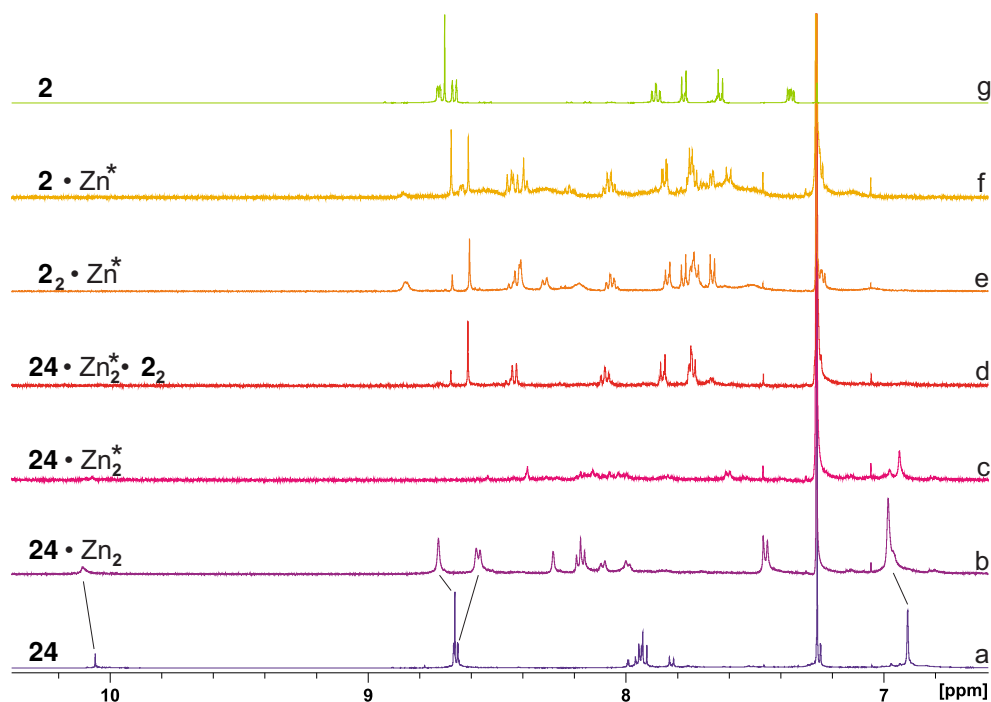


Abb. 3.28: ^1H -NMR-Spektren in Chloroform- d_1 . a: Diterpyridin **24**. b: $\mathbf{24} \cdot \text{Zn}_2$. c: **24** mit zwei Zn^* . d: Diterpyridin **24** mit zwei Zn^* und zwei sterisch ungehinderten Terpyridinen **2**. e: zwei **2** mit einem Zn^* . f: ein sterisch ungehindertes Terpyridin **2** mit einem Zn^* . g: freies, sterisch ungehindertes Terpyridin **2**.

3.3.6 Ethylhexyloxysubstituiertes Terpyridin **42**

Da sich Zinktriflat als beste Quelle für das Zentralatom der heteroleptischen Terpyridinkomplexe erwiesen hatte und außerdem besonders die Bildung homoleptischer 2:1-Komplexe des sterisch ungehinderten Terpyridins **2** die Ausbildung des heteroleptischen 1:2:2-Komplexes verhinderte, wurde versucht, das Terpyridin **2** in ein besser lösliches Derivat zu überführen. Um die Löslichkeit einer Verbindung in unpolaren Lösungsmitteln wie Chloroform zu erhöhen, eignet sich besonders die Einführung verzweigter, aliphatischer Substituenten.^[45] Dafür kann beispielsweise der 2-Ethylhexylrest verwendet werden, welcher sich nicht nur durch seine aliphatische Verzweigung auszeichnet, sondern die Löslichkeit außerdem durch das Stereozentrum an der CH-Gruppe erhöht. Der 2-Ethylhexylsubstituent kann beispielsweise durch Umsetzung von 2-Ethylhexylbromid als racemisches Gemisch mit einem Phenol im Rahmen einer WILLIAMSON-Ethersynthese eingeführt werden.

Um das Terpyridin **2** entsprechend zu modifizieren, wurde, zur Vorbereitung der Aldehydspezies, zuerst einer Synthese von TURKOGLU et al.^[46] folgend 4-Hydroxybenzaldehyd **39** mit Kaliumcarbonat und 2-Ethylhexylbromid **40** in *N,N*-Dimethylformamid für einen Tag auf 80 °C erhitzt. Nach wässriger Aufarbeitung und anschließender Säulenchromatographie konnte der Benzaldehyd **41** mit einer Ausbeute von 78 % erhalten werden (Lit.^[46]: 98 %).

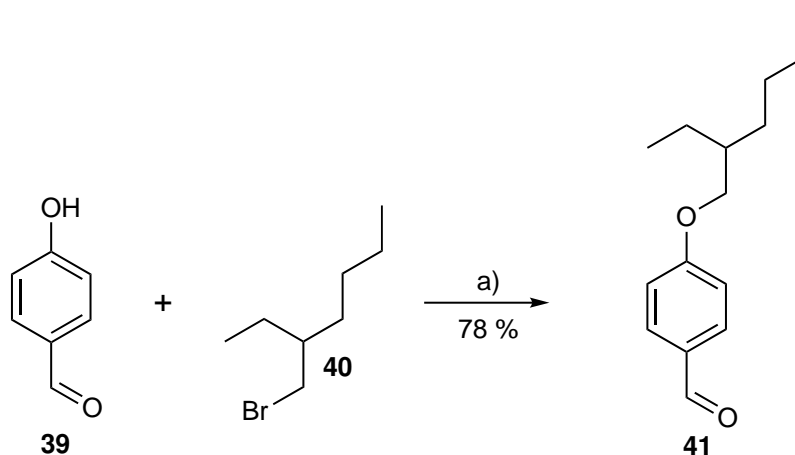


Abb. 3.29: Synthese des Ethers **41**. a) Kaliumcarbonat, *N,N*-Dimethylformamid, 1 d, 80 °C.

Zur Überführung in ein sterisch ungehindertes, gut lösliches Terpyridin wurde der Aldehyd **41** mit zwei Äquivalenten 2-Acetylpyridin (**4**) und Kaliumhydroxid für drei Stunden bei Raumtemperatur in Ethanol gerührt. Nach Zugabe von wässriger Ammoniaklösung wurde für drei Tage zum Rückfluss erhitzt. Anders als bei den meisten zuvor synthetisierten Terpyridinen konnte das Ethylhexyloxyderivat **42** aufgrund seiner guten Löslichkeit nicht als Feststoff durch Filtration gewonnen werden. Stattdessen wurde das Ethanol im Vakuum entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Nach wässriger Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie konnte das Produkt mit einer Ausbeute von 75 % isoliert werden (Abbildung 3.30).

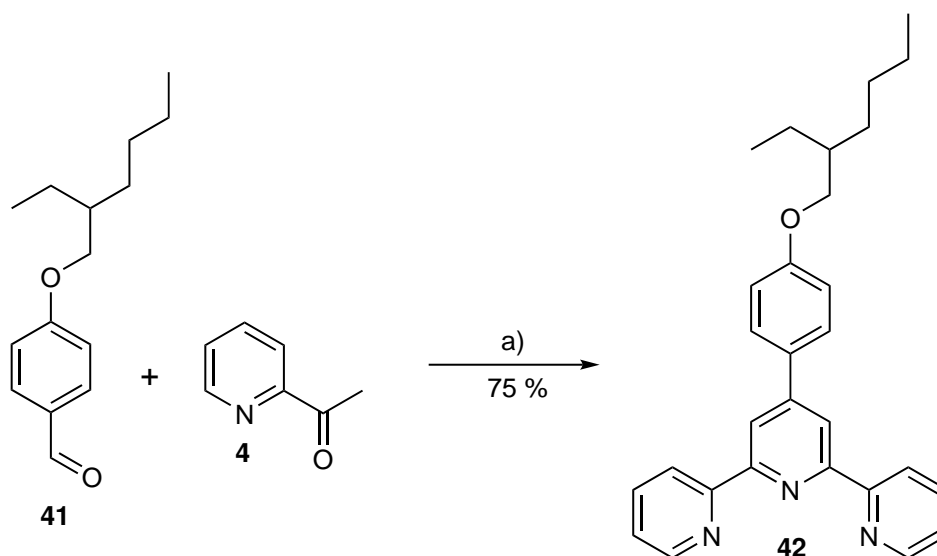


Abb. 3.30: Synthese des Ethylhexyloxyterpyridins **42**. a) 1. Kaliumhydroxid, Ethanol, 3 h, Raumtemperatur; 2. wässrige Ammoniaklösung, 3 d, Rückfluss.

3.3.7 Koordination des Diterpyridins **24** mit der modifizierten Kappe **42**

Um zu überprüfen, ob das modifizierte Terpyridin **42** die Löslichkeit des heteroleptischen 1:2:2-Komplexes mit dem Diterpyridin **24** erfolgreich verbessern kann, wurde wieder auf Zinktriflat als Quelle für das Zentralatom zurückgegriffen, da die Komplexbildungsversuche mit dem besser löslichen Tetraphenylborat als Gegenion, wie in Kapitel 3.3.4 beschrieben, nicht zu einer besseren Löslichkeit der Komplexe mit dem sterisch anspruchsvollen Diterpyridin **24** führten. Während Zinktriflat auf 10 µg genau in die NMR-Röhrchen eingewogen wurde, wurden von den Liganden Maßlösungen mit den in Tabelle 3.7 gezeigten Konzentrationen angefertigt. Die relevanten ¹H-NMR-Spektren sind in Abbildung 3.31 zusammengefasst. Abbildung 3.31 b zeigt das Spektrum des Diterpyridins **24** mit zwei Zinkionen. Die Verschiebung dieser Signale wurde bereits in Kapitel 3.3.3 diskutiert.

Tab. 3.7: Konzentrationen der Maßlösungen.

Substanz	Konzentration [mol · L ⁻¹]
24	12 · 10 ⁻³
42	43 · 10 ⁻³

Abbildung 3.31 c zeigt das ¹H-NMR-Spektrum des zweifachen heteroleptischen Komplexes mit dem sterisch ungehinderten Terpyridin **42**. Besonders auffällig ist hierbei die charakteristische Verschiebung des Signals für die Mesitylenprotonen von 6.99 ppm (Spektrum b) zu 6.24 ppm (Spektrum c), welche für die erfolgreiche Bildung des heteroleptischen Komplexes spricht. Auch das Aldehyd-Signal erfährt eine deutliche Verschiebung von 10.11 ppm (Spektrum b) zu 10.00 ppm (Spektrum c). Abbildung 3.31 f zeigt vergleichsweise das ¹H-NMR-Spektrum des sterisch ungehinderten Terpyridins **42**, welches in Spektrum e den 1:1-Komplex und in Spektrum d den 2:1-Komplex mit einem Zinkion gebildet hat.

Die Signale in Spektrum e sind stark verbreitert, dies spricht für eine starke Dynamik des Systems und einen schnellen Austausch der Liganden am Zentralatom relativ zur NMR-Zeitskala. In Spektrum d wird der 2:1-Komplex des Terpyridins **42** mit Zink gebildet. Dabei sind wieder einige scharfe Signale zu erkennen, besonders deutlich ist die Verschiebung des Singuletts der 3',5'-Terpyridinprotonen von 8.72 ppm (Spektrum f) zu 8.87 ppm (Spektrum e).

In Spektrum d sind jedoch auch noch verbreiterte Signale zu erkennen, was für eine unpräzise Stöchiometrie bei der Bildung des 2:1-Komplexes des ungehinderten Terpyridins **42** mit Zink sprechen könnte. Beim Vergleich der Spektren d, e und f mit dem Spektrum des heteroleptischen Komplexes **24**·Zn₂·**42**₂ (Spektrum c) wird deutlich, dass in Spektrum c keine Spezies des freien Liganden **42** (Spektrum f), des 1:1-Komplexes **42**·Zn (Spektrum e) und des 2:1-Komplexes

42₂·Zn (Spektrum d) mehr enthalten sind. Durch den Einsatz des ethylhexyloxysubstituierten Terpyridins **42** als gut lösliche Kappen konnte die Löslichkeit des Gesamtsystems zusammenfassend soweit verbessert werden, dass der heteroleptische **24**·Zn₂·**42**₂-Komplex vollständig in Chloroform als Lösungsmittel gebildet werden konnte (Abbildung 3.31 c).

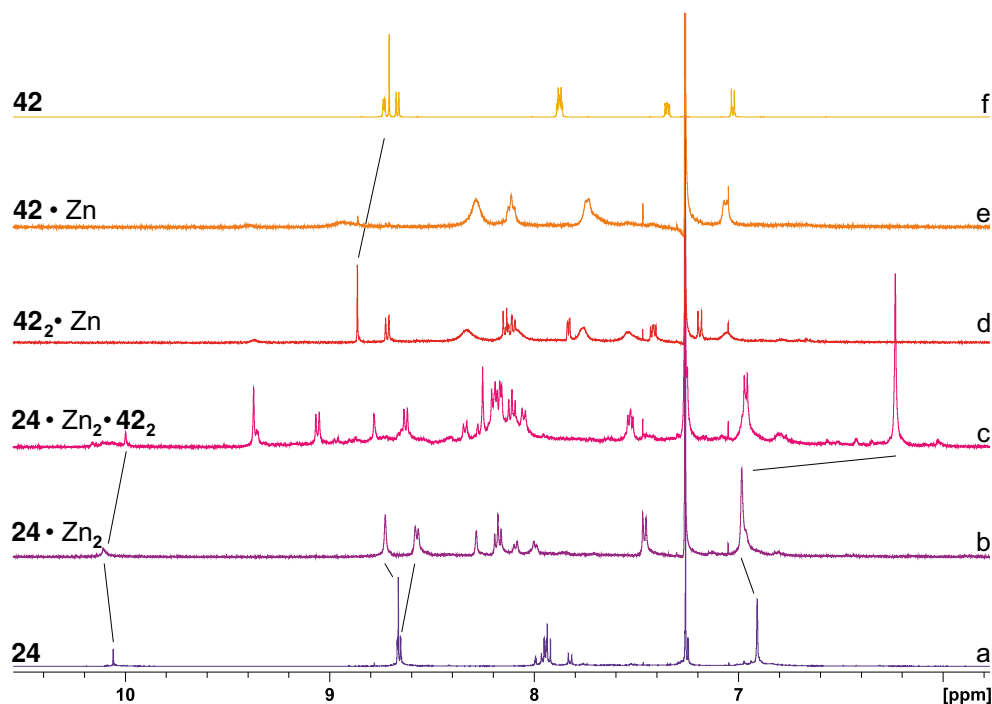


Abb. 3.31: ¹H-NMR-Spektren in Chloroform-d₁. a: Diterpyridin **24**. b: Diterpyridin **24** mit zwei Zn. c: zweifacher heteroleptischer 1:2:2-Komplex aus **24** mit zwei Zn und zwei **42**. d: homoleptischer 2:1-Komplex aus zwei **42** mit Zn. e: 1:1-Komplex aus **42** mit Zn. f: sterisch ungehindertes Terpyridin **42**.

3.3.8 Imin- und Oximbildung des Aldehyds **24**

Der zweifache heteroleptische Komplex wurde mit dem räumlich anspruchsvollen Diterpyridin **24**, Zinktriflat als Quelle für die Metallionen sowie dem gut löslichen, sterisch ungehinderten Terpyridin **42** als Kappen vollständig gebildet und durch die Verschiebung der Signale im ¹H-NMR-Spektrum nachgewiesen. Deshalb sollte das so erhaltene Dendron (Abbildung 3.32) durch die Bildung einer C=N Doppelbindung an ein NH₂-Gruppen-haltiges Kernmolekül gebunden werden, um ein Dendrimer zweiter Generation zu bilden.

Das finale Dendrimer sollte sich bei einem stöchiometrisch genauen Verhältnis zwischen Kern, Verzweigungsbausteinen und Kappen unabhängig von der Zugabereihenfolge selbstorganisiert bilden. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde zunächst das fertige Dendron aus dem heteroleptischen Komplex in Abbildung 3.32 gebildet und zu den Aminspezies (Abbildung 3.33) gegeben. Neben

3 Imine und heteroleptische Komplexe zur orthogonalen Verknüpfung

Aminen für die Bildung von Iminen können auch Hydrazine oder Hydroxylamine für die Umsetzung zu Hydrazone und Oximen genutzt werden.

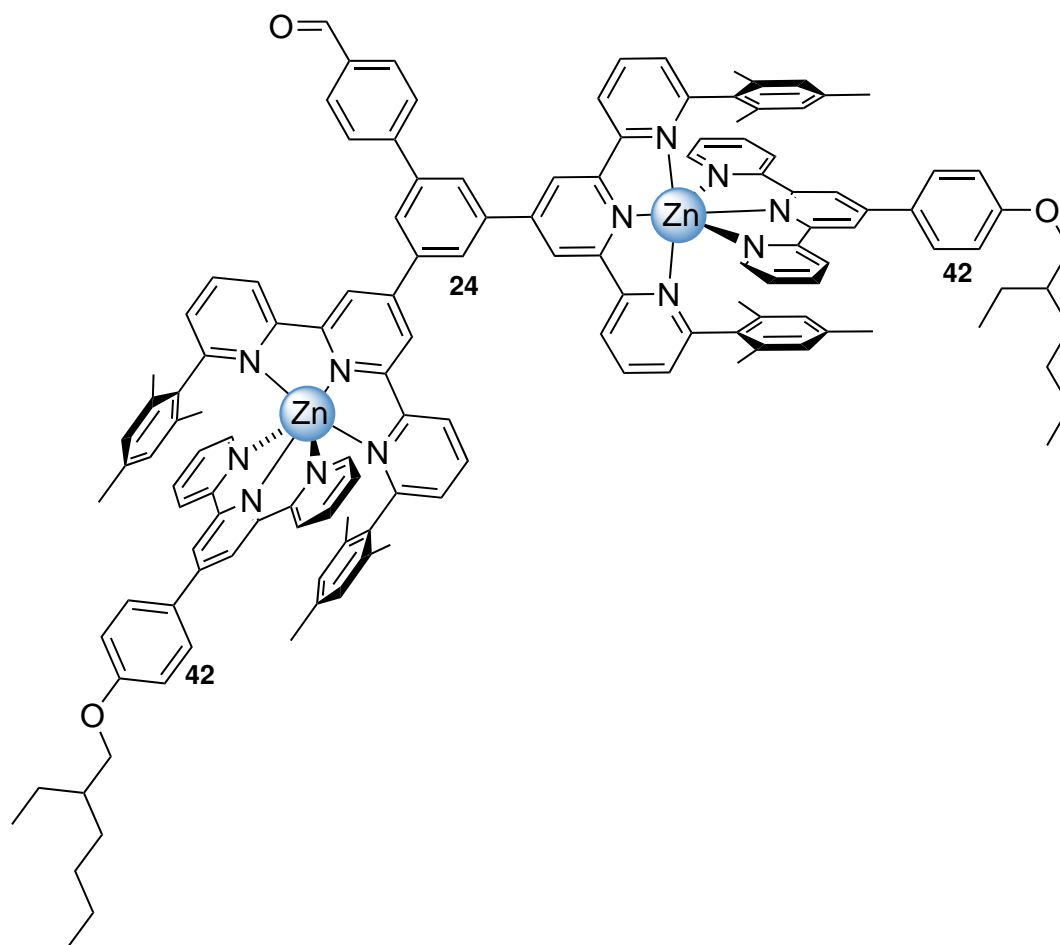


Abb. 3.32: Dendron **24**·Zn₂·**42**₂ durch zweifache Bildung eines heteroleptischen Komplexes.

Die in den nächsten Schritten verwendeten NH₂-Spezies sind in Abbildung 3.33 gezeigt, wobei das aliphatische Hydroxylamin **43** von Anne Katharina Schmidt^[47] im Rahmen ihrer Dissertation synthetisiert wurde. Die Konzentrationen der Maßlösungen sind in Tabelle 3.8 zusammengefasst.

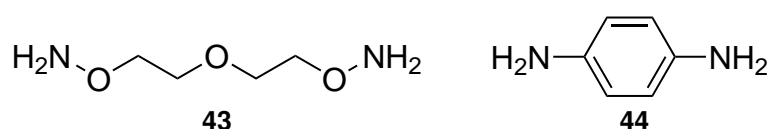


Abb. 3.33: Als Kernbausteine verwendet: Dihydroxylamin **43** und Diamin **44**.

Tab. 3.8: Konzentrationen der Maßlösungen.

Substanz	Konzentration [mol · L ⁻¹]
24	$12 \cdot 10^{-3}$
42	$43 \cdot 10^{-3}$
43	$800 \cdot 10^{-3}$
44	$115 \cdot 10^{-3}$

Zunächst wurde das aromatische Phenylendiamin **44** als Kernbaustein verwendet. Abbildung 3.34 a zeigt das ¹H-NMR-Spektrum des heteroleptischen **24**·Zn₂·**42**₂-Komplexes, welcher für die Bildung des Dendrimers zweimal an das Diamin **44** gebunden werden sollte (Abbildung 3.34 b).

Das Spektrum des Phenylendiamins **44** ist in Abbildung 3.34 c gezeigt. Das Signal der freien Amine aus Spektrum c bei 3.33 ppm verschwindet dabei vollständig, und auch das Signal der aromatischen Protonen des Phenylendiamins **44** bei 6.56 ppm ist in Spektrum b des potentiellen Dendrimers nahezu vollständig verschwunden. Jedoch konnte das durch die Iminbildung verschobene Signal der aromatischen Protonen des Phenylendiamins **44** in Spektrum b nicht genau lokalisiert werden. Das Aldehydsignal des heteroleptischen Komplexes aus Spektrum a bei 9.99 ppm hat ebenfalls deutlich abgenommen und bei 8.88 ppm ist ein neues Singulett sichtbar, welches auf das neu gebildete Iminproton zurückgeführt werden könnte.

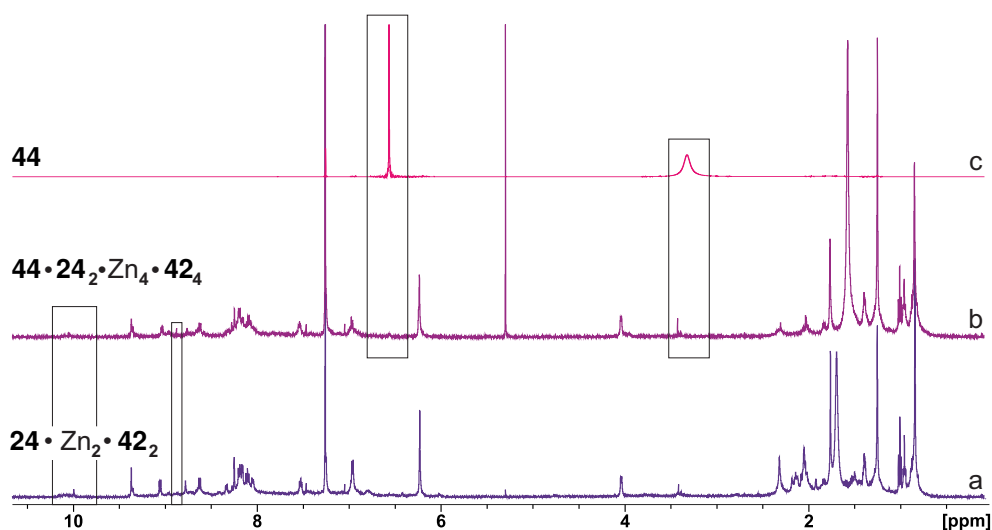


Abb. 3.34: ¹H-NMR-Spektren in Chloroform-d₁. a: Dendron **24**·Zn₂·**42**₂. b) Diamin **44** und das Dendron **24**·Zn₂·**42**₂. c: Diamin **44**.

3 Imine und heteroleptische Komplexe zur orthogonalen Verknüpfung

Das möglicherweise dem Iminproton zuzuordnende Signal bei 8.88 ppm (Abbildung 3.34 b) spricht für die erfolgreiche Bindung von mindestens einem Dendron $24 \cdot \text{Zn}_2 \cdot 42_2$ an den Diaminkern **44**. Da im NMR-Röhrchen bei der Bildung der Imine ein leichter Niederschlag sichtbar wurde, kann vermutet werden, dass größere Teile der einfach an den Kern gebundenen Dendrone dadurch dem System entzogen wurden. Da ein System mit zwei gebundenen Dendronen insgesamt vier Ethylhexyloxysubstituenten an der Außenseite aufweist, kann angenommen werden, dass dieses System trotz seiner größeren Größe eine bessere Löslichkeit hat als die nur einfach gebundene Spezies mit lediglich zwei Ethylhexylgruppen an der Peripherie. Eine genauere Aussage hierüber könnte durch einen Vergleich der Integrationen des verbleibenden Aldehydsignals bei 9.99 ppm mit dem potentiellen Iminsignal bei 8.88 ppm erfolgen. Dies ist jedoch aufgrund des Rauschens sowie der verbreiterten Signale schwierig.

Parallel dazu wurde das Dendron $24 \cdot \text{Zn}_2 \cdot 42_2$ ebenfalls mit dem Hydroxylamin **43** umgesetzt. Abbildung 3.35 a zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des Dendrons $24 \cdot \text{Zn}_2 \cdot 42_2$ und Abbildung 3.35 b das ^1H -NMR-Spektrum nach der Zugabe des Hydroxylamins **43** (Abbildung 3.35 c). Bei Vergleich des Spektrums c des freien Hydroxylamins **43** mit Spektrum b wird deutlich, dass sowohl das breite Aminosignal bei 5.51 ppm als auch die aliphatischen Multipletts bei 3.90 ppm - 3.58 ppm vollständig verschwunden sind. Das Singulett bei 5.33 ppm kann auf eine Verunreinigung durch Dichlormethan zurückgeführt werden.^[48]

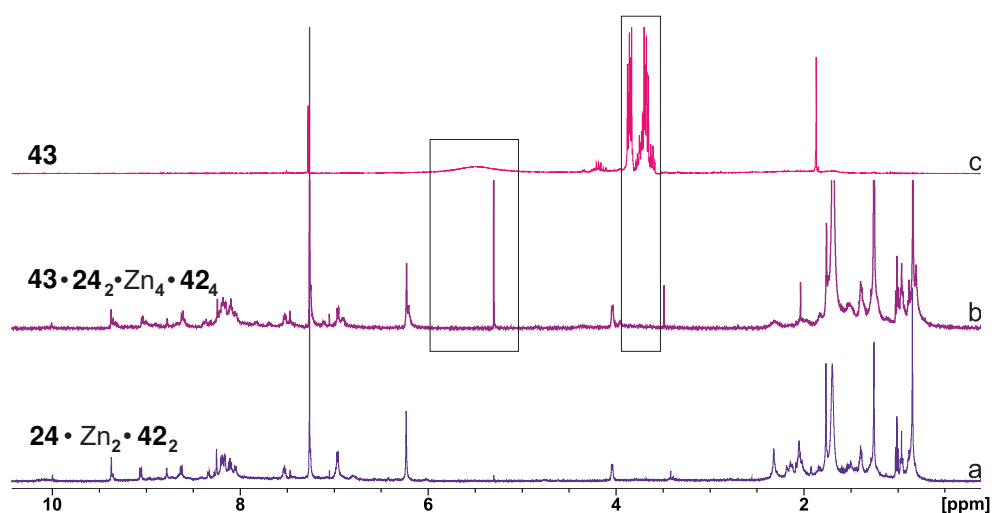


Abb. 3.35: ^1H -NMR-Spektren in Chloroform- d_1 . a: Dendron $24 \cdot \text{Zn}_2 \cdot 42_2$. b: Dihydroxylamin **43** mit dem Dendron $24 \cdot \text{Zn}_2 \cdot 42_2$. c: Dihydroxylamin **43**.

Der aromatische Bereich in Spektrum b weist ebenfalls einige Veränderungen auf und wird daher in Abbildung 3.36 vergrößert dargestellt.

Verglichen mit Abbildung 3.36 a ist in Abbildung 3.36 b bei 9.32 ppm ein zusätzliches sehr verbreitertes Signal zu sehen. Auch bei 9.00 ppm und 8.91 ppm sind neue, stark verbreiterte Signale erkennbar und bei 7.83 ppm sowie 7.69 ppm sind ebenfalls zwei weitere, stark verbreiterte

Signale sichtbar. Das Signal der Mesitylenprotonen bei 6.23 ppm spaltet in ein zusätzliches Signal bei 6.21 ppm auf. Ein ähnliches Phänomen wird ausführlicher in Kapitel 3.5.1 diskutiert.

Auch wenn die zusätzlichen, stark verbreiterten Signale sowie die Aufspaltung des Signals der Mesitylenprotonen in Abbildung 3.36 b und das nicht mehr vorhandene Aminosignal in Abbildung 3.35 c auf eine partielle Anbindung des Dendrons **24**·Zn₂·**42**₂ an den Kern **43** hinweisen, wurde auch hier nach Zusammengabe der einzelnen Komponenten ein Niederschlag im NMR-Röhrchen sichtbar. Auch blieb die Intensität des Aldehydsignals verglichen mit den anderen Signalen nahezu unverändert, folglich liegen noch große Teile des Dendrons **24**·Zn₂·**42**₂ ungebunden vor, die Teile, die an das Hydroxylamin **43** gebunden haben, wurden vermutlich als unlöslicher Niederschlag dem System entzogen.

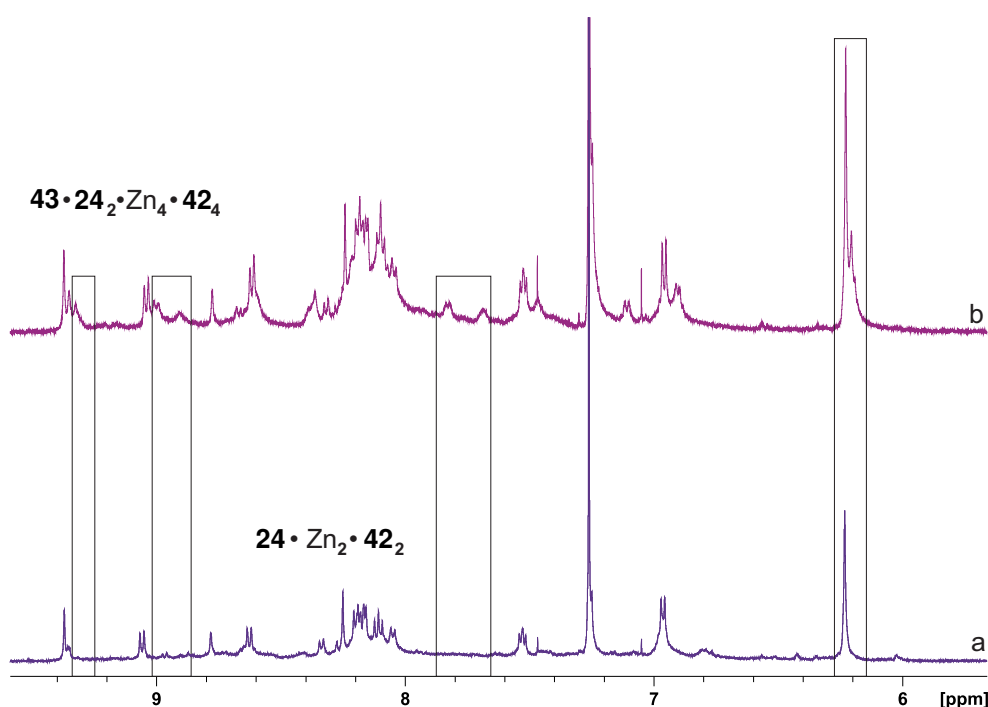


Abb. 3.36: Vergrößerung des aromatischen Bereichs der ¹H-NMR-Spektren aus Abbildung 3.35. a: Dendron **24**·Zn₂·**42**₂. b: Dihydroxylamin **43** mit **24**·Zn₂·**42**₂.

Zusammenfassend konnten also sowohl bei der Verwendung des Diamins **44** als auch bei der Verwendung des Dihydroxylamins **43** ein Teil der Dendrone **24**·Zn₂·**42**₂ einfach oder zweifach an die Kerne **44** und **43** gebunden werden. Dies wird vor allem durch die fehlenden Signale der freien Amine sowie des neuen Iminsignales bei 8.88 ppm in Abbildung 3.34 b sowie aus den neuen Signalen in Abbildung 3.35 b deutlich. Leider war die Löslichkeit der Gesamtsysteme nicht ausreichend, um die (teils unvollständigen) Dendrimere in Lösung zu halten. Um die Löslichkeit weiter zu erhöhen, könnten beispielsweise besser lösliche Aminspezies als Kernbausteine verwendet werden.

3.4 Umkehrung der Funktionalität

Wie in Kapitel 3.3.7 bereits erfolgreich gezeigt wurde, bilden sich die heteroleptischen Komplexe in Chloroform - eine exakte Zusammensetzung der einzelnen Komponenten vorausgesetzt - auch zweifach innerhalb eines Moleküls vollständig. Aus Kapitel 3.3.8 konnte hingegen geschlossen werden, dass die Imin- beziehungsweise Oxim-Bildung mit den verwendeten Systemen noch nicht vollständig verlief und dabei erneut Löslichkeitsprobleme auftraten. Anstelle der Modifikation der Kernbausteine mittels löslichkeitsfördernder Gruppen wurden daher die orthogonalen Erkennungsdomänen der AB₂-Verbindungen **20** und **24** umgedreht. Statt zwei Terpyridinen und einer Aldehydfunktion sollten die neuen AB₂-Bausteine zwei Aldehydfunktionen und lediglich eine Terpyridinspezies enthalten.

Daraus ergibt sich ein Kernbaustein mit mindestens zwei, zu den aus dem AB₂-Baustein komplementären Terpyridinen sowie der Verwendung von Aminen, Hydrazinen oder Hydroxylaminen als Kappen. Ein Vorteil der Umkehrung der orthogonalen Erkennungsdomänen liegt in der Anbindung der ersten Generation an den Kern durch Ausbildung der heteroleptischen Komplexe, welche - wie bereits gezeigt - auch bei der zweifachen Bildung innerhalb eines Moleküls vollständig erhalten werden. Die Umsetzung zu den Iminen (bzw. Hydrazonen und Oximen) bedarf noch einer besseren Abstimmung der Systeme aufeinander. Durch die Verwendung der NH₂-Spezies als Kappen können diese, falls notwendig, in leichtem Überschuss verwendet werden, um das monodisperse Dendrimer ohne Fehlstellen zu erzeugen.

3.4.1 Räumlich anspruchsvolles Terpyridin **49** mit zwei Aldehyden

Grundlage für eine solche AB₂-Verbindung bildet die in Abbildung 3.37 gezeigte Aldehydspezies, welche zwei weitere durch ein Acetal maskierte Aldehydfunktionen trägt. Diese können im weiteren Reaktionsverlauf anschließend an die Terpyridinsynthese bei milden Temperaturen sauer entschützt werden und so die beiden Aldehydfunktionen für die Iminbildung freisetzen.

Die in Abbildung 3.37 gezeigte Synthese wird in Kapitel 3.5.1 näher erläutert und basiert auf der Acetalschützung der beiden Aldehydgruppen im Isophthalaldehyd **3** durch zwei Äquivalente 1,3-Propandiol (**28**) zum Diacetal **45**. Mittels einer SUZUKI-Kupplung mit dem Boronsäureester **46** kann das Biphenyl **47** mit einer Ausbeute von 78 % erhalten werden.

Durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten des sterisch gehinderten 2-Acetylpyridins **23** in Ethanol und Kaliumhydroxid für einen Tag sowie der Zugabe von wässriger Ammoniaklösung und Erhitzen zum Rückfluss für vier Tage konnte das sterisch anspruchsvolle Terpyridin **48** mit einer Ausbeute von 21 % gewonnen werden (Abbildung 3.38).

Julius Bernhofen^[49] konnte die AB₂-Vorstufe **48** (Abbildung 3.38) im Rahmen seiner Bachelorarbeit ebenfalls mit einer Ausbeute von 21 % herstellen und hinsichtlich seiner koordinativen Eigenschaften

mit dem sterisch ungehinderten Terpyridin **2** und Zink in Aceton untersuchen. Da so bereits gezeigt wurde, dass das Terpyridin **48** mit einem komplementären Liganden in Aceton die heteroleptischen Komplexe vollständig bildete, sollte das Acetal **48** zum Dialdehyd **49** entschützt und als AB₂-Verbindung in Chloroform weiter untersucht werden.

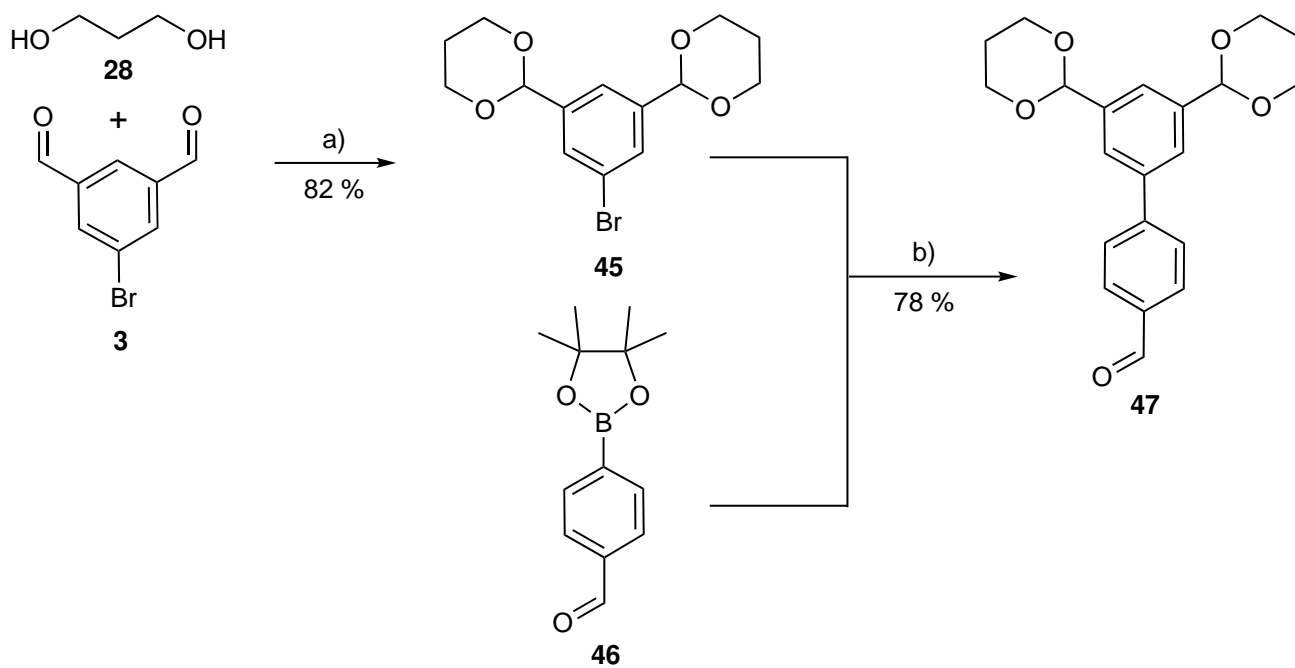


Abb. 3.37: Synthese der Terpyridinvorstufe **47**. a) *p*-Toluolsulfonsäure, Toluol, 20 h, Rückfluss. b) Kaliumacetat, [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)chlorid, 1,4-Dioxan, 2 d, 80 °C.

Dafür wurde das Diacetal **48** in Tetrahydrofuran gelöst und mit Salzsäure versetzt (Abbildung 3.38). Nach drei Stunden Erhitzen zum Rückfluss wurde mit Kaliumhydroxid ein basischer pH-Wert eingestellt und das Produkt mit Dichlormethan aus der wässrigen Phase extrahiert. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte der Dialdehyd **49** mit einer Ausbeute von 27 % isoliert werden.

Der so erhaltene AB₂-Baustein **49** mit zwei Aldehydfunktionen und dem räumlich anspruchsvollen Terpyridin benötigt für die Bildung der heteroleptischen Komplexe als Anknüpfung einer ersten Generation für den Aufbau eines suramolekularen Dendrimers einen Kern mit mindestens zwei sterisch ungehinderten Terpyridinliganden.

Nach einer Vorschrift von MANDA et al.^[50], welche das Diterpyridin **50** bereits mit einer Ausbeute von 62 % erfolgreich synthetisierten, wurde der Dialdehyd **51** mit vier Äquivalenten 2-Acetylpyridin (**4**) in Ethanol vorgelegt und Kaliumhydroxid zugegeben. Nach Rühren bei Raumtemperatur für einen Tag wurde wässrige Ammoniaklösung zugegeben und für vier Tage zum Rückfluss erhitzt.

3 Imine und heteroleptische Komplexe zur orthogonalen Verknüpfung

Nach Filtration konnte das Produkt in einer ähnlich guten Ausbeute (66 %) erhalten werden (Abbildung 3.39).

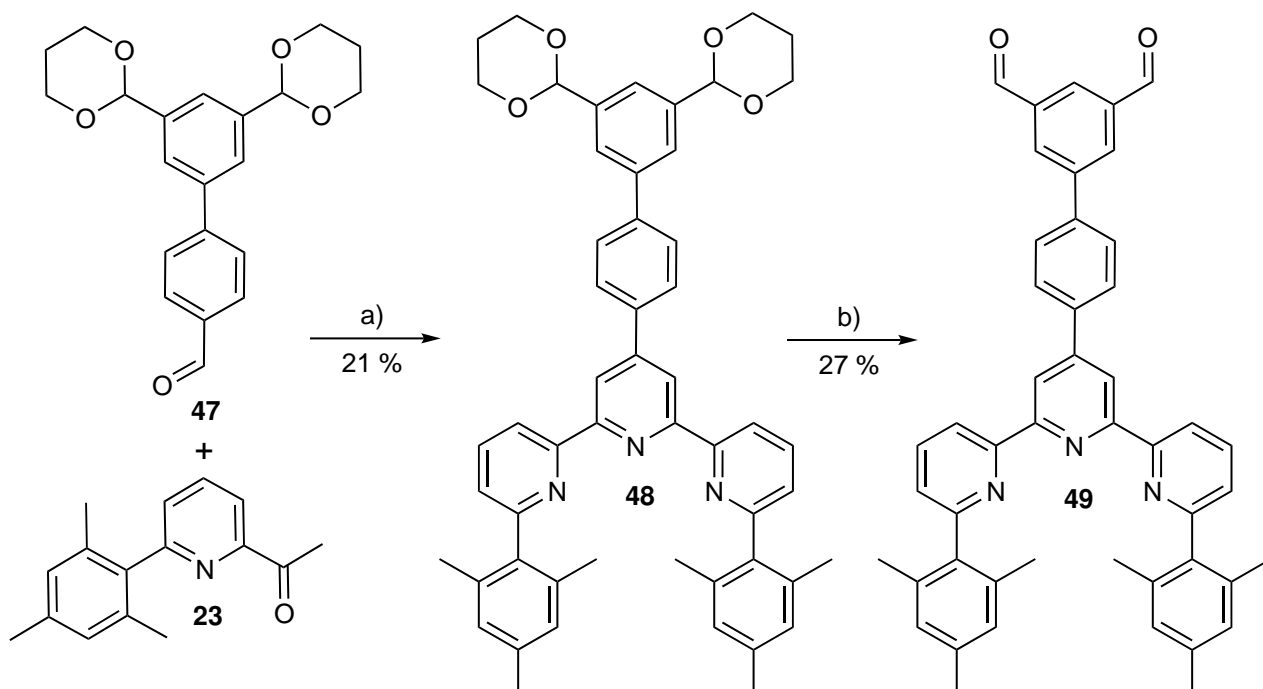


Abb. 3.38: Terpyridinsynthese des Diacetals **48** mit anschließender Entschützung zum Dialdehyd **49**. a) 1. Kaliumhydroxid, Ethanol, 1 d, Raumtemperatur; 2. wässrige Ammoniaklösung, 4 d, Rückfluss. b) Salzsäure, Tetrahydrofuran, 3 h, Rückfluss.

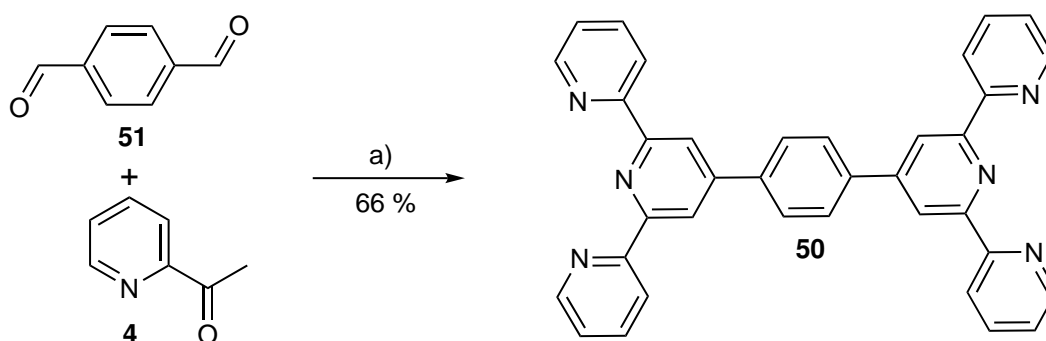


Abb. 3.39: Synthese des Diterpyridins **50**. a) Kaliumhydroxid, Ethanol, 1 d, Raumtemperatur; 2. wässrige Ammoniaklösung, 4 d, Rückfluss.

Durch die Kombination des sterisch gehinderten Terpyridins **49** mit dem Diterpyridin **50** als Kern könnte direkt ein Dendrimer erster Generation erhalten werden. Die Bildung dieses Dendrimers sollte im ersten Schritt untersucht werden. Da die Aldehydfunktionen aus dem Verzweigungsbaustein **49** eine spätere Iminbildung ermöglichen sollen, wurden die heteroleptischen Komplexe aus dem Kern **50** und dem Terpyridin **49** in Chloroform gebildet und mittels ^1H -NMR-Spektroskopie aus den Maßlösungen mit den in Tabelle 3.9 gezeigten Konzentrationen untersucht. Zinktriflat wurde auf 10 μg genau in die NMR-Röhrchen abgewogen und durch Koordination der Liganden in Lösung gebracht.

Tab. 3.9: Konzentrationen der Maßlösungen.

Substanz	Konzentration [mol · L ⁻¹]
49	$6 \cdot 10^{-3}$
50	$0.8 \cdot 10^{-3}$

Abbildung 3.40 a zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des Diterpyridinkerns **50**. Anschließend wurde dieser mit Zinkionen versetzt, um den **50**·Zn₂-Komplex zu bilden (Abbildung 3.40 b). Bereits bei der Zugabe bildete sich ein starker Niederschlag, welcher die vollständige Diterpyridinspezies **50** enthalten musste, da in Abbildung 3.40 b, abgesehen von dem Chloroformsignal, keine weiteren Signale mehr zu erkennen sind. Da der Kern **50** keine sterische Hinderung in 6- und 6''-Position der Terpyridine enthält, kann dieser, wie bereits bei der Diterpyridinspezies **20** diskutiert, ebenfalls homoleptische Komplexe bilden, die zu polymerartigen unlöslichen Strukturen führen. Trotzdem wurde versucht, den heteroleptischen Komplex mit dem Kern **50** und dem Verzweigungselement **49** zu bilden.

Dafür wurde aus dem sterisch gehinderten Terpyridin (^1H -NMR-Spektrum in Abbildung 3.40 e) der 1:1-Komplex mit Zink gebildet (^1H -NMR-Spektrum in Abbildung 3.40 d). Bei der Erzeugung des 1:1-Komplexes werden alle Signale leicht verschoben, wie durch die schwarzen Linien in Abbildung 3.40 verdeutlicht. Zu dieser Lösung wurde nun ein halbes Äquivalent des Diterpyridinkerns **50** gegeben, um den heteroleptischen **50**·Zn₂·**49**₂-Komplex zu bilden (Spektrum c). Auch hier bildete sich direkt bei der Zusammengabe ein farbloser Niederschlag. Beim Vergleich von Abbildung 3.40 c des heteroleptischen Komplexes mit dem Spektrum e des freien Terpyridins **49** wird deutlich, dass diese identisch sind.

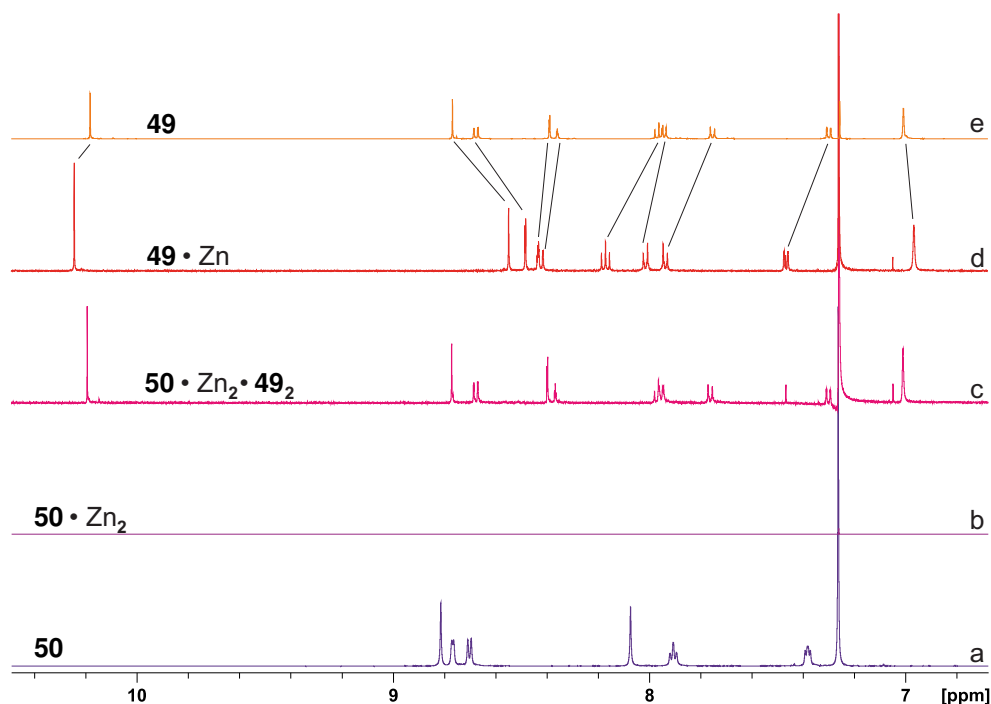


Abb. 3.40: ^1H -NMR-Spektren in Chloroform- d_1 . a: Diterpyridinkern **50**. b: Diterpyridin **50** mit zwei Zn. c: Diterpyridin **50** mit zwei Zn und zwei **49**. d: **49** mit einem Zn. e: sterisch gehindertes Terpyridin **49**.

Der Niederschlag kann also erneut auf die Bildung von homoleptischen Komplexen der Diterpyridinspezies **50** zurückgeführt werden. Neben diesen homoleptischen Komplexen ist ebenfalls eine partielle Bildung von heteroleptischen Komplexen mit dem sterisch gehinderten Terpyridin **49** möglich, da aus Spektrum c in Abbildung 3.40 lediglich deutlich wird, dass der einzige Ligand in Lösung das Terpyridin **49** ist, nicht aber, ob dieser vollständig in Lösung vorliegt oder teilweise auch in dem gebildeten Niederschlag an das Diterpyridin **50** gebunden ist. Um die Bildung homoleptischer Komplexe des Kerns und die damit verbundene Bildung polymerartiger, schwerlöslicher Strukturen zu vermeiden, wurde die Terpyridinerkennungsdomäne umgekehrt. Daraus resultiert ein AB_2 -Verzweigungselement mit zwei Aldehyden und einem sterisch ungehinderten Terpyridinliganden, welcher mit einem Kern aus mindestens zwei räumlich anspruchsvollen Terpyridinen die heteroleptischen Komplexe bildet.

3.5 Aufbau eines supramolekularen Dendrimers zweiter Generation

Sterisch ungehinderte Diterpyridinspezies als Bausteine für supramolekulare Dendrimere führen, wie in Kapitel 3.2.3 und 3.4.1 gezeigt, häufig zur Bildung schwerlöslicher, polymerartiger Strukturen. Diese werden dem System als Niederschlag entzogen und verhindern den thermodynamisch kontrollierten Aufbau des Dendrimers. Deshalb sollte ein Kernbaustein mit räumlich anspruchsvollen Terpyridinliganden genutzt werden. Daraus ergibt sich ein AB₂-Verzweigungselement **52** mit einem sterisch ungehinderten Terpyridin und zwei Aldehydgruppen, welches analog zu dem sterisch gehinderten Terpyridin **49** synthetisiert und untersucht wurde. Die mit dem ungehinderten Terpyridin **52** gebildeten Komplexe waren jedoch in Chloroform unlöslich (Kapitel 3.5.1), weshalb ein 2-Ethylhexylsubstituent als löslichkeitsfördernde Komponente in den Dialdehyd **53** eingeführt wurde. Abbildung 3.41 zeigt sowohl die unlöslichere Variante der AB₂-Verbindung **52** als auch die löslichere Variante **53**.

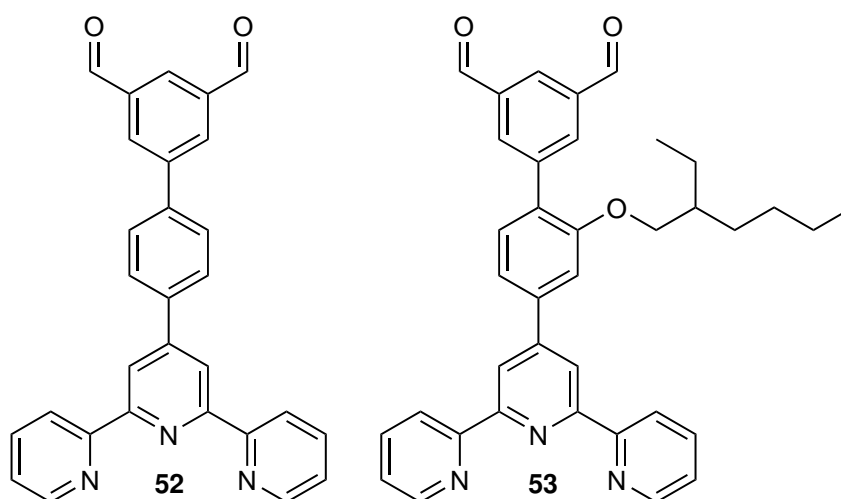


Abb. 3.41: AB₂-Verbindungen: **52** und die durch einen 2-Ethylhexyloxysubstituenten modifizierte Version **53**.

Bevor die in Kapitel 3.5.1 beschriebene Synthese für das besser lösliche Terpyridin **53** erfolgreich durchgeführt werden konnte, wurde zunächst der in Abbildung 3.42 gezeigte Syntheseweg verfolgt.

Im ersten Schritt wurde das Diacetal **45** mit Octamethyl-2,2'-bis(dioxaborolan), Kaliumacetat und [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)chlorid in 1,4-Dioxan für einen Tag auf 80 °C erhitzt. Nach der wässrigen Aufarbeitung und Reinigung konnte der Boronsäureester **54** mit einer Ausbeute von 54 % isoliert werden.

3 Imine und heteroleptische Komplexe zur orthogonalen Verknüpfung

Dieser wurde im Anschluss mit Kaliumacetat als Base sowie [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]-palladium(II)chlorid als Katalysator in 1,2-Dimethoxyethan und Wasser als Lösungsmittel mit dem Bromid **55** gekuppelt. Dabei konnte das Biphenyl **56** mit einer Ausbeute von 65 % isoliert werden. Die Aldehydfunktion wurde nun im Rahmen einer Terpyridinsynthese unter den klassischen Bedingungen zum sterisch ungehinderten Terpyridin **57** umgesetzt.

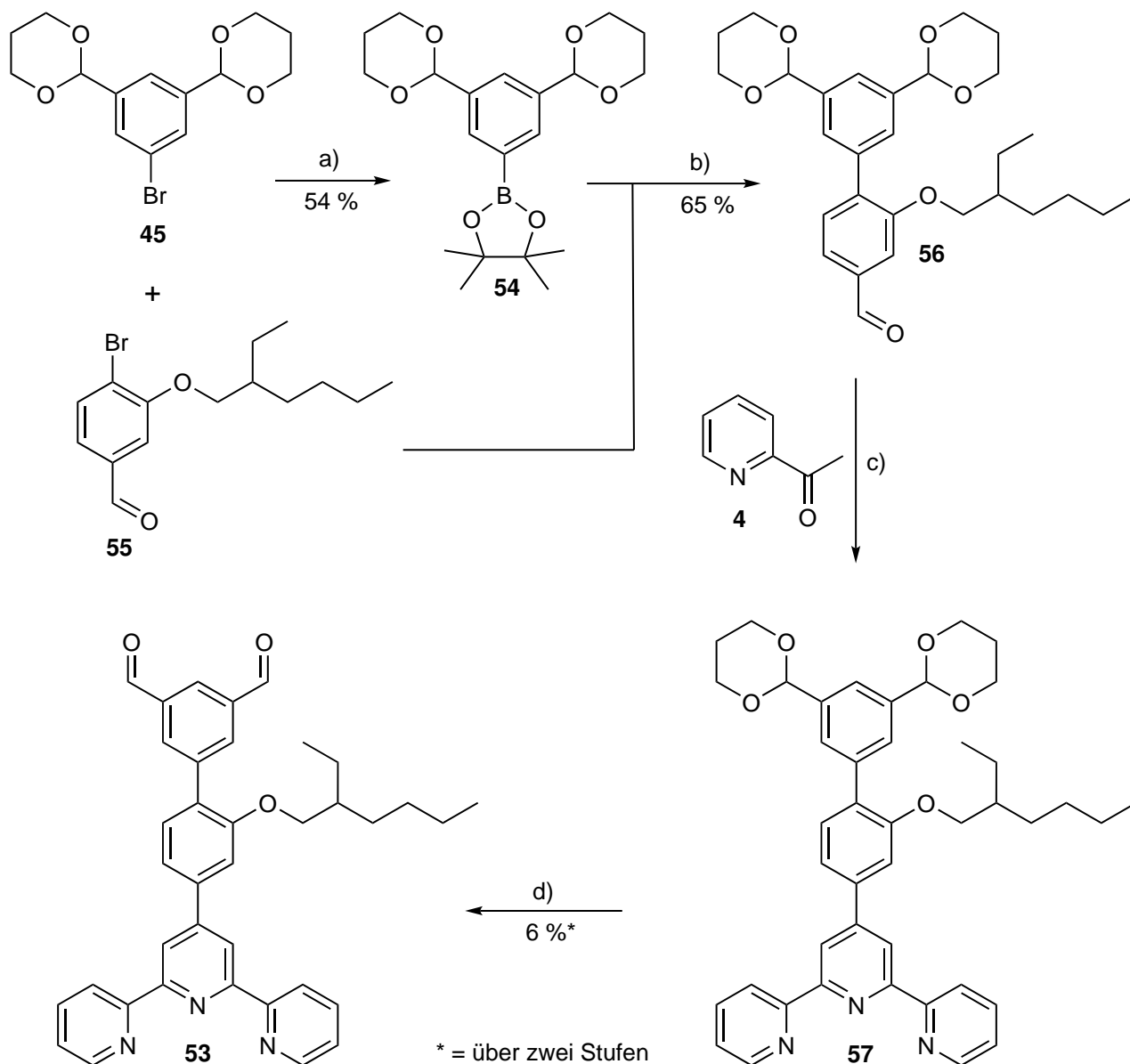


Abb. 3.42: Alternative zu der in Kapitel 3.5.1 vorgestellten Syntheseroute zum Dialdehyd **53**. a) Octamethyl-2,2'-bis(dioxaborolan), Kaliumacetat, [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)chlorid, 1,4-Dioxan, 1 d, 80 °C. b) Kaliumacetat, [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)chlorid, 1,2-Dimethoxyethan, 3 d, Rückfluss. c) 1. Natriumhydroxid, Ethanol, 1 d, Raumtemperatur; 2. wässrige Ammoniaklösung, 4 d, Rückfluss. d) Salzsäure, Tetrahydrofuran, 1 d, Raumtemperatur.

3.5 Aufbau eines supramolekularen Dendrimers zweiter Generation

Hier konnte das Produkt aufgrund seiner guten Löslichkeit nicht durch Filtration gewonnen werden, sondern musste mit Hilfe einer Säulenchromatographie gereinigt werden. Im Anschluss daran zeigte das ^1H -NMR-Spektrum neben den charakteristischen Terpyridinsignale (beispielsweise für das 3,3''-, das 6,6''- und das 3',5'-Terpyridin-*H*) ebenfalls noch deutliche Verunreinigungen. Daher wurde das verunreinigte Terpyridin **57** direkt weiter umgesetzt und in Tetrahydrofuran gelöst sowie für einen Tag mit Salzsäure (2 M) bei Raumtemperatur gerührt, um die Acetale zu öffnen und damit die Aldehyde für die Anbindung der folgenden Generation freizusetzen. Auch hier war die Reinigung schwierig, jedoch konnte nach aufwändiger Säulenchromatographie das Produkt mit einer Ausbeute von 6 % über zwei Stufen erhalten werden. Auch diese 6 % enthielten noch leichte Verunreinigungen, wobei eine dieser Verunreinigungen eine weitere Aldehydspezies enthielt. Da im Anschluss die Anknüpfung der Kappen an die Aldehydgruppen des AB_2 -Verzweigungsbausteins **53** durch stöchiometrisch genaue Zugabe dieser erfolgen sollte, war eine Abtrennung der aldehydhaltigen Verunreinigung an dieser Stelle notwendig.

Da zu diesem Zeitpunkt nur noch wenig Material zur Verfügung stand, sollte die Syntheseroute erneut durchgeführt werden.

Dabei konnte die Umsetzung des Bromids **45** zu dem Boronsäureester **54** unter den zuvor diskutierten Bedingungen nicht reproduziert und trotz mehrfacher Durchführung auf diese Weise kein Boronsäureester **56** mehr erhalten werden. Deshalb wurden im Folgenden einige Reaktionsparameter für die SUZUKI-Kupplung, wie in Tabelle 3.10 zusammengefasst, variiert.

Tab. 3.10: Anpassungen für die Synthese des Boronsäureesters **54**.

Nr.	Kat. 10 mol-%	Lösungsmittel	Base	Dauer	Temperatur
1	Pd(dppf)Cl_2	1,4-Dioxan	KOAc	1 d	80 °C
2	Pd(dppf)Cl_2	1,4-Dioxan/ H_2O	K_2CO_3	1 d	80 °C
3	Pd(dppf)Cl_2^*	1,4-Dioxan	KOAc	3 d	80 °C
4	$\text{Pd(PPh}_3)_4$	1,4-Dioxan	KOAc	2 d	80 °C
5	$\text{Pd(PPh}_3)_4$	Toluol/ $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$	KOAc	2 d	80 °C
6	Pd(dppf)Cl_2	1,4-Dioxan	KOAc	2 d	100 °C

* = Erneute Zugabe von 10 mol-% nach einem Tag.

Zunächst wurde die Base Kaliumacetat durch Kaliumcarbonat in wässriger Lösung ersetzt, jedoch konnte auch hier keine erfolgreiche Umsetzung zum Boronsäureester **54** beobachtet werden. Als nächstes wurde die Reaktionsdauer auf drei Tage erhöht und nach einem Tag erneut 10 mol-% des Katalysators zugegeben. Da auch hier keine Produktbildung beobachtet werden konnte, wurde

3 Imine und heteroleptische Komplexe zur orthogonalen Verknüpfung

im nächsten Schritt der Katalysator ausgetauscht und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) verwendet sowie die Reaktionszeit auf zwei Tage erhöht. Im nächsten Schritt wurde an Stelle von 1,4-Dioxan ein 7:2:1 Gemisch aus Toluol/Ethanol/Wasser verwendet, doch auch bei diesen Variationen wurde kein Produkt gebildet. Im letzten Versuch wurde wieder auf die zu aller erst verwendeten Reagenzien zurückgegriffen, aber dafür die Reaktionstemperatur auf 100 °C für zwei Tage erhöht.

In allen Variationen konnte keine Produktbildung mehr beobachtet werden. Stattdessen wurde durch ^1H -NMR-Spektroskopie ein dem Boronsäureester **54** sehr ähnliches Molekül nachgewiesen, welches die gleichen Signale nur leicht verschoben enthält. Dadurch kann eine häufige Nebenreaktion bei SUZUKI-Kupplungen, nämlich die Dehalogenierung, ausgeschlossen werden: Die dehalogenierte Spezies enthielte anders als das Bromid **45** drei benachbarte Wasserstoffatome und dürfte somit im ^1H -NMR-Spektrum nicht die gleichen Signale im aromatischen Bereich (ein Dublett und ein Triplet mit einer 4J -Kopplung zueinander) zeigen. Das Singulett der Methylgruppen weist außerdem ein Integral von sechs und nicht wie für den Boronsäureester **54** erwartet zwölf auf.

Da auch durch Variation vieler Parameter die Reaktion nicht reproduziert werden konnte, wurde zunächst versucht, die Reaktivitäten der darauf folgenden SUZUKI-Kupplung zum Biphenyl **56** umzukehren und stattdessen das Bromid **55** in den Boronsäureester **58** zu überführen (Abbildung 3.43).

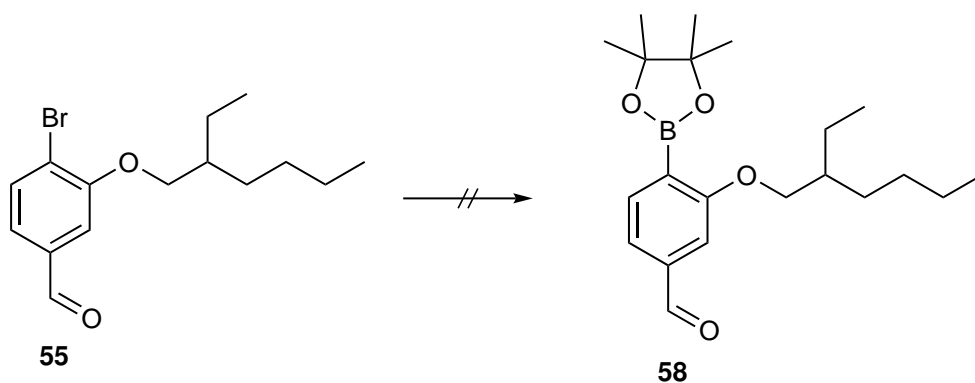


Abb. 3.43: Syntheseversuch des Boronsäureester **58**.

Dafür wurde das Bromid **55** mit Octamethyl-2,2'-bis(dioxaborolan), Kaliumacetat und [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)chlorid in 1,2-Dimethoxyethan und wenig Wasser für einen Tag auf 80 °C erhitzt. Doch auch hier war das Ergebnis ähnlich wie bei der zuvor diskutierten Umsetzung des Diacetals **45** zum Boronsäureester **54**. Hier zeigte sich eine leichte Veränderung in der Verschiebung der aromatischen Signale im ^1H -NMR-Spektrum, besonders deutlich wird dies am *H*-5 Dublett, welches von 7.51 ppm zu 7.24 ppm verschoben wird. Auch die anderen Signale zeigen eine leichte Verschiebung, jedoch konnte die Identität der neuen Spezies ähnlich wie bei der Reaktion zu dem Boronsäureester **54** nicht abschließend geklärt werden. Durch Kombination aus

3.5 Aufbau eines supramolekularen Dendrimers zweiter Generation

NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie konnten lediglich einige häufige Nebenprodukte der SUZUKI-Kupplung wie die Dehalogenierung und die Hydroxylierung ausgeschlossen werden.

Alternativ zu der Verwendung von Boronsäureestern bietet sich ebenfalls die Umsetzung von Boronsäuren an. Diese werden klassischerweise aus einem Arylhalogenid durch die Verwendung von Trimethylborat und *n*-Butyllithium hergestellt, welches jedoch auch mit Carbonylverbindungen wie dem Aldehyd **55** reagiert. Um die Carbonylgruppe in **55** vor ungewünschten Nebenreaktionen zu schützen, wurde diese durch die Bildung eines Acetals maskiert. Dafür wurden 1,3-Propandiol (**28**) und *p*-Toluolsulfonsäure (Monohydrat) für einen Tag in Toluol zum Rückfluss erhitzt. Anschließend konnte das Acetal **59** durch säulenchromatographische Reinigung mit einer Ausbeute von 57 % isoliert werden (Abbildung 3.44).

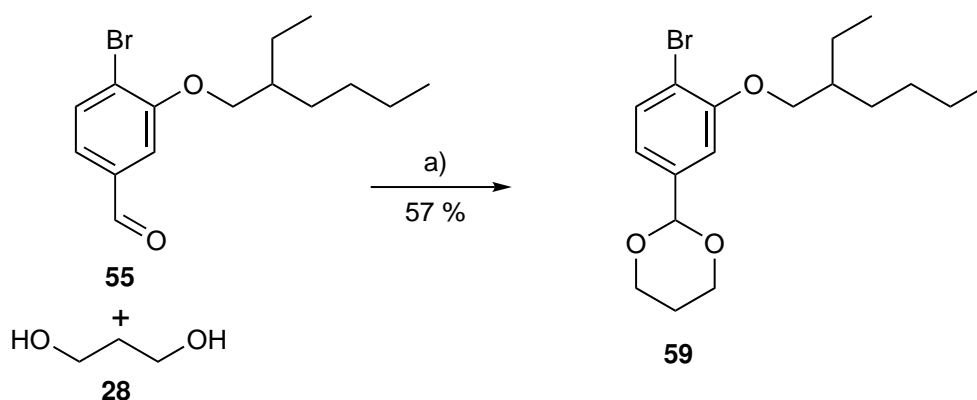


Abb. 3.44: Schützung zum Acetal **59**. a) *p*-Toluolsulfonsäure, Toluol, 20 h, Rückfluss.

Um das Bromid **59** in die Boronsäure **60** zu überführen, wurde es in Diethylether gelöst und auf -78 °C gekühlt. Neben *n*-Butyllithium wurde ebenfalls N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin zugegeben, um die Oligomere des *n*-Butyllithiums aufzubrechen und das Reagenz zu aktivieren. Nach 45 Minuten bei -78 °C wurden Tetrahydrofuran sowie Trimethylborat zugegeben, nach wässrig saurer Aufarbeitung sollte die Boronsäure **60** erhalten werden. Durch die saure Aufarbeitung wird ebenfalls die Acetalschutzgruppe abgespalten, wodurch ein separater Reaktionsschritt zur Entfernung der Schutzgruppe vermieden wird.

Nach der Säulenchromatographie konnte jedoch kein eindeutiges NMR-Spektrum erhalten werden. Dies ist bei der Darstellung von Boronsäuren ein bekanntes Phänomen, da sich dabei häufig Di- oder Trimere sowie Mischformen aggregierter Spezies bilden können. Jedoch konnte auch durch Massenspektrometrie keines der genannten Derivate identifiziert werden. Eine gute Möglichkeit, um den Erfolg der Reaktion zu kontrollieren, wäre die Umsetzung der potentiellen Boronsäure **60** durch eine SUZUKI-Kupplung mit einem Arylbromid, um durch die erfolgreiche Umsetzung auch die vorherige Anwesenheit der Boronsäure **60** zu bestätigen.

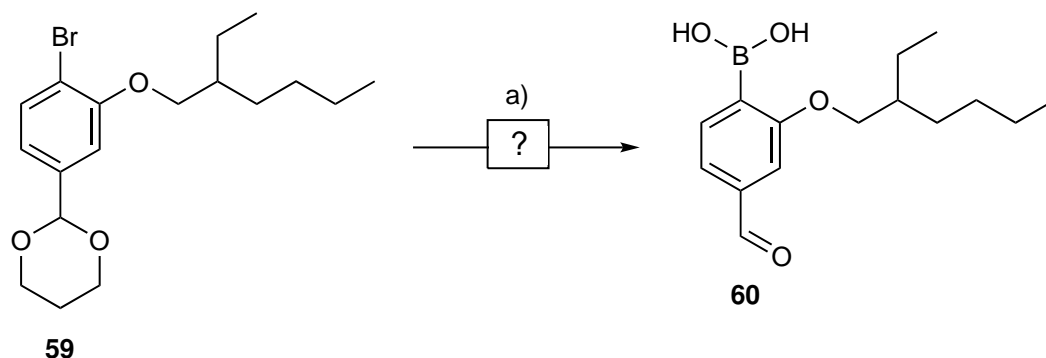


Abb. 3.45: Die Boronsäure **60** konnte nicht isoliert werden. a) 1. Diethylether, -78 °C, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, *n*-Butyllithium, 45 min; 2. Tetrahydrofuran, Trimethylborat, 1.5 h; 3. Raumtemperatur, 12 h, Salzsäure.

Da jedoch parallel zu den hier aufgeführten Reaktionen an dem in Kapitel 3.5.1 vorgestellten Syntheseweg zum Dialdehyd **53** gearbeitet wurde und dieser deutlich vielversprechender war, wurde die Boronsäure **60** nicht weiter untersucht und aufgrund der schlechten Reproduzierbarkeit der Synthese des Boronsäureesters **54** der in Abbildung 3.42 vorgestellte Syntheseweg nicht weiter verfolgt.

3.5.1 Second Generation Self-Assembling Dendrimer Combining Supramolecular and Dynamic Covalent Chemistry

Die in Kapitel 3.5 diskutierte Synthese zum AB₂-Baustein **53** konnte zwar erfolgreich durchgeführt werden, enthielt aber einige komplikationsanfällige Reaktionsschritte. Daher wurde der gut lösliche AB₂-Baustein **53**, wie im Folgenden erläutert, auf einer modifizierten Syntheseroute erfolgreich mit einer Gesamtausbeute von 20 % isoliert.

Ein zu den beiden sterisch ungehinderten Terpyridinen **52** und **53** komplementärer räumlich anspruchsvoller Diterpyridinkern **61** wurde ebenfalls synthetisiert.

Die Bildung des zweifachen heteroleptischen Komplexes **61**·Zn₂·**53**₂ sowie die zusätzliche Umsetzung der Aldehyde in **53** mit dem Hydroxylamin **62** zum vierfachen Oxim **61**·Zn₂·**53**₂·**62**₄ wurde sowohl durch ¹H- und DOSY-NMR-Spektroskopie als auch High-Resolution-ESI-Massenspektrometrie bestätigt. Damit konnte die erfolgreiche Bildung eines selbstorganisierten Dendrimers zweiter Generation nachgewiesen werden, welches orthogonale Erkennungsdomänen in Form von heteroleptischen Komplexen mit der dynamisch-kovalenten Chemie durch die Bildung von Oximen verbindet. Diese Ergebnisse wurden 2022 in *European Journal of Organic Chemistry* veröffentlicht. Das vollständige Dendrimer sowie die einzelnen Bausteine sind in Abbildung 3.46 gezeigt.

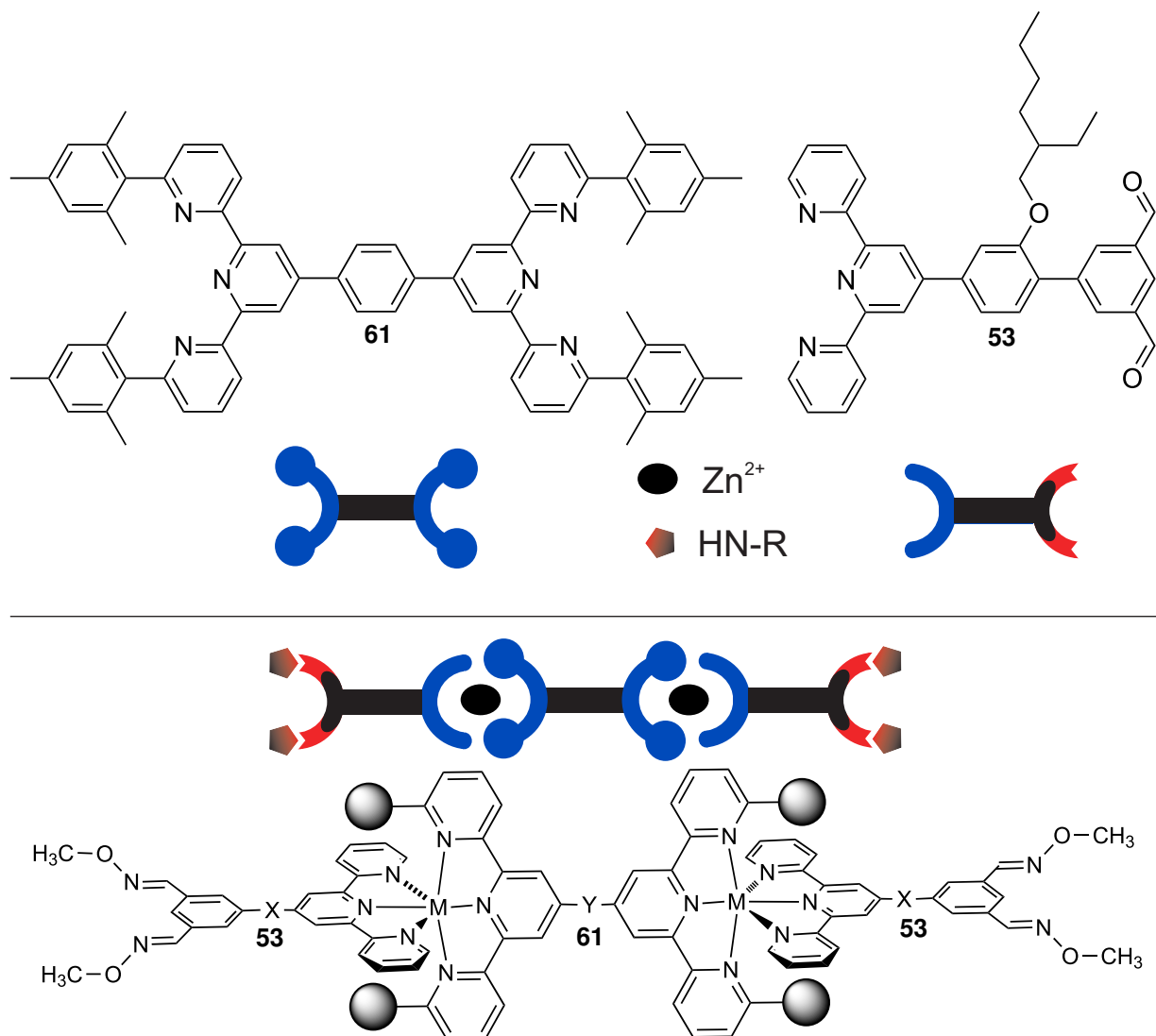


Abb. 3.46: Selbstorganisiertes Dendrimer **61·Zn₂·53₂·62₄**. Grau: Mesitylensubstituenten, M = Zn^{2+} Y = C_6H_4 , X = $\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{EtBu}$.^[51]

3.5.2 Coverbild und Veröffentlichung

"The Cover Feature illustrates a self-assembly of core molecules, branching units, and terminating caps. By formation of heteroleptic metal complexes and oximes, a second generation dendrimer is formed upon mixing of the building blocks in proper stoichiometry. The tree displays the typical branching of dendrimers and is also a tribute to its name as dendron means tree in greek. More information can be found in the Research Article by D. Wetzel and U. Lüning."^[51]

EurJOC

European Journal of Organic Chemistry

**Chemistry
Europe**

European Chemical
Societies Publishing

Cover Feature:

D. Wetzel and U. Lünig

Second Generation Self-Assembling Dendrimer Combining Supramolecular and Dynamic Covalent Chemistry



WILEY-VCH

43/2022



Second Generation Self-Assembling Dendrimer Combining Supramolecular and Dynamic Covalent Chemistry

Darte Wetzel^[a] and Ulrich Lüning^{*[a]}*Dedicated to Prof. Dr. Michael Schmittl on the occasion of his retirement.*

A monodisperse second generation self-assembled dendrimer has been obtained combining supramolecular chemistry and dynamic covalent chemistry as orthogonal binding moieties. A branching unit **18** and a core **5** were connected via a heteroleptic terpyridine zinc complex exploiting the sterical hindrance of mesitylene units in the 6,6''-position of one of the terpyridines as the distinction between the ligands. Solubility problems could be solved by introduction of an ethylhexyl ether. The final sphere of the dendrimer was connected via

imines, hydrazones and oximes, whereby the oxime made from *O*-methylhydroxylamine (**22**) led to a complete turnover of all aldehyde functions. Furthermore, no amine signal was left and also no signals for a diffusion constant of the hydroxylamine **22** were observed. The successful formation of the dendrimers was analyzed by ¹H NMR and DOSY NMR spectroscopy. Furthermore both, the first and second generation dendrimers could be detected by ESI HRMS.

Introduction

A century ago, the chemical community started to understand macromolecules^[1,2] and many classes of polymeric compounds have been found or made. Nature provides macromolecules as well as chemical synthesis does. Both classes can be subdivided into

- homo- and heteropolymers (e.g., cellulose vs. proteins), and
- polymers which are monodisperse or not (see also proteins vs. cellulose).

In chemical synthesis, the production of a monodisperse polymer is not straightforward because the usual methods of polymerization (step or chain polymerization) do not allow the control of the chain length. Since the end of the last millennium, however, a mono-disperse class of polymers became available: the dendrimers.^[3] Building on the seminal results of Vögtle and co-workers who synthesized the first cascade molecules,^[4] two strategies were established for the synthesis of more or less spherical, mono-disperse molecules: the divergent synthesis (from the inside outwards) and the convergent synthesis (synthesis of dendrons which finally are assembled to a dendrimer).

Besides these classical routes, there is a third approach to mono-disperse dendrimers: the supramolecular one. Hirsch et al.^[5] used the molecular recognition between isocyanuric acids and so-called Hamilton receptors to assemble dendrimers. Supramolecular dendrimers in general consist of a central unit binding the branching moieties. We will refer to them as core molecule and branching unit. As the last generation does not contain any branching, we will call it caps. By the proper choice of stoichiometry of core molecules, branching units and caps, self-assembled entities of varying molecular weight could be achieved. However, Hirsch et al.'s method did not guarantee mono-dispersity due to the use of identical recognition events in each shell of the self-assembled dendrimer.

Therefore, to obtain a mono-disperse, self-assembled dendrimer, different recognition domains must be used in each shell. For each additional generation of a dendrimer, a new recognition pattern must be chosen. And it must be ensured, that each new recognition is orthogonal to the previous ones.

In 2012,^[6] we presented a second-generation dendrimer using two orthogonal hydrogen bond patterns. In the first shell, the recognition between a Hamilton receptor and an isocyanuric acid was used. Binding in the resulting supramolecule is achieved by six hydrogen bonds whose orientation is V-shaped. In the second shell, a linear pattern of four hydrogen bonds was used. Due to a different sequence of hydrogen bond donors and acceptors, and due to the different geometry (V-shape vs. linear), the recognition is orthogonal.

Orthogonal recognition has also been used for branching and connecting the resulting dendrons.^[7–9]

In order to generate dendrimers of larger size, new recognition patterns must be incorporated. The task is therefore to synthesize new branching units (usually of the type AB₂) with moieties A and B binding orthogonal to one another and to the ones used in the already existing dendrimer.

Besides hydrogen bonds, metal complex formation plays an important role in supramolecular chemistry. Pedersen's

[a] D. Wetzel, Prof. Dr. U. Lüning
Otto-Diels-Institut für Organische Chemie,
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
Olshausenstr. 40, 24098 Kiel, Germany
E-mail: luening@oc.uni-kiel.de
<https://www.luening.otto-diels-institut.de/de>

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/ejoc.202200983>

© 2022 The Authors. European Journal of Organic Chemistry published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes.

work on the host guest chemistry between crown ethers and metal ions was one of the starting points of supramolecular chemistry and was consequently recognized by awarding the Nobel prize in 1987.^[10] But metal ion “recognition” has a much longer history, especially the complex formation with transition metals. Macrocyclic receptors have been created parallel to Pedersen’s work,^[11] non-macrocyclic complexes date back to Werner.^[12]

To use metal complex formation for the assembly of dendrimers, ordinary complex formation is not conducive. In order to selectively add a new shell in a dendrimer, the metal ion must bind to two different ligands, the core or a branching unit on the inner side, and a different branching unit or a cap on the outer side. Therefore, only heteroleptic complexes - i.e. a complex with two different, usually chelating ligands - can be used. An effective way to construct heteroleptic complexes is the use of ligands L^* with steric bulk in combination with related ones L without steric hindrance.^[13] For metal ions with a coordination number of 6, 2,2':6',2"-terpyridines may be used, for those with a coordination number of 4, 2,2'-bipyridines or 1,10-phenanthrolines can be chosen. A metal ion M (we will ignore the charges in the following discussion for clarity) and the two ligands L and L^* have to be mixed in a 1:1:1 ratio. A sufficient steric hindrance in ligand L^* will not allow the formation of the complex ML_2 , but MLL^* would be possible. Of course, ML_2 can also be formed, but its formation would leave complexes ML^* and free ligands L^* . Energetically, the latter situation is less favored as the coordination of the metal ion in ML^* is not complete. Only when MLL^* is formed, all metal ions are completely complexed. Therefore, the 1:1:1 mixture of M , L , and L^* leads to the (in most cases) exclusive formation of the heteroleptic complex.

We therefore decided to use heteroleptic complex formation as one recognition event being orthogonal to the hydrogen bonds.

The strategy to synthesize supramolecular dendrimers differs fundamentally from the divergent and convergent synthesis. Those two apply a sequence of reactions which are irreversible. In contrast, the self-assembly approach is thermodynamically controlled. This applies to hydrogen bonded dimers as well as to metal complexes. The binding of all components is dynamic. While most bond forming reactions in organic chemistry are irreversible, especially those used in the traditional divergent or convergent syntheses of dendrimers, there are also reversible reactions. Many of them have been exploited in dynamic covalent synthesis (DCvC).^[14] Due to their reversibility (and thus thermodynamic control), this reaction may also be applied to the synthesis of self-assembled, supramolecular dendrimers. Of course, also in the dynamic covalent connection, the reacting moieties must not be the same. Thus, disulfide exchange or olefin metathesis cannot be used. We have chosen imine formation.

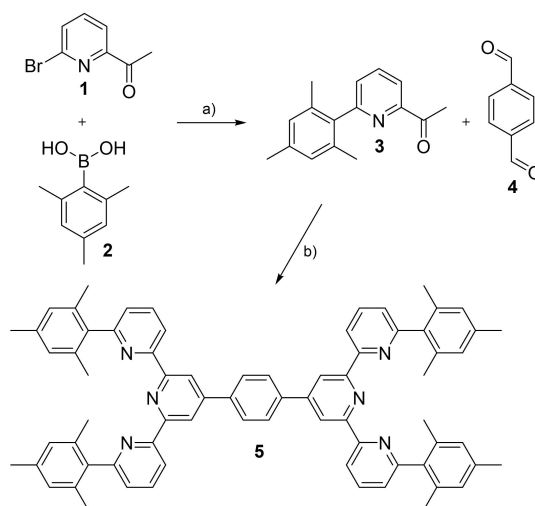
In this work, we present a new branching unit AB_2 which is orthogonal to the hydrogen bond patterns used up to now. The AB_2 unit allows incorporation into dendrimers by a reversible covalent reaction, here formation of imines and related compounds, and by a metal ion complex formation, here the

formation of a heteroleptic terpyridine complex. Both units can be used as recognition sites A or B, and both units can be incorporated in two orientations. Due to simpler synthesis, we chose terpyridines (A) and aldehyde (B) functions for our target molecules AB_2 . This branching unit allows the self-assembly of a second-generation dendrimer combining supramolecular and dynamic covalent chemistry.

Results and Discussion

In a supramolecular dendrimer, in principle, the sterically hindered terpyridine can be placed on the inner side of the complex or the outer. We decided to connect the sterically hindered ligand L^* to the core (Scheme 1) in order to prevent the formation of insoluble polymers due to homoleptic coupling of several cores to one another. As sterically bulky substituents, mesitylene units were chosen. Because acetylpyridines often serve as terpyridine precursors, a mesityl residue was connected with 5-bromo-2-acetylpyridine (**1**) via Suzuki cross-coupling in 88% yield employing boronic acid **2**.^[15] The resulting mesityl substituted 2-acetylpyridine derivative **3** was then reacted with terephthalaldehyde (**4**) following the general procedure of the one-pot terpyridine synthesis from Wang and Hanan.^[16] The divalent core **5** was obtained in 28% yield.

The AB_2 branching unit, complementary to the core, must possess an unhindered terpyridine L as function A. Two aldehyde moieties as function B allow a connection to the next sphere via condensation with NH_2 -containing molecules. Depending on its specific nature (amine, hydroxyl amine, hydrazine or hydrazide), imine, oxime and hydrazone formations are possible. Since the terpyridine synthesis requires an

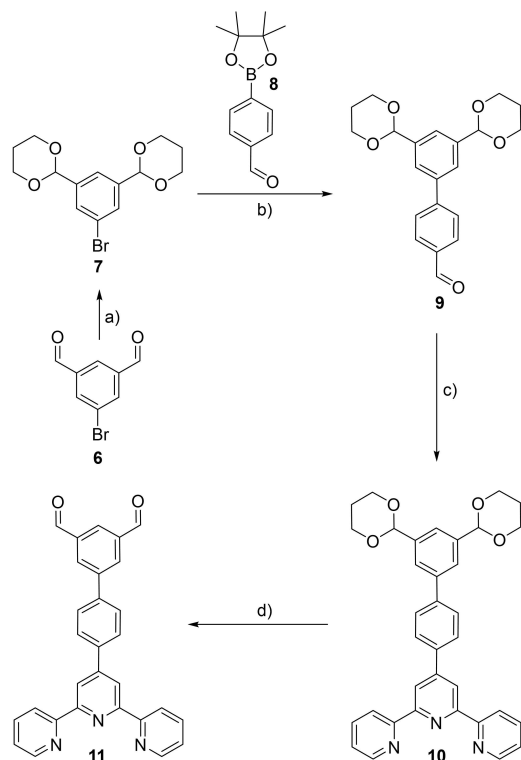


Scheme 1. Synthesis of core molecule **5**. (a) KOAc, Pd(dppf)Cl₂, toluene/EtOH/H₂O 7:2:1, **2**, 80 °C, 88%, (b) NaOH, aq. NH₄OH, EtOH, 4 d, 78 °C, 28%.

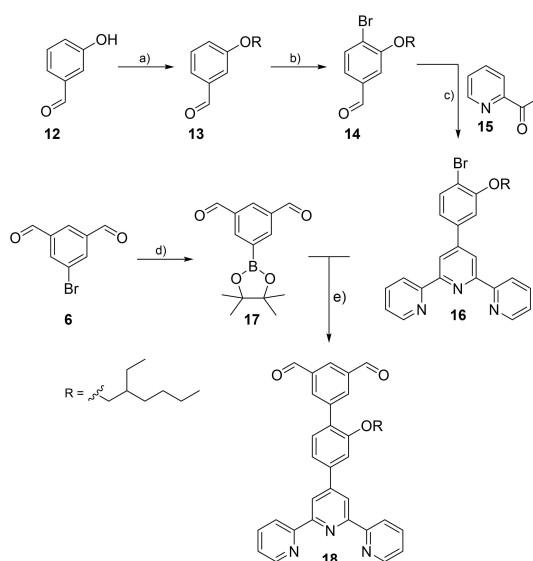
aldehyde as building block, the aldehyde functions B of the AB₂ branching unit needed to be masked during the synthesis.

Therefore, the CHO functions in 5-bromoisophthalaldehyde (**6**) were converted into the corresponding 1,3-dioxanes as reported in the literature in 82% yield (95%^[17]) using propane-1,3-diol and *p*-toluenesulfonic acid as catalyst (Scheme 2). A subsequent Suzuki cross-coupling reaction of the doubly protected bromide **7** with boronic ester **8** gave biphenyl **9** in 75% yield. The unprotected aldehyde function in **9** introduced by the cross-coupling could now be reacted with 2-acetylpyridine (**15**) in the presence of sodium hydroxide and aqueous ammonia solution to give terpyridine **10** in 68% yield. By reaction with hydrochloric acid, the protecting groups in **10** could be removed quantitatively. Thus, AB₂-building block **11** could be obtained in 42% overall yield. Even though ligand **11** does dissolve in chloroform, it turned out that its complexes with zinc ions were almost insoluble in this solvent.

An introduction of branched aliphatic residues often enhances the solubility of less soluble molecules in non-polar solvents such as chloroform.^[18] Scheme 3 illustrates a possible strategy to incorporate an ethylhexyl ether into the AB₂ unit. Starting with 3-hydroxybenzaldehyde (**12**), a 2-ethylhexyl group was introduced via a Williamson ether synthesis to give **13** in



Scheme 2. Synthesis of the AB₂ unit **11**. (a) *p*TsOH, propane-1,3-diol, toluene, 1 d, 111 °C, 82%, (b) KOAc, Pd(dppf)Cl₂, 1,4-dioxane, 2 d, 80 °C, 75%, (c) 2-acetylpyridine (**15**), NaOH, aq. NH₄OH, EtOH, 3 d, 78 °C, 68%, (d) 2 M HCl, THF, 1 d, room temp., quant.



Scheme 3. Synthesis of the modified AB₂ unit **18**. (a) 2-Ethylhexyl bromide, K₂CO₃, DMF, 80 °C, 1 d, 78%, (b) bromine, acetic acid, 1 d, room temp., quant., (c) NaOH, aq. NH₄OH, EtOH, 5 d, 78 °C, 86%, (d) 4,4,4',4',5,5,5',5'-octamethyl-2,2'-bi-1,3,2-dioxaborolane, KOAc, Pd(dppf)Cl₂, 1,2-dimethoxyethane, 1 d, 80 °C, 87%, (e) KOAc, Pd(dppf)Cl₂, 1,2-dimethoxyethane, 3 d, 80 °C, 29%.

78% yield. Subsequent bromination in acetic acid gave 4-bromide **14** in quantitative yield. This aldehyde **14** was then reacted with 2-acetylpyridine **15** in the presence of sodium hydroxide and ammonium hydroxide to give terpyridine **16** in 86% yield. The previously introduced bromine atom in *para*-position, with respect to the terpyridine, allows further synthesis via Suzuki cross-coupling.

The coupling partner, boronate ester **17**, was synthesized from 5-bromoisophthalaldehyde (**6**) following a literature procedure with 4,4,4',4',5,5,5',5'-octamethyl-2,2'-bi-1,3,2-dioxaborolane, potassium acetate and Pd(dppf)Cl₂ in 87% yield which is comparable to the reported one (85%^[19]). Subsequent coupling of bromide **16** with boronate ester **17** gave the branching unit **18** in 29% yield. Over all steps, a yield of 20% was achieved. As expected, this modified branching unit **18** showed significantly improved solubility and the metal complexes formed with this ligand showed a very good solubility in chloroform. Summarizing, the introduction of the ethylhexyl ether into the branching unit **18** solved the solubility problems and enables the formation of chloroform soluble heteroleptic metal complexes.

By connecting the branching unit **18** to the core **5** via complex formation, a first-generation dendrimer will be formed. An overview of the synthesized ligands **18** and **5** with schematic representations is shown in Figure 1 together with a schematic illustration of the final second-generation dendrimer.

Before assembling the potential dendrimer, the formation of the heteroleptic complex formed by the core **5** and the branching unit **18** was studied separately. Needless to

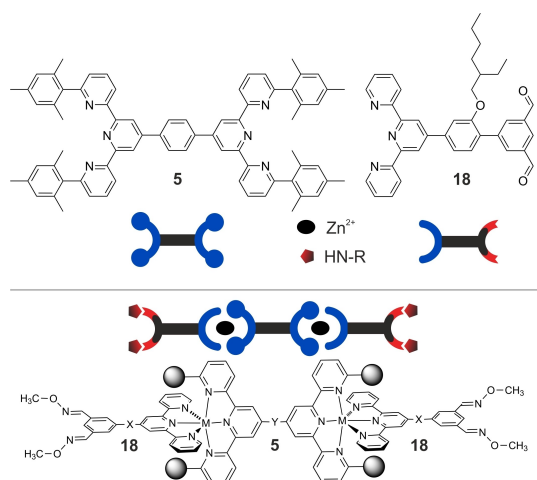


Figure 1. The sterically hindered di(terpyridine) core **5** and the non-hindered terpyridine branching unit **18** form a heteroleptic complex with zinc ions (first generation of a dendrimer). The outer aldehyde functions can react with amines and related compounds to form imines and imine-like structures (extension to the second generation of the dendrimer). The terpyridines are highlighted in blue. Aldehydes, H_2N compounds and related condensation products are colored red. Bottom: schematic representation of the second generation tetraoxime ($M = Zn^{2+}$, $Y = C_6H_4$, $X = C_6H_3OCH_2CH_2EtBu$; the sterically demanding mesityl residues are abbreviated as grey spheres).

mention, that supramolecular dendrimers will form in a one-pot fashion when all reactants are mixed simultaneously in correct stoichiometry if all binding is orthogonal and reversible.

Starting from the divalent core **5**, its reaction with zinc ions was studied first. In principle, many metal ions will react with the terpyridines to give heteroleptic complexes. We chose diamagnetic zinc triflate to facilitate NMR analysis.

Figure 2 shows the aromatic region of the 1H NMR spectrum of core **5** in $CDCl_3$ (spectrum 1). Next, two equivalents of zinc triflate were added. By complexation of the zinc ions, all terpyridine signals and the Ar-*H*-2,3,5,6 signal shift (spectrum 2 in Figure 2). In fact, only the mesitylene-*H*-signal at 6.99 ppm is not affected by the complexation. By the addition of two equivalents of the branching unit **18**, the mesitylene-*H*-signal undergoes a clear shift from 6.99 ppm to 6.12 ppm (spectrum 3). This indicates the formation of the desired heteroleptic complex $5 \cdot Zn_2 \cdot 18_2$ and thereby also confirms the successful formation of a first-generation dendrimer. For comparison, the spectrum of the branching unit **18** is shown in spectrum 4, Figure 2.

Besides the shift of the mesitylene-*H*-signal in spectrum 3, there is another strong evidence for the formation of the heteroleptic complex $5 \cdot Zn_2 \cdot 18_2$. The aldehyde signal of the branching unit **18** shifts from 9.91 ppm (spectrum 4) to 10.32 ppm (spectrum 3). To prove that this shifted CHO signal belongs to the heteroleptic complex $5 \cdot Zn_2 \cdot 18_2$, all other possibly formed complexes were measured separately and their spectra are also shown in Figure 2. Spectrum 4 shows the 1H

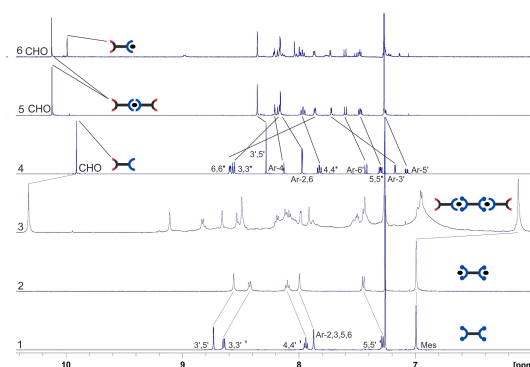


Figure 2. Comparison of the 1H NMR spectra of the core **5** (spectrum 1), core **5** with coordinated zinc (spectrum 2), the heteroleptic zinc complex formed from **5** and **18** (spectrum 3) and the AB_2 branching unit **18** (spectrum 4). For comparison, spectra 5 and 6 show the 2:1 complex and the 1:1 complex, respectively, of branching unit **18** with zinc ions. The molecular structures of the building blocks are shown in Figure 1.

NMR of the uncoordinated ligand **18** with assigned signals. When treated with 0.5 equivalents of zinc, the 2:1 complex form and all signals shift to form a completely new set of signals. A close view of the CHO signal demonstrates a shift from 9.91 ppm (free ligand **18**, spectrum 4) to 10.11 ppm (spectrum 5) for the 2:1 complex.

When ligand **18** and zinc ions are mixed in an equimolar ratio (spectrum 6), theoretically only the 1:1 complex is supposed to form. In fact, the 1:1 complex is observed, as expected, but also the 2:1 complex due to the dynamics of the system. Even when treated with a large excess of zinc, the 2:1 complex still forms in an 9% ratio with respect to the desired 1:1 complex (see SI). The shift of the CHO signal from 9.91 ppm (free ligand **18**, spectrum 4) to 9.98 ppm can be assigned to the formation of the 1:1 complex (spectrum 6). In summary, the comparison of the CHO signals of the branching unit **18** with those of the corresponding 2:1 and 1:1 complex verifies the formation of the heteroleptic complex $5 \cdot Zn_2 \cdot 18_2$ in spectrum 3, Figure 2. Remarkably, the shift of the CHO signal can be utilized for the identification of the formed complexes.

The heteroleptic complex $5 \cdot Zn_2 \cdot 18_2$ could also be detected via high resolution mass spectrometry (ESI). Three differently charged ions were detected due to different numbers of triflate counter ions associated to the complexes: 1288.4071 (calcd. 1288.4081, $\Delta = -0.79$), $C_{148}H_{134}F_6N_{12}O_{12}S_2Zn_2^{2+}$; 809.2869 (calcd. 809.2879, $\Delta = -1.17$), $C_{147}H_{134}F_3N_{12}O_9S_1Zn_2^{3+}$; 569.7272 (calcd. 569.7278, $\Delta = -1.02$), $C_{146}H_{134}N_{12}O_6Zn_2^{4+}$ (see SI).

The formation of the heteroleptic complex $5 \cdot Zn_2 \cdot 18_2$ can be detected in DOSY NMR spectra, too. The determined diffusion coefficient D gives information on the solvodynamic radii of particles and therefore allows to classify them by size. Core **5** had a diffusion coefficient D of $5.6 \cdot 10^{-10} m^2/s$ and for the branching unit **18**, a diffusion coefficient D of $7.4 \cdot 10^{-10} m^2/s$ was determined. The heteroleptic complex $5 \cdot Zn_2 \cdot 18_2$ showed a diffusion coefficient D of $3.2 \cdot 10^{-10} m^2/s$ (see SI), which implies the formation of a larger particle compared to the uncoordi-

nated ligands. In summary, three different methods [shift of the ^1H NMR signals, HRMS (ESI) and the diffusion coefficient D determined by DOSY NMR] successfully showed the complete formation of the heteroleptic complex $5 \cdot \text{Zn}_2 \cdot 18_2$.

For the final formation of a second-generation dendrimer, the aldehyde groups of branching unit **18** had to react with suitable partners, amines, and related compounds, to give imines or imine-like structures such as oximes and hydrazones. One equivalent of the H_2N -compound per aldehyde group was added in every case.

Imines

The first experiment used *p*-anisidine (**19**, Figure 3) as amine. Unfortunately, the solubility of the dendritic structure decreased while the imine formed causing the dendrimer to precipitate from chloroform. The NMR did not show any remaining aldehyde signal and no signals for the heteroleptic complex $5 \cdot \text{Zn}_2 \cdot 18_2$ at all and no signals of remaining *p*-anisidine (**19**) (see SI).

To increase the solubility, the 4-*tert*-butylaniline (**20**, Figure 3) was tried next, but even though there still are some NMR signals that could be assigned to the heteroleptic complex $5 \cdot \text{Zn}_2 \cdot 18_2$, the signals were very broad and difficult to analyze. The aromatic signals of the amine compound could not be observed anymore. The aldehyde signal is expected to vanish completely by a 100% conversion to an imine and a new signal for the imine proton should be observable. Due to the broad signals, the formation of an imine could not be confirmed. In contrast, three different aldehyde signals were found: 10.31 ppm (heteroleptic complex $5 \cdot \text{Zn}_2 \cdot 18_2$, see above), 9.98 ppm (this one can be assigned to the 1:1 complex of the branching unit **18** with zinc), and 10.30 ppm. The signal at 10.30 ppm may indicate an at least partial formation of an imine (e.g., one or two of the four possible aldehyde components could have reacted). Measuring the same sample after four weeks did not show this signal anymore but showed even more broadened signals instead. Taking this into account, 4-*tert*-butylaniline (**20**) appears to be a better alternative compared to *p*-anisidine (**19**) for connecting the second generation via imine formation. But still, the imines did not form completely and due to broad signals, the formation of the second-generation dendrimer cannot be proven (see SI).

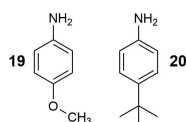


Figure 3. *p*-Anisidine (**19**) and 4-*tert*-butylaniline (**20**) were used to form imines.

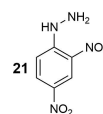


Figure 4. 2,4-Dinitrophenylhydrazine (**21**) was used to form hydrazones.

Hydrazones

An alternative for extending heteroleptic complex $5 \cdot \text{Zn}_2 \cdot 18_2$ via its aldehyde groups is the formation of a hydrazone upon reaction with a hydrazine. Therefore, 2,4-dinitrophenylhydrazine (**21**, Figure 4) was used as H_2N containing compound.

A comparison of the ^1H NMR spectra of the heteroleptic complex $5 \cdot \text{Zn}_2 \cdot 18_2$ (which is the first generation) with the one after the addition of the hydrazine clearly shows that a new aldehyde signal appears [signal at 10.28 ppm right next to the aldehyde signal that belongs to the heteroleptic complex $5 \cdot \text{Zn}_2 \cdot 18_2$ (10.31 ppm)]. This indicates at least a partial formation of the desired hydrazone. Even more interesting, there is a new singlet at 8.27 ppm which could belong to the CH of the new hydrazone. A complete assignment is not possible due to other broad signals and the formation of multiplets which also shift a bit during the (partial) formation of the hydrazone. The mesitylene signal shows a shift from 6.11 ppm to 6.21 ppm which is broadened (see SI).

Oximes

The third class of compounds for the formation of imine-like structures are hydroxylamines, leading to oximes. *O*-Methylhydroxylamine (**22**) was chosen and added in stoichiometrical amounts with respect to each aldehyde function. The spectra of the hydroxylamine, of the heteroleptic complex $5 \cdot \text{Zn}_2 \cdot 18_2$, and of a 4:1 mixture of those two are compared in Figure 5.

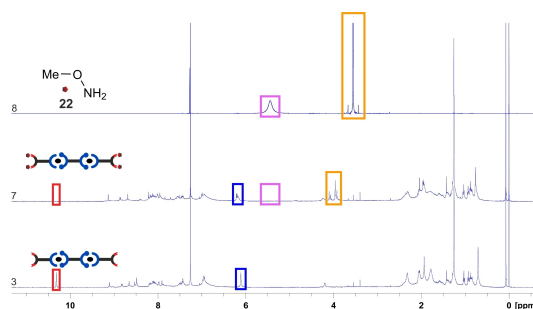


Figure 5. Comparison of the ^1H NMR spectra of the first-generation supramolecular dendrimer $5 \cdot \text{Zn}_2 \cdot 18_2$ (spectrum 3) with the second generation containing oxime connections (spectrum 7), and *O*-methylhydroxylamine (**22**) (spectrum 8). The molecular structures of the building blocks are shown in Figure 1, important signals are color coded: aldehyde = red, mesitylene = blue, amine = purple, methoxy = orange.

The strongest evidence for the formation of the oxime is the complete vanishing of the aldehyde signal at 10.32 ppm (spectrum 7, red). Also, the broad H_2N signal at 5.44 ppm of the hydroxylamine **22** (spectrum 8, purple) completely vanished (spectrum 7).

This means that all four aldehyde functions fully reacted with the hydroxylamine to form the oxime and bind the caps in the second-generation self-assembled dendrimer. All other signals also undergo at least small shifts (Figure 5, spectrum 7). Notable is the shift of the two signals at 8.53 ppm and 8.49 ppm either to 8.41 ppm or into the multiplet at 8.23 ppm–7.99 ppm. The shape of this multiplet also changed a bit. Also, new signals at 7.85 and 7.71 ppm appear which were probably hidden in one of the multiplets before.

Interestingly, the mesitylene signal (Figure 5, blue) at 6.11 ppm vanishes and a multiplet at 6.13–6.25 ppm appears. This could either indicate the splitting of the mesitylene-*H* into a multiplet or it could arise from another signal at a similar chemical shift. The HSQC clearly shows only one correlated signal for this multiplet and the HMBC shows 3J couplings as expected for the mesitylene-*H*, manifesting the assumption of a splitting of the mesitylene-*H* into a multiplet. Also, the integration of this multiplet (8 when compared to the 12 hydrogen atoms of the oximes' methyl groups) indicates that the multiplet must arise from a splitting of the mesitylene-*H*.

To find out what causes this multiplet, a MM+ forcefield calculation of the structure of **5·Zn₂18₂·22₄** was carried out with hyperchem (see SI). The result shows that the center pyridine ring of the sterically unhindered ligand **18** is stacked between two mesitylene units of core **5**. Typically for $\pi\pi$ stacking, the rings are not exactly on top of each other but slightly offset. This causes the methyl group in 4-position of one of the mesitylene units to occupy the chemical space in front of the aromatic system carrying the ethylhexyl ether and preventing this system from a completely free rotation. The calculation also shows a dihedral angle of 61° between the mesitylene units and the pyridines they are attached to. This twist and the unsymmetry discussed above are the reason that all mesitylene hydrogen atoms have different chemical environments. Therefore, a multiplet instead of a singlet is observed. Taking a closer look at this multiplet between 6.25 and 6.13 ppm, it may be the result of an overlay of an AB double doublet for the hydrogen atoms of the mesitylene ring close to the ethylhexyl ether and a broad signal for the ones further away of the bulky residue.

Assuming this restriction of rotation, also the signal of the methyl group (Figure 5, orange) of the former hydroxylamine deserves a closer look. First of all, it has to be kept in mind that oximes can possess an *E* and a *Z* configuration.^[20] This can be detected in the spectrum of the homoleptic complex **Zn·18₂·22₄** (see SI). In the case of the heteroleptic complex **5·Zn₂·18₂·22₄**, there is a similar pattern, but this pattern can be detected twice (at 4.10, 4.07 and 3.97, 3.92 ppm). Thus, a total of four singlets exists for the methyl groups of the oximes. This can be explained by the different chemical environment of the two oximes at one former isophthalaldehyde in combination with the *E/Z* isomery. The different environment could be

caused by the ethylhexyl ether. But only, if a rotation between the two aryl rings is slow on the NMR time scale.

The DOSY NMR spectrum also does not show any signals with a diffusion constant expected for the hydroxylamine **22** (which possesses a diffusion constant around $3.1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$). Instead, the observed diffusion constants were ca. $3.2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. This is comparable to the diffusion constants found for the heteroleptic complex **5·Zn₂·18₂** with the free aldehyde functions. It is plausible, that the DOSY still shows similar diffusion constants since the formation of four oximes (exchange of O by NOME) does not have a big impact on the size, and thus the diffusion constant of the whole dendrimer.

The second-generation dendrimer **5·Zn₂·18₂·22₄** was also detected by high resolution mass spectrometry (ESI). Two differently charged ions were detected due to different numbers of triflate counter ions associated to the complexes: 1346.4646 (calcd. 1346.4612, $\Delta = 2.52$), $\text{C}_{152}\text{H}_{146}\text{F}_6\text{N}_{16}\text{O}_{12}\text{S}_2\text{Zn}_2^{2+}$; 847.9894 (calcd. 847.9899, $\Delta = -0.68$), $\text{C}_{151}\text{H}_{146}\text{F}_3\text{N}_{16}\text{O}_5\text{S}_1\text{Zn}_2^{3+}$.

Conclusion

A sterically hindered diterpyridine core **5** and an AB_2 moiety **11** containing a terpyridine and two aldehydes were successfully synthesized. Due to the insolubility of the complexes formed with **11** in CDCl_3 , this ligand could not be used as a branching unit for the formation of a dendrimer. Therefore, an ethylhexyl ether was introduced into the branching unit **18**. The increased solubility made the formation of the first-generation dendrimer **5·Zn₂·18₂** possible. The structural assignment was supported by the shifts of the ^1H NMR, DOSY NMR experiments, and ESI HR mass spectra.

Second generation dendrimers were planned to result via formation of imines or imine-like structures, combining dynamic covalent chemistry with supramolecular chemistry. The successful conversion of all four aldehyde groups was observed by using the *O*-methylhydroxylamine (**22**) for the formation of a tetraoxime. Both, the aldehyde signal of the heteroleptic complex **5·Zn₂·18₂** and the H_2N signal of the hydroxylamine vanished completely in the ^1H NMR spectra – a proof for the formation of the second-generation dendrimer! Even though the DOSY NMR did not show a larger species compared to the first-generation dendrimer, it also did not show any signals that could be assigned to unreacted *O*-methylhydroxylamine (**22**), giving another proof for the formation of the second-generation dendritic structure. It was also possible to detect the second-generation dendrimer **5·Zn₂·18₂·22₄** via ESI HR mass spectrometry.

In summary, it was possible to form a self-assembling second generation dendrimer with a molecular weight of $2996 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ combining supramolecular chemistry and dynamic covalent chemistry using the orthogonal binding motifs of heteroleptic complex formation and oxime building. The presented AB_2 unit is also orthogonal to other recognition motifs such as the previously used^[6] hydrogen bond patterns. Thus, significantly larger self-assembling dendrimers should be accessible by combining the different hydrogen bond patterns,

the heteroleptic complex and oxime formation in one dendrimer.

Experimental Section

Preparation of the complexes: Due to the poor solubility of zinc triflate in chloroform, 0.5–0.8 mg were first placed into each NMR tube. A 1:2 solution of core **5** and branching unit **18** with a concentration of $2.06 \cdot 10^{-3}$ M in CDCl_3 was prepared and the calculated amount needed for the zinc triflate was added to each tube. CDCl_3 was added, until an overall volume in all tubes of 550 μL was reached. The tubes were placed in a sonication bath for 15 min. All other complexes were formed following this procedure.

Preparation of the imines, hydrazones, oximes: For the formation of the imine or imine-like structures, 100 μg –5 mg of the respective H_2N species were dissolved in 100–3000 μL CDCl_3 and the calculated amount of 1 equiv. for every aldehyde group was added.

All ^1H NMR spectra of the complexes/imines/hydrazones/oximes were measured with 128 scans at 500 or 600 MHz.

Acknowledgements

Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available in the supplementary material of this article.

Keywords: Heteroleptic • Monodispers • Orthogonal • Self-assembly • Terpyridine

- [1] H. Staudinger, *Nobel lecture*, <https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/staudinger-lecture.pdf> [last accessed 18.07.2022].
- [2] R. Mülhaupt, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1072–1080; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1054–1063; *Int. Ed.* **2004**, *43*, 1054–1063.
- [3] E.g.: a) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules: Concepts, Synthesis Perspectives*, Wiley-VCH, Weinheim **1996**; ISBN 3-527-29325-6; b) F. Vögtle (ed.), *Dendrimers, Top. Curr. Chem.*, vol. 197, Springer, Berlin-Heidelberg **1998**; ISBN 978-3-540-69779-4; c) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendrimers and Dendrons: Concepts, Syntheses, Applications*, Wiley-VCH, Weinheim **2001**; ISBN 978-3-527-60061-8; d) A.-M. Caminade, C.-O. Turrin, R. Laurent, A. Ouali, B. Delavaux-Nicot (eds.), *Dendrimers: Towards Catalytic, Material and Biomedical Uses*, John Wiley & Sons, Hoboken **2011**; DOI: 10.1002/9781119976530; e) S. Campagna, P. Ceroni, F. Puntoriero (eds.), *Designing Dendrimers*, John Wiley & Sons, Hoboken **2011**; ISBN 978-0-470-43355-3.
- [4] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis* **1978**, 155–158.
- [5] A. Franz, W. Bauer, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1588–1592; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1564–1567.
- [6] J. Eckelmann, C. Dethlefs, S. Brammer, A. Doğan, A. Uphoff, U. Lüning, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8498–8507.
- [7] Y. Rudzevich, V. Rudzevich, C. Moon, I. Schnell, K. Fischer, V. Böhmer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14168–14169.
- [8] F. Grimm, K. Hartnagel, F. Wessendorf, A. Hirsch, *Chem. Commun.* **2009**, 1331–1333.
- [9] Y. Shinozaki, T. Tsubomura, K. Sugawa, J. Otsuki, *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 48–52.
- [10] C. J. Pedersen, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1053–1059; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1021–1027.
- [11] N. F. Curtis, D. A. House, *Chem. Ind.* **1961**, 1708–1709.
- [12] a) <https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/werner-lecture.pdf> [last accessed 18.07.2022]; b) L. H. Gade, *Chem. Unserer Zeit* **2002**, *36*, 168–175.
- [13] M. Schmittel, A. Ganz, D. Fenske, M. Herderich, *Dalton Trans.* **2000**, 353–359.
- [14] Y. Jin, C. Yu, R. J. Denman, W. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6634–6654.
- [15] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437–3440.
- [16] J. Wang, G. S. Hanan, *Synlett* **2005**, 1251–1254.
- [17] A. Jouaiti, M. Geoffroy, G. Bernadinelli, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3414–3416.
- [18] C. Dethlefs, J. Eckelmann, H. Kobarg, T. Weyrich, S. Brammer, C. Näther, U. Lüning, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2066–2074.
- [19] B. Mondal, A. K. Ghosh, P. S. Mukherjee, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 7783–7790.
- [20] T. Sahyoun, A. Arrault, R. Schneider, *Molecules* **2019**, *24*, 2470.

Manuscript received: August 22, 2022

Revised manuscript received: August 26, 2022

Accepted manuscript online: September 4, 2022

3.5.3 Supporting Information

European Journal of Organic Chemistry

Supporting Information

Second Generation Self-Assembling Dendrimer Combining Supramolecular and Dynamic Covalent Chemistry

Darte Wetzels and Ulrich Lünig*

Table of contents

1. General information.....	1
2. Synthesis.....	2
3. NMR spectra of the synthesized compounds.....	13
4a. NMR spectra of the imine formation.....	23
4b. NMR spectra of the hydrazone formation.....	24
5. Mass spectra.....	25
6. Ligand 18 with excess zinc ²⁺	30
7. MM+ calculation.....	31
8. References.....	32

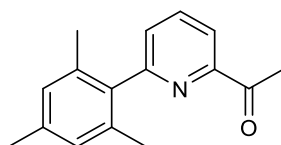
1. General information

If not otherwise noted, the purchased chemicals were used without further purification or drying: acetic acid (glacial, Grüssing), 2-acetylpyridine (TCI), 2-acetyl-6-bromopyridine (fluorochem), *p*-anisidine (Acros), aq. ammonia (Grüssing), [1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene]dichloropalladium(II) (Merck), 4-(*tert*-butyl)benzhydrazide (BLDPharm), bromine (Alfa Aesar), 5-bromoisophthalaldehyde (fluorochem), 4-*tert*-butylaniline (VWR), 1,2-dimethoxyethane (TCI), *N,N*-dimethylformamide (dry, fisher scientific), 2,4-dinitrophenylhydrazine (Merck), 1,4-dioxane (Grüssing), 2-ethylhexylbromide (TCI), 3-hydroxybenzaldehyde (ABCR), 4,4,4',4',5,5,5',5'-octamethyl-2,2'-bi-1,3,2-dioxaborolane (ABCR), propane-1,3-diol (TCI), terephthalaldehyde (fluorochem), tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (TCI), 4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzaldehyde (TCI), 2,4,6-trimethylphenylboronic acid (BLDPharm), potassium acetate (Merck), sodium hydroxide (Grüssing), *p*-toluenesulfonic acid (Merck). All other solvents (Walter-CMP) were distilled before use. 5-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)isophthalaldehyde (**17**) was synthesized according to a literature procedure.^[1] *O*-Methylhydroxylamine was prepared from the corresponding hydrochloride (TCI) following a literature procedure.^[2] CDCl₃ (deutero), used for the NMR spectra of the complexes, imines, oximes and hydrazones was dried with basic aluminium oxide (Machery-Nagel). Column chromatography was carried out with the Isolera One™ system from Biotage®, with either a 25 g or a 50 g snap ultra column with 25 µm spherical silica.

Melting points were measured with a Büchi 530 instrument. NMR spectra were recorded with a Bruker AC 200, Avance Neo 500 or Avance 600 instrument at 298 K. The chemical shifts are referenced to tetramethylsilane and the assignments of the signals are supported by COSY, HSQC and HMBC. The ¹³C signals are listed as singlet (s), doublet (d), triplet (t) or quartet (q) even though their assignment was derived from DEPT spectra. For a better discrimination between some close lying signals, the corresponding ppm values have been listed with an additional decimal digit. The following abbreviations have been used for the signal assignment: Ar: aromatic ring, Py: pyridine and the general assignment uses the numbering of the IUPAC names of the compounds. The ESI-MS and HRMS-ESI spectra were recorded on Q Exactive™ Plus from Thermo Fisher Scientific. The EI-MS and HRMS-EI spectra were recorded on AccuTOF4G GCV from Jeol. IR spectra were recorded with a Perkin–Elmer Spectrum 100 spectrometer equipped with a Golden Gate Diamond ATR unit A-531-G. Elemental analyses were carried out with a Euro EA 3000 Elemental Analyzer from Euro Vector.

2. Synthesis

2-Acetyl-6-(2,4,6-trimethylphenyl)pyridine (3)



Under nitrogen, 2,4,6-trimethylphenylboronic acid (**2**, 500 mg, 3.05 mmol), 2-acetyl-6-bromopyridine (**1**, 1.83 g, 9.15 mmol), potassium acetate (15.2 g, 155 mmol) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (850 mg, 732 μ mol) were suspended in a mixture of toluene/ethanol/water (7:2:1, 100 mL). After stirring for 2 d at 80 °C, the solvents were removed in vacuo and the crude product was purified by column chromatography on silica (cyclohexane/ethyl acetate [5 -> 50 % ethyl acetate, R_f (3:1) = 0.67]) to give a slightly yellow oil.

Yield: 640 mg, 2.67 mmol, 88 %.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 8.00 (dd, 3J = 7.8 Hz, 4J = 1.2 Hz, 1 H, Py-*H*-3), 7.90 (t, 3J = 7.8 Hz, 1 H, Py-*H*-4), 7.40 (dd, 3J = 7.8 Hz, 4J = 1.2 Hz, 1 H, Py-*H*-5), 6.98 (s, 2 H, Ar-*H*-3,5), 2.70 (s, 3 H, COCH_3) 2.35 (s, 3 H, Ar-4- CH_3), 2.06 (s, 6 H, Ar-2,6- CH_3) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 201.0 (s, CO), 159.4 (s, Py-C-6), 153.7 (s, Py-C-2), 138.1 (s, Ar-C-4), 137.3 (s, Ar-C-2,6), 137.1 (d, Py-C-4), 136.0 (s, Ar-C-1), 128.7 (d, Ar-C-3,5), 128.5 (d, Py-C-5), 119.5 (d, Py-C-3), 26.2 (q, COCH_3), 26.1 (q, Ar-4- CH_3), 20.4 (q, Ar-2,6- CH_3) ppm.

MS (ESI+): m/z = 240 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

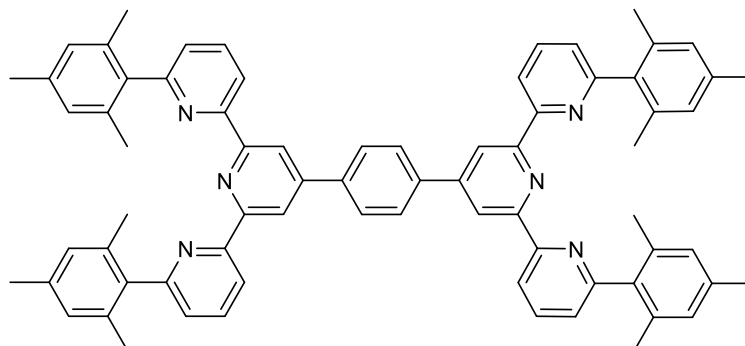
HRMS (ESI+): $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NO}$ calcd. 240.1829, found 240.1382 (Δ = -0.33).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2921 (aliph. C-H), 1698 (C=O), 1613, 1580, 1452 (arom.) cm^{-1} .

Elemental analysis:

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}$ (239.32)	calcd.	C 80.30 H 7.16 N 5.85
$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO} \cdot 0.20 \text{ C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	calcd.	C 78.36 H 7.61 N 5.47
	found	C 78.53 H 7.30 N 5.45.

4',4'-(1,4-Phenylene)-bis(6,6''-bis[(2,4,6-trimethylphenyl)-2,2':6',2'']-terpyridine (5)



Terephthalaldehyde (**4**, 42 mg, 310 μ mol), 2-acetyl-6-(2,4,6-trimethylphenyl)pyridine (**3**, 300 mg, 1.25 mmol) and sodium hydroxide (100 mg, 2.50 mmol) were dissolved in ethanol (30 mL) and aq. ammonia solution (3 mL) was added. The mixture was heated to reflux for 4 d, filtered and washed with water (3 x 10 mL) to give the product as a slightly brown powder. To improve the yield, the filtrate was extracted with dichloromethane (3 x 50 mL), followed by drying of the solvent with magnesium sulfate, filtering and removal of the solvent in vacuo. The crude product was purified by column chromatography on silica (cyclohexane/ethyl acetate [4 -> 40 % ethyl acetate, R_f (3:1) = 0.71]) to give a slightly brown powder.

Yield: 90 mg, 88.8 μ mol, 28 %.

M.p.: >250 °C.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 8.74 (s, 4 H, Py-*H*-3',5'), 8.65 (d, 3J = 8.0 Hz, 4 H, Py-*H*-3,3''), 7.94 (t, 3J = 8.0 Hz, 4 H, Py-*H*-4,4''), 7.88 (s, 4 H, Ar-*H*-2,3,5,6), 7.28 (d, 3J = 8.0 Hz, 4 H, Py-*H*-5,5''), 6.99 (s, 8 H, Mes-*H*-3,5), 2.37 (s, 12 H, Mes-4- CH_3), 2.14 (s, 24 H, Mes-2,6- CH_3) ppm.

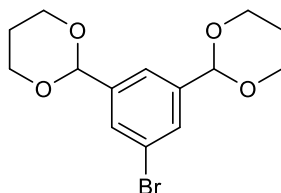
^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 159.1 (s, Py-C-6,6''), 156.3 (s, Py-C-2',6'), 156.1 (s, Py-C-2,2''), 149.5 (s, Py-C-4'), 139.0 (s, Ar-C-1,4), 138.1 (s, Mes-C-1), 137.5 (s, Mes-C-2,6), 136.9 (d, Py-C-4,4''), 136.0 (s, Mes-C-4), 128.5 (d, Mes-C-3,5), 127.9 (d, Ar-C-2,3,5,6), 124.9 (d, Py-C-5,5''), 119.2 (d, Py-C-3',5'), 119.1 (d, Py-C-3,3''), 21.2 (q, Mes-4- CH_3), 20.5 (q, Mes-2,6- CH_3) ppm.

MS (ESI+): m/z = 1013 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

HRMS (ESI+): $\text{C}_{72}\text{H}_{65}\text{N}_6$ calcd. 1013.5265, found 1013.5263 (Δ = -0.18).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2961, 2920, 2847 (aliph. C-H), 1577, 1452 (arom.), 817 (1,3-disubst. arom.) cm^{-1} .

2,2'-(5-Bromo-1,3-phenylene)di-1,3-dioxane (7)



5-Bromoisophthalaldehyde (**6**, 1.00 g, 4.69 mmol) and *p*-toluenesulfonic acid (171 mg, 900 μ mol) were dissolved in toluene (120 mL). Propane-1,3-diol (747 μ L, 10.3 mmol) was added and the mixture heated to reflux for 20 h. After washing with water (3 x 50 mL), drying with magnesium sulfate and filtering, the solvent was removed in vacuo. The crude product was purified by column chromatography on silica (cyclohexane/ethyl acetate [4 -> 40 % ethyl acetate, R_f (3:1) = 0.40]) to give a colorless solid.

Yield: 1.26 g, 3.83 mmol, 82 % (ref.^[3]: 95 %).

M.p.: 80 °C (ref.^[3]: 85 °C).

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 7.62 (m, 4J = 1.5 Hz, 2 H, Ar-*H*-4,6), 7.52 (t, 4J = 1.5 Hz, 1 H, Ar-*H*-2), 5.46 (s, 2 H, dioxane-*H*-2,2'), 4.31-4.19 (m, 4 H, dioxane-*H*_a-4,6), 4.04-3.88 (m, 4 H, dioxane-*H*_b-4,6), 2.33-2.07 (m, 2 H, dioxane-*H*_a-5) 1.51-1.38 (m, 2 H, dioxane-*H*_b-5) ppm.*

¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 140.7 (s, Ar-C-1,3), 129.4 (d, Ar-C-4,6), 122.7 (d, Ar-C-2), 122.2 (s, Ar-C-5), 100.3 (d, dioxane-C-2), 67.3 (t, dioxane-C-4,6), 25.6 (t, dioxane-C-5) ppm.*

* Some additional signals can be detected in the spectrum which belong to (partly) deprotected species due to the acidity of the CDCl₃.

MS (ESI+): m/z = 329 [M + H]⁺.

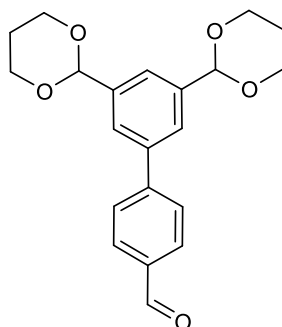
HRMS (ESI+): C₁₄H₁₈O₄Br calcd. 329.0383, found 329.0378 (Δ = -1.43).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2965, 2871, 2853 (aliph. C-H), 1583, 1472 (arom.), 1094 (C-O).

Elemental analysis:

C₁₄H₁₇BrO₄ (328.03) calcd. C 51.08 H 5.21
found C 51.01 H 5.24.

3',5'-Bis(1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl-4-carbaldehyde (9)



Under nitrogen, 1,4-dioxane (60 mL) was added to 2,2'-(5-bromo-1,3-phenylene)di-1,3-dioxane (**7**, 1.23 g, 3.74 mmol), 4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane-2-yl)benzaldehyde (**8**, 1.04 g, 4.48 mmol), potassium acetate (1.40 g, 14.0 mmol) and [1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene]dichloropalladium(II) (330 mg, 450 μ mol). The mixture was heated to 80 °C for 2 d, diluted with water (100 mL) and extracted with dichloromethane (3 x 50 mL). The solution was dried with magnesium sulfate, filtered and the solvent removed in vacuo. The crude product was purified by column chromatography on silica (cyclohexane/ethyl acetate [5 -> 50 % ethyl acetate, R_f (3:1) = 0.26]) to give a colorless solid.

Yield: 999 mg, 2.82 mmol, 75 %.

M.p. 135 °C.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 10.05 (s, 1 H, CHO), 7.92 (d, 3J = 8.4 Hz, 2 H, Ar-*H*-3,5), 7.79 (d, 3J = 8.4 Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 7.76 (d, 4J = 1.5 Hz, 2 H, Ar-*H*-2',6'), 7.65 (t, 4J = 1.5 Hz, 1 H, Ar-*H*-4'), 5.58 (s, 2 H, dioxane-*H*-2,2'), 4.32-4.27 (m, 4 H, dioxane-*H*_a-4,6), 4.04-4.00 (m, 4 H, dioxane-*H*_b-4,6), 2.30-2.17 (m, 2 H, dioxane-*H*_a-5), 1.49-1.44 (m, 2 H, dioxane-*H*_b-5) ppm.

^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 192.0 (d, CHO), 146.9 (s, Ar-C-1), 139.7 (s, Ar-C-1'), 139.6 (s, Ar-C-3',5'), 135.2 (s, Ar-C-4), 130.1 (d, Ar-C-2,6), 127.8 (d, Ar-C-3,5), 125.3 (d, Ar-C-2',6'), 124.2 (d, Ar-C-4'), 101.1 (d, dioxane-C-2), 67.4 (t, dioxane-C-4,6), 25.7 (t, dioxane-C-5) ppm.

MS (ESI+): m/z = 355 [M + H]⁺.

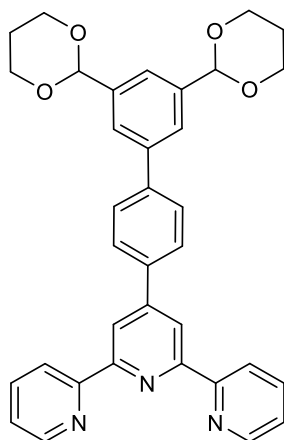
HRMS (ESI+): $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_5$ calcd. 335.1540, found 335.1536 (Δ = -1.04).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2972, 2927, 2845 (aliph. C-H), 1693 (C=O), 1603, 1571, 1461 (arom.), 1219, 1100 (C-O), 833 (1,4-disubst. arom.) cm^{-1} .

Elemental analysis:

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_5$ (354.15) calcd. C 71.17 H 6.26
found C 70.72 H 6.20.

4'-[3',5'-Di(1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl-4-yl]-2,2':6'2''-terpyridine (10)



3',5'-Bis(1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl-4-carbaldehyde (**9**, 400 mg, 1.13 mmol) and sodium hydroxide (120 mg, 3.00 mmol) were dissolved in ethanol (25 mL). 2-Acetylpyridine (**15**, 253 μ L, 2.26 mmol) and aq. ammonia solution (7 mL) were added and the mixture heated to reflux for 3 d. The solid was collected by filtration and washed with water (3 x 10 mL) to give the product as colorless crystals.

Yield: 435 mg, 771 μ mol, 68 %.

M.p. >250 °C.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 8.78 (s, 2 H, Py-*H*-3',5'), 8.75 (ddd, ³*J* = 5.0 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, ⁵*J* = 0.9 Hz, 2 H, Py-*H*-6,6''), 8.69 (ddd, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.0 Hz, ⁵*J* = 1.0 Hz, 2 H, Py-*H*-3,3''), 7.97 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 7.89 (td, ³*J* = 7.8 Hz, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, 2 H, Py-*H*-4,4''), 7.79-7.76 (m, 4 H, Ar-*H*-2,6, Ar-*H*-2',6'), 7.63 (t, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1 H, Ar-*H*-4'), 7.36 (ddd, ³*J* = 7.7 Hz, ³*J* = 5.1 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 2 H, Py-*H*-5,5''), 5.60 (s, 1 H, dioxane-*H*-2), 4.33-4.38 (m, 2 H, dioxane-*H*_a-4,6), 4.06-3.99 (m, 2 H, dioxane-*H*_b-4,6), 2.32-2.20 (m, 1 H, dioxane-*H*_a-5) 1.50-1.44 (m, 1 H, dioxane-*H*_b-5) ppm.

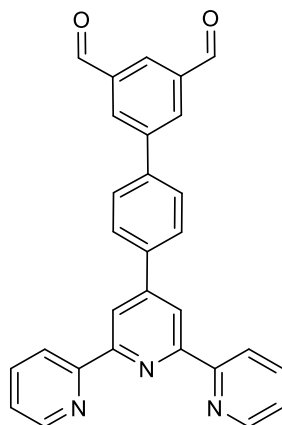
¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 156.3 (s, Py-C-2,2''), 155.9 (s, Py-C-2',6'), 149.9 (s, Py-C-4'), 149.2 (s, Py-C-6,6''), 141.6 (s, Ar-C-1), 140.6 (s, Ar-C-1'), 139.4 (s, Ar-C-3',5'), 137.3 (s, Ar-C-4), 136.9 (d, Py-C-4,4''), 127.8 (d, Ar-C-2',6'), 127.6 (d, Ar-C-3,5), 125.1 (d, Ar-C-2,6), 123.8 (d, Py-C-5,5''), 123.3 (d, Ar-C-4'), 121.4 (d, Py-C-3,3''), 118.7 (d, Py-C-3',5'), 101.3 (d, dioxane-C-2), 67.4 (t, dioxane-C-4,6), 25.8 (t, dioxane-C-5) ppm.

MS (ESI⁺): *m/z* = 558 [M + H]⁺.

HRMS (ESI⁺): C₃₅H₃₂O₄N₃ calcd. 558.2387, found 558.2385 (Δ = -0.35).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2966, 2864 (aliph. C-H), 1583, 1567, 1468 (arom.), 1104 (C-O), 791 (1,4-disubst. arom.) cm⁻¹.

5-[4-(2,2':6'2''-Terpyridin-4'-yl)-phenyl]-isophthalaldehyde (11)



4'-[3',5'-Di(1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl-4-yl]-2,2':6'2''-terpyridine (**10**, 155 mg, 278 μ mol) was dissolved in tetrahydrofuran (5 mL). Hydrochloric acid (2 M, 20 mL) was added and the solution stirred vigorously for 1 d at room temp. It was neutralized with potassium hydroxide and the product collected by filtration.

Yield: 123 mg, 278 μ mol, 100 %.

M.p. 245 °C (decomp.)

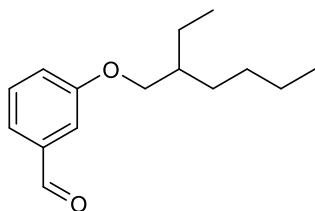
^1H NMR (500 MHz, DMSO, 298 K): δ = 10.23 (s, 1 H, CHO), 8.79 (s, 2 H, Py-*H*-3',5'), 8.78 (ddd, 3J = 5.5 Hz, 4J = 1.8 Hz, 5J = 1.0 Hz, 2 H, Py-*H*-6,6''), 8.69 (ddd, 3J = 7.9 Hz, 4J = 1.0 Hz, 5J = 1.0 Hz, 2 H, Py-*H*-3,3''), 8.62 (d, 4J = 1.4 Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 8.43 (t, 4J = 1.4 Hz, 1 H, Ar-*H*-4), 8.13 (d, 3J = 8.4 Hz, 2 H, Ar-*H*-3',5'), 8.08 (d, 3J = 8.4 Hz, 2 H, Ar-*H*-2',6'), 8.06 (mc(td), 3J = 7.8 Hz, 4J = 1.9 Hz, 2 H, Py-*H*-4,4''), 7.55 (ddd, 3J = 7.6 Hz, 3J = 5.5 Hz, 4J = 1.0 Hz, 2 H, Py-*H*-5,5'') ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DMSO, 298 K): δ = 192.6 (d, CHO), 155.7 (s, Py-C-2',6'), 154.8 (s, Py-C-2,2''), 149.3 (d, Py-C-6,6''), 148.6 (s, Py-C-4'), 140.8 (s, Ar-C-1), 138.5 (s, Ar-C-1'), 137.5 (d, Py-C-4,4''), 137.4 (s, Ar-C-3,5), 132.9 (d, Ar-C-2,6), 128.2 (d, Ar-C-4), 127.8 (d, Ar-C-3',5'), 127.7 (d, Ar-C-2',6'), 124.5 (d, Py-C-5,5''), 120.9 (d, Py-C-3,3''), 117.8 (d, Py-C-3',5') ppm. The signal for Ar-C-4' could not be found.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 441 (100) [M] $^{+}$, 363 (21) [$\text{M} - \text{C}_5\text{H}_4\text{N}$] $^{+}$.

HRMS (EI $^{+}$): $\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$ calcd. 441.1477, found 441.1476 (Δ = -0.33).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1692 (C=O), 1586, 1567 (arom.), 787 (1,4-disubst. arom.) cm^{-1} .

3-(2-Ethylhexyloxy)benzaldehyde (13)

2-Ethylhexylbromide (3.35 mL, 18.8 mmol) was added to 3-hydroxybenzaldehyde (**12**, 2.00 g, 16.4 mmol) and potassium carbonate (6.80 g, 49.2 mmol) in dry *N,N*-dimethyl formamide (50 mL). After heating to 80 °C for 24 h, the mixture was filtered and the solvent was removed in vacuo. The residue was dissolved in dichloromethane (100 mL), washed with water (50 mL) which subsequently was extracted with dichloromethane (3 x 50 mL). The combined organic layer was dried with magnesium sulfate, filtered and the solvent removed in vacuo. The crude product was purified by column chromatography on silica (cyclohexane/ethyl acetate [4 -> 40 % ethyl acetate, $R_f(3:1) = 0.62$]) to give a colorless oil.

Yield: 2.19 g, 9.35 mmol, 78 %.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , 298K): δ = 9.96 (s, 1 H, CHO), 7.45-7.42 (m, 2 H, Ar-*H*-5,6), 7.40-7.39 (m, 1 H, Ar-*H*-2), 7.20-7.16 (m, 1 H, Ar-*H*-4), 3.91 (dd, $^2J = 10.9$ Hz, $^3J = 5.9$ Hz, 1 H, OCH_aH_b), 3.89 (dd, $^2J = 10.9$ Hz, $^3J = 5.9$ Hz, 1 H, OCH_aH_b), 1.75 (sept, $^3J = 6.2$ Hz, 1 H, CH), 1.52-1.30 (m, 8 H, CH_2), 0.94 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 3 H, CHCH_2CH_3)*, 0.91 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 3 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)* ppm. *The signals overlap partially.

^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3 , 298K): δ = 192.3 (d, CHO), 160.0 (s, Ar-C-3), 137.8 (s, Ar-C-1), 129.9 (d, Ar-C-5), 123.2 (d, Ar-C-6), 122.0 (d, Ar-C-4), 112.8 (Ar-C-2), 70.8 (t, OCH_2), 39.3 (d, CH), 30.5 (t, CHCH_2CH_2), 29.0 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) 23.8 (t, CHCH_2CH_3) 23.0 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 14.1 (q, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 11.1 (q, CHCH_2CH_3) ppm.

MS (ESI+): m/z = 235 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

HRMS (ESI+): $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_2$ calcd. 235.1693, found 235.1690 ($\Delta = -0.91$ ppm).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2958, 2928, 2860 (aliph. C-H), 1698 (C=O), 1597, 1450 (arom.), 1262, 1145 (C-O) cm^{-1} .

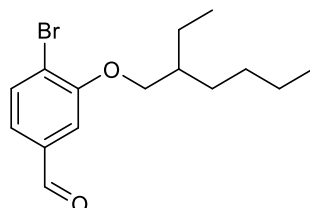
Elemental analysis:

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (234.34) calcd. C 76.88 H 9.46

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2 \cdot 0.25 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ calcd. C 71.39 H 9.28

found C 71.67 H 8.87.

4-Bromo-3-(2-ethylhexyloxy)benzaldehyde (**14**)



3-(2-Ethylhexyloxy)benzaldehyde (**13**, 300 mg, 1.23 mmol) was stirred in glacial acetic acid (5 mL). Bromine (66 μ L, 1.28 mmol) was dissolved in glacial acetic acid (1 mL) and added dropwise. After stirring for 5 h at room temp., additional bromine (66 μ L, 1.28 mmol) dissolved in glacial acetic acid (1 mL) was added and the solution was stirred for 20 h at room temp. Carefully, aq. sodium thiosulfate solution (5 mL) was added, the mixture diluted with water (100 mL) and extracted with diethyl ether (3 x 50 mL). The combined organic layer was washed with aq. sodium hydrogencarbonate solution (3 x 50 mL), dried with magnesium sulfate, filtered and the solvent was removed in vacuo to obtain a very viscous colorless oil.

Yield: 407 mg, 1.30 mmol, 100 %.

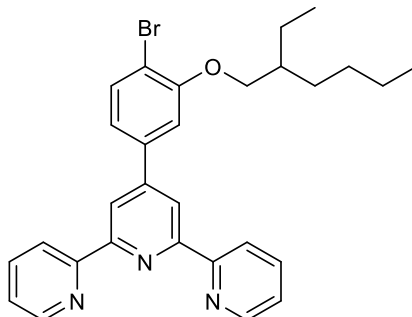
^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , 298K): δ = 10.31 (s, 1 H, CHO), 7.52 (d, 3J = 8.4 Hz, 2 H, Ar-*H*-5), 7.41 (d, 4J = 3.1 Hz, 1 H, Ar-*H*-2), 7.03 (dd, 3J = 8.5 Hz, 4J = 3.1 Hz, 1 H, Ar-*H*-6), 3.88 (dd, 2J = 10.9 Hz, 3J = 5.9 Hz, 1 H, OCH_aH_b), 3.86 (dd, 2J = 10.9 Hz, 3J = 5.9 Hz, 1 H, OCH_aH_b), 1.73 (sept, 3J = 5.9 Hz, 1 H, CH), 1.52-1.29 (m, 8 H, CH_2), 0.92 (t, 3J = 7.5 Hz, 3 H, CHCH_2CH_3)*, 0.90 (t, 3J = 7.1 Hz, 3 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)* ppm. *The signals overlap partially.

^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3 , 298K): δ = 191.9 (d, CHO), 159.0 (s, Ar-C-3), 134.5 (d, Ar-C-5), 133.9 (s, Ar-C-1), 123.5 (d, Ar-C-6), 117.6 (s, Ar-C-4), 113.4 (d, Ar-C-2), 71.1 (t, OCH_2), 39.2 (d, CH), 30.4 (t, CHCH_2CH_2), 29.0 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) 23.8 (t, CHCH_2CH_3) 23.0 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 14.1 (q, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 11.1 (q, CHCH_2CH_3) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 200, 202 (100, 99) $[\text{M} - \text{C}_8\text{H}_{16}]^+ \cdot$, 112 (51) $[\text{M} - \text{C}_7\text{H}_4\text{BrO}_2]^+ \cdot$, 312, 314 (23, 22) $[\text{M}]^+ \cdot$.

HRMS (EI): $\text{C}_{15}\text{H}_{21}^{79}\text{BrO}_2$ calcd. 312.0725, found 312.0723 (Δ = -0.18 ppm), $\text{C}_{15}\text{H}_{21}^{81}\text{BrO}_2$ calcd. 314.0705, found 314.0705 (Δ < 0.1 ppm).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2962, 2929, 2860 (aliph. C-H), 1693 (C=O), 1590, 1568, 1463 (arom.) 1258, 1083 (C-O), 1011 (C-Br), 786 (1,3,4-trisubst. arom.) cm^{-1} .

4'-[4-Bromo-3-(2-ethylhexyloxy)phenyl]-2,2':6',2''-terpyridine (16)

4-Bromo-3-(2-ethylhexyloxy)benzaldehyde (**14**, 500 mg, 1.60 mmol) was dissolved in ethanol (25 mL) and 2-acetylpyridine (**15**, 358 μ L, 3.20 mmol). Sodium hydroxide (1.00 g, 25.0 mmol) and aq. ammonia solution (12 mL) were added. The mixture was heated to reflux for 5 d. After cooling to room temp. the liquid was decanted off a brown, viscous oil. The latter was stirred with water (30 mL) for 30 min and the aqueous layer was decanted off. This procedure was repeated twice. The remaining oil was dissolved in dichloromethane (50 mL), dried with magnesium sulfate, filtered and the solvent removed in vacuo to give the pure product as a very viscous, yellow oil.

Yield: 714 mg, 1.38 mmol, 86 %.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 8.71 (ddd, 3J = 4.8 Hz, 4J = 1.9 Hz, 5J = 0.9 Hz, 2 H, Py-*H*-6,6''), 8.68 (ddd, 3J = 7.9 Hz, 4J = 1.0 Hz, 5J = 1.0 Hz, 2 H, Py-*H*-3,3''), 8.53 (s, 2 H, Py-*H*-3',5'), 7.88 (td, 3J = 7.9 Hz, 4J = 1.8 Hz, 2 H, Py-*H*-4,4''), 7.56 (d, 3J = 8.8 Hz, 2 H, Ar-*H*-5), 7.34 (ddd, 3J = 7.8 Hz, 3J = 4.8 Hz, 4J = 1.1 Hz, 2 H, Py-*H*-5,5''), 7.01 (d, 4J = 3.0 Hz, 1 H, Ar-*H*-2), 6.83 (dd, 3J = 8.8 Hz, 4J = 3.0 Hz, 1 H, Ar-*H*-6), 3.86 (dd, 2J = 11.8 Hz, 3J = 5.9 Hz, 1 H, OCH_aH_b), 3.84 (dd, 2J = 11.9 Hz, 3J = 5.9 Hz, 1 H, OCH_aH_b), 1.72 (sept, 3J = 6.0 Hz, 1 H, CH), 1.53-1.29 (m, 8 H, CH_2), 0.93 (t, 3J = 7.5 Hz, 3 H, CHCH_2CH_3)*, 0.90 (t, 3J = 7.2 Hz, 3 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)* ppm. *The signals overlap partially.

^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 158.7 (s, Ar-C-3), 156.2 (s, Py-C-2,2'') 155.4 (s, Py-C-2',6'), 151.0 (d, Py-C-4'), 149.2 (d, Py-C-6,6''), 141.2 (s, Ar-C-1), 136.9 (d, Py-C-4,4''), 133.7 (d, Ar-C-5), 123.8 (d, Py-C-5,5''), 121.6 (d, Py-C-3',5')*, 121.4 (d, Py-C-3,3'')*, 116.9 (d, Ar-C-2), 116.2 (d, Ar-C-6), 112.0 (s, Ar-C-4), 70.9 (t, OCH_2), 39.4 (d, CH), 30.5 (t, CHCH_2CH_2), 29.1 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) 23.9 (t, CHCH_2CH_3) 23.0 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 14.1 (q, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 11.1 (q, CHCH_2CH_3) ppm. *Assignments can be reversed.

MS (ESI+): m/z = 516 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

HRMS (ESI+): $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{ON}_3^{79}\text{Br}$ calcd. 516.1645, found 516.1635 (Δ = -2.02), $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{ON}_3^{81}\text{Br}$ calcd. 518.1645, found 518.1625 (Δ = -2.01).

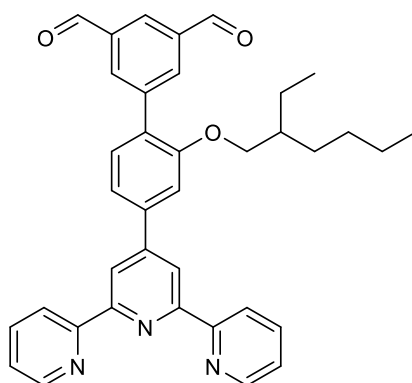
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2957, 2925, 2870 (aliph. C-H), 1582, 1566 (arom.), 1014 (C-Br), 792 (1,3,4-trisubst. arom.) cm^{-1} .

Elemental analysis:

C₂₉H₃₁BrN₃O (516.48) calcd. C 67.44 H 5.85 N 8.14

found C 67.77 H 6.06 N 8.13.

4'-(2,2':6'2''-Terpyridin-4'-yl)-2'-(2-ethylhexyloxy)-biphenyl-3,5-dicarbaldehyde (18)



Under nitrogen, 5-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)isophthalaldehyde (**17**, 135 mg, 519 μ mol), 4'-[4-bromo-3-(2-ethylhexyloxy)phenyl]-2,2':6',2''-terpyridine (**16**, 250 mg, 484 μ mol), potassium acetate (506 mg, 5.16 mmol), and [1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene]dichloropalladium(II) (37 mg, 50 μ mol) were dissolved in 1,2-dimethoxyethane (50 mL) and heated to 80 °C for 3 d. After cooling to room temp. the reaction mixture was diluted with water (100 mL) and extracted with dichloromethane (3 x 50 mL). The combined organic layer was dried with magnesium sulfate, filtered and the solvent removed in vacuo. The crude product was purified by column chromatography on silica (cyclohexane/ethyl acetate [4 -> 40 % ethyl acetate, *R_f*(3:1) = 0.29]). The product containing fraction was purified again by chromatography using the same conditions to give a colorless, viscous oil.

Yield: 81 mg, 140 μ mol, 29 %.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 9.91 (s, 2 H, CHO), 8.59 (ddd, ³*J* = 4.8 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, ⁵*J* = 1.0 Hz, 2 H, Py-*H*-6,6''), 8.56 (ddd, ³*J* = 7.9 Hz, ⁴*J* = 1.0 Hz, ⁵*J* = 1.0 Hz, 2 H, Py-*H*-3,3''), 8.28 (s, 2 H, Py-*H*-3',5'), 8.13 (t, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1 H, Ar-*H*-4), 7.97 (d, ⁴*J* = 1.5 Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 7.82 (mc(td) ³*J* = 7.6 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, 2 H, Py-*H*-4,4''), 7.42 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1 H, Ar-*H*-6'), 7.30 (ddd, ³*J* = 7.6 Hz, ³*J* = 4.8 Hz, ⁴*J* = 1.0 Hz, 2 H, Py-*H*-5,5''), 7.17 (d, ⁴*J* = 2.7 Hz, 1 H, Ar-*H*-3'), 7.07 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 2.7 Hz, 1 H, Ar-*H*-5'), 3.97 (dd, ²*J* = 11.8 Hz, ³*J* = 6.1 Hz, 1 H, OCH_aH_b), 3.95 (dd, ²*J* = 11.8 Hz, ³*J* = 6.1 Hz, 1 H, OCH_aH_b), 1.78 (sept, ³*J* = 6.1 Hz, 1 H, CH), 1.60-1.23 (m, 8 H, CH₂), 0.96 (t,

3.5 Aufbau eines supramolekularen Dendrimers zweiter Generation

$^3J = 7.5$ Hz, 3 H, CHCH₂CH₃)*, 0.91 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 3 H, CH₂CH₂CH₃)* ppm. *The signals overlap partially.

¹³C NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 191.1 (d, CHO), 159.7 (s, Ar-C-2'), 155.7 (s, Py-C-2,2''), 155.4 (s, Py-C-2',6')*, 150.6 (s, Py-C-4'), 149.1 (d, Py-C-6,6''), 143.0 (s, Ar-C-1), 139.7 (s, Ar-C-4'), 136.82 (s, Ar-C-3)**, 136.76 (s, Py-C-4,4'')**, 136.38 (d, Ar-C-2,6)**, 131.6 (d, Ar-C-6'), 130.0 (s, Ar-C-1'), 128.1 (d, Ar-C-4), 123.9 (d, Py-C-5,5''), 121.9 (d, Py-C-3',5'), 121.2 (d, Py-C-3,3''), 116.5 (s, Ar-C-3'), 114.9 (d, Ar-C-5'), 70.8 (t, OCH₂), 39.5 (d, CH), 30.5 (t, CHCH₂CH₂), 29.1 (t, CH₂CH₂CH₃) 23.9 (t, CHCH₂CH₃) 23.1 (t, CH₂CH₂CH₃), 14.1 (q, CH₂CH₂CH₃), 11.2 (q, CHCH₂CH₃) ppm. */**Assignments can be reversed.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 569 (19) [M]⁺, 541 (88) [M - CHO]⁺.

HRMS (EI+): C₃₇H₃₅N₃O₃ calcd. 569.2678, found 569.2673 (Δ = -0.58 ppm).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2958, 2927, 2858 (aliph. C-H), 1701 (C=O), 1583, 1566 (arom.), 1194, 1123 (C-O), 793 (1,3,4-trisubst. arom.) cm⁻¹.

Elemental analysis:

C₃₇H₃₅N₃O₃ (569.71) calcd. C 78.01 H 6.19 N 7.38

C₃₇H₃₅N₃O₃ • 0.25 C₄H₈O₂ calcd. C 77.58 H 6.30 N 6.82

found C 77.13 H 6.30 N 7.10.

3. NMR spectra of the synthesized compounds

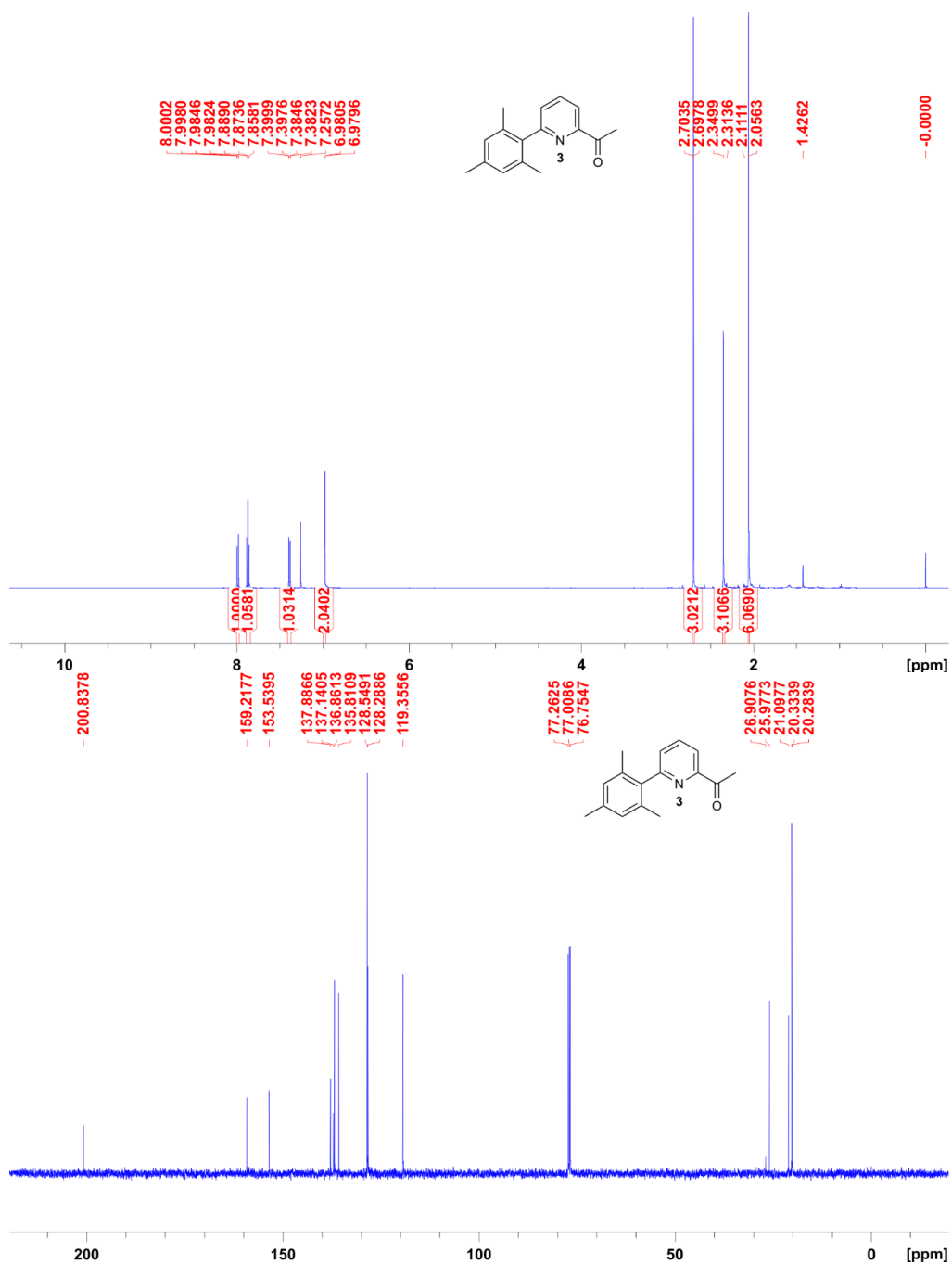


Figure S1: ¹H NMR spectrum of **3** (top), ¹³C NMR spectrum of **3** (bottom).

3.5 Aufbau eines supramolekularen Dendrimers zweiter Generation

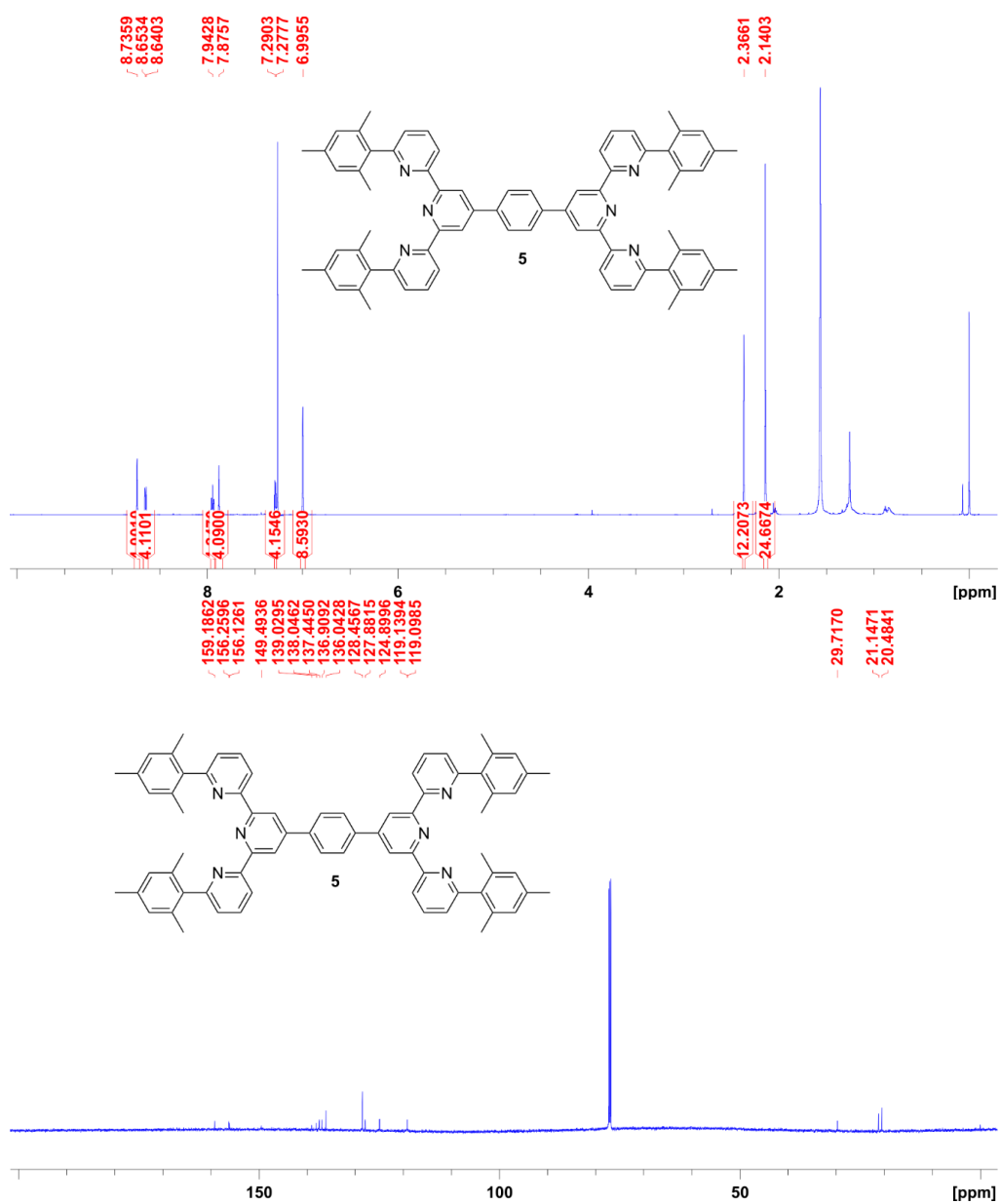


Figure S2: ¹H NMR spectrum of **5** (top), ¹³C NMR spectrum of **5** (bottom).

3 Imine und heteroleptische Komplexe zur orthogonalen Verknüpfung

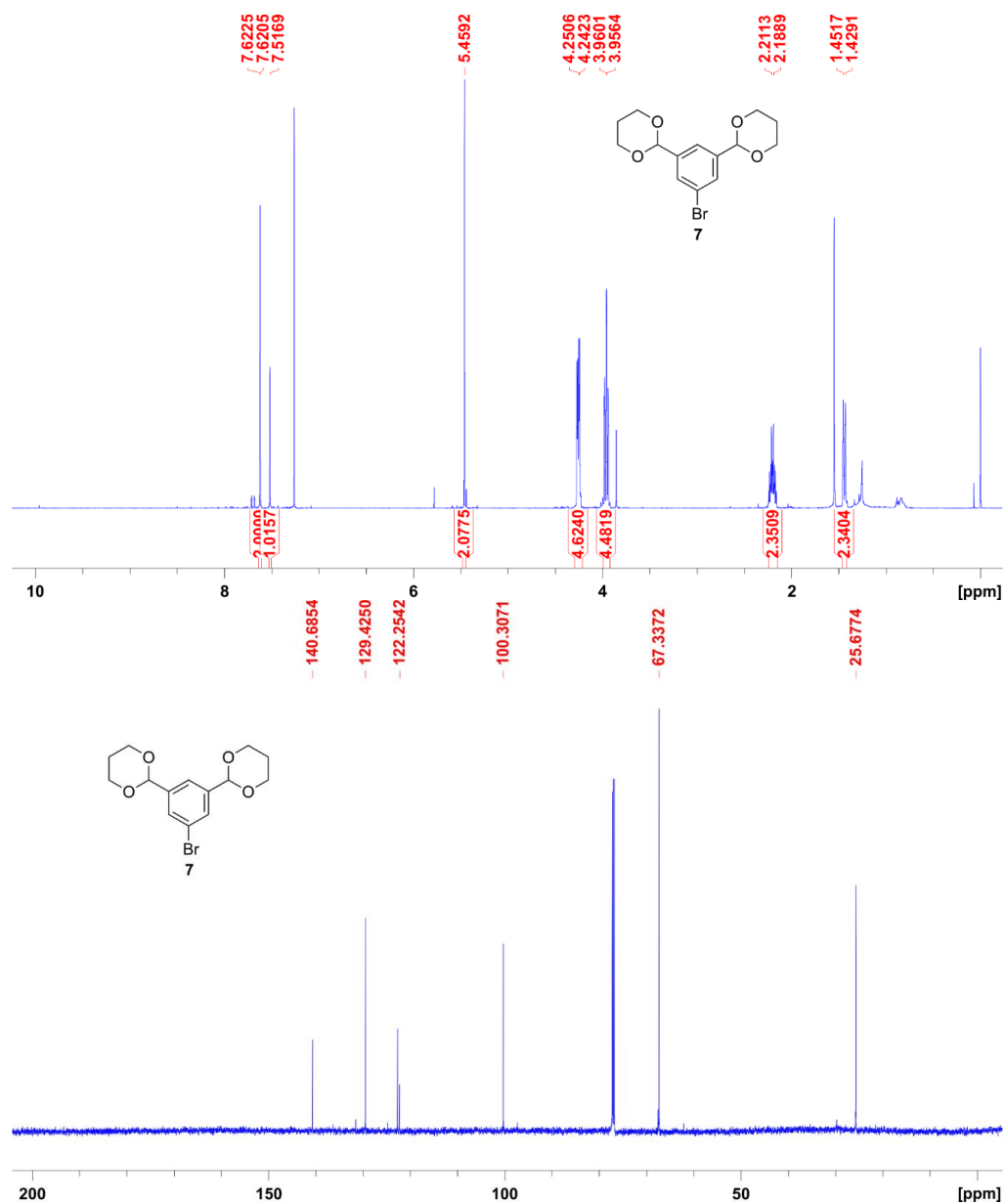


Figure S3: ¹H NMR spectrum of **7** (top), ¹³C NMR spectrum of **7** (bottom). The additional signals belong to (partly) deprotected species due to the acidity of the CDCl₃.

3.5 Aufbau eines supramolekularen Dendrimers zweiter Generation

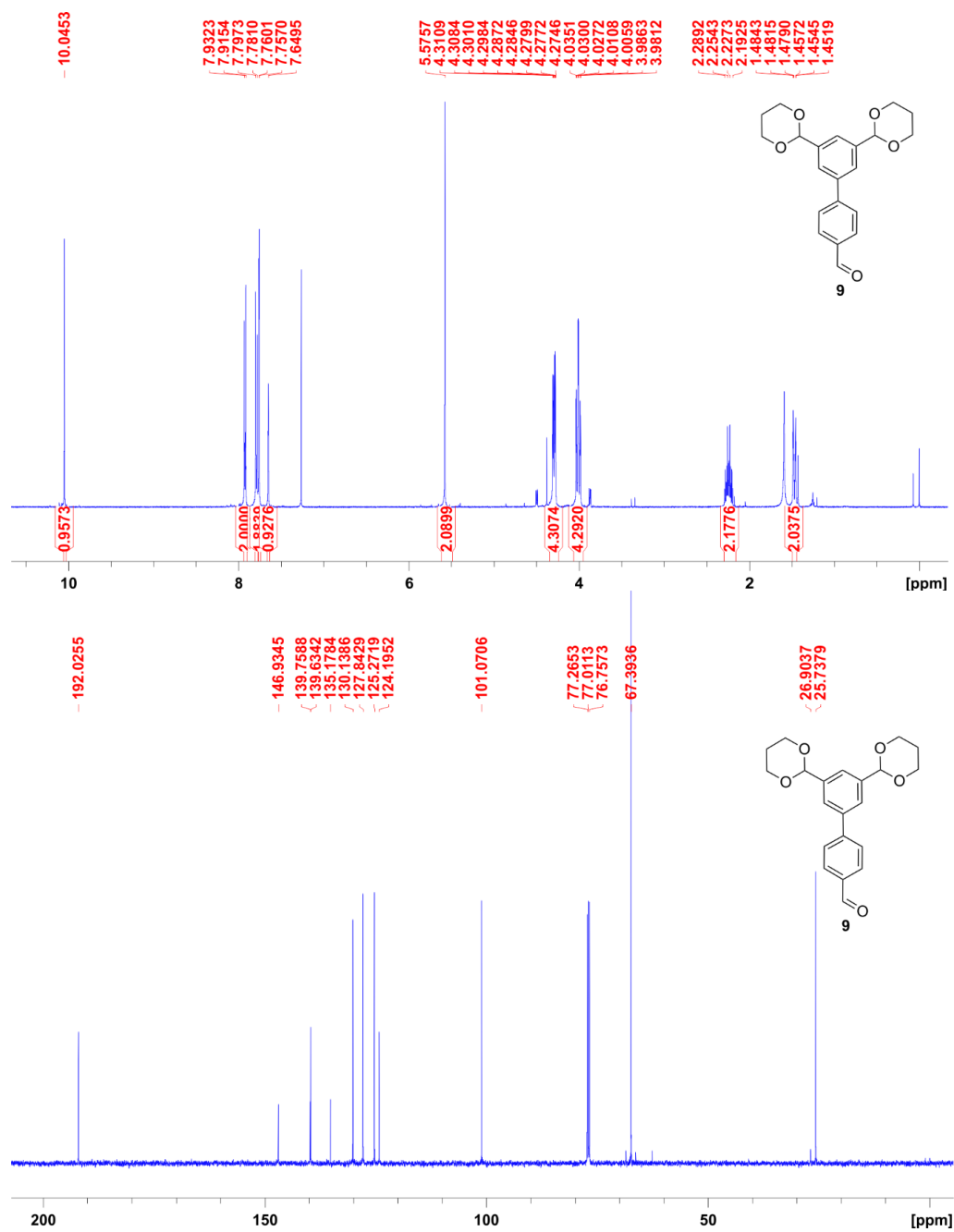


Figure S4: ¹H NMR spectrum of **9** (top), ¹³C NMR spectrum of **9** (bottom).

3 Imine und heteroleptische Komplexe zur orthogonalen Verknüpfung

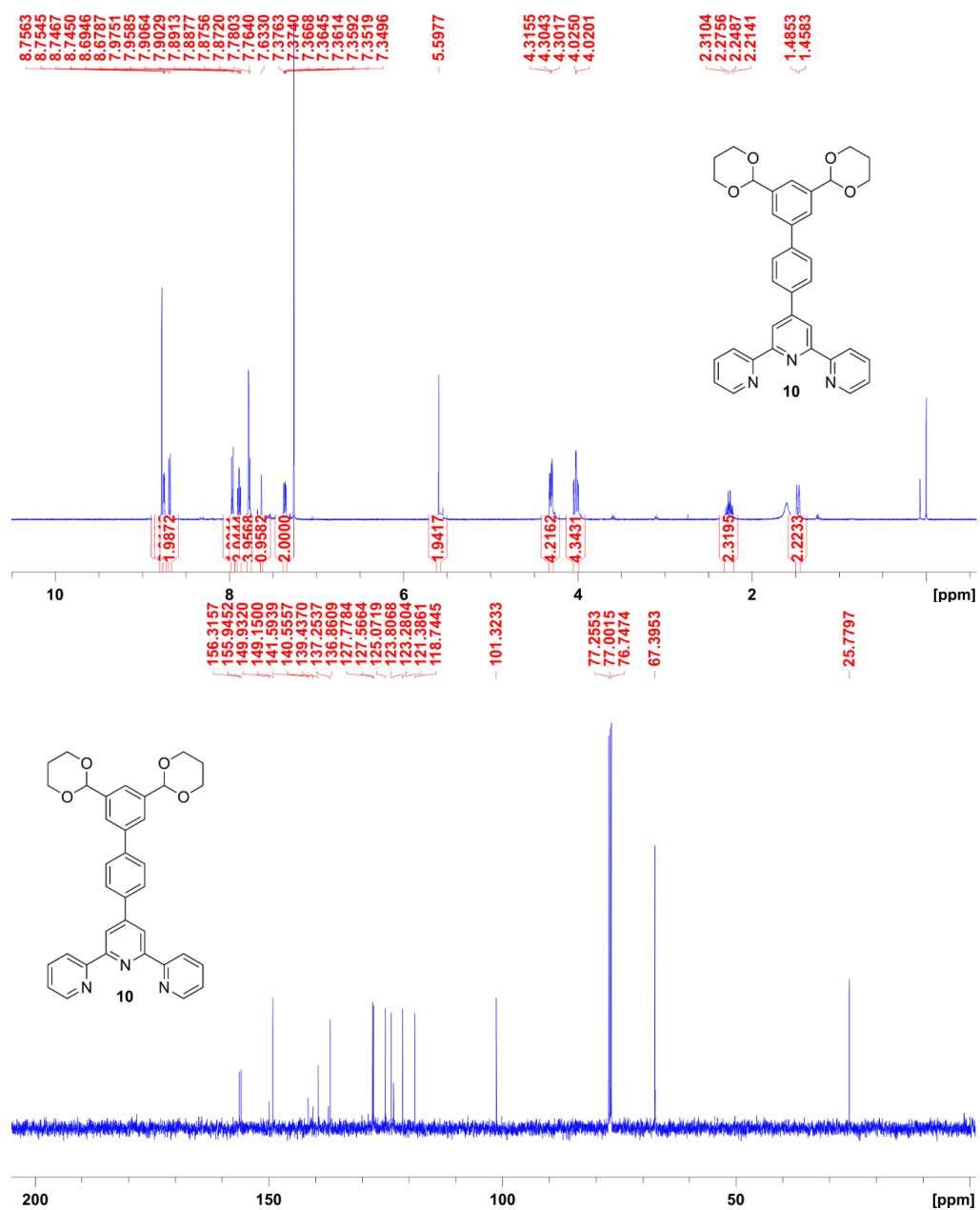


Figure S5: ¹H NMR spectrum of **10** (top), ¹³C NMR spectrum of **10** (bottom).

3.5 Aufbau eines supramolekularen Dendrimers zweiter Generation

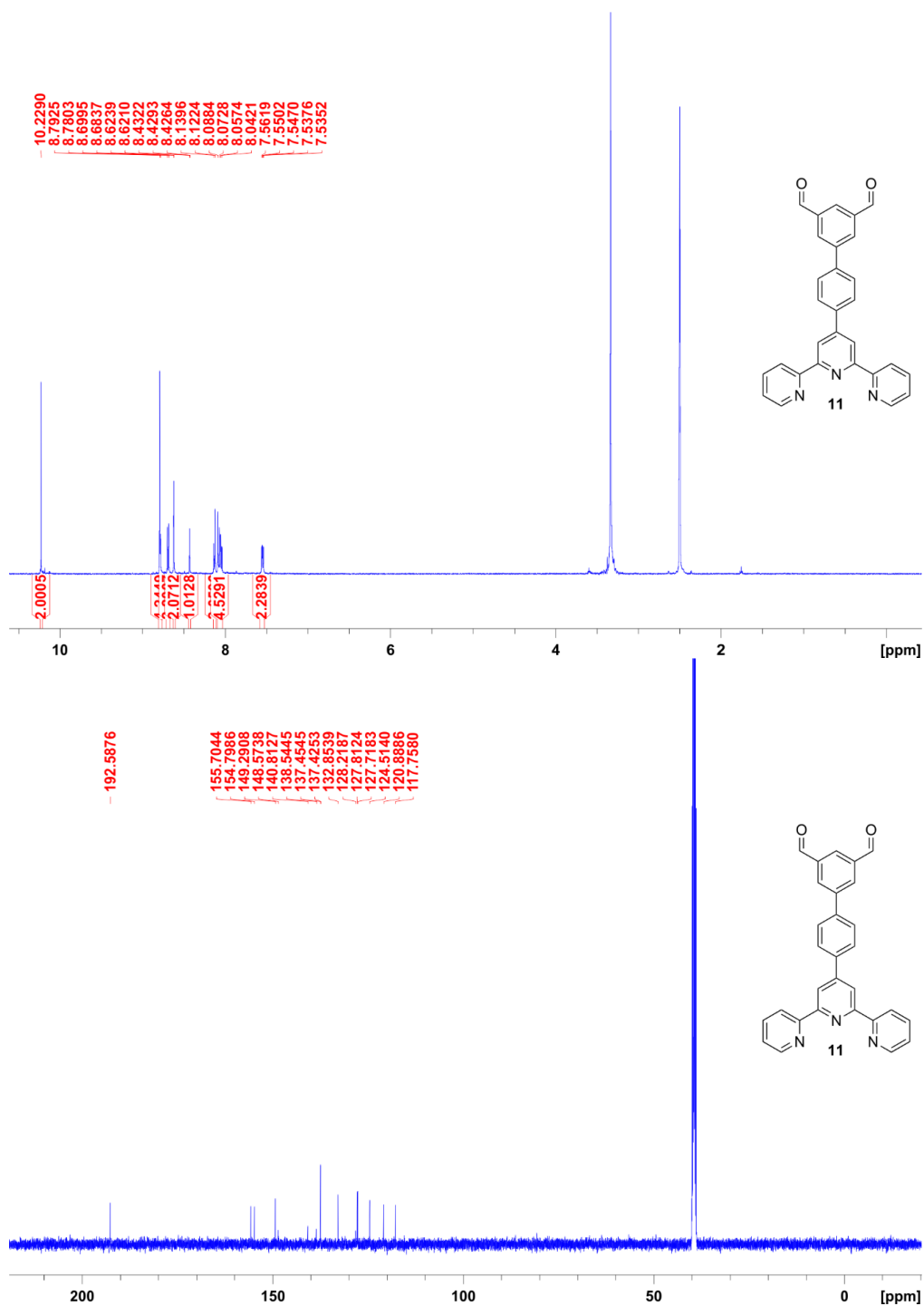


Figure S6: ¹H NMR spectrum of **11** (top), ¹³C NMR spectrum of **11** (bottom).

3 Imine und heteroleptische Komplexe zur orthogonalen Verknüpfung

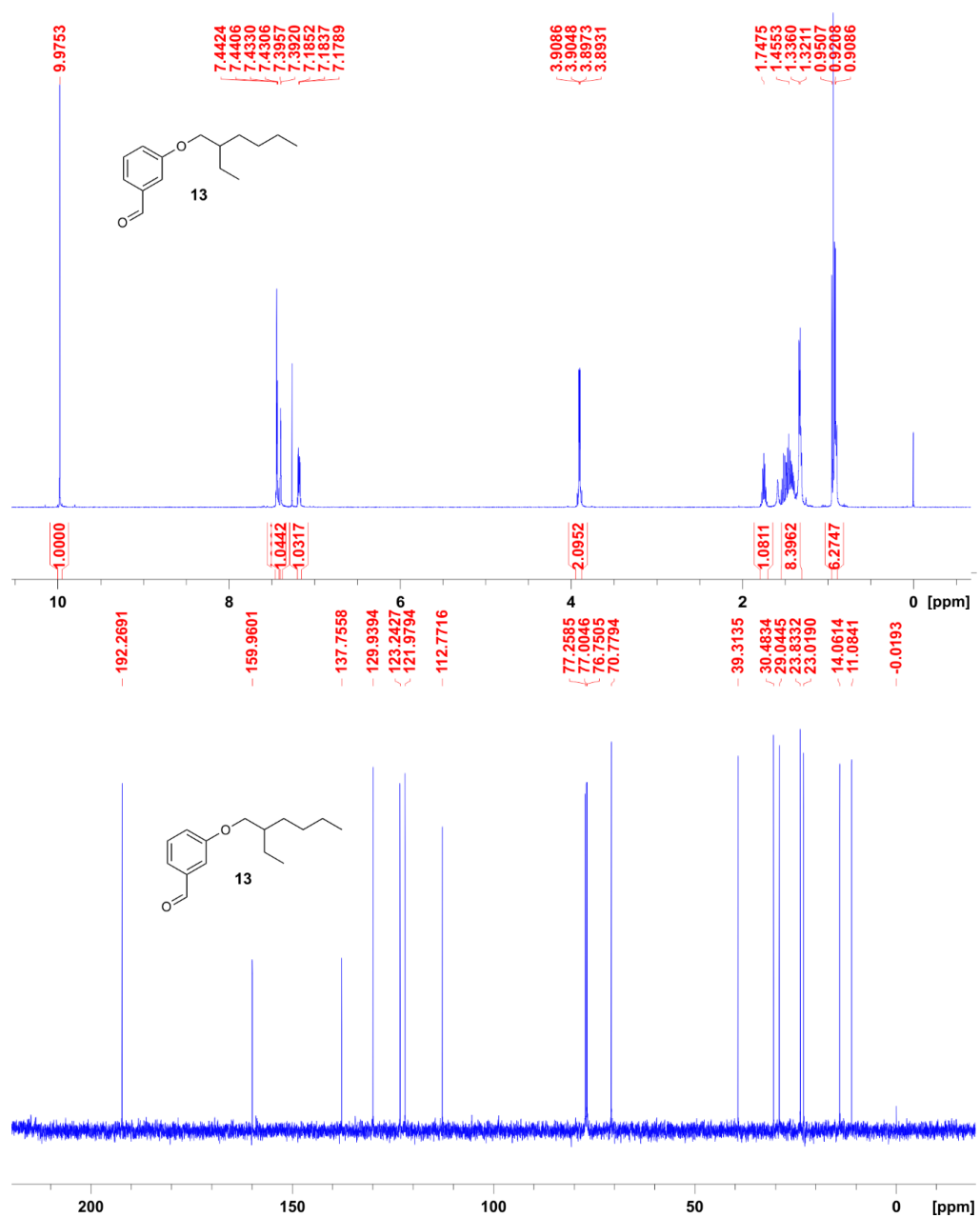


Figure S7: ¹H NMR spectrum of **13** (top), ¹³C NMR spectrum of **13** (bottom).

3.5 Aufbau eines supramolekularen Dendrimers zweiter Generation

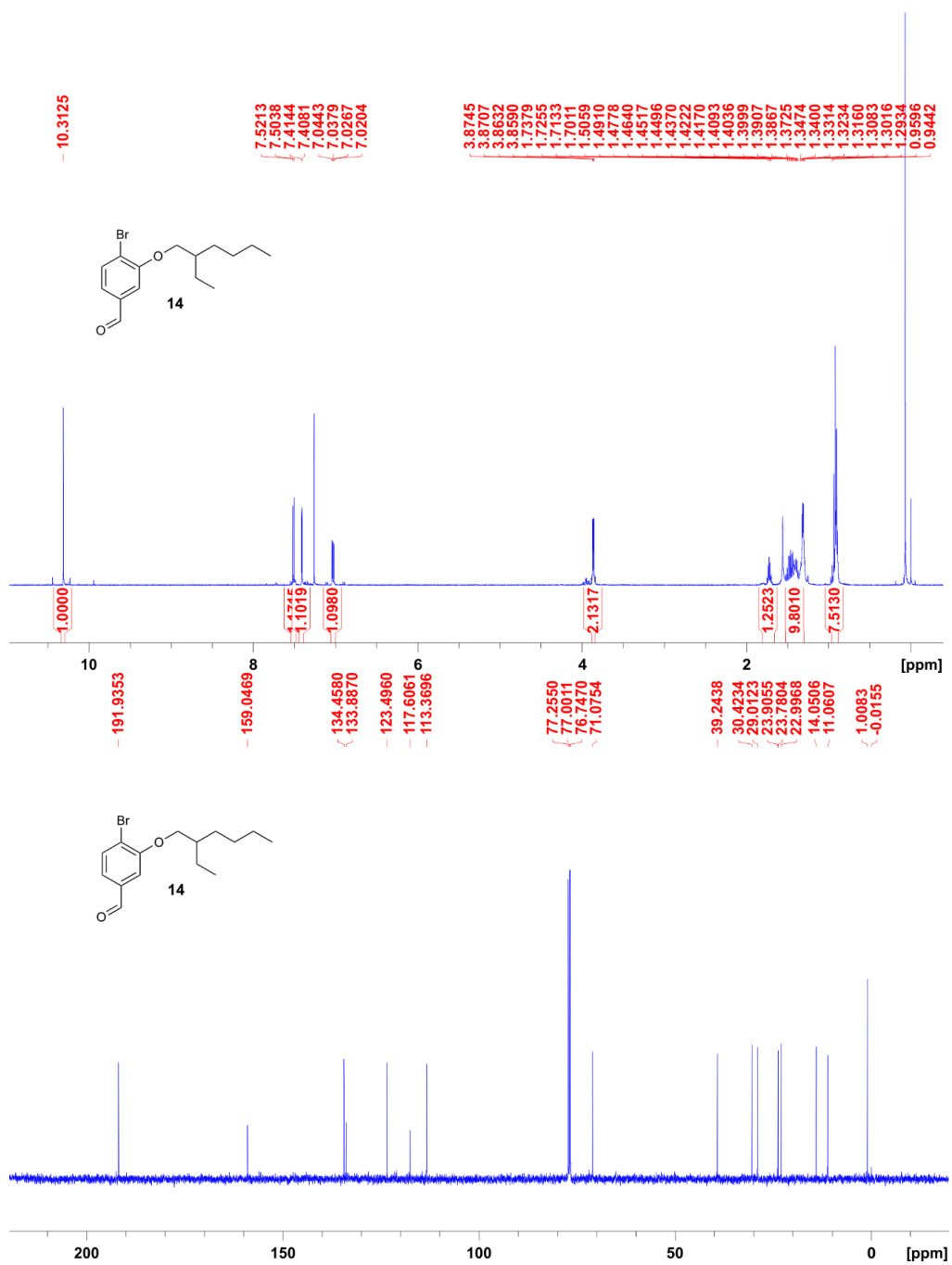


Figure S8: ¹H NMR spectrum of **14** (top), ¹³C NMR spectrum of **14** (bottom).

3 Imine und heteroleptische Komplexe zur orthogonalen Verknüpfung

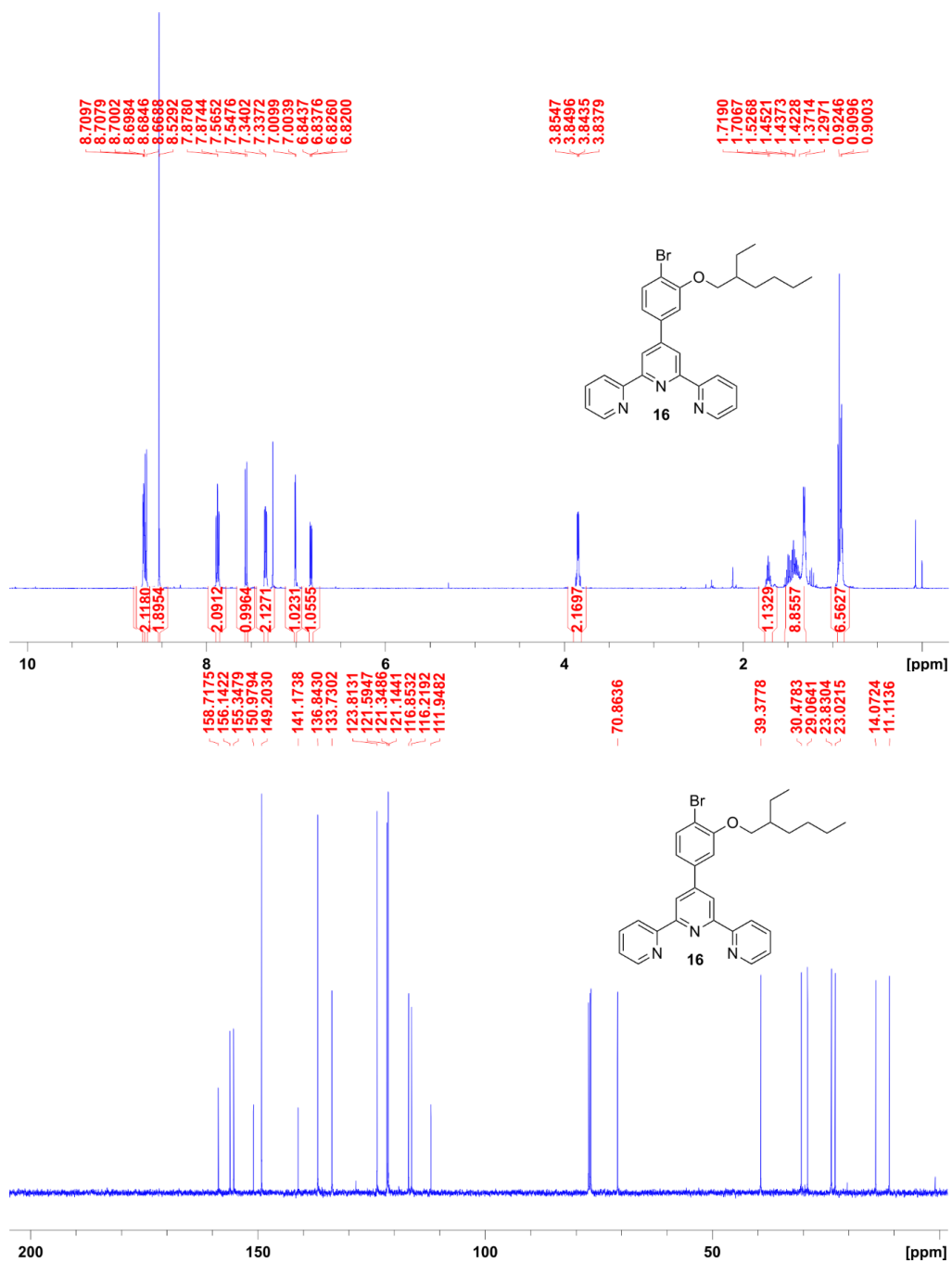


Figure S9: ¹H NMR spectrum of **16** (top), ¹³C NMR spectrum of **16** (bottom).

3.5 Aufbau eines supramolekularen Dendrimers zweiter Generation

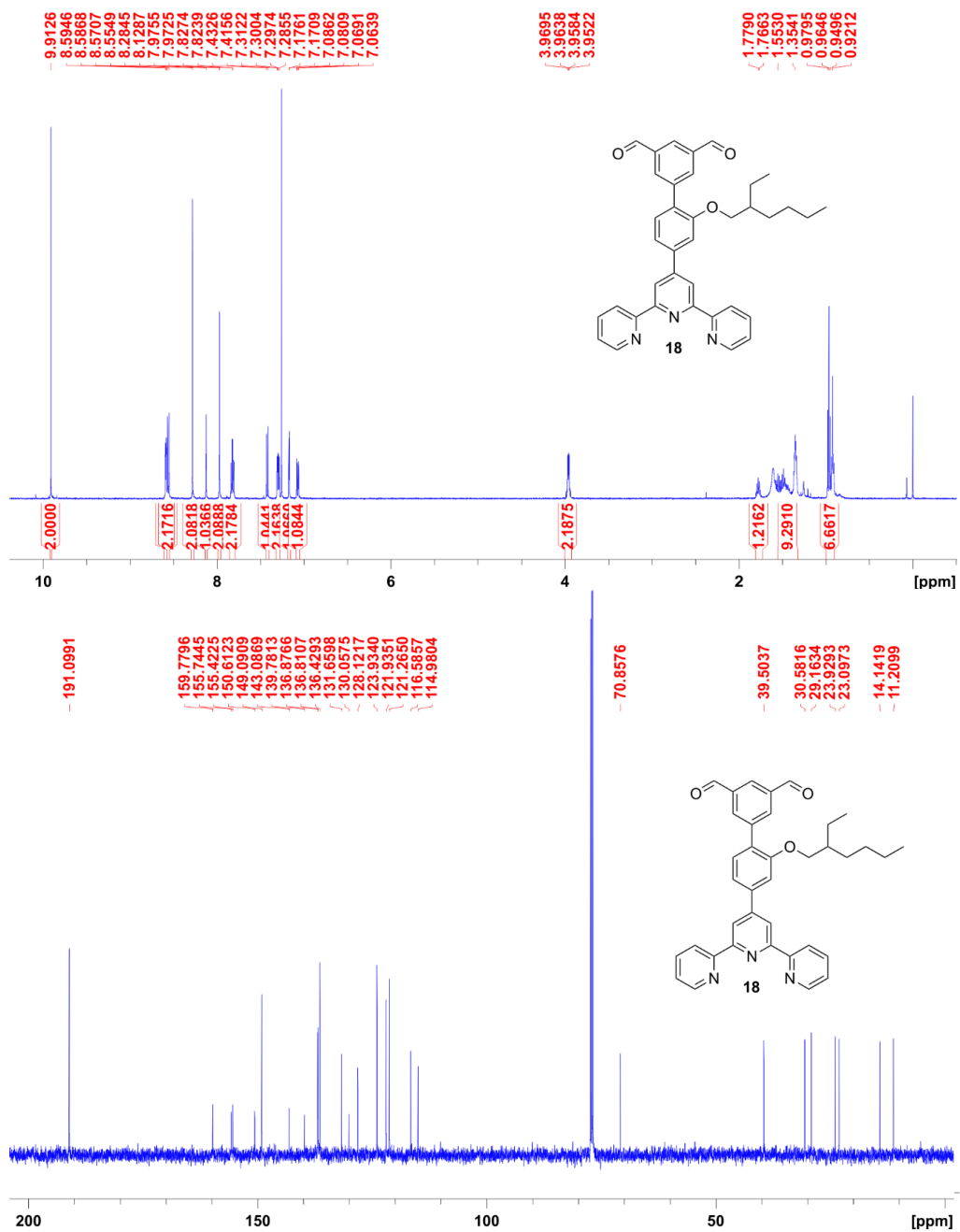


Figure S10: ¹H NMR spectrum of **18** (top), ¹³C NMR spectrum of **18** (bottom).

4a. NMR Spectra of the imine formation

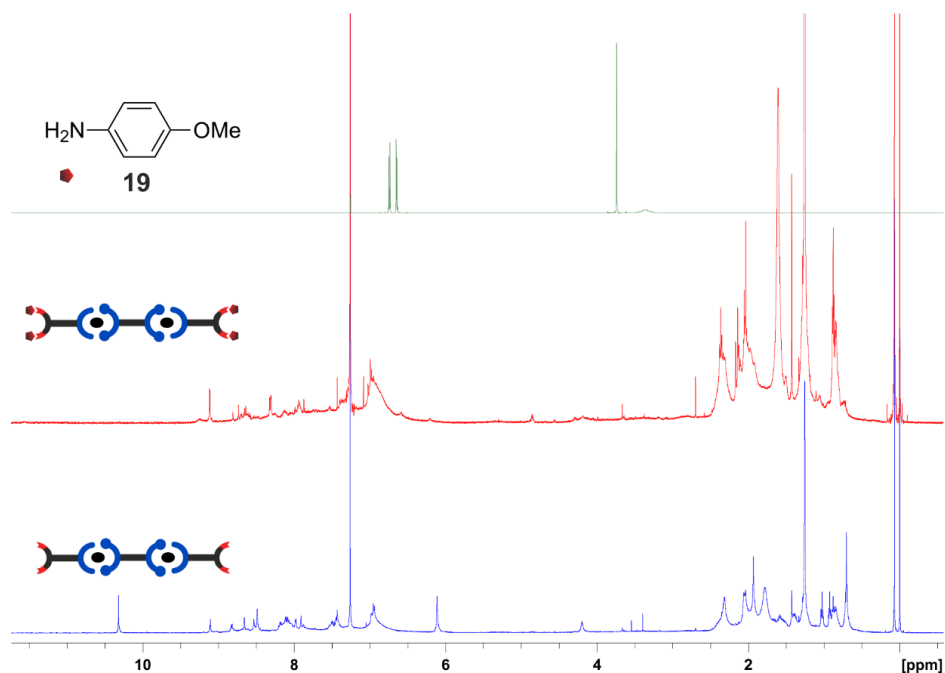


Figure S10: ^1H NMR spectrum of the heteroleptic complex **5**• Zn_2 •**18**₂ (bottom), the attempt of the imine formation (middle) with *p*-anisidine (**19**, top).

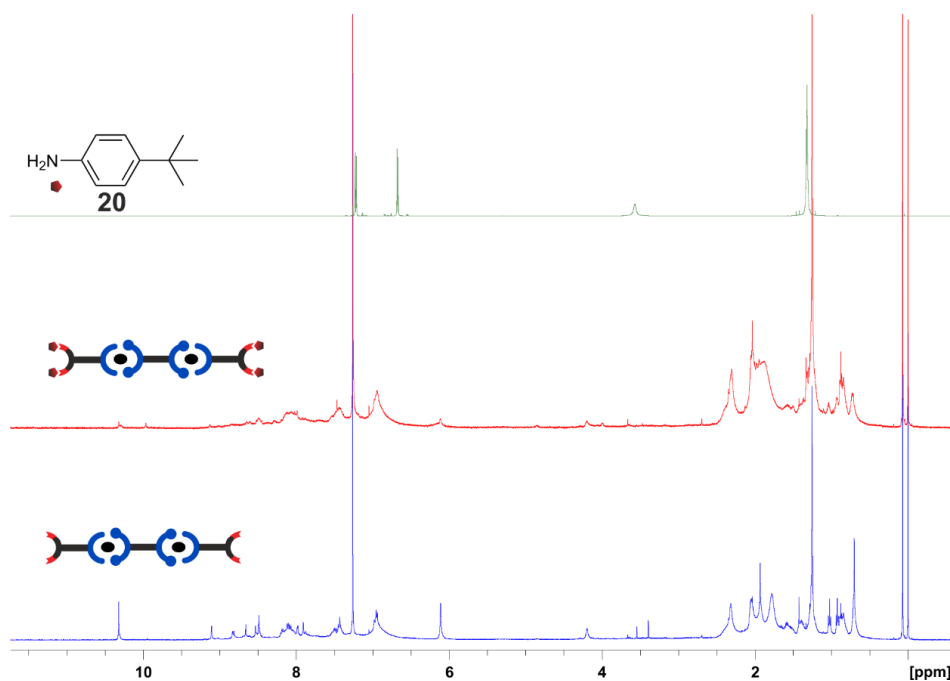


Figure S11: ^1H NMR spectrum of the heteroleptic complex **5**• Zn_2 •**18**₂ (bottom), the attempt of the imine formation (middle) with *p*-*tert*-butylaniline (**20**, top).

4b. Hydrazone formation

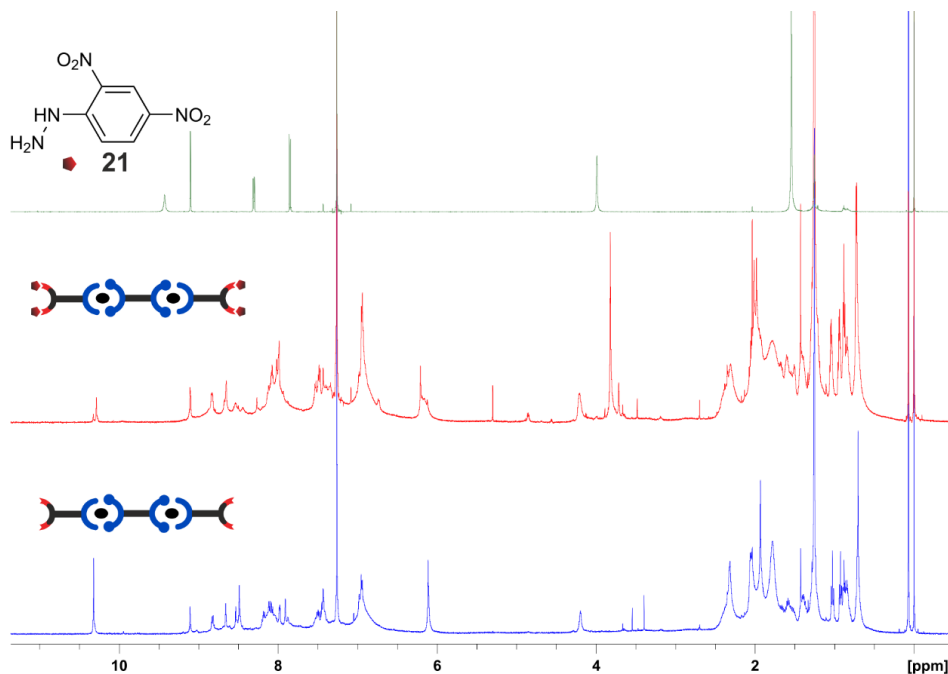


Figure S12: ^1H NMR spectrum of the heteroleptic complex $5\cdot\text{Zn}_2\cdot 18_2$ (bottom), the attempt of the hydrazone formation (middle) with 2,4-dinitrophenylhydrazine (**21**, top).

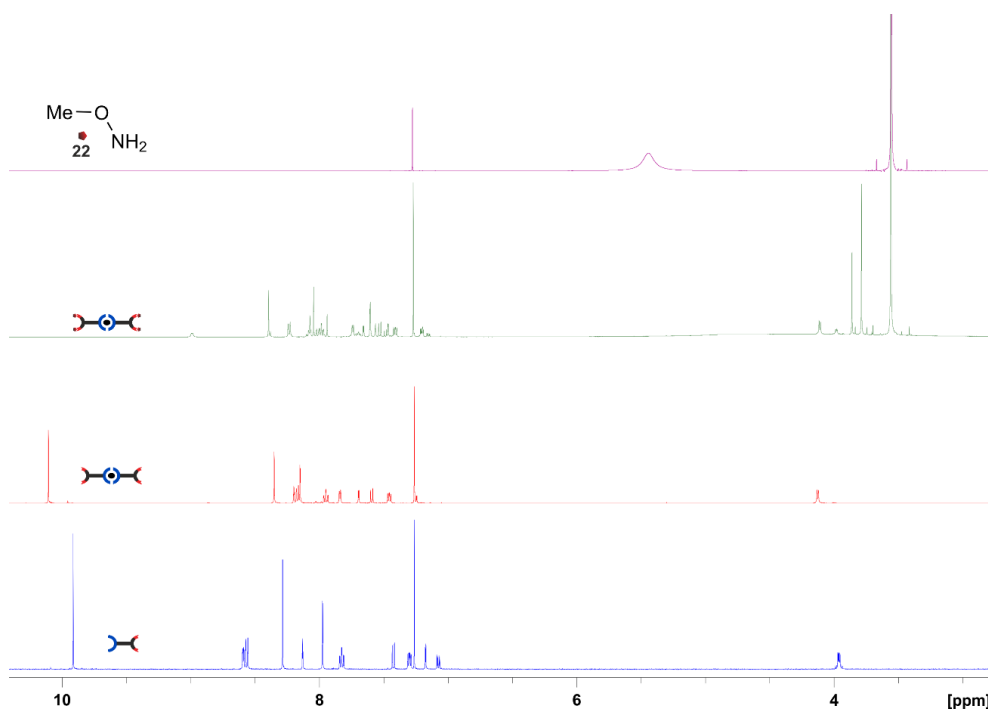


Figure S13: Complex $\text{Zn}\cdot 18_2$ treated with hydroxylamine **22** (excess) to form $\text{Zn}\cdot 18_2\cdot 22_4$.

5. Mass spectra

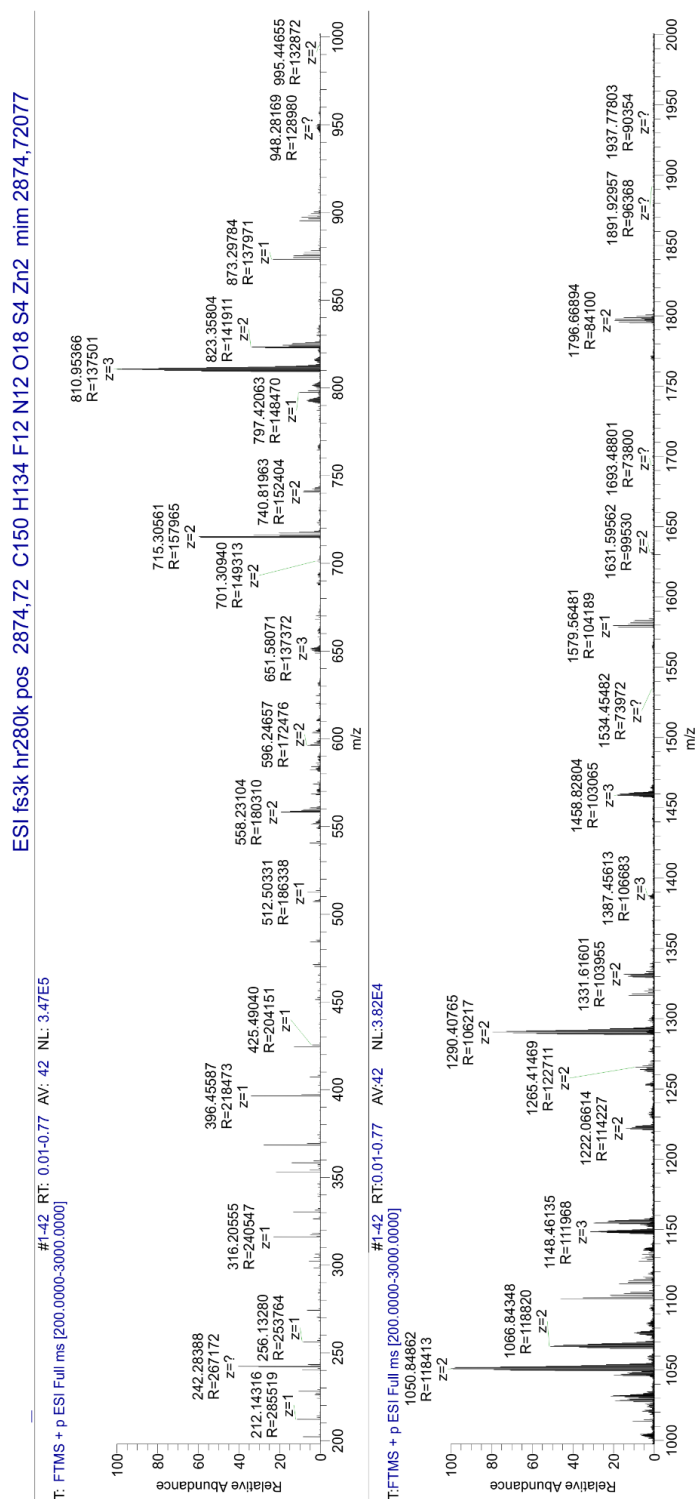


Figure S14: ESI MS spectrum of the heteroleptic complex $5 \cdot \text{Zn}_2 \cdot 18_2$.

3.5 Aufbau eines supramolekularen Dendrimers zweiter Generation

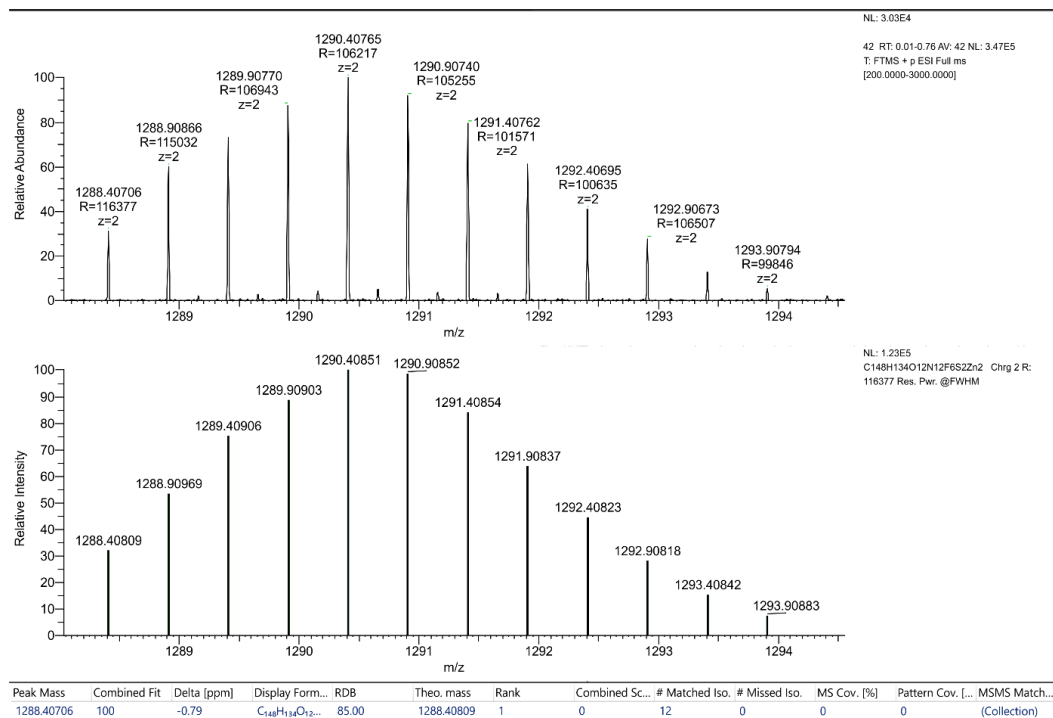


Figure S15: ESI HRMS spectrum of the heteroleptic complex **5•Zn₂•18₂**: 1288.4071 (top) (calcd. 1288.4081 (bottom), Δ = -0.79), $C_{148}H_{134}F_6N_{12}O_{12}S_2Zn_2^{2+}$.

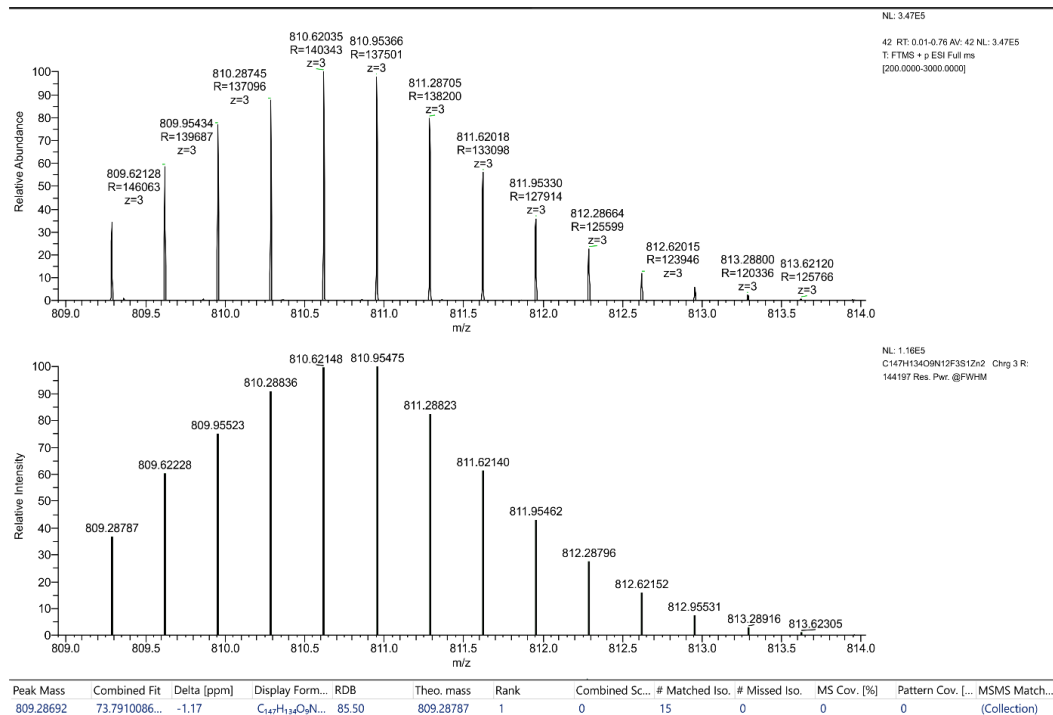


Figure S16: ESI HRMS spectrum of the heteroleptic complex **5•Zn₂•18₂**: 809.2869 (top) (calcd. 809.2879 (bottom), Δ = -1.17), $C_{147}H_{134}F_3N_{12}O_9S_1Zn_2^{3+}$.

3 Imine und heteroleptische Komplexe zur orthogonalen Verknüpfung

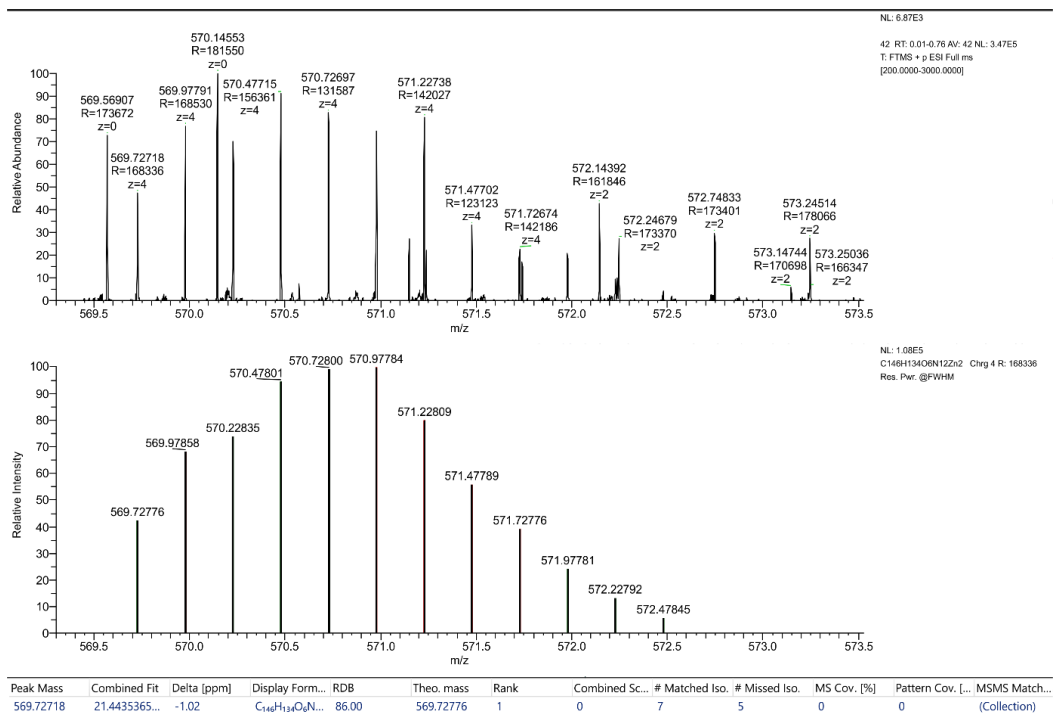


Figure S17: ESI HRMS spectrum of the heteroleptic complex **5•Zn₂•18₂**: 569.7272 (top) (calcd. 569.7278 (bottom), $\Delta = -1.02$), C₁₄₆H₁₃₄N₁₂O₆Zn₂⁴⁺.

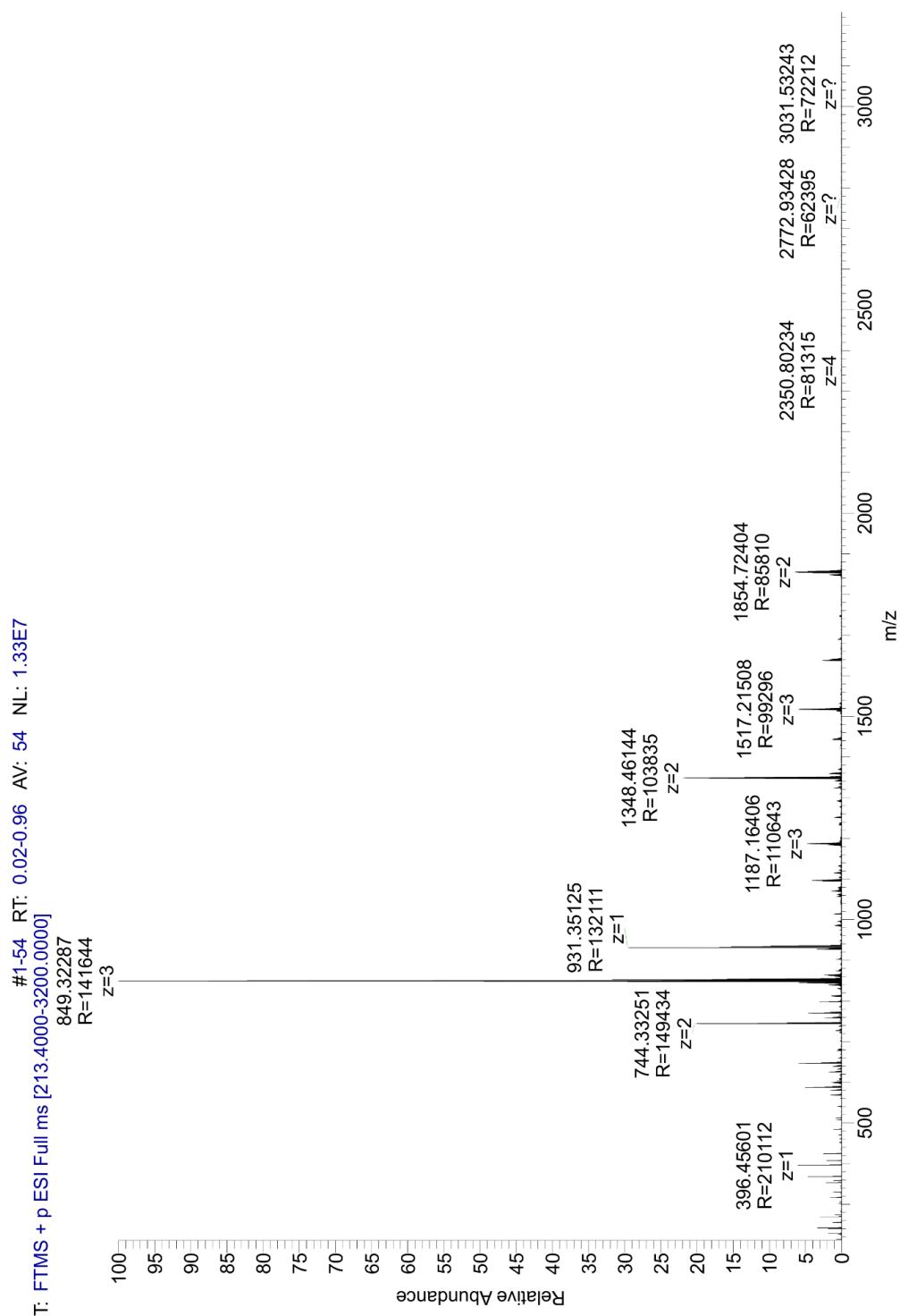


Figure S18: ESI MS spectrum of the second generation dendrimer $5 \cdot \text{Zn}_2 \cdot 18_2 \cdot 22_4$.

3 Imine und heteroleptische Komplexe zur orthogonalen Verknüpfung

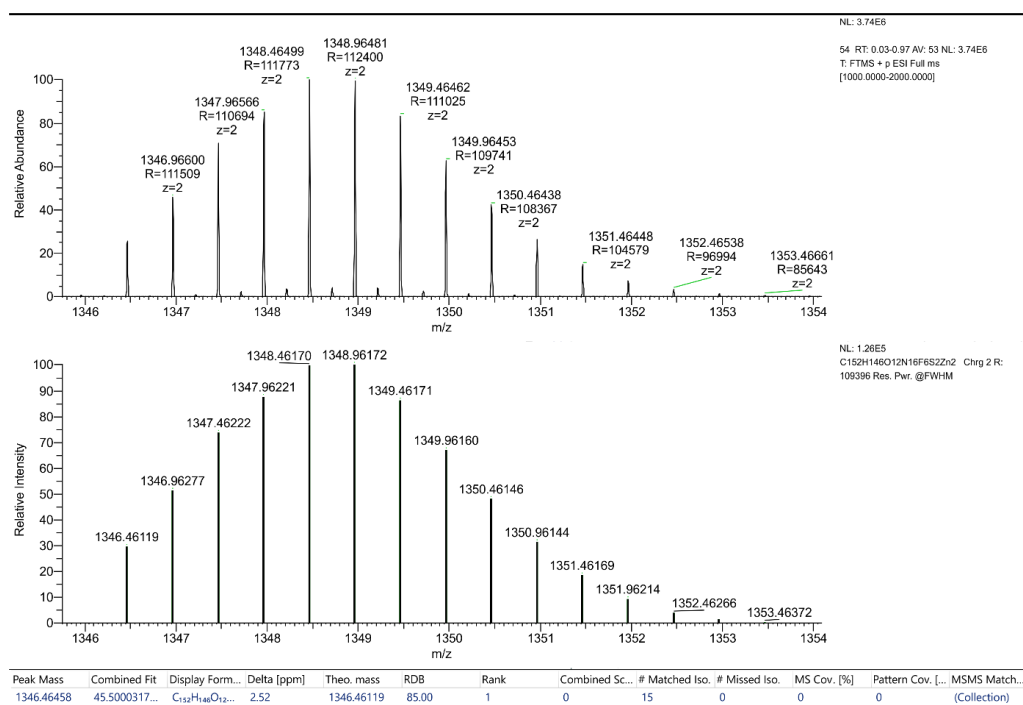


Figure S19: ESI HRMS spectrum of the second generation dendrimer **5•Zn₂•18₂•22₄**: 1346.4646 (top) (calcd. 1346.4612 (bottom), $\Delta = 2.52$), C₁₅₂H₁₄₆F₆N₁₆O₁₂S₂Zn₂²⁺.

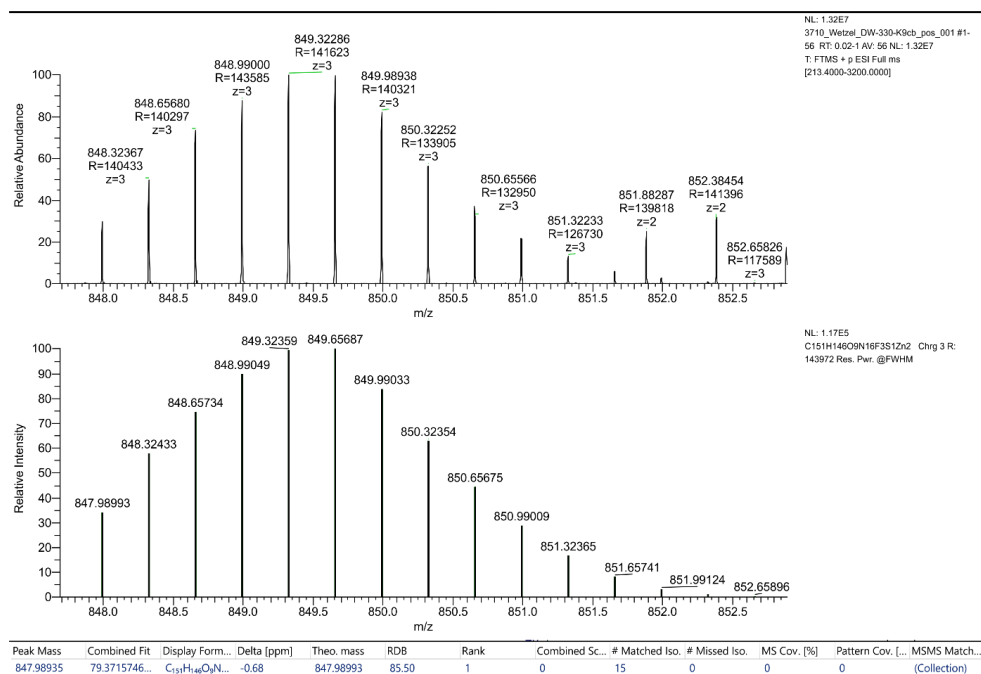


Figure S20: ESI HRMS spectrum of the second generation dendrimer **5•Zn₂•18₂•22₄**: 847.9894 (top) (calcd. 847.9899 (bottom), $\Delta = -0.68$), C₁₅₁H₁₄₆F₃N₁₆O₉S₁Zn₂³⁺.

6. Ligand 18 with excess Zn^{2+}

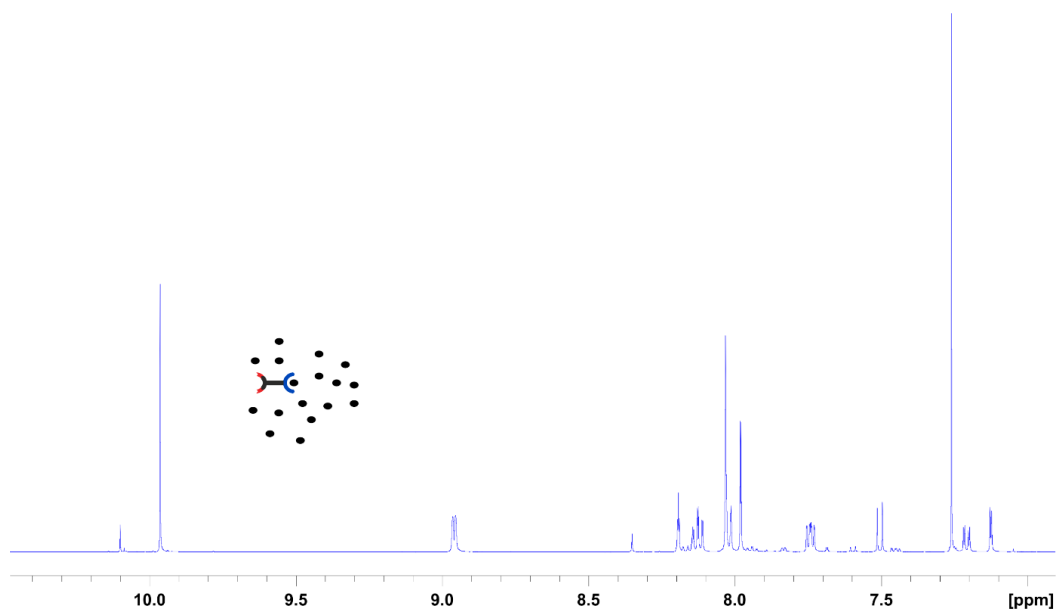


Figure S21: Ligand **18** treated with an excess amount of zinc. Still, the 2:1 complex (see aldehyde signal at 10.11 ppm) forms in 9 % referenced to the aldehyde signal at 9.98 ppm which belongs to the 1:1 complex.

7. MM+ calculation

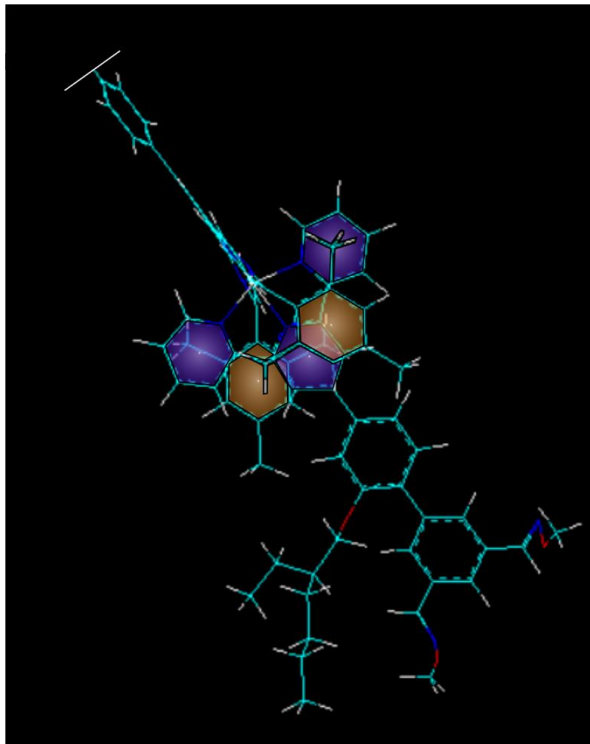


Figure S22: MM+ calculation of the second generation dendrimer **5•Zn₂•18₂•22₄** with hyperchem. For simplification, only one half of the dendrimer is shown. Blue: sterically unhindered terpyridine. Orange: mesitylene units of the sterically hindered terpyridine which is oriented vertically to the paper plane.

8. References

- [1] B. Mondal, A. K. Ghosh, P. S. Mukherjee, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 7783–7790.
- [2] A. B. McQuarters, E. J. Blaes, J. W. Kampf, E. E. Alp, J. Zhao, M. Hu, C. Krebs, N. Lehnert, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 1398-1413
- [3] A. Jouaiti, M. Geoffroy, G. Bernardinelli, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3413–3416.

4 Orthogonale heteroleptische Terpyridin- und Phenanthrolinkomplexe

Nachdem, wie in Kapitel 3.5.1 vorgestellt, ein Dendrimer durch Verwendung von heteroleptischen Terpyridinkomplexen und C=N-Bindungen zur orthogonalen Verknüpfung erfolgreich gebildet und durch ^1H -NMR-Spektroskopie, DOSY-NMR-Spektroskopie sowie High-Resolution-ESI-Massenspektrometrie nachgewiesen werden konnte, sollte eine weitere zu den genannten Verbindungen orthogonale Erkennungsdomäne etabliert werden. Diese könnte zum einen ein neues Dendrimer zweiter Generation, zum anderen aber auch die Erweiterung des in Kapitel 3.5.1 gezeigten Dendrimers um eine dritte Generation ermöglichen.

Die Umsetzung eines 6,6''-dimesitylsubstituierten Terpyridins mit einem sterisch ungehinderten Terpyridin und Zink zu einem zweifachen heteroleptischen Komplex in Chloroform konnte bei ausreichender Löslichkeit des Gesamtsystems in den Kapiteln 3.3.7 und 3.5.1 bereits nachgewiesen werden. Dabei wurde deutlich, dass die Umsetzung vollständig und selbstorganisiert verläuft, wenn die einzelnen Komponenten im richtigen Verhältnis zusammengegeben werden.

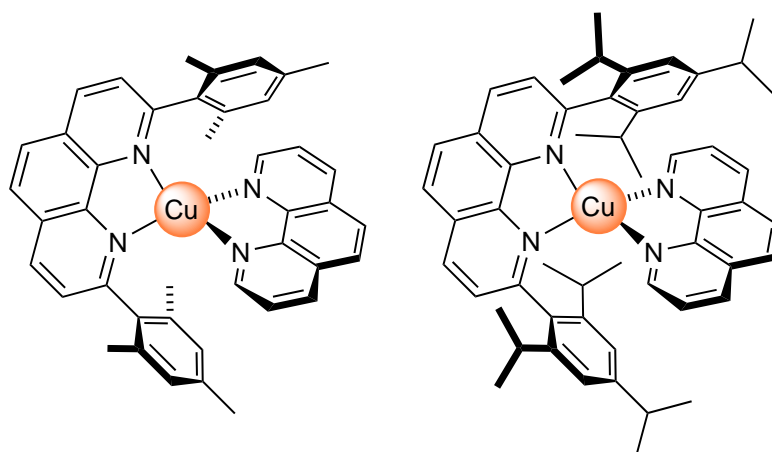


Abb. 4.1: Links: im Rahmen des HETPHEN-Konzeptes von SCHMITTEL et al.^[21] etablierter heteroleptischer Komplex. Rechts: von KOHLER et al.^[28] weiterentwickelter Komplex mit stärkerer sterischer Hinderung.

Das Phänomen, dass durch die Kombination eines räumlich anspruchsvollen Liganden mit einem ungehinderten Liganden sowie der Zugabe eines geeigneten Zentralatoms ausschließlich der heteroleptische Komplex gebildet wird, wird auch bei 1,10-Phenanthrolinen beobachtet.^[28,52,53] Das in Kapitel 1.1.2 erläuterte HETPHEN-Konzept wurde 1997 von SCHMITTEL et al.^[21] entwickelt und basiert auf dem links in Abbildung 4.1 gezeigten Phenanthrolinligandenpaar mit Kupfer(I) als Zentralatom. Zur Vereinfachung von Diskussionen und Abbildungen wird das Kupfer(I)-Ion im Folgenden als Kupfer beziehungsweise Cu bezeichnet. KOHLER et al.^[28] führten in Form des Triisopropylphenylrestes eine noch stärkere sterische Hinderung in das Phenanthrolinsystem

4 Orthogonale heteroleptische Terpyridin- und Phenanthrolinkomplexe

(rechts in Abbildung 4.1) ein, welches von JERYE^[53] im Rahmen ihrer Masterarbeit in 5,6-Position modifiziert wurde, um für den Aufbau von AB₂-Bausteinen verwendet werden zu können.

Ein wichtiger Unterschied zwischen den heteroleptischen Terpyridinkomplexen mit Zink(II) als Zentralatom und den heteroleptischen Phenanthrolinkomplexen mit Kupfer(I) als Zentralatom liegt in den Koordinationszahlen der jeweiligen Komplexe. Während die Koordinationssphäre des einwertigen Kupfers vier freie Koordinationsstellen für die vier Stickstoffatome der Phenanthroline bietet und so bevorzugt Komplexe der Koordinationszahl 4 ausprägt, bildet das zweiwertige Zink bevorzugt Komplexe der Koordinationszahl 5 oder 6 und hat somit exakt die 6 für die vollständige Koordination von zwei Terpyridinen benötigten freien Koordinationsstellen.

Bei einer äquivalenten Zusammengabe der beiden Metallionen Kupfer und Zink sowie jeweils beider Terpyridin- und Phenanthroline Liganden würde die Bildung des thermodynamisch günstigsten Zustands durch Absättigen aller Koordinationsstellen der Metallionen durch Koordination der Stickstoffatome aus den Liganden erfolgen. Es sollten sich also bevorzugt heteroleptische Komplexe innerhalb einer Ligandenspezies bilden, da nur so jede Koordinationsstelle der Metallionen durch ein Stickstoffatom der Liganden belegt ist. Diese sind in Abbildung 4.2 dargestellt.

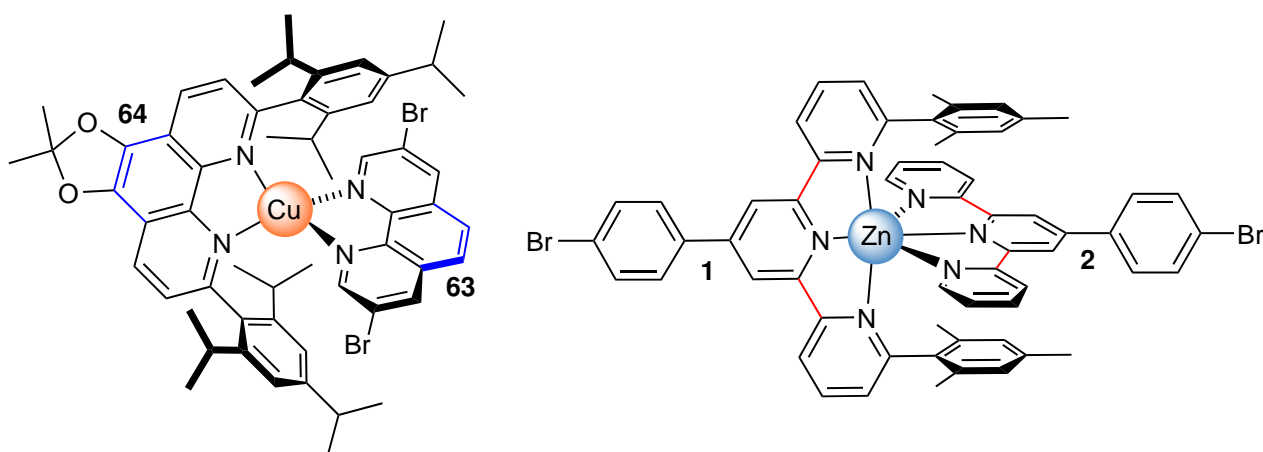


Abb. 4.2: Untersuchte Systeme der heteroleptischen Phenanthroline- und Terpyridinkomplexe. Blau: Starres Rückgrat der Phenanthroline. Rot: C-C-Bindung, welche die Rotation der einzelnen Pyridinringe im Terpyridin ermöglicht.

Die Phenanthroline-Liganden verfügen aufgrund ihres Aufbaus durch kondensierte, aromatische Systeme über ein verbrücktes Rückgrat (blau in Abbildung 4.2) und sind deshalb verhältnismäßig starr in ihrer Orientierung, während die Terpyridin-Liganden durch die freie Rotation um die C-C-Einfachbindung (rot in Abbildung 4.2) rotieren können und dadurch deutlich beweglicher sind. Daher wäre es denkbar, dass die Terpyridin-Liganden das Kupfer ebenfalls koordinieren und dabei ein oder zwei Pyridinringe herausdrehen, welche dann entweder frei vorliegen oder an freie Koordinationsstellen anderer Metallionen binden. Ebenso ist es für die Phenanthroline-Liganden durchaus möglich, an das Zink zu koordinieren und dort entweder einen oktaedrischen Komplex

aus drei Phenanthrolinen zu bilden oder durch Komplexierung von nur einem oder zwei Liganden weniger Koordinationsstellen zu belegen.

Die übrig gebliebenen freien Koordinationsstellen des Zinks könnten dann etwa durch herausgedrehte Pyridinringe der Terpyridinliganden belegt werden, um eine vollständige Besetzung aller freien Koordinationsstellen des Gesamtsystems zu ermöglichen und dadurch ebenfalls den insgesamt thermodynamisch günstigsten Zustand zu erreichen. Solche Strukturen würden jedoch möglicherweise mehr Teilchen binden und dadurch entropisch weniger günstig als die Bildung der in Abbildung 4.2 gezeigten Komplexe sein.

Um zu überprüfen, ob sich exklusiv die heteroleptischen Komplexe einer Ligandenspezies bilden oder Mischformen entstehen, wurden die beiden Testsysteme in Abbildung 4.2 untersucht. Als Lösungsmittel wurde Aceton- d_6 verwendet, in welchem bereits sowohl das Terpyridinsystem als auch ein ähnliches Phenanthrolinsystem getrennt von einander vollständig zu den heteroleptischen Komplexen umgesetzt wurden.^[10,53] Bisher wurden beide Systeme jedoch nur getrennt voneinander betrachtet. Um zu zeigen, dass sich die beiden heteroleptischen Komplexe im Sinne der supramolekularen Chemie orthogonal zueinander verhalten und sich nur heteroleptische Komplexe einer Molekülart bilden, wurden die heteroleptischen Systeme gemeinsam in einer Lösung untersucht. Die relevanten ^1H -NMR-Spektren sind in Abbildung 4.3 gezeigt, die Konzentrationen der Maßlösungen in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tab. 4.1: Konzentrationen der Maßlösungen.

Substanz	Konzentration [mol · L ⁻¹]
1	$3 \cdot 10^{-3}$
2	$42 \cdot 10^{-3}$
Zn(OTf) ₂	$37 \cdot 10^{-3}$
63	$7 \cdot 10^{-3}$
64	$7 \cdot 10^{-3}$
[Cu(CH ₃ CN) ₄]PF ₆	$85 \cdot 10^{-3}$

Zum Vergleich ist in Abbildung 4.3 a das ^1H -NMR-Spektrum des heteroleptischen Terpyridinkomplexes **1**·Zn·**2** (rechts in Abbildung 4.2) und in Abbildung 4.3 c das ^1H -NMR-Spektrum des heteroleptischen Phenanthrolinkomplexes **63**·Cu·**64** (links in Abbildung 4.2) gezeigt. Für das ^1H -NMR-Spektrum in Abbildung 4.3 b wurden alle vier Liganden aus Abbildung 4.2 in einer 1:1:1:1-Lösung vorgelegt und anschließend eine 1:1-Lösung des Kupfer- und Zinksalzes passender Stöchiometrie zugegeben. Bei Vergleich mit den Spektren a und c wird deutlich, dass sich in Spektrum b beide heteroleptischen Komplexe vollständig bildeten und parallel zueinander vorliegen. Abbildung 4.3 c zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des heteroleptischen Phenanthrolinkomplexes

63·Cu·**64**, in dem noch einige zusätzliche Signale zu sehen sind, diese konnten dem unkoordinierten Phenanthrolin **64** zugeordnet werden. Das Vorliegen des freien Phenanthrolins **64**, dessen ^1H -NMR-Spektrum in Abbildung 4.3 d gezeigt wird, spricht für eine unpräzise Stöchiometrie in Spektrum c. Dies betrifft jedoch lediglich das Vergleichsspektrum c und ist für die Aussage über die differenzierte Bildung der beiden verschiedenen heteroleptischen Komplexe nebeneinander in Spektrum b irrelevant.

Aus diesem Experiment und insbesondere aus Spektrum b in Abbildung 4.3 konnte geschlossen werden, dass sich das heteroleptische Phenanthrolinsystem orthogonal zu dem heteroleptischen Terpyridinsystem verhält und daher ein AB_2 -Baustein, welcher beide Systeme miteinander verbindet, vielversprechend für den Aufbau supramolekularer Dendrimere sein dürfte. Wenn dieser Baustein ein Phenanthrolin und zwei sterisch anspruchsvolle Terpyridine enthielte, wäre der Aufbau eines supramolekularen Dendrimers dritter Generation in Kombination mit dem in Kapitel 3.5.1 vorgestellten AB_2 -Baustein **53** aus einem ungehinderten Terpyridin und zwei Aldehyden denkbar. Die Terpyridinliganden sollten wie bereits in Kapitel 3 vorgestellt nach WANG und HANAN^[29] synthetisiert werden. Für die Phenanthrolinliganden sind verschiedene Synthese- und Anbindungsmethoden möglich.

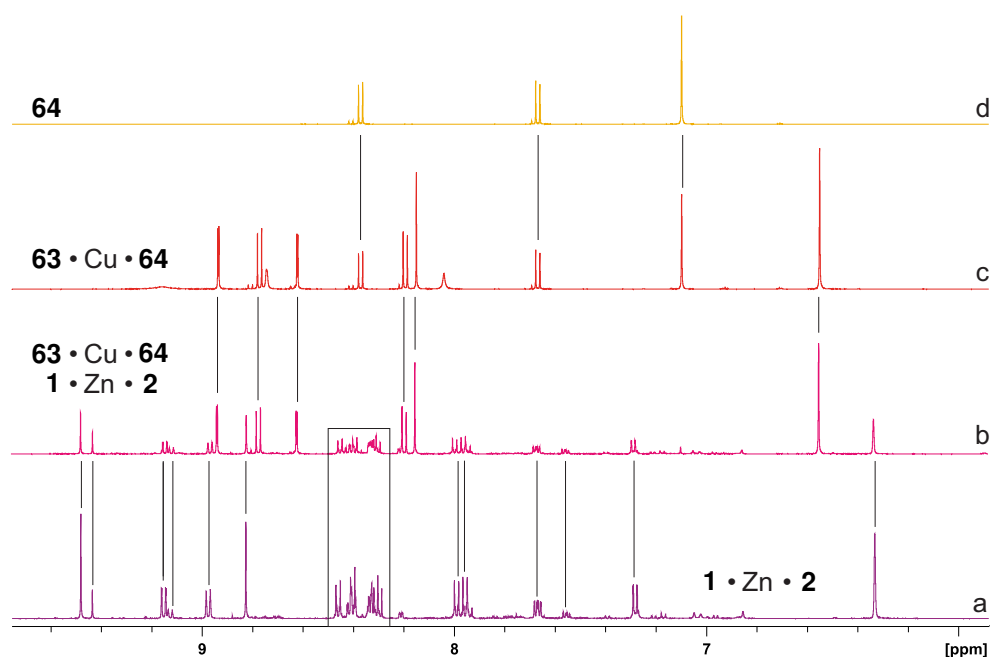


Abb. 4.3: ^1H -NMR-Spektren in Aceton- d_6 . a: heteroleptischer Terpyridinkomplex aus **1** und **2** mit Zn. b: beide heteroleptischen Komplexe aus Abbildung 4.2. c: heteroleptischer Phenanthrolinkomplex aus **63** und **64** mit Cu. d: Phenanthrolin **64**.

4.1 Substitution von 1,10-Phenanthrolinen

Um einen Phenanthrolinliganden als ein Verzweigungselement für den Aufbau supramolekularer Dendrimere zu nutzen, muss eine Anbindung des Phenanthrolins an ein Verknüpfungselement mit weiteren orthogonalen Erkennungsdomänen erfolgen. Dafür könnte beispielsweise eine bereits vor-substituierte α,β - ungesättigte Carbonylverbindung für den Aufbau des Phenanthrolingrundgerüsts im Rahmen einer DOEBNER-MILLER-Reaktion (welche eine Erweiterung der SKRAUP-Reaktion darstellt) mit einem 1,2-Diamin umgesetzt werden oder andersherum ein bereits vor-substituiertes 1,2-Diamin mit 2-Propenal zur doppelten Reaktion gebracht werden. Da unsubstituierte 1,10-Phenanthroline jedoch günstig käuflich zu erwerben sind und bei einer DOEBNER-MILLER-Reaktion oft eine Vielzahl von schwierig abzutrennenden Nebenprodukten entsteht, wurden besagte 1,10-Phenanthroline substituiert.

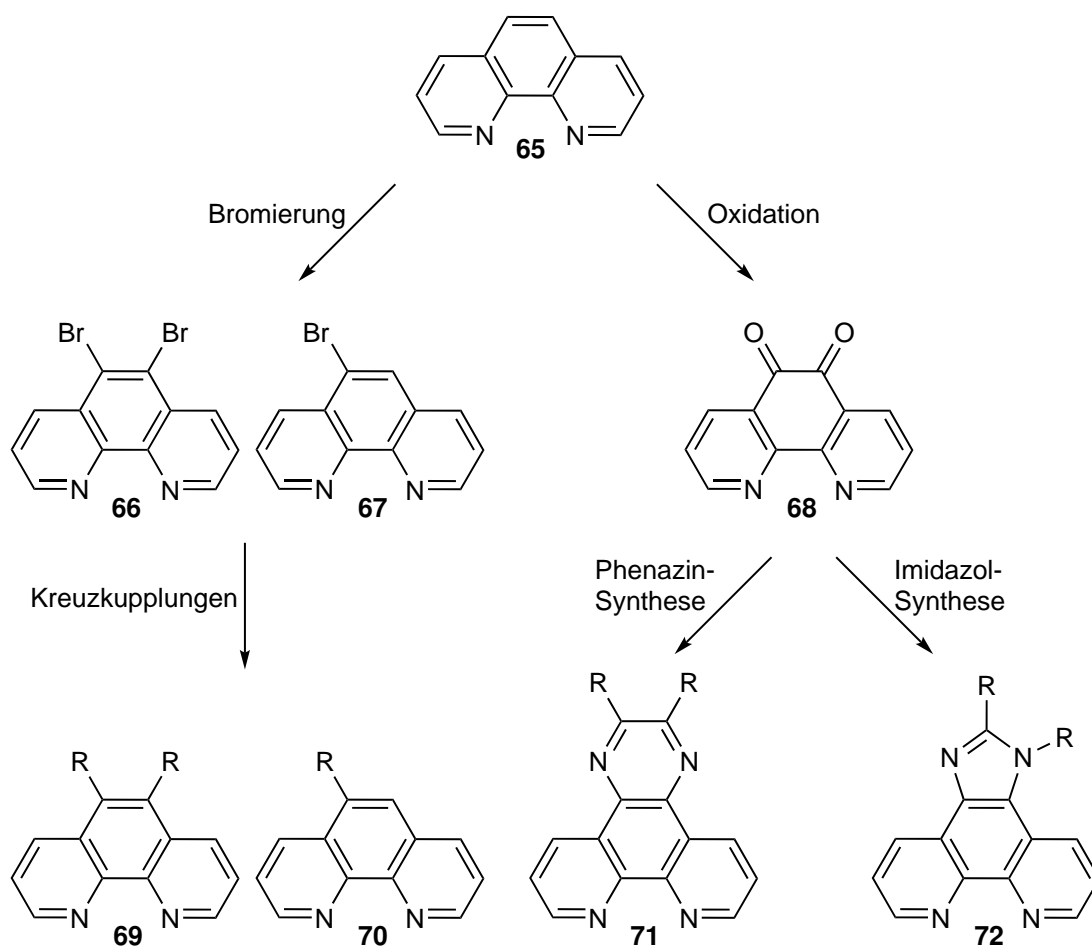


Abb. 4.4: Möglichkeiten der Substitution in 5,6-Position an 1,10-Phenanthrolinen.

Die Anbindung an einen AB_2 -Baustein bietet sich besonders an der 5,6-Position an, da diese ausreichend entfernt von der sterischen Hinderung für die Differenzierung zwischen den beiden Liganden ist und ausreichend Raum für das komplementäre Phenanthrolin bei der Komplexbildung lässt. Die

4 Orthogonale heteroleptische Terpyridin- und Phenanthrolinkomplexe

sterische Hinderung sollte in Anlehnung an SCHMITTEL et al.^[21] an der 2,9-Position der Phenanthroline erfolgen. Hier können über eine SUZUKI-Kupplung ausgehend vom 2,9-Dichlorphenanthrolin eine Vielzahl sterisch anspruchsvoller Gruppen eingeführt werden. Während SCHMITTEL et al.^[21] für die sterische Hinderung die ebenfalls für die Terpyridine verwendeten Mesitylensubstituenten nutzten, etablierten KOHLER et al.^[28] sowie JERYE^[53] die Verwendung von Triisopropylphenylsubstituenten, welche eine noch größere sterische Hinderung aufweisen und auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden. In Abbildung 4.4 sind die im Folgenden näher untersuchten Substitutionen in 5,6-Position der Phenanthroline zusammengefasst.

Ausgehend von 1,10-Phenanthrolin (**65**) boten sich zwei unterschiedliche Wege für die Substitution an 5- und 6-Position des Phenanthrolins. Zum Einen lassen sich Phenanthroline durch Verwendung von Brom in rauchender Schwefelsäure bromieren, sodass sowohl das di- als auch das monosubstituierte Derivat **66** und **67** erhalten werden können.^[54] Diese können dann in palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen umgesetzt und so an das Verknüpfungselement gebunden werden, wie beispielhaft bei den Phenanthrolinen **69** und **70** gezeigt. Zum Anderen kann das 1,10-Phenanthrolin (**65**) in Anwesenheit von Kaliumbromid in Nitriersäure zum Dion **68** oxidiert werden. Daran lassen sich einige heterocyclenbildende Kondensationsreaktionen anschließen, wie die Phenazinbildung mit einem 1,2-Diamin (beispielsweise bei **71**) sowie die Imidazolbildung im Rahmen einer RADZISZEWSKI-Synthese (wie bei **72**) mit einem Aldehyd in Anwesenheit von Ammoniumacetat und Essigsäure.

4.1.1 Bromphenanthroline

Für die Bromierung der Phenanthroline wurde zunächst nach CHESNEAU et al.^[55] verfahren, welche das 5,6-Dibromphenanthrolin **66** bereits mit einer Ausbeute von 62 % herstellten. In dieser Synthese wurde das Phenanthrolin **65** vorgelegt, anschließend Oleum mit einem Schwefeltrioxid-Gehalt von 20 % sowie einem Überschuss Brom zugegeben und die Reaktion bei 150 °C für 60 Stunden durchgeführt. Durch die Verwendung eines geschlossenen Schlenkröhrchens dürfte auch noch ein erhöhter Druck die Reaktion beeinflusst haben.

Analog dazu wurde das Phenanthrolin **65** auf 0 °C gekühlt und zunächst ebenfalls Oleum mit einem Anteil an Schwefeltrioxid (20 %) sowie Brom zugegeben. Außerdem wurde ein Druckkolben für die Versuchsdurchführung verwendet und die Reaktion nach 55 Stunden bei 150 °C wässrig aufgearbeitet. Auch nach mehrfachen Umkristallisationen und säulenchromatographischen Reinigungen konnte das Dibromid **66** jedoch nicht vollständig von den Nebenprodukten abgetrennt werden.

Daher wurde im Folgenden auf eine Vorschrift von STUMPER et al.^[54] zurückgegriffen, welche feststellten, dass bei der Verwendung von Oleum mit höherem Schwefeltrioxid-Anteil (65 %) die bromierten Spezies nach wenigen Stunden bei niedrigen Temperaturen und Normaldruck erhalten werden können. Dieser Vorschrift folgend wurde 1,10-Phenanthrolin (**65**) in Oleum (65

% Schwefeltrioxid) gerührt, bis es nach 2 Stunden vollständig gelöst war und anschließend Brom hinzugegeben sowie für 2 Stunden auf 60 °C erhitzt (Abbildung 4.5). Nach wässriger Aufarbeitung sowie Umkristallisation aus Chloroform konnte das Dibromid **66** mit einer Ausbeute von 44 % isoliert werden (Lit.^[54]: 93 %). Das Dibromid **66** wurde in 2 cm großen rhomboedrischen Kristallen erhalten.

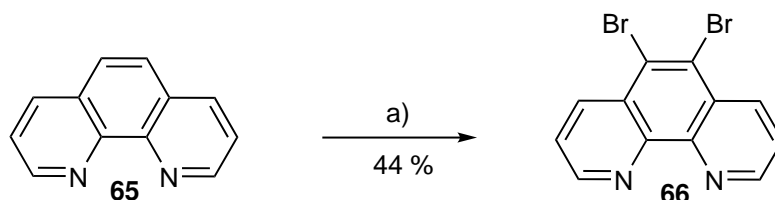


Abb. 4.5: Synthese des Dibromphenanthrolins **66**. a) 1. Oleum (65 % Schwefeltrioxid), 2 h, Raumtemperatur; 2. Brom, 2 h, 60 °C.

Für die Monobromierung zum 5-Bromphenanthrolin **67** wurde analog zur zweifachen Bromierung vorgegangen (Abbildung 4.6) und die Substitution des zweiten Bromids durch Verwendung von Brom in leichtem Überschuss bei Raumtemperatur und nicht wie zuvor der Verwendung von drei Äquivalenten Brom bei 60 °C verhindert.

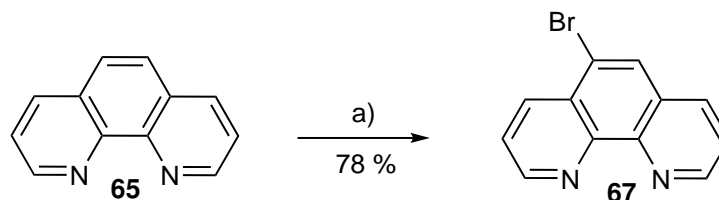


Abb. 4.6: Synthese des 5-Bromphenanthrolins **67**. a) 1. Oleum (65 % Schwefeltrioxid), 3 h, Raumtemperatur; 2. Brom, 3 h, Raumtemperatur.

Das Bromphenanthrolin **67** konnte mit einer Ausbeute von 78 % durch Umkristallisieren aus Chloroform isoliert werden, welche über der Literatursausbeute von 56 % von STUMPER et al.^[54] liegt.

Die Bromphenanthroline **66** und **67** bieten sich als Arylhalogenide für die Umsetzung in palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen wie die SONOGASHIRA- oder die SUZUKI-Kupplung an. Als Kupplungspartner der Arylhalogenide im Rahmen der SONOGASHIRA-Kupplung werden Alkine verwendet, welche üblicherweise mittels einer Base wie Triethylamin in Anwesenheit von Kupferiodid deprotoniert und im Zuge einer Transmetallierung des Kupfers mit dem Palladium an letzteres gebunden werden. Durch eine reduktive Eliminierung kann im letzten Schritt das Kupplungsprodukt freigesetzt werden.

Durch die Verwendung von zwei Äquivalenten eines Terpyridinalkins mit dem Dibromphenanthrolin **66** könnte durch eine SONOGASHIRA-Kupplung direkt ein AB₂-Baustein mit zwei Terpyridinen und einem Phenanthrolin gewonnen werden. Für die Überführung eines Terpyridins in ein Alkin wurde daher das sterisch ungehinderte Terpyridin **2**, welches ein Arylbromid in 4'-Position des Terpyridins enthält, verwendet und nach einer ähnlichen Vorgehensweise wie von SHI et al.^[56] mit Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid, Triphenylphosphin, Kupferiodid und Kaliumhydroxid in Triethylamin vorgelegt. Nach Zugabe von Trimethylsilylacetylen und Erhitzen zum Rückfluss für 8 Stunden konnte das Trimethylsilylethin **73** mit einer Ausbeute von 15 % isoliert werden (Abbildung 4.7). Diese liegt deutlich unter der von SHI et al.^[56] angegebenen Ausbeute von 80 %, möglicherweise könnte die erreicht Ausbeute durch die vorherige Entgasung des Lösungsmittels gesteigert werden.

Um die Trimethylsilylgruppe zu entfernen und dadurch das Alkin für die SONOGASHIRA-Kupplung freizusetzen, wurde das Terpyridin **73** in Methanol suspendiert, mit Kaliumhydroxid versetzt und für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt (Abbildung 4.7). Anschließend konnte wässrig aufgearbeitet und das Alkin **74** durch Extraktion mit Ethylacetat mit einer Ausbeute von 95 % isoliert werden. Diese liegt in einem ähnlichen Bereich wie die von GROSSHENNY et al.^[57] berichtete Ausbeute von 92 % (Abbildung 4.7).

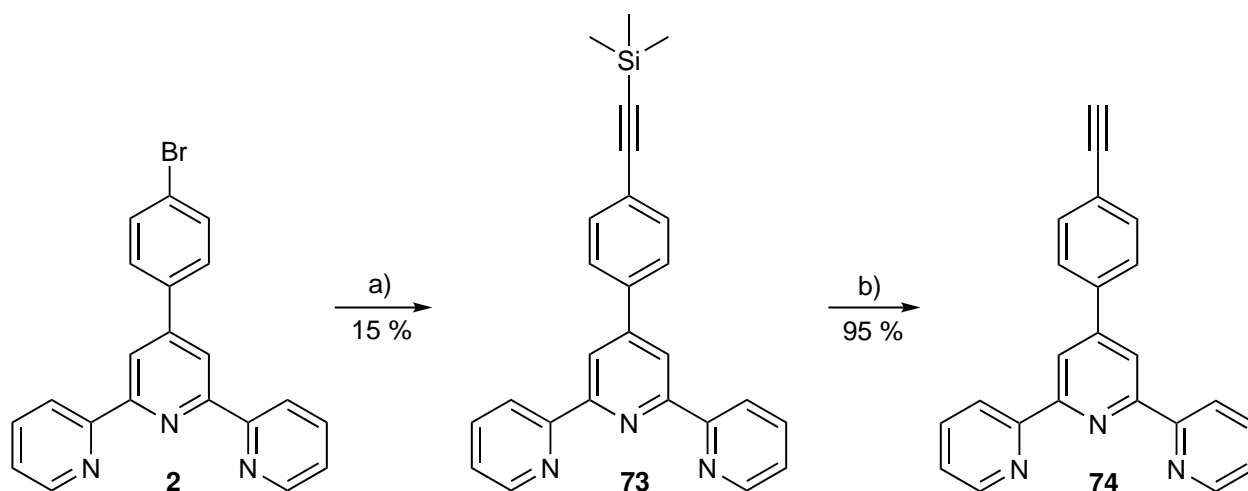


Abb. 4.7: Synthese des Alkins **74**. a) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid, Triphenylphosphin, Kupferiodid, Kaliumhydroxid, Triethylamin, Trimethylacetamid, 8 h, Rückfluss. b) Kaliumhydroxid, Methanol, 2 h, Raumtemperatur.

Um das Dibromphenanthrolin **66** mit zwei Terpyridinen **74** zu verknüpfen, wurde eine kupferfreie SONOGASHIRA-Kupplung nach GOZE et al.^[58] durchgeführt. Diese kuppelten auf gleiche Weise zwei Pyrenalkine an die 5- und 6-Position des Bromphenanthrolins **66**. Dafür wurden das Dibromphenanthrolin **66** sowie 2.2 Äquivalente des Terpyridins **74** in Toluol vorgelegt und Diisopropylamin sowie Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zugegeben (Abbildung 4.8). Nach einem Tag bei

60 °C wurde die Lösung filtriert und der Rückstand mehrmals mit Toluol gewaschen. Der dabei entstandene Feststoff ließ sich nur in Schwefelsäure in Lösung bringen, jedoch konnte auch durch ein ^1H -NMR in deuterierter Schwefelsäure keine Aussage über eine Produktentstehung getroffen werden. Auch GOZE et al.^[58] berichten für das Pyrenderivat von einer schlechten Löslichkeit, weshalb keine NMR-Spektren angefertigt werden konnten.

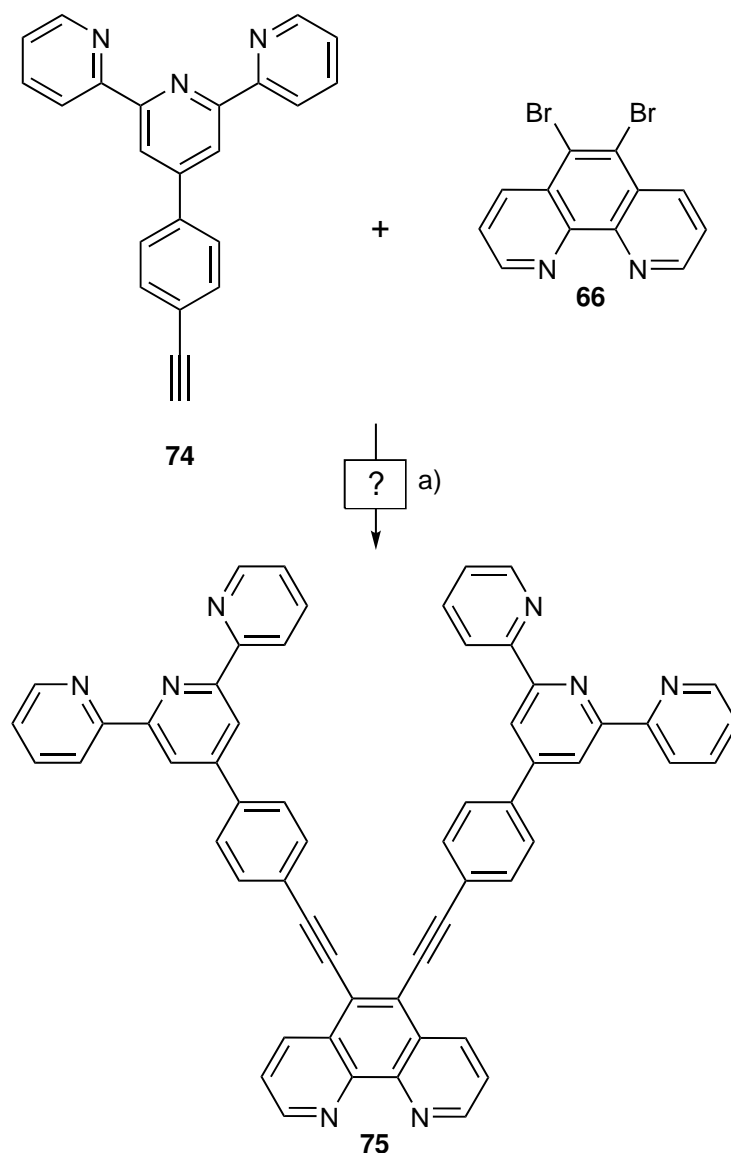


Abb. 4.8: Syntheseversuch zum Diterpyridin **75**. a) Diisopropylamin, Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0), Toluol, 60 °C, 1 d.

Für den nächsten Versuch wurde zunächst 4-Brombenzaldehyd (**27**) in das Trimethylsilylderivat **76** überführt. Dafür wurde nach YU et al.^[59] das Bromid **27** mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und Kupferiodid in Tetrahydrofuran vorgelegt und Triethylamin sowie Trimethylsilylacetylen zugegeben. Nach zwei Tagen bei Raumtemperatur konnte der Aldehyd

76 mit einer Ausbeute von 38 % isoliert werden (Lit.^[59]: quant). Im nächsten Schritt wurde das Alkin **77** freigesetzt. Durch Rühren für eine Stunde bei Raumtemperatur des Aldehyden **76** in Methanol unter Zugabe von Kaliumhydroxid konnte die Literaturausbeute von YU et al.^[59] von 98 % jedoch mit einer Ausbeute des Alkins **77** von 99 % gut getroffen werden (Abbildung 4.9).

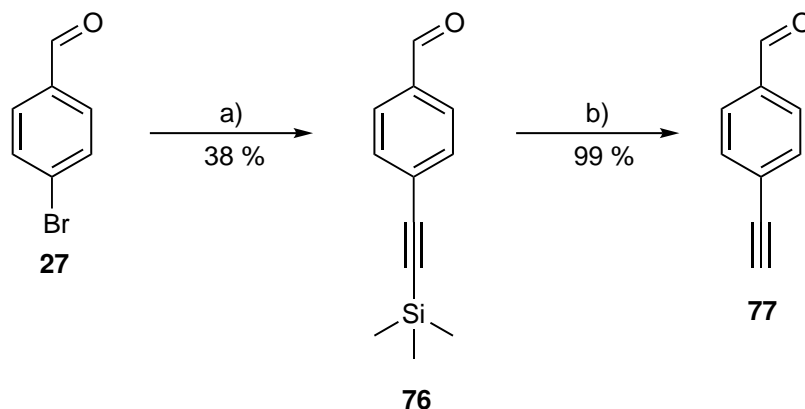


Abb. 4.9: Synthese des Alkins **77** über zwei Stufen. a) Kupferiodid, Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0), Triethylamin, Trimethylsilylacetylen, Tetrahydrofuran, 2 d, Raumtemperatur. b) Kaliumhydroxid, Methanol, 1 h, Raumtemperatur.

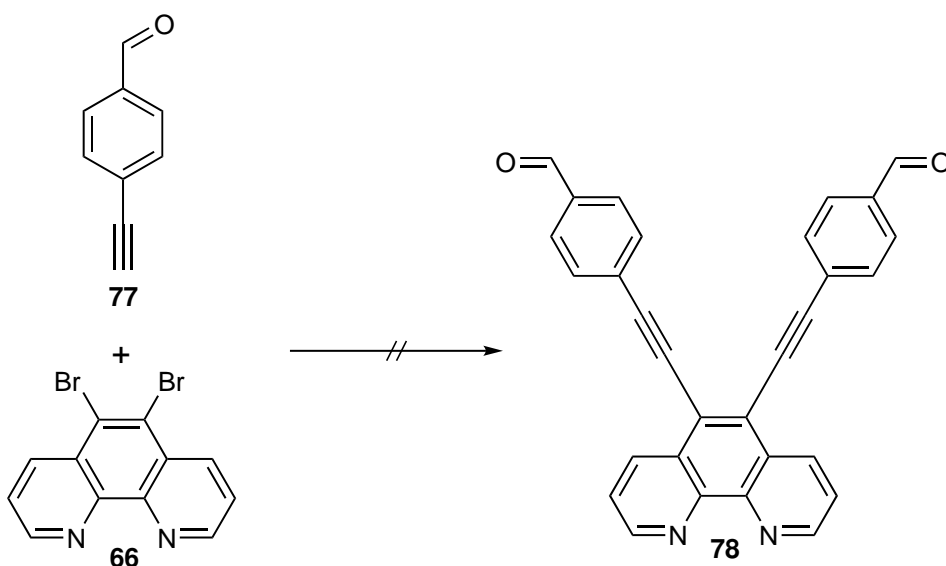


Abb. 4.10: Syntheseversuch des Dialdehyden **78**.

Durch zweifache Kupplung des Alkins **77** an das Dibromid **66** würde zum einen direkt ein AB₂-Baustein mit einem Phenanthrolinliganden für den Aufbau heteroleptischer Komplexe sowie zwei Aldehyden für die Umsetzung mit Aminen zu Iminen zur Verfügung stehen, zum anderen

könnten die Aldehyde durch eine zweifache Terpyridinsynthese mit dem sterisch anspruchsvollen mesitylensubstituierten 2-Acetylpyridinderivat **23** aus Kapitel 3.5.1 umgesetzt werden und so eine besser löslichere Version des Phenanthrolins **75** darstellen.

Die Kupplung von zwei Äquivalenten des Alkins **77** mit dem Dibromid **66** wurde analog zu der Synthese für das Phenanthrolin **75**, angelehnt an GOZE et al.^[58], in einer kupferfreien SONOGASHIRA-Kupplung mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und Diisopropylamin in Toluol bei 60 °C für vier Tage durchgeführt. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte jedoch kein Dialdehyd **78** isoliert werden. Stattdessen konnten Teile des Alkins **77** zurückgewonnen und eine neue Spezies erhalten werden. Deren Signale im ¹H-NMR-Spektrum weisen auf eine unsymmetrische Substitution des Phenanthrolins **66** hin, jedoch ohne ein Signal im aldehydischen Bereich.

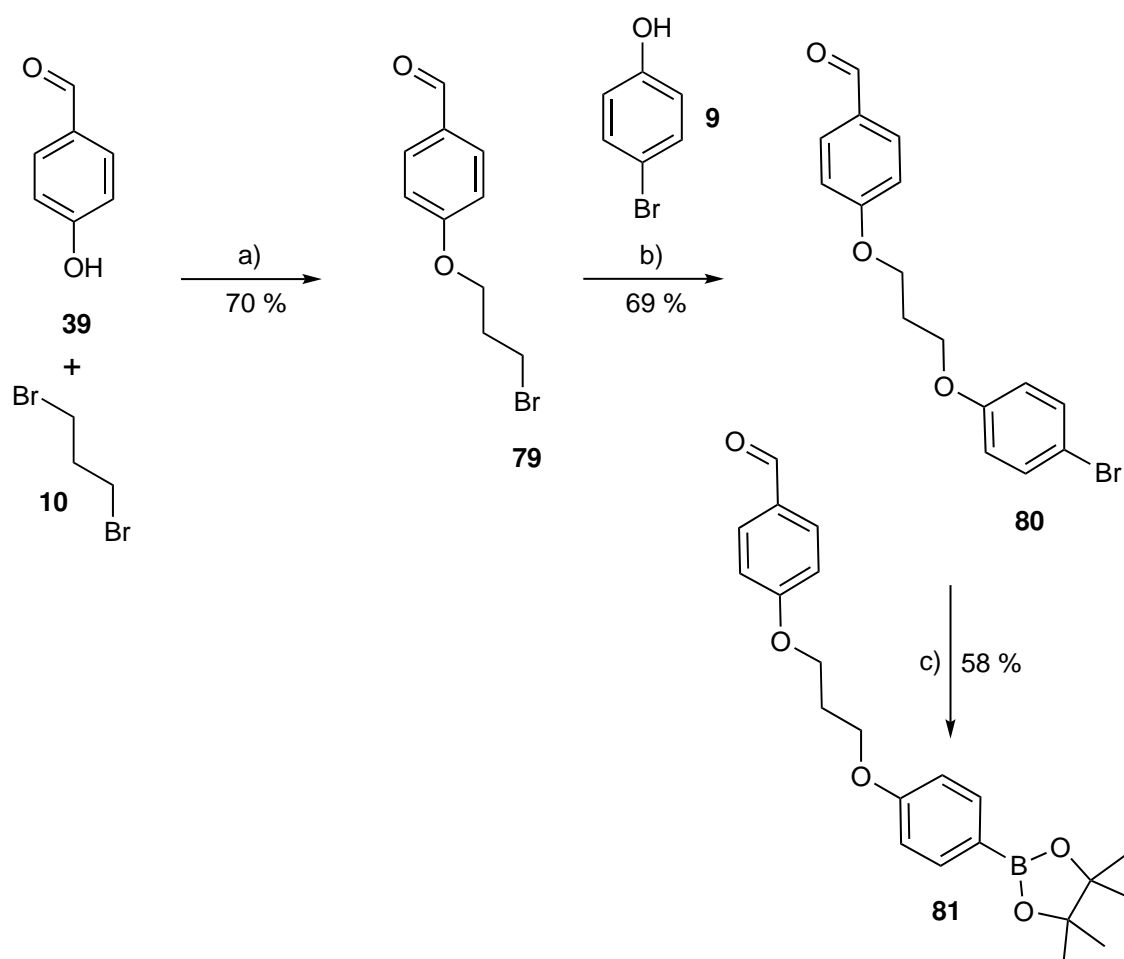


Abb. 4.11: Synthese des Boronsäureesters **81**. a) Kaliumcarbonat, Acetonitril, 4 h, 40 °C. b) Kaliumcarbonat, Aceton, 1 d, Rückfluss. c) Octamethyl-2,2-bis-1,3,2-dioxaborolan, Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), Kaliumacetat, 1,4-Dioxan, 1 d, Rückfluss.

4 Orthogonale heteroleptische Terpyridin- und Phenanthrolinkomplexe

Neben SONOGASHIRA-Kupplungen kann das Dibromid **66** ebenfalls in SUZUKI-Kupplungen als Arylhalid eingesetzt werden. Dafür wurde der Boronsäureester **81** entworfen (Abbildung 4.11), welcher durch die enthaltene Alkylkette das System weniger starr machen und dadurch die Löslichkeit verbessern dürfte. Außerdem kann durch den Benzaldehyd auf der anderen Seite der Alkylkette direkt eine Umsetzung mit Aminen zu Iminen erfolgen oder eine Terpyridinsynthese mit dem sterisch gehinderten 2-Acetylpyridin **23** angeschlossen werden.

Der Boronsäureester **81** wurde in einer dreistufigen Synthese dargestellt (Abbildung 4.11). Im ersten Schritt wurde eine WILLIAMSON-Ethersynthese des Phenols **39** mit dem Alkylbromid **10** in Anwesenheit von Kaliumcarbonat in Acetonitril durchgeführt. Nach der Reinigung konnte der Ether **79** mit einer Ausbeute von 70 % isoliert werden, welche etwas über der Ausbeute von PAN et al.^[60] von 56 % liegt.

Anschließend wurde eine weitere WILLIAMSON-Ethersynthese mit dem Bromid **79** sowie dem Bromphenol **9** mit Kaliumcarbonat in Aceton für einen Tag unter Rückfluss durchgeführt. Nach der Reinigung konnte der Ether **80** mit einer Ausbeute von 69 % isoliert werden. Für die Überführung des Bromids **80** in den Boronsäureester **81** wurden Octamethyl-2,2-bi-1,3,2-dioxaborolan, Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) sowie Kaliumacetat in 1,4-Dioxan verwendet und für einen Tag zum Rückfluss erhitzt. Der Boronsäureester **81** konnte nach säulenchromatographischer Reinigung mit einer Ausbeute von 58 % erhalten werden.

Für die zweifache SUZUKI-Kupplung zum disubstituierten Phenanthrolin **82** wurden zwei Äquivalente des Boronsäureesters **81** mit dem Dibromid **66** in Anwesenheit von Kaliumacetat und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator in 1,4-Dioxan bei 80 °C für zwei Tage umgesetzt. Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung konnten jedoch nur die Startmaterialien **66** und **82** zurückgewonnen werden. Auch eine Variation des Katalysators zu [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)chlorid, der Verwendung von Tetrabutylammoniumfluorid als Base und einem Lösungsmittelgemisch von Toluol/Ethanol/Wasser konnte die SUZUKI-Kupplung nicht ermöglichen.

Da zu diesem Zeitpunkt schon erste Vorversuche mit dem 5,6-Dion **68** aus Abbildung 4.4 erfolgversprechender waren, wurde an dieser Stelle auf weitere Kupplungsversuche der Phenanthroline **66** und **67** verzichtet.

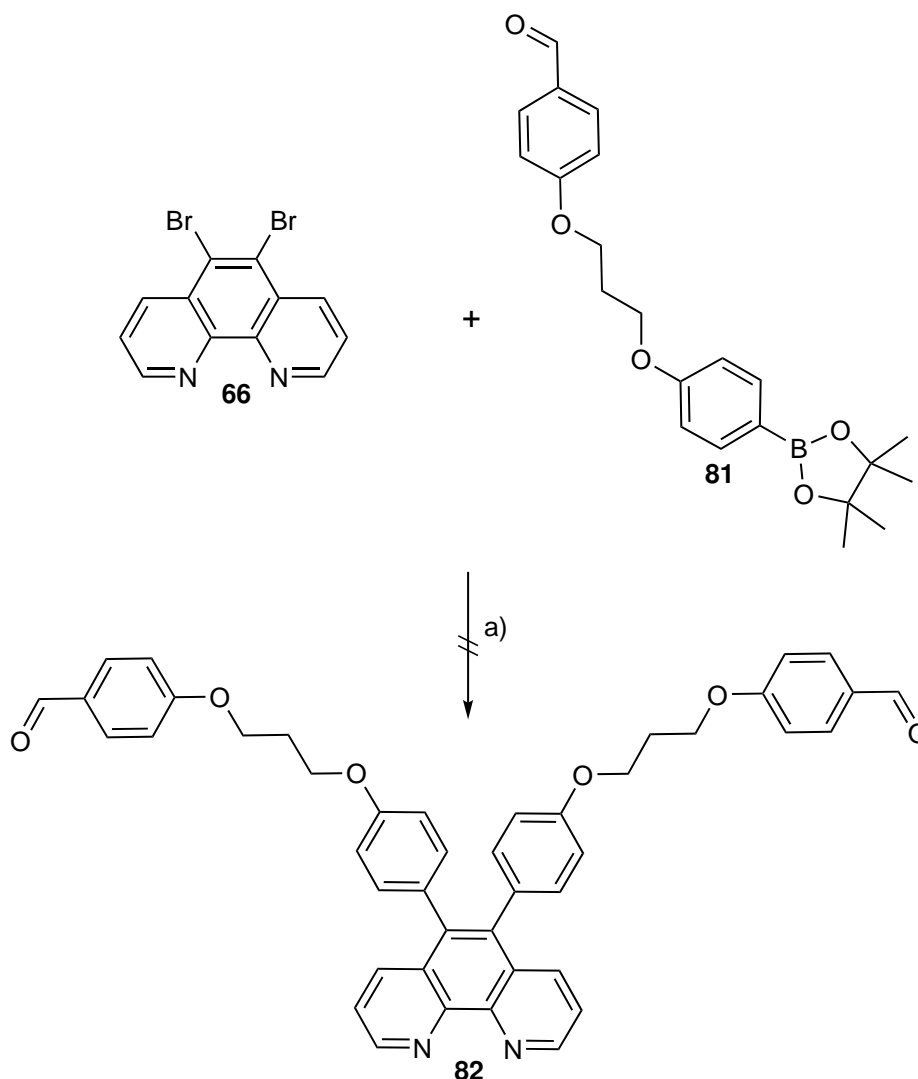


Abb. 4.12: Syntheseversuch des Phenanthrolins **82**.

4.1.2 Heterocyclensynthesen mit dem Dion **68**

Für die Kondensationen zu den heterocyclischen Phenazinen und Imidazolen wurde das Phenanthrolin **65** zum 5,6-Dion **68** oxidiert. Dafür wurde nach SATAPATHY et al.^[61] aus konzentrierter Salpetersäure mit konzentrierter Schwefelsäure unter Eiskühlung Nitriersäure hergestellt und vorsichtig das Phenanthrolin **65** sowie Kaliumbromid hinzugegeben. Nach drei Stunden bei 130 °C wurde die Lösung auf Eis gegeben und neutralisiert. Das Dion **68** konnte durch Umkristallisation aus Ethanol mit einer ähnlich hohen Ausbeute von 89 % wie von SATAPATHY et al.^[61] (98 %) beschrieben isoliert werden. Die erfolgreiche Synthese des Dions **68** ermöglicht eine große Vielfalt an Umsetzungen mit Aldehyden und 1,2-Diaminen, welche in den Kapiteln 4.1.3 und 4.1.4 näher beschrieben werden.

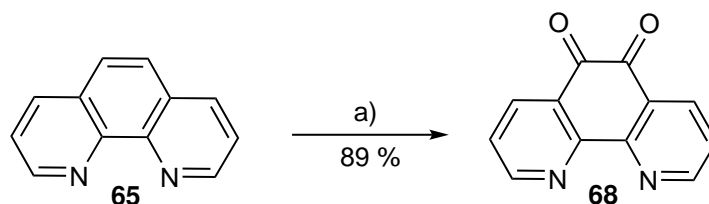


Abb. 4.13: Oxidation zum Dion **68**. a) konz. Schwefelsäure, konz. Salpetersäure, 0° C, Kaliumbromid, 3 h, 130 °C.

4.1.3 Phenazinsynthesen

Zunächst wurde für die Umsetzung des Dions **68** zu einem Phenazin das 1,2-Phenylendiamin **83** hergestellt, welches durch den Bromsubstituenten die weitere Verknüpfung des Phenazins in einer palladiumkatalysierten Kreuzkupplung zu einem AB₂-Baustein ermöglichen sollte.

Dafür wurde Nitrobenzol **84** unter Eiskühlung mit Nitriersäure versetzt und anschließend bei Raumtemperatur gerührt, bis mittels dünnsschichtchromatographischer Reaktionskontrolle kein Startmaterial **84** mehr nachgewiesen wurde. Anschließend konnte die Dinitroverbindung **85** mit einer Ausbeute von 79 % isoliert werden (Lit.^[62]: 94 %).

Für die Reduktion der Dinitroverbindung **85** wurde eine klassische Variante mit Eisenpulver in Methanol und Wasser sowie Ammoniumchlorid als Protonendonator gewählt. Dadurch konnte eine Ausbeute für das Diamin **83** von 76 % erreicht werden (Abbildung 4.14). Neben Eisen sind für Reaktionen dieser Art auch weitere Metalle wie Zink oder Zinn gebräuchlich, wobei Eisen aufgrund seiner geringen Toxizität gewählt wurde. HEGDE et al.^[63] beschreiben für die Variante mit Zink eine Ausbeute von 92 %.

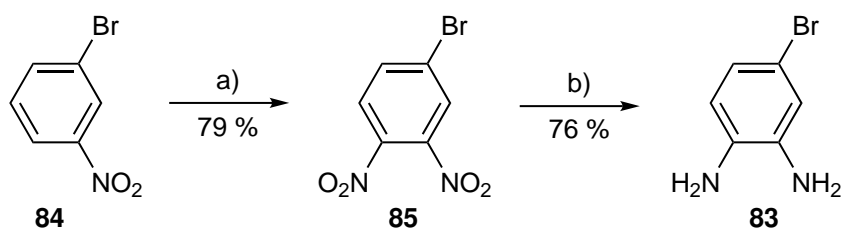


Abb. 4.14: Nitrierung zur Dinitroverbindung **85** mit Reduktion zum Diamin **83**. a) 1. konz. Schwefelsäure, konz. Salpetersäure, 1 h, 0 °C; 2. 1 h, Raumtemperatur. b) Eisen, Ammoniumchlorid, Methanol, Wasser, 6 h, Rückfluss.

Das Diamin **83** ermöglichte die Kondensation des Dions **68** zum Phenazin **86** in Ethanol durch Erhitzen zum Rückfluss für drei Tage mit einer Ausbeute von 43 % (Abbildung 4.15). DEEPIKA et al.^[64] erreichten für das gleiche Phenazin eine deutlich höhere Ausbeute von 73 % bei einer deutlich

kürzeren Reaktionszeit von drei Stunden. Da jedoch bereits genügend Material für Folgeversuche zur Verfügung stand, wurde die Ausbeute nicht weiter optimiert.

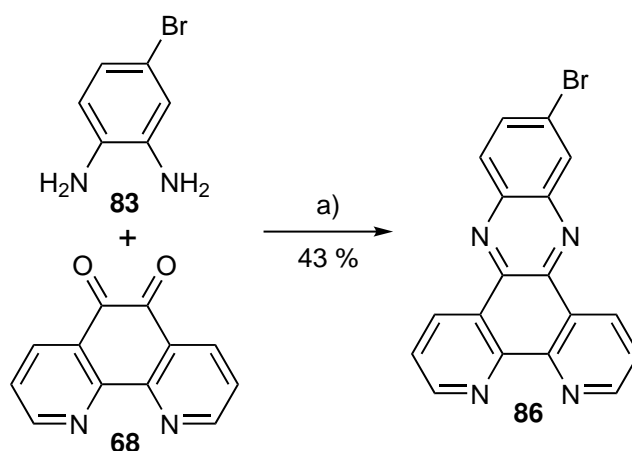


Abb. 4.15: Kondensation zum Phenazin **86**. a) Ethanol, 3 d, Rückfluss.

Das Phenazin **86** sollte nun mittels einer SUZUKI-Kupplung mit dem Boronsäureester **30** in den Dialdehyd **87** überführt werden, welcher entweder für eine Iminsynthese oder für die Umsetzung zu einem Diterpyridin dienen könnte. Dafür wurden beide Komponenten **86** und **30** mit Kaliumacetat und [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)chlorid zunächst in 1,2-Dimethoxyethan für zwei Tage auf 80 °C erhitzt (Abbildung 4.16), anschließend konnte jedoch kein Dialdehyd **87** im Rohprodukt ¹H-NMR-Spektrum gefunden werden. Da vermutet wurde, dass die nicht vorhandene Umsetzung des Phenazins **86** an der schlechten Löslichkeit dieser Substanz liegt, wurde das Lösungsmittel variiert. Angelehnt an die Literatur^[65,66], in der ebenfalls von der Umsetzung des Phenazins **86** im Rahmen einer SUZUKI-Kupplung berichtet wird, wurde nun ein Gemisch aus Toluol, Ethanol und Wasser verwendet, doch auch hier konnte keine erfolgreiche Kupplung beobachtet werden.

Da der Dialdehyd **87** vermutlich ohnehin eine schlechte Löslichkeit in vielen Lösungsmitteln aufweisen dürfte, wurde die in Abbildung 4.16 gezeigte Reaktion nicht weiter optimiert. Um die Löslichkeit des späteren Phenazins zu erhöhen, wurde stattdessen versucht, die Anbindung der Dinitroverbindung **85** an eine besser lösliche Verzweigungseinheit vor der Reduktion zum Diamin **83** als Vorbereitung der Phenazinsynthese vorzunehmen. Auch wenn durch die Modifikation des Diamins **83** anstelle der Dinitroverbindung **85** länger konvergent gearbeitet werden könnte, sind Amine anfälliger für Nebenreaktionen, während Nitroverbindungen gegenüber den meisten Reaktionsbedingungen als relativ stabil angesehen werden können. Daher sollte die Reduktion der Nitrogruppen zum 1,2-Phenylendiamin den letzten Schritt vor der Phenazinsynthese darstellen.

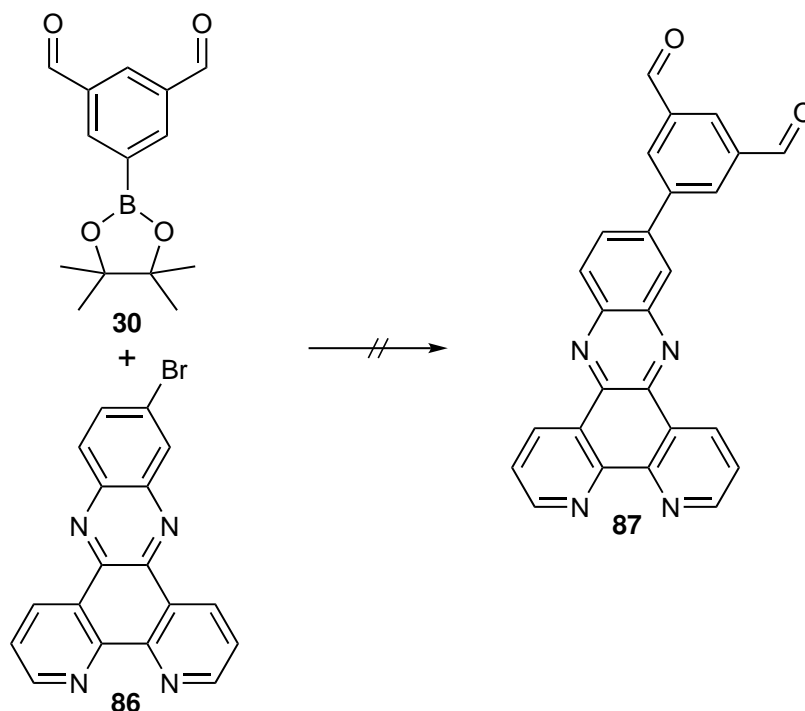


Abb. 4.16: Syntheseversuch zum Dialdehyd **87**.

Die Umsetzung der Dinitroverbindung **85** mit Octamethyl-2,2'-bi-1,3,2-dioxaborolan, Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid und Kaliumcarbonat in 1,2-Dimethoxyethan/Wasser zum Boronsäureester **88** verlief jedoch nicht erfolgreich (Abbildung 4.17). Deshalb wurde im nächsten Schritt direkt die Dinitroverbindung **85** als Arylhalogenid verwendet und mit dem Boronsäureester **30**, Kaliumacetat und [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)chlorid in 1,2-Dimethoxyethan für drei Tage auf 80 °C erhitzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung sowie anschließender Umkristallisierung aus Aceton, konnte das Biphenyl **89** mit einer Ausbeute von 12 % isoliert werden.

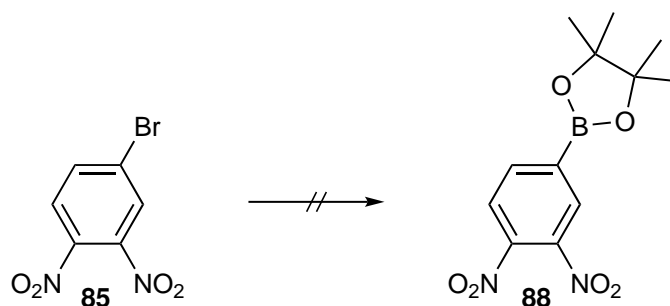


Abb. 4.17: Syntheseversuch des Boronsäureesters **88**.

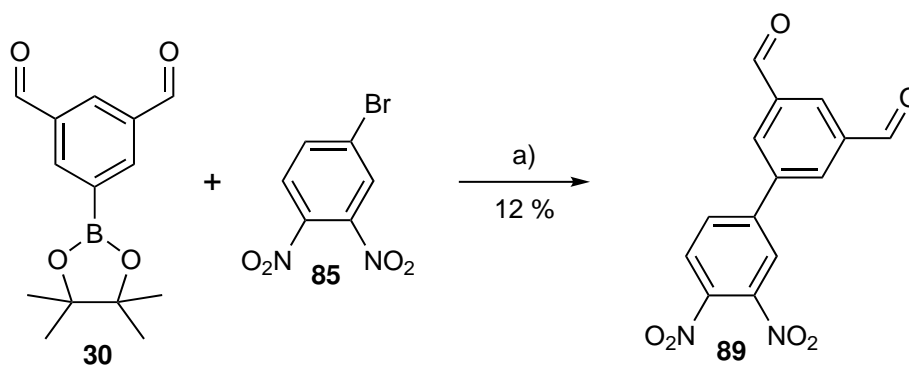


Abb. 4.18: SUZUKI-Kupplung zum Biphenyl **89**. a) Kaliumacetat, [1,1'-Bis(diphenylphosphin)-ferrocen]palladium(II)chlorid, 3 d, Rückfluss.

Die Umsetzung des Dialdehyds **89** mit dem mesitylensubstituierten 2-Acetylpyridin **23** zu der Diterpyridinspezies **90** dürfte die Löslichkeit der Verbindung deutlich erhöhen und daher vielversprechend für die anschließende Reduktion der Nitrogruppen und Kondensation zum Phenazinderivat sein. Zunächst sollte die Terpyridinsynthese wie zuvor in Ethanol als Lösungsmittel mit Natriumhydroxid und wässriger Ammoniaklösung stattfinden. Der Dialdehyd **89** war jedoch in Ethanol kaum löslich, auch die Durchführung der Reaktion über vier Tage in refluxierendem Ethanol führte nicht zu einer ausreichenden Löslichkeit von **89**, um die Reaktion zu ermöglichen. In der Literatur sind nur wenig Terpyridinsynthesen mit einem von Ethanol oder Methanol abweichenden Lösungsmittel bekannt. Eine Vorschrift für eine methanol/ethanolfreie Terpyridinsynthese stammt von JAMESON et al.^[67] und berichtet von der Umsetzung in Tetrahydrofuran mit Kalium-*tert*-butanolat als Base, doch auch in Tetrahydrofuran erwies sich die Löslichkeit des Dialdehyds **89** als nicht ausreichend, so dass die Darstellung des sterisch anspruchsvollen Diterpyridins **90** auch so nicht erfolgreich ablief (Abbildung 4.19).

Da der Dialdehyd **89** nicht die für eine Terpyridinsynthese notwendigen Löslichkeitseigenschaften aufwies, wurde im Folgenden versucht, eine besser lösliche Diterpyridinspezies herzustellen. Dafür wurde auf das bereits in der eigenen Masterarbeit^[10] synthetisierte Phenol **91** zurückgegriffen (Abbildung 4.21). Während die phenolische Hydroxygruppe eine spätere Anbindung an ein Halogenalkan mittels einer WILLIAMSON-Ethersynthese ermöglicht, stehen die beiden Boronsäureester des Biphenyls **91** für palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen zur Verfügung. Da über die Bromide insgesamt zwei Terpyridine an das Verknüpfungselement **91** gebunden werden sollten, wurden für die Terpyridinsynthese in Abbildung 4.20 vier Äquivalente des sterisch anspruchsvollen 2-Acetylpyridinderivats **23** verwendet, um die Bildung homoleptischer Komplexe des späteren AB₂-Bausteins zu vermeiden.

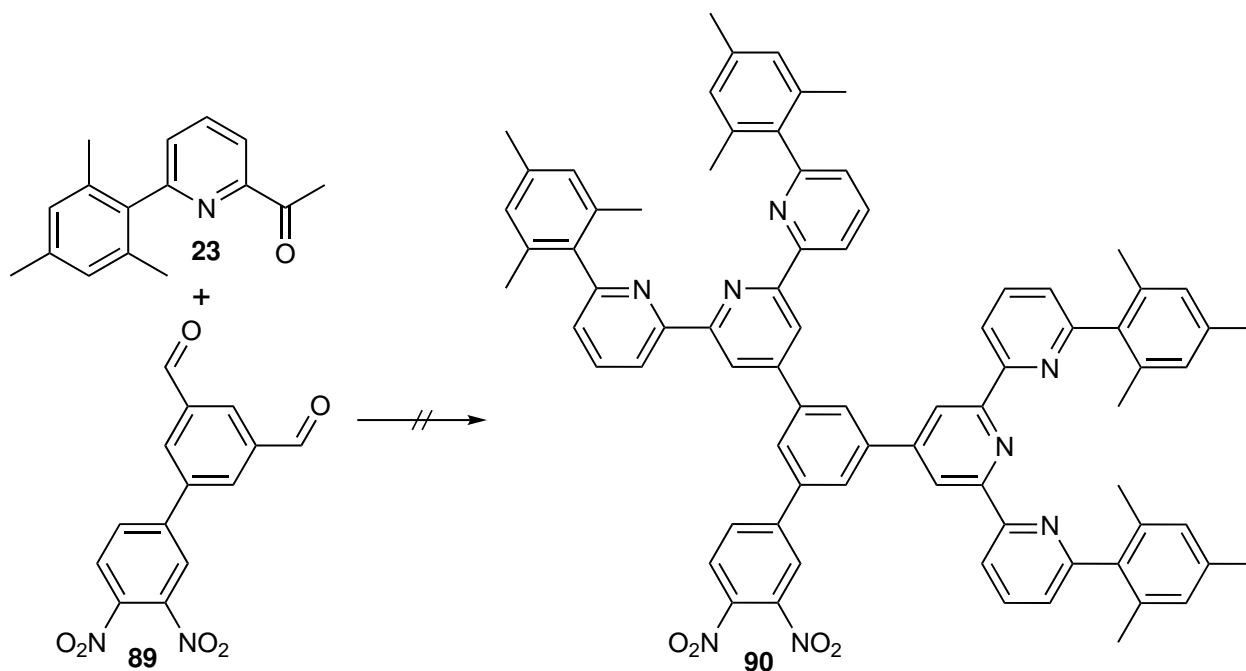


Abb. 4.19: Syntheserversuch zum Diterpyridin **90**.

Um außerdem direkt die Löslichkeit der späteren AB₂-Verbindung zu erhöhen, wurde der bereits in Kapitel 3.5.1 diskutierte ethylhexyloxysubstituierte Aldehyd **55** für den Aufbau des mittleren Pyridinrings gewählt. Der Aldehyd **55** und zwei Äquivalente des 2-Acetylpyridinderivats **23** wurden in Ethanol gelöst und Natriumhydroxid sowie wässrige Ammoniaklösung zugegeben (Abbildung 4.20).

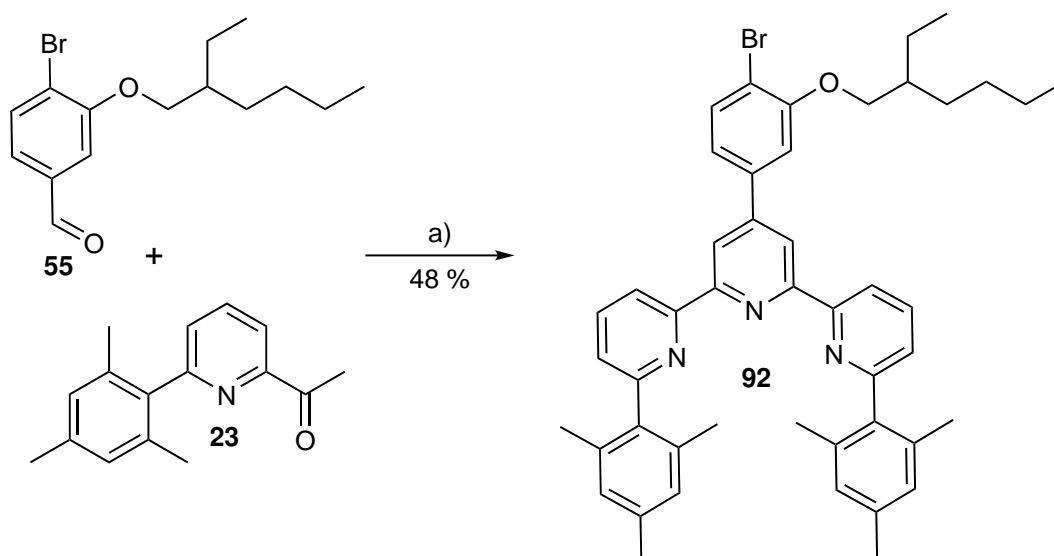


Abb. 4.20: Synthese zum Terpyridin **92**. a) Natriumhydroxid, Ethanol, wässrige Ammoniaklösung, 7 d, Rückfluss.

Zunächst wurde für sieben Tage zum Rückfluss erhitzt; hier zeigte sich bereits die gute Löslichkeit der entstandenen Spezies **92**, da das Terpyridin **92** nicht wie sonst für Terpyridinsynthesen üblich als Feststoff während der Reaktion aus der Lösung abgeschieden wurde. Stattdessen bildete sich ein Öl, welches jedoch durch die Zugabe von enthärtetem Wasser in einen Feststoff überführt und abfiltriert werden konnte. Das Terpyridin **92** wurde mit einer Ausbeute von 48 % erhalten.

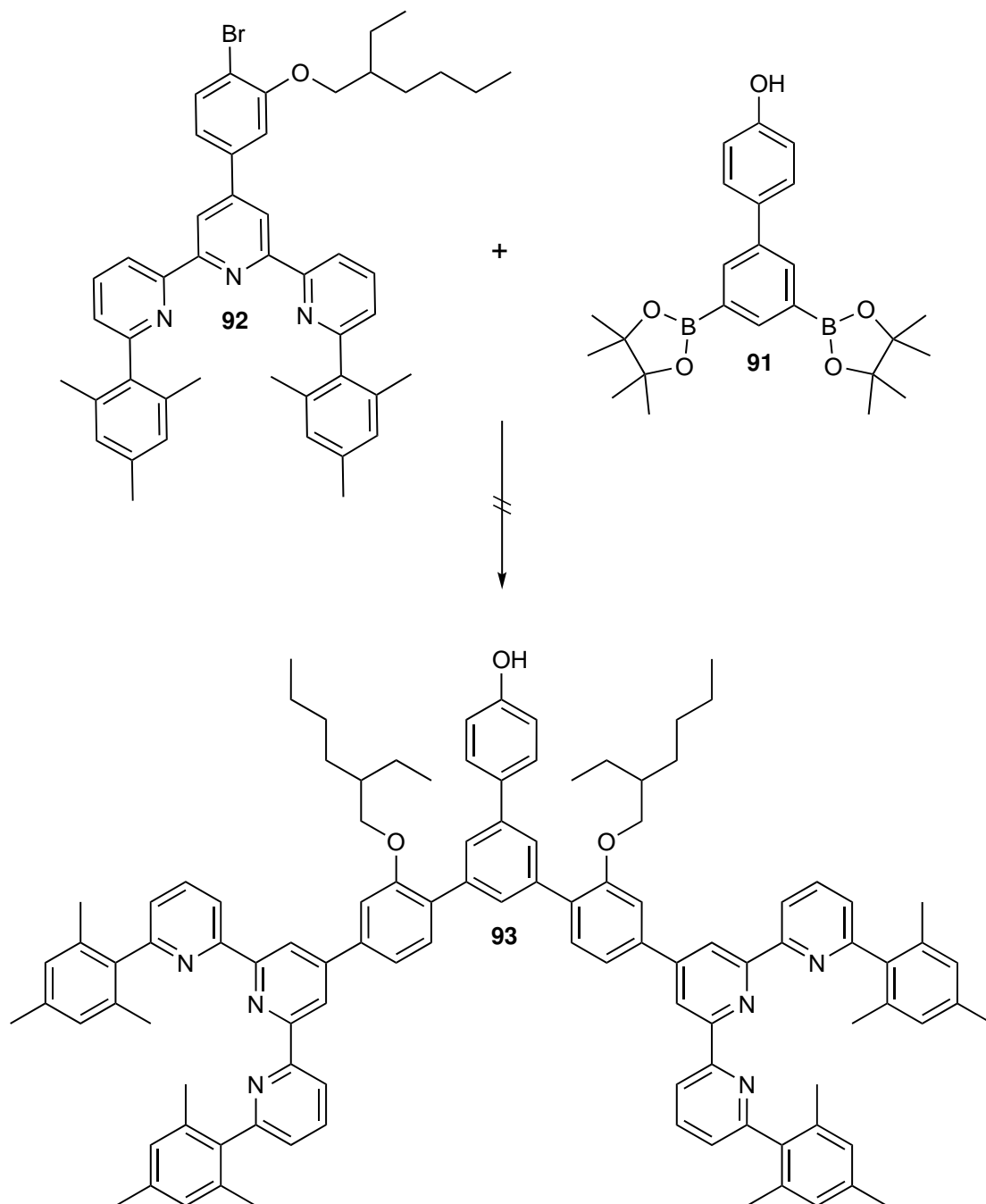


Abb. 4.21: Syntheseversuch zum Diterpyridin **93**.

Die in Abbildung 4.21 gezeigte SUZUKI-Kupplung des Diboronsäureesters **91** mit dem Bromid **92** wurde mit den in Tabelle 4.2 zusammengefassten Reaktionsbedingungen durchgeführt. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden alle Versuche auf 80 °C für drei Tage erhitzt und anschließend wässrig aufgearbeitet.

Tab. 4.2: Reaktionsbedingungen für die Syntheseveruche zum Diterpyridin **93**.

Katalysator	Base	Lösungsmittel
Pd(dppf)Cl ₂	KOAc	1,4-Dioxan
Pd(dppf)Cl ₂ & Pd(PPh ₃) ₄	KOAc	1,2-Dimethoxyethan
Pd(PPh ₃) ₄	KOAc	Toluol/Ethanol/Wasser 7:2:1

Bei allen Versuchen konnte jedoch nur das Terpyridin **92** zurückgewonnen werden. Da auch jegliche Variation von Lösungsmittel und Katalysator keine Bildung des Diterpyridins **93** ermöglichte, wurde anschließend auf das Dibromid **94** zurückgegriffen, welches als Vorstufe für den Diboronsäureester **91** ebenfalls im Rahmen der eigenen Masterarbeit^[10] synthetisiert wurde. Um die SUZUKI-Kupplung mit dem Dibromid **94** zu ermöglichen, wurde das sterisch anspruchsvolle Terpyridin **92** in den Boronsäureester **95** überführt (Abbildung 4.22).

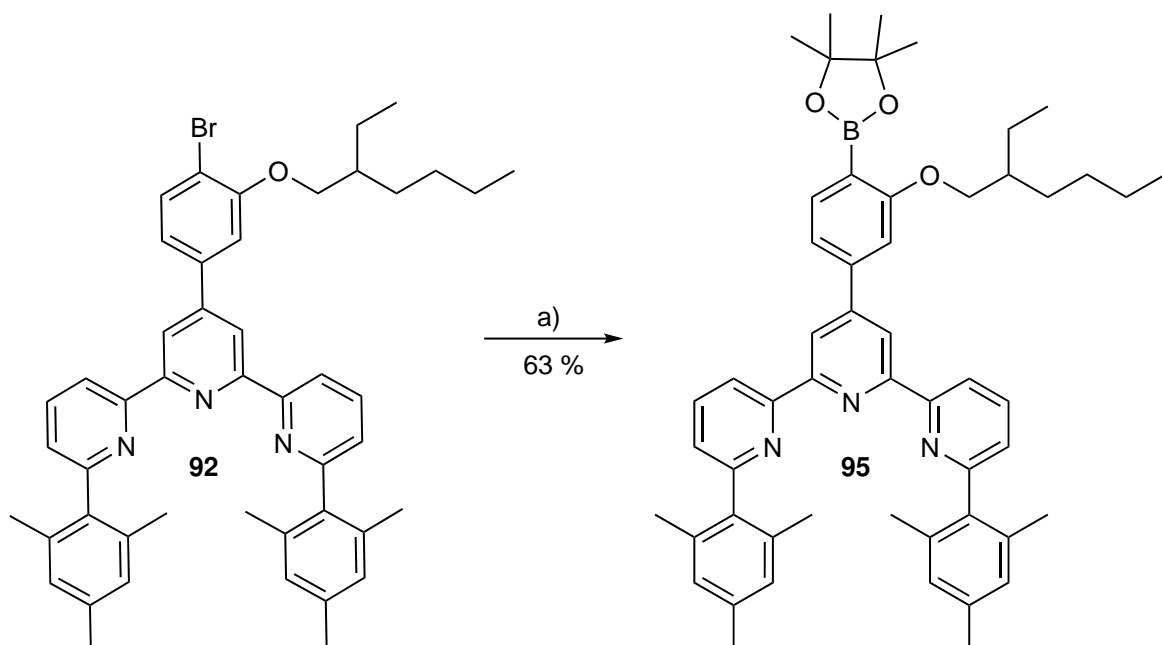


Abb. 4.22: Synthese des Boronsäureesters **95**. a) Octamethyl-2,2'-bi-1,3,2-dioxaborolan, Kaliumacetat, [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)chlorid, Toluol/Ethanol/Wasser 7:2:1, 2 d, 80 °C.

Durch Umsetzung mit Octamethyl-2,2'-bi-1,3,2-dioxaborolan, Kaliumacetat und [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)chlorid in Toluol/Ethanol/Wasser 7:2:1 für zwei Tage bei 80 °C konnte der Boronsäureester **95** nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung mit einer Ausbeute von 63 % erhalten werden (Abbildung 4.22).

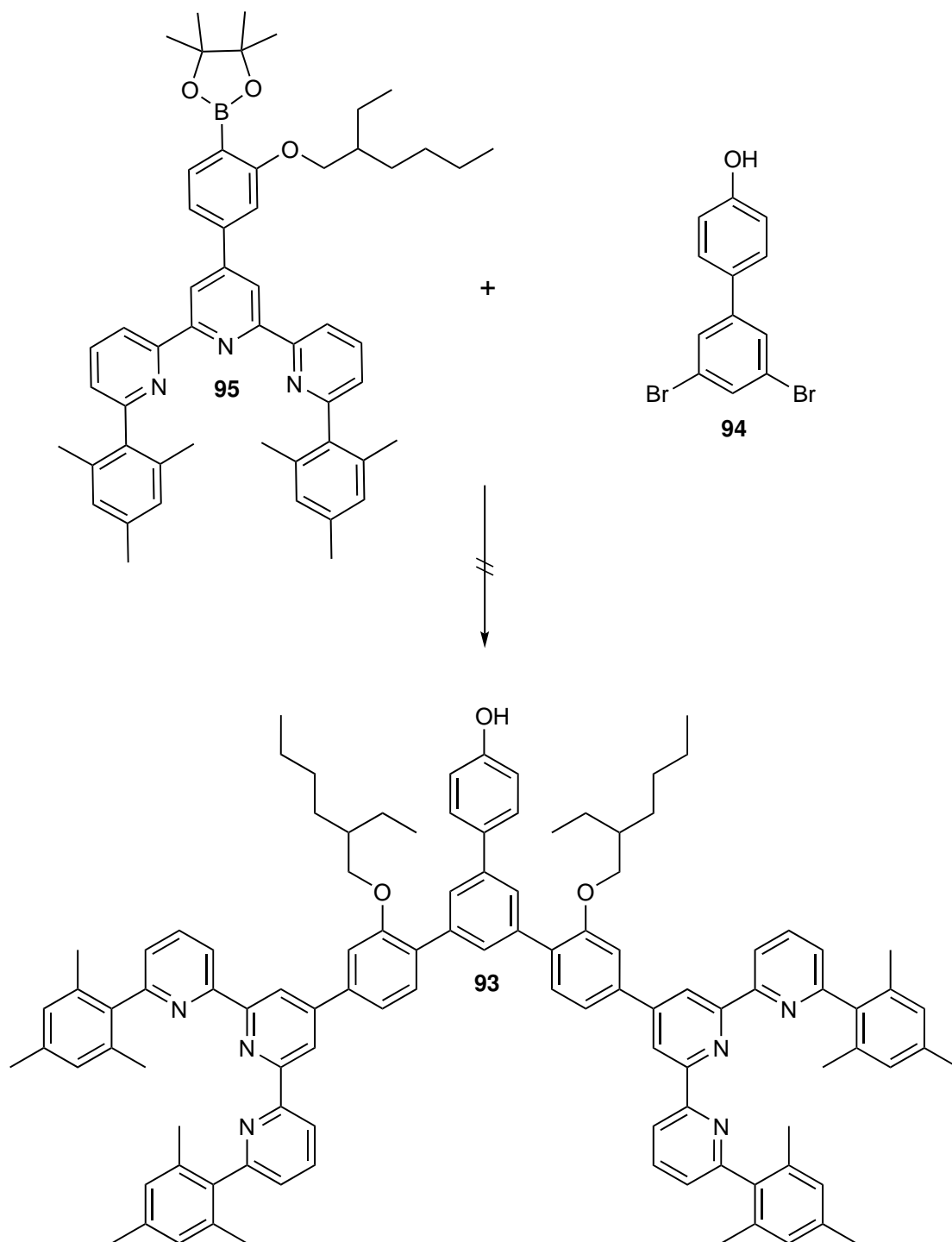


Abb. 4.23: Syntheseversuch des Diterpyridins **93**.

Doch auch die zweifache Kupplung des Dibromids **94** mit dem Boronsäureester **95** verlief nicht erfolgreich (Abbildung 4.23). Da von dem Boronsäureester **95** nicht ausreichend Material zur Verfügung stand und dieses auch noch für spätere Versuche gebraucht wurde, wurde die Reaktion nur einmal mit [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)chlorid und Kaliumacetat in 1,2-Dimethoxyethan für drei Tage bei 80 °C durchgeführt.

Anstelle der Optimierung der Kupplung des Dibromids **94** mit dem Boronsäureester **95** oder der Kupplung des Bromids **92** mit dem Diboronsäureester **91** wurde auf einen alternativen Syntheseweg zurückgegriffen (Abbildung 4.24). Dieser sah zunächst die zweifache Kupplung des Aldehyden **55** an den Diboronsäureester **91** vor. Mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und Kaliumacetat in 1,2-Dimethoxyethan für zwei Tage bei 80 °C wurde so der Dialdehyd **96** mit einer Ausbeute von 29 % erhalten.

Der Dialdehyd **96** eröffnet vielfältige Möglichkeiten für den weiteren Aufbau eines AB₂-Bausteins. Die Aldehydfunktionen können in einer zweifachen Terpyridinsynthese umgesetzt werden, die Phenolgruppe ermöglicht die Anbindung an Halogenalkane mittels einer WILLIAMSON-Ethersynthese. Da die Terpyridinsynthese am Aldehyd **55** bereits erfolgreich durchgeführt werden konnte und daher aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der Verbindungen davon ausgegangen wurde, dass die Terpyridinsynthese am Dialdehyd **96** ähnlich gut funktioniert, wurde zur Vorbereitung dieser Ethersynthese zunächst versucht, das Phenol **96** mit dem Bromalkan **97** umzusetzen.

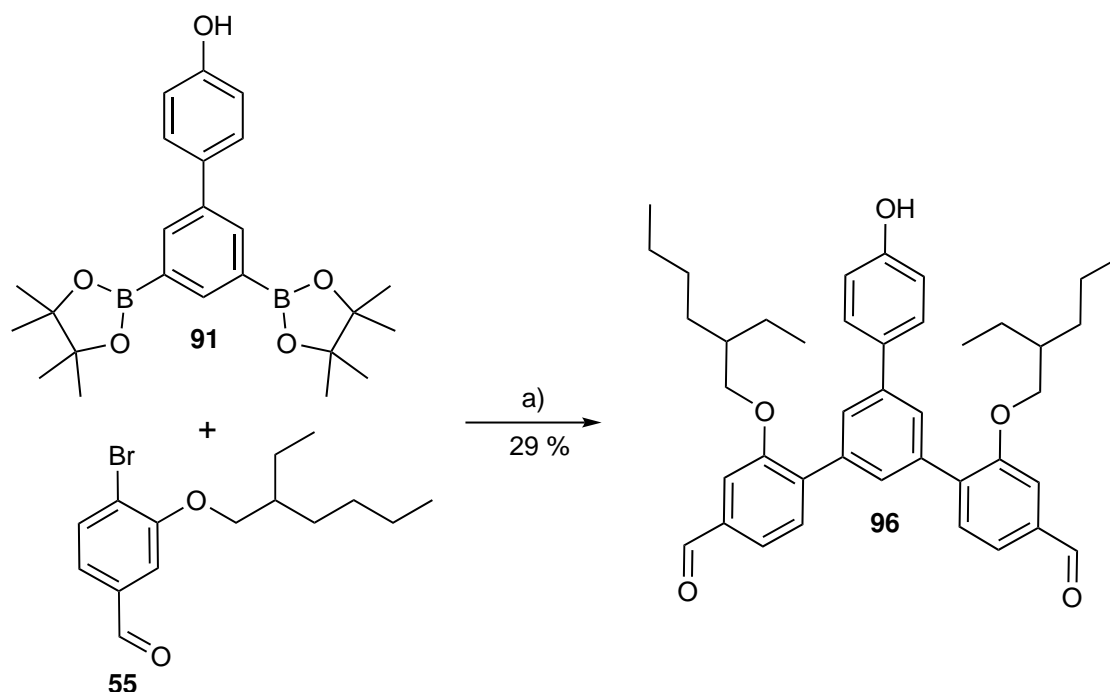


Abb. 4.24: Synthese des Dialdehyden **96**. a) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), Kaliumacetat, 1,2-Dimethoxyethan, 2 d, 80 °C.

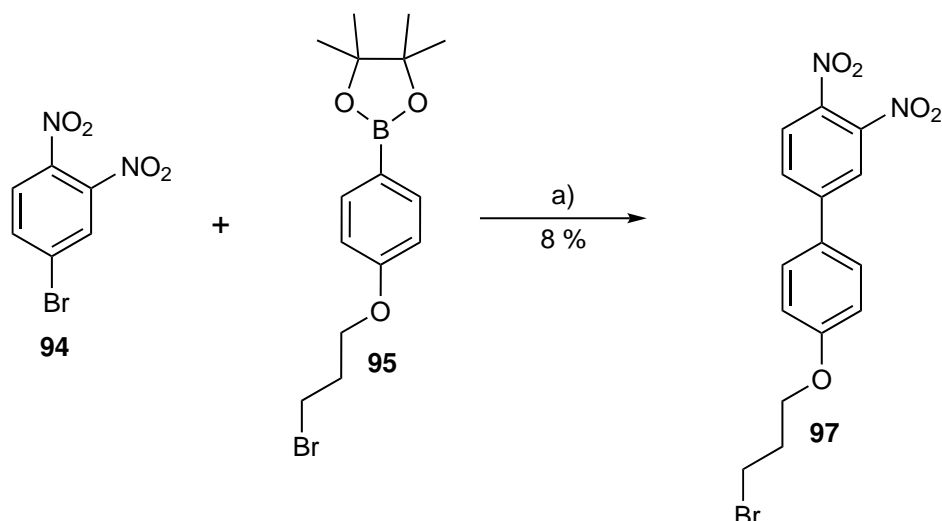


Abb. 4.25: SUZUKI-Kupplung zum Biphenyl **97**. a) Kaliumacetat, [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)chlorid, 1,4-Dioxan, 3 d, 80 °C.

Zur Herstellung des Bromalkans **97** wurde der Boronsäureester **14** mit dem Bromid **85** in einer SUZUKI-Kupplung, mit [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)chlorid und Kaliumacetat in 1,4-Dioxan für drei Tage bei 80 °C, umgesetzt (Abbildung 4.25). Nach der Reinigung konnte das Biphenyl **97** mit einer Ausbeute von 8 % isoliert werden.

Durch die Umsetzung des Bromalkans **97** mit dem Phenol **96** würde ein Verknüpfungselement **98** (Abbildung 4.26) geschaffen, welches neben den zum zweifachen Terpyridin umsetzbaren Aldehyden nicht nur eine gute Löslichkeit durch die beiden Ethylhexyloxy substituenten bietet, sondern auch durch Reduktion der Nitrogruppen ein 1,2-Phenylendiamin freisetzt, welches gemeinsam mit dem Dion **68** zu einem Phenazin umgesetzt werden könnte.

Die WILLIAMSON-Ethersynthese zum Dialdehyd **98** mit Kaliumcarbonat in Aceton verlief nicht erfolgreich. Da durch die schlechten Kupplungseigenschaften der Dinitroverbindung **85** nur wenige Milligramm des Bromalkans **97** zur Verfügung standen, konnte der Versuch nicht erneut durchgeführt werden.

Da die Phenazine im Allgemeinen eine sehr schlechte Löslichkeit aufwiesen und die Anbindung an ein Verknüpfungselement sich aufgrund der schlechten Kupplungseigenschaften der Dinitroverbindung **85** (Abbildungen 4.17, 4.18 und 4.25) als schwierig erwies, wurde an dieser Stelle auf weitere Versuche im Rahmen der Phenazinsynthese verzichtet.

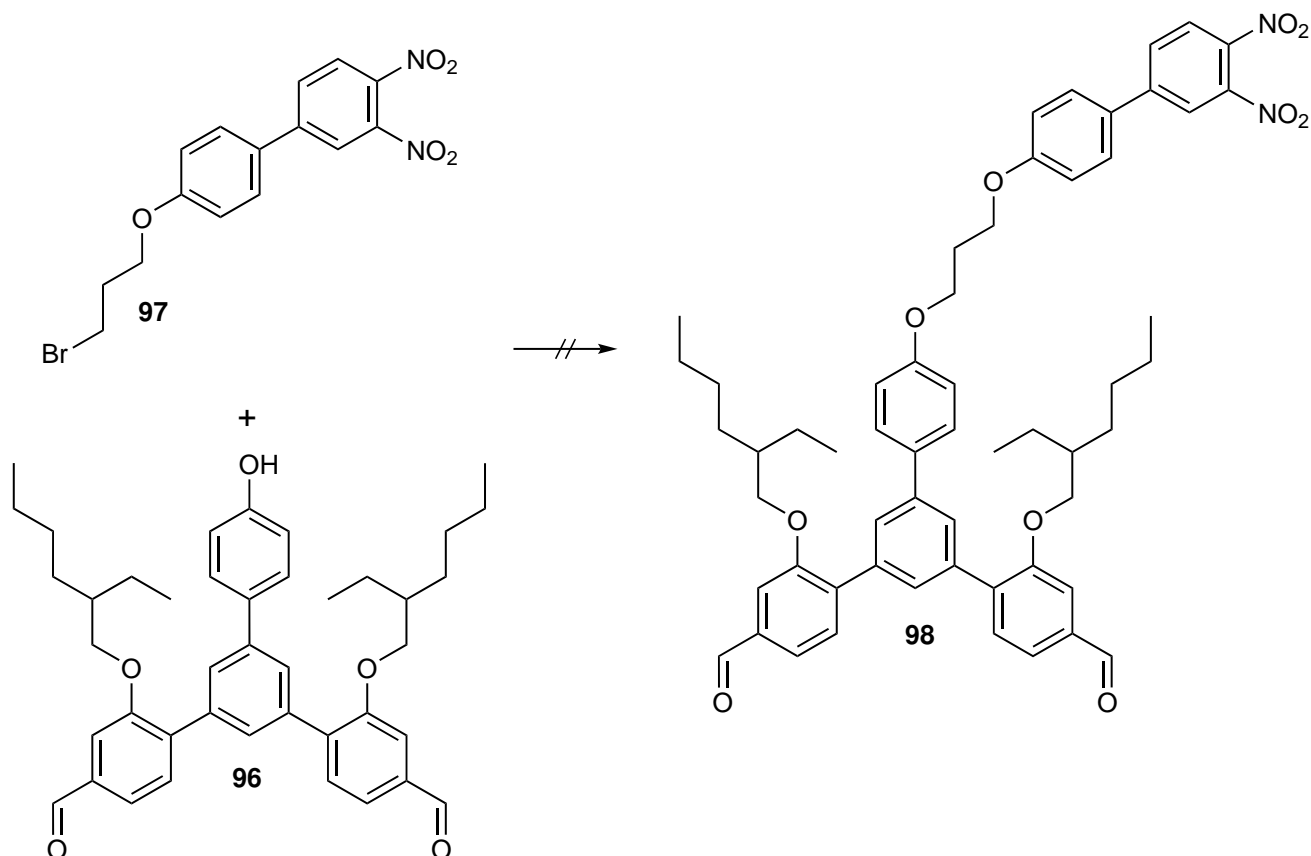


Abb. 4.26: Syntheseversuch zum Diether **98**.

4.1.4 Imidazolsynthesen

Die dritte Variante für die Anbindung von 1,10-Phenanthrolinen an zukünftige AB₂-Bausteine ist die Bildung von Imidazolen ausgehend von 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion (**68**) mit einem Benzaldehyd und Ammoniumacetat als Stickstoffquelle. Je nach Substitution des Benzaldehyds können eine Vielzahl von Reaktionen für die Anbindung des Imidazols an ein Verknüpfungselement zur Bildung eines AB₂-Bausteines in Betracht gezogen werden.

4.2 Etherverknüpfung von Phenanthrolinen mit Terpyridinen

Die Kondensation des Dions **68** mit dem Benzaldehyd **99** zu einem Imidazophenanthrolin ermöglicht im Anschluss an die Imidazolbildung eine WILLIAMSON-Ethersynthese aus dem Bromalkan und einem dihydroxysubstituierten Terpyridin. Für die Synthese eines solchen Terpyridins wurden 3,5-Dimethoxybenzaldehyd (**100**), zwei Äquivalente 2-Acetylpyridin (**4**) und Natriumhydroxid in Methanol gelöst und mit wässriger Ammoniaklösung für drei Tage zum Rückfluss erhitzt. Das

Terpyridin **101** konnte mit einer Ausbeute von 44 % gewonnen werden. CONSTABLE et al.^[68] erreichten eine ähnliche Ausbeute von 51 % für das Dimethoxyterpyridin **101** unter Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel und Kalium-*tert*-butanolat als Base.

Für die Entschützung des Terpyridins **101** und der damit verbundenen Freisetzung der Hydroxygruppen zum Terpyridin **102** wurde zunächst ebenfalls nach einer Vorschrift von CONSTABLE et al.^[68] gearbeitet. Pyridiniumchlorid wurde auf seinen Schmelzpunkt von 150 °C erhitzt, das Terpyridin **101** zugegeben und für weitere drei Stunden bei 180 °C gerührt. Anschließend wurde bei 100 °C heißes Wasser zugegeben und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Durch ¹H-NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass dieser ein Gemisch aus den Terpyridinen **101** und **102** war. Der Feststoff wurde mit Natriumcarbonatlösung gewaschen, um das Dihydroxid **102** vom Dimethoxyderivat **101** zu trennen. Die wässrige Phase wurde neutralisiert und der dabei ausfallende Feststoff erneut filtriert. Dadurch konnte das Dihydroxid **102** mit einer Ausbeute von 22 % isoliert werden. Dies ist jedoch deutlich schlechter als die von CONSTABLE et al.^[68] angegebene Ausbeute von 100 %. Die unterschiedlich gute Umsetzung ist möglicherweise auf die unterschiedliche Temperatur zurückzuführen, da der Versuch in der Literatur^[68] nicht nur bei 180 °C, sondern bei 250 °C durchgeführt worden war. Dies war hier jedoch technisch nicht möglich, da kein entsprechender Heizpilz zur Verfügung stand.

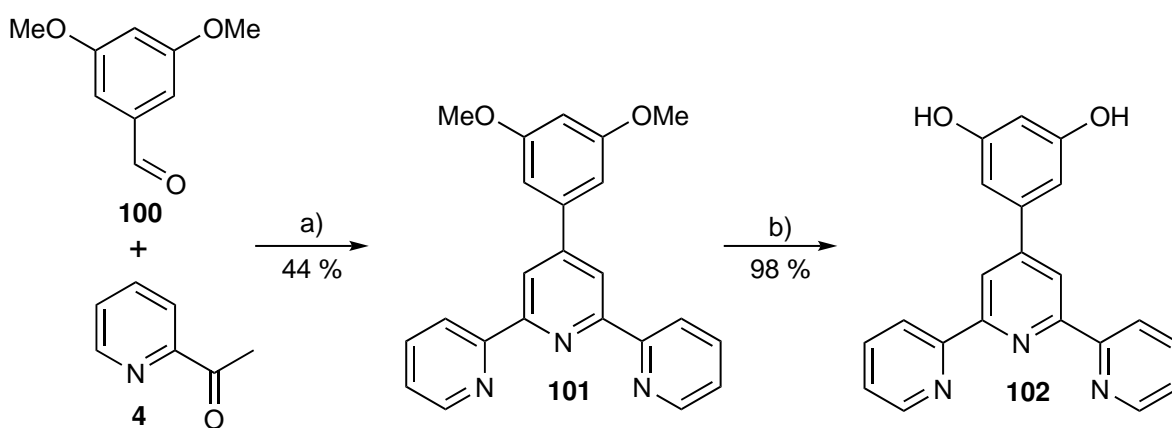


Abb. 4.27: Synthese des Dihydroxyterpyridins **102** über zwei Stufen. a) Natriumhydroxid, Methanol, wässrige Ammoniaklösung, 3 d, Rückfluss. b) Bromwasserstoffsäure, Aliquat 336, 6 d, 110 °C.

Eine weitere Möglichkeit der Etherspaltung wurde von HOSSAIN et al.^[69] veröffentlicht, welche 5-Chlor-1,3-dimethoxybenzol mit Bortribromid in Dichlormethan entschützten. Angelehnt an diese Vorschrift wurde das Terpyridin **101** in Dichlormethan gelöst, auf -78 °C gekühlt und langsam Bortribromid zugegeben. Anschließend wurde drei Tage bei Raumtemperatur gerührt, jedoch konnte mittels dünnschichtchromatographischer Reaktionskontrolle gezeigt werden, dass noch viel zweifach geschütztes Terpyridin **101** enthalten war. Daher wurde erneut Bortribromid zugegeben, jedoch konnte auch nach weiteren zwei Tagen nur das einfach entschützte Derivat erhalten

werden. Eine dritte Möglichkeit der Entschützung von Methoxygruppen ist die Verwendung von Bromwasserstoffsäure mit Aliquat 336 als Phasentransferkatalysator nach WAGHMODE et al.^[70].

Das Dimethoxyterpyridin **101** wurde in Bromwasserstoffsäure vorgelegt und 10 Gew.-% Aliquat 336 zugegeben sowie auf 110 °C erhitzt (Abbildung 4.27). Nach sechs Tagen wurde die Lösung neutralisiert und das Dihydroxyterpyridin **102** abfiltriert. Durch diese Vorschrift konnte das Dihydroxyterpyridin mit einer Ausbeute von 98 % isoliert werden, welche vergleichbar mit der von CONSTABLE et al.^[68] durch die Verwendung von Pyridiniumchlorid bei hohen Temperaturen erreichten quantitativen Umsetzung ist.

Das Dihydroxyterpyridin **102** ermöglicht eine Veretherung beider Phenole mit Kaliumcarbonat als Base und einem geeigneten Alkylhalogenid. Dieses sollte bereits mit einem Phenanthrolin vorsubstituiert sein, um durch die Ethersynthese direkt einen AB₂-Baustein zu erhalten.

Dafür wurde zunächst die RADZISZEWSKI-Synthese am Dion **68** mit dem Benzaldehyd **99**, welcher von Achim Fölster^[71] während seiner Dissertation synthetisiert worden war, und Ammoniumacetat in Essigsäure bei 130 °C für einen Tag durchgeführt. Nach der wässrigen Aufarbeitung sowie säulenchromatographischen Reinigung zeigte sich, dass die Imidazolsynthese zwar erfolgreich abgelaufen war, jedoch das Bromid als gute Abgangsgruppe durch das im Überschuss vorhandene Acetat substituiert wurde und statt des Bromids **103** der Ester **104** mit einer Ausbeute von 75 % erhalten wurde (Abbildung 4.28).

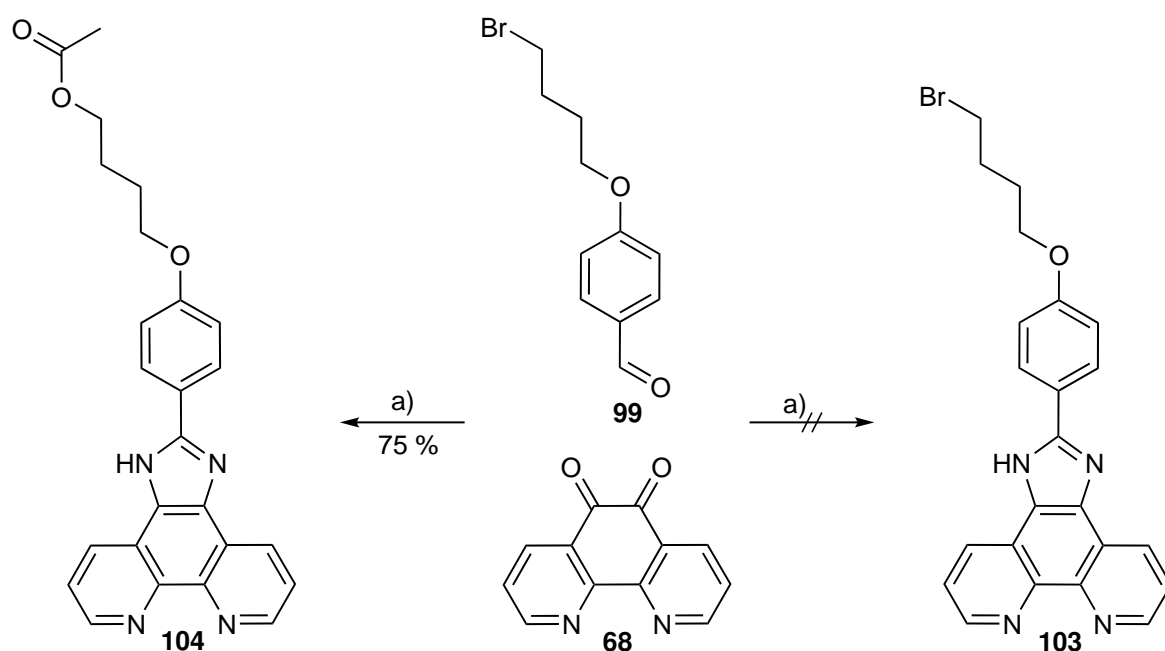


Abb. 4.28: Syntheseversuch zum Bromid **103**, wobei der Ester **104** entstand. a) Ammoniumacetat, Essigsäure, 1 d, Rückfluss.

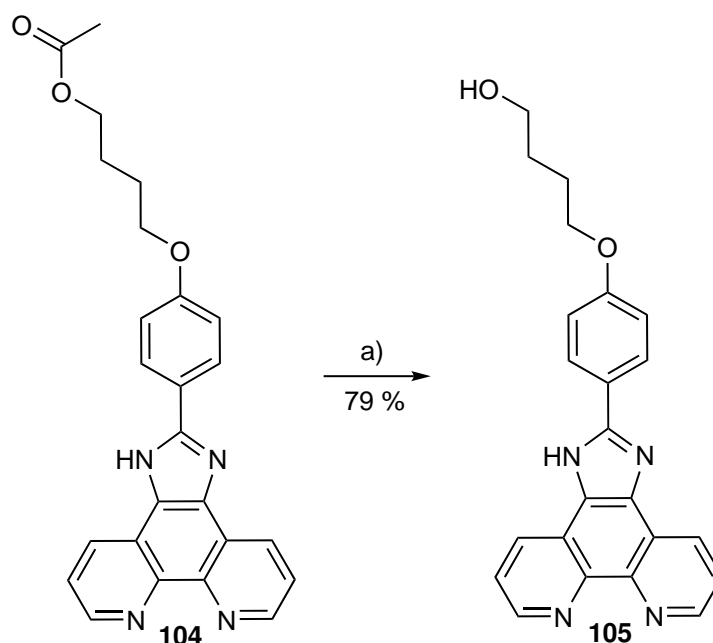


Abb. 4.29: Synthese des Hydroxids **105**. a) Kaliumhydroxid, Methanol, 6 h, Rückfluss.

Der Ester **103** konnte basisch durch die Zugabe von Kaliumhydroxid in Methanol während sechs Stunden unter Rückfluss gespalten werden. Nach der Aufarbeitung wurde das Hydroxid **105** durch aufwändige Trocknung und Codestillation mit Toluol in einer Ausbeute von 79 % erhalten. Um die Umsetzung im Rahmen einer WILLIAMSON-Ethersynthese mit dem Dihydroxid **102** zu einem AB₂-Baustein zu ermöglichen, müsste das Hydroxid des Phenanthrolins **105** wieder in eine bessere Abgangsgruppe überführt werden. Dies dürfte jedoch aufgrund der schlechten Löslichkeitseigenschaften des Phenanthrolins **105** schwierig sein. Außerdem wurde parallel bereits (in Kapitel 4.2) gezeigt, dass das Imidazolproton ebenfalls durch Kaliumcarbonat deprotoniert und analog zu den Phenolen im Rahmen einer WILLIAMSON-Ethersynthese umgesetzt werden kann – dies könnte zu unerwünschten Nebenreaktionen führen. Daher wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

Stattdessen wurde zunächst das Dimethoxyphenanthrolin **106** aus dem Dion **68** sowie dem Dimethoxybenzaldehyd **100** in Essigsäure mit Ammoniumacetat für vier Stunden unter Rückfluss in einer Ausbeute von 98 % (Lit.^[72]: 66 %) hergestellt (Abbildung 4.30).

Für die Freisetzung der Hydroxygruppen des Phenanthrolins **106** wurde die bereits für das Dihydroxyterpyridin **102** etablierte Entschützung mit Bromwasserstoffsäure und Aliquat 336 nach WAGHMODE et al.^[70] adaptiert und das Phenanthrolin **106** für vier Tage zum Rückfluss erhitzt. Anschließend konnte das Dihydroxyphenanthrolin **107** mit einer Ausbeute von 97 % isoliert werden, welche deutlich über der durch ZHANG et al.^[73] auf einem anderen Weg erreichten Ausbeute von 61 % liegt.

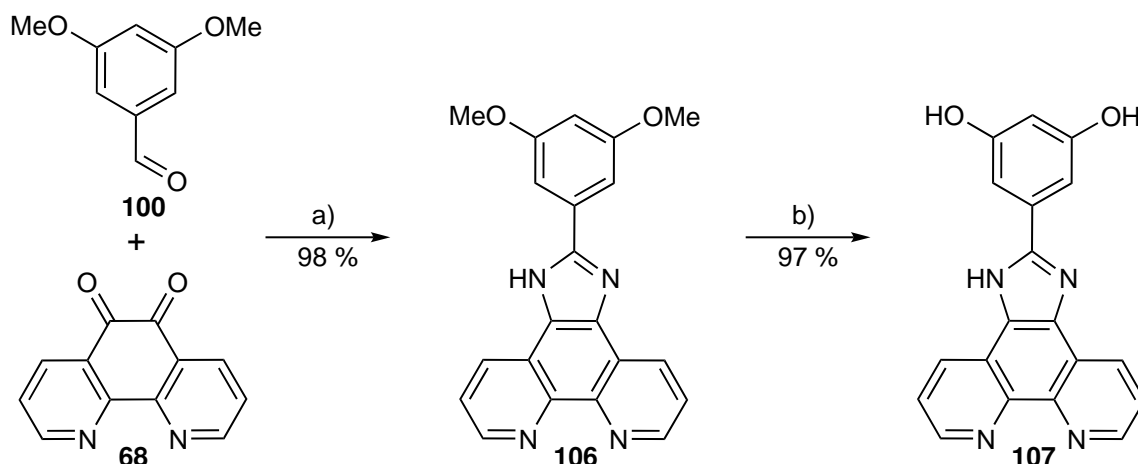


Abb. 4.30: Synthese des Imidazols **107**. a) Ammoniumacetat, Essigsäure, 4 h, Rückfluss. b) Bromwasserstoffsäure, Aliquat 336, 4 d, Rückfluss.

Das Dihydroxyphenanthrolin **107** ermöglichte nun die Umsetzung mit geeigneten Halogenalkanen in Form einer WILLIAMSON-Ethersynthese. Da das Dihydroxid **107** eine sehr schlechte Löslichkeit aufwies, wurde *N,N*-Dimethylformamid als Lösungsmittel verwendet und zunächst eine Testreaktion durchgeführt, um zu überprüfen, ob sich das Dihydroxid **107** ausreichend gut für eine erfolgreiche Reaktion löst. Dafür wurde das Bromid **99** verwendet, welches durch die Aldehydfunktion bei erfolgreicher Umsetzung mit dem Dihydroxyphenanthrolin **107** direkt einen Verzweigungsbaustein für den orthogonalen Aufbau supramolekularer Dendrimere bildet. Neben der Deprotonierung der Hydroxide in **107** ist außerdem eine Deprotonierung des sekundären Imidazolamins denkbar. Diese Deprotonierungen wurden in der Literatur^[74,75] jedoch nur mit der deutlich stärkeren Base Natriumhydrid im Gegensatz zu Kaliumcarbonat durchgeführt. Die erfolgreiche Deprotonierung besagten Amins wäre eine willkommene Nebenreaktion, da der deprotonierte Stickstoff im nächsten Schritt ebenfalls mit dem Halogenalkan reagieren dürfte.

Die Umsetzung des Dihydroxids **107** in *N,N*-Dimethylformamid mit Kaliumcarbonat sowie dem Bromid **99** für fünf Tage bei 120 °C führte zu besagter Dreifachsubstitution zum Trialdehyd **108** mit einer Ausbeute von 20 %. Der Trialdehyd **108** kann potentiell als AB₃-Baustein für den orthogonalen Aufbau supramolekularer Dendrimere verwendet werden.

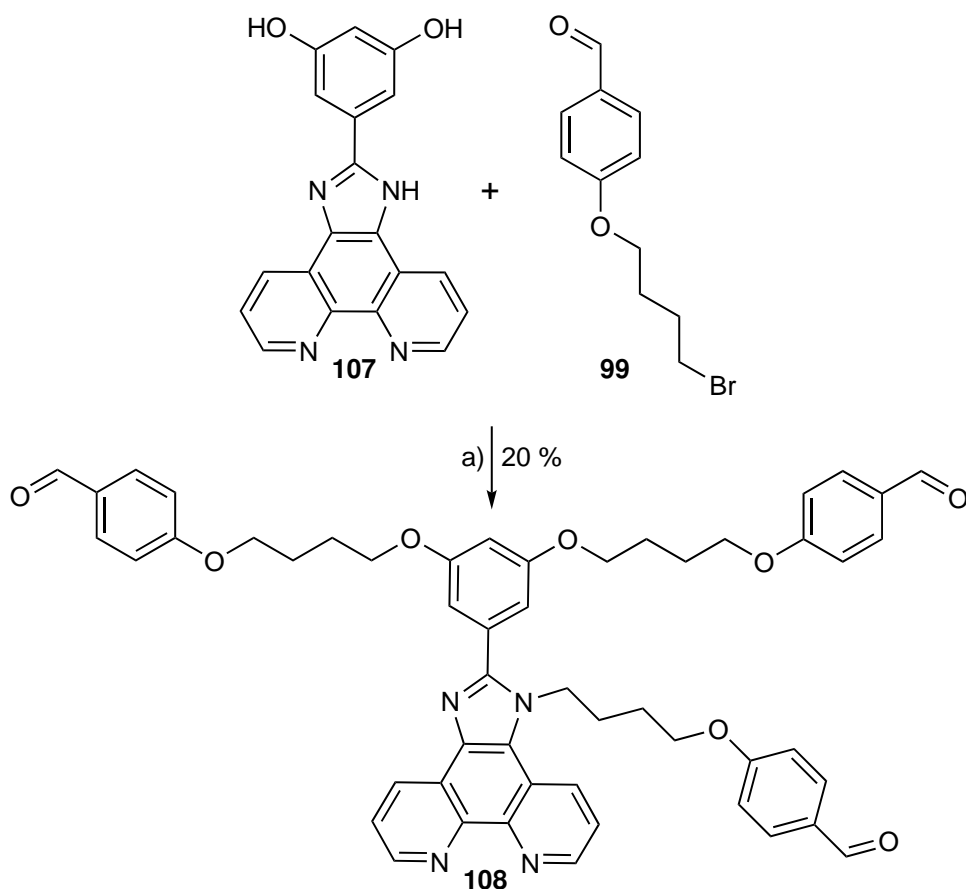


Abb. 4.31: Ethersynthese zum Trialdehyd **108**. a) Kaliumcarbonat, *N,N*-Dimethylformamid, 5 d, 120 °C.

4.2.1 Koordinationseigenschaften des AB₃-Phenanthrolins **108**

Der Trialdehyd **108** ist durch die Anbindung über das Imidazol an das Phenanthrolin ein AB₃-Baustein hinsichtlich des orthogonalen Aufbaus supramolekularer Dendrimere und kann ähnlich wie der in Kapitel 3.5.1 vorgestellte Dialdehyd **53** für die Verzweigung der Dendrimere dienen. Dabei können die Aldehyde zu Iminen oder iminähnlichen Strukturen umgesetzt werden, während das Phenanthrolin über heteroleptische Kupferkomplexe mit einem räumlich anspruchsvollen Liganden gebunden werden kann. Um die Bildung des heteroleptischen Komplexes zu ermöglichen, wurde als komplementärer Ligand das räumlich anspruchsvolle Phenanthrolin **109** verwendet und versucht, den 1:1:1-Komplex (Abbildung 4.32) zu bilden.

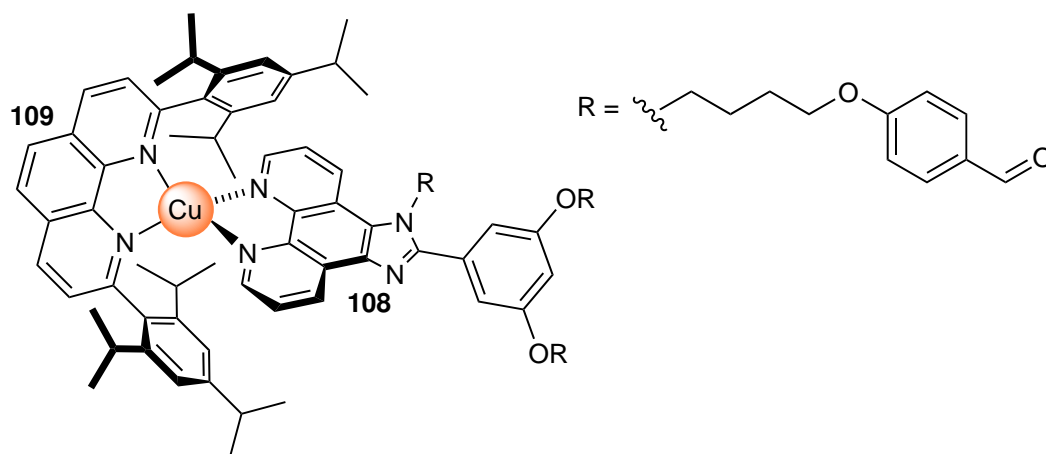


Abb. 4.32: Heteroleptischer Komplex der Phenanthroline **108** und **109**.

Abbildung 4.33 a zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des Phenanthrolins **108**, welches anschließend zu einer 1:1-Lösung des sterisch anspruchsvollen Phenanthrolins **109** mit Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat als Quelle für die Kupferionen gegeben wurde (^1H -NMR-Spektrum in Abbildung 4.33 b). In Abbildung 4.33 b sind die Signale deutlich verbreitert und es ist ebenfalls ein schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis erkennbar. Beim Vergleich des Spektrums b mit den Spektren c des 1:1-Komplexes des Phenanthrolins **109** mit Kupfer und Spektrum d des freien Liganden **109** wird außerdem deutlich, dass von dem Phenanthrolin **109** noch die Signale der unkoordinierenden Spezies in Spektrum b vorliegen. Außerdem bildete sich bei der Zusammengabe der Lösungen ein feiner Niederschlag, welcher nicht weiterführend untersucht werden konnte. Diese beiden Beobachtungen führen zu dem Schluss, dass sich große Teile des Trialdehyds **108** als in Chloroform unlöslicher homoleptischer 2:1-Komplex aus der Lösung abgeschieden haben und dadurch das freie Phenanthrolin **109** in der Lösung verblieb.

Bei näherem Vergleich der Spektren in Abbildung 4.33 sind in Spektrum b jedoch auch einige neue Signale zu erkennen, beispielsweise bei 8.94 ppm und 8.82 ppm. Dies weist auf eine zumindest teilweise erfolgreiche Koordination durch den AB_3 -Baustein an das Kupfer hin. Für die partielle Bildung des heteroleptischen Komplexes spricht im Besonderen das neue Signal bei 6.30 ppm, welches der charakteristischen Hochfeldverschiebung der aromatischen Triisopropylphenylprotonen des sterisch gehinderten Phenanthrolins **109** im Rahmen der Bildung eines heteroleptischen Komplexes entspricht.

Für die Verwendung des AB_3 -Bausteins **108** als Verzweigungseinheit für supramolekulare Dendrimere in Chloroform müsste vermutlich die Löslichkeit durch Einführung löslichkeitsfördernder Substituenten erhöht werden. Da im Rahmen dieser Arbeit jedoch bereits ein ähnlicher AB_2 -Baustein erfolgreich synthetisiert und die Anbindung an das Dendrimer über einen heteroleptischen Terpyridinkomplex und der Überführung der beiden Aldehydgruppen in Oxime vollständig gelang (Kapitel 3.5.1), wurde der AB_3 -Baustein an dieser Stelle nicht weiter modifiziert.

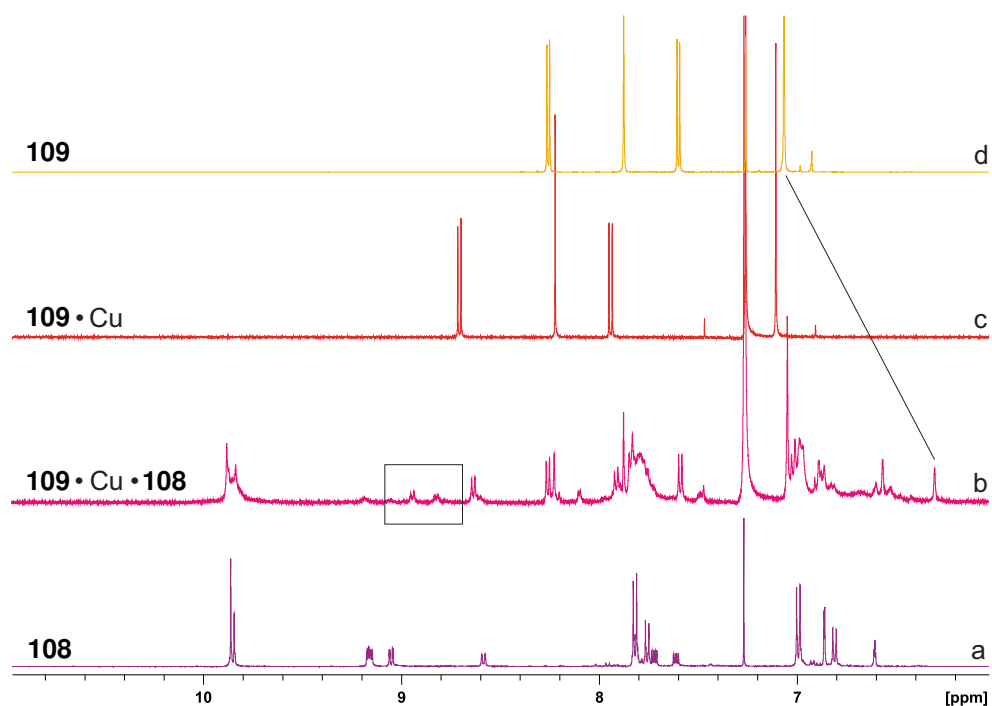


Abb. 4.33: ^1H -NMR-Spektren in CDCl_3 . a: Trialdehyd **108**. b: Trialdehyd **108** mit räumlich anspruchsvollem Phenanthrolin **109** und Cu. c: 1:1-Komplex des sterisch anspruchsvollen Phenanthrolins **109** mit Cu. d: freies Phenanthrolin **109**. Umrahmt oder mit einem Strich markiert wurden die Signale, die auf erfolgreiche Bildung des heteroleptischen Komplexes hinweisen.

4.2.2 Synthese eines Triterpyridins

Da aus der Bachelorarbeit von Julius Bernhofen^[49] und vergleichbaren literaturbekannten^[76,77] Synthesen von Terpyridinen aus Benzaldehyden, die in *para*-Position Ethergruppen aufweisen, bereits hervorging, dass diese Synthesen zwar erfolgreich durchgeführt werden können, die Ausbeuten jedoch häufig gering sind, wurde von der Umsetzung des Trialdehyds **108** zum entsprechenden Triterpyridin abgesehen. Stattdessen wurde 3-Hydroxybenzaldehyd (**110**) mit 1,4-Dibrombutan (**111**) umgesetzt, um in einer WILLIAMSON-Ethersynthese mit Kaliumcarbonat in *N,N*-Dimethylformamid den Benzaldehyd **112** mit dem Ether in *meta*-Position für die Terpyridinsynthese herzustellen. Dieser konnte mit einer Ausbeute von 73 % (Lit.^[78]: 73 %) erhalten werden (Abbildung 4.34). Im ¹H-NMR-Spektrum sind noch leichte Verunreinigungen durch das Startmaterial 1,4-Dibrombutan **111** nachzuweisen, welche sich auch durch mehrfache säulenchromatographische Reinigung nicht abtrennen ließen. Dies wurde bereits durch LAUDIEN et al.^[79] in der Literatur beschrieben. Da das zusätzliche Dibromalkan **111** die Terpyridinsynthese jedoch nicht beeinflussen sollte und im Anschluss daran leichter abzutrennen sein dürfte, wurde der Aldehyd **112** nicht weiter gereinigt sondern direkt in dieser Form umgesetzt.

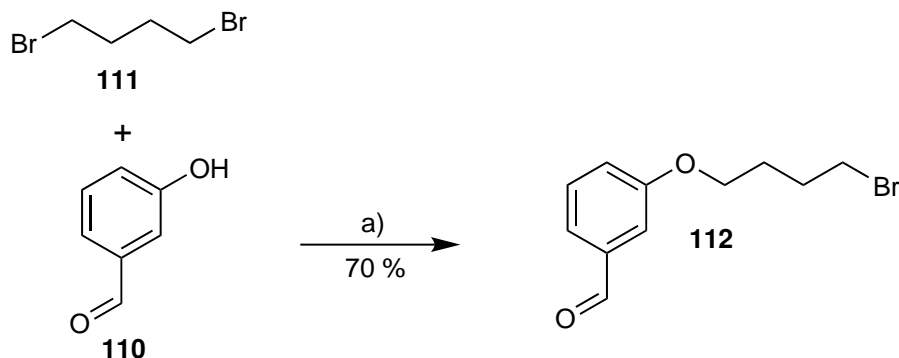


Abb. 4.34: Ethersynthese zum Aldehyd **112**. a) Kaliumcarbonat, *N,N*-Dimethylformamid, 1 d, 80 °C.

Im nächsten Schritt wurde der Aldehyd **112** in einer Terpyridinsynthese mit zwei Äquivalenten des sterisch gehinderten 2-Acetylpyridins **23** umgesetzt (Abbildung 4.35). Mit Natriumhydroxid in Ethanol sowie wässriger Ammoniaklösung wurde für zehn Tage zum Rückfluss erhitzt. Nach wässriger Aufarbeitung sowie säulenchromatographischen Reinigung wurde durch Massenspektrometrie sowie NMR-Spektroskopie gezeigt, dass nicht das Bromid **113** sondern das hydroxysubstituierte Derivat **114** mit einer Ausbeute von 22 % erhalten wurde. Die nukleophile Substitution des Bromids als guter Abgangsgruppe durch die Hydroxidionen aus dem im Überschuss als Base eingesetzten Natriumhydroxid ist eine plausible Nebenreaktion bei der Terpyridinsynthese im Zusammenhang mit Bromalkanen.

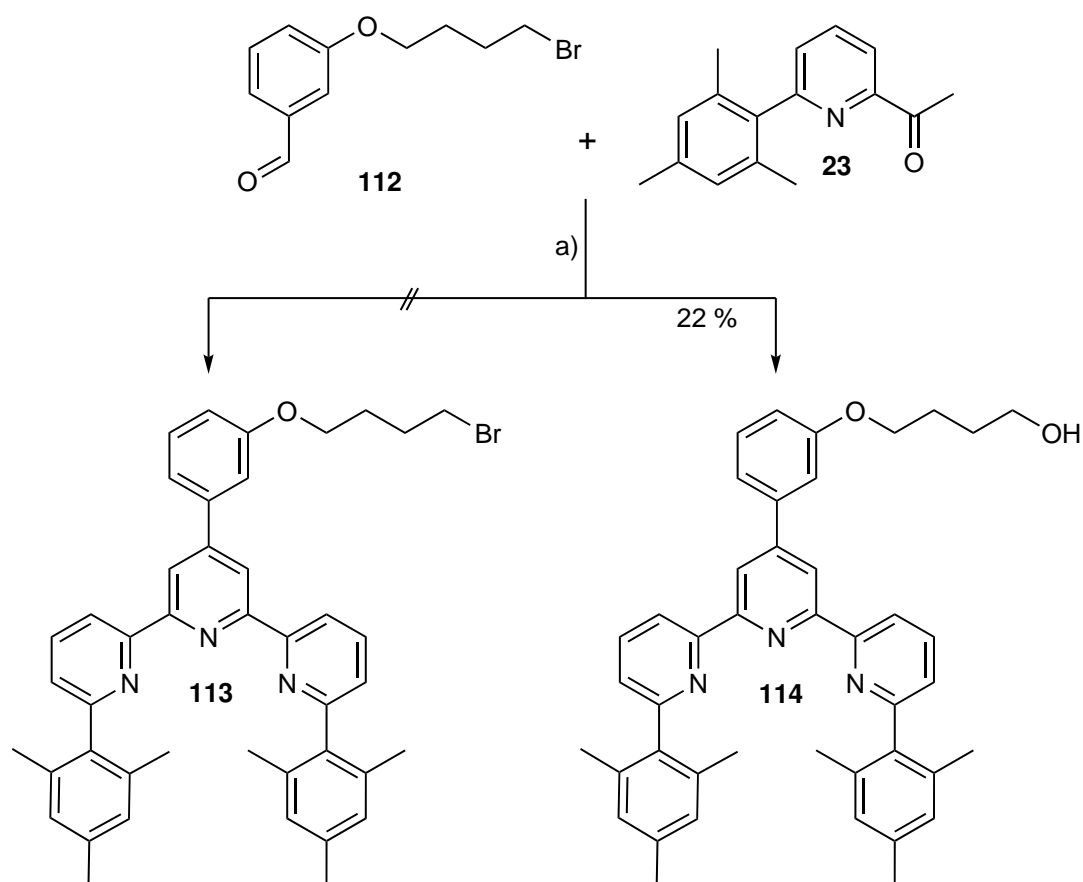


Abb. 4.35: Syntheseversuch zum Bromid **113**, stattdessen entstand der Alkohol **114**. a) Natriumhydroxid, Ethanol, wässrige Ammoniaklösung, 10 d, Rückfluss.

Etherverknüpfungen können jedoch nicht nur mittels einer WILLIAMSON-Ethersynthese erfolgen, sondern beispielsweise auch durch eine MITSUNOBU-Reaktion. Dabei wird die unterschiedliche CH-Acidität von Phenolen und Alkoholen ausgenutzt.

Um eine MITSUNOBU-Reaktion mit dem Resorcin **107** und dem Alkohol **114** durchzuführen, wurde aufgrund der schlechten Löslichkeit des Phenanthrolins **107** *N,N*-Dimethylformamid als Lösungsmittel verwendet (Abbildung 4.36). Das Hydroxid **114** und Triphenylphosphin wurden zugegeben und die Lösung auf 0°C gekühlt. Durch Zugabe von Triethylamin konnte schließlich das Phenol **107** ebenfalls in Lösung gebracht werden. Azodicarbonsäurediisopropylester wurde in *N,N*-Dimethylformamid gelöst, langsam zugetropft und eine Stunde bei 0 °C sowie für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung konnte jedoch nur das Terpyridin **114** nahezu vollständig zurückgewonnen werden.

Da die MITSUNOBU-Reaktion demnach nicht erfolgreich verlaufen war, wurde nun versucht, wieder eine gute Abgangsgruppe in das Terpyridin **114** einzuführen, um eine WILLIAMSON-Ethersynthese analog zu der Testreaktion zum Trialdehyd **108** (Abbildung 4.31) durchführen zu können.

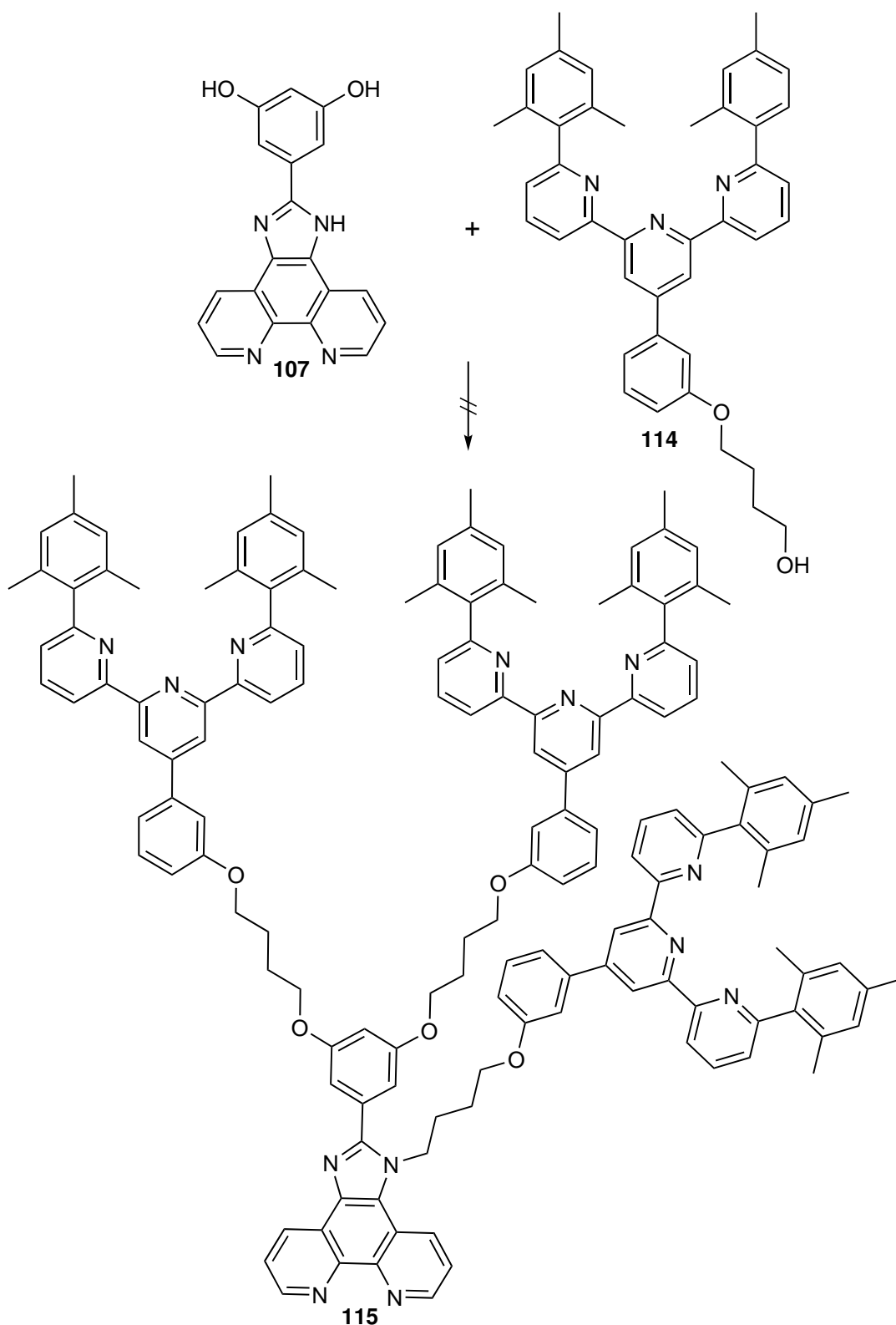


Abb. 4.36: Syntheseversuch zum Triterpyridin **115**.

Neben Halogenen sind auch Triflate und andere Sulfonate als gute Abgangsgruppen bekannt. Für die Umsetzung zum Sulfonsäureester **116** wurde der Alkohol **114** in Dichlormethan gelöst auf

4.2 Etherverknüpfung von Phenanthrolinen mit Terpyridinen

0 °C gekühlt und Natriumhydrid als Base hinzugegeben. *p*-Toluolsulfonsäurechlorid wurde, in wenig Dichlormethan gelöst, ebenfalls zugegeben und zunächst bei 0 °C (45 Minuten), dann bei Raumtemperatur (90 Minuten) gerührt und anschließend wässrig aufgearbeitet. Doch auch die Überführung in den Sulfonsäureester **116** verlief nicht erfolgreich, stattdessen wurden 95 % des Terpyridins **114** zurückgewonnen (Abbildung 4.37).

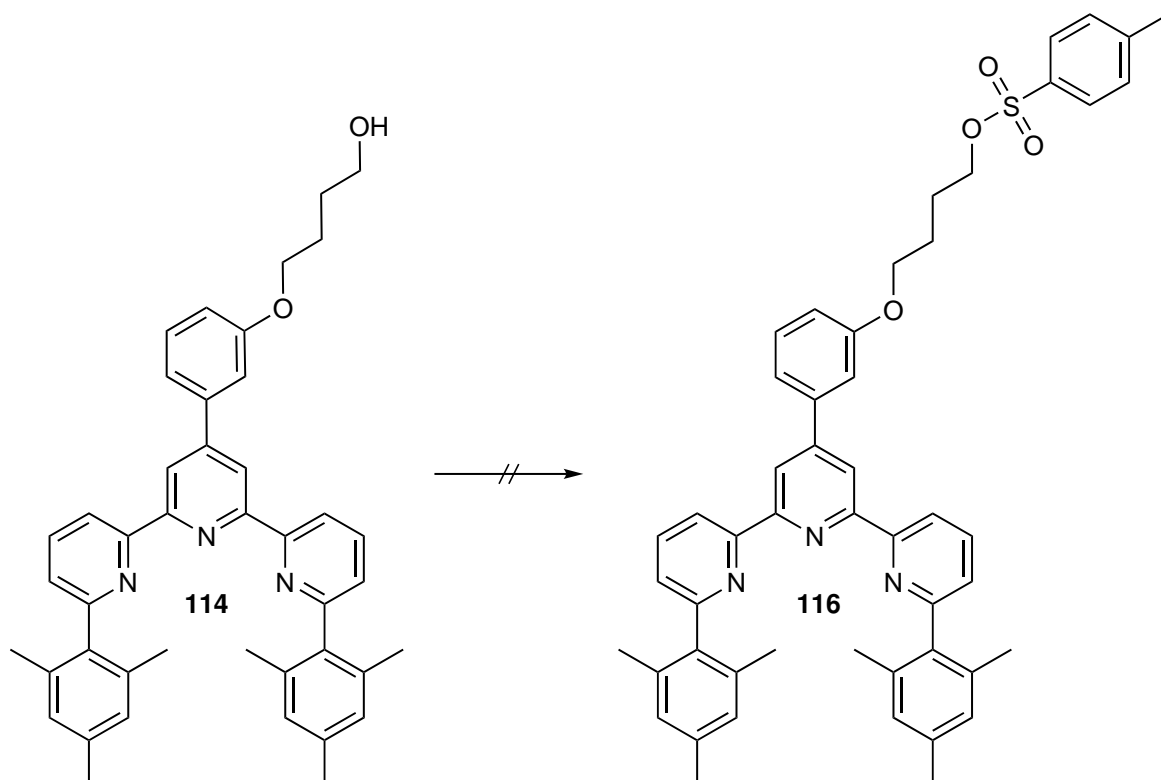


Abb. 4.37: Syntheseversuch des Sulfonsäureesters **116**.

In einem weiteren Versuch der Überführung des Hydroxids **114** in eine bessere Abgangsgruppe sollte die APPEL-Reaktion genutzt und dadurch das ursprünglich geplante Bromid **113** erhalten werden (Abbildung 4.38). Das Terpyridin **114** wurde in Dichlormethan gelöst und Tetrabrommethan zugegeben. Bei 0 °C wurde nun Triphenylphosphin in wenig Dichlormethan gelöst zugetropft und für eine Stunde bei 0 °C sowie anschließend für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Bromid **113** wurde mit einer Ausbeute von 67 % isoliert.

Durch die erfolgreiche APPEL-Reaktion zum Bromid **113** war eine gute Abgangsgruppe in dem Alkylterpyridin **113** vorhanden, welche in der anschließende WILLIAMSON-Ethersynthese mit dem Resorcin **107** umgesetzt wurde. Wie bereits mit dem Dihydroxid **107** im Zusammenhang mit dem Aldehyd **99** erprobt, wurde die WILLIAMSON-Ethersynthese aufgrund der schlechten Löslichkeit des Dihydroxids **107** in *N,N*-Dimethylformamid bei 130 °C für sieben Tage durchgeführt (Abbildung 4.39). Nach der wässrigen Aufarbeitung konnte jedoch nur das Bromid **113** zu großen Teilen zurückgewonnen werden. Eine Möglichkeit für die gescheiterte Reaktion wäre eine zu kleine

4 Orthogonale heteroleptische Terpyridin- und Phenanthrolinkomplexe

Ansatzgröße. Da von dem Bromid **113**, welches in 4.5-fachem Überschuss eingesetzt wurde, um die Dreifach-Substitution des Phenols **107** zu ermöglichen, nur wenig Material vorhanden war, konnte von dem Phenanthrolin **107** nur entsprechend weniger eingewogen werden. Um ein homogenes Rühren zu gewährleisten, wurde mehr *N,N*-Dimethylformamid als bei den sonstigen Ethersynthesen zugegeben.

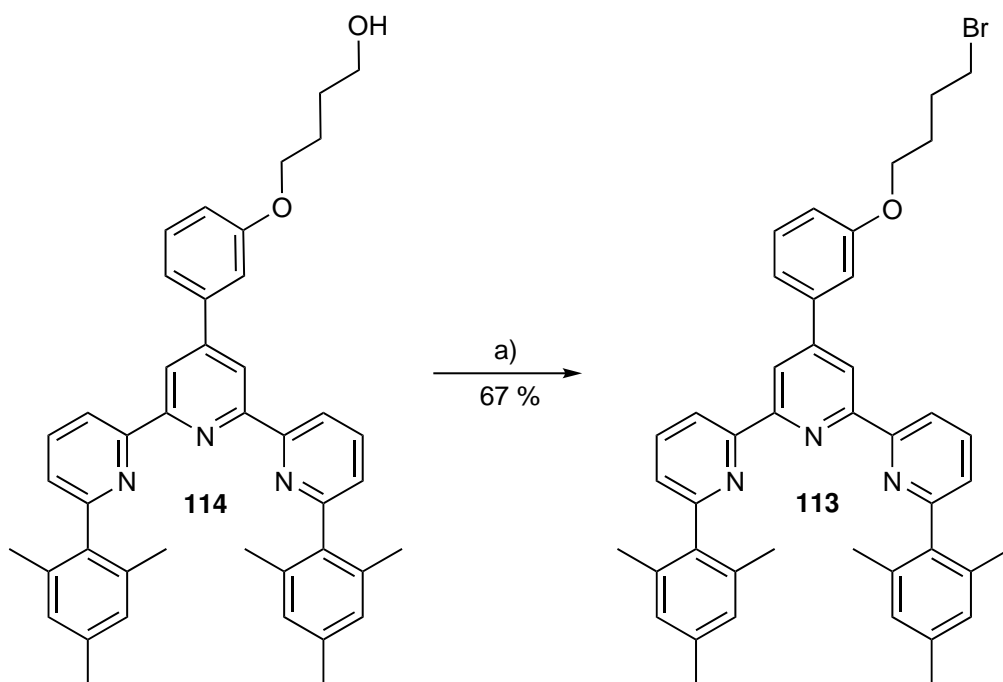


Abb. 4.38: APPEL-Reaktion zum Bromid **113**. a) 1. Tetrabrommethan, Dichlormethan, 0 °C, Triphenylphosphin; 2. 3 d, Raumtemperatur.

4.2 Etherverknüpfung von Phenanthrolinen mit Terpyridinen

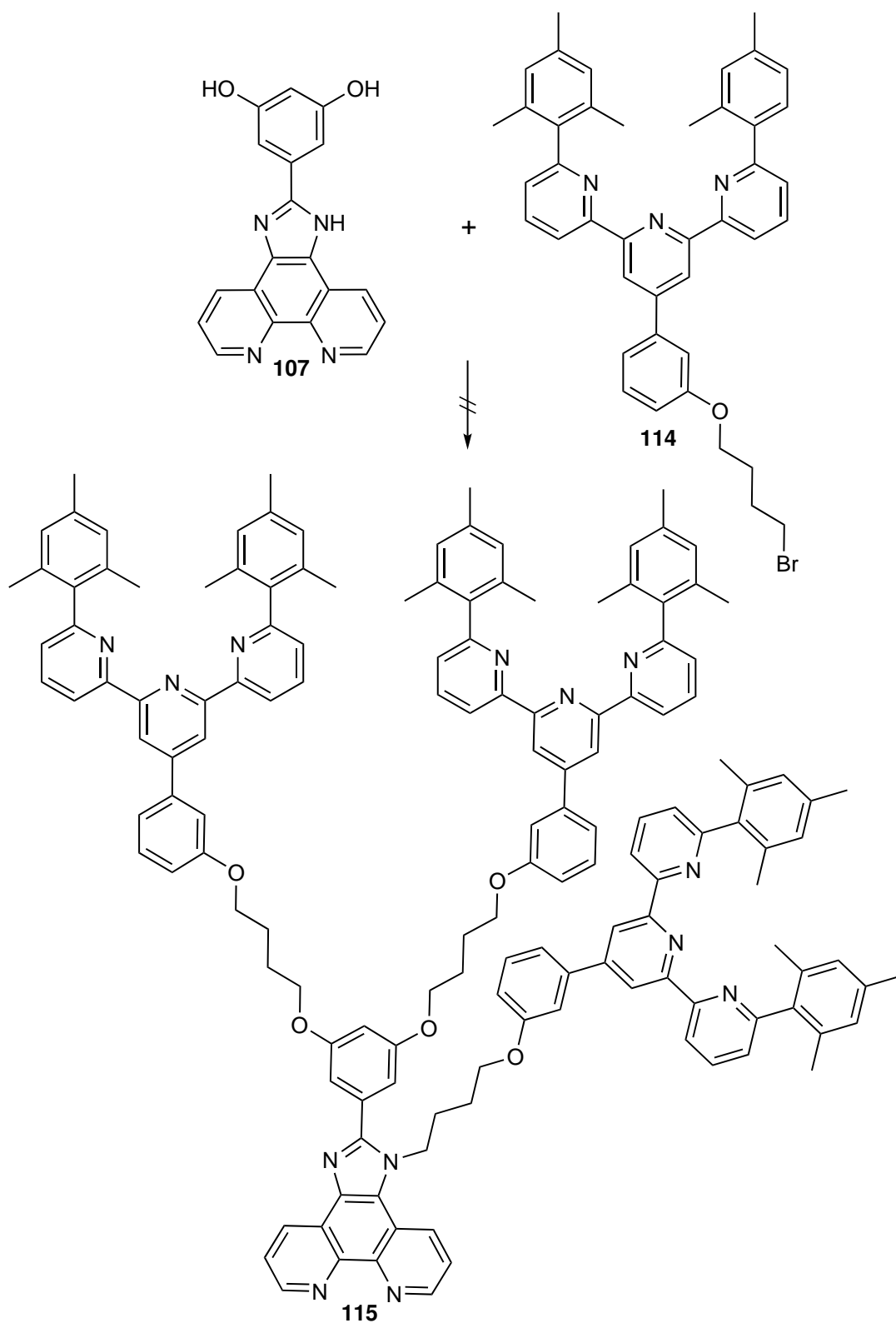


Abb. 4.39: Syntheseversuch zum Triterpyridin **115**.

4.3 Verbesserung der Löslichkeit von Imidazolen

Die Anbindung des Dions **68** im Rahmen einer RADZISZEWSKI-Synthese erfolgt wie bereits in Kapitel 4.1.4 vorgestellt in Essigsäure mit einem Benzaldehyd in Anwesenheit von Ammoniumacetat. Dabei werden alle Komponenten zusammengegeben und zum Rückfluss erhitzt. Unter Verwendung des Benzaldehyds **27** konnte so innerhalb von zwei Tagen das Imidazol **117** mit einer Ausbeute von 74 % gewonnen werden (Lit.^[80]: 96 %).

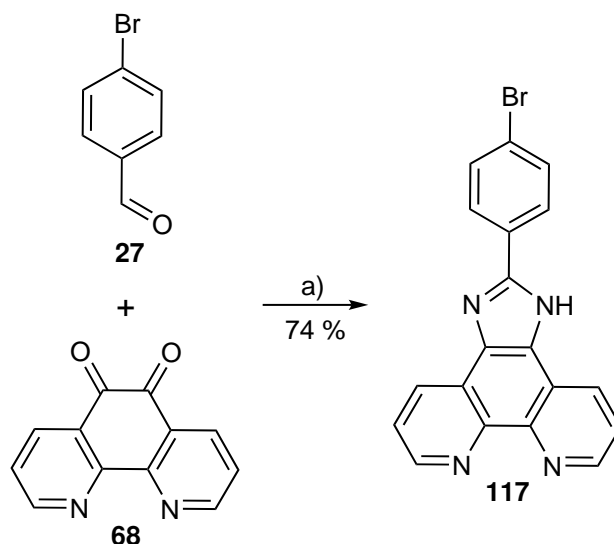


Abb. 4.40: Imidazolsynthese zum Phenanthrolin **117**. a) Ammoniumacetat, Essigsäure, 2 d, Rückfluss.

Hier zeigte sich bereits, dass die unsubstituierten NH-Imidazole wie **117** eine schlechte Löslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln aufweisen, weshalb im Folgenden direkt versucht wurde, die Löslichkeit dieser Verbindungen durch Substitution am Imidazolstickstoff zu erhöhen. Denkbar ist sowohl die Substitution durch Deprotonierung des fertigen Imidazols und anschließende Umsetzung mit einem Halogenalkan als auch die Zugabe eines Amins während der Imidazolsynthese, um direkt einen substituierten Stickstoff für den Aufbau des Imidazols zu verwenden. Beide Varianten wurden bereits in der Literatur veröffentlicht.^[75,81–83]

Die löslichkeitsfördernden Eigenschaften des Mesitylens **118** führten bereits in Kapitel 3.3 zu einer starken Verbesserung der Löslichkeit, weshalb dieser Substituent auch hier in Form eines Amins für den Aufbau des Imidazols verwendet werden sollte.

Dafür wurde Mesitylen **118** mit Nitriersäure (Gemisch aus den beiden konzentrierten Säuren Schwefelsäure und Salpetersäure) versetzt und zunächst bei 0 °C (30 Minuten) und anschließend bei Raumtemperatur so lange gerührt, bis mittels Dünnschichtchromatographie nahezu kein Mesitylen **118** mehr nachgewiesen werden konnte (weitere 90 Minuten). Anschließend konnte das Nitrobenzol **119** mit einer Ausbeute von 71 % (Lit.^[84]: 90 %) isoliert werden. Die Reduktion zum Anilin **120**

wurde in Tetrahydrofuran mit Palladium an Aktivkohle unter einer Wasserstoffatmosphäre für drei Tage bei Raumtemperatur durchgeführt (Abbildung 4.41). Dabei konnten 38 % des Anilins **120** vollständig isoliert werden, durch eine weitere chromatographische Reinigung der Mischfraktionen könnte die Ausbeute vermutlich noch deutlich erhöht werden (Lit.^[85]: 99 %).

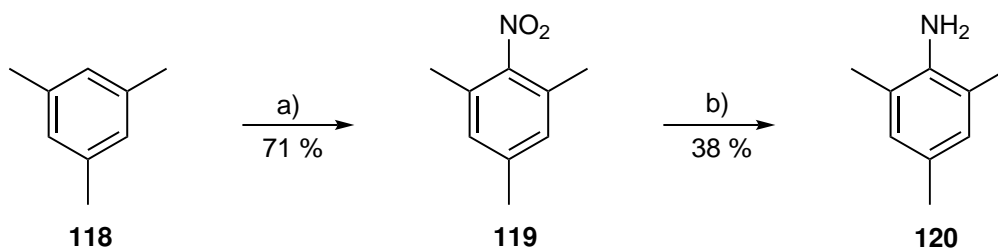


Abb. 4.41: Nitrierung des Mesitylens **118** mit anschließender Reduktion zum Anilin **120**. a) 1. Nitriersäure, 30 min, 0 °C; 2. 1.5 h, Raumtemperatur. b) Palladium an Aktivkohle, Wasserstoff, Tetrahydrofuran, 3 d, Raumtemperatur.

Das so gewonnene Anilin **120** wurde nun im Rahmen einer RADZISZEWSKI-Imidazolsynthese mit dem Benzaldehyd **27**, dem Dion **68** und Ammoniumacetat in Essigsäure für zwei Tage unter Rückfluss umgesetzt. Hier konnte jedoch kein Produkt isoliert werden, was vermutlich auf das durch die Methylgruppen in 2- und 6-Position sterisch abgeschirmte Anilin zurückzuführen ist (Abbildung 4.42). Stattdessen wurde das unsubstituierte Imidazol **117** erhalten.

Um diese Annahme sowie die Reaktionsführung und Bedingungen zu überprüfen, wurde die Reaktion unter den gleichen Bedingungen, jedoch mit 4-Bromanilin (**121**) als Amin-Komponente erneut durchgeführt. Dafür wurde das Dion **68** mit dem Benzaldehyd **122**, dem Anilin **121** und Ammoniumacetat in Essigsäure für einen Tag zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf Eis gegeben und der Feststoff abfiltriert. Das substituierte Imidazol **123** konnte mit einer Ausbeute von 51 % isoliert werden.

Durch die erfolgreiche Herstellung des Imidazols **123** (Abbildung 4.43) konnte zum einen gezeigt werden, dass durch die zuvor diskutierte Zugabe eines Anilins zu der Imidazolsynthese direkt ein substituiertes Imidazol erhalten werden kann, zum anderen zeigte das Imidazol **123**, verglichen mit dem unsubstituierten Derivat **117**, auch direkt eine deutlich verbesserte Löslichkeit in Chloroform.

4 Orthogonale heteroleptische Terpyridin- und Phenanthrolinkomplexe

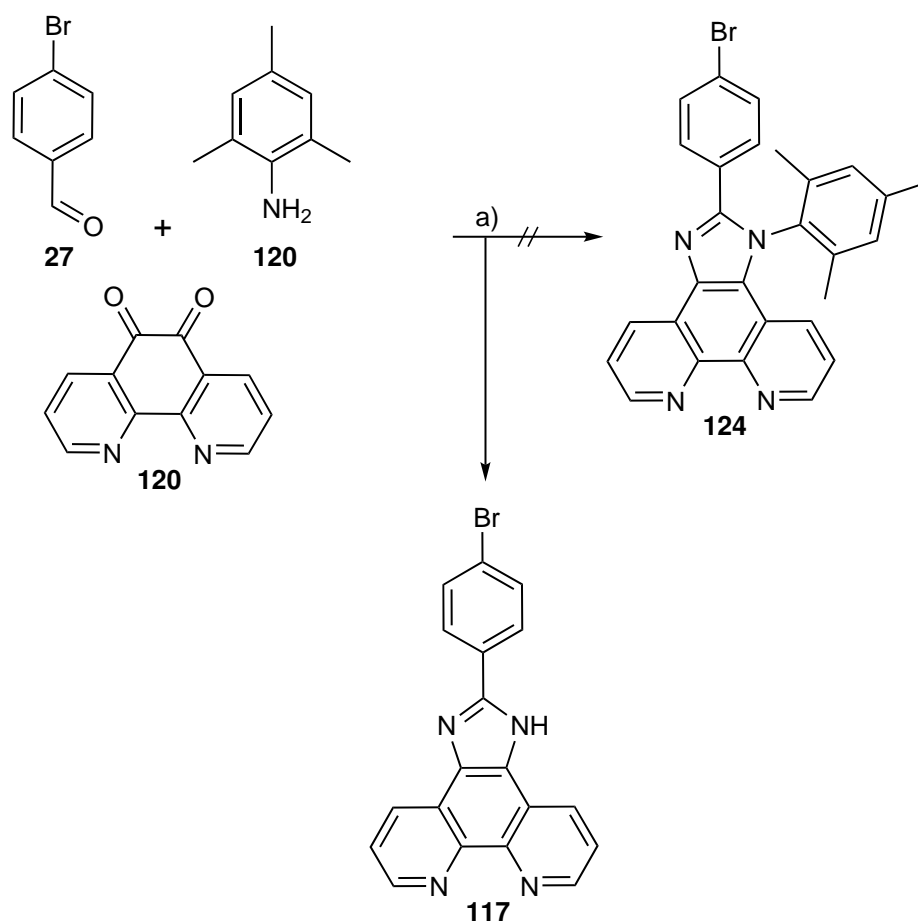


Abb. 4.42: Syntheseversuch zum Imidazol **124**.

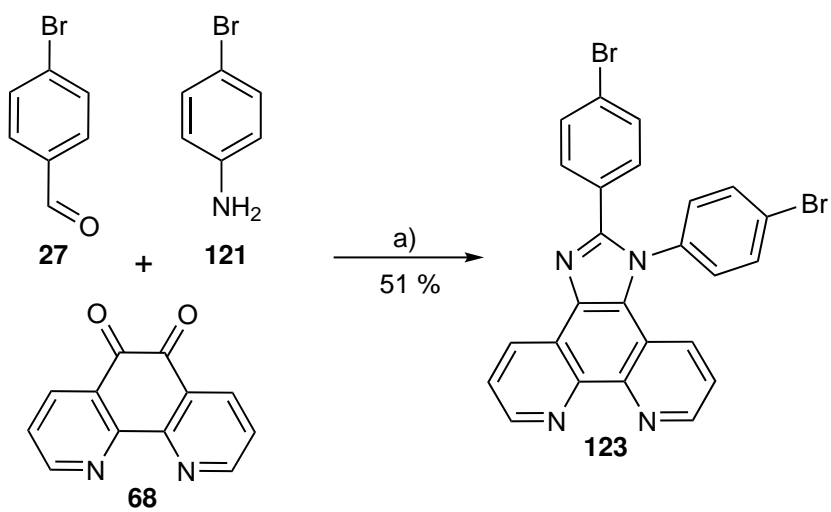
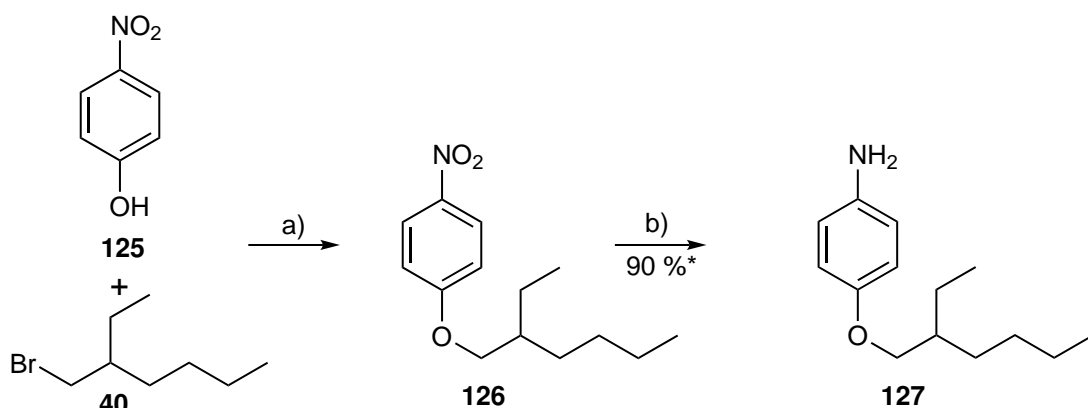


Abb. 4.43: Imidazolsynthese zum Phenanthrolin **123**. a) Ammoniumacetat, Essigsäure, 1 d, Rückfluss.

4.3 Verbesserung der Löslichkeit von Imidazolen

Um die Löslichkeit noch weiter zu verbessern, wurde ein Ethylhexyloxysubstituent in das Imidazolsystem eingeführt. Dafür wurde zunächst das Nitrophenol **125** mit 2-Ethylhexylbromid (**40**) und Kaliumcarbonat in Acetonitril in den Ether **126** überführt. Nach der basischen Aufarbeitung zur Entfernung von restlichen Phenolspezies wurde das Rohprodukt ohne weitere Reinigung für die anschließende Reduktion der Nitrogruppe zum primären Amin verwendet (Abbildung 4.44). Die Reduktion wurde in Ethanol mit Eisenpulver und wässriger Ammoniumchloridlösung nach Ji et al.^[86] für fünf Stunden unter Rückfluss durchgeführt. Nach der Reinigung konnte das Anilin **127** mit einer Gesamtausbeute über zwei Stufen von 90 % (Lit.^[86]: 87 %) isoliert werden.



* = über zwei Stufen

Abb. 4.44: Synthese des Anilins **127**. a) Kaliumcarbonat, Acetonitril, 1 d, Rückfluss. b) Eisenpulver, Ammoniumchlorid, Ethanol, Wasser, 5 h, Rückfluss.

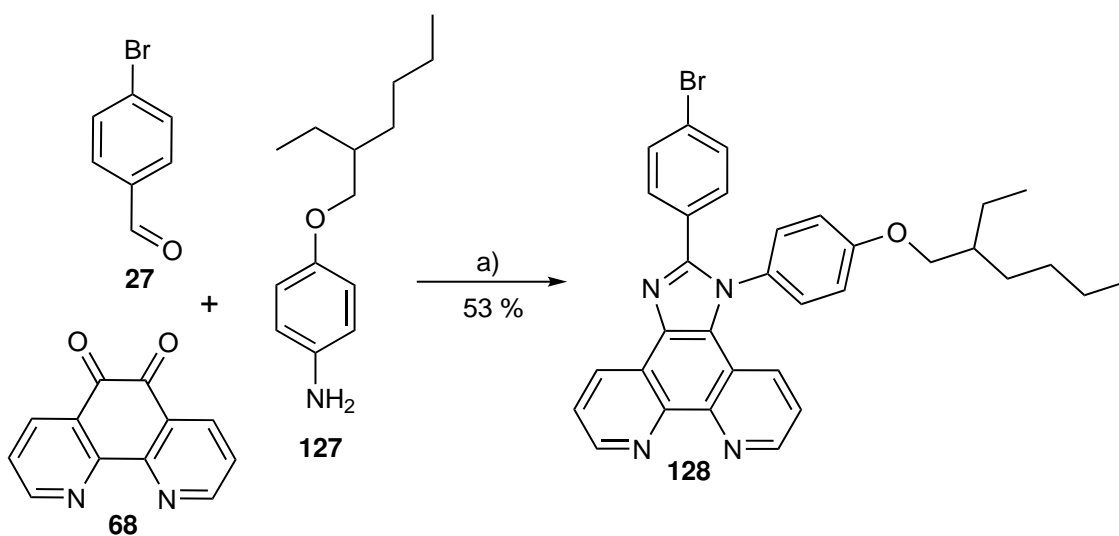


Abb. 4.45: Synthese des Imidazols **128**. a) Ammoniumacetat, Essigsäure, 1 d, Rückfluss.

4 Orthogonale heteroleptische Terpyridin- und Phenanthrolinkomplexe

Das Ethylhexyloxylanilin **127** wurde nun im Rahmen einer RADZISZEWSKI-Synthese mit dem Dion **68** und dem Benzaldehyd **27** sowie Ammoniumacetat in Essigsäure gelöst und für einen Tag zum Rückfluss erhitzt (Abbildung 4.45). Nach wässriger Aufarbeitung sowie säulenchromatographischen Reinigung konnte das Imidazol **128** mit einer Ausbeute von 53 % isoliert werden. Wie erwartet, wies das Imidazol **128** eine deutlich verbesserte Löslichkeit im Vergleich zum unsubstituierten Imidazol **117** sowie dem 4-Brom-substituiertem Imidazol **123** auf.

Deshalb wurde das Bromid **128** mit dem Boronsäureester **30** im Rahmen einer SUZUKI-Kupplung umgesetzt (Abbildung 4.46). Durch die Aldehydfunktionen in **30** könnte eine zweifache Terpyridinsynthese angeschlossen und so ein AB₂-Baustein erhalten oder direkt die Aldehydfunktionen als orthogonale Erkennungsdomäne verwendet und zu Iminen oder imin-ähnlichen Spezies umgesetzt werden. Zunächst wurden das Bromid **128**, der Boronsäureester **30**, Kaliumacetat und [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)chlorid in 1,2-Dimethoxyethan/Wasser für zwei Tage auf 80 °C erhitzt. Da jedoch mittels Dünnschichtchromatographie noch keine Umsetzung nachgewiesen werden konnte, wurde zusätzlich Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zugegeben und für weitere zwei Tage bei 80 °C gerührt. Da auch so keine Umsetzung beobachtet werden konnte, wurde *N,N*-Dimethylformamid zugegeben und die Temperatur für zwei weitere Tage auf 100 °C erhöht, was jedoch ebenfalls zu keiner Umsetzung des Bromids **128** führte.

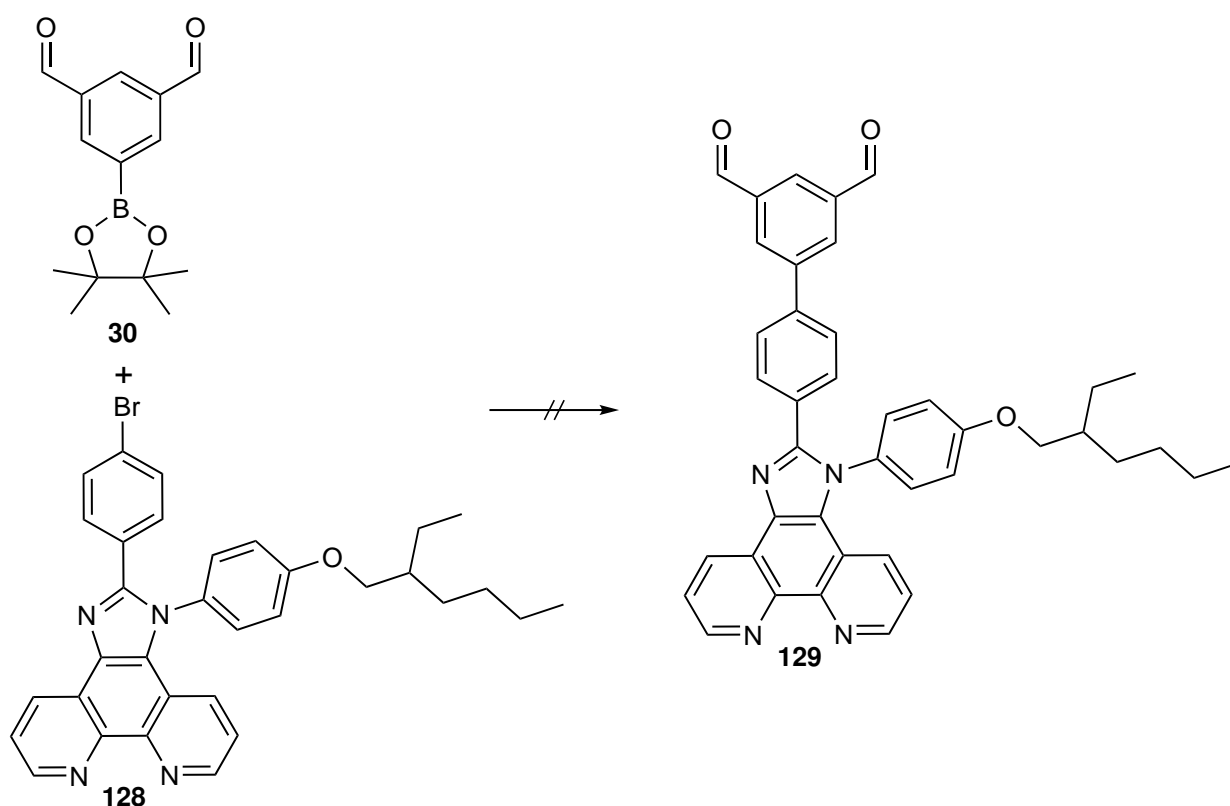


Abb. 4.46: Syntheserversuch zum Dialdehyd **130**.

Da sich die Kupplungen mit dem Phenanthrolin **128** als schwierig erwiesen (Abbildung 4.46), wurde im Folgenden auf Kupplungen dieser Art verzichtet. Stattdessen wurde versucht, geeignet vorseituierte Aldehyde zu verwenden, welche erst im letzten Schritt zum Imidazol umgesetzt werden sollten.

Für die Umsetzung mit einer Verbindung ähnlich dem Dialdehyd **3** bietet sich besonders ein räumlich anspruchsvolles Phenanthrolin an, um die spätere Bildung homoleptischer Komplexe des AB₂-Bausteins zu vermeiden. Daher wurden zunächst die räumlich anspruchsvollen Gruppen in das Phenanthrolin **65** eingeführt.

4.4 Einführung räumlich anspruchsvoller Substituenten in Phenanthrolinliganden

Für die sterische Hinderung als Differenzierung der Liganden in den heteroleptischen Phenanthrolin-komplexen wurden angelehnt an KOHLER et al.^[28] 2,4,6-Triisopropylphenylsubstituenten gewählt. Diese lassen sich unter Verwendung der 2,4,6-Triisopropylphenylboronsäure (**131**) mittels einer SUZUKI-Kupplung am Dichlorphenanthrolin **132** in 2- und 9-Positionen in direkter Nachbarschaft zu den Stickstoffatomen einführen. Die Darstellung des 2,9-Dichlorphenanthrolins (**132**) und der Kupplungsprodukte **109** und **133** ist bereits literaturbekannt^[28,87,88] (Abbildung 4.47).

Im ersten Schritt werden die Stickstoffatome des Phenanthrolins **65** durch Zugabe von 1,3-Dibrompropan (**10**) in Nitrobenzol für vier Stunden bei 140 °C quaternisiert. Dabei konnte das Diion **134** durch Filtrieren und Waschen mit wenig Toluol in einer Ausbeute von 97 % erhalten werden (Lit.^[87]: 88 %).

Um das Salz **134** in das Dion **135** zu überführen, wurde es in *tert*-Butanol gelöst und Kalium-*tert*-butanolat zugegeben. Zur Erleichterung der Oxidation wurde während der gesamten Reaktionsdauer von sechs Stunden Luftsauerstoff durch die Lösung geleitet. Nach der wässrigen Aufarbeitung konnte das Dion **135** mit einer ähnlichen Ausbeute (81 %) wie von GUO et al.^[88] berichtet (79 %) erhalten werden.

Die Carbonylgruppen in 2,9-Position des Phenanthrolins **135** ermöglichten die Einführung von Chlorsubstituenten durch Umsetzung mit Phosphorpentachlorid in Phosphorylchlorid für 15 Stunden unter Rückfluss. Anschließend wurde übriges Phosphorylchlorid durch vorsichtiges auf Eis geben der Reaktionslösung abreagiert und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt. Das Dichlorid **132** konnte mit einer Ausbeute von 30 % (Lit.^[87]: 88 %) isoliert werden.

Dichlorid **132** ermöglicht die Einführung der sterisch anspruchsvollen 2,4,6-Triisopropylphenylsubstituenten in 2- und 9-Position durch eine palladiumkatalysierte SUZUKI-Kupplung. Dafür wurde die 2,4,6-Triisopropylphenylboronsäure (**131**) verwendet und mit dem Dichlorid **132**, Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) sowie Bariumhydroxid-Octahydrat in 1,4-Dioxan

4 Orthogonale heteroleptische Terpyridin- und Phenanthrolinkomplexe

für 20 Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach wässriger Aufarbeitung sowie säulenchromatographischer Reinigung konnte das sterisch anspruchsvolle Phenanthrolin **109** mit einer Ausbeute von 63 % isoliert werden, welche leicht unter der von KOHLER et al.^[28] erreichten Ausbeute von 89 % liegt. Ausschlaggebend für die Ausbeutendifferenz könnte der Temperaturunterschied sein: während durch bisherige gute Erfahrungen für das 1,4-Dioxan/Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)-System 80 °C als Temperatur verwendet wurde, nutzten KOHLER et al.^[28] 115 °C.

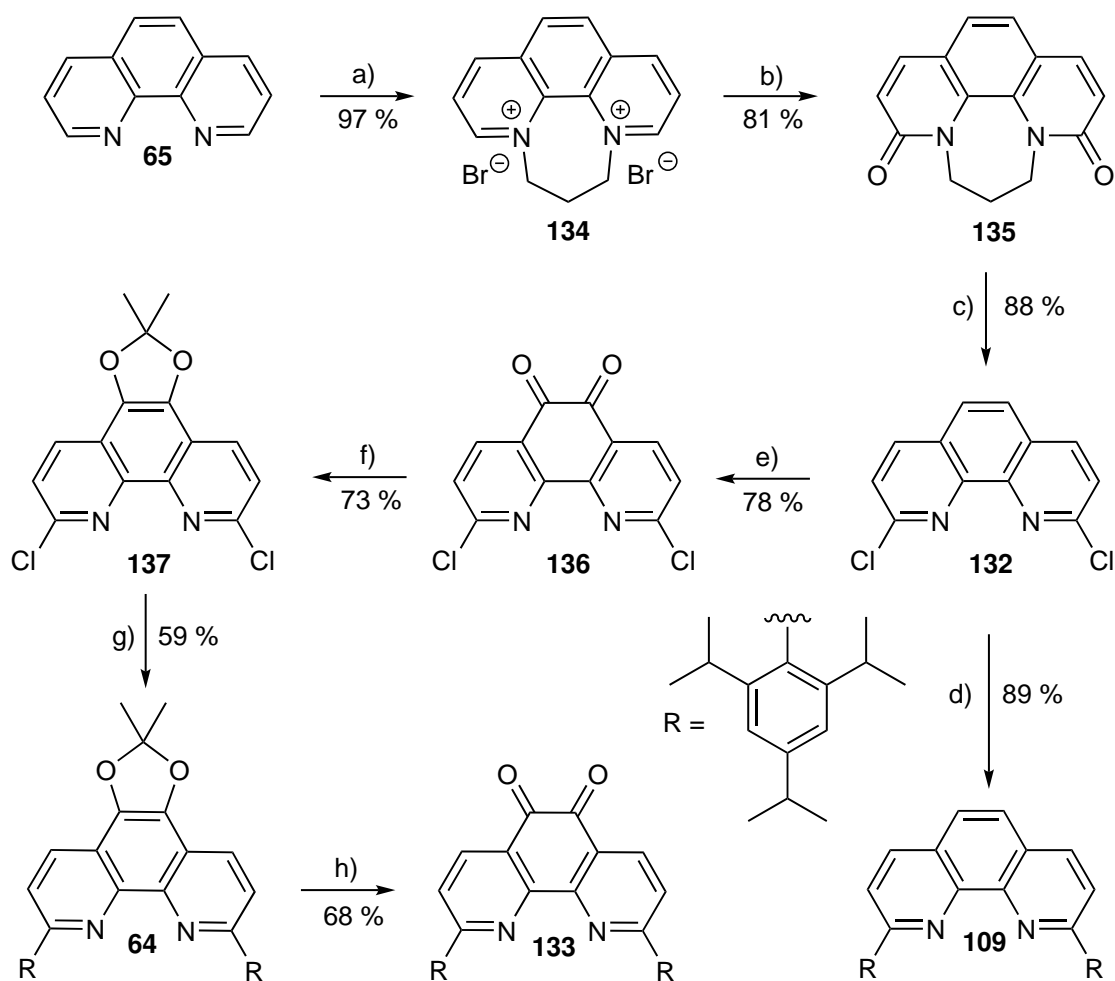


Abb. 4.47: Einführung der sterisch anspruchsvollen Triisopropylphenyl-Gruppen in die Phenanthroline **109** und **133**. a) Nitrobenzol, 1,3-Dibrompropan (**10**), 4 h, 120 °C. b) *tert*-Butanol, Kalium-*tert*-butanolat, Luftsauerstoff, 6 h, 40 °C. c) Phosphorpentachlorid, Phosphorylchlorid, 15 h, Rückfluss. d) 2,4,6-Triisopropylphenylboronsäure (**131**), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), Bariumhydroxid-Octahydrat, 1,4-Dioxan, 20 h, 80 °C. e) Kaliumbromid, konz. Schwefelsäure, konz. Salpetersäure, 3 h, 80 °C. f) 2-Nitropropan, Acetonitril, wässrige Natriumhydrogencarbonatlösung, 6 h, 60 °C. g) 2,4,6-Triisopropylphenylboronsäure (**131**), Bariumhydroxid-Octahydrat, [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)chlorid, 1,4-Dioxan/Wasser, 3 d, Rückfluss. h) Trifluoressigsäure, Wasser, 12 h, 60 °C.

4.4 Einführung räumlich anspruchsvoller Substituenten in Phenanthrolinliganden

Das so hergestellte sterisch anspruchsvolle Phenanthrolin **109** soll in zukünftigen heteroleptischen Phenanthrolinkomplexen als Gegenligand für ungehinderte Phenanthrolinliganden innerhalb eines AB₂-Bausteins fungieren. Um die Anknüpfung des Dichlorphenanthrolins **132** sowie ähnlicher Verbindungen an ein Verknüpfungselement zu ermöglichen, muss dieses zur Vorbereitung der Imidazolsynthese in das Dion **136** überführt werden, da eine direkte Oxidation des sterisch anspruchsvollen Phenanthrolins **109** aufgrund vieler möglicher Nebenreaktionen nicht möglich ist.

Für die Oxidation des Dichlorids **132** in 5- und 6-Position wurde Kaliumbromid vorgelegt und nach Kühlen auf 0 °C konzentrierte Schwefelsäure sowie konzentrierte Salpetersäure zugegeben. Dichlorid **132** wurde in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und langsam zugetropft, anschließend konnte für drei Stunden auf 80 °C erhitzt werden und nach wässriger Aufarbeitung und säulen-chromatographischer Reinigung das Dion **136** mit einer ähnlichen Ausbeute (78 %) wie in der Literatur^[87] (71 %) isoliert werden.

Da SUZUKI-Kupplungen den Zusatz einer Base zur Aktivierung der Boronsäuren verlangen, das Dion **136** jedoch basenlabil ist, wurde das Dion im Phenanthrolin **136** mit Nitropropan als Dimethyldioxolan **137** geschützt. Dafür wurde das Dion **136** in Acetonitril gelöst, 2-Nitropropan zugegeben und anschließend Natriumhydrogencarbonatlösung zugetropft. Nach sechs Stunden bei 60 °C konnte das Dioxolan **137** mit einer Ausbeute von 73 % (Lit.^[87]: 90 %) isoliert werden.

Die Schützung zum Dioxolan **137** ermöglicht die Einführung der sterisch anspruchsvollen Reste an 2- und 9-Position mittels einer SUZUKI-Kreuzkupplung, wie bereits von JERYE^[53] in der Masterarbeit durchgeführt. Dafür wurde das Dichlorphenanthrolin **137** mit 2,4,6-Triisopropylboronsäure (**131**), Bariumhydroxid-Octahydrat und [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)chlorid in 1,4-Dioxan und enthärtetem Wasser für drei Tage zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Phenanthrolin **64** mit einer Ausbeute von 59 % isoliert (Lit.^[53]: 66 %).

Für die erneute Freisetzung des Dions **133** wurde zunächst nach JERYE^[53] das Dioxolan **64** in Wasser und Trifluoressigsäure auf 60 °C erhitzt. Durch eine Verlängerung der Reaktionszeit von sechs- auf zwölf Stunden konnte die Ausbeute von JERYE^[53] von 16 % auf 68 % gesteigert werden.

Das so synthetisierte sterisch anspruchsvolle Dion **133** ermöglicht die Anbindung eines sterisch gehinderten Phenanthrolins mittels einer Imidazolsynthese an eine Vielzahl von Benzaldehyden und eröffnet dadurch die Darstellung von AB₂-Bausteinen mit räumlich anspruchsvollen Phenanthrolinen für den orthogonalen Aufbau supramolekularer Dendrimere mittels heteroleptischer Komplexe.

Zweifache Radziszewski-Synthese

Das räumlich anspruchsvolle Phenanthrolin **133** sollte nun zum Aufbau der Imidazole in einer zweifachen RADZISZEWSKI-Synthese mit einem Dialdehyd umgesetzt werden, welches bereits mit einer weiteren, zu den heteroleptischen Phenanthrolinkomplexen orthogonalen, Erkennungsdomäne funktionalisiert war. Dafür bot sich das bereits in Kapitel 3.5.1 synthetisierte Terpyridin **52** an.

Dieses wurde mit dem Dion **133** und dem Amin **127** sowie Ammoniumacetat in Essigsäure für einen Tag zum Rückfluss erhitzt. Hier zeigte sich jedoch, dass keine Umsetzung zum Imidazol **138** erfolgt war, da nach wässriger Aufarbeitung Teile des Dions **133** zurückgewonnen werden konnten.

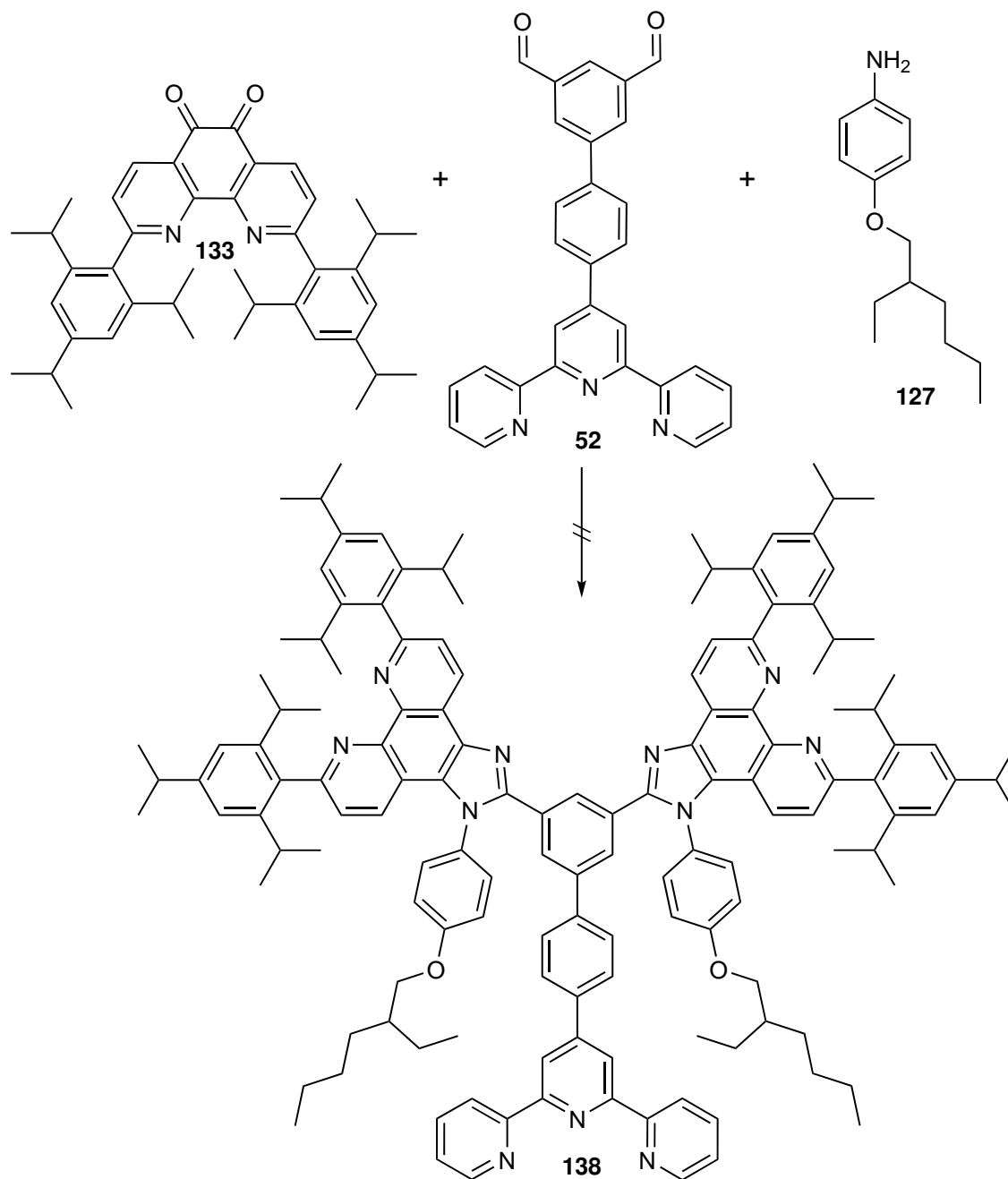


Abb. 4.48: Syntheseversuch des zweifachen Imidazols **138**.

Da von dem über sieben Stufen hergestellten sterisch gehinderten Dion **133** nur begrenzt Material zur Verfügung stand, wurden bei den damit durchgeführten RADZISZEWSKI-Synthesen deutlich kleinere Ansätze als zuvor durchgeführt. Im Verhältnis zur Ansatzgröße musste daher mehr Essigsäure verwendet werden, um ein gleichmäßiges Rühren zu gewährleisten. Um diesen Effekt auszugleichen,

wurde die Reaktion erneut durchgeführt und die Reaktionszeit auf vier Tage verlängert. Da jedoch auch hier lediglich das Dion **133** zurückgewonnen werden konnte, wurde im Anschluss ein Stabilitätstest des Terpyridins **52** in Essigsäure unter Rückfluss für einen Tag durchgeführt. Nach der Neutralisierung konnte das Terpyridin jedoch wieder vollständig zurückgewonnen werden. Dadurch kann eine Zersetzung des Terpyridins **52** bei den gegebenen Reaktionsbedingungen ausgeschlossen werden. Die zweifache Umsetzung des bereits terpyridinsubstituierten Dialdehyden **139** mit dem Dion **133** konnte also nicht erfolgreich durchgeführt werden, was neben der Ansatzgröße auch auf die Bildung vieler verschiedener Nebenprodukte bei einer nicht vollständig ablaufenden Reaktion zurückgeführt werden könnte.

4.5 Terpyridinsubstituierte Amine und Aldehyde für den Aufbau von Imidazolen

Da die bisherigen Versuche der Umsetzung eines bereits über ein Imidazol an einen geeigneten Rest angebundenen Phenanthrolins wie in Kapitel 4.2 beschrieben mit einem geeigneten Verknüpfungselement zu einem AB₂-Baustein nicht erfolgreich verliefen, wurde eine neue Strategie entwickelt. Zunächst hatte sich gezeigt, dass die zweifache Umsetzung des sterisch gehinderten Dions **133** mit einem Dialdehyd, wie zum Beispiel **52**, schwierig ist, so dass im Folgenden zwei räumlich anspruchsvolle Terpyridine mit einem sterisch ungehinderten Phenanthrolin verbunden werden sollten. Eine Alternative zu den bereits vorgestellten Ethersynthesen und Kupplungen fertiger Imidazole könnte die Verwendung bereits geeignet vorselektierter Aldehyde und Amine für den Aufbau des Imidazols im Rahmen einer RADZISZEWSKI-Synthese bilden.

Um final einen AB₂-Baustein mit einem Phenanthrolin und zwei sterisch anspruchsvollen Terpyridinen zu erhalten, sollten solche Amine und Aldehyde, welche bereits mit entsprechenden Terpyridinen substituiert sind, hergestellt und abschließend mit dem Dion **68** zum Imidazol umgesetzt werden. Dabei ist es hilfreich, direkt 2-Ethylhexyloxysubstituenten in die Amine und Aldehyde einzuführen, um die Löslichkeit des späteren AB₂-Bausteins zu erhöhen. Die Einführung solcher räumlich anspruchsvoller Gruppen führt jedoch auch zu einer sterischen Abschirmung der Amin- und Aldehydfunktionen, wodurch die Reaktion erschwert werden könnte. Aus diesem Grund wurden jeweils ein Aldehyd und ein Amin ohne sowie ein Aldehyd- und Aminderivat mit den löslichkeitsfördernden 2-Ethylhexylsubstituenten hergestellt und in der Imidazolsynthese in verschiedenen Kombinationen umgesetzt.

4.5.1 Terpyridinsubstituierte Aldehyde

Für die Darstellung des sterisch nicht gehinderten Aldehyden für die Imidazolsynthese wurde der bereits in Kapitel 3.3 geschützte Aldehyd **29** durch eine SUZUKI-Kreuzkupplung mit [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)chlorid und Kaliumacetat in 1,4-Dioxan für zwei Tage

bei 80 °C mit dem freien Aldehyd **140** verbunden (Ausbeute: 49 %). Dadurch befinden sich zwei potentielle Aldehyde in einem Molekül, sodass zunächst der freie Aldehyd im Rahmen einer Terpyridinsynthese umgesetzt und anschließend der zuvor maskierte Aldehyd freigesetzt werden kann. Dieser kann dann als Aldehydkomponente für die Imidazolsynthese zur Verfügung stehen.

Die Terpyridinsynthese erfolgte aus Rücksicht auf die geplanten zwei Terpyridine innerhalb eines Moleküls mit dem sterisch gehinderten 2-Acetylpyridinderivat **23**, um das räumlich anspruchsvolle Terpyridin **141** zu erhalten und homoleptische Komplexe des potentiellen AB₂-Bausteins zu vermeiden. Dafür wurde der Aldehyd **142** mit zwei Äquivalenten des Acetylpyridins **23** und Natriumhydroxid in Ethanol gelöst sowie mit wässriger Ammoniaklösung versetzt. Nach fünf Tagen unter Rückfluss konnte das Terpyridin **141** mit einer Ausbeute von 44 % isoliert werden (Abbildung 4.49).

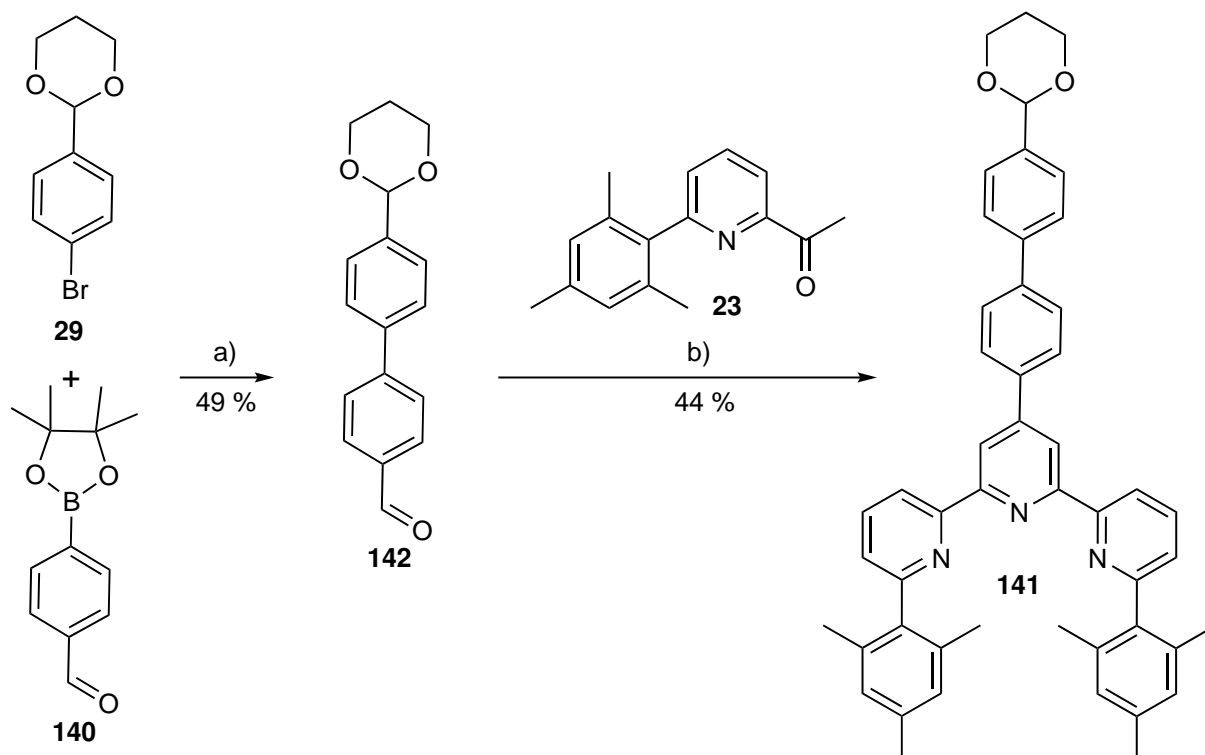


Abb. 4.49: Synthese des Terpyridins **141** über zwei Stufen. a) Kaliumacetat, [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)chlorid, 1,4-Dioxan, 2 d, 80 °C. b) Natriumhydroxid, Ethanol, wässrige Ammoniaklösung, 5 d, Rückfluss.

Für die Entschützung des Terpyridins **141** zum Aldehyd **143** wurde dieses zunächst in Tetrahydrofuran gelöst und verdünnte Salzsäure zugegeben sowie für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Da durch eine Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie gezeigt werden konnte, dass noch viel Acetal **141** in der Lösung enthalten war, wurde konzentrierte Salzsäure zugegeben und für zwei weitere Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend konnte der Aldehyd **143** mit einer Ausbeute von 61 % isoliert werden.

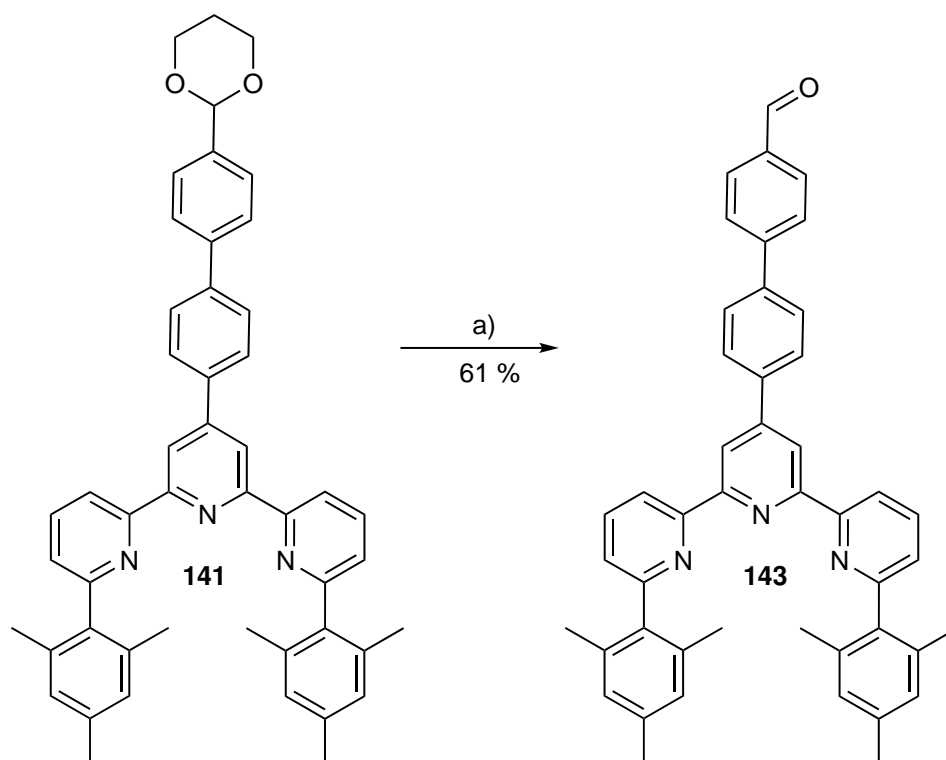


Abb. 4.50: Entschützung zum Terpyridin **143**. a) 1. Tetrahydrofuran, verd. Salzsäure, 2 d, Raumtemperatur; 2. konz. Salzsäure, 2 d, Raumtemperatur.

Um das besser lösliche Derivat **144** zu synthetisieren, wurde zunächst das Bromid **29** aus Kapitel 3.3 in den Boronsäureester **145** überführt. Nach einem Tag bei 80 °C mit [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)chlorid, Octamethyl-2,2'-bi-1,3,2-dioxaborolan und Kaliumacetat in 1,4-Dioxan konnte der Boronsäureester **145** mit einer Ausbeute von 50 % isoliert werden. Dieser wurde mit dem Bromid **55** in einer weiteren SUZUKI-Kupplung in das Biphenyl **146** überführt. Nach zwei Tagen bei 80 °C in 1,4-Dioxan mit [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)chlorid und Kaliumacetat konnte der Aldehyd **146** mit einer Ausbeute von 73 % isoliert werden.

Um das räumlich anspruchsvolle Terpyridin **144** zu erhalten, erfolgte die Terpyridinsynthese mit dem sterisch gehinderten 2-Acetylpyridinderivat **23** für zehn Tage in Ethanol unter Rückfluss mit Natriumhydroxid und wässriger Ammoniaklösung. Nach wässriger Aufarbeitung und Säulenchromatographie konnte das acetalgeschützte Terpyridin **147** zwar erhalten werden, wies jedoch noch starke Verunreinigungen auf. Deshalb wurde das Acetal direkt mit Salzsäure in Tetrahydrofuran gespalten und dadurch der Aldehyd **144** freigesetzt. Die Ausbeute von 65 % wurde daher über zwei Stufen bestimmt. Auch die Reinigung des Aldehyden **144** erwies sich als anspruchsvoll.

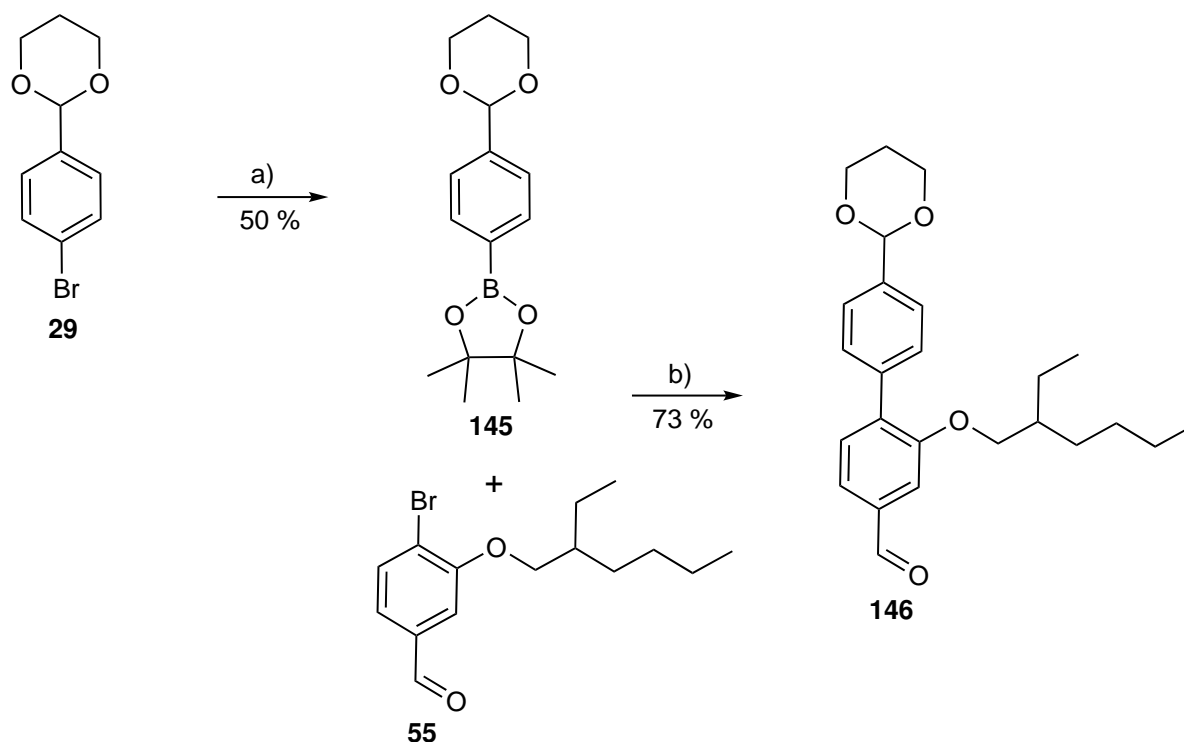


Abb. 4.51: Synthese des Biphenyls **146**. a) Octamethyl-2,2'-bi-1,3,2-dioxaborolan, [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)chlorid, Kaliumacetat, 1,4-Dioxan, 1 d, 80 °C. b) [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)chlorid, Kaliumacetat, 1,4-Dioxan, 2 d, 80 °C.

Deshalb wurde als Alternative für diese Terpyridinsynthese mit anschließender Entschützung als letztem Schritt die Kupplung des sterisch anspruchsvollen Terpyridins **92** aus Kapitel 4.1.3 mit der Boronsäure **46** durchgeführt. Mit Kaliumacetat und [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)chlorid für zwei Tage bei 80 °C in 1,2-Dimethoxyethan und wenig Wasser konnte das Terpyridin **144** erhalten und mit einer Ausbeute von 93 % isoliert werden. Die Kupplung des Terpyridins **92** mit dem Boronsäureester **140** führt also zu einer deutlich höheren Ausbeute bei geringerem Arbeitsaufwand und ist daher der mehrstufigen Entschützungsvariante vorzuziehen.

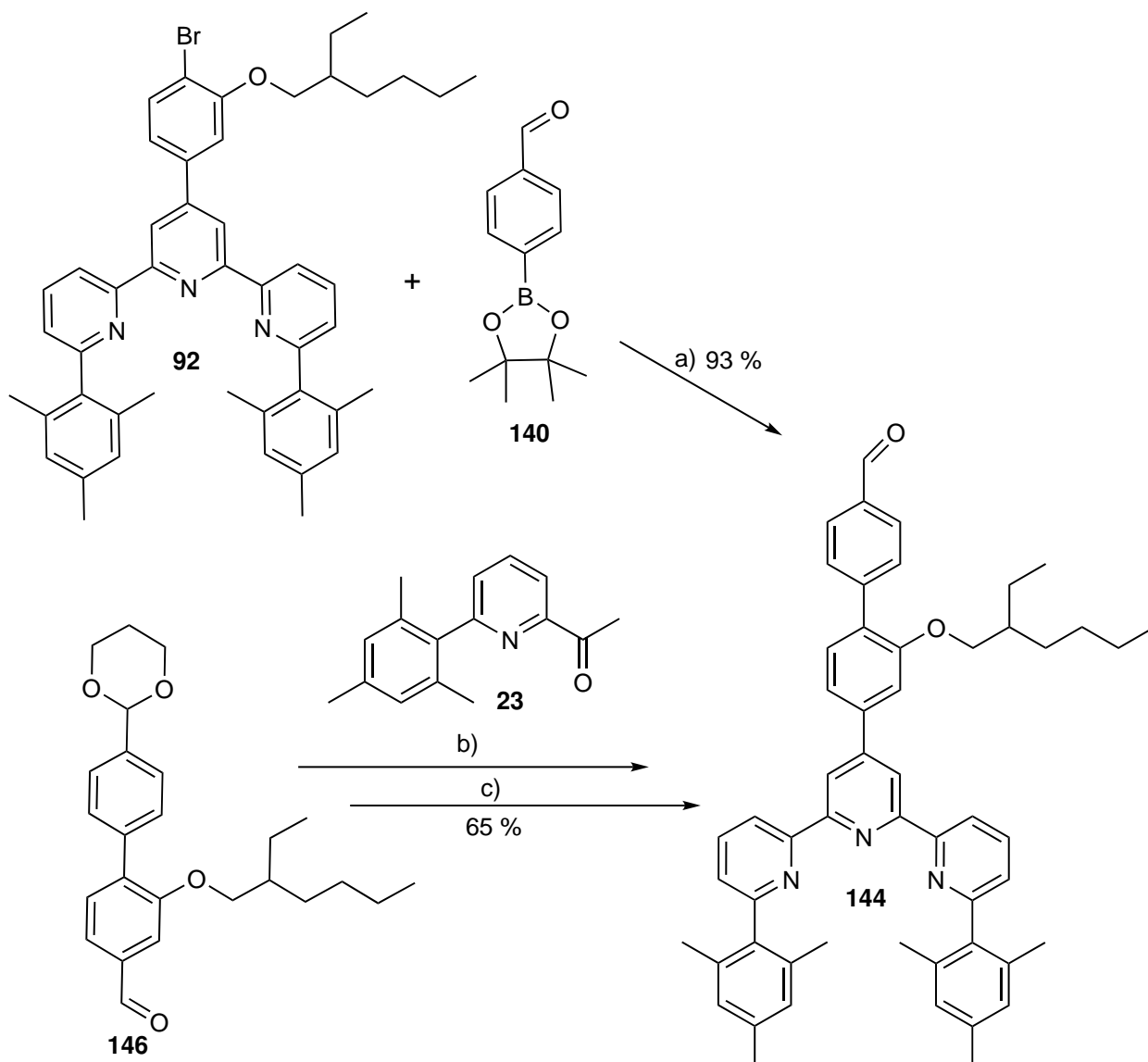


Abb. 4.52: Synthese des Terpyridins **144**. a) [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)chlorid, Kaliumacetat, 1,2-Dimethoxyethan, 2 d, 80 °C. b) Natriumhydroxid, Ethanol, wässrige Ammoniaklösung, 10 d, Rückfluss. c) Tetrahydrofuran, verd. Salzsäure, 3 d, Raumtemperatur.

4.5.2 Terpyridinsubstituierte Amine

Neben den Aldehyden **143** und **144** wurden auch entsprechend terpyridinsubstituierte Amine synthetisiert, sowohl mit als auch ohne Ethylhexyloxysubstituent zur Verbesserung der Löslichkeit.

Zunächst wurde 4-Nitrobenzaldehyd (**148**) mit zwei Äquivalenten des räumlich anspruchsvollen 2-Acetylpyridins **23** mit Natriumhydroxid in Ethanol und wässriger Ammoniaklösung für acht Tage zum Rückfluss erhitzt. Nach wässriger Aufarbeitung wurde das Rohprodukt **149** direkt zum Amin **150** umgesetzt. Für diese Reduktion wurden Eisenpulver und Ammoniumchlorid in einem

4 Orthogonale heteroleptische Terpyridin- und Phenanthrolinkomplexe

Tetrahydrofuran/Wasser-Gemisch (1:1) zugegeben und für einen Tag zum Rückfluss erhitzt. Das Amin **150** konnte anschließend mit einer Ausbeute von 12 % über beide Stufen isoliert werden.

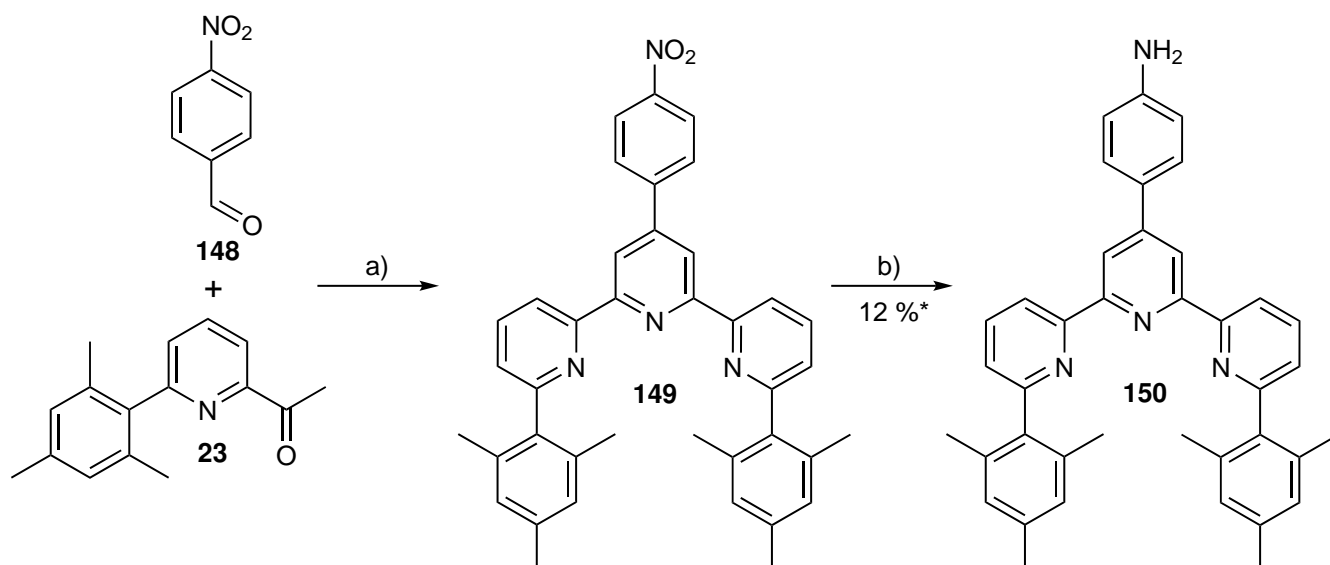


Abb. 4.53: Synthese des Terpyridins **149** mit Reduktion zum Amin **150**. a) Natriumhydroxid, Ethanol, wässrige Ammoniaklösung, 8 d, Rückfluss. b) Eisenpulver, Ammoniumchlorid, Tetrahydrofuran, Wasser, 1 d, Rückfluss.

Die Darstellung des besser löslichen Ethylhexyloxyderivats verlief über die Ethersynthese mit dem Phenol **151** und Ethylhexylbromid **40** in *N,N*-Dimethylformamid mit Kaliumcarbonat nach einem Tag auf 55 °C. Nach wässriger Aufarbeitung konnte der Ether **152** mit einer Ausbeute von 43 % isoliert werden.



Abb. 4.54: Ethersynthese des Aldehyden **152**. a) Kaliumcarbonat, *N,N*-Dimethylformamid, 1 d, 55 °C.

Für die Umsetzung des Aldehyden **152** zum Terpyridin **154** wurden zwei Äquivalente des sterisch anspruchsvollen 2-Acetylpyridins **154** eingesetzt und mit Natriumhydroxid in Ethanol gelöst sowie wässrige Ammoniaklösung zugegeben. Nach fünf Tagen unter Rückfluss entstand ein Öl mit hoher Viskosität, von dem abdekantiert wurde. Anschließend wurde Wasser zugegeben und stark gerührt, um die wasserlöslichen Verunreinigungen aus dem Terpyridin **154** zu entfernen. Diese Prozedur

4.5 Terpyridinsubstituierte Amine und Aldehyde für den Aufbau von Imidazolen

wurde zwei weitere Male wiederholt und dann der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Magnesiumsulfat getrocknet. So wurde das Rohprodukt **154** mit einer Ausbeute von 48 % erhalten und ohne weitere Reinigung zum Amin **155** reduziert. Für die Reduktion wurde analog zu der Reduktion des unsubstituierten Derivats **150** vorgegangen und das Terpyridin **154** mit Eisenpulver sowie Ammoniumchlorid in Tetrahydrofuran/Wasser für sechs Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurde das Amin **155** mit einer Ausbeute von 33 % isoliert.

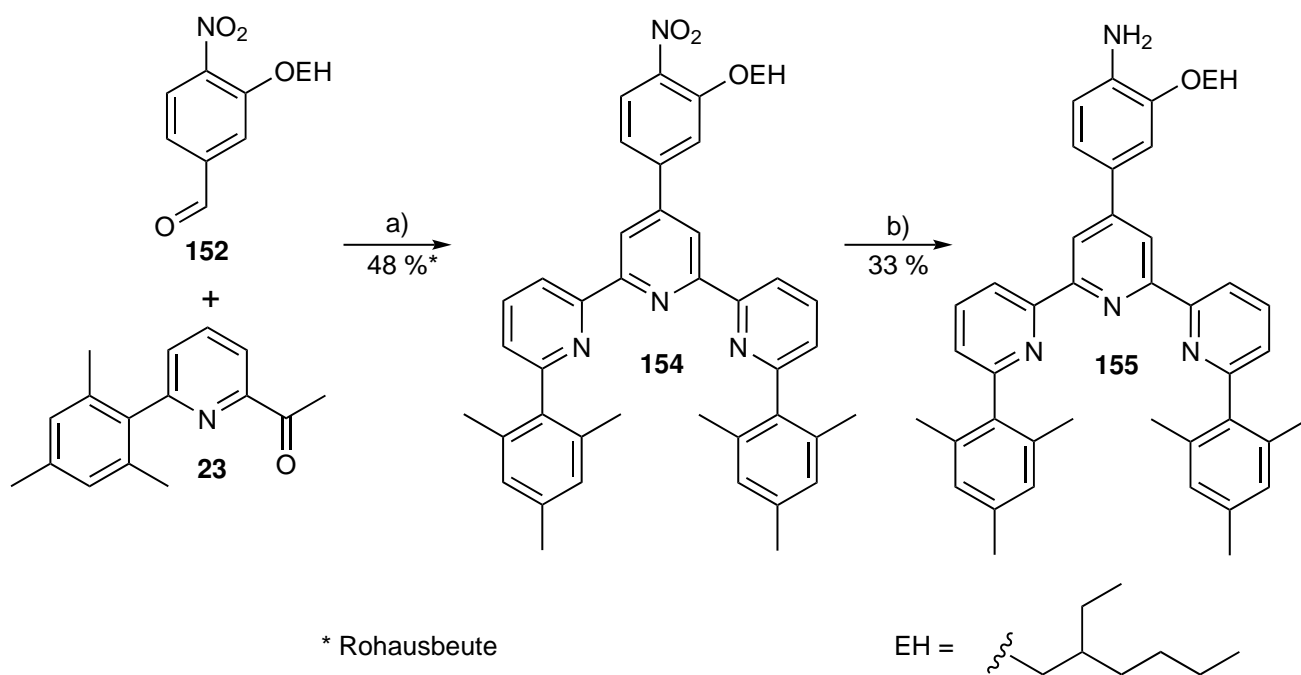


Abb. 4.55: Synthese des Terpyridins **154** und Reduktion zum Amin **155**. a) Natriumhydroxid, Ethanol, wässrige Ammoniaklösung, 5 d, Rückfluss. b) Eisenpulver, Ammoniumchlorid, Tetrahydrofuran/Wasser, 6 h, Rückfluss.

4.5.3 Synthese des AB₂-Bausteins **158**

Die erfolgreiche Darstellung der aldehyd- beziehungsweise aminsubstituierten Terpyridine **143**, **144** und **150**, **155** ermöglichte Imidazolsynthesen mit dem Dion **68** zu AB₂-Bausteinen aus einem Phenanthrolin und zwei räumlich anspruchsvollen Terpyridinen als direkten Reaktionsprodukten.

Während bei dem Aldehyd **144** der Ethylhexyloxysubstituent durch den zusätzlichen Phenylring räumlich weit genug von dem reagierenden Aldehyd entfernt sein dürfte, um die Reaktion nicht zu beeinflussen, könnte die sterische Abschirmung des Ethylhexyloxysubstituenten in *ortho*-Position des reagierenden Amins **155** die Reaktion durchaus beeinträchtigen.

4 Orthogonale heteroleptische Terpyridin- und Phenanthrolinkomplexe

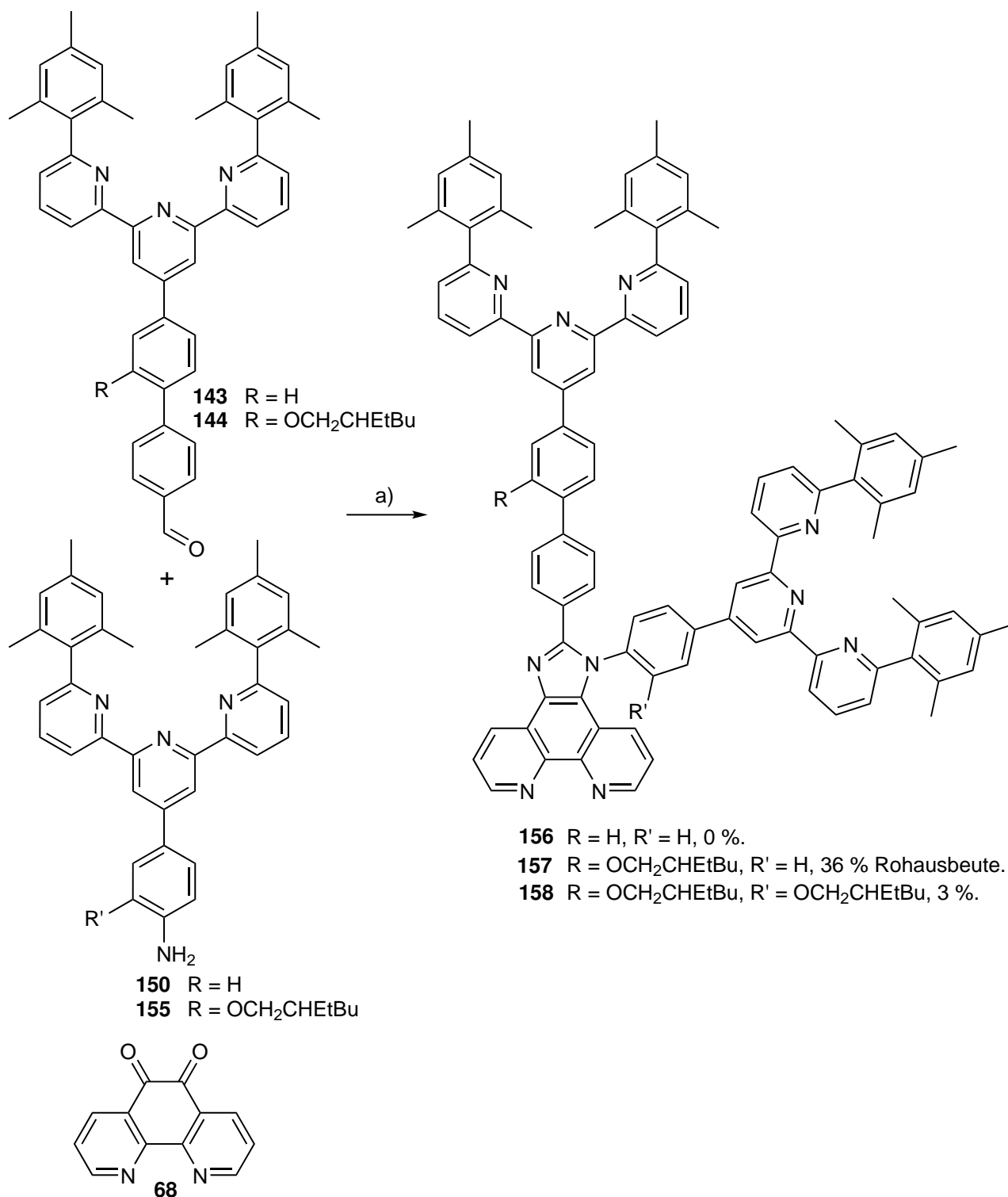


Abb. 4.56: Synthese der Imidazole **156**, **157** und **158**. a) Ammoniumacetat, Essigsäure, 2 d, Rückfluss.

Da von dem unsubstituierten Aldehyd **143** nur wenig Material vorlag, konnte dieser nur mit dem unsubstituierten Amin **150** umgesetzt werden. Dafür wurden der Aldehyd **143**, das Amin **150** und das Dion **68** mit Ammoniumacetat in Essigsäure für zwei Tage zum Rückfluss erhitzt,

4.5 Terpyridinsubstituierte Amine und Aldehyde für den Aufbau von Imidazolen

anschließend auf Eis gegeben, die Lösung mit wässriger Ammoniaklösung auf $\text{pH} = 6$ eingestellt und mit Dichlormethan extrahiert sowie das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt. Nach dieser Reaktion konnte jedoch kein Produkt isoliert werden, lediglich ein Teil der Startmaterialien **143** und **150** konnte zurück erhalten werden.

Im nächsten Versuch wurden in gleicher Art der ethylhexyloxysubstituierte Aldehyd **144** mit dem unsubstituierten Amin **150** eingesetzt. Dabei konnte das Imidazol **157** mit einer Rohausbeute von 35 % erhalten und durch ESI-Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Da die parallel durchgeführte Umsetzung des ethylhexyloxysubstituierten Aldehyden **144** mit dem ethylhexyloxy-substituierten Amin **155** zum Imidazol **158** ebenfalls erfolgreich verlief und durch die beiden Ethylhexyloxysubstituenten hinsichtlich der Löslichkeit des späteren Dendrimers am vielversprechendsten war, wurde nur dieses Imidazol isoliert. Dafür wurden mehrere säulenchromatographische Reinigungen durchgeführt. Abschließend konnte das Imidazol **158** mit einer Ausbeute von 3 % erhalten werden.

Dadurch stand nun ein Verzweigungsbaustein für supramolekulare Dendrimere zur Verfügung, der an ein sterisch anspruchsvolles Phenanthrolin eine weitere Generation durch die Bildung eines heteroleptischen Kupferkomplexes anbinden könnte. An die räumlich anspruchsvollen Terpyridine könnte beispielsweise der zuvor in Kapitel 3.5.1 diskutierte AB_2 -Baustein **53** ebenfalls unter Ausbildung eines heteroleptischen Komplexes mit Zink als Zentralion eine weitere Generation aufbauen. Die Ausbildung dieser Komplexe wurde im folgenden untersucht.

4.5.4 Koordinationseigenschaften des AB_2 -Bausteins **158** in Chloroform

Für die Untersuchung der komplexbildnerischen Eigenschaften des AB_2 -Bausteins **158** wurden die bereits zuvor diskutierten Liganden verwendet (Abbildung 4.57), sowie Zinktriflat als Quelle für das Zentralatom der Terpyridinkomplexe und Tetrakis(acetonitril)-kupfer(I)hexafluorphosphat als Quelle für das Zentralatom der Phenanthrolinkomplexe genutzt.

Hinsichtlich einer späteren Umsetzung mit dem in Kapitel 3.5.1 vorgestellten AB_2 -Baustein **53**, welcher zwei Aldehyde zur Umsetzung mit NH-Substraten beinhaltet und daher auf Chloroform als Lösungsmittel optimiert wurde, schien Chloroform auch für die Untersuchungen der AB_2 -Verbindung **158** sinnvoll. Da das Kupfersalz in Chloroform löslich war, wurde davon sowie von allen in Abbildung 4.57 gezeigten Liganden eine Maßlösung mit den in Tabelle 4.3 gezeigten Konzentrationen angefertigt.

Da sich Zinktriflat nicht in Chloroform löst, wurden 4.18 mg davon abgewogen und mit der stöchiometrischen Menge des sterisch ungehinderten Terpyridins **42** versetzt. Durch die Koordination des Liganden kann das Zink in Lösung gebracht und direkt als 1:1-Lösung mit dem Terpyridin **42** zugegeben werden.

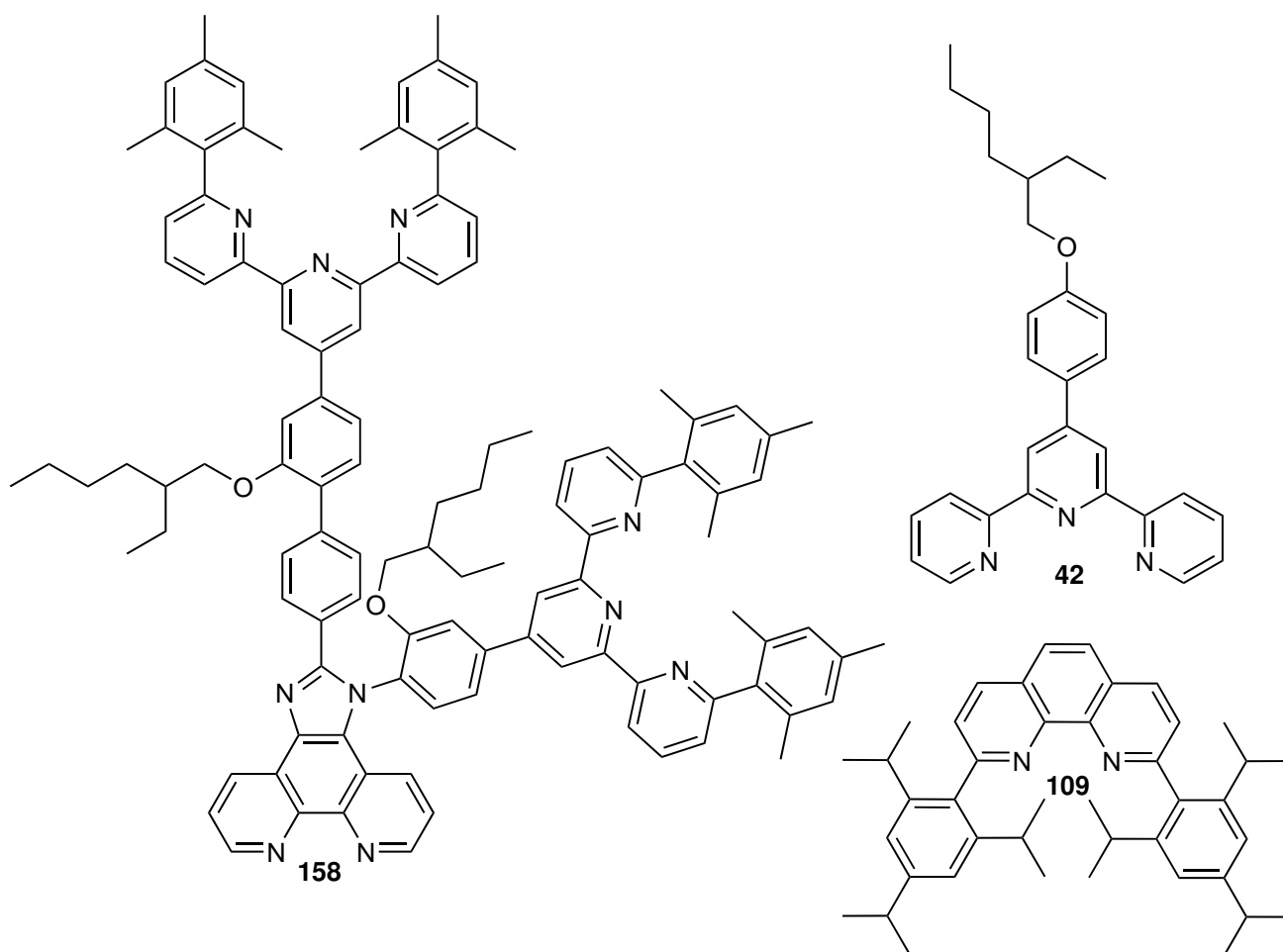


Abb. 4.57: AB₂-Baustein **158** und für die Untersuchung der heteroleptischen Komplexe verwendete komplementäre Liganden **42** und **109**.

Tab. 4.3: Konzentrationen der Maßlösungen.

Substanz	Konzentration [mol · L ⁻¹]
158	1.2 · 10 ⁻³
109	34 · 10 ⁻³
42	67 · 10 ⁻³
[Cu(CH ₃ CN) ₄]PF ₆	9.5 · 10 ⁻³

Um die einzelnen Signale besser zuordnen zu können, wurde jedoch zunächst versucht, ausschließlich die Kupfer-Phenanthrolinkomplexe zu bilden, anstatt direkt alle drei Liganden in **158** umzusetzen. Dafür wurde zunächst eine exakte 1:1-Lösung des AB₂-Bausteins **158** mit dem räumlich anspruchsvollen Phenanthrolin **109** hergestellt und die genaue Stöchiometrie durch ¹H-NMR-Spektroskopie überprüft. Anschließend wurde ein Äquivalent des Kupfersalzes zugegeben (das entsprechende ¹H-NMR-Spektrum ist in Abbildung 4.58 c gezeigt). Zum Vergleich sind ebenfalls die ¹H-NMR-Spektren des AB₂-Bausteins **158** (Spektrum a) und des sterisch gehinderten Phenanthrolins (Spektrum b) gezeigt.

Deutlich wird, dass die Signale des AB₂-Bausteins **158** aus Spektrum a zwar in Spektrum c noch zu sehen sind, jedoch eine deutlich geringere Intensität als die Signale des freien Phenanthrolins **109** aufweisen. Diese sehen, verglichen mit den Signalen aus Spektrum b, gleich aus und weisen keine Verschiebung auf. Weder die Signale des Phenanthrolins **109**, noch die Signale des AB₂-Bausteins **158** sind in Spektrum c verschoben, gleichzeitig ist die Intensität der Signale des AB₂-Bausteins **158** jedoch deutlich geringer als die Intensität der Signale des Phenanthrolins **109**. Daraus kann geschlossen werden, dass der AB₂-Baustein **158** die Kupferionen koordiniert und dann als unlöslicher Feststoff aus der Lösung ausgefallen ist.

Da das Phenanthrolin in **158** keine sterische Hinderung aufweist, ist ebenfalls die Bildung homoleptischer Komplexe möglich. Außerdem ist denkbar, dass die freien Terpyridine, durch ihre Flexibilität möglicherweise mit weniger als drei Stickstoffatomen, ebenfalls an das Kupfer koordiniert haben und dadurch polymerartige, unlösliche Strukturen entstanden sind.

Deshalb wurde als nächstes der AB₂-Baustein **158** vorgelegt und gleichzeitig zwei Äquivalente der Zn·**42**-Lösung sowie ein Äquivalent einer neu angefertigten Cu·**109**-Lösung zugegeben (¹H-NMR-Spektrum d in Abbildung 4.58). In Spektrum d wird deutlich, dass keine Phenanthrolinsignale des räumlich anspruchsvollen Liganden **109** aus Spektrum b mehr zu sehen sind. Auch sind keine Signale des AB₂-Bausteins **158** mehr sichtbar. Beide Spezies sind vermutlich durch Bildung unlöslicher Rückstände dem System entzogen worden. Stattdessen ist eine eindeutige Terpyridinspezies in Spektrum d erkennbar. Diese stimmt mit dem homoleptischen 2:1-Komplex des sterisch ungehinderten Terpyridins **42** mit Zink aus Spektrum e überein. Zum Vergleich ist in Abbildung 4.58 f das ¹H-NMR-Spektrum des 1:1-Komplexes des Terpyridins **42** mit Zink gezeigt. Die verbreiterten Signale sprechen für ein dynamisches System mit einem schnellen Ligandentausch relativ zur NMR-Zeitskala. In Abbildung 4.58 g ist das ¹H-NMR-Spektrum des freien Terpyridins **42** gezeigt.

Zusammenfassend wird aus den Spektren c und d erkennbar, dass der AB₂-Baustein **158** mit den gewählten komplementären Liganden **109** und **42** und Zink sowie Kupfer als Zentralatomen nicht den dreifachen heteroleptischen Komplex ausprägt, sondern unlösliche Spezies bildet. Dies wird deutlich, da nur der freie Ligand **109** aus Spektrum b in Spektrum c sowie nur der 2:1-Komplex aus Spektrum e in Spektrum d sichtbar wird, sowie keinerlei Verschiebung der ursprünglichen Signale

4 Orthogonale heteroleptische Terpyridin- und Phenanthrolinkomplexe

erkennbar ist. Bei der stöchiometrisch genauen 1:1:1:2:2-Zugabe konnte nur der homoleptische 2:1-Komplex des sterisch ungehinderten Terpyridins **42** in der Lösung detektiert werden (Spektrum d). Folglich muss der AB₂-Baustein **158** mit dem Kupfer sowie dem komplementären Phenanthrolin **109** und dem Zink mit einem ungehinderten Terpyridin **159** unlösliche Spezies gebildet haben.

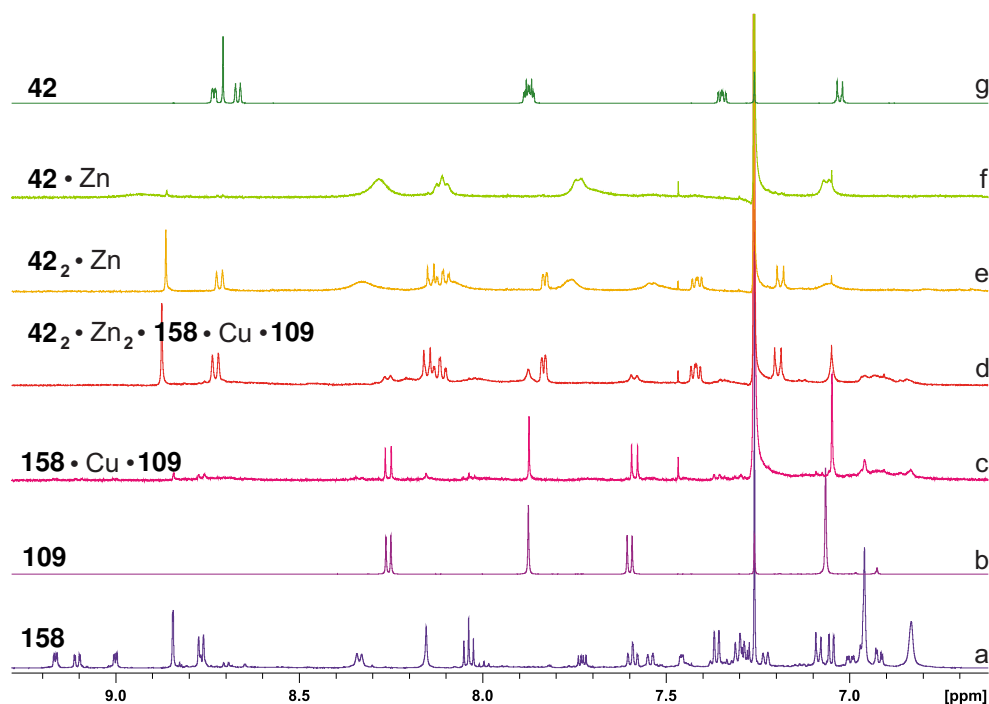


Abb. 4.58: ¹H-NMR-Spektren in Chloroform-d₁. a: AB₂-Baustein **158**. b: Phenanthrolin **109**. c: AB₂-Baustein **158** mit einem Phenanthrolin **109** und einem Cu. d: AB₂-Baustein **158** mit einem **109**, einem Cu, zwei Terpyridinen **42**, zwei Zn. e: zwei **42** mit Zn. f: **42** mit einem Zn. g: freies Terpyridin **42**.

Nachdem weder durch die zuvor diskutierte vorherige Bildung des heteroleptischen Phenanthrolin-komplexes aus dem AB₂-Baustein **158** und dem räumlich anspruchsvollen Phenanthrolin **109** mit Kupfer, noch durch die gleichzeitige Zugabe der 1:1-Lösungen der beiden zu dem AB₂-Baustein komplementären Liganden mit den jeweiligen Zentralatomen Zink und Kupfer die Bildung der heteroleptischen Komplexe nachgewiesen werden konnte, wurde in einem letzten Schritt die Zugabereihenfolge variiert und die 1:1-Lösung des sterisch ungehinderten Terpyridins **42** mit Zink vorgelegt. Direkt danach wurde zuerst der AB₂-Baustein **158** und dann die 1:1-Lösung des Phenanthrolins **109**·Cu zugegeben (¹H-NMR-Spektrum c in Abbildung 4.59).

In Abbildung 4.59 a ist außerdem das ¹H-NMR-Spektrum des AB₂-Bausteins, in Spektrum b das ¹H-NMR-Spektrum des sterisch gehinderten Phenanthrolins **109**, in Spektrum d das ¹H-NMR-Spektrum des homoleptischen 2:1-Komplexes des sterisch ungehinderten Terpyridins **42** mit Zink, in Spektrum e das ¹H-NMR-Spektrum des 1:1-Komplexes des sterisch ungehinderten Terpyridins

42 mit Zink sowie in Spektrum f das ^1H -NMR-Spektrum des unkoordinierenden Terpyridins **42** gezeigt.

Bei Vergleich von Abbildung 4.59 c, welches das ^1H -NMR-Spektrum des potentiellen dreifachen heteroleptischen Komplexes zeigt, mit den Spektren a und b, welche die ^1H -NMR-Spektren des freien sterisch gehinderten Liganden **158** und **109** zeigen, wird deutlich, dass in Spektrum c ein charakteristisches neues Signal bei 6.24 ppm zu sehen ist. Dies kann, wie bereits diskutiert, auf die erfolgreiche Bildung eines heteroleptischen Komplexes zurückgeführt werden. Bei dem Signal handelt es sich vermutlich entweder um die verschobenen Mesitylprotonen des AB_2 -Bausteins **160** oder um die verschobenen Triisopropylphenylprotonen des Phenanthrolins **109**. Da das Signal eher breit ist und möglicherweise aus der Überlagerung verschiedener ähnlicher Protonen resultiert, wäre auch die Bildung mehrerer, verschiedener heteroleptischer Komplexe denkbar.

Bei Vergleich des Spektrums c mit dem Spektrum d des homoleptischen 2:1-Komplexes des Terpyridins **42** mit Zink wird außerdem deutlich, dass dieser in Spektrum c ebenfalls vorliegt.

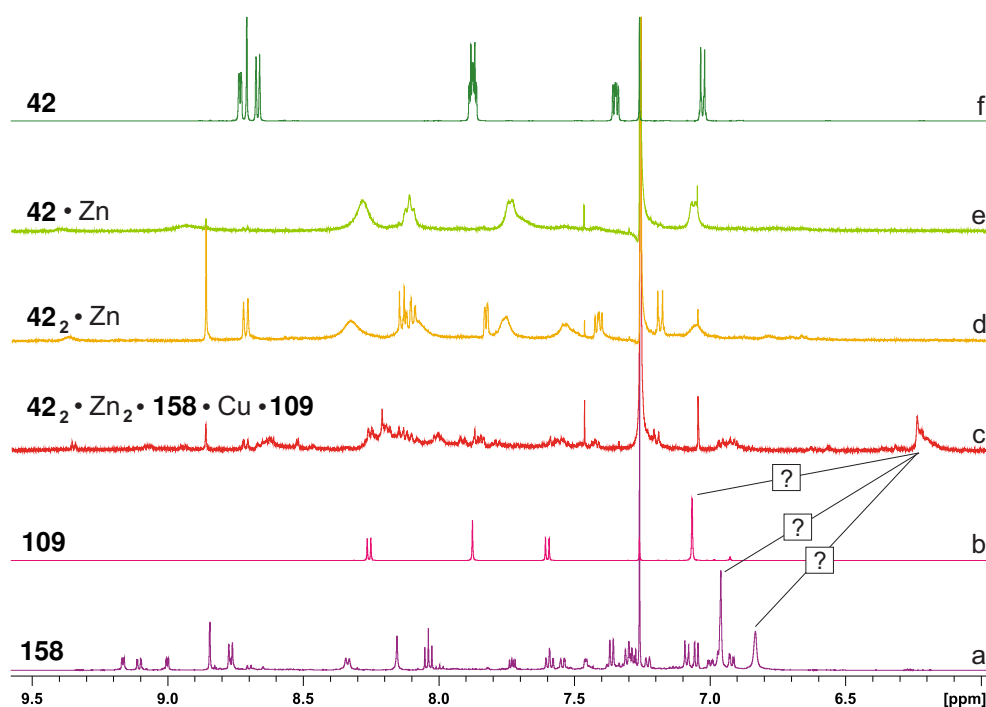


Abb. 4.59: ^1H -NMR-Spektren in Chloroform- d_1 . a: AB_2 -Baustein **158**. b: Phenanthrolin **109**. c: AB_2 -Baustein **158** mit einem **109**, einem Cu, zwei Terpyridinen **42**, zwei Zn. d: zwei **42** mit Zn. e: **42** mit Zn. f: freies Terpyridin **42**. Fragezeichen: Welches der markierten Signale in den Spektren a und b zu dem neuen Signal in Spektrum c verschoben wird, konnte nicht genau bestimmt werden.

Zusammenfassend konnte also durch die Veränderung der Zugabereihenfolge mindestens ein heteroleptischer Komplex erfolgreich gebildet werden, wie durch das neue Signal bei 6.24 ppm deutlich wird. Ob dieser auf eine Komplexierung mit dem sterisch gehinderten Phenanthrolin

109 oder auf eines der räumlich anspruchsvollen Terpyridine aus **158** zurückzuführen ist, kann nicht abschließend geklärt werden. Denkbar ist auch die Bildung verschiedener heteroleptischer Komplexe, die zu einer Signalüberlagerung in diesem Bereich führen könnten. Gleichzeitig sind aber auch Signale des homoleptischen 2:1-Komplexes aus Spektrum d in Spektrum c sichtbar und es kommt außerdem zu der Bildung vieler Multipletts, die nicht genauer ausgewertet werden können. Da sich bei der Zusammengabe auch ein feiner Niederschlag im NMR-Röhrchen bildete, wurden so einige der Liganden dem System entzogen. Die Bildung des geplanten dreifachen heteroleptischen Komplexes ist daher unwahrscheinlich.

Da der AB₂-Baustein **158** aufgrund der zweifachen Ethylhexyloxysubstitution bereits mit stark löslichkeitsfördernden Gruppen versehen war, wurde auf eine weitere Modifikation dessen verzichtet. Auch das Terpyridin **42** verfügt aufgrund des Ethylhexyloxyrests bereits über eine außerordentlich gute Löslichkeit und das Phenanthrolin **109** dürfte mit den verdrillten Triisopropylphenylgruppen in 2- und 9-Position ebenfalls eher förderlich für die Löslichkeit sein.

Auch wenn Chloroform als Lösungsmittel hinsichtlich der späteren Verbindung mit dem in Kapitel 3.5.1 vorgestellten AB₂-Baustein **53** die beste Wahl ist, wurde sowohl in der eigenen Masterarbeit^[10] als auch in der Masterarbeit von JERYE^[53] Aceton als gutes Lösungsmittel für die Bildung der heteroleptischen Komplexe verwendet. In beiden Arbeiten konnte in Aceton die vollständige Umsetzung der Modellsysteme aus Terpyridinen und Phenanthrolinen beobachtet und nachgewiesen werden, obwohl diese eine schlechtere Löslichkeit als die hier verwendeten Liganden aufwiesen. Deshalb wurde im Folgenden versucht, den AB₂-Baustein **158** mit den Liganden **109** und **42** in Aceton zum dreifachen heteroleptischen Komplex umzusetzen.

4.5.5 Koordinationseigenschaften des AB₂-Bausteins **158** in Aceton

Da sowohl das heteroleptische Phenanthrolinsystem als auch das heteroleptische Terpyridinsystem bereits getrennt voneinander die vollständige Umsetzung zu den jeweiligen heteroleptischen Komplexen in Aceton als Lösungsmittel gezeigt hatten, wurde dieses für die Bildung des dreifachen heteroleptischen Komplexes mit dem AB₂-Baustein **158** von Chloroform zu Aceton variiert. Die Konzentrationen der Maßlösungen sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Abbildung 4.60 a zeigt das ¹H-NMR-Spektrum des AB₂-Bausteins **158**, Abbildung 4.60 b das ¹H-NMR-Spektrum des sterisch anspruchsvollen Phenanthrolins **109** und Abbildung 4.60 f das ¹H-NMR-Spektrum des ungehinderten Terpyridins **42**. In Abbildung 4.60 c ist das ¹H-NMR-Spektrum des potentiellen dreifachen heteroleptischen Komplexes mit Zink und Kupfer als Zentralatomen gezeigt. Bei Vergleich von Spektrum c mit den Spektren der freien Liganden **158** (Spektrum a), **109** (Spektrum b) und **42** (Spektrum f) wird deutlich, dass keine der ursprünglichen Signale aus den Spektren a, b und f in Spektrum c enthalten sind. Für die erfolgreiche Bildung des dreifachen heteroleptischen Komplexes fehlen aber zum einen die charakteristischen hochfeldverschobenen

4.5 Terpyridinsubstituierte Amine und Aldehyde für den Aufbau von Imidazolen

Signale der Mesitylen- oder Triisopropylphenylprotonen, zum anderen ist die Gesamtanzahl der Signale deutlich zu gering, um den AB₂-Baustein **158** zu enthalten (vergleiche Spektrum a aus Abbildung 4.60).

Tab. 4.4: Konzentrationen der Maßlösungen.

Substanz	Konzentration [mol · L ⁻¹]
158	12 · 10 ⁻³
109	36 · 10 ⁻³
42	50 · 10 ⁻³
[Cu(CH ₃ CN) ₄]PF ₆	19 · 10 ⁻³
Zn(OTf) ₂	15 · 10 ⁻³

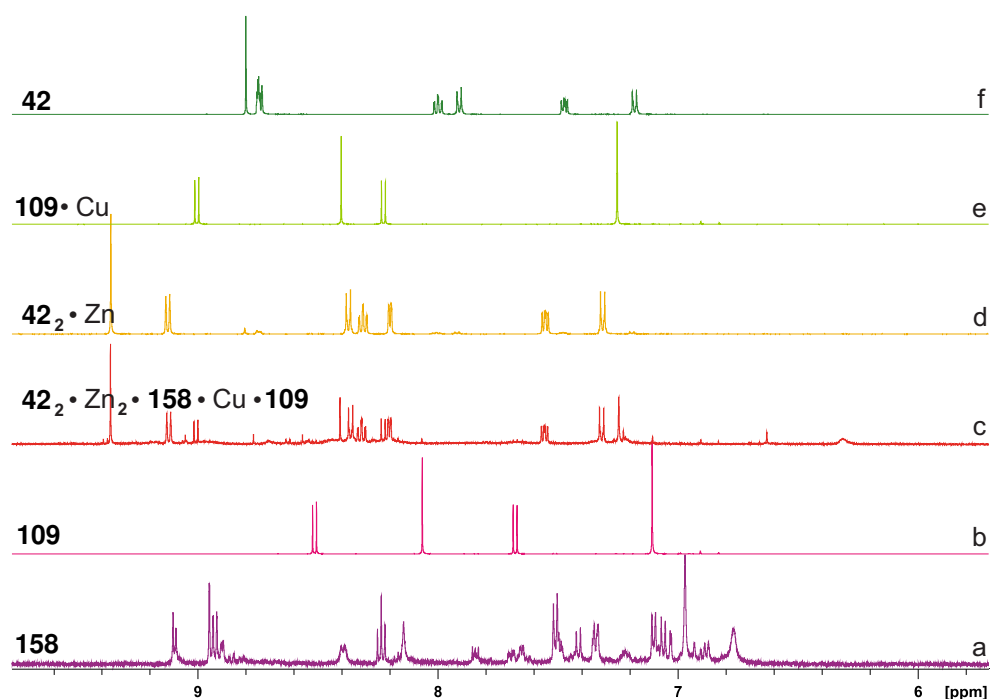


Abb. 4.60: ¹H-NMR-Spektren in Aceton-d₆. a: AB₂-Baustein **158**. b: Phenanthrolin **109**. c: AB₂-Baustein **158** mit einem Cu, einem **109**, zwei Terpyridinen **42**, zwei Zn. d: zwei **42** mit Zn. e: **109** mit Cu. f: freies Terpyridin **42**.

Deshalb wurden für die eindeutige Zuordnung der Signale und den besseren Vergleich der Spektren alle weiteren möglicherweise gebildeten Komplexe in Aceton-d₆ gemessen. In Abbildung 4.60 d ist das ¹H-NMR-Spektrum des homoleptischen 2:1-Komplexes des sterisch ungehinderten Terpyridins **42** mit Zink gezeigt. Bei Vergleich mit Spektrum c wird deutlich, dass dieser gemeinsam mit

4 Orthogonale heteroleptische Terpyridin- und Phenanthrolinkomplexe

einer weiteren Spezies in Spektrum c vorliegt. Die andere Spezies konnte als der 1:1-Komplex des Phenanthrolins **109** mit Kupfer (Spektrum e) identifiziert werden.

Da keine weiteren Signale in Spektrum c in Abbildung 4.60 sichtbar sind, wird deutlich, dass auch der Wechsel des Lösungsmittels nicht zu einer erfolgreichen Bildung des dreifachen heteroleptischen Komplexes um den AB₂-Baustein **158** führte. Stattdessen konnte erneut, wie in den vorherigen Versuchen in Chloroform, der homoleptische 2:1-Terpyridinkomplex aus **42** mit Zink nachgewiesen werden. Zusätzlich dazu konnte ebenfalls der 1:1-Komplex des sterisch anspruchsvollen Phenanthrolins **109** mit Kupfer identifiziert werden. Daraus kann geschlossen werden, dass der AB₂-Baustein **158** erneut durch Bildung unlöslicher Komplexe, möglicherweise auch mit sich selbst, dem System entzogen wurde.

Zusammenfassend war es also weder in Chloroform noch in Aceton als Lösungsmittel möglich, den AB₂-Baustein **158** zum dreifachen heteroleptischen Komplex umzusetzen. In weiterführenden Arbeiten könnten noch andere Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische getestet werden, da das proof-of-concept in Kapitel 4 die exklusive und vollständige Bildung der heteroleptischen Komplexe innerhalb einer Ligandenspezies zeigte, wenn die einzelnen Terpyridin und Phenanthrolinliganden mit den Metallionen Kupfer und Zink in eine 1:1:1:1:1-Lösung zusammengegeben wurden. Somit sollte die Umsetzung eines AB₂-Bausteins mit zwei sterisch anspruchsvollen Terpyridinliganden und einem sterisch ungehinderten Phenanthrolin zu einem dreifachen heteroleptischen Komplex grundsätzlich möglich sein. Die grundsätzliche Idee, einen AB₂-Baustein um ein Phenanthrolin über eine RADZISZEWSKI-Synthese mit jeweils einem bereits vorsubstituierten Amin und Aldehyd zum Aufbau des Imidazols durchzuführen, erwies sich jedoch als erfolgreich und könnte für den Aufbau weiterer AB₂-Bausteine mit anderen zum Phenanthrolin orthogonalen Erkennungsdomänen genutzt werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit sollten sowohl heteroleptische Phenanthrolin- als auch heteroleptische Terpyridinkomplexe für den orthogonalen Aufbau supramolekularer Dendrimere untersucht werden. Außerdem sollte die reversible kovalente Bindungsbildung von Aldehyden mit Aminen, sowie verwandten Verbindungen, zu C=N-Bindungen als weitere orthogonale Verknüpfungsmöglichkeit eine Kombination von supramolekularer Chemie mit *dynamisch kovalenter Chemie* bilden. Dafür galt es, verschiedene Dendrimerbausteine mit den oben genannten Erkennungsdomänen zu synthetisieren und in Kombination miteinander hinsichtlich der thermodynamisch kontrollierten Dendrimerbildung zu untersuchen.

Heteroleptische Phenanthrolin- und Terpyridinkomplexe als zueinander orthogonale Erkennungsdomänen

In einem proof-of-concept (Kapitel 4) wurde die Eignung heteroleptischer Terpyridin-Zink-Komplexe und heteroleptischer Phenanthrolin-Kupfer-Komplexe als zueinander orthogonale Erkennungsdomänen überprüft.

Durch Verschiebung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum und einen Vergleich der separat voneinander gemessenen heteroleptischen Komplexe (Kapitel 4, Abbildung 4.3) konnte erfolgreich nachgewiesen werden, dass sich auch in einer 1:1:1:1:1-Lösung aller Komponenten exklusiv die aus einem Ligandenpaar bestehenden heteroleptischen Komplexe (Abbildung 5.1) vollständig bilden. Dies eröffnet die Nutzung heteroleptischer Terpyridin-Zink-Komplexe mit heteroleptischen Phenanthrolin-Kupfer-Komplexen als orthogonale Erkennungsdomänen für die supramolekulare Dendrimer-synthese.

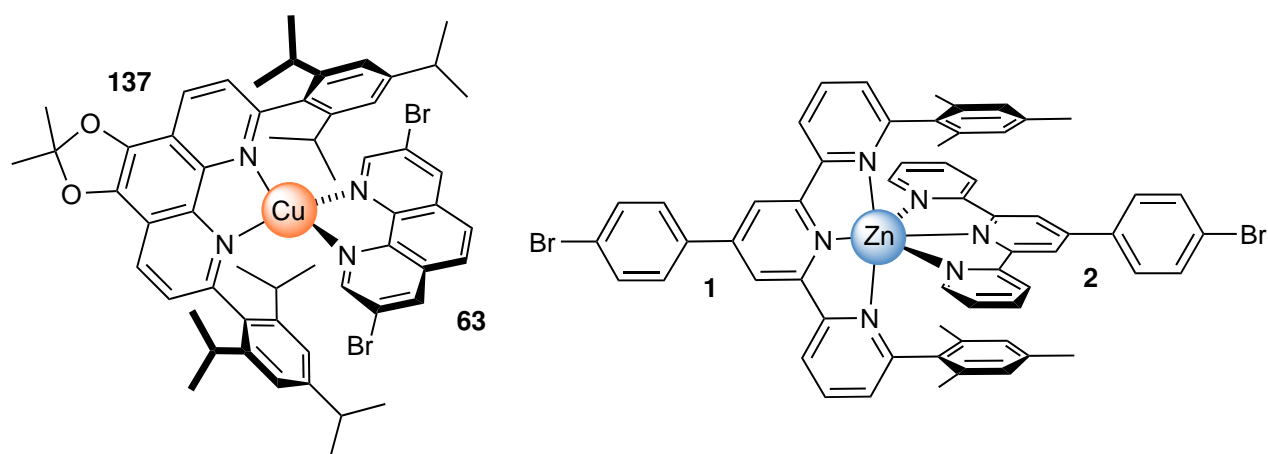


Abb. 5.1: Orthogonale heteroleptische Phenanthrolin- und Terpyridinkomplexe.

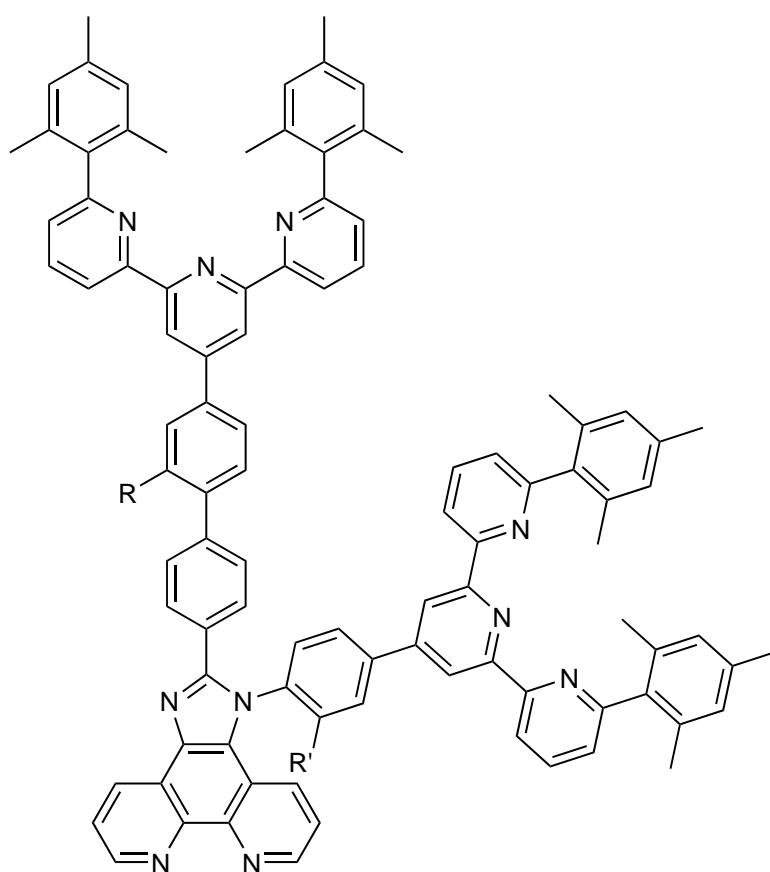
Die Voruntersuchungen im Rahmen des proof-of-concepts führten zur Synthese von AB_x -Verzweigungsbausteinen, welche Terpyridinliganden mit Phenanthrolinliganden kombinieren sollten.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Aufgrund der besseren Löslichkeit erwies sich hierbei die Anbindung des Phenanthrolins mittels einer RADZISZEWSKI-Synthese zur Imidazolbildung (Kapitel 4.1) als zielführend.

Die NH-Imidazole wurden aus 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion (**68**) und einem Aldehyd in Anwesenheit von Ammoniumacetat in Essigsäure synthetisiert. Durch ergänzende Zugabe des ethylhexyloxysubstituierten Amins **127** wurde unmittelbar das in 2-Position substituierte Imidazol **128** erhalten, wodurch die Löslichkeit dieser und ähnlicher Verbindungen in Chloroform deutlich verbessert werden konnte. Die zweifache Verbindung von Terpyridinen- oder Terpyridinvorstufen mit verschiedenen Imidazolen des zuvor genannten Musters, beispielsweise durch SUZUKI-Kupplungen oder WILLIAMSON-Ethersynthesen, waren jedoch aus unterschiedlichen Gründen nicht erfolgreich.

Aus diesem Grund wurden vorsubstituierte Amine und Aldehyde hergestellt, welche räumlich anspruchsvolle Terpyridinliganden enthielten und in einer finalen RADZISZEWSKI-Synthese mit dem Diketon **68**, durch den Aufbau des Imidazols, die Synthese eines AB₂-Bausteins mit einem Phenanthrolinligand und zwei Terpyridinliganden ermöglichten.



157 R = OCH₂CHEtBu, R' = H

158 R = OCH₂CHEtBu, R' = OCH₂CHEtBu

Abb. 5.2: Erfolgreich hergestellte AB₂-Bausteine mit einem Phenanthrolinliganden und zwei räumlich anspruchsvollen Terpyridinliganden **157** und **158**.

Da die schlechte Löslichkeit der heteroleptischen Komplexe in Chloroform bereits bekannt war, wurde jeweils ein ethylhexyloxysubstituiertes sowie ein unsubstituiertes Aldehyd/Amin-Derivat synthetisiert und in verschiedenen Kombinationen zu den Imidazolen umgesetzt.

Dadurch konnten zwei ähnliche AB₂-Bausteine mit jeweils einem Phenanthrolinliganden und zwei räumlich anspruchsvollen Terpyridinliganden erhalten werden: Imidazol **157** mit einem Ethylhexyloxysubstituenten und Imidazol **158** mit zwei Ethylhexyloxysubstituenten. Da letzterer die bessere Löslichkeit in Chloroform aufweisen dürfte, wurde nur dieser vollständig mit einer Gesamtausbeute von 10 % über fünf Stufen, von denen drei konvergent verliefen, isoliert.

Die potentielle AB₂-Verzweigungseinheit **158** wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie hinsichtlich der dreifachen Bildung heteroleptischer Komplexe mit dem ethylhexyloxysubstituierten Terpyridin **42** sowie dem räumlich anspruchsvollen Phenanthrolin **109** als komplementäre Liganden in deuteriertem Chloroform untersucht.

Durch eine Variation der Zugabereihenfolge konnte mindestens ein heteroleptischer Komplex erfolgreich gebildet werden, wie die charakteristische Verschiebung des Signals der Mesitylen/Phenylprotonen zu 6.24 ppm zeigt (Abbildung 4.59 c in Kapitel 4.5). Ob diese auf eine Komplexbildung mit dem sterisch gehinderten Phenanthrolin **109** oder auf eines der räumlich anspruchsvollen Terpyridine aus **158** zurückzuführen ist, konnte nicht abschließend geklärt werden. Möglich ist auch die Bildung verschiedener heteroleptischer Komplexe, die zu einer Signalüberlagerung in diesem Bereich führen könnten.

Trotz der mehrfachen Ethylhexyloxysubstitution wurde während der Zugabe ein unlöslicher Niederschlag gebildet, welcher nicht näher analysiert werden konnte. Die vollständige, dreifache Bildung der heteroleptischen Komplexe konnte folglich nicht nachgewiesen werden. Eine Variation des Lösungsmittels von Chloroform zu Aceton führte ebenfalls nicht zur Bildung des dreifachen heteroleptischen Komplexes.

Zusätzlich zu der Kombination von einem Phenanthrolinliganden mit zwei Terpyridinliganden konnte im Rahmen einer Testreaktion außerdem der Trialdehyd **108** als potentieller AB₃-Baustein für den in Kapitel 3 diskutierten orthogonalen Aufbau supramolekularer Dendrimere durch die Verbindung von heteroleptischen Komplexen und C=N-Bindungen als orthogonale Verknüpfungsmöglichkeiten erhalten werden. Dieser wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie hinsichtlich der Bildung des heteroleptischen Komplexes (Abbildung 5.3) mit dem komplementären Phenanthrolin **109** untersucht.

Abbildung 4.33 b in Kapitel 4.2.1 zeigt den freien Liganden **109** im Überschuss, wodurch der gebildete Niederschlag als homoleptischer **108**₂·Cu-Komplex identifiziert wurde. Einige kleinere Signale sprechen jedoch auch für die erfolgreiche Bildung des heteroleptischen **108**·Cu·**109**-Komplexes. Für die Verwendung des AB₃-Bausteins **108** als Verzweigungseinheit für supramolekulare Den-

drimere in Chloroform müsste vermutlich die Löslichkeit durch Einführung löslichkeitsfördernder Substituenten erhöht werden. Da im Rahmen dieser Arbeit jedoch bereits ein ähnlicher AB₂-Baustein **53** erfolgreich synthetisiert wurde und die Anbindung an das Dendrimer über einen heteroleptischen Terpyridinkomplex und der Überführung der beiden Aldehydgruppen in Oxime vollständig gelang, wurde der AB₃-Baustein **108** an dieser Stelle nicht weiter modifiziert.

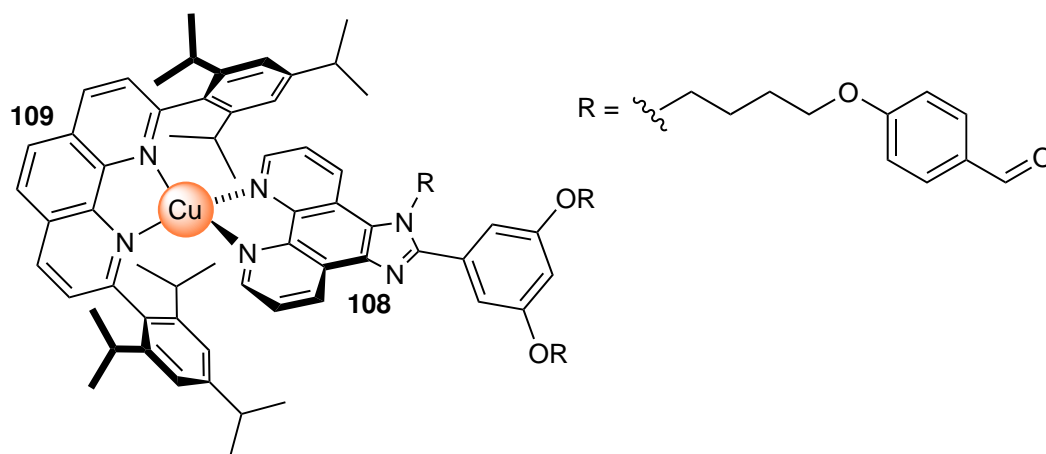


Abb. 5.3: Heteroleptischer Komplex der Phenanthroline **108** und **109** mit Kupfer.

Kombination von heteroleptischen Komplexen mit dynamisch-kovalenter Chemie

Insgesamt wurden fünf AB₂-Bausteine (Abbildung 5.4) mit verschiedenen Kombinationen aus Aldehyden und Terpyridinliganden als orthogonale Erkennungsdomänen synthetisiert, charakterisiert und hinsichtlich ihres Potentials für die Verwendung als orthogonale Verzweigungsbausteine für den Aufbau eines supramolekularen Dendrimers untersucht.

Der AB₂-Baustein **20** mit zwei sterisch ungehinderten Terpyridinen und einem Aldehyd konnte mit einer Gesamtausbeute von 10 % über drei Stufen erhalten werden (Kapitel 3.2.1). Die Ausbeute der letzten Stufe, einer Oxidation des Benzylalkohols **19** zum Aldehyd **20**, konnte nur durch das ¹H-NMR-Spektrum mittels einer Titration der Ligandenlösung gegen eine Mesitylenlösung bekannter Konzentration bestimmt werden, da die Substanz Verunreinigungen enthielt, die im ¹H-NMR-Spektrum nicht sichtbar waren.

Trotzdem wurde der AB₂-Baustein **20** hinsichtlich seiner komplexbildnerischen Eigenschaften untersucht und aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindung Dimethylsulfoxid-d₆ als Lösungsmittel verwendet. Als komplementärer Ligand wurde das sterisch ungehinderte Terpyridin **1** zugegeben und das **20**·Zn₂·**1**₂-System mittels ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht. Ein Niederschlag im NMR-Röhrchen bei Zusammengabe der Lösungen und ein stark verbreiteter Signalsatz in Abbildung 3.12 aus Kapitel 3.2.3 zeigte die geringe Löslichkeit der Komplexe des AB₂-Bausteins **20**, weshalb dieser als Verzweigungselement für ein supramolekulares Dendrimer ungeeignet ist.

Der hohe Anteil des freien Liganden **1** wies außerdem auf die Bildung homoleptischer Komplexe des Diterpyridins **20** und der daraus resultierenden Bildung unlöslicher, polymerartiger Strukturen hin.

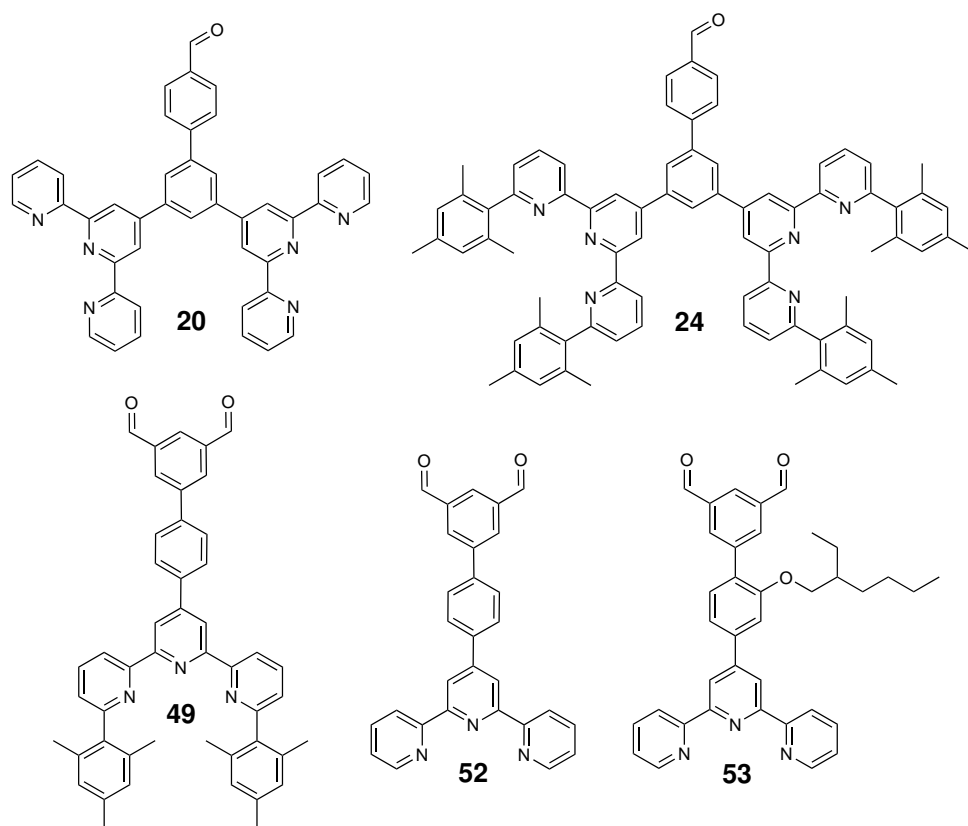


Abb. 5.4: Synthetisierte und untersuchte AB₂-Bausteine mit einer Kombination von Terpyridinliganden und Aldehyden.

Um die Bildung homoleptischer Komplexe des Diterpyridins **20** zu vermeiden und gleichzeitig die Löslichkeit der Komplexe zu erhöhen, wurde der analoge AB₂-Baustein **24** mit zwei sterisch gehinderten Terpyridinliganden und einem Aldehyd mit einer Gesamtausbeute von 17 % über vier Stufen synthetisiert und anschließend ebenfalls mittels ¹H-NMR-Spektroskopie in Dimethylsulfoxid-d₆ mit dem komplementären Terpyridinliganden **2** untersucht. Die ¹H-NMR-Spektren in Abbildung 3.18 aus Kapitel 3.3.2 zeigen eine partielle Bildung des heteroleptischen Komplexes (Spektrum c), dies wird besonders durch die charakteristische Verschiebung der Mesitylenprotonen deutlich. Das Signal bei 6.94 ppm deutet jedoch auf das partielle Vorliegen eines unkoordinierten Terpyridins hin.

Mit Hilfe einer Titration der 1:2:2-Lösung aus **24**, **2** und Zink mit zusätzlichen Zinkionen konnte gezeigt werden, dass in Abbildung 3.18 c (Kapitel 3.3.2) die in Abbildung 5.5 gezeigten Spezies simultan vorlagen. Bei der Zugabe von mehr Zinkionen konnte die zweifach koordinierende,

5 Zusammenfassung und Ausblick

heteroleptische Spezies (blauer Kasten) bis zu einem Maximum von 73 % bei einem starken Überschuss an Zinkionen angereichert werden.

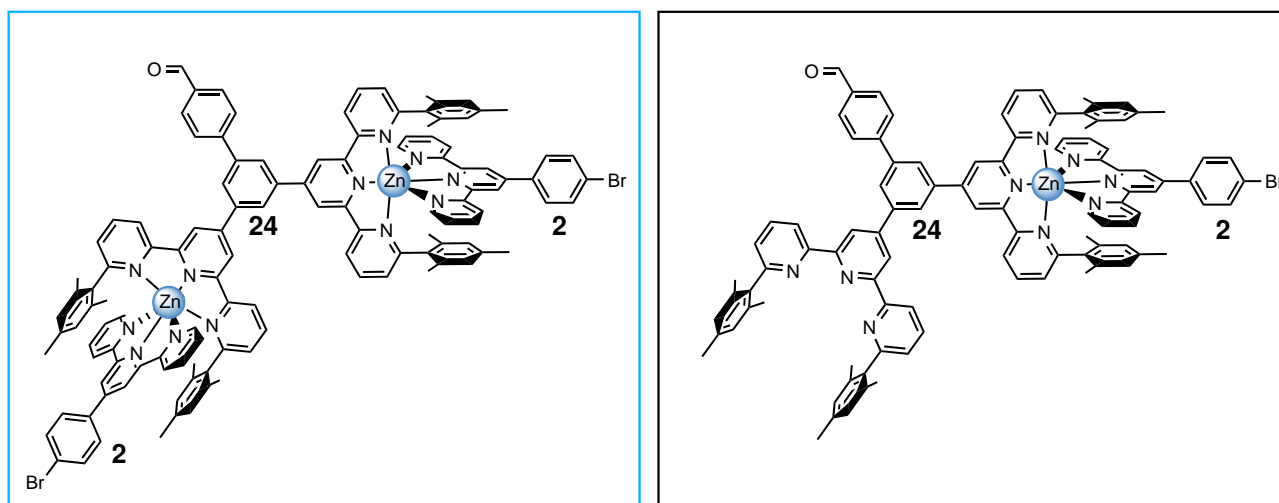


Abb. 5.5: Links: zweifach heteroleptischer Komplex des Diterpyridins **24** mit **2** und Zn. Rechts: einfach heteroleptischer Komplex des Diterpyridins **24** mit **2** und Zn.

Die vollständige Umsetzung des Diterpyridins **24** mit zwei Zinkionen und zwei ungehinderten Terpyridinliganden **2** in Dimethylsulfoxid- d_6 war folglich nicht möglich, weshalb das Lösungsmittel zu Chloroform variiert wurde. Die homoleptischen Komplexe des als Kappen verwendeten sterisch ungehinderten Terpyridinliganden **2** wiesen jedoch keine ausreichende Löslichkeit in diesem Lösungsmittel auf. Für die Verbesserung der Löslichkeit wurden verschiedene Ansätze verfolgt, am vielversprechendsten war die Einführung eines Ethylhexyloxysubstituenten, wodurch die besser lösliche Kappe **42** mit einer Gesamtausbeute von 59 % über zwei Stufen erhalten wurde (Kapitel 3.3.6). Diese wurde mit dem Diterpyridin **24** und Zink zum Dendron **24**·Zn₂·**42**₂ (Abbildung 5.6) umgesetzt, welches vollständig gebildet und durch Verschiebung der Signale im ¹H-NMR-Spektrum nachgewiesen wurde (Abbildung 3.31 c, Kapitel 3.3.7).

Die Bildung eines Dendrimers zweiter Generation durch die zweifache Umsetzung eines Phenylendiamins **44** und eines aliphatischen Dihydroxylamins **43** als Kern mit zwei Äquivalenten des Dendrons **24**·Zn₂·**42**₂ wurde ebenfalls untersucht. Dabei konnte in beiden Fällen eine teilweise Umsetzung vermutet werden, aufgrund der Bildung unlöslicher Spezies sind genauere Aussagen schwierig.

Deshalb wurde die Zusammensetzung der orthogonalen Erkennungsdomänen umgekehrt und AB₂-Bausteine mit zwei Aldehyden und einem Terpyridin synthetisiert (Abbildung 5.4, unten). Das räumlich anspruchsvolle Terpyridin **49** wurde mit einer Gesamtausbeute von 4 % über vier Stufen hergestellt und für dessen Untersuchung hinsichtlich der Koordinationseigenschaften ein sterisch ungehinderter Diterpyridinkern **50** synthetisiert, jedoch waren auch hier die Grenzen der

Löslichkeit aufgrund der Bildung unlöslicher homoleptischer Komplexe des Diterpyridinkerns **50** schnell erreicht.

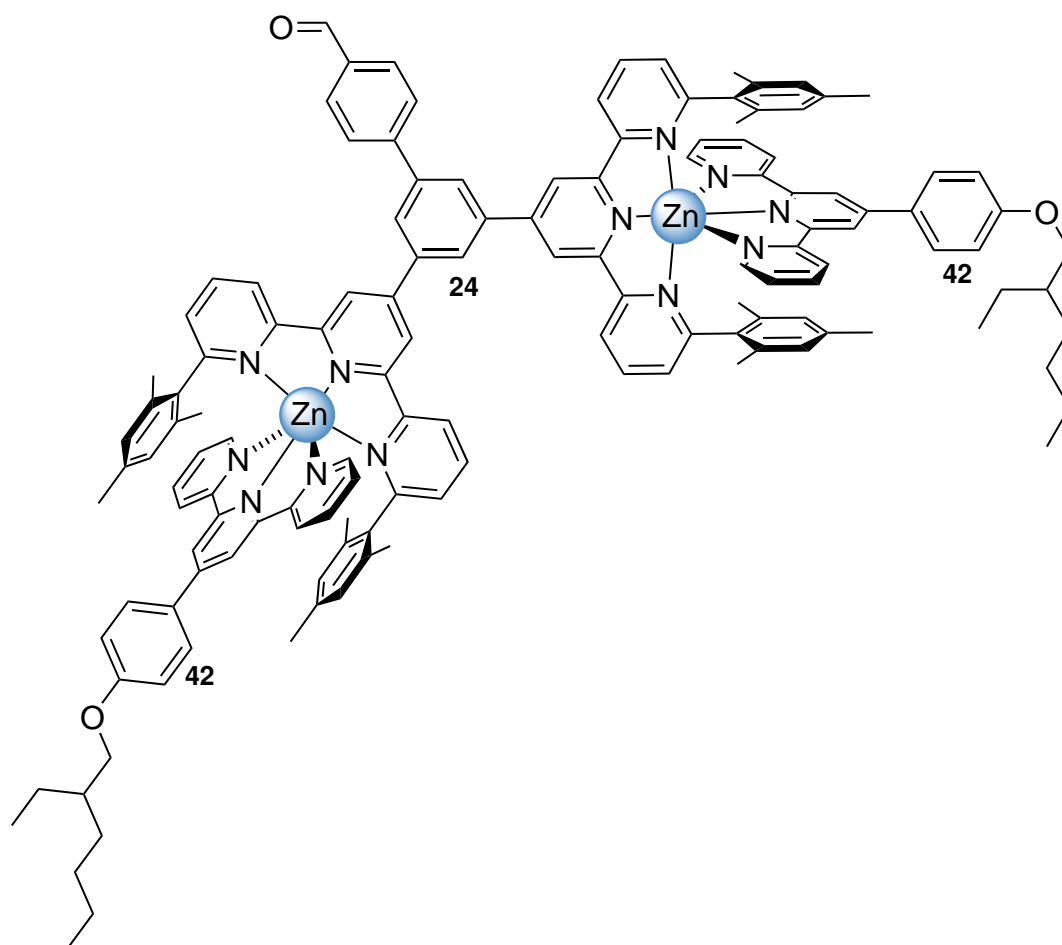


Abb. 5.6: Dendron $24 \cdot \text{Zn}_2 \cdot 42_2$ durch zweifache Bildung eines heteroleptischen Komplexes.

Aus heteroleptischen Terpyridin-Zink-Komplexen und C=N-Bindungen orthogonal aufgebautes supramolekulares Dendrimer zweiter Generation

(Veröffentlicht in „*European Journal of Organic Chemistry*“)

Das sterisch ungehinderte Terpyridin **52** (Abbildung 5.4) wurde mit einer Gesamtausbeute von 42 % über vier Stufen erhalten, erwies sich jedoch in weiteren Untersuchungen ebenfalls als nicht löslich genug für die vollständige Bildung der heteroleptischen Komplexe in Chloroform. Um die Löslichkeit zu erhöhen, wurde ein Ethylhexyloxysubstituent eingeführt und das Terpyridin **53** mit einer Gesamtausbeute von 20 %, ebenfalls über vier Stufen, erhalten.^[51]

Für die selbstorganisierte Umsetzung des AB₂-Bausteins **53** zu einem Dendrimer wurde zusätzlich der sterisch anspruchsvolle Diterpyridinkern **61** synthetisiert. Als Kappen wurden *p*-Anisidin, 4-*tert*-Butylanilin, 2,4-Dinitrophenylhydrazin und *O*-Methylhydroxylamin (**62**) verwendet, wobei

5 Zusammenfassung und Ausblick

die Bildung des Oxims mit dem Methylhydroxylamin **62** am erfolgreichsten war. Abbildung 5.7 zeigt die Bausteine des Dendrimers sowie eine schematische Darstellung des Supramoleküls.

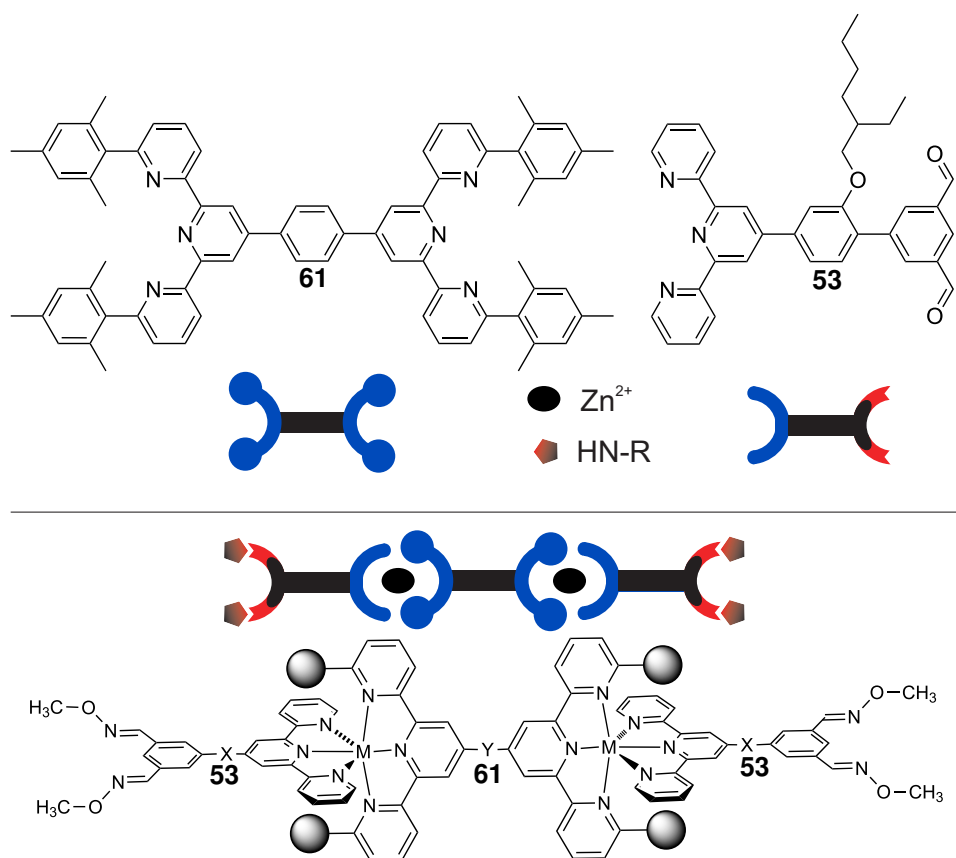


Abb. 5.7: Selbstorganisiert vollständig gebildetes Dendrimer $\mathbf{61} \cdot \text{Zn}_2 \cdot \mathbf{53}_2 \cdot \mathbf{62}_4$. Grau: Mesitylen-substituenten, $\text{M} = \text{Zn}^{2+}$, $\text{Y} = \text{C}_6\text{H}_4$, $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_2\text{CHEtBu}$ (Abbildung aus^[51]).

Das supramolekulare Dendrimer zweiter Generation bildete sich bei exakter 1:2:2:4-Zugabe aller Komponenten vollständig selbstorganisiert und vereinigt durch die Verbindung von heteroleptischen Komplexen mit Iminen die supramolekulare Chemie mit der *dynamisch-kovalenten Chemie*. Die vollständige Anbindung von zwei Generationen an den Kern **61** konnte neben der Verschiebung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum auch durch die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten aus dem DOSY-NMR-Spektrum sowie High-Resolution-ESI-Massenspektrometrie nachgewiesen und bereits im *European Journal of Organic Chemistry* veröffentlicht werden.^[51]

Ausblick

Wie zuvor diskutiert, wurde das selbstorganisiert gebildete, supramolekulare Dendrimer zweiter Generation mit heteroleptischen Terpyridinkomplexen und $\text{C}=\text{N}$ -Bindungen als orthogonale Bindungseinheiten vollständig gebildet. Dies legt die Anbindung weiterer Generationen nahe, um ein möglichst großes und vielfältiges Dendrimer zu erhalten. Entsprechende Hydroxylamine, die

zwei oder mehr, zu den bereits diskutierten Erkennungsdomänen orthogonale Einheiten aufweisen, könnten dafür synthetisiert und untersucht werden. Dafür sind beispielsweise heteroleptische Phenanthrolinkomplexe und definierte Wasserstoffbrückenmuster möglich. Aber auch weitere reversible Reaktionen der *dynamisch-kovalenten Chemie* sind denkbar, wie die Umsetzung von Boronsäuren mit 1,2-Diolen.

Die grundsätzliche Idee, einen AB_2 -Baustein mit einem Phenanthrolinliganden sowie zwei weiteren Erkennungsdomänen orthogonal zum Phenanthrolin über eine RADZISZEWSKI-Synthese mit jeweils einem bereits vorsubstituiertem Amin und Aldehyd zum Aufbau des Imidazols zu erhalten, erwies sich als erfolgreich und könnte für den Aufbau weiterer AB_2 -Bausteine mit anderen zum Phenanthrolin orthogonalen Erkennungsdomänen genutzt werden. Grundsätzlich eignet sich eine Verbindung in der Art des Terpyridin₂·Phenanthrolin-Imidazols, um das bereits veröffentlichte Dendrimer aus Abbildung 5.7 um eine Sphäre zu erweitern.

Dafür könnte ein Terpyridin_x·Phenanthrolin-Verzweigungselement durch die Bildung heteroleptischer Phenanthrolin-Kupfer-Komplexe mit einem multivalenten Kern mit räumlich anspruchsvollen Phenanthrolinliganden die erste Sphäre bilden. Die zweite Sphäre würde durch heteroleptische Terpyridin-Zink-Komplexe von Aldehyd_x·Terpyridin-Verzweigungsbausteinen angeschlossen werden. Die Aldehydgruppen in der Peripherie dieses Dendrimers zweiter Generation könnten durch Reaktion mit Hydroxylaminen in Oxime überführt werden, wodurch ein supramolekulares Dendrimer dritter Generation geschaffen wäre.

Die einfachste Form der Verzweigung wird durch einen divalenten Kern und einer Verzweigung innerhalb der Generationen durch AB_2 -Bausteine erreicht. Das zuvor diskutierte Dendrimer dritter Generation würde auf diese Weise von innen nach außen aus zwei heteroleptischen Phenanthrolin-Kupfer-Komplexen, vier heteroleptischen Terpyridin-Zink-Komplexen sowie acht Oximen an der Peripherie als orthogonale Bindungseinheiten aufgebaut werden.

6 Experimenteller Teil

6.1 Analytik

6.1.1 NMR-Spektroskopie

Zur Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR) wurden deuteriertes Aceton (Aceton-d₆), deuteriertes Chloroform (CDCl₃), deuteriertes Dimethylsulfoxid (DMSO-d₆) sowie deuteriertes Wasser (D₂O) verwendet und als interner Standard Tetramethylsilan (TMS) zu den drei erstgenannten zugegeben, worauf die Spektren referenziert wurden. Die Referenzpeaks der Lösungsmittel nach FULMER et al.^[48] sind in Tabelle 6.1 angegeben. Diffusionskoeffizienten wurden mittels *diffusion-ordered spectroscopy* (DOSY) ermittelt. Zur Zuordnung der Signale wurden auch die zweidimensionalen Methoden *heteronuclear single quantum coherence* (HSQC) und *heteronuclear multiple bond correlation* (HMBC) sowie *correlated spectroscopy* (COSY) verwendet. In wenigen Fällen war die Zuordnung der quartären Kohlenstoffatome dennoch nicht eindeutig möglich, diese sind entsprechend gekennzeichnet. Die Kopplungskonstanten werden in Hertz (Hz) und die Resonanzfrequenzen in *parts per million* (ppm) angegeben.

Tab. 6.1: Referenzwerte der deuterierten Lösungsmittel nach FULMER et al.^[48]

Lösungsmittel	¹ H-NMR [ppm]	¹³ C-NMR [ppm]	Deuterierungsgrad
Aceton-d ₆	2.05	29.8	99.0 %
CDCl ₃	7.26	77.2	99.8 %
DMSO-d ₆	2.50	39.5	99.8 %
D ₂ O	4.79	-	99.9 %
TMS	0.00	0.00	-

Die zur NMR-Spektroskopie verwendeten Geräte sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Tab. 6.2: Zur NMR-Spektroskopie verwendete NMR-Spektrometer.

Gerätebezeichnung	¹ H-NMR [MHz]	¹³ C-NMR [MHz]
Bruker AC 200	200	-
Bruker DRX 500	500	126
Bruker AV 600	600	151

Alle Komplexe und Vergleichsspektren wurden mit dem Bruker DRX 500 oder Bruker AV 600 Spektrometer mit 128 oder 256 Scans bei 298 K gemessen.

Die Multiplizität der Signale wurde wie in Tabelle 6.3 gezeigt angegeben. Die Zuordnung der Spinmultiplizität der Signale im ^{13}C -Spektrum erfolgte aus der Interpretation der zweidimensionalen Spektren und wurde ebenfalls nach Tabelle 6.3 angegeben.

Tab. 6.3: Abkürzungen der Signalmultiplizitäten.

Multiplizität	Abkürzung
Singulett	s
Dublett	d
Triplett	t
Quartett	q
Quintett	quin
Septett	sept
Multiplett	m
zentriertes Multiplett	m_c
verbreitertes Signal	br

Die Signale wurden gemäß der verwendeten IUPAC-Namen der Moleküle zugeordnet. In einigen Fällen wurden bei komplexeren Molekülen zur einfacheren Zuordnung die einzelnen Aromaten mit Ar, Ar' und Ar'' gekennzeichnet. Alle Terpyridin- und Phenanthrolinsignale wurden nach der in Abbildung 6.1 gezeigten Nummerierung zugeordnet. Bei 2,9-triisopropylphenylsubstituierten Phenanthrolinen wurden Signale für diastereotrope Methylgruppen beobachtet, welche mit a und b gekennzeichnet wurden. An Bor gebundene, quartäre Kohlenstoffe konnten nur selten beobachtet werden. Dies wurde entsprechend unter den Spektren erwähnt.

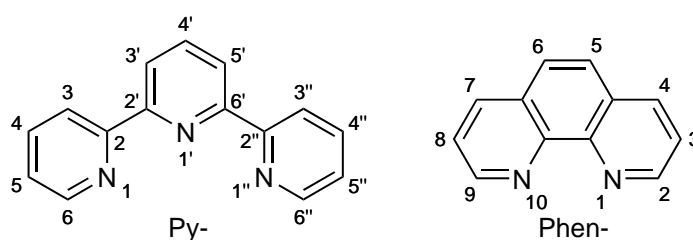


Abb. 6.1: Nummerierung der Terpyridine und Phenanthroline für die Auswertung der NMR-Spektren.

Die in der Auswertung verwendeten Abkürzungen sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst.

Um nah beieinander liegende Signale deutlicher voneinander zu differenzieren, wurden, wenn notwendig, zusätzliche Dezimalstellen verwendet.

Tab. 6.4: Abkürzungen für die Auswertung der NMR-Spektren.

Abkürzung	Vollform
Ar	Aromat
Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
Phen	Phenanthrolin
Phena	Phenazin
Py	Pyridin
Terphen	Terphenyl

6.1.2 Infrarot-Spektroskopie

Für die Messung der Infrarotspektren (IR-Spektren) wurde das Spectrum 100 FT-IR-Spektrometer der Fa. Perkin Elmer verwendet. Die Spektren wurden mithilfe eines MKII Golden Gate Single Reflection ATR A531-G Systems der Fa. Specac im Reflexionsverfahren detektiert. Die Banden wurden mit s (stark), m (mittelstark), w (weniger stark) und gegebenenfalls zusätzlich mit br (breit) gekennzeichnet.

6.1.3 Elementaranalysen

Die Elementaranalysen (EA) wurden im Institut für Anorganische Chemie mit einem Vario Micro Cube der Fa. Elementar durchgeführt, um die prozentualen Massenanteile der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und gegebenenfalls Stickstoff zu bestimmen.

6.1.4 Massenspektrometrie

Die Elektronenionisations-Massenspektren (EI-MS) wurden mit einer Ionisierungsenergie von 70 eV mit einem AccuTOF 4GCV der Fa. Jeol aufgenommen.

Die Elektrosprayionisations-Massenspektren (ESI-MS) wurden mit einem LCQ der Fa. Finnigan MAT aufgenommen.

Hoch-aufgelöste Spektren wurden mit HR gekennzeichnet.

6.1.5 Schmelzpunktbestimmungen

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Melting Point M 560 Schmelzpunktmessgerät der Fa. Büchi bestimmt.

6.2 Chromatographie

Für die Auftrennung mittels automatisierter Flash-Chromatographie wurde das automatisierte System Isolera™One 3.0 der Fa. Biotage mit den in Tab. 6.5 angegebenen Säulen verwendet.

Tab. 6.5: Säulen für die automatisierte Flash-Chromatographie.

Säulenbezeichnung	Füllmenge (Kieselgel)
Biotage SNAP Ultra HP Sil	25 g
Biotage SNAP Ultra HP Sil	50 g
Biotage SNAP Ultra HP Sil	100 g

6.3 Verwendete Chemikalien

Für die Synthesen wurden alle Chemikalien von den in Tabelle 6.6 angegebenen Herstellern oder aus dem Laborbestand bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet. Die zur Synthese verwendeten Lösungsmittel wurden destillativ gereinigt. Wasserfreie Lösungsmittel (Dichlormethan, Diethylether, Tetrahydrofuran) wurden der hauseigenen Trocknungsanlage „Innovative Technology“ Model Nr. PS-MD-5 entnommen oder wie in Tabelle 6.7 angegeben erworben. Die Synthesen, die luft- oder feuchtigkeitsempfindliche Intermediate aufwiesen, wurden unter Stickstoffatmosphäre in ggf. ausgeheizten Apparaturen durchgeführt.

Tab. 6.6: Verwendete Chemikalien.

Chemikalie	Hersteller	Reinheit [%]
2-Acetylpyridin	Fa. TCI	>99
Aliquat 336	Fa. Merck	k. A.
Ammoniaklsg. (wässr.)	Fa. Grüssing	25 %
Ammoniumacetat	Fa. AlfaAesar	>97
Ammoniumchlorid	Fa. Grüssing	99.5
Bariumhydroxid-Octahydrat	Fa. Merck	reinst
[1,1'-Bis(diphenylphosphin)-ferrocen]palladium(II)chlorid	Fa. ABCR	99.9
Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid	Fa. ABCR	99
Borrichlorid	Fa. TCI	1.0 M in <i>n</i> -Hexan
<i>n</i> -Butyllithium	Fa. Acros	2.5 M in <i>n</i> -Hexan
Brom	Fa. Sigma-Aldrich	>99.5
4-Bromanilin	Fa. TCI	>99
1-Brom-3-nitrobenzol	Fa. Merck	>95

Chemikalie	Hersteller	Reinheit [%]
Brompentafluorbenzol	Fa. TCI	99
Bromwasserstoffsäure	Fa. SigmaAldrich	48
4-Brombenzaldehyd	Fa. TCI	>97
5-Bromisophthalaldehyd	Fa. Fluorochem	98
4-Bromphenol	Fa. TCI	99
Kieselgur	Fa. Sigma-Aldrich	-
1,4-Dibrombutan	Fa. TCI	99
1,3-Dibrompropan	Fa. AlfaAesar	98
3,5-Dimethoxybenzaldehyd	Fa. TCI	98
Dimethylsulfoxid	Fa. Grüssing	99
Eisenpulver	Fa. Acros	99
Essigsäure	Fa. VWR	99-100
2-Ethylhexylbromid	Fa. BLDPharm	95
3-Hydroxybenzaldehyd	Fa. ABCR	97
4-Hydroxybenzaldehyd	Fa. Fluka	98
3-Hydroxy-4-nitrobenzaldehyd	Fa. BLDPharm	97
Kalium- <i>tert</i> -butanolat	Fa. Fluorochem	97
Kaliumacetat	Fa. Merck	-
Kaliumbromid	Fa. Merck	reinst
Kaliumcarbonat	Fa. Grüssing	99
Kaliumhydroxid	Fa. Grüssing	99
Kupfer(I)iodid	Fa. Merck	>98
Magnesiumsulfat	Fa. Grüssing	99
Mesitylen	Fa. Acros	98
Natriumchlorid	Fa. Grüssing	99
Natriumhydrogencarbonat	Fa. Grüssing	99
Natriumhydroxid	Fa. Grüssing	99
Natriumtetraphenylborat	Fa. FisherScientific	>99
4-Nitrobenzaldehyd	Fa. TCI	98
4-Nitrophenol	Fa. AlfaAesar	>99
2-Nitropropan	Fa. Merck	>96
Octamethyl-2,2'-bi-1,3,2-dioxaborolan	Fa. ABCR	98
Oleum	Fa. Merck	65 % SO ₃
Oxalylchlorid	Fa. Acros	98
Palladium auf Aktivkohle	Fa. ABCR	10 % auf Aktivkohle
Phosphorpentachlorid	Fa. Merck	95
Phosphorylchlorid	Fa. Merck	99
1,3-Propandiol	Fa. AlfaAesar	98
Pyridiniumchlorochromat	Fa. AlfaAesar	98
1,10-Phenanthrolin	Fa. BLDPharm	98
Salpetersäure	Fa. Acros	65
Salzsäure	Fa. Grüssing	37
Schwefelsäure	Fa. VWR	95

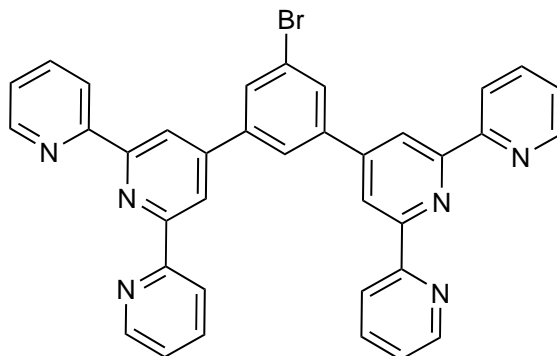
Chemikalie	Hersteller	Reinheit [%]
Terephthaldialdehyd	Fa. ABCR	99
Tetrabrommethan	Fa. VWR	>98
Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-hexafluorophosphat	Fa. TCI	>97
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)	Fa. TCI	>97
4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzylalkohol	Fa. TCI	>98
4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzaldehyd	Fa. TCI	>97
4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenol	Fa. TCI	>98
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure-Monohydrat	Laborbestand	-
Triethylamin	Fa. AlfaAesar	>98
Trifluoressigsäure	Fa. Merck	>99
2,4,6-Tri(prop-2-yl)phenylboronsäure	Fa. BLDPharm	98
Trimethylsilylacetylen	Fa. ABCR	98
Triphenylphosphin	Fa. Sigma-Aldrich	99
Zinkchlorid	Fa. Merck	99.9
Zinktriflat	Fa. TCI	99

Tab. 6.7: Verwendete Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Hersteller	Reinheit, falls angegeben [%]
Aceton	Fa. Walter-CMP	
Acetonitril	Fa. FisherScientific	>99.9
<i>tert</i> -Butanol	Fa. Grüssing	99
Chloroform	Fa. Walter-CMP	
Cyclohexan	Fa. Walter-CMP	
Dichlormethan	Fa. Walter-CMP	
Diethylether	Fa. Walter-CMP	
1,2-Dimethoxyethan	Fa. ABCR	99
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	Fa. FisherScientific	99.5
1,4-Dioxan	Fa. Grüssing	99.5
Ethanol	Fa. Walter-CMP	
Ethylacetat	Fa. Walter-CMP	
<i>n</i> -Heptan	Fa. Walter-CMP	
<i>n</i> -Hexan	Fa. Walter-CMP	
Methanol	Fa. Walter-CMP	
Nitrobenzol	Fa. Riedel-de Haen AG	99
Tetrahydrofuran	Fa. Walter-CMP	
Toluol	Fa. Walter-CMP	

6.4 Synthesen

6.4.1 1-Brom-3,5-di(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)benzol (**5**)



5-Bromisophthalaldehyd (**3**, 251 mg, 1.18 mmol) wurde in Ethanol (50 mL) vorgelegt und Natriumhydroxid (570 mg, 14.2 mmol) sowie 2-Acetylpyridin (**4**, 575 μ L, 5.31 mmol) zugegeben. Nach Rühren für 1 d bei Raumtemp. wurde wässr. Ammoniaklösung (25 %, 5 mL) zugegeben und für 2 d unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das Produkt als farbloser Feststoff durch Filtration gewonnen.

Ausbeute: 716 mg (1.15 mmol, 97 %)

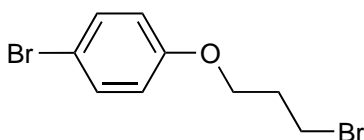
(Lit.^[89]: 85 %).

Schmelzpunkt: >250 °C

(Lit.^[90]: 308 °C).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 8.77 (s, 2 H, Py-*H*-3',5'), 8.74 (ddd, ³*J* = 4.5 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, ⁵*J* = 0.9 Hz, 2 H, Py-*H*-6,6'')^a, 8.69 (ddd, ³*J* = 8.0 Hz, ⁴*J* = 1.0 Hz, ⁵*J* = 1.0 Hz, 2 H, Py-*H*-3,3'')^a, 8.35 (t, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H, Ar-*H*-4), 8.11 (d, ⁴*J* = 1.6 Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 7.90 (ddd, ³*J* = 7.9 Hz, ³*J* = 7.9 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 2 H, Py-*H*-4,4''), 7.35 (ddd, ³*J* = 7.9 Hz, ³*J* = 4.5 Hz, ⁴*J* = 0.9 Hz, 2 H, Py-*H*-5,5'') ppm. ^a Die Signale überlagern sich.

6.4.2 1-Brom-4-(3-brompropoxy)benzol (**11**)



4-Bromphenol (**9**, 2.00 g, 11.6 mmol) und Kaliumcarbonat (3.20 g, 23.2 mmol) wurden in Aceton (50 mL) gelöst und 1,3-Dibrompropan (**10**, 2.35 mL, 23.1 mmol) zugegeben. Nach Erhitzen zum

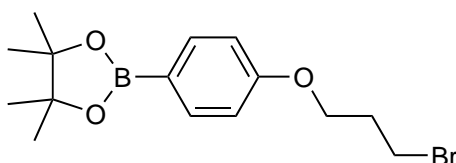
Rückfluss für 2 d wurde filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 100 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 → 1:2.5, R_f (3:1) = 0.64] gereinigt und ein leicht gelbliches Öl erhalten.

Ausbeute: 1.57 g (5.34 mmol, 46 %)

(Lit.^[34]: 82 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 7.37 (d, 3J = 9.0 Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 6.79 (d, 3J = 9.0 Hz, 2 H, Ar-*H*-3,5), 4.07 (t, 3J = 6.0 Hz, 2 H, OCH₂), 3.59 (t, 3J = 6.3 Hz, 2 H, CH₂Br), 2.31 (quin, br, 3J = 6.2 Hz, 2 H, OCH₂CH₂) ppm.

6.4.3 2-[4-(3-Brompropoxy)phenyl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (14)



Variante A: Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1-Brom-4-(3-brompropoxy)benzol (**11**, 570 mg, 1.94 mmol), Octamethyl-2,2'-bi-1,3,2-dioxaborolan (482 mg, 1.94 mmol), Kaliumacetat (381 mg, 3.88 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (224 mg, 194 μ mol) in 1,4-Dioxan (30 mL) auf 80 °C erhitzt. Nach 1 d wurde mit ent. Wasser (30 mL) verdünnt und mit Dichlormethan (3 x 50 mL) extrahiert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 50 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 → 1:1, R_f (3:1) = 0.50] gereinigt und ein leicht gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 273 mg (892 μ mol, 46 %)

[Lit.^[35] (auf anderem Weg): 86 %].

Variante B: 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenol (**13**, 250 mg, 1.14 mmol) und Kaliumcarbonat (691 mg, 5.00 mmol) wurden in Aceton (30 mL) suspendiert und 1,3-Dibrompropan (**10**, 235 μ L, 2.30 mmol) zugegeben. Nach Erhitzen unter Rückfluss für 1 d wurde mit ent. Wasser (50 mL) verdünnt und mit Dichlormethan (3 x 50 mL) extrahiert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 50 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 → 1:1, R_f (3:1) = 0.50] gereinigt und ein leicht gelblicher Feststoff erhalten.

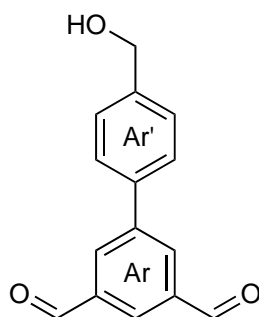
Ausbeute: 256 mg (750 μ mol, 66 %)

(Lit.^[35]: 86 %).

Schmelzpunkt: 60 °C(Lit.^[35]: 62-65 °C).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 7.75 (d, 3J = 8.6 Hz, 2 H, Ar-*H*-3,5), 6.90 (d, 3J = 8.6 Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 4.13 (t, 3J = 5.8 Hz, 2 H, OCH₂), 3.60 (t, 3J = 6.3 Hz, 2 H, CH₂Br), 2.32 (quin br, 3J = 6.1 Hz, 2 H, OCH₂CH₂), 1.33 (s, 12 H, CH₃) ppm.

6.4.4 4'-(Hydroxymethyl)-[1,1'-biphenyl]-3,5-dicarbaldehyd (**18**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzylalkohol (**17**, 130 mg, 554 μ mol), 5-Bromisophthalaldehyd (**3**, 118 mg, 554 μ mol), Kaliumacetat (272 mg, 2.77 mmol) und [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)chlorid (41 mg, 55 μ mol) vorgelegt und 1,4-Dioxan (20 mL) zugegeben. Nach Erhitzen auf 80 °C für 3 d wurde über Kieselgur filtriert. Die Reaktionslösung wurde mit ent. Wasser (50 mL) verdünnt und mit Dichlormethan (3 \times 50 mL) extrahiert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 25 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 \rightarrow 1:2, R_f (1:3) = 0.23] gereinigt. Das Produkt konnte als farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 80 mg (337 μ mol, 61 %).**Schmelzpunkt:** 96 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 10.71 (s, 2 H, CHO), 8.36 (d, 4J = 1.5 Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 8.34 (t, 4J = 1.5 Hz, 1 H, Ar-*H*-4), 7.68 (d, 3J = 8.3 Hz, 2 H, Ar-*H*-2',6'), 7.52 (d, 3J = 8.3 Hz, 2 H, Ar-*H*-3',5'), 4.79 (s, 2 H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 191.2 (d, CHO), 143.1 (s, Ar-C-4')^a, 141.7 (s, Ar-C-1)^a, 137.72 (s, Ar-C-3,5)^b, 137.68 (s, Ar-C-1')^b, 132.9 (d, Ar-C-2,6), 130.0 (d, Ar-C-4), 127.9 (d, Ar-C-3',5'), 127.5 (d, Ar-C-2',6'), 64.9 (t, CH₂) ppm. ^{a,b} Die Signale können vertauscht sein.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 240.08 (100) $[M]^{*+}$, 211.08 (22) $[M - \text{CHO}]^+$, 165.07 (26) $[M - \text{C}_2\text{O}_3\text{H}_3]^+$.

MS-HR (EI):

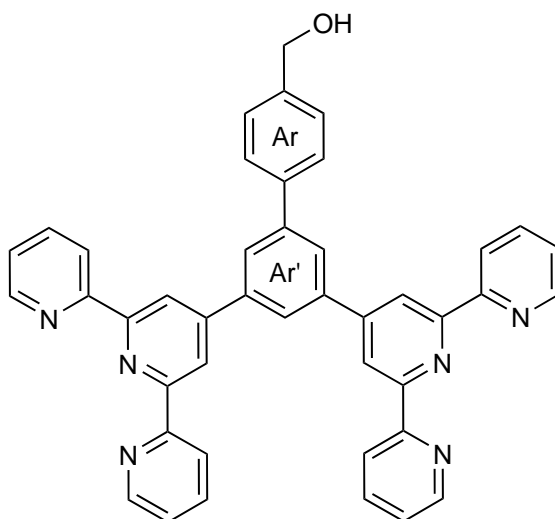
	$[m/z]$	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	240.0786		$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3$
gefunden	240.0784	-1.00	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3$

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3236 (s, br, O-H Valenz.) 2837, 2811 (w, br, C-H Valenz.), 1692 (s, C=O Valenz.), 1592, 1580, 1455 (m, arom.), 1241 (s, C-O Valenz.) cm^{-1} .

EA: $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3$

	240.26 g/mol	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet		74.99	5.03	
gefunden		73.08	4.93	-
· 0.11 CH_2Cl_2		72.69	4.93	-

6.4.5 (3',5'-Di[2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl]-[1,1'-biphenyl]-4-yl)benzylalkohol (**19**)



4'-(Hydroxymethyl)-[1,1'-biphenyl]-3,5-dicarbaldehyd (**18**, 150 mg, 624 μmol) wurde in Ethanol (25 mL) vorgelegt und 2-Acetylpyridin (**4**, 349 mg, 323 μL , 2.88 mmol) und Natriumhydroxid (500 mg, 12.5 mmol) zugegeben. Nach 1 d wurde wässr. Ammoniaklösung (25 %, 3 mL) zugegeben und für 3 d zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemp. abgekühlt und das Produkt konnte als farbloser Feststoff durch Filtration gewonnen werden.

Ausbeute: 285 mg (441 μmol , 71 %).

Schmelzpunkt: >250 °C.

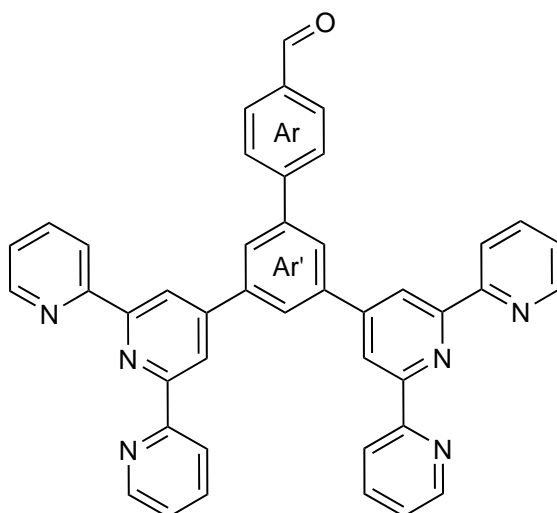
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 8.85 (s, 4 H, Py-*H*-3',5'), 8.74 (m_c (d), 4 H, Py-*H*-6,6''), 8.71 (m_c (d), 4 H, Py-*H*-3,3''), 8.31 (t, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1 H, Ar-*H*-4'), 8.15 (d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1 H, Ar-*H*-2',6'), 7.90 (td, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 2 H, Py-*H*-4,4''), 7.79 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 7.52 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 2 H, Ar-*H*-3,5), 7.37 (m_c, 4 H, Py-*H*-5,5''), 4.81 (d, ³*J* = 4.2 Hz, 2 H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 156.2 (s, Py-C-2,2'')^a, 156.1 (s, Py-C-2',6')^a, 150.2 (s, Py-C-4'), 149.2 (d, Py-C-6,6''), 142.6 (s, Ar-C-1'), 140.6 (s, Ar-C-4), 140.3 (s, Ar-C-3',5'), 139.9 (s, Ar-C-1), 136.9 (d, Py-C-4,4'), 127.8 (d, Ar-C-2,6), 127.5 (d, Ar-C-3,5), 126.9 (d, Ar-C-2',6'), 125.4 (d, Ar-C-4'), 123.9 (d, Py-C-5,5''), 121.5 (d, Py-C-3,3''), 119.4 (d, Py-C-3',5'), 65.1 (t, CH₂) ppm. ^a Die Signale können vertauscht sein.

Das Produkt konnte weder durch ESI- noch durch EI-MS detektiert werden.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3452 (w, br, O-H Valenz.), 2995, 2980 (w, br, C-H Valenz.), 1583, 1570 (m, arom.), 1381 (w, C-H Deform.), 1246, 1033 (w, C-O Deform.) cm⁻¹.

6.4.6 {3',5'-Di(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl}carbaldehyd (**20**)



Vor der Reaktion wurde die Apparatur für 20 min unter Vakuum ausgeheizt. Unter Stickstoffatmosphäre wurden (3',5'-Di[2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl]-[1,1'-biphenyl]-4-yl)benzylalkohol (**19**, 160 mg, 247 μ mol) und Pyridiniumchlorochromat (91 mg, 420 μ mol) vorgelegt und wasserfr.

Dichlormethan (20 mL) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 6 h zum Rückfluss erhitzt, bis die vollständige Umsetzung des Startmaterials **19** mittels ^1H -NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurde. Danach wurde mit heißem Chloroform (200 mL) verdünnt und vom schwarzen Feststoff abfiltriert. Der Rückstand wurde mit Chloroform (3 x 100 mL) gewaschen, die org. Phasen vereinigt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 38 mg (59 μmol , 24 %).*

*Die angegebene Ausbeute wurde durch Titration einer Mesitylenlösung bekannter Konzentration aus dem ^1H -NMR-Spektrum bestimmt (siehe Kapitel 3.2.1), da in dem Feststoff noch durch NMR-Spektroskopie nicht detektierbare Verunreinigungen enthalten waren.

Schmelzpunkt: $>250\text{ }^\circ\text{C}$.

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 10.12$ (s, 1 H, CHO), 8.86 (s, 4 H, Py-*H*-3',5'), 8.75 (m_c (d), $^3J = 4.7$ Hz, 4 H, Py-*H*-6,6''), 8.71 (m_c (d), $^3J = 7.9$ Hz, 4 H, Py-*H*-3,3''), 8.38 (m_c , 1 H, Ar-*H*-4'), 8.19 (d, $^5J = 1.5$ Hz, 2 H, Ar-*H*-2',6'), 8.04 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 7.97 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2 H, Ar-*H*-3,5), 7.91 (td, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 4 H, Py-*H*-4,4''), 7.38 (ddd, $^3J = 7.7$ Hz, $^3J = 4.8$ Hz, $^5J = 1.0$ Hz, 4 H, Py-*H*-5,5'') ppm.

^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 192.1$ (d, CHO), 156.3 (s, Py-C-2,2'')^a, 156.2 (s, Py-C-2',6')^a, 150.0 (s, Py-C-4'), 149.3 (d, Py-C-6,6''), 146.6 (s, Ar-C-4), 141.4 (s, Ar-C-1')*, 140.8 (s, Ar-C-3',5'), 137.1 (d, Py-C-4,4''), 135.8 (s, Ar-C-1), 130.5 (d, Ar-C-2,6), 128.4 (d, Ar-C-3,5), 127.2 (d, Ar-C-2',6'), 126.6 (d, Ar-C-4'), 124.1 (d, Py-C-5,5''), 121.6 (d, Py-C-6,6''), 119.4 (d, Py-C-3',5') ppm. * Das Signal konnte lediglich durch Auswertung der 2D-Spektren identifiziert werden und ist im ^{13}C -NMR-Spektrum nicht zu sehen. ^a Die Signale können vertauscht sein.

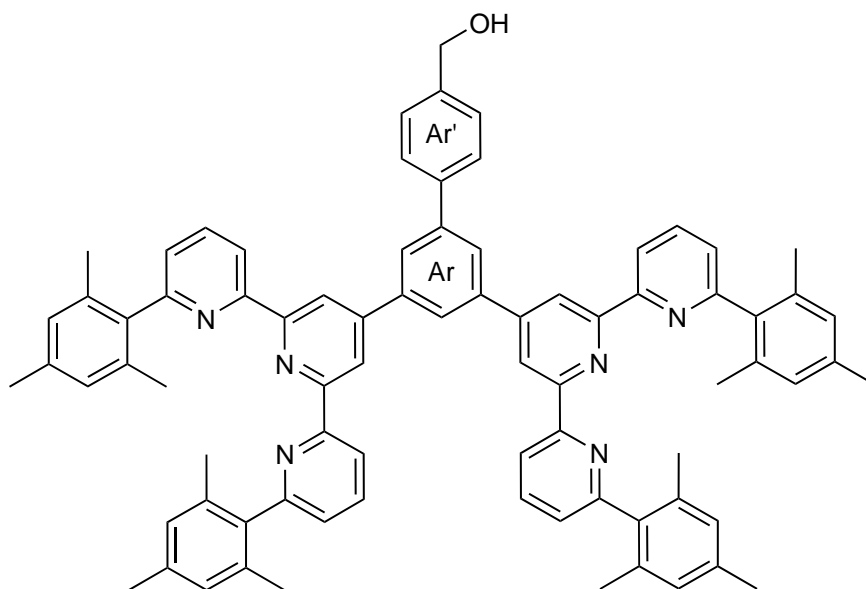
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 644 (100) $[\text{M}]^{*+}$, 616 (13) $[\text{M} - \text{CHO}]^{*+}$.

MS-HR (EI):

	$[m/z]$	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	644.2325		$\text{C}_{43}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_1$
gefunden	644.2323	-0.19	$\text{C}_{43}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_1$

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2962, 2924, 2851$ (w, br, C-H Valenz.), 1706 (m, C=O Valenz.), 1604, 1584 (s, arom.), 788 (s, 1,3-disubst. arom.) cm^{-1} .

6.4.7 3,5-Bis[6,6''-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl]-4'-(hydroxymethyl)-[1,1'-biphenyl] (22)



4'-(Hydroxymethyl)-[1,1'-biphenyl]-3,5-dicarbaldehyd (**18**, 190 mg, 738 μmol), 2-Acetyl-6-(2,4,6-trimethylphenyl)pyridin (**23**, 760 mg, 3.18 mmol) und Kaliumhydroxid (898 mg, 16.0 mmol) wurden für 1 d in Ethanol (25 mL) gerührt. Wässr. Ammoniaklösung (25 %, 12 mL) wurde zugegeben und für 3 d zum Rückfluss erhitzt. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. wurde das Produkt durch Filtration und Waschen mit ent. Wasser (20 mL) als leicht bräunlicher Feststoff gewonnen.

Ausbeute: 614 mg (548 μmol , 69 %).

Schmelzpunkt: $>250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 8.65 (s, 4 H, Py-*H*-3',5')^a, 8.65 (dd, 4J = 0.8 Hz, 4 H, Py-*H*-3,3'')^a, 7.89 (d, 4J = 1.5 Hz, 1 H, Ar-*H*-2,6), 7.95-7.91 (m, 5 H, Py-*H*-4,4'', Ar-*H*-4), 7.65 (d, 3J = 7.8 Hz, 2 H, Ar-*H*-2',6'), 7.44 (d, 3J = 7.8 Hz, 2 H, Ar-*H*-3',5'), 7.25 (dd, 4J = 0.8 Hz, 4 H, Py-*H*-5,5'')^b, 6.91 (s, 8 H, Mes-*H*-3,5), 4.74 (d, 3J = 5.9 Hz, 2 H, CH_2OH), 2.28 (s, 12 H, Mes-4- CH_3), 2.07 (s, 24 H, Mes-2,6- CH_3) ppm. ^a Durch die Überlagerung der Signale konnte die 3J -Kopplung nicht bestimmt werden. ^b Durch die Überlagerung mit dem CDCl_3 -Signal konnte die 3J -Kopplung nicht bestimmt werden.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 159.2 (s, Py-C-2,2''), 156.2 (s, Py-C-6,6''), 150.4 (s, Py-C-4')*, 142.2 (s, Ar-C-1)*, 140.9 (s, Py-C-2',6')*, 140.1 (s, Ar-C-1')*, 140.3 (s, Ar-C-4')*, 138.0 (s, Mes-C-2,6), 137.9 (s, Mes-C-1)*, 137.3 (s, Ar-C-3,5), 136.8 (d, Py-C-4,4''), 136.0 (s, Mes-C-4), 128.3 (d, Mes-C-3,5), 127.9 (d, Ar-C-2',6'), 127.5 (d, Ar-C-3',5'), 126.8 (d,

Ar-C-2,6)*, 126.2 (d, Ar-C-4)*, 124.8 (d, Py-C-5,5''), 120.0 (d, Py-C-3',5'), 119.2 (d, Py-C-3,3''), 65.3 (t, CH₂OH), 21.1 (q, Mes-4-CH₃), 20.4 (q, Mes-2,6-CH₃) ppm. * Das Signal konnte lediglich durch Auswertung der 2D-Spektren identifiziert werden und ist im ¹³C-NMR-Spektrum nicht zu sehen.

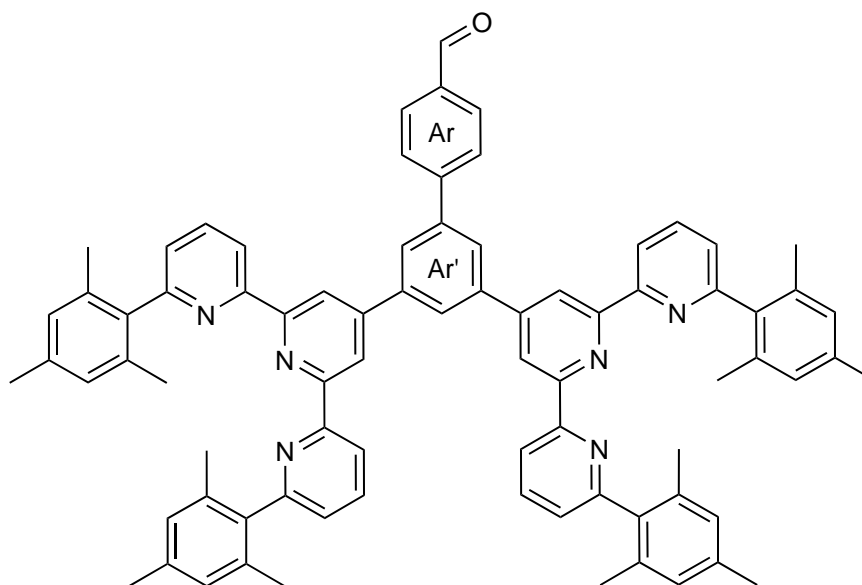
MS (ESI+): $m/z = 560$ [M + 2H]²⁺.

MS-HR (ESI+):

	[<i>m/z</i>]	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	560.2878		C ₇₉ H ₇₂ N ₆ O
gefunden	560.2874	-0.70	C ₇₉ H ₇₂ N ₆ O

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3455$ (w, br, O-H Valenz.), 2991, 2988 (w, br, C-H Valenz.), 1568, 1560 (m, arom.), 1439 (w, C-H Deform.), 1247 (w, C-O Deform.) cm⁻¹.

6.4.8 3',5'-Bis[6,6''-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl]-[1,1'-biphenyl]-4-carbaldehyd (24)



Variante A: Unter Stickstoffatmosphäre wurde Oxalylchlorid (35 µL, 403 µmol) in wasserfr. Dichlormethan (15 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Dimethylsulfoxid (570 µL, 8.04 mmol) wurde tropfenweise zugegeben und es wurde für 30 min bei -78 °C gerührt. 3,5-Bis[6,6''-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl]-4'-(hydroxymethyl)-[1,1'-biphenyl] (**22**, 150 mg, 134 µmol) wurde in wasserfr. Dichlormethan (5 mL) gelöst und über einen Zeitraum von 10 min zugetropft. Nach weiteren 30 min wurde Triethylamin (1.68 mL) zugegeben und die Lösung

langsam auf Raumtemp. erwärmt. Nach Verdünnen mit Diethylether (100 mL) wurde mit ges. Natriumhydrogencarbonatlsg. (3 x 50 mL) gewaschen. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 50 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 → 1:10, R_f (1:3) = 0.55] gereinigt und das Produkt als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 67 mg (60 μ mol, 45 %).

Variante B: 3,5-{Bis[6,6''-bis(2,4,6-trimethylphenyl)]-2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl}-[1,1'-Biphen-4'-yl]-1,3-dioxan-2-yl (**31**, 188 mg, 160 μ mol) wurde in Tetrahydrofuran (10 mL) gelöst und Salzsäure (2 M, 10 mL) zugegeben. Nach Erhitzen zum Rückfluss für 4 h wurde mit festem Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und mit Dichlormethan (3 x 30 mL) extrahiert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde in Dichlormethan (1 mL) gelöst und das Produkt durch Zugabe von Methanol ausgefällt und nach Filtration als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 30 mg (27 μ mol, 17 %).

Schmelzpunkt: Zers. 175 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 10.06 (s, 1 H, CHO), 8.67 (s, 4 H, Py-*H*-3',5')^a, 8.66 (dd, 3J = 7.9 Hz, 4J = 1.1 Hz, 4 H, Py-*H*-3,3'')^a, 7.99 (t, 4J = 1.7 Hz, 1 H, Ar-*H*-4'), 7.97-7.89 (m, 8 H, Py-*H*-4,4'', Ar-*H*-3,5, Ar-*H*-2',6'), 7.82 (d, 3J = 8.0 Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 7.25 (dd, 4J = 1.1 Hz, 2 H, Py-*H*-5,5'')^b, 6.91 (s, 8 H, Mes-*H*-3,5), 2.28 (s, 12 H, Mes-4- CH_3), 2.07 (s, 24 H, Mes-2,6- CH_3) ppm. ^a Die Signale überlagern sich. ^b Durch die Überlagerung mit dem Chloroformsignal konnte die 3J -Kopplung nicht bestimmt werden.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 191.7 (d, CHO), 158.8 (s, Py-C-6,6''), 155.8 (s, Py-C-2,2'')^a, 155.7 (s, Py-C-2',6')^a, 149.9 (s, Ar-C-1' und/oder Py-C-4'), 146.2 (s, Ar-C-1), 140.7 (s, Ar-C-3',5'), 137.6 (s, Mes-C-1), 137.0 (d, Py-C-4,4''), 136.5 (s, Mes-C-4), 135.6 (s, Ar-C-4), 129.9 (d, Ar-C-3,5)^b, 128.4 (d, Ar-C-2,6), 127.9 (d, Mes-C-3,5), 127.4 (s, Ar-C-4'), 127.2 (d, Ar-C-2',6')^b, 124.5 (d, Py-C-5,5''), 119.6 (d, Py-C-3',5'), 118.8 (d, Py-C-3,3''), 20.7 (d, Mes-4- CH_3), 20.0 (d, Mes-2,6- CH_3) ppm. ^{a,b} Die Signale können vertauscht sein. Das Mes-C-2,6-Signal konnte nicht gefunden und zugeordnet werden.

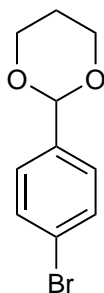
MS (ESI⁺): m/z = 1119 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

MS-HR (ESI⁺):

	$[m/z]$	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	1117.5527		$\text{C}_{79}\text{H}_{69}\text{N}_6\text{O}$
gefunden	1117.5523	-0.37	$\text{C}_{79}\text{H}_{69}\text{N}_6\text{O}$

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2915, 2852 (w, br, C-H Valenz.), 1697 (s, C=O Valenz.), 1605, 1568 (m, arom.) cm^{-1} .

6.4.9 2-(4-Bromphenyl)-1,3-dioxan (29)



4-Brombenzaldehyd (**27**, 2.00 g, 10.8 mmol) und *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (200 mg, 1.03 mmol) wurden in Toluol (100 mL) vorgelegt und 1,3-Propandiol (**28**, 862 μL , 11.9 mmol) zugegeben. Nach Erhitzen für 12 h zum Rückfluss wurde mit ent. Wasser (100 mL) gewaschen. Die wässr. Phase wurde mit Dichlormethan (3 x 25 mL) extrahiert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 50 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 \rightarrow 1:2.5 R_f (3:1) = 0.21] gereinigt und ein gelblicher Feststoff erhalten.

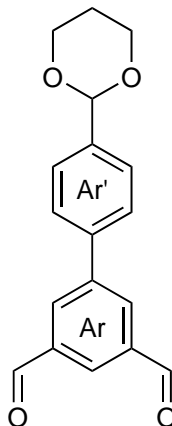
Ausbeute: 1.86 g (7.66 mmol, 71 %)

(Lit.^[40]: 92 %).

Schmelzpunkt: 63 °C

(Lit.^[91]: 64 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 7.49 (d, 3J = 8.5 Hz, 2 H, Ar-*H*-3,5), 7.36 (d, 3J = 8.5 Hz, 2 H, Ar-*H*-2,4), 5.46 (s, 1 H, Dioxan-*H*-2), 4.26 (m_c (dd), 2J = 11.8 Hz, 3J = 5.2 Hz, 2 H, Dioxan-*H_a*-4,6), 3.98 (m_c (td), 2J = 12.0 Hz, 2 H, Dioxan-*H_b*-4,6), 2.26-2.17 (m, 1 H, Dioxan-*H_a*-5) 1.45 (m_c (d), 2J = 13.6 Hz, 1 H, Dioxan-*H_b*-5) ppm.

6.4.10 4'-(1,3-Dioxan-2-yl)-[1,1'-biphenyl]-3,5-dicarbaldehyd (**26**)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2-(4-Bromphenyl)-1,3-dioxan (**29**, 243 mg, 1.00 mmol), 5-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)isophthalaldehyd (**30**, 250 mg, 961 μ mol), Kaliumacetat (294 mg, 3.00 mmol) und [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)chlorid (70 mg, 96 μ mol) vorgelegt und 1,4-Dioxan (80 mL) zugegeben. Nach Erhitzen für 2 d auf 80 °C wurde mit ent. Wasser (50 mL) verdünnt und mit Dichlormethan (3 x 50 mL) extrahiert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 50 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:9 \rightarrow 1:2, R_f (3:1) = 0.31] gereinigt und ein gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 180 mg (608 μ mol, 63 %).

Schmelzpunkt: 144 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 10.18 (s, 2 H, CHO), 8.36-8.34 (m, 3 H, Ar-*H*-2,6, Ar-*H*-4), 7.68 (d, 3J = 8.4 Hz, 2 H, Ar-*H*-2',6'), 7.67 (d, 3J = 8.4 Hz, 2 H, Ar-*H*-3',5'), 5.58 (s, 1 H, Dioxan-*H*-2), 4.33-4.28 (m, 2 H, Dioxan-*H*_a-4,6), 4.07-4.00 (m, 2 H, Dioxan-*H*_b-4,6), 2.31-2.21 (m, 1 H, Dioxan-*H*_a-5) 1.52-1.46 (m, 1 H, Dioxan-*H*_b-5) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 191.0 (d, CHO), 143.0 (s, Ar-C-1), 139.9 (s, Ar-C-4'), 138.6 (s, Ar-C-1'), 137.6 (s, Ar-C-3,5), 132.9 (d, Ar-C-2,6)^a, 129.8 (d, Ar-C-4,)^a, 127.1 (d, Ar-C-2',6'), 127.0 (d, Ar-C-3',5'), 101.1 (d, Dioxan-C-2), 67.5 (t, Dioxan-C-4,6), 25.7 (t, Dioxan-C-5) ppm. ^a Die Signale können vertauscht sein.

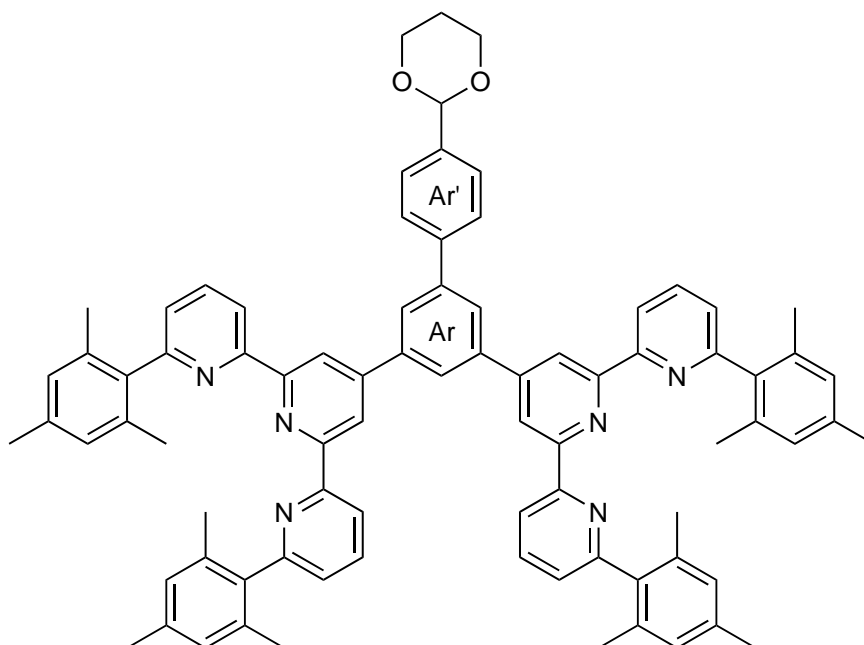
MS (ESI⁺): m/z = 297 [M + H]⁺.

MS-HR (ESI+):

	$[m/z]$	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	297.1121		$C_{18}H_{17}O_4$
gefunden	297.1118	-1.26	$C_{18}H_{17}O_4$

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2961, 2877 (w, br, C-H Valenz.), 1691 (s, C=O Valenz.), 1600, 1595, 1455 (m, arom.), 1016 (s, C-O Valenz.) cm^{-1} .

6.4.11 3,5-{Bis[6,6''-bis(2,4,6-trimethylphenyl)]-2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl}-[1,1'-Biphen-4'-yl]-1,3-dioxan-2-yl (31)



4'-(1,3-Dioxan-2-yl)-[1,1'-biphenyl]-3,5-dicarbaldehyd (**26**, 120 mg, 405 μ mol) wurde in Ethanol (30 mL) suspendiert und 2-Acetyl-6-(2,4,6-trimethylphenyl)pyridin (**23**, 388 mg, 1.62 mmol) sowie Natriumhydroxid (80 mg, 2.00 mmol) zugegeben und für 1 d bei Raumtemp. gerührt. Wässr. Ammoniaklösung (25 %, 4 mL) wurde zugegeben und die Mischung für 4 d zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktionlösung wurde filtriert, der Feststoff mit ent. Wasser (20 mL) gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Produkt wurde als brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 199 mg (167 μ mol, 42 %).

Schmelzpunkt: 210 °C.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ = 8.64 (dd, 3J = 8.0 Hz, 4J = 1.0 Hz, 4 H, Py-*H*-3,3'')^a, 8.64 (s, 4 H, Py-*H*-3',5')^a, 7.92 (t, 3J = 7.8 Hz, 4 H, Py-*H*-4,4'')^b, 7.92 (d, 2 H, Ar-*H*-3',5')^b,

7.88 (d, $^4J = 1.8$ Hz, 2 H, Ar-*H*-2',6'), 7.66 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 7.54 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2 H, Ar-*H*-3,5), 7.25 (dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 4 H, Py-*H*-5,5''), 6.91 (s, 8 H, Mes-*H*-3,5), 5.55 (s, 1 H, Dioxan-*H*-2), 4.31-4.26 (m, 2 H, Dioxan-*H*_a-4,6), 4.31-4.26 (m, 2 H, Dioxan-*H*_b-4,6), 2.33-2.20 (m, 1 H, Dioxan-*H*_a-5), 1.51-1.35 (m, 1 H, Dioxan-*H*_b-5) ppm. ^a Die Signale überlagern sich, ^b deshalb konnte die 3J -Kopplung nicht bestimmt werden.

Im ^1H -NMR-Spektrum sind noch Verunreinigungen zu sehen, deshalb und wegen der schlechten Löslichkeit der Substanz wurde kein ^{13}C -NMR-Spektrum ausgewertet, sondern das verunreinigte Produkt weiter umgesetzt (Kapitel 6.4.8, Variante B).

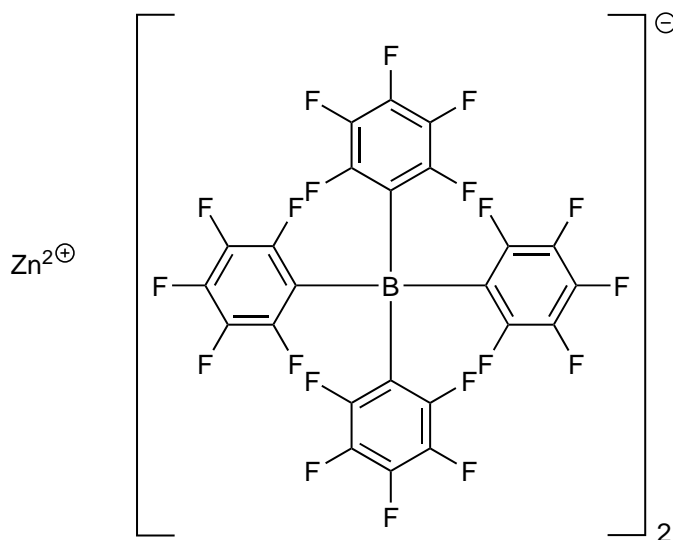
MS (ESI⁺): $m/z = 1176$ $[\text{M} + \text{H}]^+$.

MS-HR (ESI⁺):

	$[m/z]$	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	1175.5946		$\text{C}_{82}\text{H}_{75}\text{N}_6\text{O}_2$
gefunden	1175.5948	0.13	$\text{C}_{82}\text{H}_{75}\text{N}_6\text{O}_2$

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2982, 2922$ (w, br, C-H Valenz.), 1614, 1574 (m, arom.), 1056 (s, C-O Valenz.) cm^{-1} .

6.4.12 Zink(II)[tetrakis(pentafluorophenyl)borat] (**38**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurde Brompentafluorbenzol (**37**, 780 μL , 6.19 mmol) in wasserfr. Diethylether (40 mL) auf -78°C gekühlt. *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan, 2.62 mL, 6.56 mmol) wurde über einen Zeitraum von 10 min zugetropft und die Lösung für 1 h bei -78°C

6 Experimenteller Teil

gerührt. Bortrichlorid (1.50 mL, 1.50 mmol) wurde zugegeben und erneut für 1 h bei -78 °C und anschließend für 12 h bei Raumtemp. gerührt. Zu der farblosen Suspension wurden Zinkchlorid (3.72 g, 27.3 mmol) und ent. Wasser (5 mL) gegeben und für 1 h bei Raumtemp. gerührt. Die org. Phase wurde mit ent. Wasser (5 x 10 mL) gewaschen, getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das gebildete Öl wurde in *n*-Heptan suspendiert und für 2 h bei Raumtemp gerührt. Dabei wurde das farblose Produkt fest und konnte durch Filtration isoliert werden. Anschließend wurde der Feststoff erneut in *n*-Heptan aufgenommen, für 2 h bei Raumtemp gerührt und filtriert. Dieser Schritt wurde ein weiteres mal wiederholt bis das Produkt als farbloser Feststoff erhalten wurde.

Ausbeute: 356 mg (250 µmol, 17 %).

Schmelzpunkt: 173 °C.

¹⁹F-NMR (471 MHz, Aceton-*d*₆, 298 K): δ = -132.00 (m_c, 8 F, Ar-*F*-2,6), -163.34 (t, ²*J* = 20.0 Hz, 4 F, Ar-*F*-4), -167.34 (t, 8 F, Ar-*F*-3,5) ppm.

In den Massenspektren konnte lediglich die Masse des Anions detektiert werden:

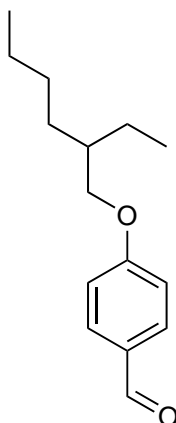
MS (ESI-): m/z = 678, 679 [M - BC₂₄F₂₀Zn]⁻.

MS-HR (ESI-):	$[m/z]$	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	677.9816		C ₂₄ ¹⁰ BF ₂₀
gefunden	677.9824	1.20	C ₂₄ ¹⁰ BF ₂₀

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1582, 1567 (m, arom.), 1219 (s, C-F Valenz.) cm⁻¹.

EA: C ₄₈ B ₂ F ₄₀ Zn	382.26 g/mol	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet		40.50	-	-
gefunden		35.68	1.41	0.05
· 11 H ₂ O		35.55	1.37	-

6.4.13 4-(2-Ethylhexyloxy)benzaldehyd (41)

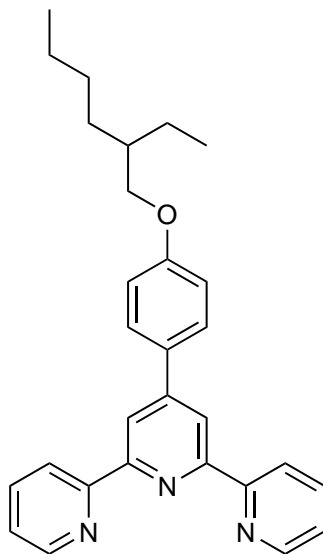


2-Ethylhexylbromid (**40**, 3.35 mL, 18.8 mmol) wurde zu 4-Hydroxybenzaldehyd (**39**, 2.00 g, 16.4 mmol) und Kaliumcarbonat (6.80 g, 49.2 mmol) in wasserfr. *N,N*-Dimethylformamid (50 mL) gegeben. Nach Erhitzen auf 80 °C für 1 d wurde filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (50 mL) gelöst und mit ent. Wasser (2 x 50 mL) gewaschen. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 50 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 → 1:2.5, $R_f(1:3) = 0.70$] gereinigt. Das Produkt konnte als farbloses Öl erhalten werden.

Ausbeute: 3.01 g (12.8 mmol, 78 %)

(Lit.^[46]: 98 %).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 9.89 (s, 1 H, CHO), 7.83 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 7.00 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2 H, Ar-*H*-3,5), 3.93 (dd, $^2J = 10.8$ Hz, $^3J = 5.9$ Hz, 1 H, OCH_aH_b), 3.91 (dd, $^2J = 10.8$ Hz, $^3J = 5.9$ Hz, 1 H, OCH_aH_b), 1.76 (sept, $^3J = 5.9$ Hz, 1 H, CH), 1.52-1.30 (m, 8 H, CH₂), 0.97-0.86 (m, 6 H, CH₃) ppm.

6.4.14 4'-[4-(2-Ethylhexyloxyphenyl)]-2,2':6',2''-terpyridin (**42**)

4-(2-Ethylhexyloxy)benzaldehyd (**41**, 400 mg, 1.71 mmol), Kaliumhydroxid (953 mg, 17.0 mmol) und 2-Acetylpyridin (**4**, 382 μ L, 3.41 mmol) wurden in Ethanol (30 mL) vorgelegt. Nach 1 d Rühren bei Raumtemp. wurde wässr. Ammoniaklösung (25 %, 12 mL) zugegeben und für 3 d unter Rückfluss gerührt. Das Ethanol wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in Dichlormethan (50 mL) aufgenommen und mit ent. Wasser (2 x 20 mL) gewaschen. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 50 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 \rightarrow 1:2.5, $R_f(1:3) = 0.60$] gereinigt. Das Produkt konnte als farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 561 mg (1.28 mmol, 75 %).

Schmelzpunkt: 92 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 8.74 (ddd, $^3J = 4.8$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, $^5J = 0.9$ Hz, 2 H, Py-*H*-6,6''), 8.71 (s, 2 H, Py-*H*-3',5'), 8.67 (ddd, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz, $^5J = 0.9$ Hz, 2 H, Py-*H*-3,3''), 7.88 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6)^a, 7.88 (ddd, $^3J = 7.9$ Hz, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 2 H, Py-*H*-4,4'')^a, 7.35 (ddd, $^3J = 7.5$ Hz, $^3J = 4.9$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz, 2 H, Py-*H*-5,5''), 7.03 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2 H, Ar-*H*-3,5), 3.93 (dd, $^2J = 11.7$ Hz, $^3J = 5.7$ Hz, 1 H, OCH_aH_b), 3.91 (dd, $^2J = 11.7$ Hz, $^3J = 5.7$ Hz, 1 H, OCH_aH_b), 1.77 (sept, $^3J = 5.8$ Hz, 1 H, CH), 1.56-1.30 (m, 8 H, CH_2), 0.98-0.89 (m, 6 H, CH_3) ppm. ^a Die Signale überlagern sich.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 160.4 (s, Ar-C-4), 156.4 (s, Py-C-2,2''), 155.8 (s, Py-C-2',6'), 149.8 (s, Py-C-4'), 149.1 (d, Py-C-6,6''), 136.9 (d, Py-C-4,4''), 130.4 (s, Ar-C-1), 128.5 (d, Ar-C-2,6), 123.7 (d, Py-C-5,5''), 121.4 (d, Py-C-3,3''), 118.2 (d, Py-C-3',5'), 114.9 (d,

Ar-C-3,5), 70.6 (t, OCH₂), 39.4 (d, CH), 30.5 (t, CHCH₂CH₂), 29.1 (t, CH₂CH₂CH₃), 23.9 (t, CHCH₂CH₃), 23.0 (t, CH₂CH₂CH₃), 14.1 (q, CH₂CH₂CH₃), 11.2 (q, CHCH₂CH₃) ppm.

MS (ESI⁺): $m/z = 438$ [M + H]⁺.

MS-HR (ESI⁺):

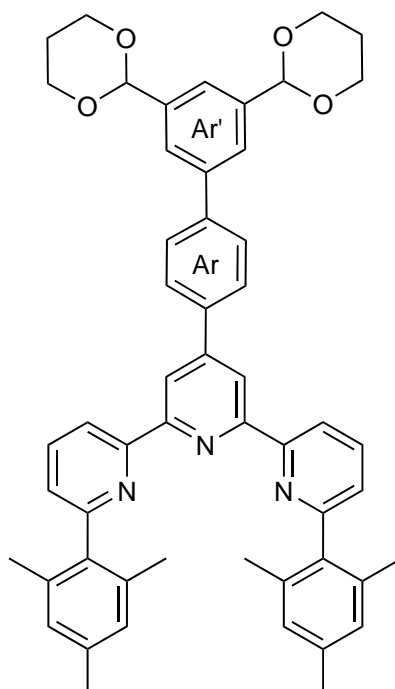
	[m/z]	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	438.2540		C ₂₉ H ₃₂ N ₃ O
gefunden	438.2535	-1.22	C ₂₉ H ₃₂ N ₃ O

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2959, 2923$ (w, br, C-H Valenz.), 1606, 1568 (m, arom.), 1056, 1032 (m, C-O Valenz.) cm⁻¹.

EA: C₂₉H₃₁N₃O

	382.26 g/mol	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet		79.60	7.14	9.60
gefunden		79.30	7.11	9.25

6.4.15 4'-(3',5'-Bis[1,3-dioxan-2-yl]-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-6,6''-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**48**)



2-Acetyl-6-(2,4,6-trimethylphenyl)pyridin (**23**, 150 mg, 423 μ mol), 3',5'-Di(1,3-dioxan-2-yl)-[1,1'-biphenyl]-4-benzaldehyd (**47**, 312 mg, 889 μ mol) und Kaliumhydroxid (112 mg, 2.00 mmol) wurden

6 Experimenteller Teil

in Ethanol (30 mL) gelöst. Nach Rühren bei Raumtemp. für 1 d wurde wässr. Ammoniaklösung (25 %, 4 mL) zugegeben und zum Rückfluss erhitzt. Nach 4 d wurde die Reaktionslösung filtriert und der Feststoff mit ent. Wasser (20 mL) gewaschen. Das Produkt konnte als leicht brauner Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 70 mg (88 μ mol, 21 %).

Schmelzpunkt: 160 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 8.74 (s, 2 H, Py-*H*-3',5'), 8.66 (dd, 3J = 7.9 Hz, 4J = 1.0 Hz, 2 H, Py-*H*-3,3''), 7.94 (t, 3J = 7.8 Hz, 2 H, Py-*H*-4,4''), 7.84 (d, 3J = 8.3 Hz, 2 H, Ar-*H*-3,5), 7.73 (d, 4J = 1.5 Hz, 2 H, Ar-*H*-2',6'), 7.70 (d, 3J = 8.3 Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 7.61 (m, 1 H, Ar-*H*-4'), 7.28 (dd, 3J = 7.7 Hz, 4J = 1.0 Hz, 2 H, Py-*H*-5,5''), 7.00 (s, 4 H, Mes-*H*-3,5), 5.57 (s, 2 H, Dioxan-*H*-2), 4.31-4.25 (m, 4 H, Dioxan-*H*_a-4,6), 4.03-3.97 (m, 4 H, Dioxan-*H*_b-4,6), 2.37 (s, 6 H, Mes-4- CH_3), 2.30-2.18 (m, 2 H, Dioxan-*H*_a-5), 2.14 (s, 12 H, Mes-2,6- CH_3), 1.49-1.41 (m, 2 H, Dioxan-*H*_b-5) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 159.2 (s, Py-*C*-2,2''), 156.2 (s, Py-*C*-2',6')^a, 156.19 (s, Py-*C*-6,6'')^a, 149.8 (s, Py-*C*-4'), 141.4 (s, Ar-*C*-1), 140.6 (s, Ar-*C*-1'), 139.4 (s, Ar-*C*-3',5'), 138.1 (s, Mes-*C*-1), 137.5 (s, Mes-*C*-2,6)^b, 137.4 (s, Ar-*C*-4)^b, 136.9 (d, Py-*C*-4,4''), 136.1 (s, Mes-*C*-4), 128.5 (d, Mes-*C*-3,5), 127.7 (d, Ar-*C*-3,5)^c, 127.6 (d, Ar-*C*-2,6)^c, 125.1 (d, Ar-*C*-2',6'), 124.9 (d, Py-*C*-5,5''), 123.2 (d, Ar-*C*-4'), 119.1 (d, Py-*C*-3,3'')*, 119.1 (d, Py-*C*-3',5')*, 101.4 (d, Dioxan-*C*-2), 67.4 (t, Dioxan-*C*-4,6), 25.8 (t, Dioxan-*C*-5), 21.2 (q, Mes-4- CH_3), 20.5 (q, Mes-2,6- CH_3) ppm. * Die Signale überlagern sich. ^{a,b,c} Die Signale können vertauscht sein.

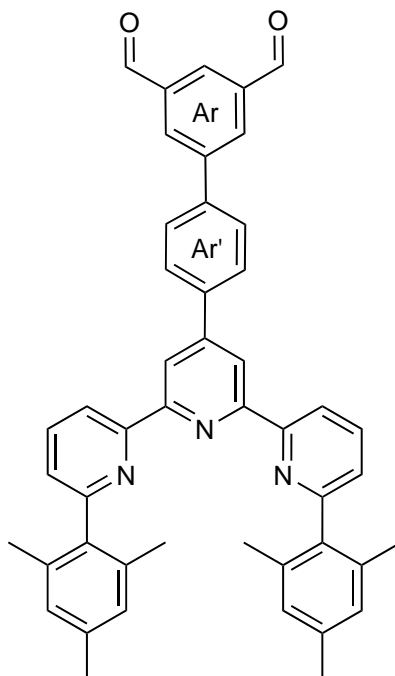
MS (ESI+): m/z = 794 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

MS-HR (ESI+):

	$[m/z]$	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	794.3952		$\text{C}_{53}\text{H}_{52}\text{N}_3\text{O}_4$
gefunden	794.3946	-0.85	$\text{C}_{53}\text{H}_{52}\text{N}_3\text{O}_4$

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2920, 2850 (w, br, C-H Valenz.), 1610, 1567, 1456 (m, arom.), 1105 (s, C-O Valenz.) cm^{-1} .

6.4.16 4'-{[6,6''-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2,2':6'2''-terpyridin]-4-yl}-[1,1'-biphenyl]-3,5-dicarbaldehyd (49)



4'-(3',5'-Bis[1,3-dioxan-2-yl]-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-6,6''-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**48**, 70 mg, 88 μ mol) wurde in Tetrahydrofuran (5 mL) gelöst und Salzsäure (2 M, 30 mL) zugegeben. Nach 3 h Erhitzen zum Rückfluss wurde nach Abkühlen mit Kaliumhydroxid ein basischer pH-Wert eingestellt sowie mit Dichlormethan (3 \times 30 mL) extrahiert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 25 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 \rightarrow 1:2.5, $R_f(1:3) = 0.56$] gereinigt. Das Produkt konnte als farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 16 mg (24 μ mol, 27 %).

Schmelzpunkt: >250 Zers. °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 10.18 (s, 2 H, CHO), 8.77 (s, 2 H, Py-*H*-3',5'), 8.68 (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 2 H, Py-*H*-3,3''), 8.39 (d, $^4J = 1.4$ Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 8.36 (t, $^4J = 1.4$ Hz, 1 H, Ar-*H*-4), 7.99-7.93 (m, 4 H, Ar-*H*-3',5', Py-*H*-4,4''), 7.75 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H, Ar-*H*-2',6'), 7.30 (dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 2 H, Py-*H*-5,5''), 7.00 (s, 4 H, Mes-*H*-3,5), 2.37 (s, 6 H, Mes-4- CH_3), 2.15 (s, 12 H, Mes-2,6- CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 191.0 (d, CHO), 159.2 (s, Py-C-6,6''), 156.3 (s, Py-C-2',6'), 156.0 (s, Py-C-2,2''), 149.2 (s, Py-C-4'), 142.7 (s, Ar-C-4'), 139.1 (s, Ar-C-1),

6 Experimenteller Teil

138.6 (s, Ar-C-1'), 138.0 (s, Mes-C-1), 137.6 (s, Ar-C-3,5)^a, 137.59 (s, Mes-C-2,6)^a, 137.0 (d, Py-C-4,4''), 136.0 (s, Mes-C-4), 132.9 (d, Ar-C-2,6), 129.7 (d, Ar-C-4), 128.5 (d, Mes-C-3,5), 128.4 (d, Ar-C-3',5'), 127.6 (d, Ar-C-2',6'), 125.0 (d, Py-C-5,5''), 119.2 (d, Py-C-3,3''), 119.1 (d, Py-C-3',6'), 21.1 (q, Mes-4-CH₃), 20.4 (q, Mes-2,6-CH₃) ppm. ^a Die Signale können vertauscht sein.

MS (ESI⁺): $m/z = 678$ [M + H]⁺.

MS-HR (ESI⁺):

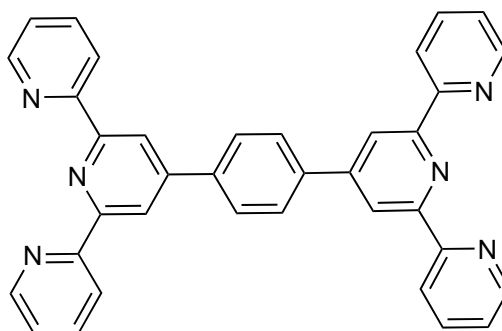
	[m/z]	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	678.3115		C ₄₇ H ₄₀ N ₃ O ₂
gefunden	678.3113	-0.27	C ₄₇ H ₄₀ N ₃ O ₂

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2952, 2851$ (w, br, C-H Valenz.), 1706 (s, C=O Valenz.), 1566, 1550, 1457 (m, arom.) cm⁻¹.

EA: C₄₇H₃₉N₃O₂

	677.85 g/mol	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet		83.28	5.80	6.20
gefunden		80.08	6.30	5.33
· 1 EtOAc		79.97	6.19	5.49

6.4.17 1,4-Di(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)benzol (**50**)



Terephthaldialdehyd (**51**, 300 mg, 2.24 mmol), 2-Acetylpyridin (**4**, 1.38 mL, 12.3 mmol) und Kaliumhydroxid (2.08 g, 37.0 mmol) wurden in Ethanol (30 mL) gelöst und für 1 d bei Raumtemp. gerührt. Wässr. Ammoniaklösung (25 %, 16 mL) wurde zugegeben und für 4 d zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde filtriert und der Feststoff in Dichlormethan (80 mL) suspendiert sowie für 10 min zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde erneut filtriert und das Produkt als farbloser Feststoff erhalten.

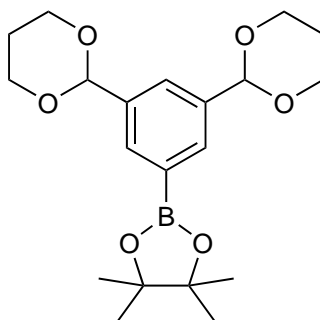
Ausbeute: 797 mg (1.47 mmol, 66 %)

(Lit.^[50]: 62 %).

Schmelzpunkt: >250 °C(Lit.^[92]: Zers. 250 °C).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 8.81 (s, br, 4 H, Py-*H*-3',5'), 8.77 (d, br, 3J = 4.6 Hz, 4 H, Py-*H*-6,6''), 8.70 (d, br, 3J = 7.8 Hz, 4 H, Py-*H*-3,3''), 8.07 (s, br, 4 H, Ar-*H*-2,3,5,6), 7.91 (t, br, 3J = 7.8 Hz, 4 H, Py-*H*-4,4''), 7.38 (dd, br, 3J = 7.7 Hz, 3J = 4.7 Hz, 4 H, Py-*H*-5,5'') ppm.

6.4.18 2,2'-[5-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolanyl)-phen-1,3-diyl]-di(1,3-dioxan) (54)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2,2'-(5-Bromphen-1,3-diyl)-di(1,3-dioxan) (**45**, 813 mg, 2.47 mmol), Octamethyl-2,2'-bi-1,3,2-dioxaborolan (691 mg, 2.72 mmol), Kaliumcarbonat (1.02 g, 7.41 mmol) und [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)chlorid (88 mg, 120 μ mol) in 1,4-Dioxan (60 mL) und ent. Wasser (3 mL) gelöst. Nach Erhitzen auf 80 °C für 1 d wurde mit ent. Wasser (50 mL) verdünnt. Die Reaktionslösung wurde mit Dichlormethan (3 x 50 mL) extrahiert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 50 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 \rightarrow 1:2.5, R_f (1:4) = 0.25] gereinigt. Das Produkt konnte als farbloses Öl erhalten werden.

Ausbeute: 498 mg (1.32 mmol, 54 %).**Schmelzpunkt:** 210 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 7.90 (d, 4J = 1.5 Hz, 2 H, Ar-*H*-4,6), 7.72 (t, 4J = 1.5 Hz, 1 H, Ar-*H*-2), 5.51 (s, 2 H, Dioxan-*H*-2), 4.28-4.23 (m, 4 H, Dioxan-*H_a*-4,6), 3.99-3.93 (m, 4 H, Dioxan-*H_b*-4,6), 2.27-2.16 (m, 2 H, Dioxan-*H_a*-5), 1.45-1.40 (m, 2 H, Dioxan-*H_b*-5), 1.31 (s, 12 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 138.1 (d, Ar-C-4,6), 132.7 (s, Ar-C-1,3), 126.6 (d, Ar-C-2), 101.5 (d, Dioxan-C-2), 83.3 (s, C(CH₃)₂), 67.3 (t, Dioxan-C-4,6), 25.8 (t, Dioxan-C-5),

24.9 (q, CH₃) ppm. Das Signal für Ar-C-5 konnte nicht gefunden werden.

MS (ESI⁺): $m/z = 377, 376 [M + H]^+$.

MS-HR (ESI⁺):

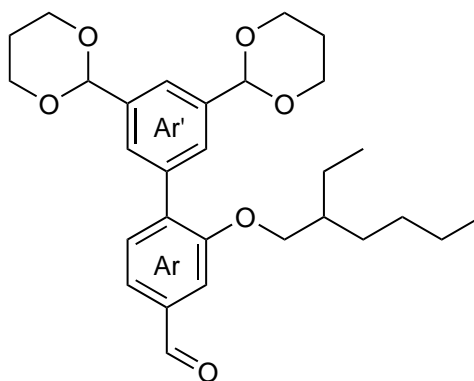
	$[m/z]$	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	376.2166		C ₂₀ H ₃₀ ¹⁰ BO ₆
gefunden	376.2161	-1.53	C ₂₀ H ₃₀ ¹⁰ BO ₆

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2976, 2930, 2851$ (w, br, C-H Valenz.), 1615, 1470 (m, arom.), 1235, 1099 (s, C-O Valenz.) cm⁻¹.

EA: C₂₀H₂₉BO₆

	376.26 g/mol	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet		63.84	7.77	-
gefunden		63.79	7.63	-

6.4.19 3',5'-Di(1,3-dioxan-2-yl)-2-(2-ethylhexyloxy)-[1,1'-biphenyl]-4-carbaldehyd (**56**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2,2'-[5-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolanyl)-phen-1,3-diyl]-di(1,3-dioxan) (**54**, 239 mg, 765 μ mol), 4-Brom-3-(2-ethylhexyloxy)benzaldehyd (**55**, 288 mg, 765 μ mol), Kaliumacetat (376 mg, 3.83 mmol) und [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)-chlorid (56 mg, 76 μ mol) vorgelegt und in 1,2-Dimethoxyethan (80 mL) und ent. Wasser (5 mL) gelöst. Nach Erhitzen zum Rückfluss für 3 d wurde mit ent. Wasser (50 mL) verdünnt und mit Dichlormethan (3 x 50 mL) extrahiert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 25 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 \rightarrow 1:3, $R_f(1:4) = 0.35$] gereinigt. Das Produkt konnte als leicht gelbes Öl erhalten werden.

Ausbeute: 240 mg (498 μmol , 65 %).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 9.91 (s, 1 H, CHO), 7.66 (m, 1 H, Ar-*H*-4'), 7.49 (d, 4J = 2.7 Hz, 1 H, Ar-*H*-3), 7.47 (d, 4J = 1.6 Hz, 2 H, Ar-*H*-2',6'), 7.36 (d, 3J = 8.8 Hz, 1 H, Ar-*H*-6), 7.16 (dd, 3J = 8.7 Hz, 4J = 2.7 Hz, 1 H, Ar-*H*-5), 5.55 (s, 2 H, Dioxan-*H*-2), 4.29-4.23 (m, 4 H, Dioxan-*H*_a-4,6), 4.02-3.95 (m, 4 H, Dioxan-*H*_b-4,6), 3.94 (dd, 2J = 11.4 Hz, 3J = 5.8 Hz, 1 H, OCH_aH_b), 3.91 (dd, 2J = 11.4 Hz, 3J = 5.8 Hz, 1 H, OCH_aH_b), 2.28-2.16 (m, 2 H, Dioxan-*H*_a-5), 1.76 (sept, 3J = 5.9 Hz, 1 H, CH), 1.45-1.40 (m, 2 H, Dioxan-*H*_b-5)^a, 1.52-1.29 (m, 8 H, CH₂)^a, 0.97-0.89 (m, 6 H, CH₃) ppm. ^a Die Signale überlagern sich.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 192.5 (d, CHO), 158.9 (s, Ar-C-2), 139.3 (s, Ar-C-1'), 139.1 (s, Ar-C-1), 134.4 (s, Ar-C-4), 132.2 (d, Ar-C-6), 128.2 (d, Ar-C-2',6'), 123.9 (s, Ar-C-3',5'), 123.4 (d, Ar-4'), 121.7 (d, Ar-C-5), 110.4 (d, Ar-C-3), 101.0 (d, Dioxan-C-2), 70.9 (t, OCH₂), 67.4 (t, Dioxan-C-4,6), 39.3 (d, CH), 30.5 (t, CHCH₂CH₂), 29.1 (t, CH₂CH₂CH₃), 25.8 (t, Dioxan-C-5), 23.8 (t, CHCH₂CH₃), 23.0 (t, CH₂CH₂CH₃), 14.1 (q, CH₂CH₂CH₃), 11.1 (q, CHCH₂CH₃) ppm.

Beide NMR-Spektren enthalten leichte Verunreinigungen.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 482.27 (100) $[\text{M}]^{*+}$, 369.13 (42) $[\text{M} - \text{C}_8\text{H}_{17}]^+$, 283.10 (37) $[\text{M} - \text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2]^+$.

MS-HR (EI):

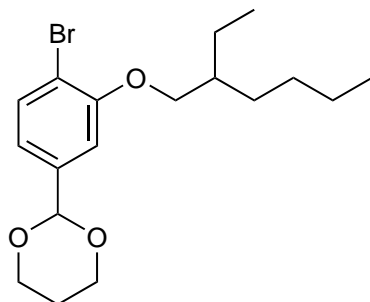
	$[m/z]$	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	482.2668		$\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{O}_6$
gefunden	482.2669	0.03	$\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{O}_6$

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2959, 2925, 2953 (w, br, C-H Valenz.), 1686 (w, C=O Valenz.), 1603, 1499 (m, arom.), 1102 (C-O Valenz.) cm^{-1} .

EA: $\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{O}_6$

	482.62 g/mol	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet		72.17	7.94	-
gefunden		70.71	7.89	0.03
· 0.33 EtOAc		71.16	8.01	-

6.4.20 2-[4-Brom-3-(2-ethylhexyloxy)phenyl]-1,3-dioxan (59)



4-Brom-3-(2-ethylhexyloxy)benzaldehyd (**55**, 1.00 g, 3.19 mmol) und 1,3-Propandiol (252 μ L, 3.51 mmol) wurden in Toluol (250 mL) gelöst und *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (115 mg, 606 μ mol) wurde zugegeben. Nach Erhitzen für 1 d zum Rückfluss wurde nach Abkühlen der Reaktionslösung mit ent. Wasser (2 x 50 mL) gewaschen. Die wässr. Phase wurde mit Dichlormethan (2 x 30 mL) extrahiert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 50 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 \rightarrow 1:2.5, $R_f(1:3) = 0.83$] gereinigt. Das Produkt konnte als farbloses Öl erhalten werden.

Ausbeute: 680 mg (1.83 mmol, 57 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 7.38 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1 H, Ar-*H*-5), 7.23 (d, $^4J = 2.9$ Hz, 1 H, Ar-*H*-2), 6.75 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 2.9$ Hz, 1 H, Ar-*H*-6), 5.71 (s, 1 H, Dioxan-*H*-2), 3.85 (dd, $^2J = 11.6$ Hz, $^3J = 5.9$ Hz, 1 H, OCH_aH_b), 3.82 (dd, $^2J = 11.6$ Hz, $^3J = 5.9$ Hz, 1 H, OCH_aH_b), 4.30-4.25 (m, 2 H, Dioxan-*H*_a-4,6), 4.06-3.99 (m, 2 H, Dioxan-*H*_b-4,6), 2.30-2.20 (m, 1 H, Dioxan-*H*_a-5), 1.69 (sept, $^3J = 5.9$ Hz, 1 H, CH), 1.52-1.25 (m, 8 H, CH_2), 1.50-1.35 (m, 1 H, Dioxan-*H*_b-5), 0.94-0.87 (m, 6 H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 159.0 (s, Ar-*C*-3), 138.1 (s, Ar-*C*-1), 133.1 (d, Ar-*C*-5), 117.3 (d, Ar-*C*-6), 113.4 (d, Ar-*C*-2), 112.2 (s, Ar-*C*-4), 100.9 (d, Dioxan-*C*-2), 70.5 (t, OCH_2), 67.6 (t, Dioxan-*C*-4,6), 39.4 (d, CH), 30.5 (t, CHCH_2CH_2), 29.1 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 25.7 (t, Dioxan-*C*-5), 23.9 (t, CHCH_2CH_3), 23.0 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 14.1 (q, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 11.2 (q, CHCH_2CH_3) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 372, 370 (34, 33) $[\text{M}]^{*+}$, 258, 256 (70, 68) $[\text{M} - \text{C}_8\text{H}_{17}]^{*+}$, 178 (65) $[\text{M} - \text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}]^{*+}$, 120 (26) $[\text{M} - \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{BrO}]^{*+}$.

MS-HR (EI):

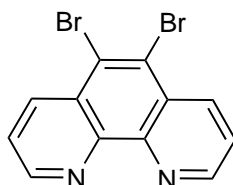
	[<i>m/z</i>]	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	370.1144		C ₁₈ H ₂₇ ⁷⁹ BrO ₃
gefunden	370.1143	-0.08	C ₁₈ H ₂₇ ⁷⁹ BrO ₃
berechnet	372.1123		C ₁₈ H ₂₇ ⁸¹ BrO ₃
gefunden	372.1125	0.21	C ₁₈ H ₂₇ ⁸¹ BrO ₃

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2957, 2924 (w, br, C-H Valenz.), 1595, 1573 (w, arom.), 1232, 1101 (s, C-O Valenz.) cm⁻¹.

EA: C₁₈H₂₇BrO₃

	371.32 g/mol	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet		58.22	7.33	-
gefunden		57.95	7.12	-

6.4.21 5,6-Dibrom-1,10-phenanthrolin (66)



1,10-Phenanthrolin (**65**, 910 mg, 5.05 mmol) wurde vorgelegt und rauchende Schwefelsäure (65 % SO₃, 10 mL) zugegeben. Als alles gelöst war (2 h), wurde Brom (430 µmol, 16.8 mmol) zugegeben und für 2 h auf 60 °C erhitzt. Nach Abkühlen wurde die Reaktionslösung vorsichtig auf Eis (100 mL) gegeben und mit wässr. Ammoniaklösung (25 %) auf einen pH-Wert von 6 eingestellt. Die Reaktionslösung wurde mit Chloroform (3 x 50 mL) extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Chloroform umkristallisiert und farblose, große Kristalle erhalten.

Ausbeute: 747 mg (2.21 mmol, 44 %)

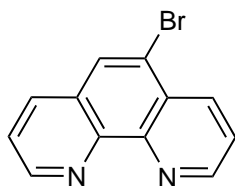
(Lit.^[54]: 93 %).

Schmelzpunkt: 220 °C

(Lit.^[93]: 222-223 °C).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 9.22 (dd, ³*J* = 4.4 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 2 H, phen-*H*-2,9), 8.77 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 2 H, phen-*H*-4,7), 7.73 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ³*J* = 4.4 Hz, 2 H, phen-*H*-3,8) ppm.

6.4.22 5-Brom-1,10-phenanthrolin (67)



1,10-Phenanthrolin (**65**, 3.30 g, 18.3 mmol) wurde vorgelegt und rauchende Schwefelsäure (65 % SO_3 , 20 mL) wurde zugegeben. Als nach 3 h alles gelöst war, wurde Brom (512 μmol , 10.0 mmol) zugegeben und für 3 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf Eis (200 mL) gegeben und mit wässr. Ammoniaklsg. (25 %) auf pH 6 eingestellt. Die Reaktionslösung wurde mit Chloroform (3 x 80 mL) extrahiert und die ver. org. Phase über Magnesiumsulfat getrocknet filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Chloroform umkristallisiert und das Produkt in farblosen Kristallen erhalten.

Ausbeute: 3.68 g (14.2 mmol, 78 %)

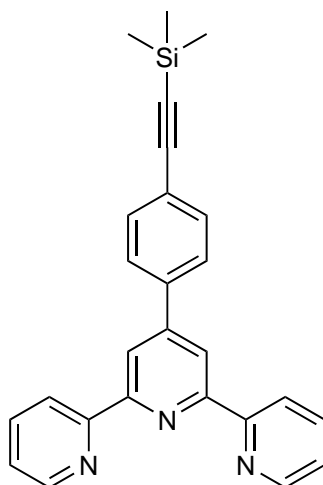
(Lit.^[54]: 56 %).

Schmelzpunkt: 117 °C

(Lit.^[93]: 117-119 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 9.22 (m_c (dd), 3J = 4.3 Hz, 4J = 1.7 Hz, 2 H, Phen-*H*-2,9), 8.68 (dd, 3J = 8.4 Hz, 4J = 1.8 Hz, 1 H, Phen-*H*-4), 8.19 (dd, 3J = 8.2 Hz, 4J = 1.7 Hz, 1 H, Phen-*H*-7), 8.15 (s, 1 H, phen-*H*-6), 7.75 (dd, 3J = 8.5 Hz, 3J = 4.3 Hz, 1 H, Phen-*H*-3), 7.65 (dd, 3J = 8.2 Hz, 3J = 4.3 Hz, 1 H, Phen-*H*-8) ppm.

6.4.23 4'-(4-Trimethylsilylethynylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (73)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 4'-(4-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**2**, 2.10 g, 5.40 mmol), Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (38 mg, 54 μ mol), Triphenylphosphin (28 mg, 108 μ mol), Kupfer(I)iodid (22 mg, 1.11 mmol) und Kaliumhydroxid (160 mg, 2.85 mmol) in Tetrahydrofuran (30 mL) vorgelegt und Triethylamin (30 mL) zugegeben. Nach 10 min Rühren bei Raumtemp. wurde Trimethylsilylacetylen (1.15 mL, 8.10 mmol) hinzugefügt und für 8 h zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt und der Rückstand in Dichlormethan (150 mL) gelöst, über Kieselgur filtriert, mit Wasser (3 x 50 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert sowie das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 100 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 \rightarrow 1:2.5 R_f (3:1) = 0.40] gereinigt und ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 320 mg (789 μ mol, 15 %)

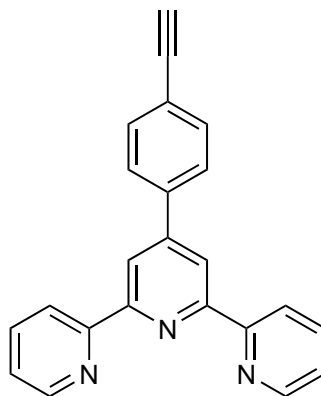
(Lit. ^[56]: 80 %).

Schmelzpunkt: 162 °C

(Lit. ^[57]: 163 °C).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 8.74-8.71 (m, 4 H, Py-*H*-6,6'', Py-*H*-3',5'), 8.67 (m, 3J = 7.9 Hz, 2 H, Py-*H*-3,3''), 7.91-7.84 (m, 4 H, Py-*H*-4,4'', Ar-*H*-2,6), 7.91 (d, 3J = 8.4 Hz, 2 H, Ar-*H*-3,5), 7.36 (ddd, 3J = 7.8 Hz, 3J = 5.4 Hz, 4J = 1.1 Hz, 2 H, Py-*H*-5,5''), 0.29 (s, 9 H, CH₃) ppm.

6.4.24 4'-(4-Ethynylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**74**)



4'-(4-Trimethylsilylethynylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**73**, 256 mg, 631 μ mol) und Kaliumhydroxid (78 mg, 1.39 mmol) wurden in Methanol (20 mL) für 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach der Zugabe von Natriumchloridlsg. (30 mL) wurde mit Ethylacetat (3 x 50 mL) extrahiert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

Ausbeute: 207 mg (622 μ mol, 95 %)

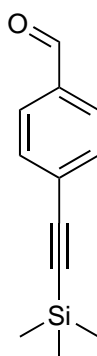
(Lit. ^[57]: 92 %).

Schmelzpunkt: 186 °C

(Lit.^[57]: 187-188 °C).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 8.73 (s, 2 H, Py-*H*-3',5')^a, 8.73 (ddd, 2 H, Py-*H*-6,6'')^a, 8.68 (ddd, ³*J* = 8.0 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, ⁵*J* = 1.1 Hz, 2 H, Py-*H*-3,3''), 7.90 (ddd, ³*J* = 8.0 Hz, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 2 H, Py-*H*-4,4''), 7.88 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 7.64 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 2 H, Ar-*H*-3,5), 7.37 (ddd, ³*J* = 7.8 Hz, ³*J* = 5.8 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 2 H, Py-*H*-5,5''), 3.19 (s, 1 H, CH) ppm. ^a Aufgrund der Signalüberlagerung konnten keine Kopplungskonstanten bestimmt werden.

6.4.25 4-(Trimethylsilylethynyl)-benzaldehyd (76)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 4-Brombenzaldehyd (**122**, 3.91 g, 21.1 mmol), Tetraakis(triphenylphosphin)palladium(0) (975 mg, 844 μmol) und Kupfer(I)iodid (401 mg, 2.11 mmol) in Tetrahydrofuran (60 mL) gelöst und Triethylamin (12 mL) sowie Trimethylsilylacetylen (4.48 mL, 31.7 mmol) wurden zugegeben. Nach 2 d Erhitzen unter Rückfluss wurde über Kieselgur filtriert und mit ent. Wasser (3 × 50 mL) gewaschen. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 100 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 → 1:2.5 *R_f* (3:1) = 0.79] gereinigt und ein bräunlicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.62 g (8.01 mmol, 38 %)

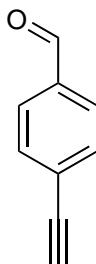
(Lit.^[94]: 86 %).

Schmelzpunkt: 65 °C

(Lit.^[94]: 68 °C).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 10.00 (s, 1 H, CHO), 7.82 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 7.60 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2 H, Ar-*H*-3,5), 0.27 (s, 9 H, CH₃) ppm.

6.4.26 4-Ethynylbenzaldehyd (77)



4-(Trimethylsilylethynyl)-benzaldehyd (**76**, 1.00 g, 4.94 mmol) und Kaliumhydroxid (1.00 g, 17.8 mmol) wurden in Methanol (50 mL) gelöst und für 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Verdünnen mit ent. Wasser (25 mL) wurde mit Ethylacetat (3 x 50 mL) extrahiert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 50 g, Dichlormethan, $R_f = 0.65$] gereinigt und das Produkt als gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 638 mg (4.90 mmol, 99 %)

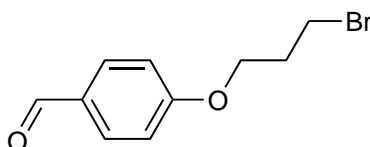
(Lit. ^[95]: 98 %).

Schmelzpunkt: 89 °C

(Lit. ^[96]: 90 °C).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 10.02 (s, 1 H, CHO), 7.85 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2 H, Ar-H-2,6), 7.64 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2 H, Ar-H-3,5), 3.30 (s, 1 H, CH) ppm.

6.4.27 4-(3-Brompropoxy)benzaldehyd (79)



4-Hydroxybenzaldehyd (**39**, 1.00 g, 8.19 mmol) und Kaliumcarbonat (2.27 g, 16.4 mmol) wurden in Acetonitril (50 mL) vorgelegt. 1,3-Dibrompropan (**10**, 4.18 mL, 41.0 mmol) wurde zugegeben und für 4 h auf 40 °C erhitzt. Die Reaktionslösung wurde filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 50 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 → 1:1 R_f (3:1) = 0.36] gereinigt und ein leicht gelbliches Öl erhalten.

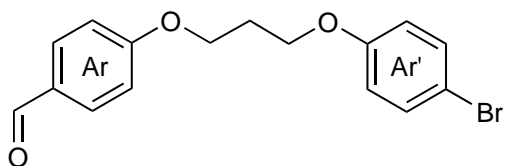
Ausbeute: 1.40 g (5.76 mmol, 70 %)

(Lit. ^[60]: 56 %).

Schmelzpunkt: - °C(Lit.^[60]: 30 °C).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 9.89 (s, 1 H, CHO), 7.85 (d, 3J = 8.8 Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 7.02 (d, 3J = 8.8 Hz, 2 H, Ar-*H*-3,5), 4.21 (t, 3J = 5.9 Hz, 2 H, OCH₂), 3.62 (t, 3J = 6.3 Hz, 2 H, CH₂Br), 2.36 (quin, br, 3J = 6.1 Hz, 2 H, OCH₂CH₂) ppm.

6.4.28 4-[3-(4-Bromophenoxy)propoxy]benzaldehyd (80)



4-Hydroxybenzaldehyd (**39**, 356 mg, 2.06 mmol), 4-(3-Brompropoxy)benzaldehyd (**79**, 500 mg, 2.06 mmol) und Kaliumcarbonat (829 mg, 6.00 mmol) wurden in Aceton (80 mL) für 1 d zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde mit ent. Wasser (100 mL) verdünnt und mit Chloroform (3 × 50 mL) extrahiert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 50 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 → 1:2.5, R_f (3:1) = 0.25] gereinigt und ein leicht gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 478 mg (1.43 mmol, 69 %).

Schmelzpunkt: 97 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 9.89 (s, 1 H, CHO), 7.83 (d, 3J = 8.8 Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 7.37 (d, 3J = 9.0 Hz, 2 H, Ar-*H*-3',5'), 7.01 (d, 3J = 8.8 Hz, 2 H, Ar-*H*-3,5), 6.79 (d, 3J = 9.0 Hz, 2 H, Ar-*H*-2',6'), 4.24 (t, 3J = 6.1 Hz, 2 H, Ar-O-CH₂), 4.13 (t, 3J = 6.1 Hz, 2 H, Ar'-O-CH₂), 2.29 (quin, 3J = 6.0 Hz, 2 H, OCH₂CH₂) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 190.8 (d, CHO), 163.8 (s, Ar-C-4), 157.8 (s, Ar-C-1'), 132.3 (d, Ar-C-3',5'), 132.0 (d, Ar-C-2,6), 130.0 (s, Ar-C-1), 116.3 (d, Ar-C-2',6'), 114.8 (d, Ar-C-3,5), 113.0 (s, Ar-C-4'), 67.7 (t, Ar-OCH₂), 64.4 (t, Ar'-OCH₂), 29.0 (t, Ar-OCH₂CH₂) ppm.

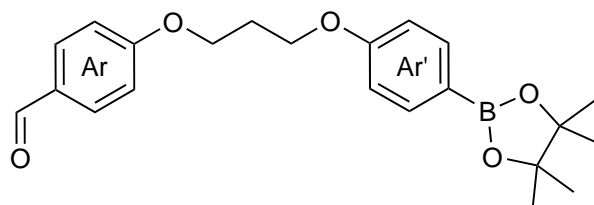
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 336.02, 334.02 (90, 87) [M]^{•+}, 135.08 (100) [M - C₈H₈BrO]⁺.

MS-HR (EI):

	[<i>m/z</i>]	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	334.0205		C ₁₆ H ₁₅ ⁷⁹ BrO ₃
gefunden	334.0206	0.12	C ₁₆ H ₁₅ ⁷⁹ BrO ₃
berechnet	336.0184		C ₁₆ H ₁₅ ⁸¹ BrO ₃
gefunden	336.0186	0.19	C ₁₆ H ₁₅ ⁸¹ BrO ₃

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2958, 2878, 2820 (w, br, C-H Valenz.), 1691 (s, C=O Valenz.), 1598, 1572 (s, arom.), 1238, 1158 (s, C-O Valenz.) cm⁻¹.

6.4.29 4-{3-[4'-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)]propyloxy}benzaldehyd (81)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 4-[3-(4-Bromophenyloxy)propyloxy]benzaldehyd (**80**, 350 mg, 1.04 mmol), Octamethyl-2,2-bi-1,3,2-dioxaborolan (394 mg, 1.55 mmol), Kaliumacetat (982 mg, 10.0 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (120 mg, 104 μ mol) vorgelegt und 1,4-Dioxan (50 mL) zugegeben. Nach Erhitzen für 1 d zum Rückfluss wurde mit ent. Wasser (50 mL) verdünnt und mit Dichlormethan (3 \times 50 mL) extrahiert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 50 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 \rightarrow 1:2.5, R_f (3:1) = 0.29] gereinigt und ein farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 231 mg (604 μ mol, 58 %).

Schmelzpunkt: 71 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 9.88 (s, 1 H, CHO), 7.83 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 7.74 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2 H, Ar-*H*-3',5'), 7.01 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2 H, Ar-*H*-3,5), 6.90 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2 H, Ar-*H*-2'6'), 4.25 (t, ³*J* = 6.2 Hz, 2 H, Ar-OCH₂), 4.20 (t, ³*J* = 6.2 Hz, 2 H, Ar'-OCH₂), 2.30 (quin, ³*J* = 6.2 Hz, 2 H, CH₂CH₂), 1.33 (s, 12 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 190.8 (d, CHO), 163.9 (s, Ar-C-4), 161.3 (s, Ar-C-4'), 136.5 (d, Ar-C-3'5'), 132.0 (d, Ar-C-2,6), 130.0 (s, Ar-C-1), 114.8 (d, Ar-C-3,5), 113.8 (d,

6 Experimenteller Teil

Ar-C-2',6'), 64.8 (t, Ar-OCH₂), 63.9 (t, Ar'-OCH₂), 29.0 (t, CH₂CH₂), 24.9 (q, CH₃) ppm. Das Signal für Ar-C-1' konnte nicht gefunden werden.

MS (ESI+): $m/z = 383, 382 [M + H]^+$.

MS-HR (ESI+):

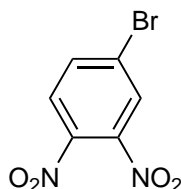
	$[m/z]$	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	382.2061		C ₂₂ H ₂₈ ¹⁰ BO ₅
gefunden	382.2056	-1.26	C ₂₂ H ₂₈ ¹⁰ BO ₅

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2976, 2940$ (w, br, C-H Valenz.), 1690 (s, C=O Valenz.), 1599, 1576 (m, arom.), 1139, 1056 (s, C-O Valenz.) cm⁻¹.

EA: C₂₂H₂₇BO₅

	382.26 g/mol	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet		69.13	7.12	-
gefunden		67.51	6.94	-
· 0.14 CH ₂ Cl ₂		67.43	6.97	-

6.4.30 4-Brom-1,2-dinitrobenzol (85)



1-Brom-3-nitrobenzol (**84**, 6.67 g, 33.0 mmol) wurde auf 0 °C gekühlt und konz. Schwefelsäure (28 mL) sowie konz. Salpetersäure (22.4 mL) wurden so zugegeben, dass die Temperatur 30 °C nicht überschritt. Nach 1 h Rühren bei 0 °C wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt, bis mittels Dünnschichtchromatographie kein Startmaterial mehr nachzuweisen war. Die Reaktionslösung wurde auf Eis (100 mL) gegeben und mit Ethylacetat (3 x 100 mL) extrahiert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 100 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 → 1:3, $R_f(1:4) = 0.53$] gereinigt. Das Produkt konnte als gelber Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 6.42 g (26.1 mmol, 79 %)

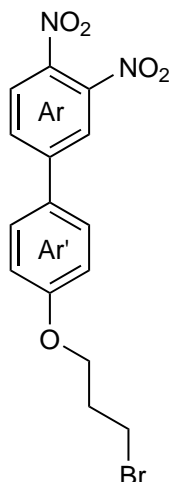
(Lit.^[62]: 94 %).

Schmelzpunkt: 59 °C

(Lit.^[62]: 58-59 °C).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): $\delta = 8.04$ (d, $^4J = 1.6$ Hz, 1 H, Ar-H-3), 7.95-7.83 (m, 2 H, Ar-H-5, Ar-H-6) ppm.

6.4.31 4'-(3-Brompropoxy)-3,4-dinitro-[1,1'-biphenyl] (97)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 4-Brom-1,2-dinitrobenzol (**85**, 143 mg, 580 μmol), 2-[4-(3-Brompropoxy)phenyl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**14**, 200 mg, 586 μmol), Kaliumacetat (294 mg, 3.00 mmol) und [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)chlorid (42 mg, 58 μmol) in 1,4-Dioxan (25 mL) vorgelegt und für 3 d auf 80 °C erhitzt. Die Reaktionslösung wurde mit ent. Wasser (50 mL) verdünnt und mit Dichlormethan (3 x 30 mL) extrahiert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 25 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 \rightarrow 1:1, $R_f(1:3) = 0.30$] gereinigt. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 18 mg (46 μmol , 8 %).

Schmelzpunkt: 89 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 8.03 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1 H, Ar-*H*-5), 7.99 (d, $^4J = 1.9$ Hz, 1 H, Ar-*H*-2), 7.86 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 1 H, Ar-*H*-6), 7.58 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2 H, Ar-*H*-2',6'), 7.05 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2 H, Ar-*H*-3',5'), 4.19 (t, $^3J = 6.1$ Hz, 2 H, OCH_2), 3.63 (t, $^3J = 6.3$ Hz, 2 H, CH_2Br), 2.34 (q, $^3J = 6.1$ Hz, 2 H, OCH_2CH_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 160.4 (s, Ar-C-4'), 147.0 (s, Ar-C-1)*, 144.1 (s, Ar-C-3)*, 140.2 (s, Ar-C-4), 129.9 (d, Ar-C-6), 128.9 (s, Ar-C-1'), 128.7 (d, Ar-C-2',6'), 125.9 (d, Ar-C-5), 122.4 (d, Ar-C-2), 115.5 (d, Ar-C-3',5'), 65.5 (t, OCH_2), 32.1 (t, OCH_2CH_2) 29.7 (t, CH_2Br) ppm. * Die Signale konnten lediglich durch Auswertung der 2D-Spektren identifiziert werden und sind im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nicht zu sehen. Die NMR-Spektren enthalten leichte Verunreinigungen.

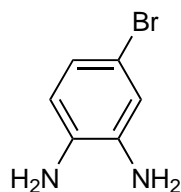
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 382, 380 (100, 97) $[M]^{\bullet+}$, 260 (22) $[M - C_3H_6Br]^{\bullet+}$.

MS-HR (EI):

	$[m/z]$	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	380.0008		$C_{15}H_{13}^{79}BrN_2O_5$
gefunden	380.0005	-0.26	$C_{15}H_{13}^{79}BrN_2O_5$
berechnet	381.9987		$C_{15}H_{13}^{81}BrN_2O_5$
gefunden	380.9985	-0.25	$C_{15}H_{13}^{81}BrN_2O_5$

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3046, 2932, 2886 (w, br, C-H Valenz.), 1593, 1509, 1468 (s, arom.), 1334 (m, C-H Valenz.), 1250, 1102 (s, C-O Valenz.) cm^{-1} .

6.4.32 4-Brom-1,2-phenylendiamin (**83**)



4-Brom-1,2-dinitrobenzol (**85**, 450 mg, 1.82 mmol) und Eisenpulver (513 mg, 9.19 mmol) wurden in Methanol (20 mL) vorgelegt. Ammoniumchlorid (786 mg, 14.7 mmol), gelöst in ent. Wasser (20 mL), wurde zugegeben und für 6 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Filtrieren über Kieselgur wurde das Methanol i. Vak. entfernt und die verbleibende wässr. Phase mit Dichlormethan (3 x 50 mL) extrahiert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 25 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 \rightarrow 1:4, $R_f(1:3) = 0.13$] gereinigt. Das Produkt konnte als gelblicher Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 258 mg (1.38 mmol, 76 %)

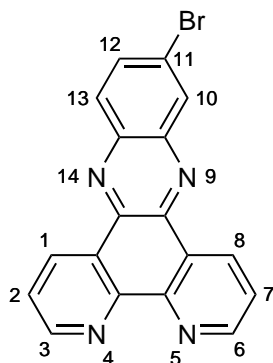
(Lit.^[63]: auf anderem Weg: 92 %).

Schmelzpunkt: 64 °C

(Lit.^[97]: 64-66 °C).

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ = 6.83 (d, $^4J = 2.1$ Hz, 1 H, Ar-*H*-3), 6.80 (dd, $^3J = 3.8$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, 1 H, Ar-*H*-5), 6.56 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1 H, Ar-*H*-6), 3.34 (s, br, 4 H, NH_2) ppm.

6.4.33 11-Bromdipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazin (86)



1,10-Phenanthrolin-5,6-dion (**68**, 282 mg, 1.34 mmol) und 4-Brom-1,2-phenylendiamin (**83**, 250 mg, 1.34 mmol) wurden in Ethanol (30 mL) gelöst und für 3 d unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde filtriert und der Feststoff mit Ethanol (10 mL) gewaschen. Das Produkt konnte als farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 367 mg (580 μ mol, 43 %)

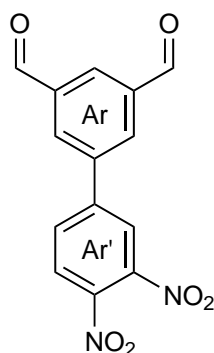
(Lit.^[64]: 73 %).

Schmelzpunkt: >220 °C

(Lit.^[98]: 249-251).

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K): δ = 9.49 (*m_c* (dd), ³*J* = 8.3 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, 2 H, Phena-*H*-1,8), 9.23 (*m_c* (dd), ³*J* = 4.7 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 2 H, Phena-*H*-3,6), 8.61 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H, Py-*H*-10), 8.32 (d, ³*J* = 9.4 Hz, 1 H, Py-*H*-13), 8.17 (dd, ³*J* = 9.4 Hz, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H, Py-*H*-12), 7.96 (*m_c* (dd), ³*J* = 8.3 Hz, ³*J* = 4.8 Hz, 2 H, Phena-*H*-2,7) ppm.

6.4.34 3',4'-Dinitro-[1,1'-biphenyl]-3,5-dicarbaldehyd (89)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 4-Brom-1,2-dinitrobenzol (**85**, 103 mg, 415 μ mol), 5-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-isophthalaldehyd (**30**, 125 mg, 481 μ mol), Kaliumacetat

6 Experimenteller Teil

(393 mg, 4.00 mmol) und [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)chlorid (29 mg, 4 μ mol) in 1,2-Dimethoxyethan (20 mL) gelöst und für 3 d zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde mit ent. Wasser (50 mL) verdünnt und mit Dichlormethan (3 x 35 mL) extrahiert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 50 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 \rightarrow 1:2.5, $R_f(1:3) = 0.22$] gereinigt. Die Fraktionen, die das Produkt enthielten, wurden i. Vak. eingeeengt und der resultierende Feststoff aus Aceton umkristallisiert und das Produkt als gelber Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 15 mg (51 μ mol, 12 %).

Schmelzpunkt: Zers. 190 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 10.22$ (s, 2 H, CHO), 8.50 (t, $^4J = 1.5$ Hz, 1 H, Ar-H-4), 8.40 (d, $^4J = 1.5$ Hz, 2 H, Ar-H-2,6), 8.20 (d, $^4J = 2.1$ Hz, 1 H, Ar-H-2'), 8.13 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1 H, Ar-H-5'), 8.05 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, 1 H, Ar-H-6') ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 189.9$ (d, CHO), 142.1 (s, Ar-C-4')*, 144.3 (s, Ar-C-1')*, 143.8 (s, Ar-C-3'), 138.7 (s, Ar-C-1), 138.2 (s, Ar-C-3,5), 132.5 (d, Ar-C-2,6), 132.2 (d, Ar-C-4), 131.5 (d, Ar-C-6'), 126.3 (d, Ar-C-5'), 123.7 (d, Ar-C-2') ppm. * Die Signale konnten lediglich durch Auswertung der 2D-Spektren identifiziert werden und sind im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nicht zu sehen.

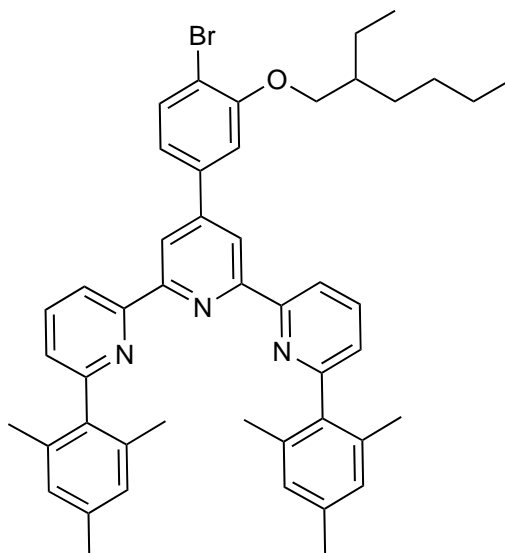
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 300 (45) $[\text{M}]^{*+}$, 271 (4) $[\text{M} - \text{CO}]^{*+}$, 150 (14) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6]^{*+}$.

MS-HR (EI):

	$[m/z]$	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	300.0382		$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_6$
gefunden	300.0384	0.15	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_6$

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2993, 2866$ (w, br, C-H Valenz.), 1684 (m, C=O Valenz.), 1608, 1530 (m, arom.) cm^{-1} .

6.4.35 4'-[(4-Bromphenyl)-3-(2-ethylhexyloxy)]-6,6''-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (92)



4-Brom-3-(2-ethylhexyloxy)benzaldehyd (**55**, 490 mg, 1.56 mmol) und 2-Acetyl-6-(2,4,6-trimethylphenyl)pyridin (**23**, 750 mg, 3.13 mmol) wurden in Ethanol (50 mL) gelöst und Natriumhydroxid (674 mg, 16.9 mmol) sowie wässr. Ammoniaklösung (25 %, 13 mL) zugegeben. Nach Erhitzen zum Rückfluss für 7 d wurde 3 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit ent. Wasser (20 mL) verdünnt, filtriert und der Feststoff mit Ethanol (5 mL) sowie ent. Wasser (10 mL) gewaschen und anschließend getrocknet, sodass das Produkt als gelblicher Feststoff erhalten werden konnte.

Ausbeute: 554 mg (751 μ mol, 48 %).

Schmelzpunkt: 79 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 8.65 (dd, 3J = 8.0 Hz, 4J = 1.1 Hz, 2 H, Py-C-3,3''), 8.51 (s, 2 H, Py-C-3',5'), 7.94 (t, 3J = 7.9 Hz, 2 H, Py-H-4,4''), 7.47 (d, 3J = 8.8 Hz, 1 H, Ar-H-5), 7.27 (dd, 3J = 7.9 Hz, 4J = 1.1 Hz, 2 H, Py-H-5,5''), 6.96 (s, 4 H, Mes-H-3,5), 6.90 (d, 4J = 3.0 Hz, 1 H, Ar-H-2), 6.76 (dd, 3J = 8.8 Hz, 4J = 3.0 Hz, 1 H, Ar-H-6), 3.81 (dd, 2J = 11.6 Hz, 3J = 5.9 Hz, 1 H, OCH_aH_b), 3.79 (dd, 2J = 11.6 Hz, 3J = 5.9 Hz, 1 H, OCH_aH_b), 2.33 (s, 6 H, Mes-4- CH_3), 2.12 (s, 12 H, Mes-2,6- CH_3), 1.69 (sept, 3J = 5.7 Hz, 1 H, CH), 1.50-1.19 (m, 8 H, CH_2), 0.98-0.79 (m, 6 H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 159.2 (s, Py-C-6,6''), 158.6 (s, Ar-C-3), 156.0 (s, Py-C-2,2''), 155.5 (s, Py-C-2',6'), 150.7 (s, Py-C-4'), 141.2 (s, Ar-C-1), 138.0 (s, Mes-C-1), 137.5 (s, Mes-C-2,6), 136.9 (d, Py-C-4,4''), 136.0 (s, Mes-C-4), 133.6 (d, Ar-C-5), 128.5 (d,

6 Experimenteller Teil

Mes-C-3,5), 124.9 (d, Py-C-5,5''), 121.9 (d, Py-C-3',5'), 119.0 (d, Py-C-3,3''), 116.9 (d, Ar-C-2), 116.1 (d, Ar-C-6), 112.0 (s, Ar-C-4), 70.9 (t, OCH₂), 39.3 (d, CH), 30.4 (t, CHCH₂CH₂), 29.0 (t, CH₂CH₂CH₃), 23.8 (t, CHCH₂CH₃), 23.2 (t, CH₂CH₂CH₃), 21.1 (q, Mes-4-CH₃), 20.6 (q, Mes-2,6-CH₃), 14.1 (q, CH₂CH₂CH₃), 11.1 (q, CHCH₂CH₃) ppm.

MS (ESI⁺): $m/z = 754, 752$ [M + H]⁺.

MS-HR (ESI⁺):

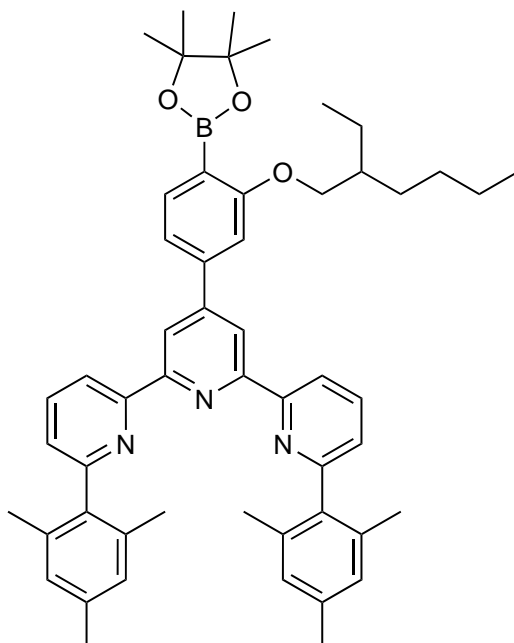
	[m/z]	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	752.3210		C ₄₇ H ₅₁ ⁷⁹ BrN ₃ O
gefunden	752.3208	-0.30	C ₄₇ H ₅₁ ⁷⁹ BrN ₃ O

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2949, 2934$ (w, br, C-H Valenz.), 1568, 1547 (s, arom.), 1194, 1015 (w, C-O Valenz.) cm⁻¹.

EA: C₄₇H₅₀BrN₃O

	752.84 g/mol	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet		74.59	6.63	5.55
gefunden		74.98	6.69	5.58

6.4.36 4'-[3-(2-Ethylhexyloxy)-4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]-6,6''-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (95)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 4'-[(4-Bromphenyl)-3-(2-ethylhexyloxy)]-6,6''-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**92**, 200 mg, 266 μmol), Octamethyl-2,2'-bi-1,3,2-dioxaborolan (84 mg, 330 μmol), Kaliumacetat (49 mg, 500 μmol) und [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)chlorid (10 mg, 13 μmol) vorgelegt und Toluol (14 mL), Ethanol (6 mL) sowie ent. Wasser (2 mL) zugegeben. Nach Rühren bei 80 °C für 2 d wurde mit ent. Wasser (50 mL) verdünnt. Die Lösung wurde mit Dichlormethan (3 x 50 mL) extrahiert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 25 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 \rightarrow 1:2.5, $R_f(1:3) = 0.73$] gereinigt. Das Produkt konnte als farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 134 mg (168 μmol , 63 %).

Schmelzpunkt: 201 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 8.65$ (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 2 H, Py-*H*-3,3''), 8.45 (s, 2 H, Py-*H*-3',5'), 7.90 (t, $^3J = 7.9$ Hz, 2 H, Py-*H*-4,4''), 7.72 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1 H, Ar-*H*-5), 7.27 (d, $^4J = 2.4$ Hz, 1 H, Ar-*H*-2), 7.24 (dd, $^4J = 1.0$ Hz, 2 H, Py-*H*-5,5'')^a, 6.95 (s, 4 H, Mes-*H*-3,5), 6.89 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.4$ Hz, 1 H, Ar-*H*-6), 3.89 (dd, $^2J = 10.7$ Hz, $^3J = 5.9$ Hz, 1 H, OCH_aH_b), 3.86 (dd, $^2J = 10.7$ Hz, $^3J = 5.9$ Hz, 1 H, OCH_aH_b), 2.34 (s, 6 H, Mes-4- CH_3), 2.09 (s, 12 H, Mes-2,6- CH_3), 1.71 (sept, $^3J = 6.0$ Hz, 1 H, CH), 1.54-1.23 (m, 8 H, CH_2), 1.00 (s, 12 H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$), 0.97-0.84 (m, 6 H, CH_3) ppm. ^a Aufgrund der Überlagerung mit dem Chloroformsignal konnte die 3J -Kopplung nicht bestimmt werden.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 161.2$ (s, Ar-*C*-3), 159.8 (s, Py-*C*-6,6''), 159.0 (s, Ar-*C*-4), 156.5 (s, Py-*C*-2,2''), 156.2 (s, Py-*C*-2',6'), 147.8 (s, Ar-*C*-1), 138.1 (s, Mes-*C*-1), 137.2 (d, Ar-*C*-5), 136.8 (d, Py-*C*-4,4''), 135.8 (s, Mes-*C*-4), 128.4 (d, Mes-*C*-3,5), 124.9 (d, Ar-*C*-2), 124.5 (d, Py-*C*-5,5''), 122.1 (d, Py-*C*-3',5'), 119.4 (s, Py-*C*-3,3''), 119.0 (s, Py-*C*-4'), 113.2 (d, Ar-*C*-6), 83.4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 70.5 (t, OCH_2), 39.4 (d, CH), 30.5 (t, CHCH_2CH_2), 29.0 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 24.5 (q, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 23.8 (t, CHCH_2CH_3), 23.0 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 21.1 (q, Mes-4- CH_3), 20.4 (q, Mes-2,6- CH_3), 14.1 (q, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 11.1 (q, CHCH_2CH_3) ppm.

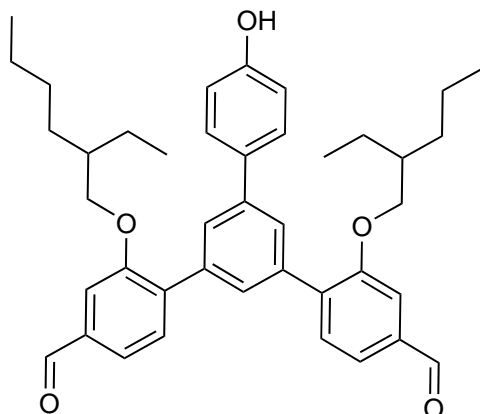
MS (ESI⁺): $m/z = 800, 799$ [$\text{M} + \text{H}$]⁺.

MS-HR (ESI⁺):

	$[m/z]$	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	799.4993		$\text{C}_{53}\text{H}_{63}^{10}\text{BN}_3\text{O}_3$
gefunden	799.4996	0.32	$\text{C}_{53}\text{H}_{63}^{10}\text{BN}_3\text{O}_3$

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2958, 2920 (w, br, C-H Valenz.), 1597, 1575 (m, arom.), 1195, 1143 (m, C-O Valenz.), 820 (s, 1,3-disubst. arom.) cm^{-1} .

6.4.37 2,2''-Bis(2-ethylhexyloxy)-5'-(4-hydroxyphenyl)-[1,1':3',1''-terphenyl]-4,4''-dicarbaldehyd (**96**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 4-Brom-3-(2-ethylhexyloxy)benzaldehyd (**55**, 148 mg, 474 μmol), 3',5'-Bis(4,4,5,5,-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-[1,1'-biphenyl]-4-ol (**91**, 100 mg, 237 μmol), Kaliumacetat (147 mg, 1.50 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (30 mg, 3 μmol) vorgelegt und 1,2-Dimethoxyethan (20 mL) sowie ent. Wasser (2 mL) zugegeben. Nach Rühren bei 80 °C für 2 d wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 25 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 \rightarrow 1:2.5, $R_f(1:3) = 0.50$] gereinigt. Das Produkt konnte als gelbes Öl erhalten werden.

Ausbeute: 87 mg (137 μmol , 29 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 10.09 (s, 2 H, CHO), 7.55-7.53 (m, 4 H, Terphen-4',6', Terphen-3,3''), 7.52 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 7.45 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H, Terphen-*H*-6,6''), 7.29 (t, $^4J = 1.6$ Hz, 1 H, Terphen-*H*-2'), 7.23 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 2.8$ Hz, 2 H, Terphen-*H*-5,5''), 6.92 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2 H, Ar-*H*-3,5), 3.97 (dd, $^2J = 11.4$ Hz, $^3J = 5.8$ Hz, 1 H, OCH_aH_b), 3.94 (dd, $^2J = 11.4$ Hz, $^3J = 5.8$ Hz, 1 H, OCH_aH_b), 1.78 (sept, $^3J = 5.9$ Hz, 2 H, CH), 1.58-1.30 (m, 16 H, CH_2), 0.98-0.89 (m, 12 H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 192.1 (d, CHO), 159.3 (s, Terphen-C-2,2''), 155.8 (s, Ar-C-4), 141.1 (s, Terphen-C-5'), 138.4 (s, Terphen-C-1',3'), 138.0 (s, Terphen-C-1,1''), 134.6 (s, Terphen-C-4,4''), 132.5 (s, Ar-C-1), 132.1 (d, Terphen-C-6,6''), 130.0 (d, Terphen-C-2'), 128.6 (d, Ar-C-2,6), 128.0 (s, Terphen-C-4',6'), 121.9 (d, Terphen-C-5,5''), 115.9 (d, Ar-C-3,5), 111.0

(s, Terphen-C-3,3''), 71.0 (t, OCH₂), 39.3 (d, CH), 30.5 (t, CHCH₂CH₂), 29.0 (t, CH₂CH₂CH₃), 23.8 (t, CHCH₂CH₃), 23.0 (t, CH₂CH₂CH₃), 14.1 (q, CH₂CH₂CH₃), 11.1 (q, CHCH₂CH₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 634 (5) [M]^{•+}, 618 (10) [M – O]^{•+}, 402 (30) [M – C₁₄H₃₂O₂]^{•+}.

MS-HR (EI):

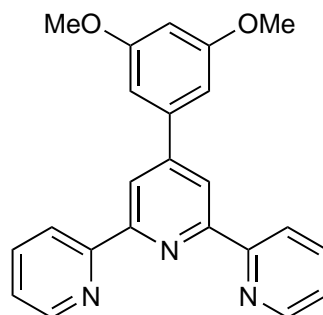
	[m/z]	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	634.3658		C ₄₂ H ₅₀ O ₅
gefunden	634.3656	-0.24	C ₄₂ H ₅₀ O ₅

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3353 (w, br, O-H Valenz.), 2957, 2926, 2859 (w, br, C-H Valenz.), 1685 (m, C=O Valenz.), 1601, 1496 (s, arom.), 1309 (m, C-H Valenz.), 1274, 1168 (s, C-O Valenz.) cm⁻¹.

EA: C₄₂H₅₀O₅

	634.86 g/mol	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet		79.46	7.94	-
gefunden		78.08	8.00	-
· 0.33 C ₄ H ₈ O ₂		78.36	7.99	-

6.4.38 4'-(3,5-Dimethoxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (101)



3,5-Dimethoxybenzaldehyd (**100**, 250 mg, 1.50 mmol) wurde in Methanol (50 mL) vorgelegt und 2-Acetylpyridin (**4**, 342 μ L, 3.05 mmol), Natriumhydroxid (240 mg, 6.00 mmol) und wässr. Ammoniaklösung (25 %, 8 mL) wurden zugegeben. Nach Erhitzen für 3 d zum Rückfluss wurde für 1 d bei Raumtemp. gerührt. Das Produkt konnte als farbloser Feststoff durch Filtration der Reaktionslösung gewonnen werden.

Ausbeute: 244 mg (660 μ mol, 44 %)

(Lit.^[68]: 51 %).

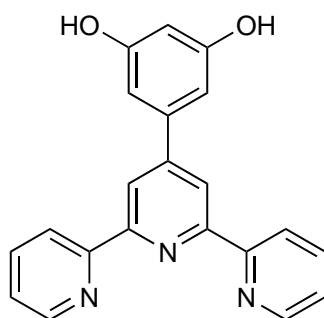
Schmelzpunkt: 139 °C

(Lit.^[68]: k. A.).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 8.73 (ddd, ³ J = 4.8 Hz, ⁴ J = 1.8 Hz, ⁵ J = 0.9 Hz, 2 H, Py-*H*-6,6''), 8.70 (s, 2 H, Py-*H*-3',5'), 8.67 (ddd, ³ J = 8.0 Hz, ⁴ J = 1.0 Hz, ⁵ J = 1.0 Hz, 2

H, Py-*H*-3,3''), 7.88 (ddd, $^3J = 8.0$ Hz, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 2 H, Py-*H*-4,4''), 7.35 (ddd, $^3J = 7.6$ Hz, $^3J = 4.9$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 2 H, Py-*H*-5,5''), 7.01 (d, $^4J = 2.3$ Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 6.56 (t, $^4J = 2.3$ Hz, 1 H, Ar-*H*-4), 3.89 (s, 6 H, CH₃) ppm.

6.4.39 4'-(3,5-Dihydroxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**102**)



4'-(3,5-Dimethoxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**101**, 1.17 g, 3.17 mmol) wurde in Bromwasserstoffsäure (50 mL) und Aliquat 336 (ca. 300 µL) zum Rückfluss erhitzt. Nach 3 d wurde mit Natriumhydrogencarbonatlsg. neutralisiert, filtriert und das Produkt i. Vak. getrocknet. Das Produkt konnte als dunkelbrauner Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 962 mg (2.82 mmol, 98 %)

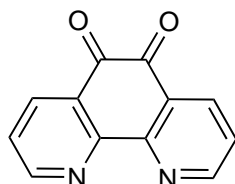
(Lit.^[68]: auf anderem Weg: 100 %).

Schmelzpunkt: >250 °C

(Lit.^[68]: k. A.).

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ = 8.75 (m_c (d), $^3J = 4.3$ Hz, 2 H, Py-*H*-6,6''), 8.66 (m_c (d), $^3J = 7.9$ Hz, 2 H, Py-*H*-3,3''), 8.63 (s, 2 H, Py-*H*-3',5'), 8.03 (ddd, $^3J = 8.0$ Hz, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 2 H, Py-*H*-4,4''), 7.52 (ddd, $^3J = 7.8$ Hz, $^3J = 4.3$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 2 H, Py-*H*-5,5''), 6.78 (d, $^4J = 2.1$ Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 6.36 (t, $^4J = 2.1$ Hz, 1 H, Ar-*H*-4) ppm.

6.4.40 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion (**68**)



Konz. Salpetersäure (15 mL) und konz. Schwefelsäure (30 mL) wurden unter Eiskühlung zusammengegeben und ebenfalls unter Eiskühlung zu 1,10-Phenanthrolin (**65**, 3.00 g, 16.6 mmol) und Kaliumbromid (3.00 g, 25.2 mmol) getropft. Die Lösung wurde für 3 h auf 130 °C erhitzt und nach

Abkühlen auf Eis (200 mL) gegeben. Mit Natronlauge (2 M) wurde ein pH-Wert von 7 eingestellt und mit Dichlormethan (5 x 50 mL) extrahiert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Ethanol umkristallisiert und das Produkt als gelbe Nadeln erhalten.

Ausbeute: 3.03 g (14.2 mmol, 89 %)

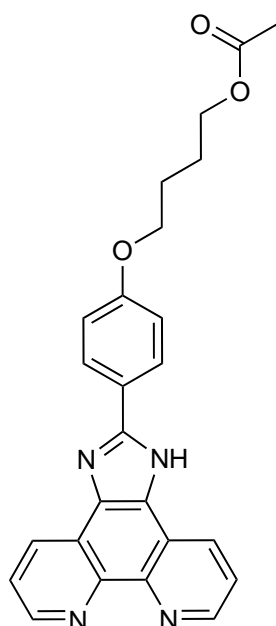
(Lit.^[61]: 98 %).

Schmelzpunkt: >250 °C

(Lit.^[99]: 263-264 °C).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 9.13 (dd, ³*J* = 4.7 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 2 H, phen-*H*-2,9), 8.52 (dd, ³*J* = 7.9 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, 2 H, phen-*H*-4,7), 7.60 (dd, ³*J* = 8.0 Hz, ³*J* = 4.7 Hz, 2 H, phen-*H*-3,8) ppm.

6.4.41 Essigsäure{4-[4-(1*H*-imidazo[4,5-*f*][1,10]-phenanthrolin-2-yl)-phenoxy]}butylester (104)



1,10-Phenanthrolin-5,6-dion (**68**, 200 mg, 952 μ mol), 4-(4-Brombutoxy)benzaldehyd (**99**, 255 mg, 992 μ mol) und Ammoniumacetat (590 mg, 7.62 mmol) wurden vorgelegt und in konz. Essigsäure (10 mL) gelöst. Nach Erhitzen für 1 d zum Rückfluss wurde die Reaktionslösung anschließend auf Eis gegeben. Mit wässr. Ammoniaklösung (25 %) wurde ein pH-Wert von 6 eingestellt und mit Chloroform (3 x 80 mL) extrahiert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 25 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 \rightarrow 1:1, dann Ethylacetat/Methanol 19:1 \rightarrow 5:1 R_f (9:1) = 0.33] gereinigt und ein orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 318 mg (711 μmol , 75 %).

Schmelzpunkt: 102 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 8.93-8.79 (m, 4 H, Phen-*H*-2,9, Phen-*H*-4,7), 8.18 (d, 3J = 8.5 Hz, 2 H, Ar-*H*-3,5), 7.50-7.39 (m, 2 H, Phen-*H*-3,8), 6.78 (d, 3J = 8.6 Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 4.10 (t, 3J = 6.0 Hz, 2 H, CH_2OCO), 3.90 (t, 3J = 5.7 Hz, 2 H, Ar- OCH_2), 2.03 (s, 3 H, CH_3), 1.83-1.74 (m, 4 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 171.3 (s, OCOCH_3), 160.1 (s, Ar-*C*-1), 151.9 (s, NCN), 147.5 (d, Phen-*C*-2,9)^a, 143.7 (s, Phen-*C*-10a,10b), 130.4 (d, Phen-*C*-4,7)^a, 128.3 (d, Ar-*C*-3,5), 123.1 (d, Phen-*C*-3,8), 122.8 (s, Ar-*C*-4), 114.6 (d, Ar-*C*-2,6), 67.3 (t, Ar- OCH_2), 64.1 (t, $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$), 25.7 (t, Ar-O- CH_2CH_2), 25.3 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$), 20.9 (qua, CH_3) ppm. ^a Die Signale können vertauscht sein. Das Signal für Phen-*C*-4a,6a konnte nicht gefunden werden.

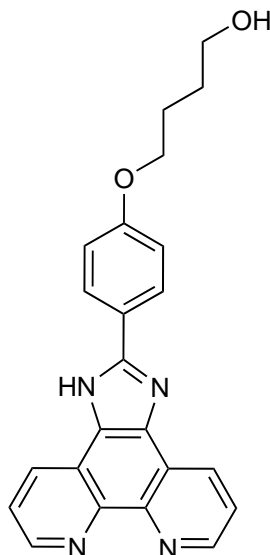
MS (ESI+): m/z = 427 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

MS-HR (ESI+):

	$[m/z]$	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	427.1765		$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_3$
gefunden	427.1765	0.17	$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_3$

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2981, 2922 (w, br, C-H Valenz.), 1732 (w, C=O Valenz.), 1610, 1596 (m, arom.), 1481 (w, C-H Deform.), 1241, 1032 (s, C-O Valenz.) cm^{-1} .

6.4.42 4-[4-(1*H*-Imidazo[4,5-*f*][1,10]-phenanthrolin-2-yl)phenoxy]-butanol (105)



Essigsäure{4-[4-(1*H*-imidazo[4,5-*f*][1,10]-phenanthrolin-2-yl)phenoxy]}butylester (**104**, 217 mg, 509 μmol) wurde in Methanol (30 mL) gelöst und Kaliumhydroxid (143 mg, 2.55 mmol) zugegeben. Nach Erhitzen für 6 h zum Rückfluss wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in Chloroform (50 mL) aufgenommen und mit ent. Wasser (2 x 20 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mittels Toluol (2 x 50 mL) codestilliert. Das Produkt wurde als roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 154 mg (400 μmol , 79 %).

Schmelzpunkt: >250 °C.

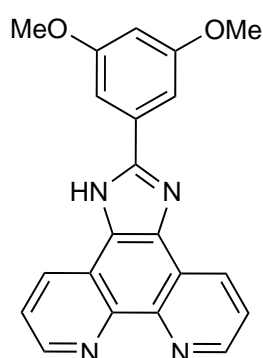
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO- d_6 , 298 K): δ = 13.65 (s, br, 1 H, NH), 9.03 (dd, 3J = 4.6 Hz, 4J = 1.6 Hz, 2 H, Phen-*H*-2,9), 8.92 (dd, 3J = 8.5 Hz, 4J = 1.5 Hz, 2 H, Phen-*H*-4,7), 8.23 (d, 3J = 8.6 Hz, 2 H, Ar-*H*-3,5), 7.84 (dd, 3J = 8.4 Hz, 3J = 4.7 Hz, 2 H, Phen-*H*-3,8), 7.18 (d, 3J = 8.6 Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 4.54 (t, 3J = 6.5 Hz, 1 H, OH), 4.10 (t, 3J = 5.1 Hz, 2 H, OCH $_2$), 1.71 (m, 4 H, OCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$) ppm. Das Signal der CH $_2$ OH-Gruppe überlagert vermutlich mit dem Wassersignal.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, DMSO- d_6 , 298 K): δ = 159.8 (s, Ar-C-1), 150.7 (s, NCN), 147.5 (d, Phen-C-2,9), 143.3 (s, Phen-C-10a,10b), 135.6 (s, Phen-C-4a,6a), 129.4 (d, Phen-C-4,7), 127.7 (d, Ar-C-3,5), 126.0 (s, Phen-C-5,6), 123.1 (d, Phen-C-3,8), 122.4 (s, Ar-C-4), 114.8 (d, Ar-C-2,6), 67.6 (t, Ar-OCH $_2$), 60.3 (t, CH $_2$ OH), 28.9 (t, CH $_2$ CH $_2$ OH), 25.4 (t, Ar-OCH $_2$ CH $_2$) ppm.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Substanz in für die Massenspektrometrie geeigneten Lösungsmitteln konnten keine Massenspektren angefertigt werden.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3075, 2923, 2874$ (w, br, C-H Valenz.), 1610, 1580 (s, arom.), 1482 (m, C-H Deform.), 1397 (m, C-H Valenz.), 1250, 1179 (s, C-O Valenz.) cm^{-1} .

6.4.43 2-(3,5-Dimethoxyphenyl)-1*H*-imidazo[4,5-*f*][1,10]-phenanthrolin (106)



1,10-Phenanthrolin-5,6-dion (**68**, 300 mg, 1.43 mmol), 3,5-Dimethoxybenzaldehyd (**100**, 286 mg, 1.72 mmol) und Ammoniumacetat (2.30 g, 29.8 mmol) wurden in konz. Essigsäure (20 mL) gelöst und für 4 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde die Reaktionslösung auf Eis gegeben und filtriert. Nach Trocknen i. Vak. konnte das Produkt als orangener Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 499 mg (1.40 mmol, 98 %)

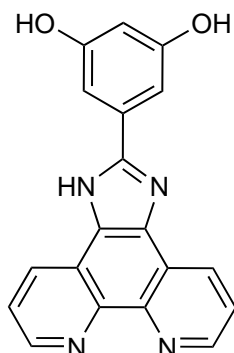
(Lit.^[72]: 66 %).

Schmelzpunkt: 196 °C

(Lit.^[72]: 191 °C).

¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , 298 K): $\delta = 9.03$ (dd, $^3J = 4.3$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 2 H, Phen-*H*-2,9), 8.99 (dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 2 H, Phen-*H*-4,7), 7.83 (dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^3J = 4.2$ Hz, 2 H, Phen-*H*-3,8), 7.55 (d, $^4J = 2.3$ Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 6.63 (t, $^4J = 2.3$ Hz, 1 H, Ar-*H*-4), 3.89 (s, 6 H, CH_3) ppm.

6.4.44 5-(1*H*-Imidazo[4,5-*f*][1,10]phenanthrolin-2-yl)-1,3-dihydroxybenzol (**107**)



2-(3,5-Dimethoxyphenyl)-1*H*-imidazo[4,5-*f*][1,10]-phenanthrolin (**106**, 550 mg, 1.54 mmol) wurde in Bromwasserstoffsäure (48 %, 30 mL) gegeben und mit Aliquat 336 (ca. 100 μ L) versetzt. Nach Erhitzen zum Rückfluss für 4 d wurde filtriert und mit ent. Wasser (20 mL) gewaschen. Das Produkt wurde als grünlicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 492 mg (1.50 mmol, 97 %)

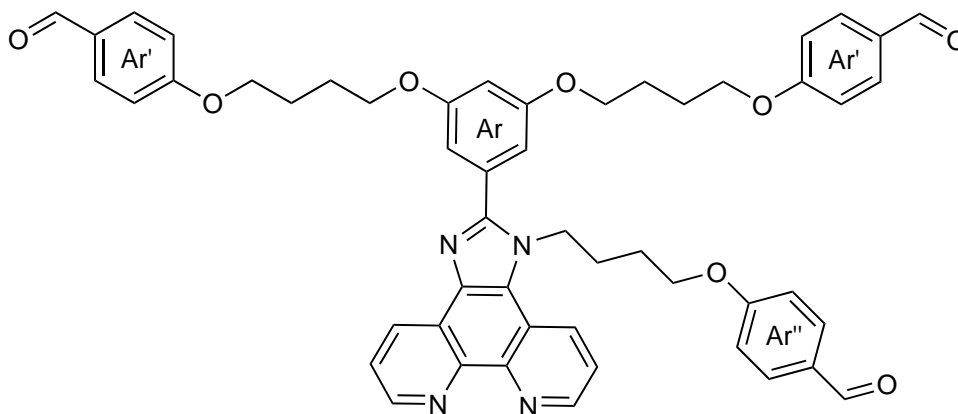
[Lit.^[73] (auf anderem Weg): 61 %].

Schmelzpunkt: >250 °C

(Lit.^[73]: k. A.).

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K): δ = 9.39 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 2 H, Phen-*H*-4,7), 9.22 (dd, ³*J* = 5.0 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 2 H, Phen-*H*-2,9), 8.30 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ³*J* = 5.0 Hz, 2 H, Phen-*H*-3,8), 7.20 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 2 H, Ar-*H*-4,6), 6.46 (t, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H, Ar-*H*-2) ppm.

6.4.45 4,4'-{[(5-{5-[4-(4-Formylphenoxy)butyl]-5*H*-imidazo[4,5-*f*]-[1,10]phenanthrolin-2-yl}-1,3-phenylene)-bis[oxy]]-bis(butan-4,1-diyl)}-bis[oxy]}dicarbaldehyd (108**)**



5-(1*H*-Imidazo[4,5-*f*][1,10]phenanthrolin-2-yl)-1,3-dihydroxybenzol (**107**, 50 mg, 152 μ mol), 4-(4-Brombutoxy)benzaldehyd (**99**, 157 mg, 608 μ mol) und Kaliumcarbonat (169 mg, 1.22 mmol) wurden in *N,N*-Dimethylformamid (20 mL) für 5 d auf 120 °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in Dichlormethan (30 mL) aufgenommen und mit ent. Wasser (3 \times 20 mL) gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 25 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 \rightarrow 1:1, dann Ethylacetat/Methanol 19:1 \rightarrow 5:1 R_f (9:1) = 0.21] gereinigt und ein leicht gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 26 mg (30 μ mol, 20 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 9.86 (s, 2 H, Ar'-CHO), 9.85 (s, 1 H, Ar''-CHO), 9.17 (dd, 3J = 4.3 Hz, 4J = 1.7 Hz, 1 H, Phen-*H*-9), 9.15 (dd, 3J = 4.3 Hz, 4J = 1.7 Hz, 1 H, Phen-*H*-2), 9.05 (dd, 3J = 8.0 Hz, 4J = 1.8 Hz, 1 H, Phen-*H*-7), 8.59 (dd, 3J = 8.6 Hz, 4J = 1.7 Hz, 1 H, Phen-*H*-4), 7.82 (d, 3J = 8.7 Hz, 4 H, Ar-*H*-2',6'), 7.76 (d, 3J = 8.7 Hz, 2 H, Ar-*H*-2'',6''), 7.72 (dd, 3J = 8.0 Hz, 3J = 4.4 Hz, 1 H, Phen-*H*-8), 7.61 (dd, 3J = 8.5 Hz, 3J = 4.4 Hz, 1 H, Phen-*H*-3), 6.99 (d, 3J = 8.7 Hz, 4 H, Ar-*H*-3',5'), 6.86 (d, 4J = 2.3 Hz, 2 H, Ar-*H*-4,6), 6.81 (d, 3J = 8.7 Hz, 2 H, Ar-*H*-3'',5''), 6.61 (t, 4J = 2.3 Hz, 1 H, Ar-*H*-2), 4.78 (t, 3J = 7.3 Hz, 2 H, NCH_2), 4.13 (m_c , 4 H, Ar-OCH₂), 4.09 (m_c , 4 H, Ar'-OCH₂), 3.89 (t, 3J = 6.1 Hz, 2 H, Ar''-OCH₂), 2.14 (m_c , 2 H, NCH_2CH_2), 2.06-1.98 (m, 8 H, Ar-OCH₂CH₂CH₂), 1.73 (m_c , 2 H, Ar''-OCH₂CH₂) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 190.8 (d, Ar'-CHO), 190.6 (d, Ar''-CHO), 164.0 (s, Ar-C-4'), 163.4 (s, Ar-C-4''), 160.5 (s, Ar-C-1,3), 153.8 (s, NCN), 149.1 (d, Phen-C-9), 147.8

(d, Phen-C-2), 144.8 (s, Phen-C-10b), 144.3 (s, Phen-C-10a), 136.8 (s, Phen-C-6), 132.0 (d, Ar-C-2',6'), 131.9 (d, Ar-C-2'',6''), 130.4 (d, Phen-H-7), 130.1 (s, Ar-C-1'), 130.08 (s, Ar-C-1''), 128.0 (d, Phen-C-4), 124.7 (s, Phen-C-5), 124.1 (s, Phen-C-6a), 123.6 (d, Phen-C-8), 122.7 (d, Phen-C-3), 120.0 (s, Phen-C-4a), 114.7 (d, Ar-C-3',5'), 114.5 (d, Ar-C-3'',5''), 108.6 (d, Ar-C-4,6), 102.9 (d, Ar-C-2), 67.8 (t, Ar-OCH₂, Ar''-OCH₂), 67.0 (t, Ar'-OCH₂), 46.5 (t, NCH₂), 26.8 (t, NCH₂CH₂), 25.8 (t, Ar-OCH₂CH₂CH₂), 25.7 (t, Ar''-OCH₂CH₂) ppm. Das Signal für Ar-C-5 konnte nicht gefunden werden.

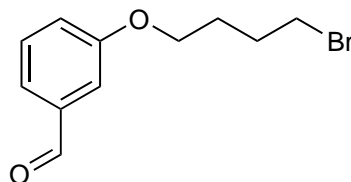
MS (ESI⁺): $m/z = 857$ [M + H]⁺.

MS-HR (ESI⁺):

	[m/z]	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	857.3545		C ₅₂ H ₄₉ N ₄ O ₈
gefunden	857.3532	-0.27	C ₅₂ H ₄₉ N ₄ O ₈

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2923, 2872$ (w, br, C-H Valenz.), 1682 (m, C=O Valenz.), 1597, 1508 (s, arom.), 1250, 1156 (s, C-O Valenz.) cm⁻¹.

6.4.46 3-(4-Brombutoxy)benzaldehyd (**112**)



3-Hydroxybenzaldehyd (**110**, 500 mg, 4.09 mmol) und Kaliumcarbonat (2.90 g, 20.0 mmol) wurden in *N,N*-Dimethylformamid (50 mL) vorgelegt und 1,4-Dibrombutan (**111**, 1.89 mL, 16.0 mmol) zugegeben. Nach Erhitzen auf 80 °C für 1 d wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Ethylacetat (50 mL) aufgenommen und mit ent. Wasser (3 x 50 mL) gewaschen. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 50 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 → 1:2.5, $R_f(1:3) = 0.79$] gereinigt. Das Produkt wurde als leicht gelbliches Öl erhalten.

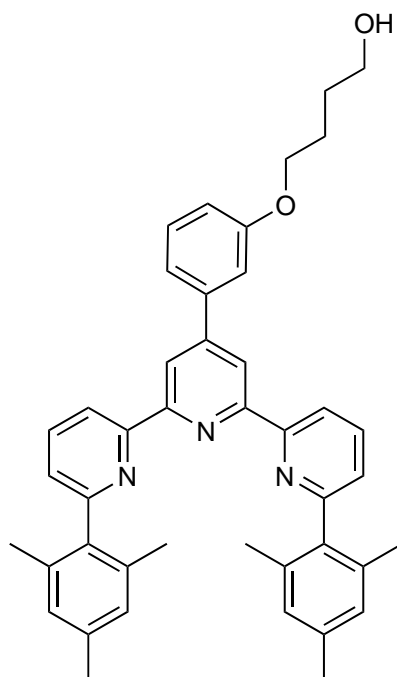
Ausbeute: 735 mg (2.86 mmol, 70 %)

(Lit.^[78]: 73 %).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): $\delta = 9.97$ (s, 1 H, CHO), 7.50-7.35 (m, 3 H, Ar-H-2,5,6), 7.23-7.12 (m, 1 H, Ar-H-4), 4.31-4.17 (m, 2 H, OCH₂), 4.16-4.01 (m, 2 H, CH₂Br), 1.96-1.83 (m, 4 H, OCH₂CH₂CH₂) ppm.

Das Spektrum enthält Verunreinigungen von 1,4-Dibrombutan **111**, welches sich wie bereits durch LAUDIEN et al.^[79] beschrieben nicht vollständig abtrennen ließ.

6.4.47 4-{3-[6,6''-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-(2,2':6',2''-terpyridin)-4'-yl]phenoxy}butan-1-ol (**114**)



3-(4-Brombutoxy)benzaldehyd (**112**, 100 mg, 389 μmol), 2-Acetyl-6-(2,4,6-trimethylphenyl)pyridin (**23**, 186 mg, 778 μmol) und Natriumhydroxid (120 mg, 3.00 mmol) wurden in Ethanol (25 mL) vorgelegt und wässr. Ammoniaklösung (25 %, 2 mL) wurde zugegeben. Nach Erhitzen unter Rückfluss für 10 d wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (30 mL) aufgenommen und mit ent. Wasser (2 x 20 mL) gewaschen. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 25 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 \rightarrow 1:2.5, $R_f(1:3) = 0.35$] gereinigt und das Produkt als leicht gelbliches Öl erhalten.

Ausbeute: 60 mg (86 μmol , 22 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 8.70 (s, 2 H, Py-*H*-3',5'), 8.65 (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 2 H, Py-*H*-3,3''), 7.94 (t, $^3J = 7.9$ Hz, 2 H, Py-*H*-4,4''), 7.40 (m, 1 H, Ar-*H*-2), 7.36 (m, 1 H, Ar-*H*-4), 7.33 (t, $^3J = 7.9$ Hz, 1 H, Ar-*H*-5), 7.27 (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 2 H, Py-*H*-5,5''), 6.99 (s, 4 H, Mes-*H*-3,5), 6.92 (ddd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 1 H, Ar-*H*-6), 4.08 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2 H, Ar- OCH_2), 3.54 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2 H, CH_2OH), 2.36 (s, 6 H, Mes-4- CH_3), 2.13 (s, 12 H, Mes-2,6- CH_3), 1.89 (quin, br, $^3J = 6.7$ Hz, 2 H, Ar- OCH_2CH_2),

1.68 (quin, br, $^3J = 6.3$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) ppm.

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 159.2$ (s, Ar-C-1, Py-C-6,6''), 156.2 (s, Py-C-2,2''), 156.1 (s, Py-C-2',6'), 150.2 (s, Py-C-4'), 140.1 (s, Mes-C-1), 138.0 (s, Mes-C-2,6), 137.0 (d, Py-C-4,4''), 136.0 (s, Mes-C-4), 129.8 (d, Ar-C-5), 128.4 (d, Mes-C-3,5), 124.9 (d, Py-C-5,5''), 119.9 (d, Ar-C-4), 119.3 (d, Py-C-3',5'), 119.2 (d, Py-C-3,3''), 115.4 (d, Ar-C-6), 113.4 (d, Ar-C-2), 67.7 (t, Ar- OCH_2), 61.9 (t, CH_2OH), 28.7 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 25.3 (t, Ar- OCH_2CH_2), 21.1 (q, Mes-4- CH_3), 20.4 (q, Mes-2,6- CH_3) ppm.

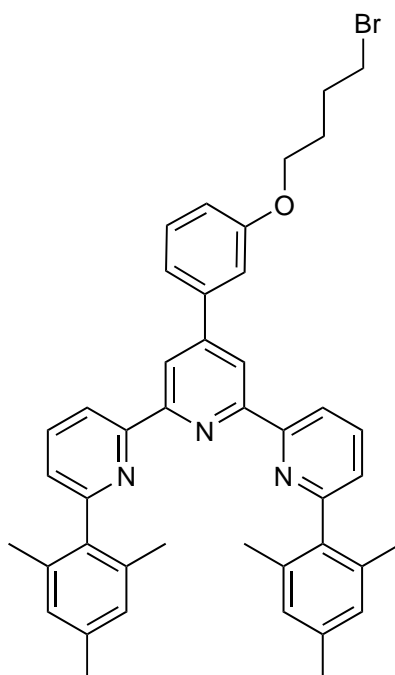
MS (ESI+): $m/z = 634$ $[\text{M} + \text{H}]^+$.

MS-HR (ESI+):

	$[m/z]$	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	634.3428		$\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{N}_3\text{O}_2$
gefunden	634.3420	-1.34	$\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{N}_3\text{O}_2$

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3350$ (w, br, O-H Valenz.), 2950, 2920, 2860 (w, br, C-H Valenz.), 1576, 1546 (s, arom.), 1256, 1046 (m, C-O Valenz.) cm^{-1} .

6.4.48 4'-[3-(4-Brombutoxy)phenyl]-6,6''-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (113)



6 Experimenteller Teil

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 4-{3-[6,6''-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-(2,2':6',2''-terpyridin)-4'-yl]phenoxy}butan-1-ol (**114**, 144 mg, 227 μmol) und Tetrabrommethan (90 mg, 227 μmol) in wasserfr. Dichlormethan (5 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und Triphenylphosphin (60 mg, 227 μmol), gelöst in wasserfr. Dichlormethan (1 mL), über einen Zeitraum von 1 h zugetropft. Nach Rühren bei 0 °C für 1 h wurde für 3 d bei Raumtemp. gerührt. Triphenylphosphinspezies wurden durch Zugabe von *n*-Hexan ausgefällt und abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, das Rohprodukt mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 25 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 \rightarrow 1:2.5, $R_f(1:3) = 45$] gereinigt und das Produkt als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 105 mg (151 μmol , 67 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 8.66$ (s, 2 H, Py-*H*-3',5'), 8.65 (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 2 H, Py-*H*-3,3''), 7.94 (t, $^3J = 7.9$ Hz, 2 H, Py-*H*-4,4''), 7.35-7.33 (m, 2 H, Ar-*H*-4, Ar-*H*-5), 7.28 (m, 3 H, Py-*H*-5,5'', Ar-*H*-2), 7.00 (s, 4 H, Mes-*H*-3,5), 6.94-6.90 (m, 1 H, Ar-*H*-6), 4.05 (t, $^3J = 6.2$ Hz, 2 H, Ar- OCH_2), 3.50 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 2 H, CH_2Br), 2.37 (s, 6 H, Mes-4- CH_3), 2.13 (s, 12 H, Mes-2,6- CH_3), 2.12-2.05 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 2.00-1.93 (m, 2 H, Ar- OCH_2CH_2) ppm.

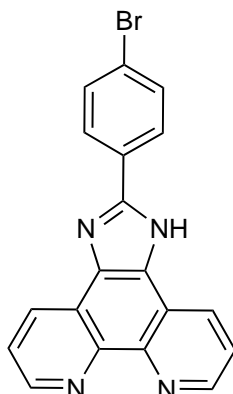
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 159.2$ (s, Ar-*C*-1), 159.1 (s, Py-*C*-6,6'', Py-*C*-2',6'), 156.1 (s, Py-*C*-2,2''), 150.3 (s, Py-*C*-4'), 140.4 (s, Ar-*C*-3), 138.1 (s, Mes-*C*-1), 137.5 (s, Mes-*C*-2,6), 136.9 (d, Py-*C*-4,4''), 136.0 (s, Mes-*C*-4), 129.8 (d, Ar-*C*-4)^a, 128.4 (d, Mes-*C*-3,5), 124.9 (d, Py-*C*-5,5''), 120.2 (d, Ar-*C*-5)^a, 119.4 (d, Py-*C*-3',5'), 119.1 (d, Py-*C*-3,3''), 114.5 (d, Ar-*C*-6), 113.9 (d, Ar-*C*-2), 67.0 (t, Ar- OCH_2), 33.5 (t, CH_2Br), 29.7 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 27.9 (t, Ar- OCH_2CH_2), 21.1 (q, Mes-4- CH_3), 20.4 (q, Mes-2,6- CH_3) ppm. ^a Die Signale können vertauscht sein.

MS (ESI⁺): $m/z = 698, 696$ [$\text{M} + \text{H}$]⁺.

MS-HR (ESI⁺):

	$[m/z]$	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	696.2584		$\text{C}_{43}\text{H}_{43}\text{BrN}_3\text{O}$
gefunden	696.2576	-1.14	$\text{C}_{43}\text{H}_{43}\text{BrN}_3\text{O}$

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2950, 2919, 2851$ (w, br, C-H Valenz.), 1600, 1574 (s, arom.), 1257, 1194 (s, C-O Valenz.) cm^{-1} .

6.4.49 2-(4-Bromphenyl)-1*H*-imidazo[4,5-*f*][1,10]phenanthrolin (117)

1,10-Phenanthroline-5,6-dione (**68**, 500 mg, 2.38 mmol), 4-Brombenzaldehyd (**122**, 484 mg, 2.62 mmol) und Ammoniumacetat (1.46 g, 19.0 mmol) wurden in konz. Essigsäure (10 mL) gelöst und für 2 d zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde diese mit ent. Wasser (20 mL) verdünnt und das Produkt als gelber Feststoff durch Filtration abgetrennt.

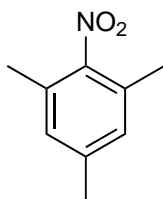
Ausbeute: 657 mg (1.75 mmol, 74 %)

(Lit.^[80]: 96 %).

Schmelzpunkt: >250 °C

(Lit.^[80]: 250-252).

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K): δ = 11.94 (s, br, 1 H, NH), 9.05 (dd, 3J = 4.3 Hz, 4J = 1.8 Hz, 2 H, phen-*H*-2,9), 8.92 (dd, 3J = 8.4 Hz, 4J = 1.7 Hz, 2 H, phen-*H*-4,7), 8.24 (d, 3J = 8.5 Hz, 2 H, Ar-*H*-3,5), 7.86-7.83 (m, 4 H, phen-*H*-3,8, Ar-*H*-2,6) ppm.

6.4.50 1,3,5-Trimethyl-2-nitrobenzol (119)

Mesitylen (**118**, 2.00 g, 16.6 mmol) wurde in konz. Schwefelsäure (2.4 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und konz. Salpetersäure (2.1 mL) zugegeben. Nach 30 min Rühren bei 0 °C wurde für 1.5 h bei Raumtemp. gerührt, bis mittels Dünnschichtchromatographie die nahezu vollständige Umsetzung des Startmaterials nachgewiesen werden konnte. Die Reaktionslösung wurde mit ent. Wasser (100 mL) verdünnt und mit Ethylacetat (3 x 50 mL) extrahiert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt

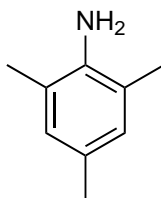
wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 25 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 \rightarrow 1:3, $R_f(1:4) = 0.71$] gereinigt. Das Produkt konnte als gelber Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 1.95 g (11.8 mmol, 71 %) (Lit.^[84]: 90 %).

Schmelzpunkt: 40 °C (Lit.^[100]: 39-41 °C).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 6.92 (s, 2 H, Ar-*H*-4,6), 2.31 (s, 3 H, Ar-5-CH₃), 2.28 (s, 6 H, Ar-1,3-CH₃) ppm.

6.4.51 2,4,6-Trimethylanilin (120)

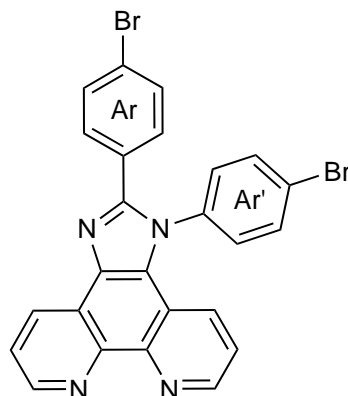


1,3,5-Trimethyl-2-nitrobenzol (**119**, 500 mg, 3.03 mmol) wurde in Tetrahydrofuran (20 mL) gelöst und Palladium auf Aktivkohle [10 %, 250 mg, 235 μ mol (reines Pd)] zugegeben. Unter einer Wasserstoffatmosphäre wurde für 3 d bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Diethylether (50 mL) verdünnt und über Kieselgur filtriert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 25 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 \rightarrow 1:4, $R_f(1:3) = 31$] gereinigt. Das Produkt konnte als farblose Flüssigkeit erhalten werden.

Ausbeute: 157 mg (1.16 mmol, 38 %) (Lit.^[85]: 99 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 6.77 (s, 2 H, Ar-*H*-3,5), 3.44 (s, br, 2 H, NH₂), 2.20 (s, 3 H, Ar-4-CH₃), 2.15 (s, 6 H, Ar-2,6-CH₃) ppm.

6.4.52 1,2-Bis(4-bromphenyl)-1*H*-imidazo[4,5-*f*][1,10]-phenanthrolin (123)



1,10-Phenanthrolin-5,6-dion (**68**, 210 mg, 1.00 mmol), 4-Brombenzaldehyd (**122**, 185 mg, 1.00 mmol), 4-Bromanilin (**121**, 172 mg, 1.00 mmol) und Ammoniumacetat (770 mg, 10 mmol) wurden in konz. Essigsäure (10 mL) für 1 d auf 130 °C erhitzt. Nach Abkühlen wurde die Reaktionslösung auf Eis (100 mL) gegeben und der Niederschlag abfiltriert. Der Feststoff wurde mit ent. Wasser (20 mL) gewaschen, in Dichlormethan (20 mL) aufgenommen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 25 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 → 1:1, dann Ethylacetat/Methanol 19:1 → 5:1 R_f (9:1) = 0.43] gereinigt und ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 271 mg (511 μ mol, 51 %).

Schmelzpunkt: >250 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 9.21 (dd, 3J = 4.4 Hz, 4J = 1.8 Hz, 1 H, Phen-*H*-9), 9.11 (dd, 3J = 8.1 Hz, 4J = 1.8 Hz, 1 H, Phen-*H*-7), 9.09 (dd, 3J = 4.4 Hz, 4J = 1.8 Hz, 1 H, Phen-*H*-2), 7.81 (d, 3J = 8.7 Hz, 2 H, Ar-*H*-3',5'), 7.76 (dd, 3J = 8.1 Hz, 3J = 4.4 Hz, 1 H, Phen-*H*-8), 7.52-7.48 (m, 3 H, Phen-*H*-4, Ar-*H*-3,5), 7.44 (d, 3J = 8.7 Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6)^a, 7.42 (d, 3J = 8.7 Hz, 2 H, Ar-*H*-2',6')^a, 7.37 (dd, 3J = 8.1 Hz, 4J = 4.4 Hz, 1 H, Phen-*H*-3) ppm. ^a Die Signale überlagern sich.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 151.0 (s, NCN), 149.3 (d, Phen-C-9), 148.3 (d, Phen-C-2), 145.0 (s, Phen-C-10b)*, 144.4 (s, Phen-C-10a)*, 136.8 (s, Ar-C-1'), 136.4 (s, Phen-C-6), 134.0 (d, Ar-C-2',4'), 131.8 (d, Ar-C-3,5), 130.7 (d, Ar-C-2,6), 130.5 (d, Phen-C-7), 130.3 (d, Ar-C-2',6'), 128.5 (s, Phen-C-5), 127.8 (d, Phen-C-4), 126.8 (s, Ar-C-1), 124.7 (s, Ar-C-4'), 124.2 (s, Ar-C-4), 123.8 (s, Phen-C-6a), 123.7 (d, Phen-C-8), 122.3 (d, Phen-C-3), 119.5 (d, Phen-C-4a) ppm. * Die Signale konnten lediglich durch Auswertung der 2D-Spektren

6 Experimenteller Teil

identifiziert werden und sind im ^{13}C -NMR-Spektrum nicht zu sehen.

MS (ESI+): $m/z = 530, 528 [\text{M} + \text{H}]^+$.

MS-HR (ESI+):

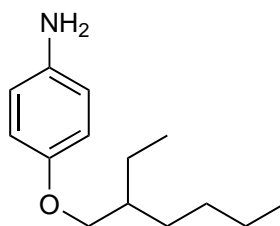
	$[m/z]$	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	528.9658		$\text{C}_{25}\text{H}_{15}^{79}\text{Br}_2\text{N}_4$
gefunden	528.9658	0.01	$\text{C}_{25}\text{H}_{15}^{79}\text{Br}_2\text{N}_4$

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3056, 3018, 3037$ (w, br, C-H Valenz.), 1612, 1567 (s, arom.), 1490 (s, C-H Deform.) cm^{-1} .

EA: $\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{N}_4$

	330.22 g/mol	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet		56.63	2.66	10.57
gefunden		55.08	2.90	9.82
· 0.25 CH_2Cl_2		55.00	2.65	10.16

6.4.53 4-(2-Ethylhexyloxy)anilin (127)



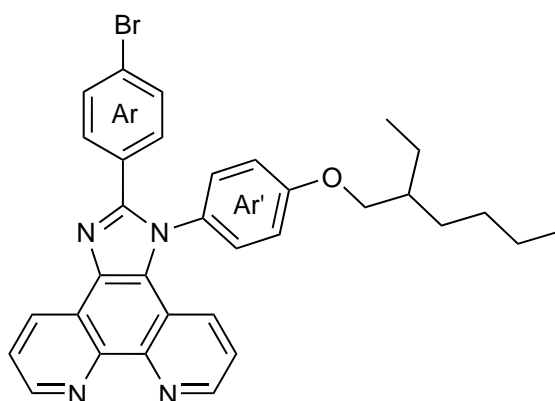
4-Nitrophenol (**125**, 2.00 g, 14.4 mmol) und Kaliumcarbonat (4.00 g, 28.9 mmol) wurden in Acetonitril (100 mL) vorgelegt und 2-Ethylhexylbromid (4.89 mL, 27.5 mmol) zugegeben. Nach Erhitzen zum Rückfluss für 1 d wurde filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Ethylacetat (50 mL) aufgenommen und mit Kaliumcarbonatlösung (3 x 20 mL) gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde in Ethanol (50 mL) gelöst und Eisenpulver (2.79 g, 50.0 mmol) sowie Ammoniumchlorid (3.21 g, 60 mmol), gelöst in ent. Wasser (20 mL), zugegeben. Nach Erhitzen zum Rückfluss für 5 h unter starkem Rühren wurde die Reaktionslösung über Kieselgur filtriert, mit ent. Wasser (30 mL) verdünnt und mit Dichlormethan (3 x 50 mL) extrahiert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 50 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 \rightarrow 1:2.5, $R_f(1:3) = 0.73$] gereinigt. Das Produkt wurde als bräunliches Öl erhalten.

Ausbeute: 2.88 g (13.0 mmol, 90 %)

(Lit.^[86]: 87 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 6.74 (d, 3J = 8.8 Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 6.63 (d, 3J = 8.8 Hz, 2 H, Ar-*H*-3,5), 3.76 (dd, 2J = 10.8 Hz, 3J = 5.9 Hz, 1 H, OCH_aH_b), 3.75 (dd, 2J = 10.8 Hz, 3J = 5.9 Hz, 1 H, OCH_aH_b), 3.40 (s, br, 2 H, NH₂), 1.68 (sept, 3J = 5.9 Hz, 1 H, CH), 1.53-1.27 (m, 8 H, CH₂), 0.94-0.89 (m, 6 H, CH₃) ppm.

6.4.54 2-(4-Bromphenyl)-1-[4-(2-ethylhexyloxy)phenyl]-1*H*-imidazo-[4,5-*f*][1,10]-phenanthrolin (128)



4-Brombenzaldehyd (**27**, 93 mg, 503 μ mol), 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion (**68**, 105 mg, 503 μ mol) und Ammoniumacetat (385 mg, 5.00 mmol) wurden vorgelegt und 4-(2-Ethylhexyloxy)anilin (**127**, 111 mg, 503 μ mol), gelöst in konz. Essigsäure (10 mL), zugegeben. Nach Erhitzen zum Rückfluss für 1 d wurde nach Abkühlen die Reaktionslösung auf Eis (100 mL) gegeben. Der Niederschlag wurde abfiltriert, in Dichlormethan (30 mL) gelöst und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 25 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 \rightarrow 1:1, dann Ethylacetat/Methanol 19:1 \rightarrow 5:1 R_f (9:1) = 0.54] gereinigt und ein rötlicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 153 mg (264 μ mol, 53 %).

Schmelzpunkt: 116 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 9.19 (dd, 3J = 4.4 Hz, 4J = 1.8 Hz, 1 H, Phen-*H*-9), 9.11 (dd, 3J = 8.1 Hz, 4J = 1.8 Hz, 1 H, Phen-*H*-7), 9.07 (dd, 3J = 4.4 Hz, 4J = 1.8 Hz, 1 H, Phen-*H*-2), 7.75 (dd, 3J = 8.3 Hz, 3J = 4.4 Hz, 1 H, Phen-*H*-8), 7.55 (dd, 3J = 8.4 Hz, 4J = 1.7 Hz, 1 H, Phen-*H*-4), 7.51 (d, 3J = 8.8 Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 7.47 (d, 3J = 8.8 Hz, 2 H, Ar-*H*-3,5), 7.40 (d, 3J = 8.8 Hz, 2 H, Ar-*H*-2',6'), 7.34 (dd, 3J = 8.3 Hz, 3J = 4.4 Hz, 1 H, Phen-*H*-3), 7.13 (d, 3J = 8.8 Hz, 2 H, Ar-*H*-3',5'), 4.00 (m_c (d), 3J = 5.9 Hz, 1 H, OCH_aH_b),

3.98 (m_c, $^3J = 5.9$ Hz, 1 H, OCH_aH_b), 1.84 (sept, $^3J = 6.0$ Hz, 1 H, CH), 1.63-1.34 (m, 8 H, CH₂), 1.04-0.93 (m, 6 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): $\delta = 160.6$ (s, Ar-C-4'), 151.2 (s, NCN), 149.1 (d, Phen-C-9), 148.0 (d, Phen-C-2), 145.0 (s, Phen-C-10b), 144.0 (s, Phen-C-10a), 136.0 (s, Phen-C-6), 131.6 (d, Ar-C-3,5), 130.7 (d, Ar-C-2,6), 130.4 (d, Phen-C-7), 129.8 (d, Ar-C-2',6'), 129.6 (s, Ar-C-1'), 129.0 (s, Ar-C-1), 128.0 (d, Phen-C-4), 127.3 (s, Phen-C-5), 123.9 (s, Phen-C-6a), 123.8 (d, Phen-C-8), 122.2 (d, Phen-C-3), 119.9 (s, Phen-C-4a), 116.2 (d, Ar-C-3',5'), 71.2 (t, OCH₂), 39.4 (d, CH), 30.5 (t, CHCH₂CH₂), 29.2 (t, CH₂CH₂CH₃), 23.9 (t, CHCH₂CH₃), 23.0 (t, CH₂CH₂CH₃), 14.1 (q, CH₂CH₂CH₃), 11.1 (q, CHCH₂CH₃) ppm. Das Signal für Ar-C-4 konnte nicht gefunden und zugeordnet werden.

MS (ESI⁺): $m/z = 581, 579$ [M + H]⁺.

MS-HR (ESI⁺):

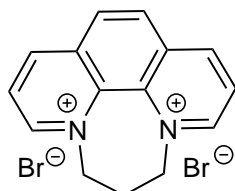
	[m/z]	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	579.1754		C ₃₃ H ₃₂ ⁷⁹ BrN ₄ O
gefunden	579.1734	-3.45	C ₃₃ H ₃₂ ⁷⁹ BrN ₄ O

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2956, 2926, 2858$ (w, br, C-H Valenz.), 1607, 1568, 1511 (s, arom.), 1246, 1009 (s, C-O Valenz.) cm⁻¹.

EA: C₃₃H₃₂BrN₄O

	579.54 g/mol	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet		68.39	5.39	9.67
gefunden		66.81	5.44	9.48
· 0.20 CH ₂ Cl ₂		66.85	5.31	9.39

6.4.55 6,7-Dihydro-5H-[1,4]diazepino[1,2,3,4-*lmn*][1,10]phenanthrolin-4,8-dium-dibromid (134)



1,10-Phenanthrolin (**65**, 7.24 g, 40.2 mmol) wurde in Nitrobenzol (200 mL) gelöst und 1,3-Dibrompropan (**10**, 17.8 mL, 175 mmol) zugegeben. Nach Erhitzen für 4 h auf 120 °C wurde

filtriert und mit Toluol (20 mL) gewaschen. Das Produkt konnte als gelber Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 14.9 g (39.0 mmol, 97 %)

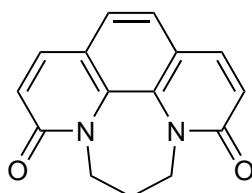
(Lit.^[87]: 88 %).

Schmelzpunkt: >250 °C

(Lit.^[88]: >300 °C).

¹H-NMR (500 MHz, D₂O, 298 K): δ = 9.67 (dd, 3J = 5.8 Hz, 4J = 1.4 Hz, 2 H, Phen-*H*-2,9), 9.46 (dd, 3J = 8.4 Hz, 4J = 1.4 Hz, 2 H, Phen-*H*-4,7), 8.59 (s, 2 H, Phen-*H*-5,6), 8.55 (dd, 3J = 8.4 Hz, 3J = 5.8 Hz, 2 H, Phen-*H*-3,8), 5.15 (t, 3J = 7.0 Hz, 4 H, NCH₂), 3.43 (quin, 3J = 7.0 Hz, 2 H, NCH₂CH₂) ppm.

6.4.56 6,7-Dihydro-5*H*-[1,4]diazepino[1,2,3,4-*lmn*][1,10]phenanthrolin-3,9-dion (135)



6,7-Dihydro-5*H*-[1,4]diazepino[1,2,3,4-*lmn*][1,10]phenanthrolin-4,8-diium-dibromid (**134**, 7.89 g, 20.6 mmol) wurde in 350 mL *tert*-Butanol gegeben und auf 40 °C geheizt. Kalium-*tert*-butanolat (9.31 g, 83.0 mmol) wurde portionsweise zugegeben und für 6 h bei 40 °C Luftsauerstoff durch die Lösung geleitet. Ent. Wasser (300 mL) wurden zugegeben und das *tert*-Butanol i. Vak. entfernt. Der Feststoff wurde abfiltriert und die wässr. Phase mit Dichlormethan (2x50 mL) extrahiert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Feststoffe wurden vereinigt und so das Produkt als bräunlicher Feststoff erhalten.

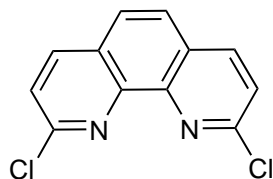
Ausbeute: 4.21 g (16.7 mmol, 81 %)

(Lit.^[88]: 79 %).

Schmelzpunkt: >250 °C

(Lit.^[88]: >300 °C).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 7.73 (d, 3J = 8.8 Hz, 2 H, Phen-*H*-4,7), 7.38 (s, 2 H, Phen-*H*-5,6), 6.80 (d, 3J = 8.9 Hz, 2 H, Phen-*H*-3,8), 4.31 (t, 3J = 6.5 Hz, 4 H, NCH₂), 2.45 (quint, 3J = 6.5 Hz, 2 H, CH₂CH₂) ppm.

6.4.57 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (132)

6,7-Dihydro-5*H*-[1,4]diazepino[1,2,3,4-*lmn*]-[1,10]phenanthrolin-3,9-dion (**135**, 6.80 g, 27.2 mmol) und Phosphorpentachlorid (14.2 g, 68 mmol) wurden vorgelegt und Phosphorylchlorid (80 mL) zugegeben. Nach Erhitzen zum Rückfluss für 15 h wurde nach Abkühlen der Reaktionslösung diese auf Eis (250 mL) gegeben. Nach Neutralisieren mit wässr. Ammoniaklösung (25 %) wurde das Rohprodukt abfiltriert. Die wässr. Phase wurde mit Dichlormethan (3 x 50 mL) extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert sowie das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie (Kieselgel, 100 g, Dichlormethan, $R_f = 0.61$) gereinigt und das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten.

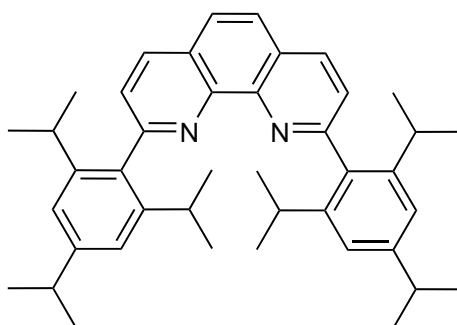
Ausbeute: 2.00 g (8.03 mmol, 30 %)

(Lit.^[87]: 88 %).

Schmelzpunkt: 238 °C

(Lit.^[88]: 238-240).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 8.22 (d, 3J = 8.5 Hz, 2 H, Phen-*H*-4,7), 7.83 (s, 2 H, Phen-*H*-5,6) 7.65 (d, 3J = 8.5 Hz, 2 H, Phen-*H*-3,8) ppm.

6.4.58 2,9-Bis[2,4,6-tri(prop-2-yl)phenyl]-1,10-phenanthrolin (109)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**132**, 500 mg, 2.01 mmol), 2,4,6-Tri(prop-2-yl)phenylboronsäure (**131**, 1.30 g, 5.24 mmol), Bariumhydroxid-Octahydrat (4.61 g, 26.9 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (230 mg, 199 μ mol) vorgelegt und 1,4-Dioxan (30 mL) sowie ent. Wasser (7 mL) zugegeben. Nach Erhitzen für 20 h auf 80 °C wurde mit ent. Wasser (100 mL) verdünnt und mit Dichlormethan (3 x 50 mL) extrahiert. Die

ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 50 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 \rightarrow 1:8 R_f (3:1) = 0.79] gereinigt und ein leicht gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 740 mg (1.27 mmol, 63 %)

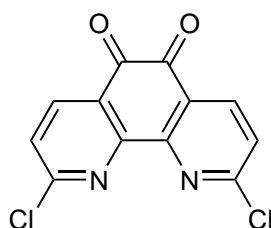
(Lit.^[28]: 89 %).

Schmelzpunkt: >250 °C

(Lit.^[101]: 252-253 °C).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 8.26 (d, 3J = 8.1 Hz, 2 H, Phen-*H*-4,7), 7.88 (s, 2 H, Phen-*H*-5,6), 7.60 (d, 3J = 8.1 Hz, 2 H, Phen-*H*-3,8), 7.07 (s, 4 H, Ar-*H*-3,5), 2.94 (sept, 3J = 7.0 Hz, 2 H, Ar-4-CH), 2.54 (sept, 3J = 7.0 Hz, 4 H, Ar-2,6-CH), 1.30 (d, 3J = 7.0 Hz, 12 H, Ar-4-CH(CH₃)), 1.09 (d, 3J = 7.0 Hz, 12 H, Ar-2,6_a-CH(CH₃)), 1.08 (d, 3J = 7.0 Hz, 12 H, Ar-2,6_b-CH(CH₃)) ppm.

6.4.59 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin-5,6-dion (136)



Kaliumbromid (2.20 g, 18.5 mmol) wurde bei 0 °C vorgelegt und konz. Schwefelsäure (8 mL) sowie konz. Salpetersäure (10 mL) wurden tropfenweise zugegeben. 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**132**, 460 mg, 1.85 mmol) wurde in konz. Schwefelsäure (10 mL) gelöst und ebenfalls hinzutropft. Nach 15 min bei Raumtemp. wurde 3 h bei 80 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde vorsichtig auf Eis (100 mL) gegeben und mit wässr. Ammoniaklösung (25 %) ein pH-Wert von 6 eingestellt. Der gelbe Feststoff wurde abfiltriert und mittels automatischer Flash-Chromatographie (Kieselgel, 50 g, Dichlormethan, R_f = 0.24) gereinigt. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 405 mg (1.45 mmol, 78 %)

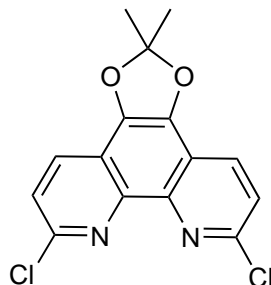
(Lit.^[87]: 71 %).

Schmelzpunkt: >250 °C

(Lit.^[102]: 267-268 °C).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 8.44 (d, 3J = 8.2 Hz, 2 H, Phen-*H*-4,7), 7.63 (d, 3J = 8.2 Hz, 2 H, Phen-*H*-3,8) ppm.

6.4.60 2,9-Dichlor-2,2-dimethyl-[1,3]dioxolano[4,5-*f*][1,10]-phenanthrolin (137)



Unter Stickstoffatmosphäre wurde 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin-5,6-dion (**136**, 500 mg, 1.79 mmol) in Acetonitril (150 mL) vorgelegt und 2-Nitropropan (1.59 mL, 17.9 mmol) zugegeben. Natriumhydrogencarbonat (1.50 g, 17.9 mmol) wurde in ent. Wasser (150 mL) gelöst und langsam zugetropft. Nach 6 h bei 60 °C wurde das Acetonitril i. Vak. entfernt und die wässr. Phase mit Salzsäure (2 M) neutralisiert. Die Lösung wurde mit Dichlormethan extrahiert (3 × 50 mL) und die ver. org. Phase über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert sowie das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie (Kieselgel, 50 g, Dichlormethan 1:19 → 1:2.5, $R_f = 0.60$) gereinigt. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 418 mg (1.30 mmol, 73 %)

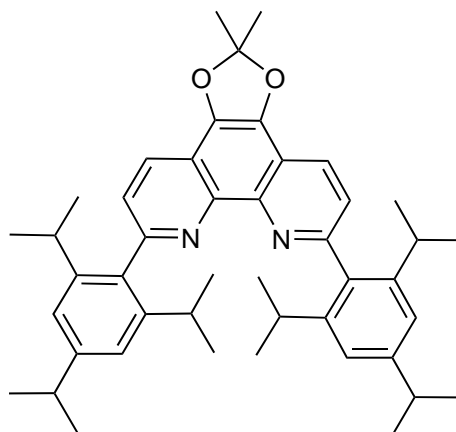
(Lit.^[87]: 90 %).

Schmelzpunkt: >250 °C

(Lit.^[87]: k. A.).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 8.20 (d, 3J = 8.6 Hz, 2 H, Phen-*H*-4,7), 7.61 (d, 3J = 8.6 Hz, 2 H, Phen-*H*-3,8), 1.87 (s, 6 H, CH₃) ppm.

6.4.61 2,2-Dimethyl-2,9-bis[2,4,6-tri(prop-2-yl)-phenyl]-[1,3]dioxolano-[4,5-*f*][1,10]-phenanthrolin (**64**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2,9-Dichlor-2,2-dimethyl-[1,3]dioxolano[4,5-*f*][1,10]-phenanthrolin (**137**, 418 mg, 1.30 mmol), 2,4,6-Tri(prop-2-yl)phenylboronsäure (**131**, 868 mg, 3.35 mmol), Bariumhydroxid-Octahydrat (10.6 g, 33.5 mmol) und [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)chlorid (124 mg, 170 μ mol) vorgelegt und 1,4-Dioxan (30 mL) sowie ent. Wasser (5 mL) zugegeben. Nach Erhitzen zum Rückfluss für 3 d wurde mit ent. Wasser (50 mL) verdünnt und mit Dichlormethan (3 x 50 mL) extrahiert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 50 g, Ethylacetat/Cyclohexan 0:1 \rightarrow 1:99, $R_f(1:99) = 0.88$] gereinigt. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 504 mg (767 μ mol, 59 %)

(Lit.^[53]: 66 %).

Schmelzpunkt: >250 °C

(Lit.^[53]: 273 °C).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 8.27 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2 H, Phen-*H*-4,7), 7.56 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2 H, Phen-*H*-3,8), 7.04 (s, 4 H, Ar-*H*-3,5), 2.92 (sept, ³*J* = 7.0 Hz, 2 H, Ar-4-CH), 2.50 (sept, ³*J* = 6.9 Hz, 4 H, Ar-2,6-CH), 1.92 (s, 6 H, OC(CH₃)₂O) 1.28 (d, ³*J* = 7.0 Hz, 12 H, Ar-4-CH(CH₃)₂), 1.06 (d, ³*J* = 6.8 Hz, 12 H, Ar-2,6-CHCH_{3a}) 1.04 (d, ³*J* = 6.8 Hz, 12 H, Ar-2,6-CHCH_{3b}) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 157.9 (s, Phen-C-2,9), 148.5 (s, Ar-C-4), 146.3 (s, Ar-C-2,6), 142.2 (s, Phen-C-10a,10b)^a, 137.2 (s, Ar-C-1), 136.3 (s, Phen-C-5,6)^a, 127.1 (d, Phen-C-4,7), 124.6 (d, Phen-C-3,8), 120.5 (d, Ar-C-3,5), 120.4 (s, OC(CH₃)₂O) 116.7 (s, Phen-C-4a,6a), 34.4 (d, Ar-4-CH), 30.5 (d, Ar-2,6-CH), 26.2 (q, OC(CH₃)₂O), 25.7 (q, Ar-4-CH(CH₃)₂), 24.0 (q, Ar-2,6-CHCH_{3a}), 23.9 (q, Ar-2,6-CHCH_{3b}) ppm.^a Die Signale können

vertauscht sein.

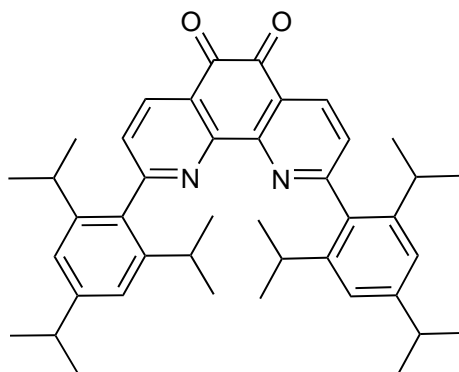
MS (ESI+): $m/z = 657$ $[M + H]^+$.

MS-HR (ESI+):

	$[m/z]$	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	657.4415		$C_{54}H_{57}N_2O_2$
gefunden	657.4402	-1.92	$C_{54}H_{57}N_2O_2$

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2959, 2924, 2867$ (w, br, C-H Valenz.), 1607, 1519 (s, arom.), 1362 (m, C-H Valenz.), 1215, 1065 (s, C-O Valenz.) cm^{-1} .

6.4.62 2,9-Bis[2,4,6-tri(prop-2-yl)phenyl][1,10]phenanthrolin-5,6-dion (133)



2,2-Dimethyl-2,9-bis[2,4,6-tri(prop-2-yl)-phenyl]-[1,3]dioxolano[4,5-*f*][1,10]phenanthrolin (**64**, 155 mg, 236 μ mol) wurde in ent. Wasser (10 mL) vorgelegt und Trifluoressigsäure (10 mL) langsam zugegeben. Nach 12 h Rühren bei 60 °C wurde mit Natriumhydrogencarbonatlg. neutralisiert sowie mit Dichlormethan (3 x 50 mL) extrahiert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 50 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 \rightarrow 1:10 R_f (1:19) = 0.46] gereinigt und das Produkt als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 99 mg (161 μ mol, 68 %)

(Lit.^[53]: 16 %).

Schmelzpunkt: 170 °C

(Lit.^[53]: 174 °C).

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K): $\delta = 8.50$ (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2 H, Phen-*H*-4,7), 7.47 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2 H, Phen-*H*-3,8), 7.05 (s, 4 H, Mes-*H*-3,5), 2.92 (sept, $^3J = 7.0$ Hz, 2 H, Ar-4-CH),

2.45 (sept, $^3J = 6.8$ Hz, 4 H, Ar-2,6-CH), 1.28 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 12 H, Ar-4-CH(CH₃)₂), 1.10 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 12 H, Ar-2,6-CHCH_{3a}), 1.04 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 12 H, Ar-2,6-CHCH_{3b}) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): $\delta = 179.3$ (s, Phen-C-5,6), 168.2 (s, Phen-C-2,9), 152.8 (s, Phen-C-10a,10b), 149.4 (s, Ar-C-4), 145.7 (s, Ar-C-2,6), 136.4 (d, Phen-C-4,7), 135.5 (s, Ar-C-1), 126.9 (d, Phen-C-3,8), 126.4 (s, Phen-C-4a,6a), 120.7 (d, Ar-C-3,5), 34.4 (d, Ar-4-CH), 30.7 (d, Ar-2,6-CH), 25.7 (q, Ar-4-CH(CH₃)₂), 24.0 (q, Ar-2,6-CHCH_{3a}), 23.7 (q, Ar-2,6-CHCH_{3b}) ppm.

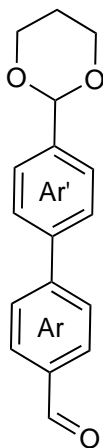
MS (ESI⁺): $m/z = 615$ [M + H]⁺.

MS-HR (ESI⁺):

	[m/z]	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	615.3945		C ₄₂ H ₅₁ N ₂ O ₂
gefunden	615.3945	-0.07	C ₄₂ H ₅₁ N ₂ O ₂

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2960, 2930, 2868$ (w, br, C-H Valenz.), 1714 (m, C=O Valenz.), 1595, 1562 (s, arom.), 1460 (m, C-H Deform.) cm⁻¹.

6.4.63 4'-(1,3-Dioxan-2-yl)-[1,1'-biphenyl]-4-carbaldehyd (**142**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2-(4-Bromphenyl)-1,3-dioxan (**29**, 280 mg, 1.15 mmol), 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzaldehyd (**140**, 279 mg, 1.30 mmol), Kaliumacetat (491 mg, 5.00 mmol) sowie [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)chlorid (84 mg, 120 μ mol) in 1,4-Dioxan (40 mL) für 2 d auf 80 °C erhitzt. Die Reaktionslösung wurde mit ent. Wasser verdünnt und mit Dichlormethan (3 x 50 mL) extrahiert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt

6 Experimenteller Teil

wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 25 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 → 1:2.5, $R_f(1:3) = 0.43$] gereinigt und das Produkt als leicht gelbliches Öl erhalten.

Ausbeute: 151 mg (563 mmol, 49 %).

Schmelzpunkt: 158 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 10.06$ (s, 1 H, CHO), 7.95 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2 H, Ar-*H*-3,5), 7.74 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 7.64 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2 H, Ar-*H*-2',6'), 7.60 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2 H, Ar-*H*-3',5'), 5.57 (s, 1 H, Dioxan-*H*-2), 4.32-4.28 (m, 2 H, Dioxan-*H*_a-4,6), 4.06-4.00 (m, 2 H, Dioxan-*H*_b-4,6), 2.32-2.20 (m, 1 H, Dioxan-*H*_a-5) 1.51-1.45 (m, 1 H, Dioxan-*H*_b-5) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 191.9$ (d, CHO), 146.9 (s, Ar-C-1), 140.2 (s, Ar-C-1'), 139.0 (s, Ar-C-4'), 135.2 (s, Ar-C-4), 130.3 (d, Ar-C-3,5), 127.7 (d, Ar-C-2,6), 127.3 (d, Ar-C-2',6'), 126.7 (d, Ar-C-3',5'), 101.2 (d, Dioxan-C-2), 67.4 (t, Dioxan-C-4,6), 25.8 (t, Dioxan-C-5) ppm.

MS (ESI+): $m/z = 269$ $[\text{M} + \text{H}]^+$.

MS-HR (ESI+):

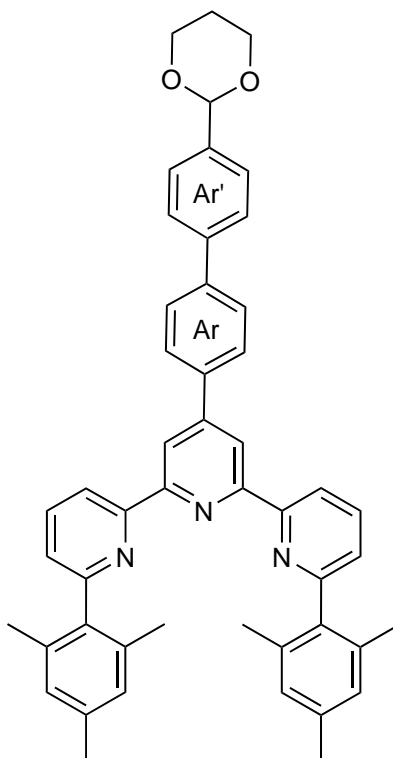
	$[m/z]$	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	269.1172		$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_3$
gefunden	269.1163	-3.31	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_3$

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2962, 2836, 2739$ (w, br, C-H Valenz.), 1697 (s, C=O Valenz.), 1602, 1581 (s, arom.), 1212, 1100 (s, C-O Valenz.), 807 (s, 1,4-disubst. arom.) cm^{-1} .

EA: $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_3$

	268.31 g/mol	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet		76.10	6.01	-
gefunden		75.24	6.11	-
· 0.17 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$		74.98	6.17	-

6.4.64 4'-(4'-[1,3-Dioxan-2-yl]-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-6,6''-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (141)



4'-(1,3-Dioxan-2-yl)-[1,1'-biphenyl]-4-carbaldehyd (**142**, 139 mg, 518 μmol) und 2-Acetyl-6-(2,4,6-trimethylphenyl)pyridin (**23**, 248 mg, 1.04 mmol) wurden in Ethanol (25 mL) gelöst und Natriumhydroxid (320 mg, 8.00 mmol) sowie wässr. Ammoniaklösung (25 %, 4 mL) zugegeben. Nach Erhitzen zum Rückfluss für 5 d wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (30 mL) aufgenommen, mit ent. Wasser gewaschen und die wässr. Phase mit Dichlormethan (2 \times 30 mL) extrahiert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 25 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 \rightarrow 1:2.5, $R_f(1:3) = 0.53$] gereinigt und das Produkt als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 160 mg (226 μmol , 44 %).

Schmelzpunkt: 232 $^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 8.76 (s, 2 H, Py-*H*-3',5'), 8.66 (dd, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 2 H, Py-*H*-3,3''), 7.94 (t, $^3J = 7.9$ Hz, 2 H, Py-*H*-4,4''), 7.87 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2 H, Ar-*H*-3,5), 7.65 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 7.62 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2 H, Ar-*H*-2',6'), 7.56 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2 H, Ar-*H*-3',5'), 7.28 (dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 2 H, Py-*H*-5,5''), 7.00 (s, 4

6 Experimenteller Teil

^1H , Mes-*H*-3,5), 5.55 (s, 1 H, Dioxan-*H*-2), 4.31-4.26 (m, 2 H, Dioxan-*H_a*-4,6), 4.04-3.97 (m, 2 H, Dioxan-*H_b*-4,6), 2.36 (s, 6 H, Mes-4- CH_3), 2.30-2.19 (m, 1 H, Dioxan-*H_a*-5), 2.14 (s, 12 H, Mes-2,6- CH_3), 1.49-1.42 (m, 1 H, Dioxan-*H_b*-5) ppm.

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 159.2 (s, Py-C-6,6''), 156.2 (s, Py-C-2,2''), 156.15 (s, Py-C-2',6'), 149.6 (s, Py-C-4'), 141.3 (s, Ar-C-1)^a, 141.0 (s, Ar-C-1')^a, 138.1 (s, Mes-C-1)^b, 138.06 (s, Ar-C-4')^b, 137.6 (s, Ar-C-4), 137.5 (s, Mes-C-2,6), 136.9 (d, Py-C-4,4''), 136.0 (s, Mes-C-4), 128.5 (d, Mes-C-3,5), 127.8 (d, Ar-C-3,5), 127.5 (d, Ar-C-2,6), 127.0 (d, Ar-C-2',6'), 126.5 (d, Ar-C-3',5'), 124.9 (d, Py-C-5,5''), 119.1 (d, Py-C-3',5')^c, 119.08 (d, Py-C-3,3'')^c, 101.4 (d, Dioxan-C-2), 67.4 (t, Dioxan-C-4,6), 25.8 (t, Dioxan-C-5), 21.1 (q, Mes-4- CH_3), 20.5 (q, Mes-2,6- CH_3) ppm.^{a,b,c} Die Signale können vertauscht sein.

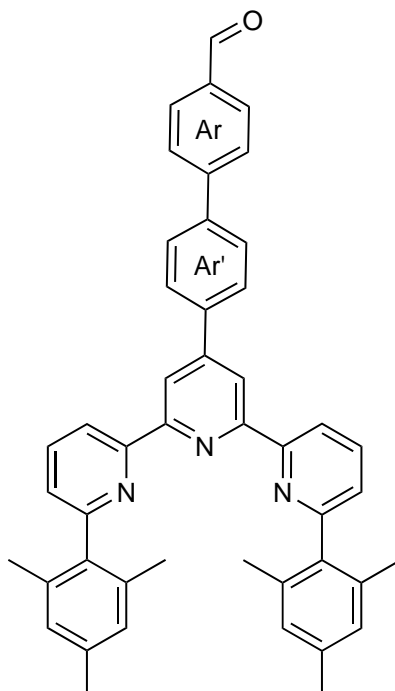
MS (ESI⁺): m/z = 708 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

MS-HR (ESI⁺):

	$[m/z]$	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	708.3585		$\text{C}_{49}\text{H}_{46}\text{N}_3\text{O}_2$
gefunden	708.3582	-0.39	$\text{C}_{49}\text{H}_{46}\text{N}_3\text{O}_2$

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2964, 2919, 2852 (w, br, C-H Valenz.), 1611, 1564 (s, arom.), 1103 (s, C-O Valenz.), 811 (s, 1,4-disubst. arom) cm^{-1} .

6.4.65 4'-[6,6''-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-(2,2':6',2''-terpyridin)-4'-yl]-[1,1'-biphenyl]-4-carbaldehyd (143)



4'-(4'-[1,3-Dioxan-2-yl]-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-6,6''-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**141**, 144 mg, 203 μmol) wurde in Tetrahydrofuran (5 mL) gelöst und Salzsäure (20 mL, 2 M) zugegeben. Nach Rühren bei Raumtemp. für 2 d wurde erneut Salzsäure (5 mL, konz.) zugegeben und für 2 d bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde mit wässr. Ammoniaklösung (25 %) neutralisiert. Die wässr. Phase wurde mit Dichlormethan (3 x 20 mL) extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 50 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 \rightarrow 1:2.5, $R_f(1:3)=33$] gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 80 mg (123 μmol , 61 %).

Schmelzpunkt: 154 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 10.08 (s, 1 H, CHO), 8.77 (s, 2 H, Py-*H*-3',5'), 8.67 (dd, 3J = 7.9 Hz, 4J = 1.0 Hz, 2 H, Py-*H*-3,3''), 7.97 (d, 3J = 8.4 Hz, 2 H, Ar-*H*-3,5)^a, 7.96 (t, 3J = 7.8 Hz, 2 H, Py-*H*-4,4'')^a, 7.92 (d, 3J = 8.3 Hz, 2 H, Ar-*H*-3',5'), 7.79 (d, 3J = 8.4 Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 7.72 (d, 3J = 8.4 Hz, 2 H, Ar-*H*-2',6'), 7.29 (dd, 3J = 7.7 Hz, 4J = 1.0 Hz, 2 H, Py-*H*-5,5''), 7.01 (s, 4 H, Mes-*H*-3,5), 2.37 (s, 6 H, Mes-4- CH_3), 2.14 (s, 12 H, Mes-2,6- CH_3) ppm. ^a Die Signale überlagern sich.

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 191.9$ (d, CHO), 159.2 (s, Py-C-6,6''), 156.3 (s, Py-C-2',2''), 156.0 (s, Py-C-2',6'), 149.3 (s, Py-C-4'), 146.5 (s, Ar-C-1), 140.0 (s, Ar-C-1'), 138.8 (s, Ar-C-4), 138.1 (s, Mes-C-1), 137.5 (s, Mes-C-2,6), 136.9 (d, Py-C-4,4''), 136.0 (s, Mes-C-4), 135.4 (s, Ar-C-4), 130.3 (d, Ar-C-3,5), 128.4 (d, Mes-C-3,5), 128.1 (d, Ar-C-3',5'), 127.7 (d, Ar-C-2',6'), 127.67 (d, Ar-C-2,6), 124.9 (d, Py-C-5,5''), 119.1 (d, Py-C-3,3''), 119.0 (d, Py-C-3',5'), 21.2 (t, Mes-4-CH₃), 20.4 (t, Mes-2,6-CH₃) ppm.

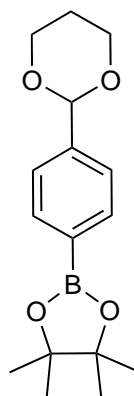
MS (ESI⁺): $m/z = 650$ [M + H]⁺.

MS-HR (ESI⁺):

	[m/z]	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	650.3166		$\text{C}_{46}\text{H}_{40}\text{NO}_3$
gefunden	650.3158	-1.21	$\text{C}_{46}\text{H}_{40}\text{NO}_3$

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2962, 2918, 2851$ (w, br, C-H Valenz.), 1698 (m, C=O Valenz.), 1603, 1576, 1456 (s, arom.), 813 (s, 1,4-disubst. arom.) cm^{-1} .

6.4.66 2-[4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]-1,3-dioxan (145)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2-(4-Bromphenyl)-1,3-dioxan (**29**, 500 mg, 2.06 mmol), Octamethyl-2,2'-bi-1,3,2-dioxaborolan (635 mg, 2.50 mmol), Kaliumacetat (491 mg, 5.00 mmol) und [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)chlorid (73 mg, 100 μmol) vorgelegt, in 1,4-Dioxan (50 mL) gelöst und für 1 d bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit ent. Wasser (100 mL) verdünnt und mit Dichlormethan (3 \times 50 mL) extrahiert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 25 g,

Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 → 1:2.5, $R_f(1:3) = 0.52$] gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 301 mg (1.04 mmol, 50 %).

Schmelzpunkt: 139 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 7.80$ (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2 H, Ar- $H_{3,5}$), 7.48 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2 H, Ar- $H_{2,6}$), 5.51 (s, 1 H, Dioxan- H_{-2}), 4.29-4.25 (m, 2 H, Dioxan- $H_{a-4,6}$), 4.02-3.95 (m, 2 H, Dioxan- $H_{b-4,6}$), 2.23-2.08 (m, 1 H, Dioxan- H_{a-5}), 1.47-1.41 (m, 1 H, Dioxan- H_{b-5}), 1.38 (s, 12 H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 141.4$ (s, Ar-C-4), 134.7 (d, Ar-C-3,5), 129.5 (s, Ar-C-1)*, 125.2 (d, Ar-C-2,6), 101.5 (d, Dioxan-C-2), 83.8 (s, CCH_3), 67.4 (t, Dioxan-C-4,6), 25.8 (t, Dioxan-C-5), 24.9 (q, CH_3) ppm. * Das Signal konnte lediglich durch Auswertung der 2D-Spektren identifiziert werden und ist im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nicht zu sehen.

MS (ESI+): $m/z = 291, 290$ $[\text{M} + \text{H}]^+$.

MS-HR (ESI+):

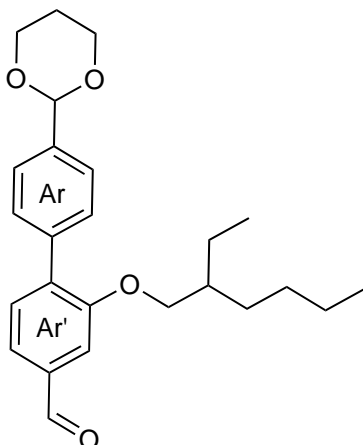
	$[m/z]$	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	290.1799		$\text{C}_{16}\text{H}_{24}^{10}\text{BO}_4$
gefunden	290.1797	-0.84	$\text{C}_{16}\text{H}_{24}^{10}\text{BO}_4$

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2976, 2846$ (w, br, C-H Valenz.), 1617, 1521 (w, arom.), 1096 (s, C-O Valenz.) cm^{-1} .

EA: $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{BO}_4$

	290.17 g/mol	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet		66.23	7.99	-
gefunden		66.02	8.16	-

6.4.67 4'-(1,3-Dioxan-2-yl)-2-(2-ethylhexyloxy)[1,1'-biphenyl]-4-carbaldehyd (**146**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2-[4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]-1,3-dioxan (**145**, 300 mg, 1.03 mmol), 4-Brom-3-(2-ethylhexyloxy)benzaldehyd (**55**, 345 mg, 1.10 mmol), Kaliumacetat (491 mg, 5.00 mmol) und [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)-chlorid (73 mg, 100 μ mol) in 1,4-Dioxan (20 mL) für 2 d auf 80 °C erhitzt. Nach Verdünnen mit ent. Wasser (50 mL) wurde mit Dichlormethan (3 x 50 mL) extrahiert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 25 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 \rightarrow 1:2.5, $R_f(1:3) = 0.49$] gereinigt. Das Produkt wurde als leicht gelbliches Öl erhalten.

Ausbeute: 297 mg (749 μ mol, 73 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 9.92$ (s, 1 H, CHO), 7.58 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2 H, Ar-*H*-3',5'), 7.49 (d, $^4J = 3.0$ Hz, 1 H, Ar-*H*-3), 7.36 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2 H, Ar-*H*-2',6'), 7.33 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2 H, Ar-*H*-6), 7.19 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 3.0$ Hz, 1 H, Ar-*H*-5), 5.58 (s, 1 H, Dioxan-*H*-2), 4.33-4.28 (m, 2 H, Dioxan-*H*_a-4,6), 4.06-4.00 (m, 2 H, Dioxan-*H*_b-4,6), 3.94 (dd, $^2J = 11.1$ Hz, $^3J = 5.4$ Hz, 1 H, OCH_aH_b), 3.93 (dd, $^2J = 11.1$ Hz, $^3J = 5.4$ Hz, 1 H, OCH_aH_b), 2.32-2.20 (m, 1 H, Dioxan-*H*_a-5), 1.76 (sept, $^3J = 5.5$ Hz, 1 H, CH), 1.58-1.28 (m, 9 H, CH₂, Dioxan-*H*_b-5)^a, 0.97-0.88 (m, 6 H, CH₃) ppm. ^a Die Signale überlagern sich.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 192.4$ (d, CHO), 159.0 (s, Ar-C-2), 138.4 (s, Ar-C-1)^a, 138.3 (s, Ar-C-1')^a, 138.2 (s, Ar-C-4')^a, 134.5 (s, Ar-C-4), 132.0 (d, Ar-C-6), 130.2 (d, Ar-C-2',6'), 126.1 (d, Ar-C-3',5'), 121.8 (d, Ar-C-5), 110.5 (d, Ar-C-3), 101.2 (d, Dioxan-C-2), 70.9 (t, OCH₂), 67.4 (t, Dioxan-C-4,6), 39.3 (d, CH), 30.5 (t, CHCH₂CH₂), 29.0 (t, CH₂CH₂CH₃), 25.7 (t, Dioxan-C-5), 23.8 (t, CHCH₂CH₃), 23.0 (t, CH₂CH₂CH₃), 14.1 (q,

CH₂CH₂CH₃), 11.1 (q, CHCH₂CH₃) ppm. ^a Die Signale können vertauscht sein.

MS (ESI⁺): $m/z = 397$ [M + H]⁺.

MS-HR (ESI⁺):

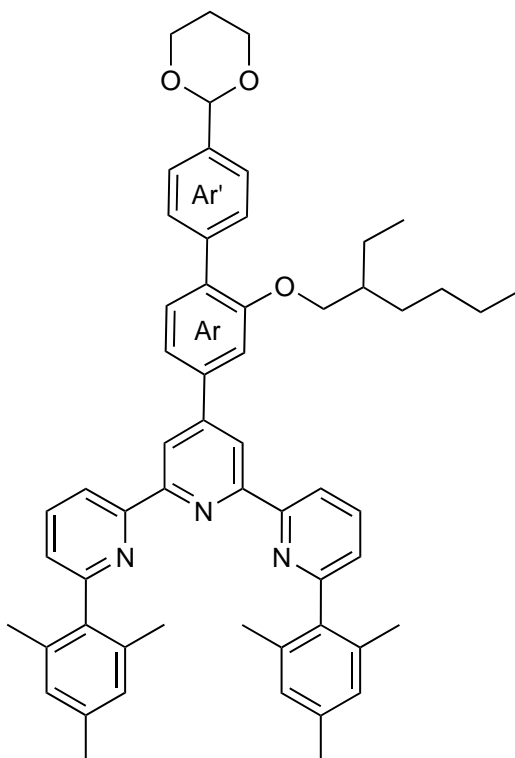
	[m/z]	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	397.2373		C ₂₅ H ₃₃ O ₄
gefunden	397.2370	-0.80	C ₂₅ H ₃₃ O ₄

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2958, 2926, 2855$ (w, br, C-H Valenz.), 1686 (s, C=O Valenz.), 1601, 1496, 1488 (s, arom.), 1275, 1101 (s, C-O Valenz.) cm⁻¹.

EA: C₂₅H₃₂O₄

	396.53 g/mol	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet		74.84	8.08	-
gefunden		75.73	8.13	-
· 0.20 C ₄ H ₈ O ₂		74.82	8.18	-

6.4.68 4'-[4'-(1,3-Dioxan-2-yl)-2-(2-ethylhexyloxy)-[1,1'-biphenyl]-4-yl]-6,6''-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**147**)



4'-(1,3-Dioxan-2-yl)-2-(2-ethylhexyloxy)-[1,1'-biphenyl]-4-carbaldehyd (**146**, 110 mg, 277 μ mol) und 2-Acetyl-6-(2,4,6-trimethylphenyl)pyridin (**23**, 134 mg, 560 μ mol) wurden in Ethanol (25

6 Experimenteller Teil

mL) gelöst und Natriumhydroxid (160 mg, 4.00 mmol) sowie wässr. Ammoniaklösung (25 %, 3 mL) zugegeben. Nach 10 d Erhitzen unter Rückfluss wurde das Lösungsmittel i. Vak entfernt und der Rückstand in Dichlormethan (40 mL) aufgenommen, mit ent. Wasser (30 mL) gewaschen und die wässr. Phase mit Dichlormethan (2 x 20 mL) extrahiert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 25 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 → 1:2.5, $R_f(1:3) = 0.58$] gereinigt.

Das Produkt wurde als bräunlicher Feststoff erhalten, welcher jedoch im ^1H -NMR-Spektrum noch deutliche Verunreinigungen aufwies. Auf eine weitere Reinigung sowie vollständige Analytik wurde daher verzichtet und das verunreinigte Produkt weiter umgesetzt (Kapitel 6.4.69, Variante B).

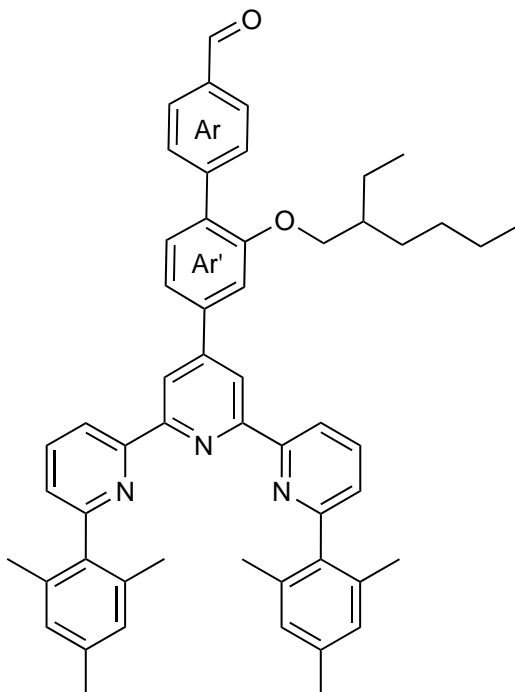
^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 8.53$ (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 2 H, Py-*H*-3,3''), 8.27 (s, 2 H, Py-*H*-3',5'), 7.87 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 2 H, Py-*H*-4,4''), 7.25-7.19 (m, 5 H, Ar-*H*-3',5', Py-*H*-5,5'', Ar-*H*-6), 7.12 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2 H, Ar-*H*-2',6'), 6.97 (d, $^4J = 2.6$ Hz, 1 H, Ar-*H*-3), 6.96 (s, 4 H, Mes-*H*-3,5), 6.93 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.6$ Hz, 1 H, Ar-*H*-5), 5.29 (s, 1 H, Dioxan-*H*-2), 4.20-4.14 (m, 2 H, Dioxan-*H*_a-4,6), 3.97-3.84 (m, 4 H, Dioxan-*H*_b-4,6, OCH_2), 2.34 (s, 6 H, Mes-4- CH_3), 2.25-2.06 (m, 1 H, Dioxan-*H*_a-5) 2.05 (s, 12 H, Mes-2,6- CH_3), 1.72 (sept, $^3J = 6.3$ Hz, 1 H, *CH*), 1.54-1.27 (m, 9 H, CH_2 , Dioxan-*H*_b-5), 0.94-0.86 (m, 6 H, CH_3) ppm.

MS (ESI+): $m/z = 836$ $[\text{M} + \text{H}]^+$.

MS-HR (ESI+):

	$[m/z]$	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	836.4786		$\text{C}_{57}\text{H}_{62}\text{N}_3\text{O}_3$
gefunden	836.4780	-0.63	$\text{C}_{57}\text{H}_{62}\text{N}_3\text{O}_3$

6.4.69 4'-{6,6''-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-[2,2':6',2''-terpyridin]-4'-yl}-2'-(2-ethylhexyloxy)-[1,1'-biphenyl]-4-carbaldehyd (144)



Variante A: Unter Stickstoffatmosphäre wurden 4'-[(4-Bromphenyl)-3-(2-ethylhexyloxy)]-6,6''-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**92**, 100 mg, 133 μmol), 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzaldehyd (**46**, 35 mg, 151 μmol), Kaliumcarbonat (55 mg, 407 μmol) und [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)chlorid (30 mg, 4 μmol) vorgelegt und in 1,2-Dimethoxyethan (20 mL) sowie ent. Wasser (1 mL) gelöst. Nach Rühren bei 80 °C für 2 d wurde nach Abkühlen der Reaktionsmischung mit ent. Wasser (50 mL) verdünnt sowie mit Dichlormethan (3 x 25 mL) extrahiert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 25 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 \rightarrow 1:2.5, $R_f(1:3) = 0.75$] gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 108 mg (124 μmol , 93 %).

Variante B: 4'-[4'-(1,3-Dioxan-2-yl)-2-(2-ethylhexyloxy)-[1,1'-biphenyl]-4-yl]-6,6''-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**147**, Rohprodukt 209 mg, max. 250 μmol) wurde in Tetrahydrofuran (5 mL) gelöst. Salzsäure (2 M, 20 mL) wurde zugegeben und für 3 d bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde mittels Kaliumcarbonatlösung auf einen pH-Wert von 10 eingestellt und filtriert. Das Produkt konnte als farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 140 mg (180 μmol , 65 %).

Schmelzpunkt: 74 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 9.75 (s, 1 H, CHO), 8.55 (dd, 3J = 7.9 Hz, 4J = 1.0 Hz, 2 H, Py-*H*-3,3''), 8.26 (s, 2 H, Py-*H*-3',5'), 7.88 (t, 3J = 7.8 Hz, 2 H, Py-*H*-4,4''), 7.57 (d, 3J = 8.5 Hz, 2 H, Ar-*H*-3,5), 7.32 (d, 3J = 8.5 Hz, 1 H, Ar-*H*-6'), 7.27 (d, 2 H, Ar-*H*-2,6)^a, 7.22 (dd, 3J = 7.7 Hz, 4J = 1.0 Hz, 2 H, Py-*H*-5,5''), 7.06 (d, 4J = 2.6 Hz, 1 H, Ar-*H*-3'), 6.98 (dd, 3J = 8.5 Hz, 4J = 2.6 Hz, 1 H, Ar-*H*-5'), 6.97 (s, 4 H, Mes-*H*-3,5), 3.90 (dd, br, 2J = 10.3 Hz, 3J = 5.9 Hz, 1 H, OCH_aH_b), 3.89 (dd, br, 2J = 10.3 Hz, 3J = 5.9 Hz, 1 H, OCH_aH_b), 2.35 (s, 6 H, Mes-4- CH_3), 2.02 (s, 12 H, Mes-2,6- CH_3), 1.74 (sept, 3J = 5.9 Hz, 1 H, CH), 1.52-1.28 (m, 8 H, CH_2), 0.95-0.86 (m, 6 H, CH_3) ppm. ^a Durch die Überlagerung mit dem Chloroformsignal konnte die Kopplungskonstante nicht bestimmt werden.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 191.9 (d, CHO), 159.4 (s, Py-C-2,2''), 159.0 (s, Py-C-6,6''), 155.8 (s, Py-C-4'), 155.5 (s, Py-C-2',6'), 147.3 (s, Ar-C-1), 139.6 (s, Ar-C-4'), 138.0 (s, Mes-C-1), 137.9 (s, Ar-C-1'), 137.4 (s, Mes-C-2,6), 136.9 (s, Py-C-4,4''), 136.0 (s, Mes-C-4), 134.2 (s, Ar-C-4), 131.5 (d, Ar-C-6'), 130.5 (d, Ar-C-2,6), 129.4 (d, Ar-C-3,5), 128.4 (d, Mes-C-3,5), 124.8 (d, Py-C-5,5''), 122.2 (d, Py-C-3',5'), 118.8 (d, Py-C-3,3''), 116.5 (d, Ar-C-3'), 114.6 (d, Ar-C-2'), 70.8 (t, OCH_2), 39.4 (d, CH), 30.5 (t, CHCH_2CH_2), 29.1 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 23.8 (t, CHCH_2CH_3), 23.0 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 14.1 (q, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 11.1 (q, CHCH_2CH_3) ppm. Das Signal für Ar-C-5' konnte nicht gefunden und zugeordnet werden.

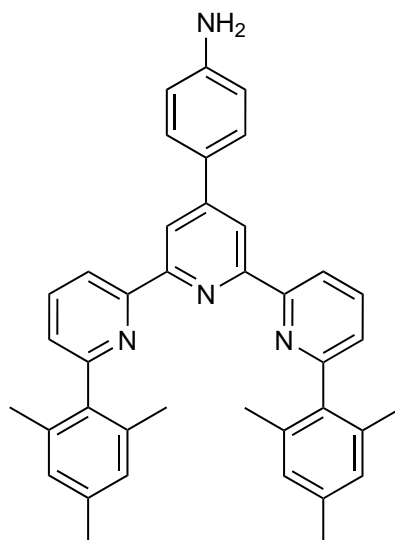
MS (ESI⁺): m/z = 778 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

MS-HR (ESI⁺):

	$[m/z]$	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	778.4367		$\text{C}_{54}\text{H}_{56}\text{N}_3\text{O}_2$
gefunden	778.4363	-0.51	$\text{C}_{54}\text{H}_{56}\text{N}_3\text{O}_2$

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2960, 2923 (w, br, C-H Valenz.), 1602, 1574 (m, arom.), 1030, 1260 (m, C-O Valenz.), 819 (s, 2 benachb. arom.) cm^{-1} .

6.4.70 6,6''-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4'-(4-aminophenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (150)



4-Nitrobenzaldehyd (**148**, 252 mg, 1.67 mmol), 2-Acetyl-6-(2,4,6-trimethylphenyl)pyridin (**23**, 800 mg, 3.35 mmol), Natriumhydroxid (600 mg, 15.0 mmol) und wässr. Ammoniaklösung (25 %, 3 mL) wurden in Ethanol (20 mL) für 8 d zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde mit ent. Wasser (30 mL) verdünnt und mit Dichlormethan (3 x 30 mL) extrahiert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung in Tetrahydrofuran (50 mL) gelöst und Eisenpulver (600 mg, 11.0 mmol) sowie Ammoniumchlorid (950 mg, 17.8 mmol), gelöst in ent. Wasser (50 mL), zugegeben. Nach 1 d unter Rückfluss wurde über Kieselgur filtriert und mit Dichlormethan (3 x 50 mL) extrahiert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 25 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 → 1:2.5, $R_f(1:3) = 0.48$] gereinigt und das Produkt als gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 108 mg (193 μ mol, 12 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 8.66 (s, 2 H, Py-*H*-3',5'), 8.67 (dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 2 H, Py-*H*-3,3''), 7.92 (t, $^3J = 7.9$ Hz, 2 H, Py-*H*-4,4''), 7.65 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2 H, Ar-*H*-3,5), 7.26 (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 2 H, Py-*H*-5,5''), 7.00 (s, 4 H, Mes-*H*-3,5), 6.72 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 2.37 (s, 6 H, Mes-4- CH_3), 2.13 (s, 12 H, Mes-2,6- CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 159.2 (s, Py-C-6,6''), 156.5 (s, Py-C-2',6')^a, 156.1 (s, Py-C-2,2'')^a, 149.8 (s, Py-C-4')*, 138.6 (s, Mes-C-1), 137.6 (s, Mes-C-2,6), 137.0 (d, Py-C-4,4''), 136.0 (s, Mes-C-4), 128.6 (d, Mes-C-3',5'), 128.5 (d, Ar-C-3,5), 128.4 (d,

Ar-C-4)*, 124.8 (d, Py-C-5,5''), 119.2 (d, Py-C-3,3''), 118.3 (d, Py-C-3',5'), 115.3 (d, Ar-C-2,6), 21.3 (q, Mes-4-CH₃), 20.6 (q, Mes-2,6-CH₃) ppm. ^a Die Signale können vertauscht sein. * Das Signal konnte lediglich durch Auswertung der 2D-Spektren identifiziert werden und ist im ¹³C-NMR-Spektrum nicht zu sehen. Das Signal für Ar-C-1 konnte nicht gefunden werden.

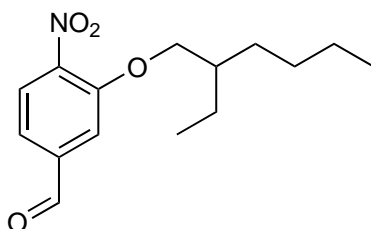
MS (ESI⁺): $m/z = 561$ [M + H]⁺.

MS-HR (ESI⁺):

	$[m/z]$	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	561.3013		C ₃₉ H ₃₇ N ₄
gefunden	561.3010	-0.49	C ₃₉ H ₃₇ N ₄

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3452$ (w, br, N-H Valenz.), 2957, 2921, 2855 (w, br, C-H Valenz.), 1619 (m, N-H Deform.), 1574, 1520 (s, arom.) cm⁻¹.

6.4.71 3-(2-Ethylhexyloxy)-4-nitrobenzaldehyd (**152**)



3-Hydroxy-4-nitrobenzaldehyd (**153**, 250 mg, 1.50 mmol) und Kaliumcarbonat (622 mg, 4.50 mmol) wurden in *N,N*-Dimethylformamid (25 mL) vorgelegt und 2-Ethylhexylbromid (**40**, 302 μ L, 1.70 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 1 d auf 55 °C erhitzt, mit ent. Wasser (100 mL) verdünnt und mit Ethylacetat (3 \times 40 mL) extrahiert. Die org. Phase wurde mit ent. Wasser (3 \times 50 mL) gewaschen. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 25 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 \rightarrow 1:2.5, R_f (1:3) = 0.56] gereinigt. Das Produkt wurde als gelbliches Öl erhalten.

Ausbeute: 181 mg (648 μ mol, 43 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): $\delta = 10.05$ (s, 1 H, CHO), 7.91 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 1 H, Ar-*H*-5), 7.58 (d, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1 H, Ar-*H*-2), 7.51 (dd, ³*J* = 8.1 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1 H, Ar-*H*-6), 4.07 (dd, ²*J* = 10.9 Hz, ³*J* = 5.9 Hz, 1 H, OCH_aH_b), 4.06 (dd, ²*J* = 10.9 Hz, ³*J* = 5.9 Hz, 1

H, OCH_aH_b), 1.80 (sept, $^3J = 5.9$ Hz, 1 H, CH), 1.54-1.27 (m, 8 H, CH_2), 0.96-0.87 (m, 6 H, CH_3) ppm.

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 190.4$ (d, CHO), 152.8 (s, Ar-C-3), 139.5 (s, Ar-C-1), 125.8 (d, Ar-C-5), 122.2 (d, Ar-C-6), 113.3 (d, Ar-C-2), 72.3 (t, OCH_2), 39.2 (d, CH), 30.2 (t, CHCH_2CH_2), 28.9 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 23.7 (t, CHCH_2CH_3), 22.9 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 14.0 (q, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 11.0 (q, CHCH_2CH_3) ppm. Das signal für Ar-C-4 konnte nicht gefunden und zugeordnet werden.

MS (ESI+): $m/z = 280$ $[\text{M} + \text{H}]^+$.

MS-HR (ESI+):

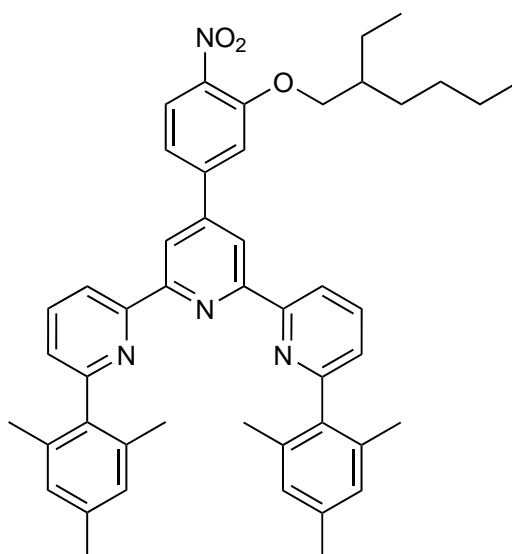
	$[m/z]$	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	280.1543		$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{NO}_4$
gefunden	280.1541	-0.74	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{NO}_4$

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2932, 2945$ (w, br, C-H Valenz.), 1606, 1528 (s, arom.), 1157, 1013 (s, C-O Valenz.), 841 (m, 1,3-disubst. arom.) cm^{-1} .

EA: $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_4$

	279.34 g/mol	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet		64.50	7.58	4.65
gefunden		64.03	7.32	4.67
· 0.25 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$		63.77	7.69	4.65

6.4.72 4'-[3-(2-Ethylhexyloxy)-4-nitrophenyl]-6,6''-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (154)



6 Experimenteller Teil

3-(2-Ethylhexyloxy)-4-nitrobenzaldehyd (**152**, 540 mg, 1.93 mmol) und 2-Acetyl-6-(2,4,6-trimethylphenyl)pyridin (**23**, 930 mg, 3.89 mmol) wurden in Ethanol (25 mL) gelöst. Natriumhydroxid (720 mg, 18.0 mmol) und wässr. Ammoniaklösung (25 %, 18 mL) wurden zugegeben und für 5 d zum Rückfluss erhitzt. Es wurde vom Öl abdekantiert, der Rückstand für 30 min mit ent. Wasser (20 mL) stark gerührt und erneut abdekantiert. Diese Prozedur wurde zwei weitere Male wiederholt. Anschließend wurde der Rückstand in Dichlormethan (20 mL) gelöst, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt, welches noch leichte Verunreinigungen enthielt, wurde nicht weiter aufgereinigt sondern verunreinigt für die nächste Synthese verwendet. Das Rohprodukt konnte als gelbes Öl erhalten werden.

Rohausbeute: 661 mg (max. 919 μ mol, 48 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 8.62 (s, 2 H, Py-*H*-3',5')^a, 8.62 (dd, 4J = 1.0 Hz, 2 H, Py-*H*-3,3'')^a, 7.93 (t, 3J = 7.8 Hz, 2 H, Py-*H*-4,4''), 7.27 (dd, 3J = 7.7 Hz, 4J = 1.0 Hz, 2 H, Py-*H*-5,5'')^b, 7.26 (dd, 4J = 1.9 Hz, 1 H, Ar-*H*-6)^b, 7.21 (d, 4J = 1.9 Hz, 1 H, Ar-*H*-2), 6.98 (s, 4 H, Mes-*H*-3,5), 6.75 (d, 3J = 8.1 Hz, 2 H, Ar-*H*-5), 3.96 (d, br, 3J = 6.0 Hz, 2 H, OCH_2), 2.36 (s, 6 H, Mes-4- CH_3), 2.15 (s, 12 H, Mes-2,6- CH_3), 1.78 (sept, 3J = 6.0 Hz, 1 H, *CH*), 1.56-1.28 (m, 8 H, CH_2), 0.96-0.87 (m, 6 H, CH_3) ppm. ^{a, b} Aufgrund der Überlagerung der Signale (^b auch mit dem Chloroformsignal) konnten nicht alle Kopplungskonstanten bestimmt werden.

Aufgrund der Verunreinigungen wurde das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Substanz nicht ausgewertet.

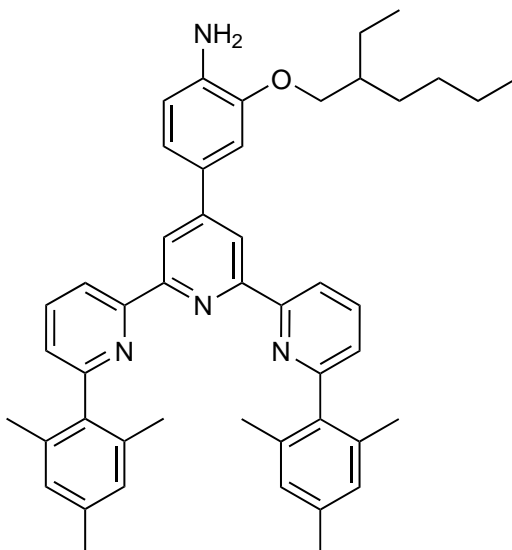
MS (ESI⁺): m/z = 719 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

MS-HR (ESI⁺):

	$[m/z]$	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	719.3956		$\text{C}_{47}\text{H}_{51}\text{N}_4\text{O}_3$
gefunden	719.3951	-0.80	$\text{C}_{47}\text{H}_{51}\text{N}_4\text{O}_3$

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2959, 2921, 2858 (w, br, C-H Valenz.), 1603, 1575 (s, arom.), 1457 (m, C-H Deform.) cm^{-1} .

6.4.73 4'-[4-Amino-3-(2-ethylhexyloxy)-phenyl]-6,6''-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (155)



4'-[3-(2-Ethylhexyloxy)-4-nitrophenyl]-6,6''-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**154**, 661 mg, 919 μmol , das eingesetzte Startmaterial enthält leichte Verunreinigungen wie in Kapitel 4.5.2 und Kapitel 6.4.72 erläutert) wurde in Tetrahydrofuran (20 mL) vorgelegt und Eisenpulver (257 mg, 4.60 mmol) sowie Ammoniumchlorid (393 mg, 7.35 mmol) gelöst in ent. Wasser (20 mL) zugegeben. Nach Erhitzen zum Rückfluss für 6 h wurde über Kieselgur filtriert und mit Dichlormethan (3 x 40 mL) extrahiert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 25 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 \rightarrow 1:2.5, $R_f(1:3)=63$] gereinigt und das Produkt als leicht gelber Feststoff erhalten-

Ausbeute: 206 mg (max. 299 μmol , 33 %).

Schmelzpunkt: 95 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 8.62 (s, 2 H, Py-*H*-3',5')^a, 8.62 (dd, 3J = 7.9 Hz, 4J = 1.0 Hz, 2 H, Py-*H*-3,3'')^a, 7.92 (t, 3J = 7.9 Hz, 2 H, Py-*H*-4,4''), 7.28-7.25 (m, 3 H, Py-*H*-5,5'', Ar-*H*-6), 7.22 (d, 4J = 2.0 Hz, 1 H, Ar-*H*-2), 6.99 (s, 4 H, Mes-*H*-3,5), 6.74 (d, 3J = 8.0 Hz, 1 H, Ar-*H*-5), 3.96 (d, br, 3J = 5.8 Hz, 2 H, OCH_2), 2.36 (s, 6 H, Mes-4- CH_3), 2.15 (s, 12 H, Mes-2,6- CH_3), 1.78 (sept, 3J = 5.8 Hz, 1 H, CH), 1.57-1.36 (m, 8 H, CH_2), 0.96-0.86 (m, 6 H, CH_3) ppm. ^a Die Signale überlagern sich.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 159.0 (s, Py-C-6,6''), 156.5 (s, Py-C-2,2''), 156.0 (s, Py-C-2',6'), 150.5 (s, Py-C-4'), 147.1 (s, Ar-C-3), 138.0 (s, Mes-C-1), 137.5 (s, Mes-C-2,6),

136.8 (d, Py-C-4,4''), 136.1 (s, Mes-C-4), 128.7 (s, Ar-C-1), 128.4 (d, Mes-C-3,5), 124.8 (d, Py-C-5,5''), 120.5 (d, Ar-C-6), 119.2 (d, Py-C-3,3''), 118.5 (d, Py-C-3',5'), 114.7 (d, Ar-C-5), 110.2 (d, Ar-C-2), 71.0 (t, OCH₂), 39.5 (d, CH), 30.7 (t, CHCH₂CH₂), 29.1 (t, CH₂CH₂CH₃), 24.1 (t, CHCH₂CH₃), 23.1 (t, CH₂CH₂CH₃), 21.1 (q, Mes-4-CH₃), 20.5 (q, Mes-2,6-CH₃), 14.1 (q, CH₂CH₂CH₃), 11.2 (q, CHCH₂CH₃) ppm. Das Signal für Ar-C-1 konnte nicht gefunden werden.

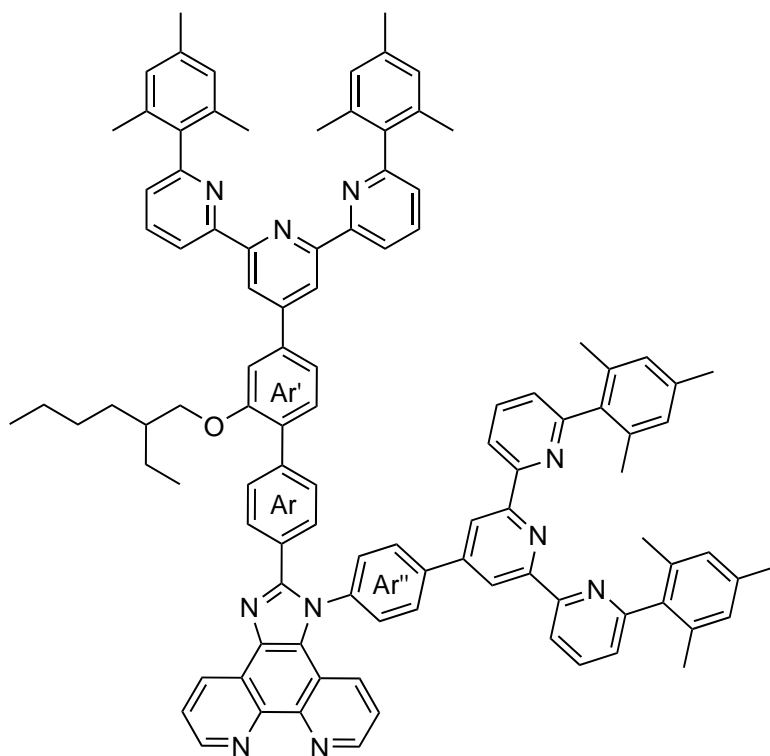
MS (ESI⁺): $m/z = 689$ [M + H]⁺.

MS-HR (ESI⁺):

	$[m/z]$	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	689.4214		C ₄₇ H ₅₃ N ₄ O
gefunden	689.4207	-0.97	C ₄₇ H ₅₃ N ₄ O

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3458$ (w, br, N-H Valenz.), 2957, 2922, 2855 (w, br, C-H Valenz.), 1602, 1574 (s, arom.), 1248, 1029 (s, C-O Valenz.) cm⁻¹.

6.4.74 2-{4'-[6,6''-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-(2,2':6',2''-terpyridin)-4'-yl]-2'-(2-ethylhexyloxy)-[1,1'-biphenyl]-4-yl}-1-[6,6''-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-(2,2':6',2''-terpyridin)-4'-yl]-phenyl-1*H*-imidazo[4,5-*f*][1,10]phenanthrolin (157)



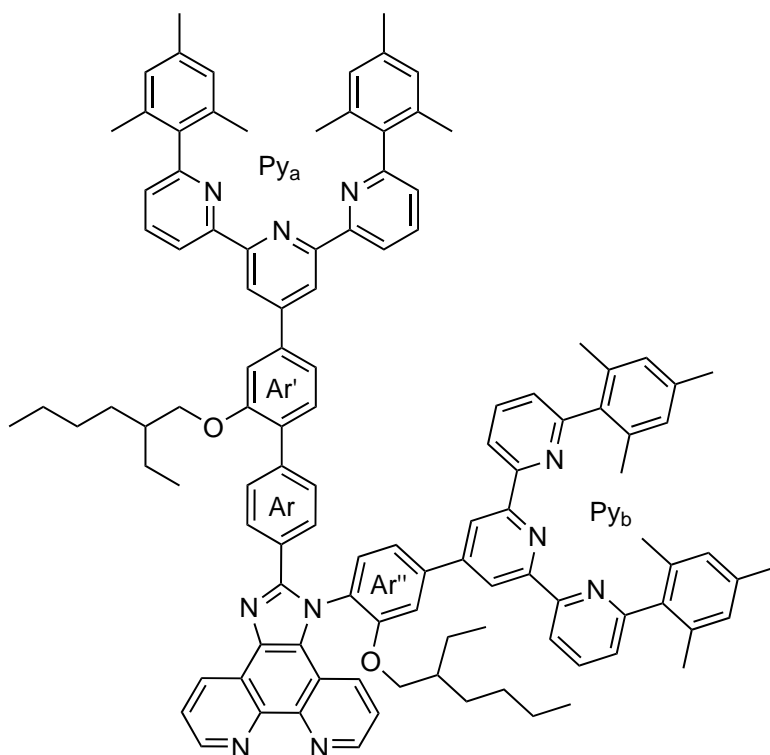
6,6''-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4'-(4-aminophenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**150**, 66 mg, 118 μmol), 4'-{6,6''-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-[2,2':6',2''-terpyridin]-4'-yl}-2'-(2-ethylhexyloxy)-[1,1'-biphenyl]-4-carbaldehyd (**144**, 92 mg, 118 μmol), 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion (**68**, 25 mg, 118 μmol) und Ammoniumacetat (91 mg, 1.18 mmol) wurden in konz. Essigsäure (5 mL) für 2 d zum Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde auf Eis (100 mL) gegeben und mit wässr. Ammoniaklösung auf einen pH-Wert von 6 eingestellt. Nach Extraktion mit Dichlormethan (3 x 30 mL) wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

Rohausbeute: 63 mg (41.7 μmol , 36 %).

MS-HR (ESI+):

	$[m/z]$	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	1511.7685		$\text{C}_{105}\text{H}_{95}\text{N}_{10}\text{O}$
gefunden	1511.7690	0.34	$\text{C}_{105}\text{H}_{95}\text{N}_{10}\text{O}$

6.4.75 2-{4'-[6,6''-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-(2,2':6',2''-terpyridin)-4'-yl]-2'-(2-ethylhexyloxy)-[1,1'-biphenyl]-4-yl}-1-{4-[6,6''-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-(2,2':6',2''-terpyridin)-4'-yl]-2-(2-ethylhexyloxy)phenyl}-1*H*-imidazo[4,5-*f*][1,10]phenanthrolin (**158**)



4'-[4-Amino-3-(2-ethylhexyloxy)-phenyl]-6,6''-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**155**, 100 mg, 145 μ mol), 4'-(6,6''-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-[2,2':6',2''-terpyridin]-4'-yl)-2'-(2-ethylhexyloxy)-[1,1'-biphenyl]-4-carbaldehyd (**144**, 113 mg, 145 μ mol), 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion (**68**, 30 mg, 145 μ mol) und Ammoniumacetat (112 mg, 1.45 mmol) wurden in konz. Essigsäure (5 mL) für 2 d zum Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde auf Eis (100 mL) gegeben und mit wässr. Ammoniaklösung auf einen pH-Wert von 6 eingestellt. Nach Extraktion mit Dichlormethan (3 x 30 mL) wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde dreimal mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 25 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 \rightarrow 1:1, dann Ethylacetat/Methanol 19:1 \rightarrow 5:1 R_f (9:1) = 0.76] gereinigt und ein bräunliches Öl erhalten.

Ausbeute: 8 mg (5 μ mol, 3 %).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 9.17 (dd, 3J = 4.6 Hz, 4J = 1.8 Hz, 1 H, Phen-*H*-9), 9.10 (dd, 3J = 8.0 Hz, 4J = 1.8 Hz, 1 H, Phen-*H*-7), 9.00 (dd, 3J = 4.5 Hz, 4J = 1.7 Hz, 1 H, Phen-*H*-2), 8.84 (s, br, 2 H, Py_b -*H*-3',5'), 8.77 (d, br, 3J = 8.0 Hz, 2 H, Py_b -*H*-3,3''), 8.33 (d, br, 3J = 7.9 Hz, 2 H, Py_a -*H*-3,3''), 8.15 (s, br, 2 H, Py_a -*H*-3',5'), 8.04 (t, 3J = 7.9 Hz, 2 H, Py_b -*H*-4,4''), 7.73 (dd, 3J = 8.0 Hz, 3J = 4.6 Hz, 1 H, Phen-*H*-8), 7.60 (m_c (t), 3J = 8.0 Hz, 2 H, Py_a -*H*-4,4''), 7.54 (d, br, 3J = 8.3 Hz, 1 H, Phen-*H*-4), 7.46 (dd, 4J = 2.6 Hz, 5J = 1.7 Hz, 1 H, Ar-*H*-3''), 7.37 (d, br, 3J = 7.8 Hz, 2 H, Py_b -*H*-5,5''), 7.33-7.27 (m, 5 H, Ar-*H*-6', Ar-*H*-3,5, Ar-*H*-3', Phen-*H*-3), 7.23 (d, br, 3J = 7.8 Hz, 1 H, Ar-*H*-6''), 7.09 (d, 3J = 8.6 Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 7.05 (dd, 3J = 7.8 Hz, 4J = 0.8 Hz, 2 H, Py_a -*H*-5,5''), 7.00 (m, 1 H, Ar-*H*-5''), 6.96 (s, br, 4 H, Mes_a -*H*-3,5)^a, 6.92 (dd, 3J = 8.5 Hz, 4J = 2.6 Hz, 1 H, Ar-*H*-5'), 6.83 (s, br, 4 H, Mes_b -*H*-3,5)^a, 3.90-3.77 (m, 2 H, OCH_aH_b), 3.71-3.64 (m, m H, OCH_aH_b), 2.31 (s, 6 H, Mes_a -6- CH_3)^b, 2.26 (s, 6 H, Mes_b -6- CH_3)^b, 2.15 (s, 12 H, Mes_a -2,6- CH_3)^c, 1.94 (s, 12 H, Mes_b -2,6- CH_3)^c, 1.71 (sept, 3J = 6.0 Hz, CH)^d, 1.52-1.27 (m, CH_2)^d, 0.96-0.84 (m, 12 H, CH_3) ppm.^{a, b, c} Die Signale können vertauscht sein. ^d Durch die partielle Überlagerung mit dem Wassersignal konnte das Integral nicht bestimmt werden. Einige Signale sind verbreitert, dies kann vermutlich auf den hohen sterischen Anspruch der Verbindung zurückgeführt werden, die zu einer Einschränkung der Rotationsfreiheit führt. Das NMR-Spektrum enthält leichte Verunreinigungen.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 159.5 (s, Py_b -C-6,6''), 158.9 (s, Py_a -C-6,6''), 158.7 (s, Ar-C-2'), 156.5 (s, Py_b -C-2',6'), 156.0 (s, $\text{Py}_{a,b}$ -C-2,2''), 155.9 (s, Py_a -C-2',6'), 155.5 (s, Ar-C-2''), 152.1 (s, NCN), 148.7 (d, Phen-C-9), 148.57 (s, Py_b -C-4')^a, 147.7 (d, Phen-C-2), 144.3 (s, Phen-C-10a, 10b)^a, 141.8 (s, Ar-C-1), 141.6 (s, Ar-C-4'')^a, 139.7 (s, Ar-C-4'), 137.7 (s, Mes-C-1), 137.3 (s, Mes-C-2,6), 137.2 (d, Py_b -C-4,4''), 136.8 (d, Phen-C-8, Py_a -C-4,4''), 136.1 (s, Phen-C-6), 135.8 (s, Mes-C-4), 132.2 (s, Ar-C-1'), 130.5 (d, Phen-C-7), 129.9 (d, Ar-C-2,6, Ar-C-5''), 129.8 (d, Ar-C-5')^a, 128.7 (d, Mes-C-3,5, Ar-C-3,5^b), 127.7 (d, Phen-C-4), 127.2 (s, Ar-C-1''), 126.8 (s, Phen-C-5), 125.2 (d, Py_b -C-5,5''), 125.0 (d, Ar-C-6')^{a,b}, 124.6

(d, Py_a-C-5,5''), 124.1 (s, Phen-C-6a), 122.3 (d, Phen-C-3, Ar-C-3'), 122.2 (d, Py_a-C-3',5')^a, 120.3 (s, Phen-C-4a), 120.2 (d, Ar-C-6''), 119.3 (d, Py_b-C-3,3''), 119.0 (d, Py_b-C-3',5'), 118.97 (d, Py_a-C-3,3''), 111.6 (d, Ar-C-3''), 70.8 (t, OCH₂), 39.4 (d, CH), 30.5 (t, CHCH₂CH₂), 29.9 (t, CH₂CH₂CH₃), 23.8 (t, CHCH₂CH₃), 23.2 (t, CH₂CH₂CH₃), 21.1 (q, Mes-4-CH₃), 20.5 (q, Mes-2,6-CH₃), 14.1 (q, CH₂CH₂CH₃), 11.2 (q, CHCH₂CH₃) ppm.^a Das Signal konnte nur durch das HMBC-Spektrum lokalisiert und zugeordnet werden. ^{b c} Die Signale können vertauscht sein. Die Signale für Py_a-C-4' und Ar-C-4 konnten nicht gefunden und zugeordnet werden. Das NMR-Spektrum enthält leichte Verunreinigungen.

MS (ESI⁺): $m/z = 1641$ [M + H]⁺.

MS-HR (ESI⁺):

	$[m/z]$	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	1639.8886		C ₁₁₃ H ₁₁₁ N ₁₀ O ₂
gefunden	1639.8879	-0.42	C ₁₁₃ H ₁₁₁ N ₁₀ O ₂

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2921, 2852$ (w, br, C-H Valenz.), 1601, 1574 (s, arom.), 1240, 1028 (m, C-O Valenz.) cm⁻¹.

137.2 (d, Py-C-4,4'') 136.2 (s, Mes-C-4*), 132.1 (d, Ar-C-2,6), 129.3 (d, Ar-C-3,5), 128.6 (d, Mes-C-3,5), 125.2 (d, Py-C-5,5''), 123.5 (s, Ar-C-4), 119.3 (d, Py-C-3,3''), 119.1 (s, Py-C-3',5') 21.3 (q, Mes-4-CH₃), 20.6 (q, Mes-2,6-CH₃) ppm. * Die Signale können vertauscht sein.

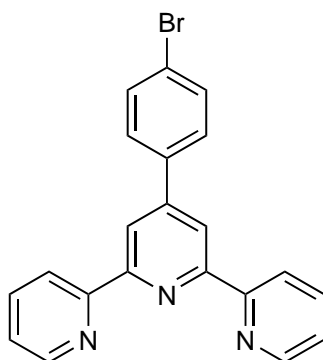
MS (ESI⁺): $m/z = 624$ [M + H]⁺.

MS-HR (ESI⁺):

	[m/z]	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	624.2009		C ₃₉ H ₃₅ N ₃ ⁷⁹ Br
gefunden	624.2004	-0.91	C ₃₉ H ₃₅ N ₃ ⁷⁹ Br

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2915$ (w, br, C-H Valenz.), 1568 (s, arom.), 1457 (m, C-H Deform.), 1386 (C-H Valenz.), 816 (s, Aryl-Br Gerüstschw.) cm⁻¹.

4'-(4-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (2)



4-Brombenzaldehyd (**122**, 5.00 g, 27.0 mmol) wurde in Methanol (350 mL) gelöst und anschließend 2-Acetylpyridin (**4**, 6.50 g, 53.7 mmol) sowie Natriumhydroxid (1.10 g, 27.5 mmol) zugegeben. Nach Zugabe von wässr. Ammoniaklösung (25 %, 150 mL) wurde für 3 d zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde der Niederschlag filtriert, mit Methanol und ent. Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.14 g (8.09 mmol, 30 %)

(Lit.^[103]: 88 %).

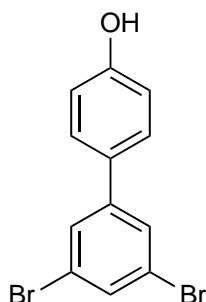
Schmelzpunkt: 162 °C

(Lit.^[104]: 162 °C).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 8.73$ (ddd, ³ $J = 4.8$ Hz, ⁴ $J = 1.9$ Hz, ⁵ $J = 0.9$ Hz, 2 H, Py-H-6,6''), 8.70 (s, 2 H, Py-H-3',5'), 8.67 (ddd, ³ $J = 7.8$ Hz, ⁴ $J = 1.2$ Hz, ⁵ $J = 0.9$ Hz, 2 H, Py-H-3,3''), 7.88 (ddd, ³ $J = 7.8$ Hz, ³ $J = 7.5$ Hz, ⁴ $J = 1.9$ Hz, 2 H, Py-H-4,4''), 7.78 (d, ³ J

= 8.5 Hz, 2 H, Ar-*H*-3,5), 7.64 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 7.36 (ddd, $^3J = 7.5$ Hz, $^3J = 4.8$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 2 H, Py-*H*-5,5'') ppm.

3',5'-Dibrom-[1,1'-biphenyl]-4-ol (**94**)



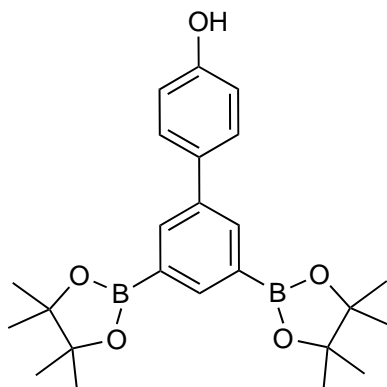
Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1,3,5-Tribrombenzol (4.00 g, 12.7 mmol), 4-Hydroxyphenylboronsäure (**6**, 400 mg, 2.90 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (452 mg, 391 μ mol) und Kaliumacetat (1.76 g, 17.9 mmol) vorgelegt und nach Zugabe von 25 mL 1,4-Dioxan auf 80 °C erhitzt. Nach 12 h wurde die Lösung auf Raumtemp. abgekühlt und mit 100 mL Dichlormethan verdünnt sowie dreimal mit je 30 mL ent. Wasser gewaschen. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie (Kieselgel, 50 g, Dichlormethan, $R_f = 0.38$) gereinigt. Das Produkt konnte als hellgelber Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 560 mg (1.71 mmol, 59 %)

(Lit.^[105]: 51 %).

Schmelzpunkt: 153 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 7.62\text{--}7.58$ (m, 3 H, Ar-*H*-2',4',6'), 7.42 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6) 6.91 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H, Ar-*H*-3,5) 4.94 (s, 1 H, OH) ppm.

3',5'-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-[1,1'-biphenyl]-4-ol (91)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 3',5'-Dibrom-(1,1'-biphenyl)-4-ol (**94**, 500 mg, 1.52 mmol), 4,4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bis-dioxaborolan (850 mg, 3.34 mmol), Kaliumacetat (942 mg, 9.60 mmol) und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (53.3 mg, 75.9 μ mol) vorgelegt und 20 mL 1,4-Dioxan zugegeben. Nach Erhitzen für 35 h auf 80 °C wurde nach Abkühlen auf Raumtemp. über Kieselgur filtriert sowie das Lösungsmittel i. Vak entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie [Kieselgel, 100 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:19 \rightarrow 1:1, $R_f(1:3) = 0.31$] gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 359 mg (850 μ mol, 56 %).

Schmelzpunkt: 249 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 8.21$ (d, $^4J = 1.1$ Hz, 1 H, Ar-*H*-4'), 8.08 (d, $^4J = 1.1$ Hz, 2 H, Ar-*H*-2',6'), 7.52 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 6.87 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2 H, Ar-*H*-3,5), 4.98 (s, 1 H, OH), 1.35 (s, 24 H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 155.1$ (d, Ar-C-4), 139.8 (d, Ar-C-4'), 139.5 (s, Ar-C-1'), 136.1 (d, Ar-C-2',6'), 133.9 (s, Ar-C-1), 128.7 (d, Ar-C-2,6), 115.6 (d, Ar-C-3,5), 84.0 (s, OC- CH_3), 25.0 (s, - CCH_3) ppm. Das Signal der 3'- und 5'-Kohlenstoffatome konnte nicht gefunden werden.

MS (ESI+) $m/z = 423$ $[\text{M} + \text{H}]^+$.

MS-HR (ESI+):

	$[m/z]$	Δ [ppm]	Summenformel
berechnet	423.2509		$\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{B}_2\text{O}_5$
gefunden	423.2505	-0.78	$\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{B}_2\text{O}_5$

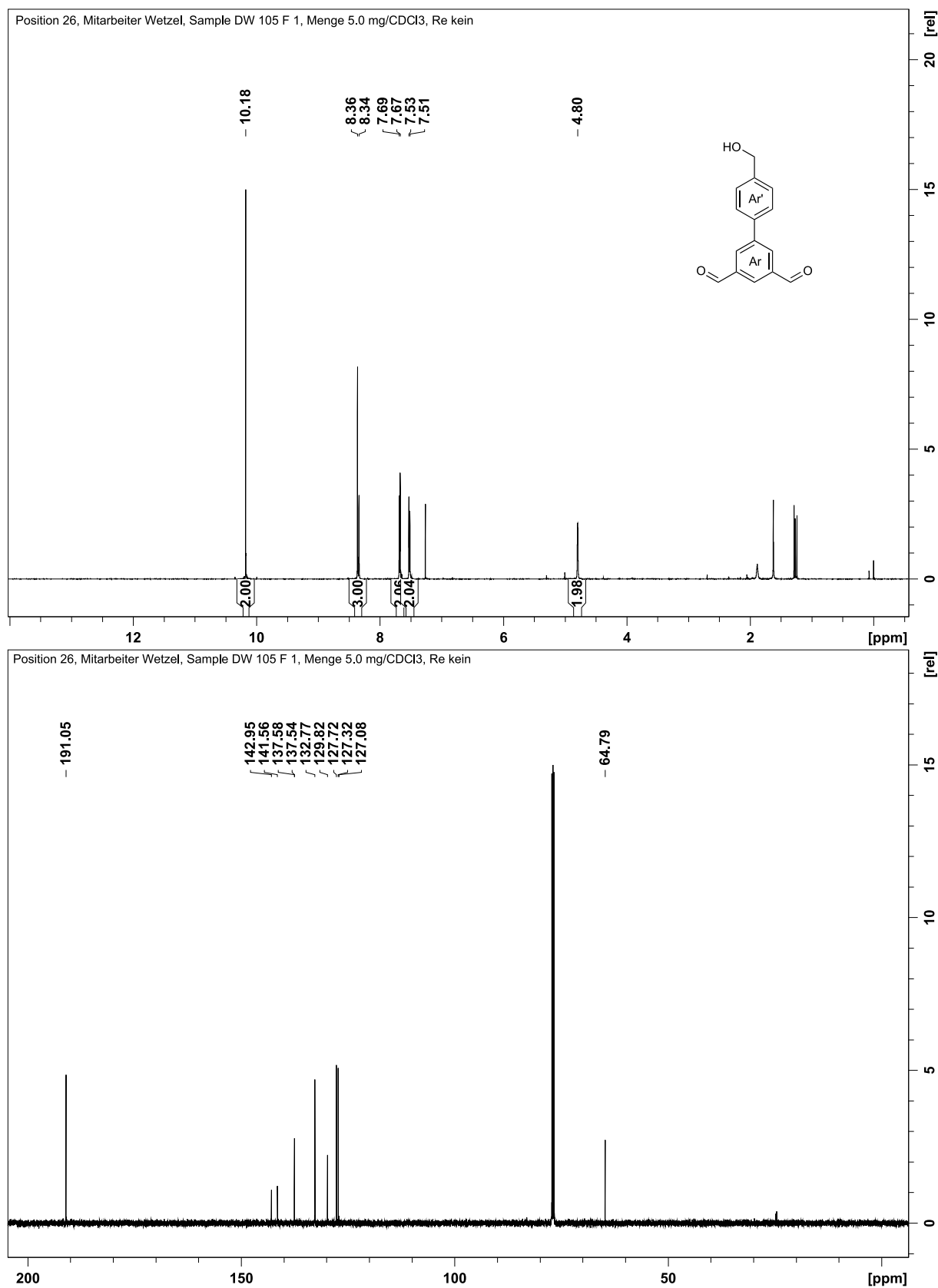
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3425$ (w, br, O-H Valenz.), 2984 (w, br, C-H Valenz.), 1400 (s, O-H Deform.), 1320 (s, C-H Valenz.), 1141 (s, C-O Valenz.) cm^{-1} .

EA: $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{O}_5$

422.13 g/mol	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	68.15	7.64	-
gefunden	68.17	7.43	-

7.2 ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren

Im Folgenden werden die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren von den Substanzen abgebildet, deren Charakterisierung in gängigen Literaturdatenbanken bisher nicht oder nicht vollständig veröffentlicht wurde. Für eine bessere Sichtbarkeit der Signale wurden die Spektren in y-Richtung vergrößert, wodurch, wenn nicht anders gekennzeichnet, ausschließlich Lösungsmittelsignale abgeschnitten wurden. Verwendete Lösungsmittel und Geräte sowie die genaue Zuordnung der Signale sind in der detaillierten Auswertung in Kapitel 6 zu finden.

**Abb. 7.1:** Oben: ^1H -NMR-Spektrum von **18**; Unten: ^{13}C -NMR-Spektrum von **18**.

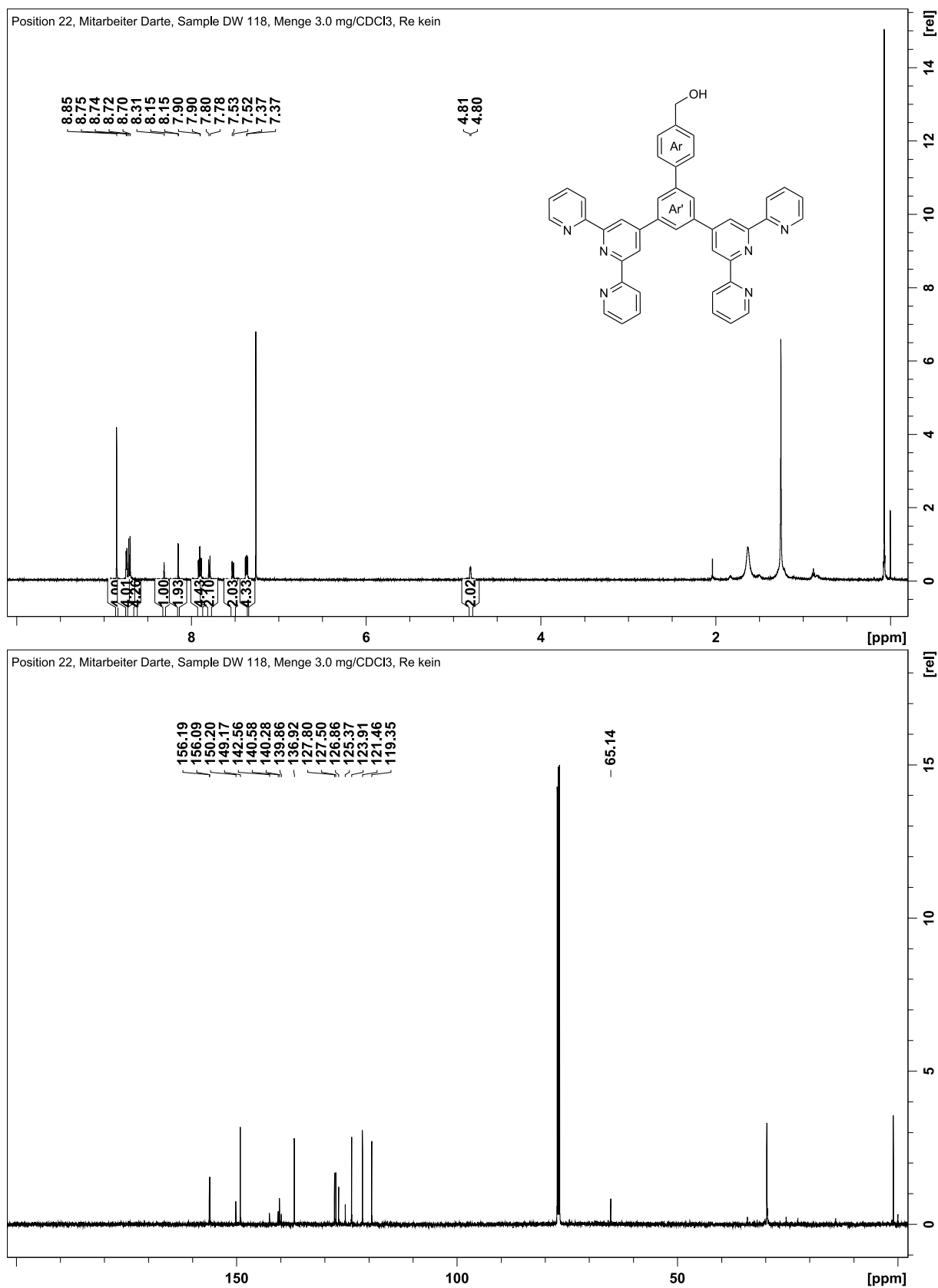


Abb. 7.2: Oben: ¹H-NMR-Spektrum von **19**; Unten: ¹³C-NMR-Spektrum von **19**.

7.2 ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren

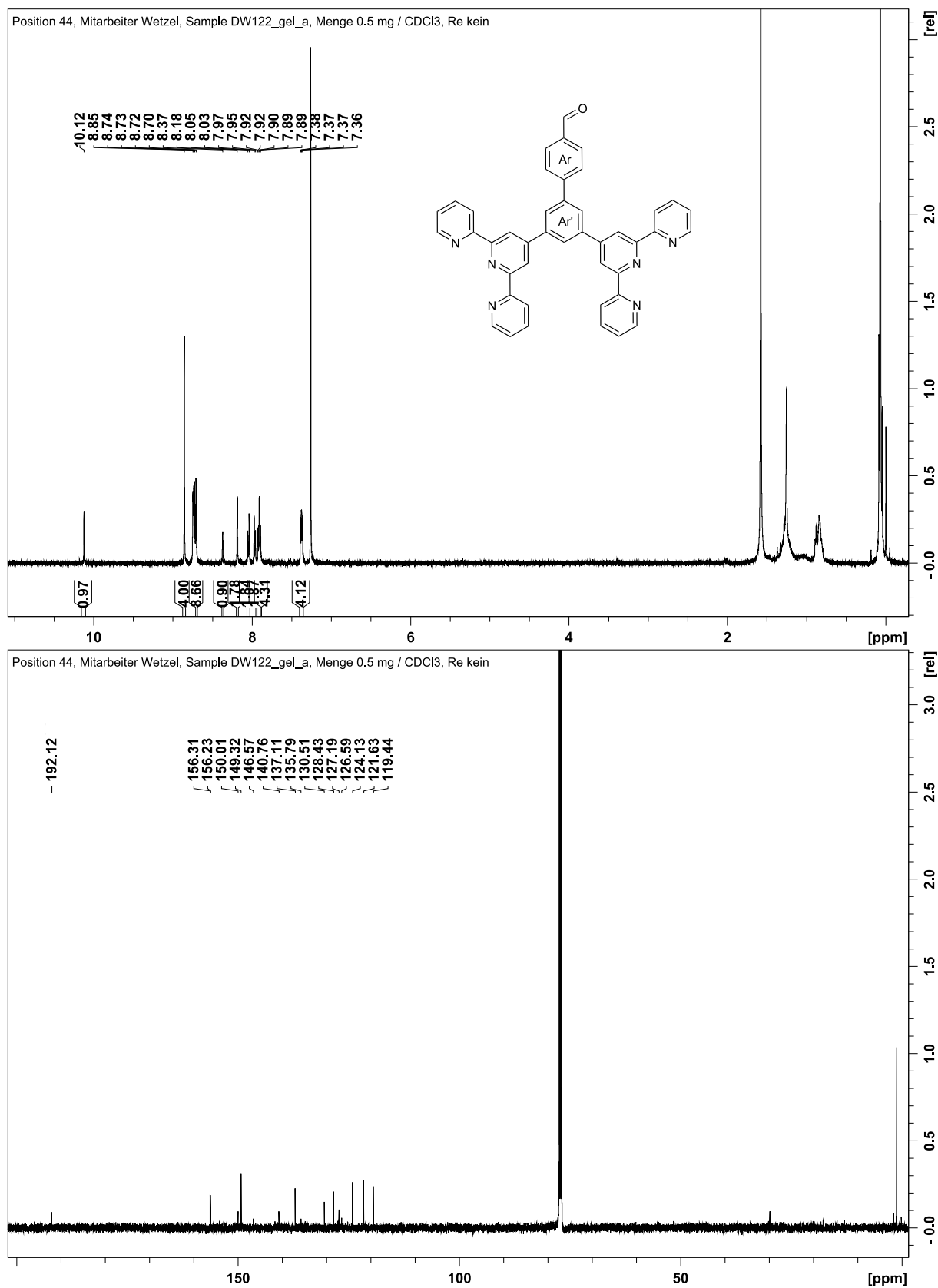


Abb. 7.3: Oben: ^1H -NMR-Spektrum von **20**; Unten: ^{13}C -NMR-Spektrum von **20**.

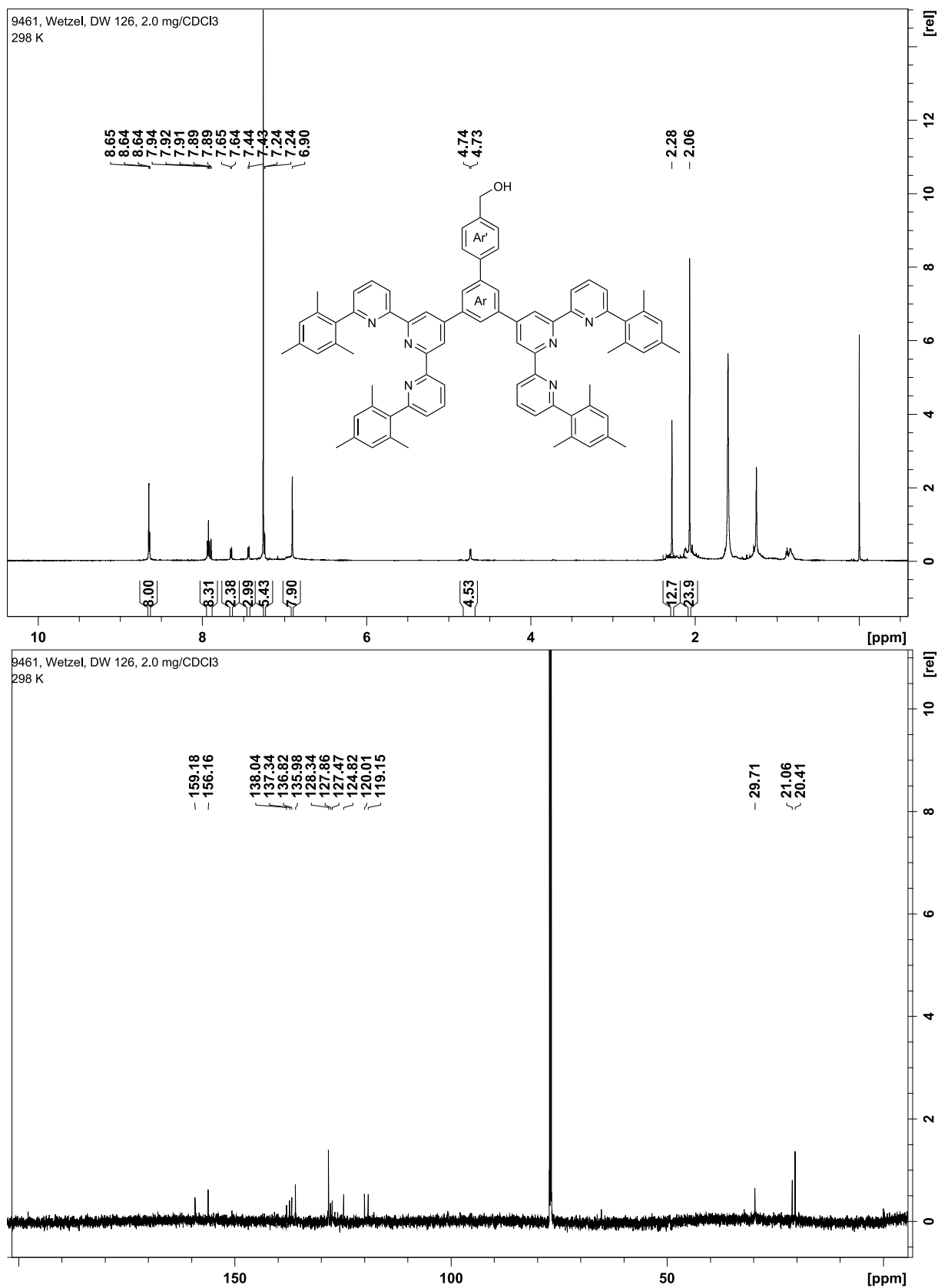


Abb. 7.4: Oben: ^1H -NMR-Spektrum von **22**; Unten: ^{13}C -NMR-Spektrum von **22**.

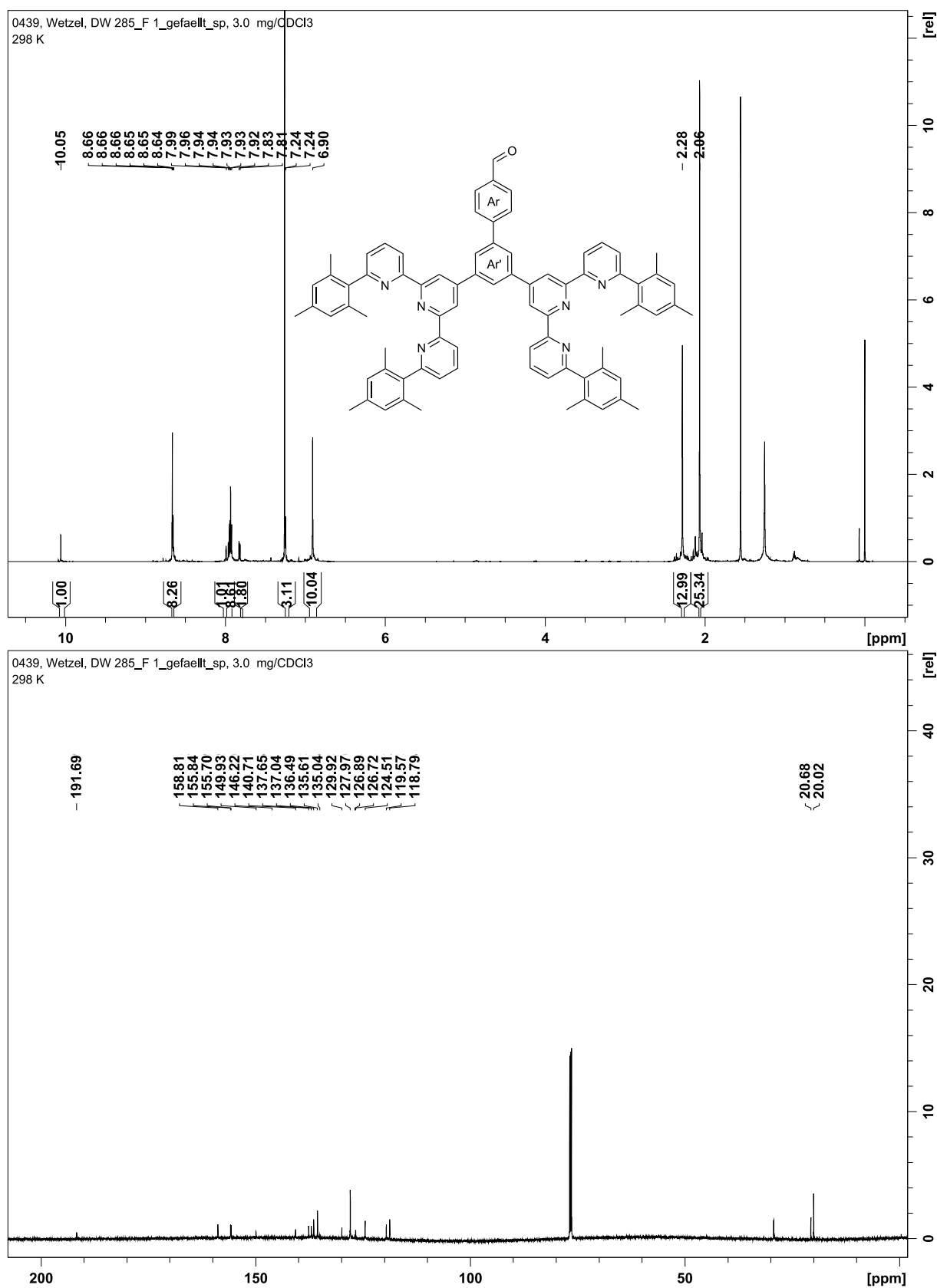


Abb. 7.5: Oben: ^1H -NMR-Spektrum von **24**; Unten: ^{13}C -NMR-Spektrum von **24**.

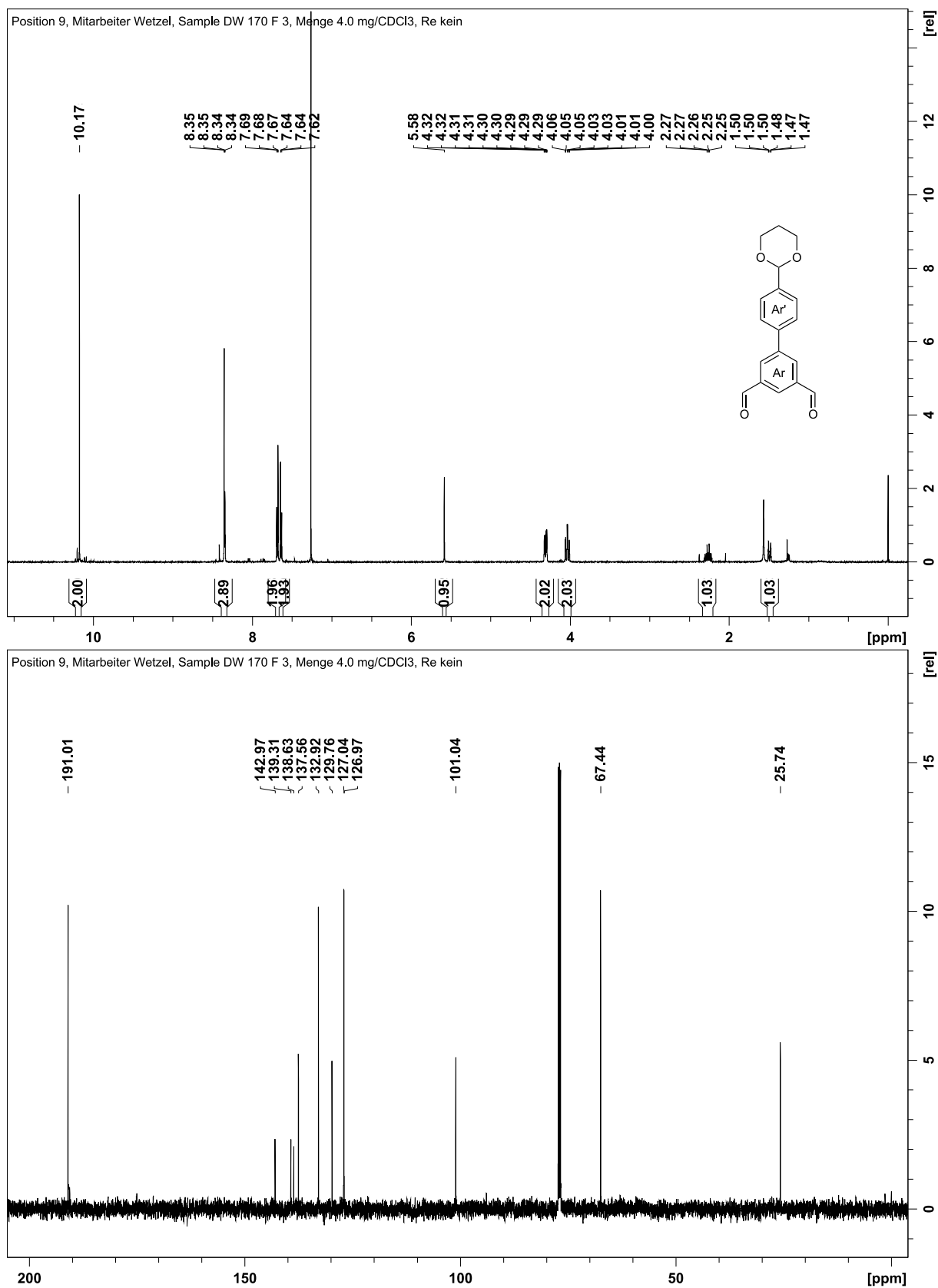


Abb. 7.6: Oben: ¹H-NMR-Spektrum von **26**; Unten: ¹³C-NMR-Spektrum von **26**.

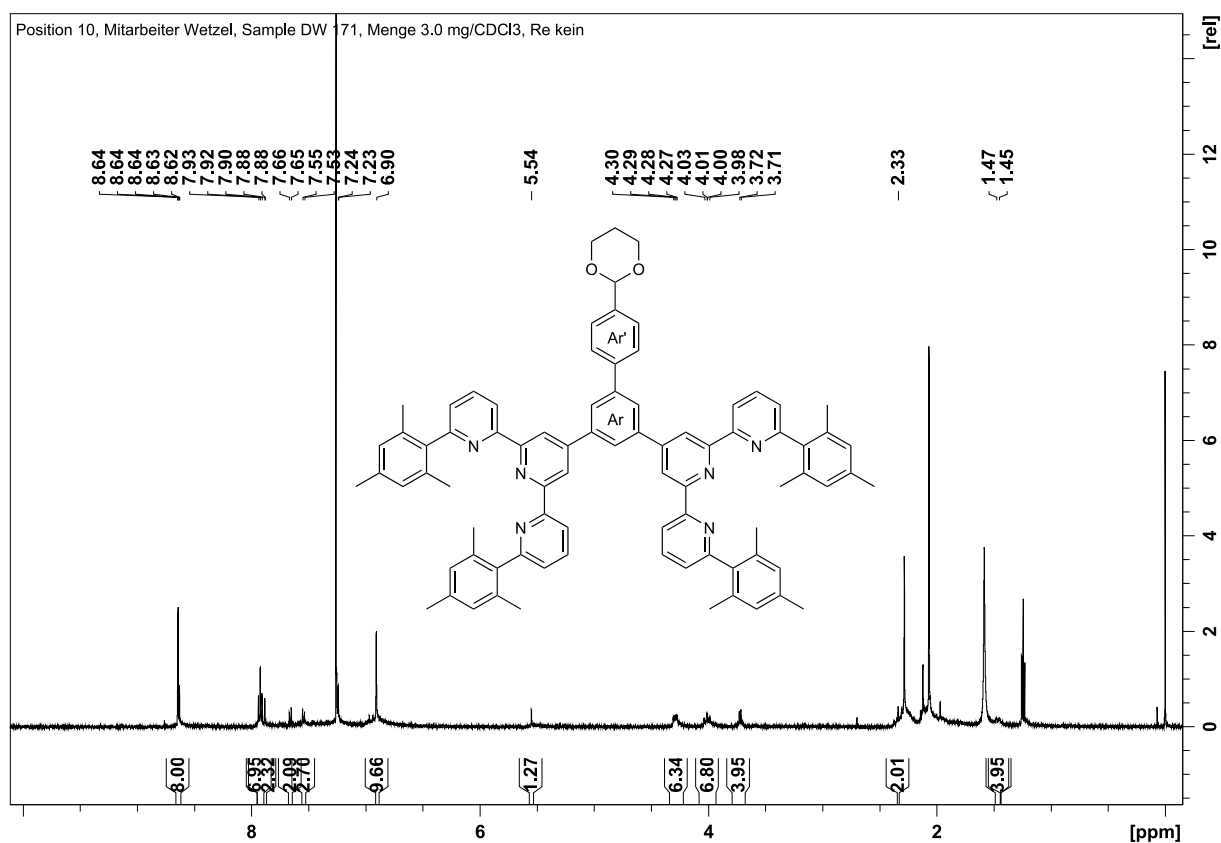


Abb. 7.7: ^1H -NMR-Spektrum von **31**; Aufgrund der Verunreinigungen und der schlechten Löslichkeit der Substanz wurde kein ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen.

7 Anhang

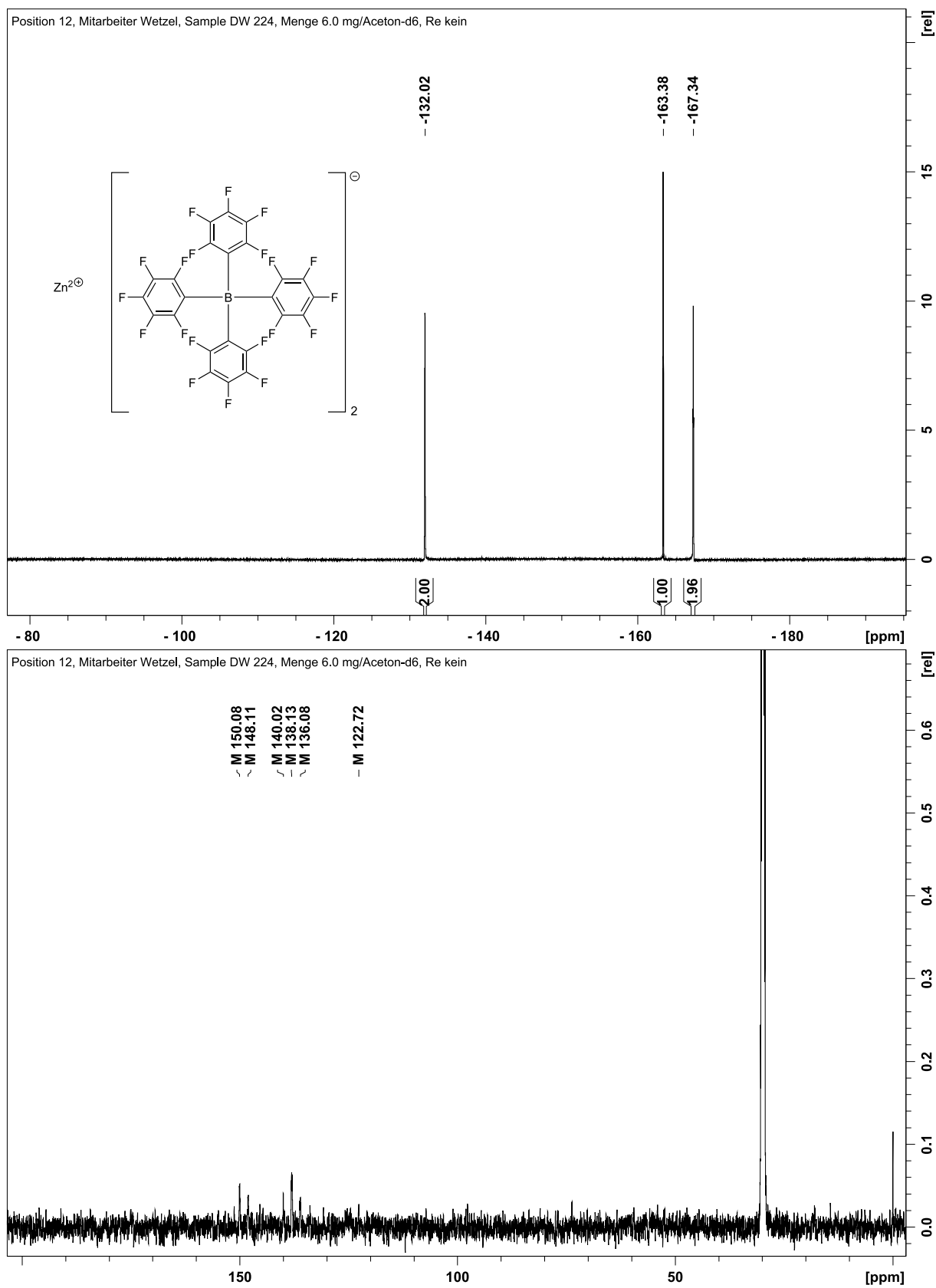


Abb. 7.8: Oben: ^{19}F -NMR-Spektrum von **38**; Unten: ^{13}C -NMR-Spektrum von **38**.

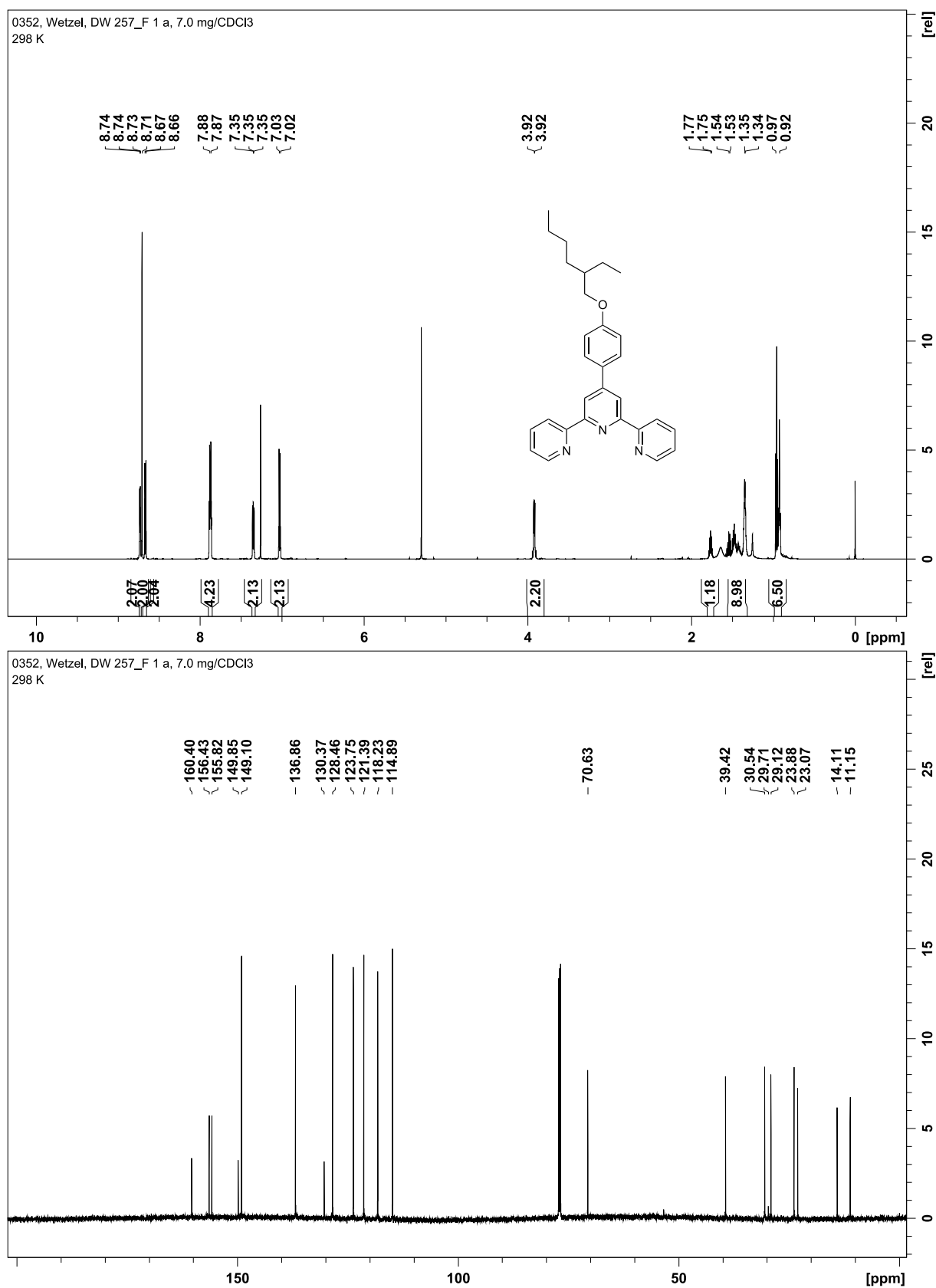


Abb. 7.9: Oben: ^1H -NMR-Spektrum von **42**; Unten: ^{13}C -NMR-Spektrum von **42**.

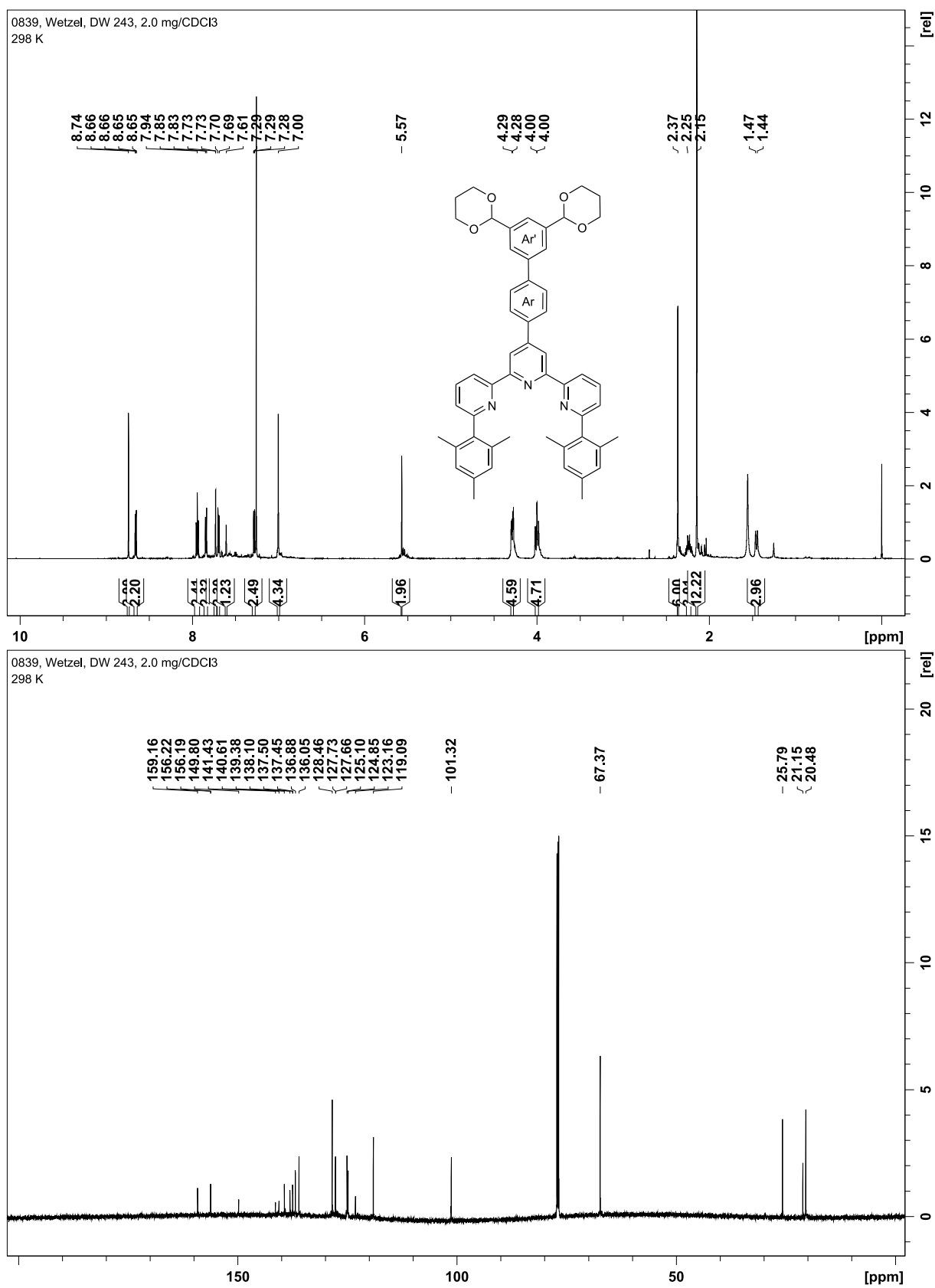


Abb. 7.10: Oben: ^1H -NMR-Spektrum von **48**; Unten: ^{13}C -NMR-Spektrum von **48**.

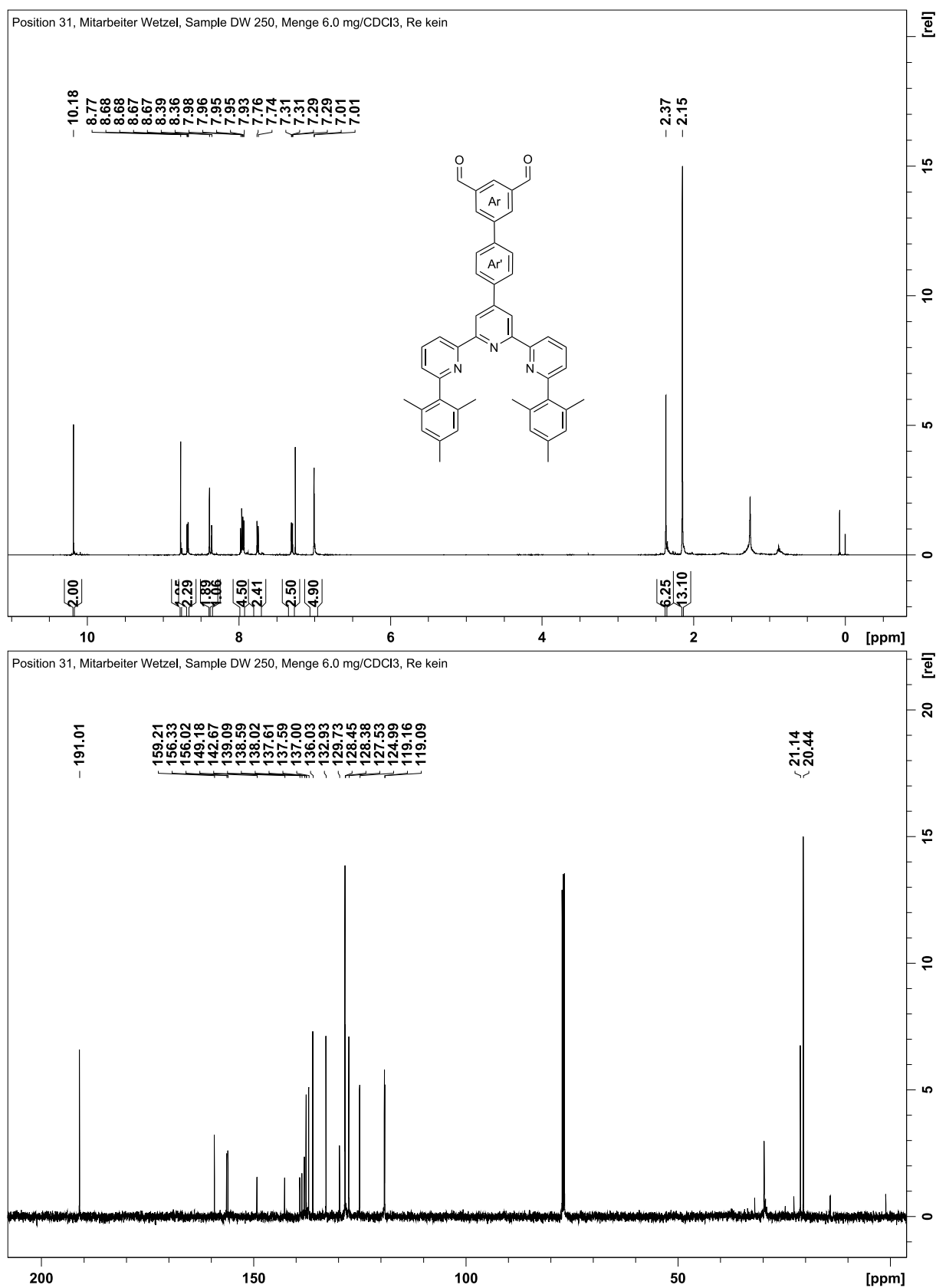


Abb. 7.11: Oben: ^1H -NMR-Spektrum von **49**; Unten: ^{13}C -NMR-Spektrum von **49**.

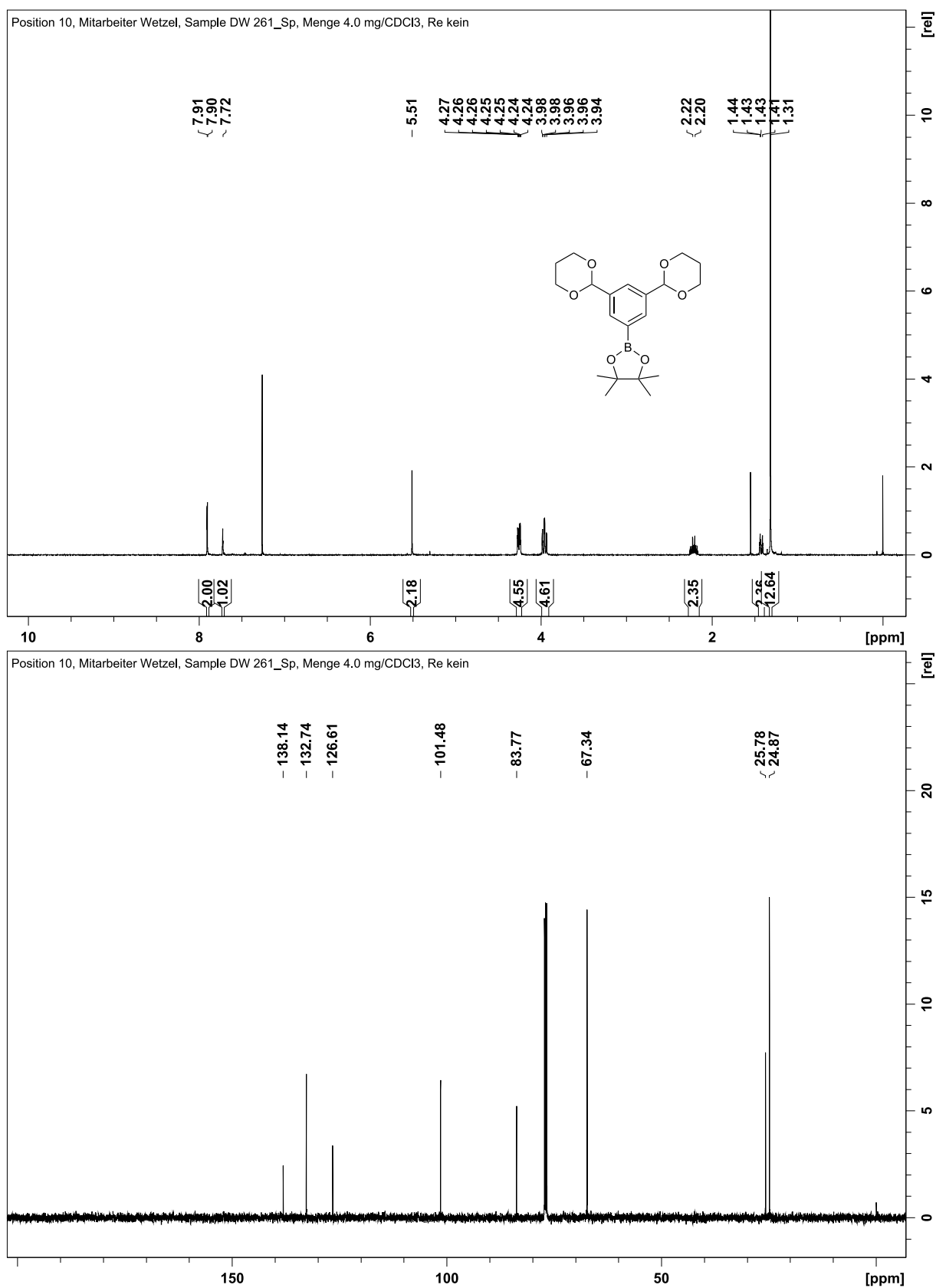


Abb. 7.12: Oben: ¹H-NMR-Spektrum von **54**, das Signal der Methylgruppen wurde für eine bessere Sichtbarkeit der übrigen Signale abgeschnitten; Unten: ¹³C-NMR-Spektrum von **54**.

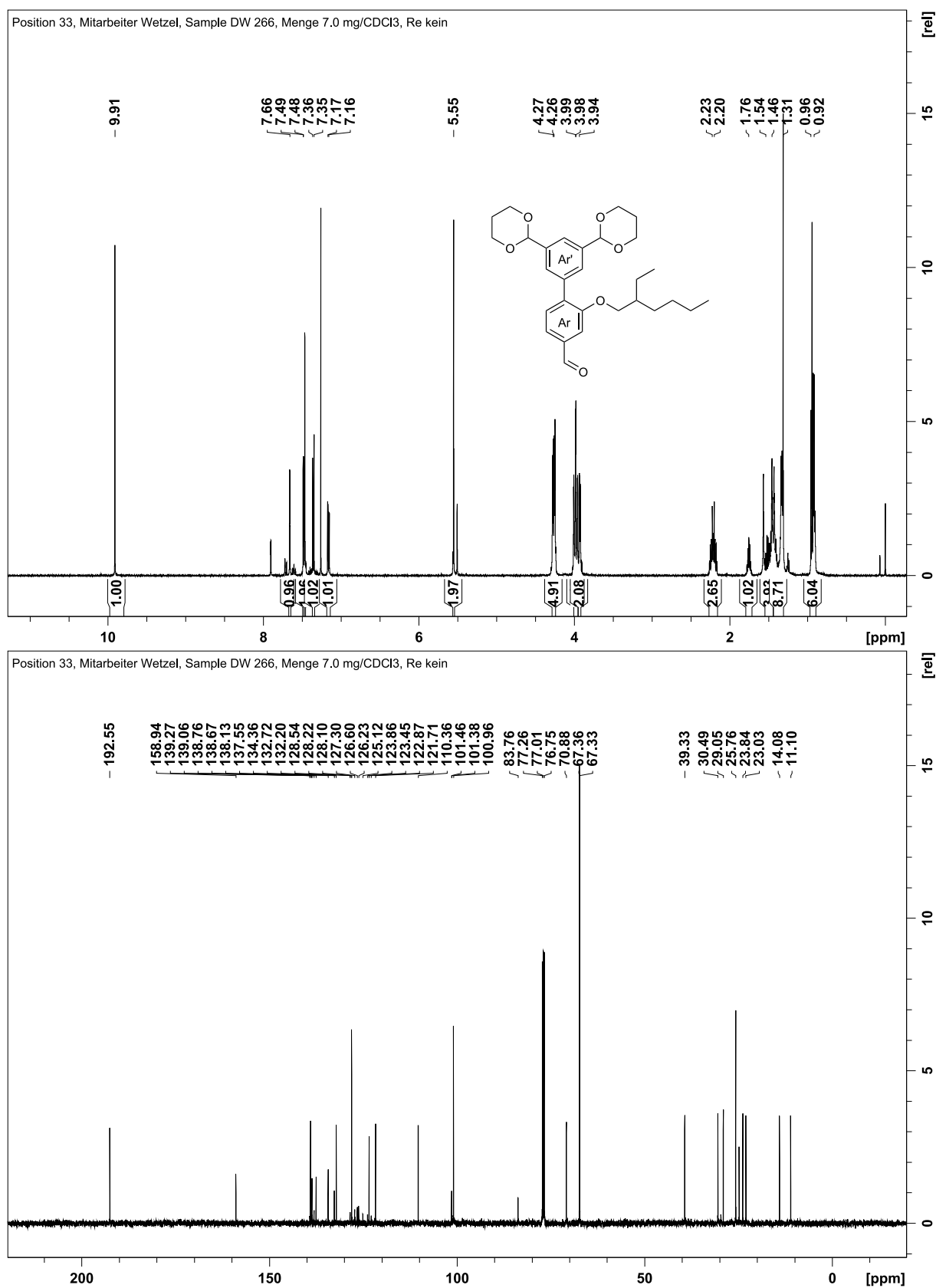


Abb. 7.13: Oben: ^1H -NMR-Spektrum von **56**; Unten: ^{13}C -NMR-Spektrum von **56**.

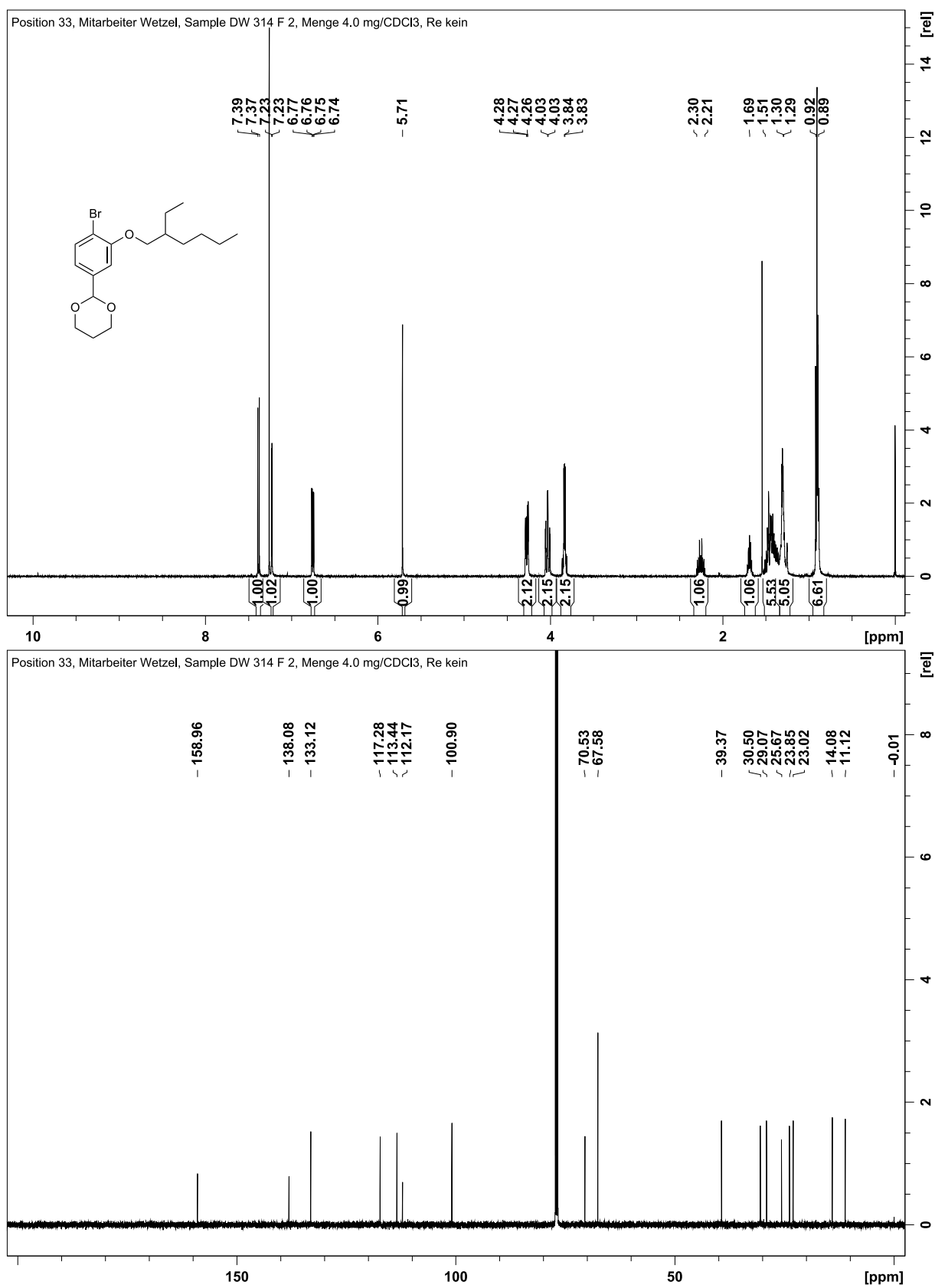


Abb. 7.14: Oben: ¹H-NMR-Spektrum von **59**; Unten: ¹³C-NMR-Spektrum von **59**.

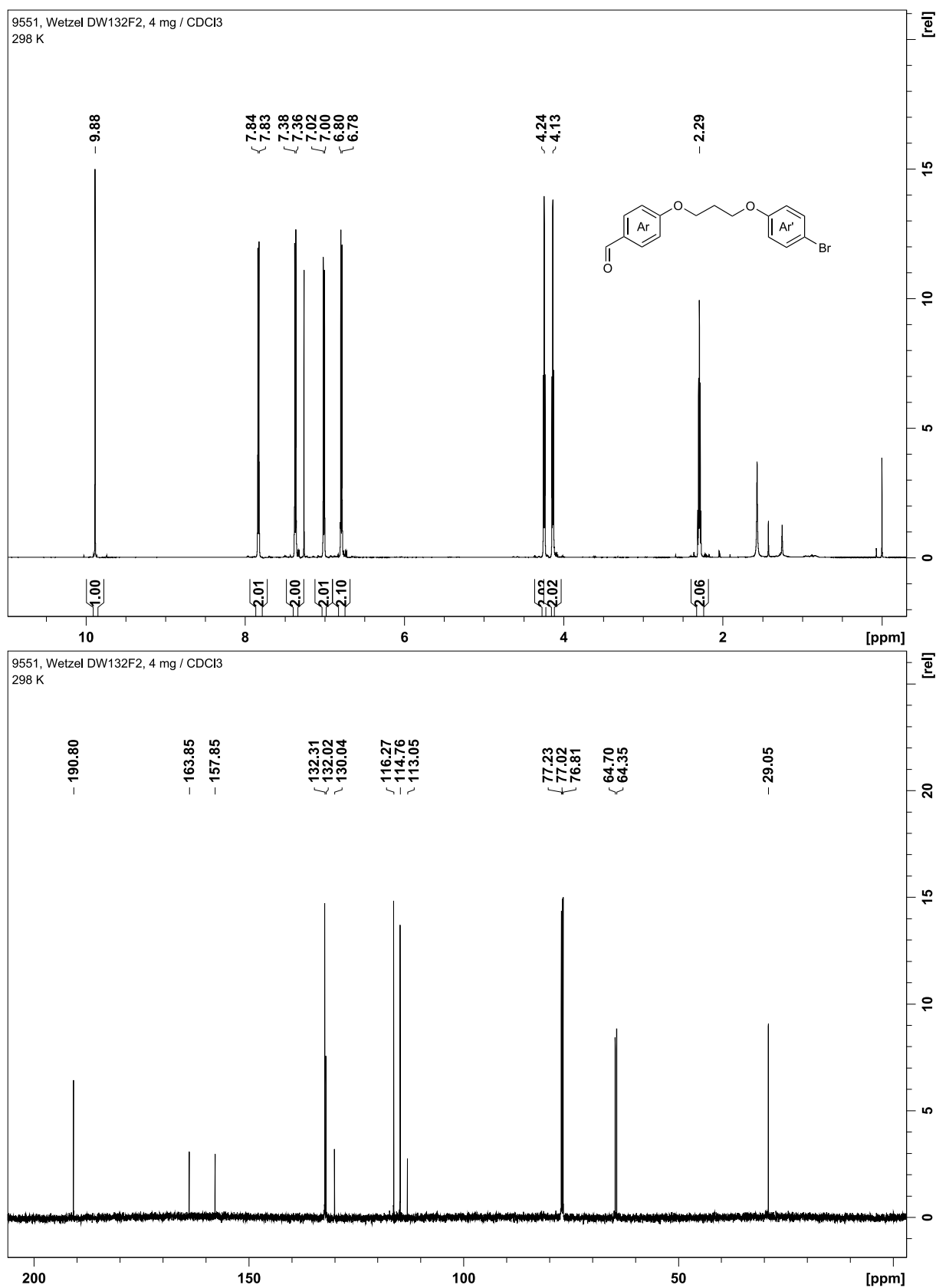


Abb. 7.15: Oben: ^1H -NMR-Spektrum von **80**; Unten: ^{13}C -NMR-Spektrum von **80**.

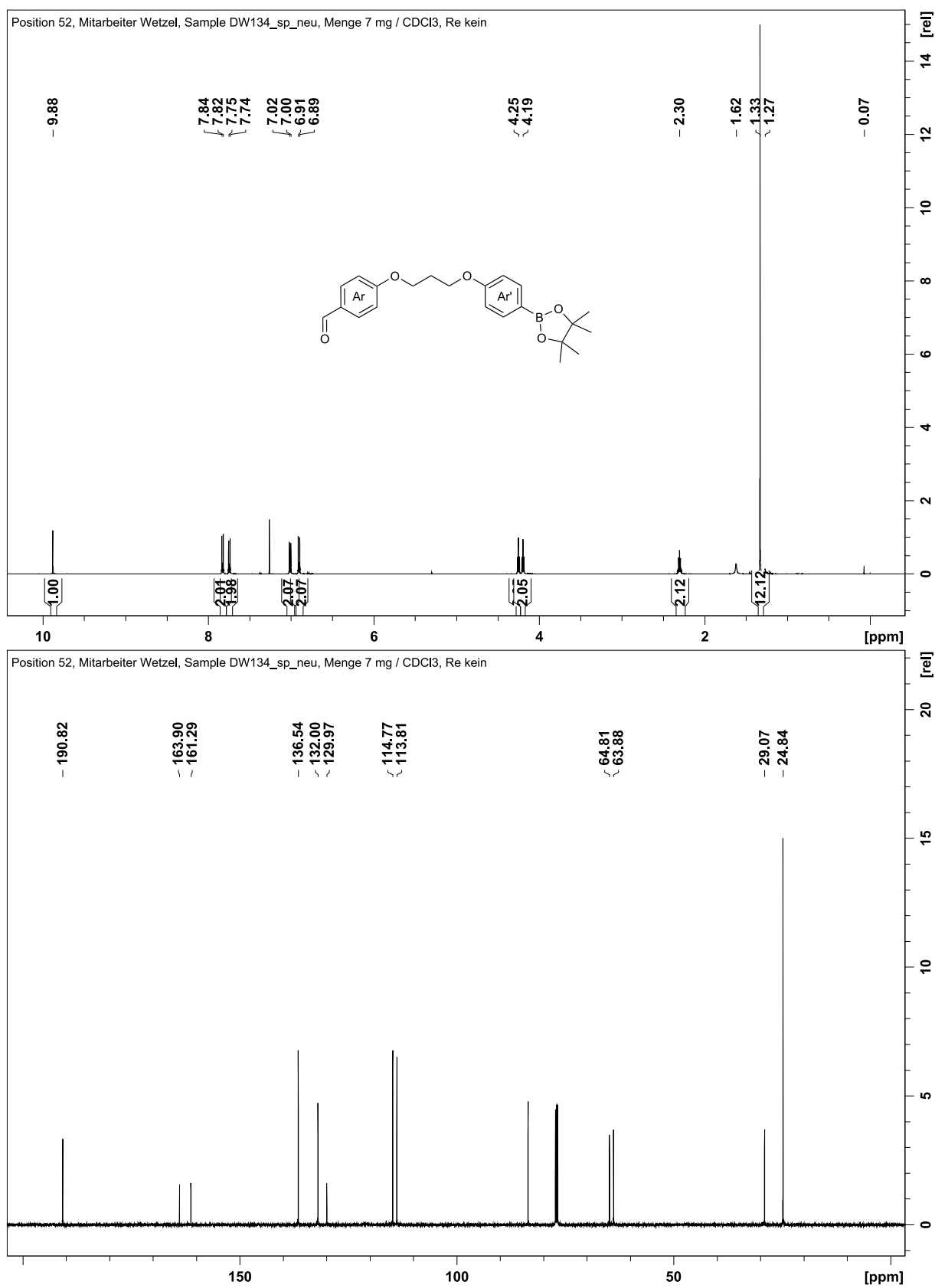


Abb. 7.16: Oben: ¹H-NMR-Spektrum von **81**; Unten: ¹³C-NMR-Spektrum von **81**.

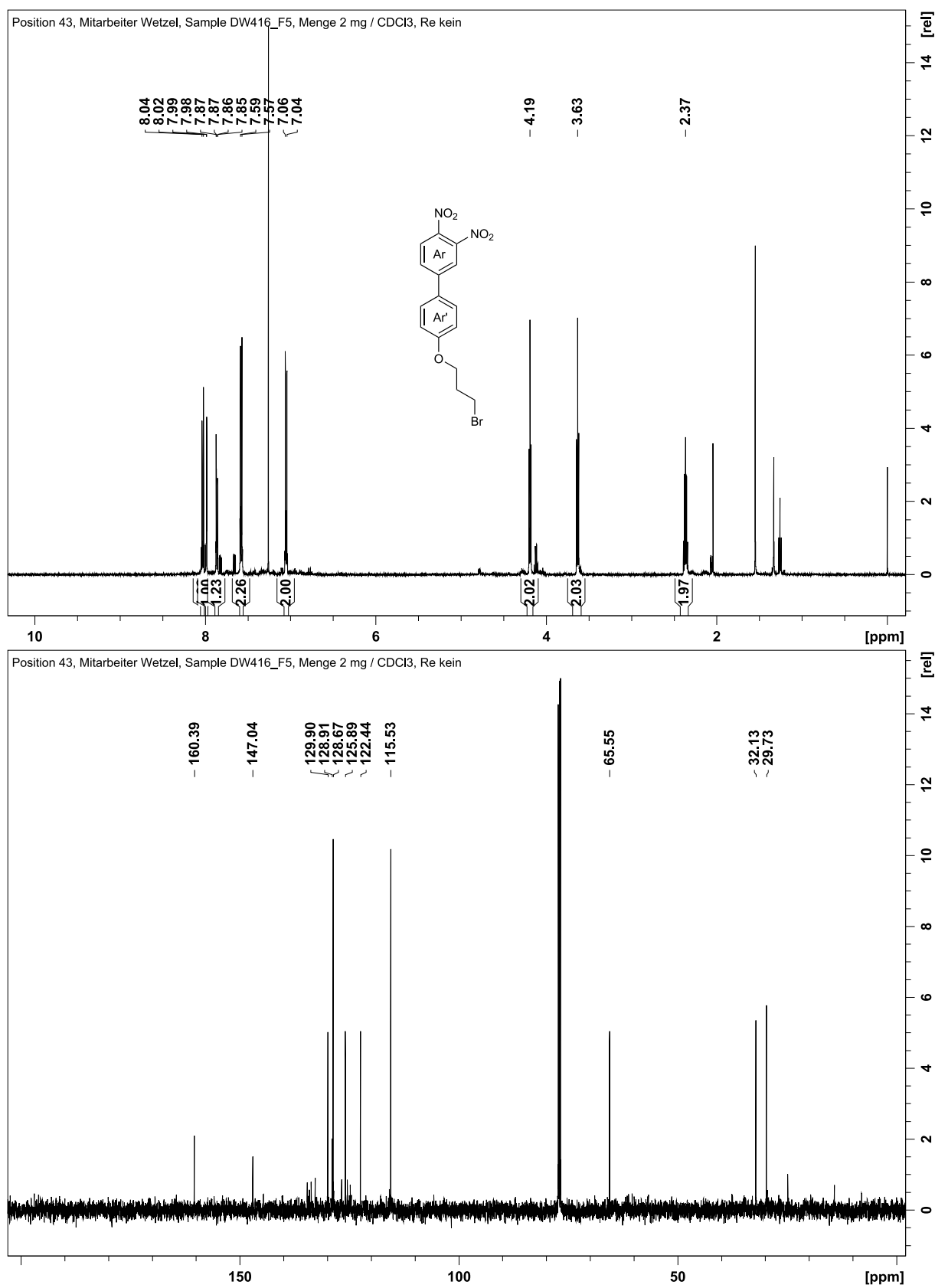


Abb. 7.17: Oben: ^1H -NMR-Spektrum von **97**; Unten: ^{13}C -NMR-Spektrum von **97**.

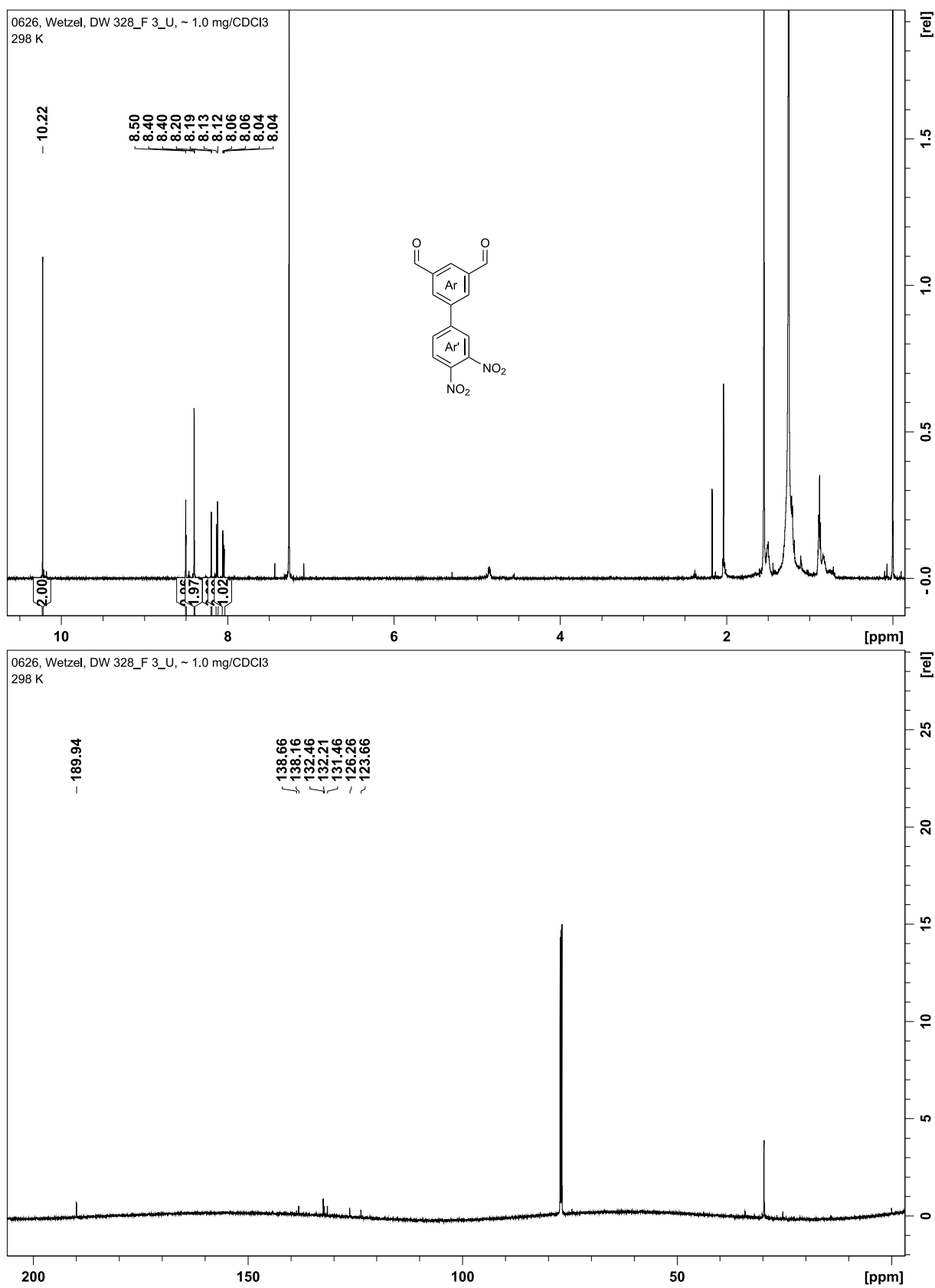


Abb. 7.18: Oben: ^1H -NMR-Spektrum von **89**; Unten: ^{13}C -NMR-Spektrum von **89**.

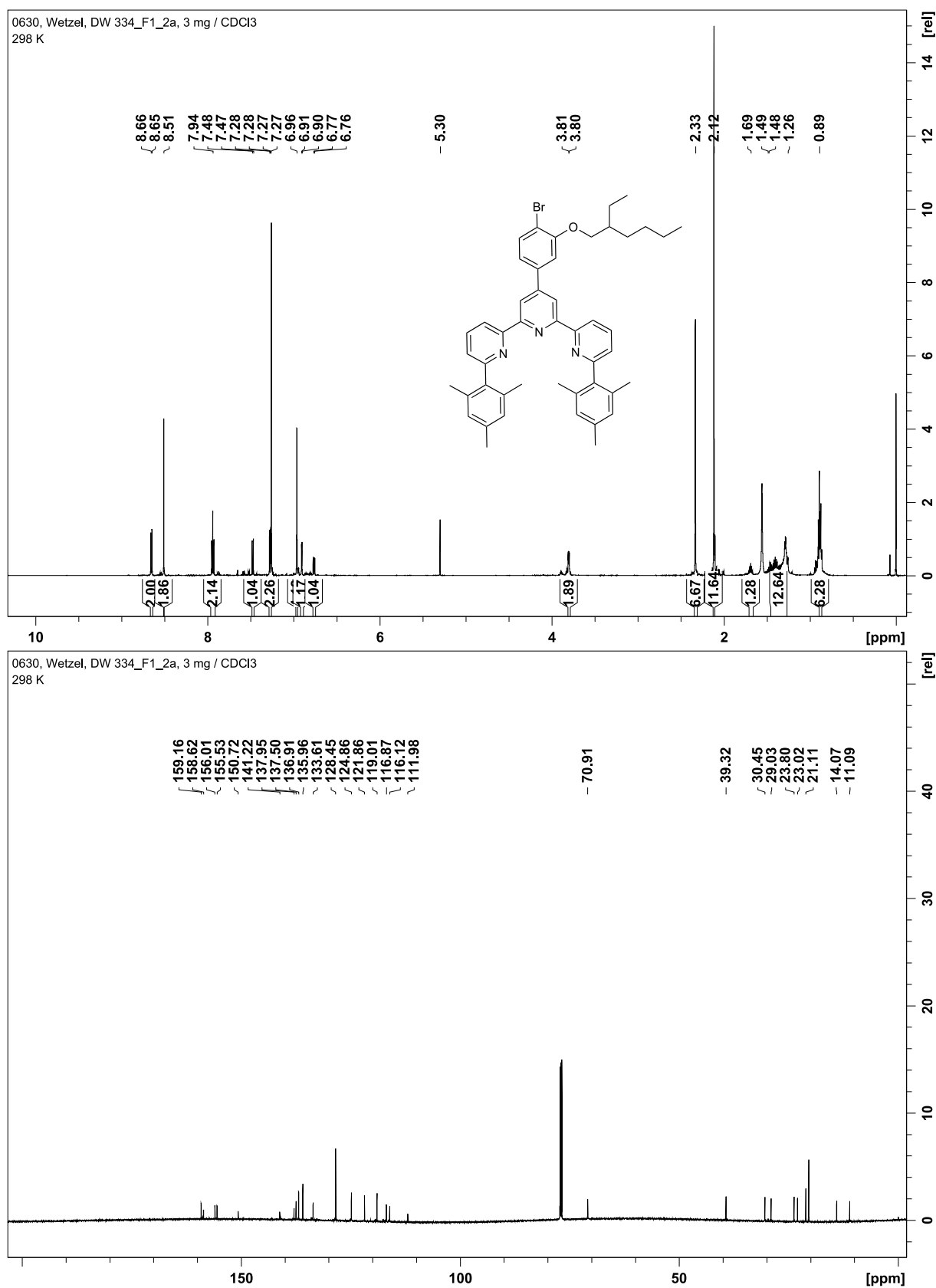


Abb. 7.19: Oben: ^1H -NMR-Spektrum von **92**; Unten: ^{13}C -NMR-Spektrum von **92**.

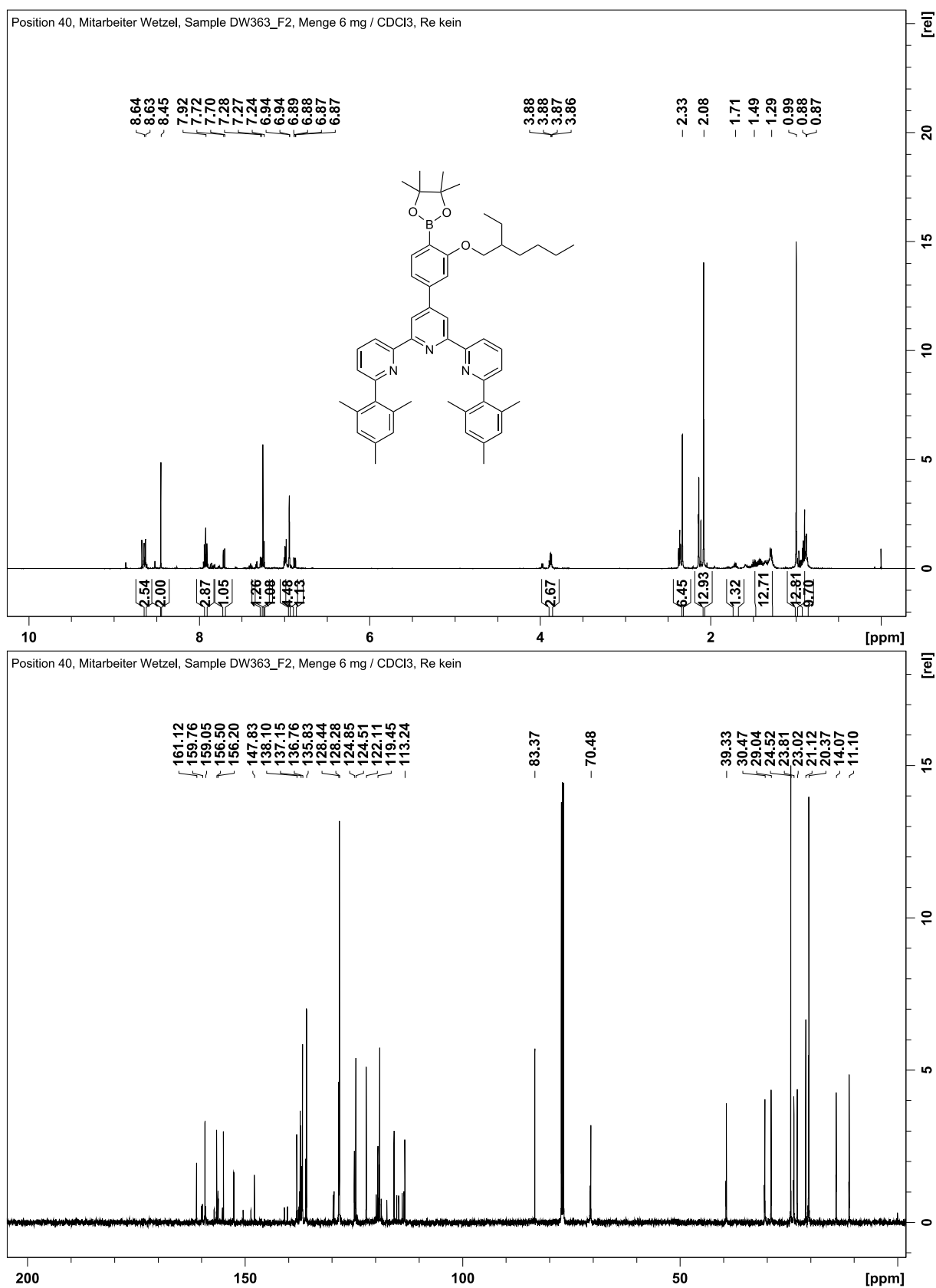


Abb. 7.20: Oben: ¹H-NMR-Spektrum von **95**; Unten: ¹³C-NMR-Spektrum von **95**. Die Spektren enthalten Verunreinigungen.

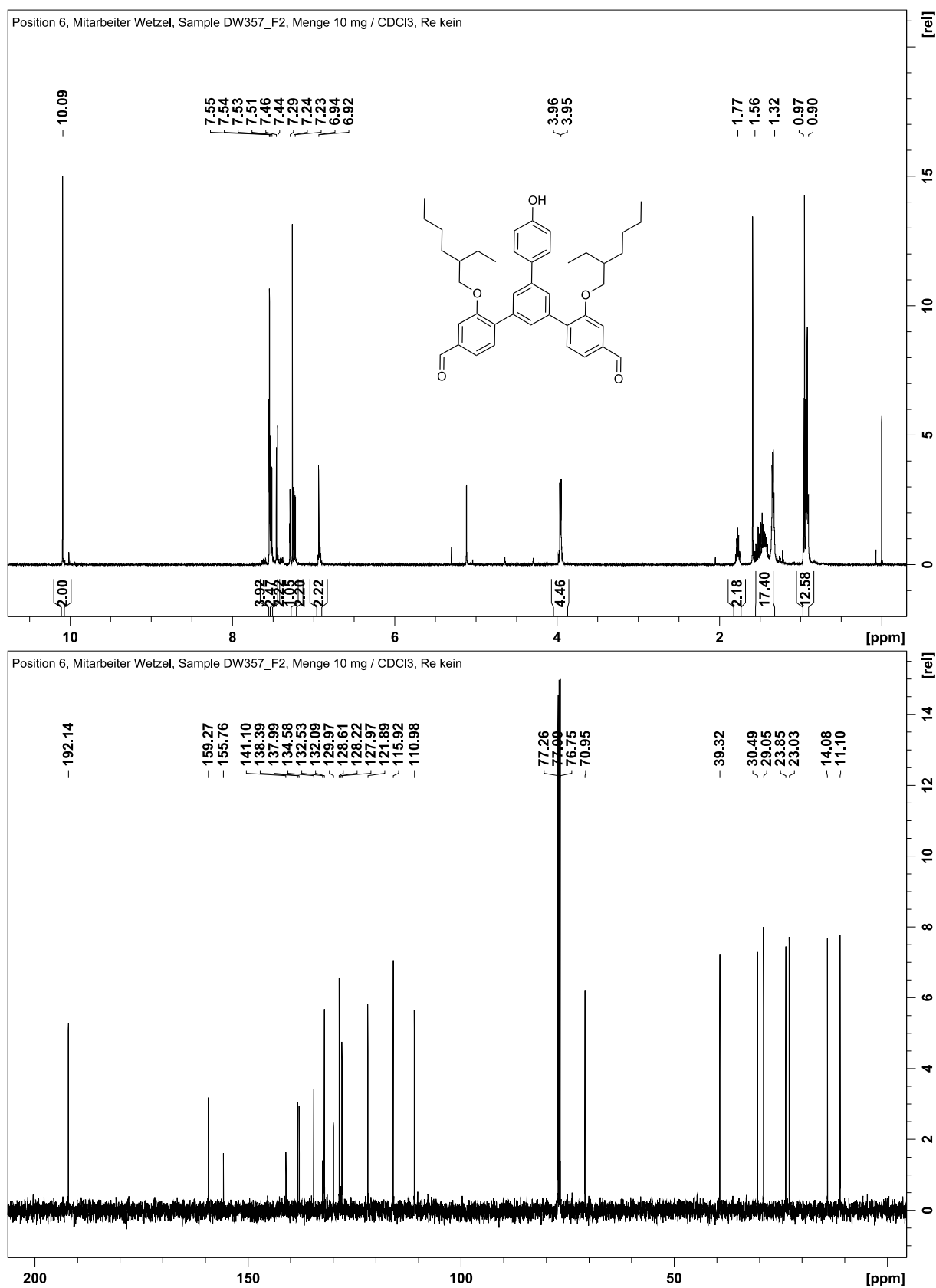


Abb. 7.21: Oben: ^1H -NMR-Spektrum von **96**; Unten: ^{13}C -NMR-Spektrum von **96**.

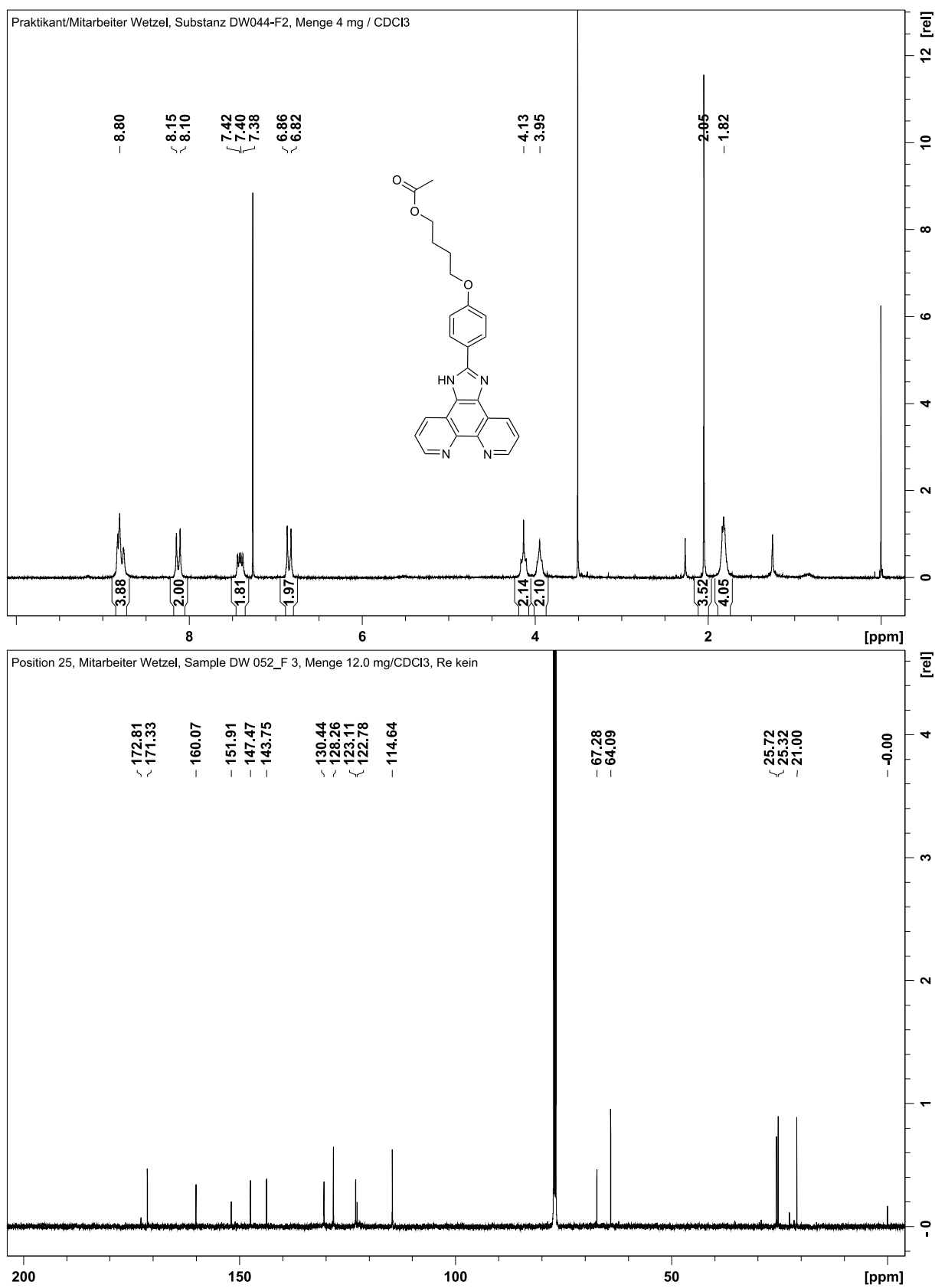


Abb. 7.22: Oben: ¹H-NMR-Spektrum von **104**; Unten: ¹³C-NMR-Spektrum von **104**.

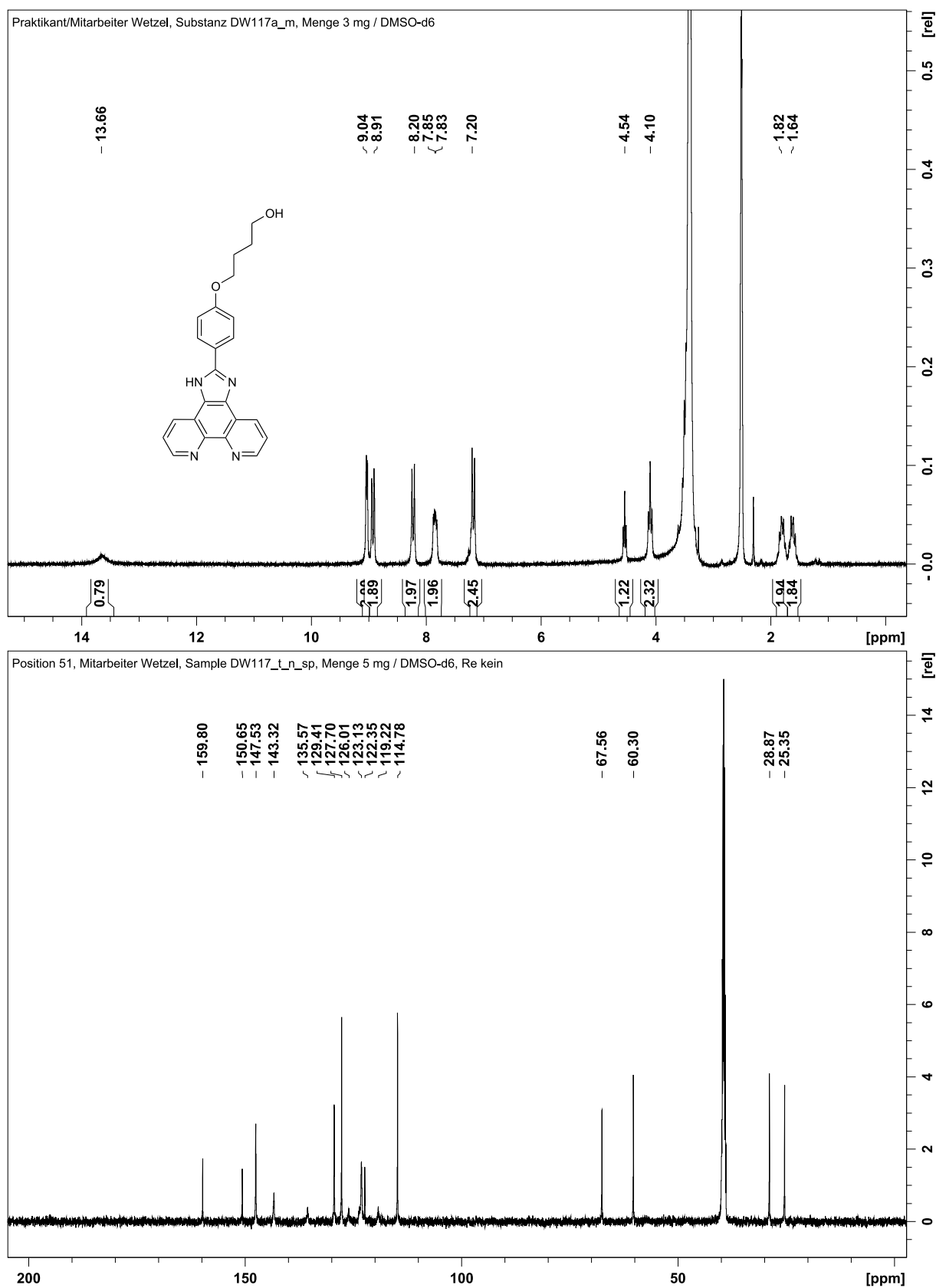


Abb. 7.23: Oben: ^1H -NMR-Spektrum von **105**; Unten: ^{13}C -NMR-Spektrum von **105**.

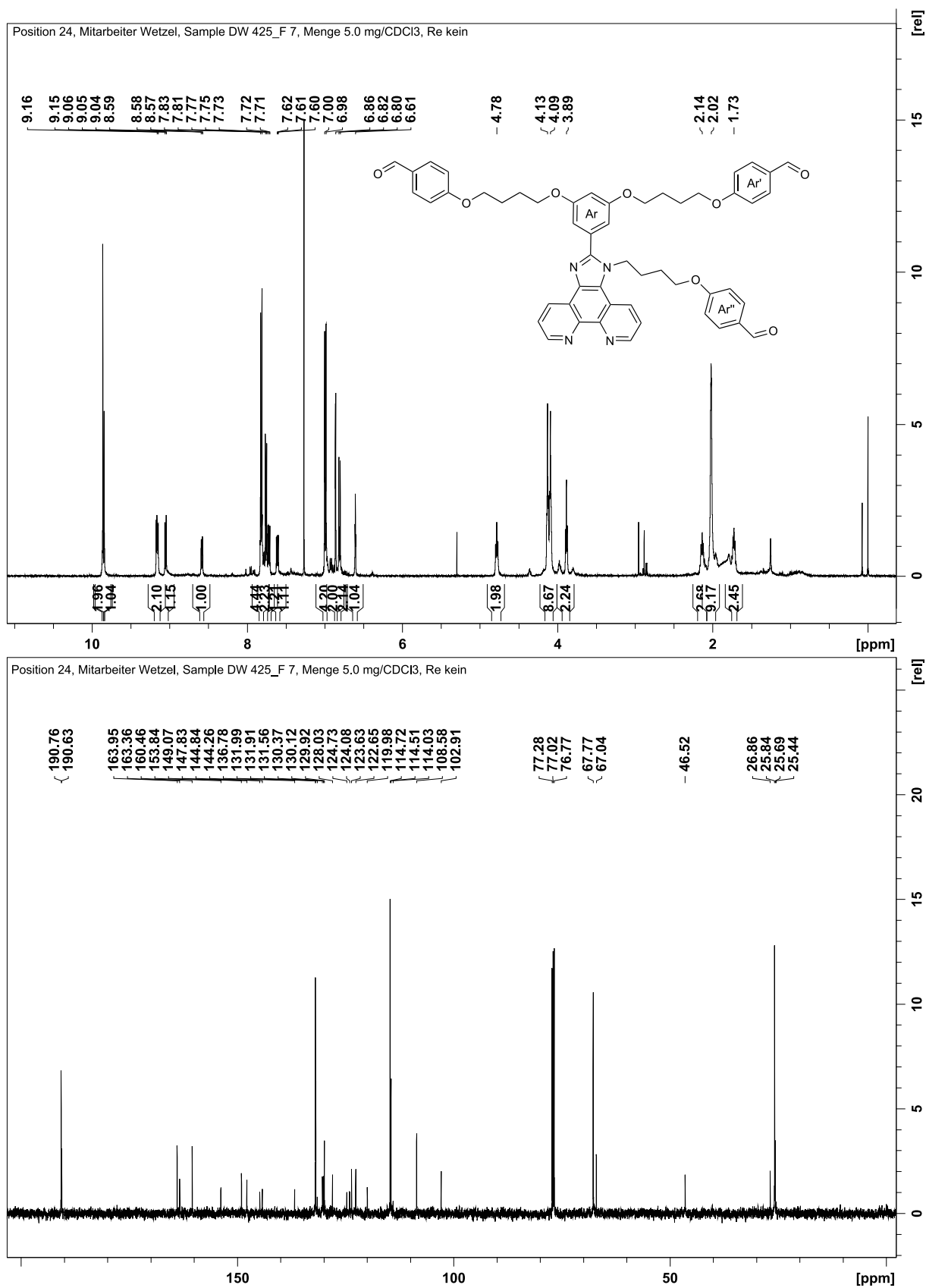


Abb. 7.24: Oben: ¹H-NMR-Spektrum von **108**; Unten: ¹³C-NMR-Spektrum von **108**.

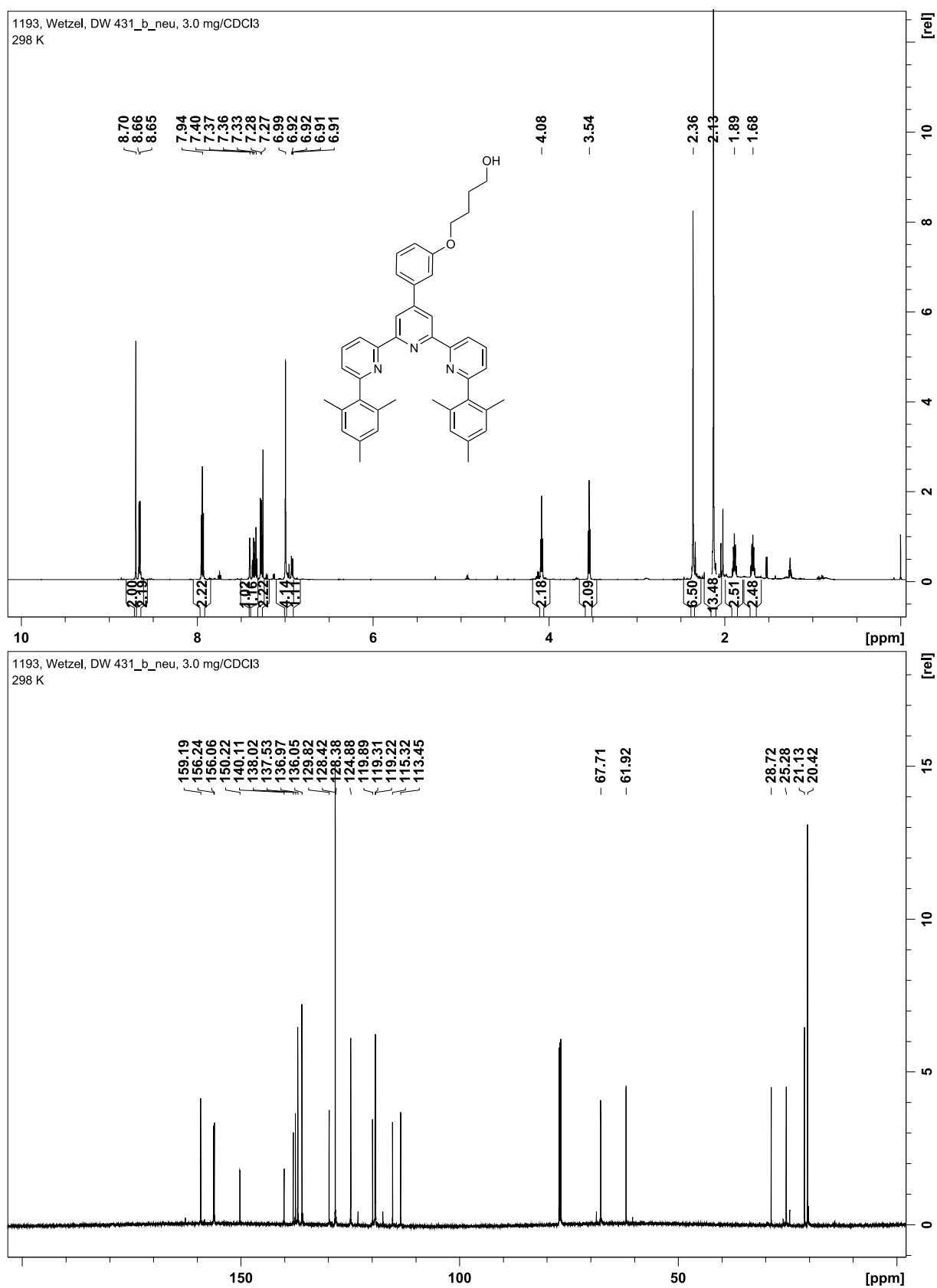


Abb. 7.25: Oben: ^1H -NMR-Spektrum von **114**; Unten: ^{13}C -NMR-Spektrum von **114**.

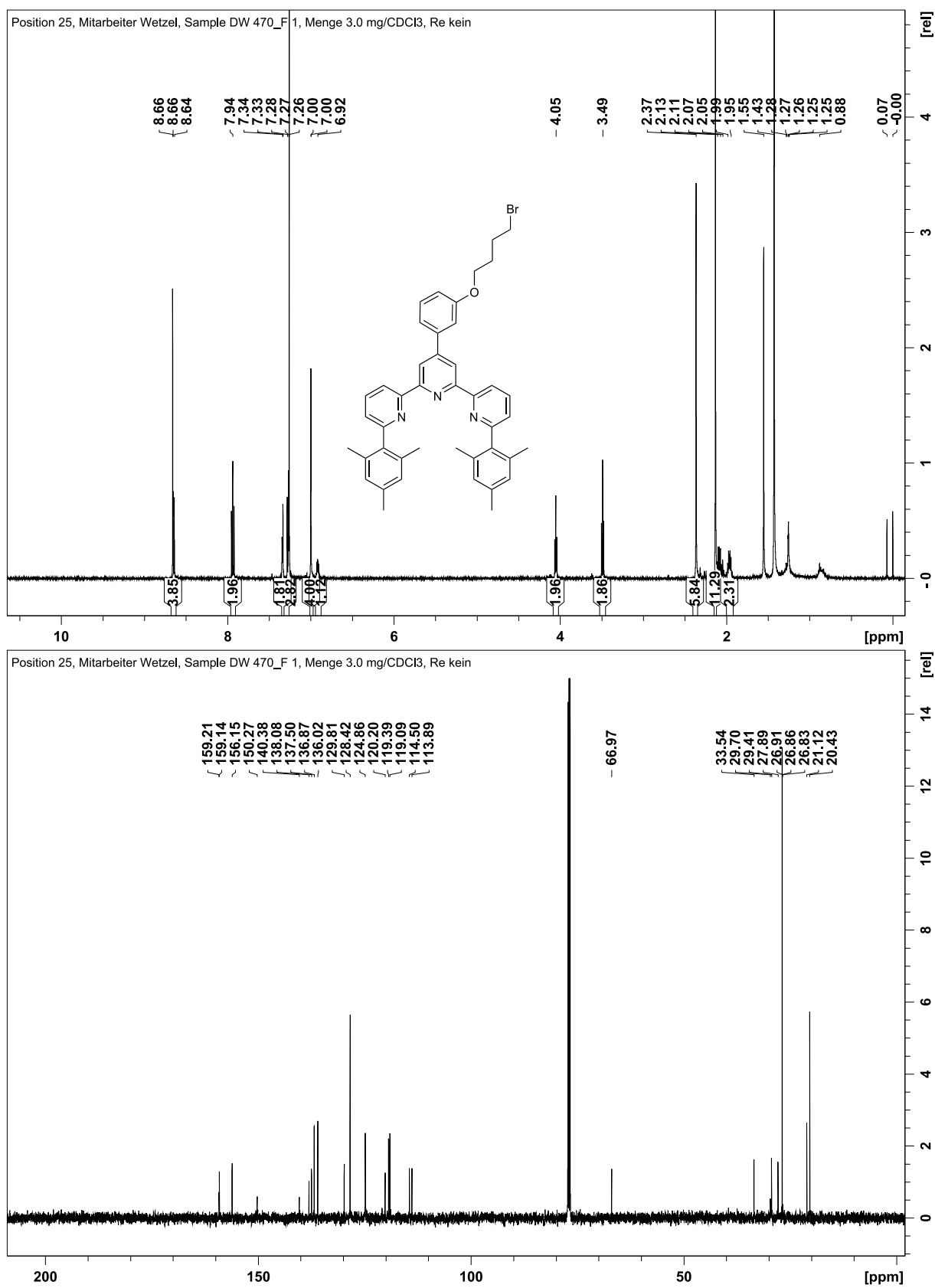


Abb. 7.26: Oben: ¹H-NMR-Spektrum von **113**; Unten: ¹³C-NMR-Spektrum von **113**.

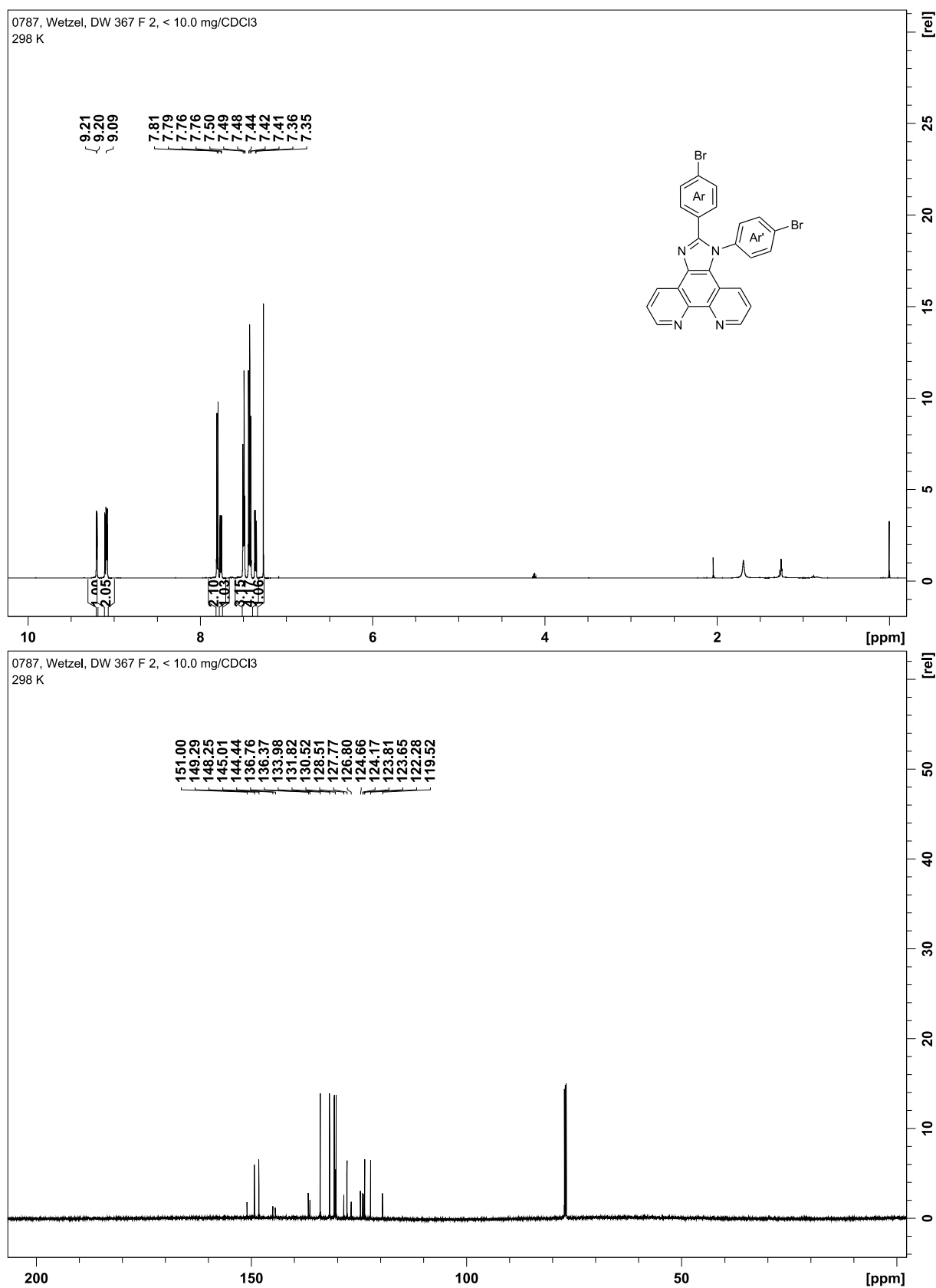


Abb. 7.27: Oben: ^1H -NMR-Spektrum von **123**; Unten: ^{13}C -NMR-Spektrum von **123**.

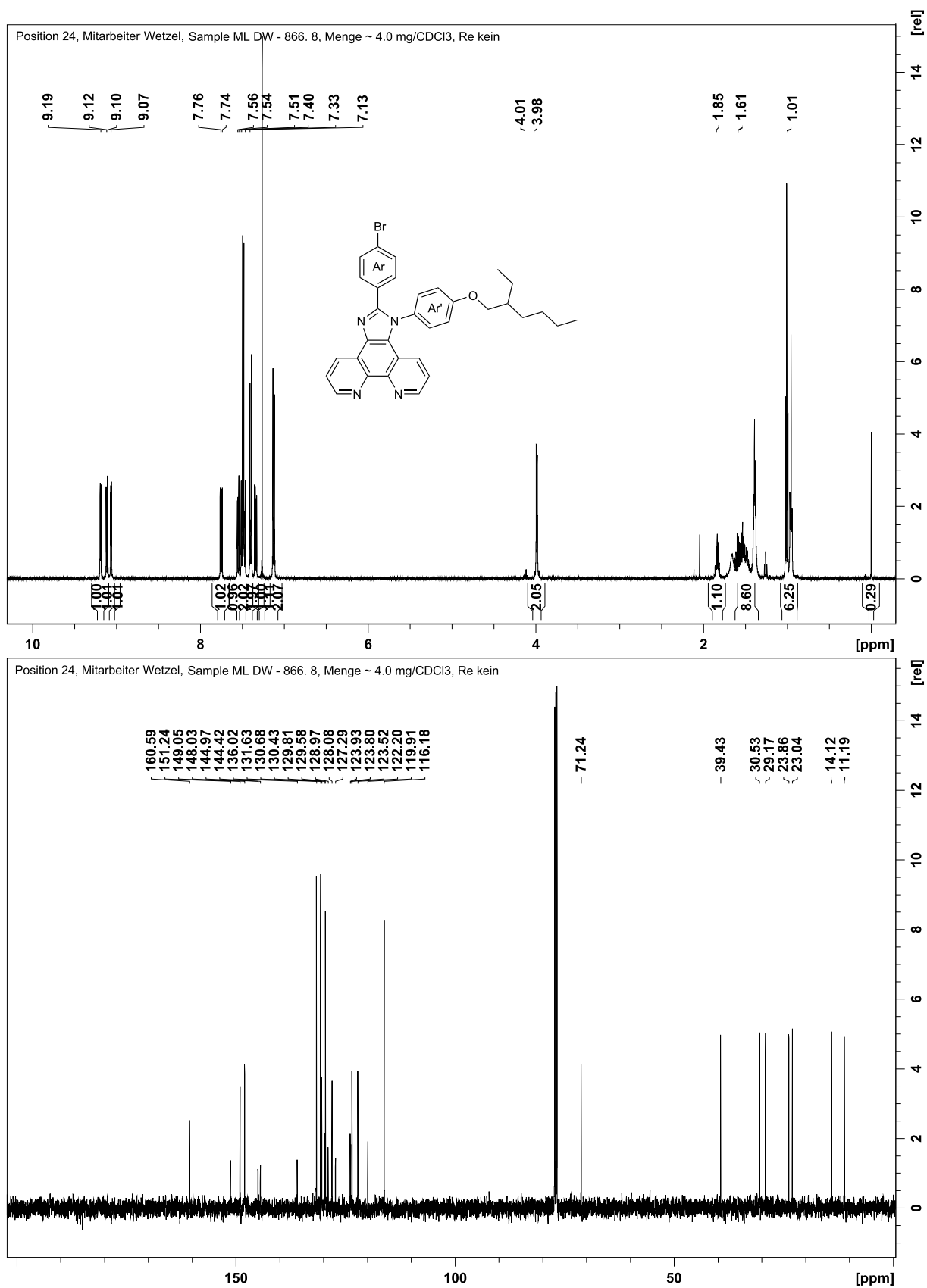


Abb. 7.28: Oben: ^1H -NMR-Spektrum von **128**; Unten: ^{13}C -NMR-Spektrum von **128**.

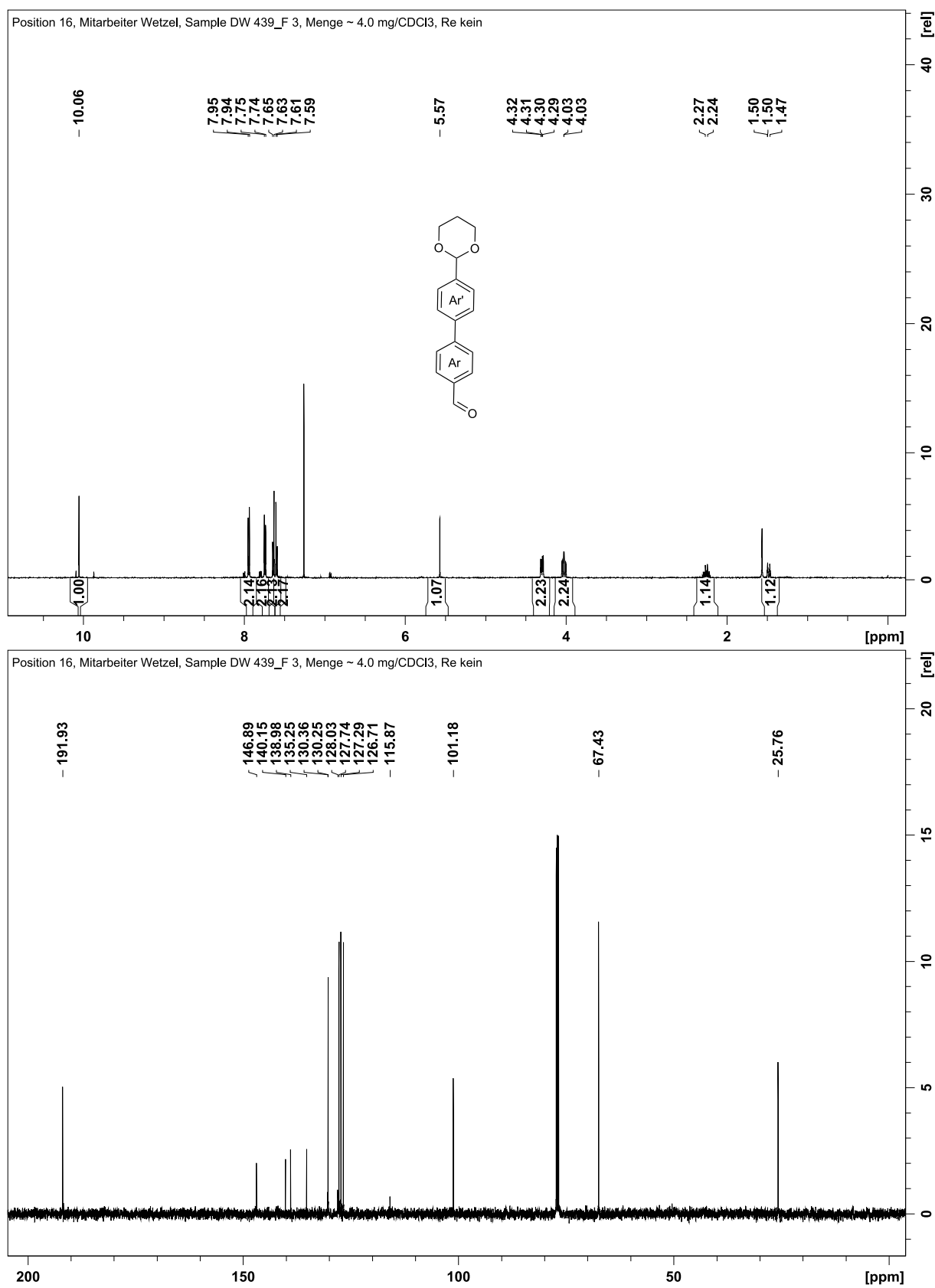


Abb. 7.29: Oben: ^1H -NMR-Spektrum von **142**; Unten: ^{13}C -NMR-Spektrum von **142**.

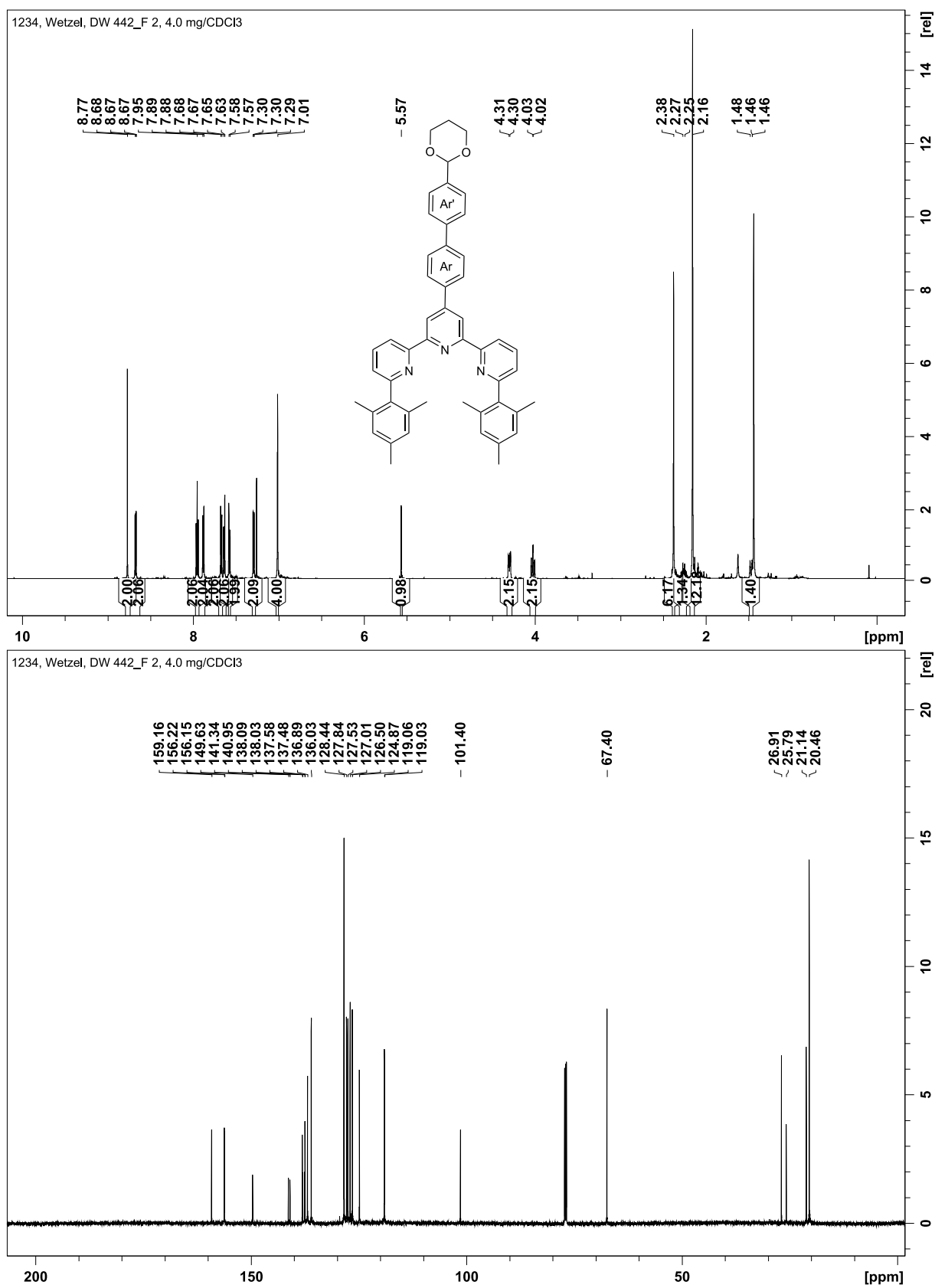


Abb. 7.30: Oben: ¹H-NMR-Spektrum von **141**; Unten: ¹³C-NMR-Spektrum von **141**.

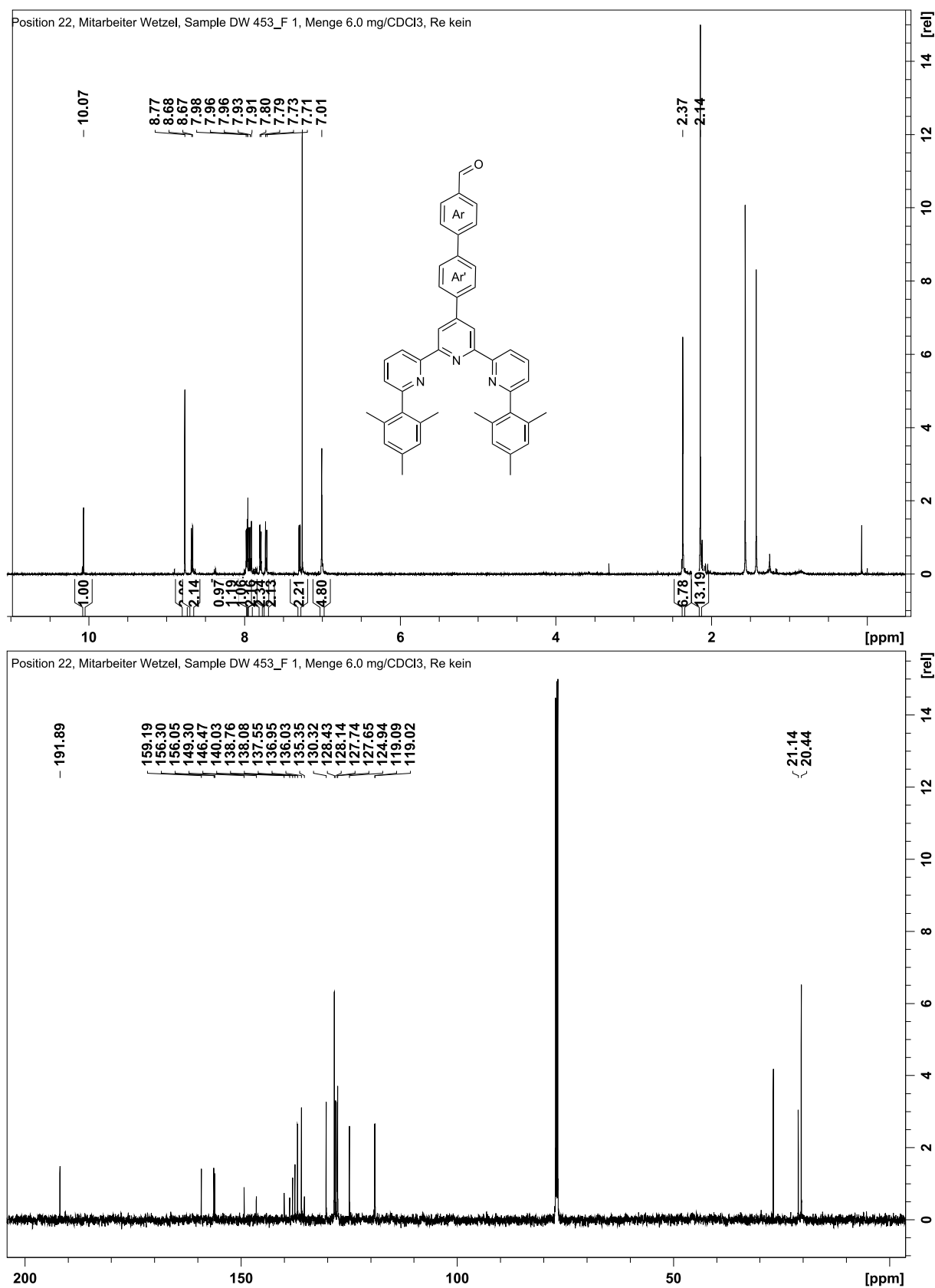


Abb. 7.31: Oben: ^1H -NMR-Spektrum von **143**; Unten: ^{13}C -NMR-Spektrum von **143**.

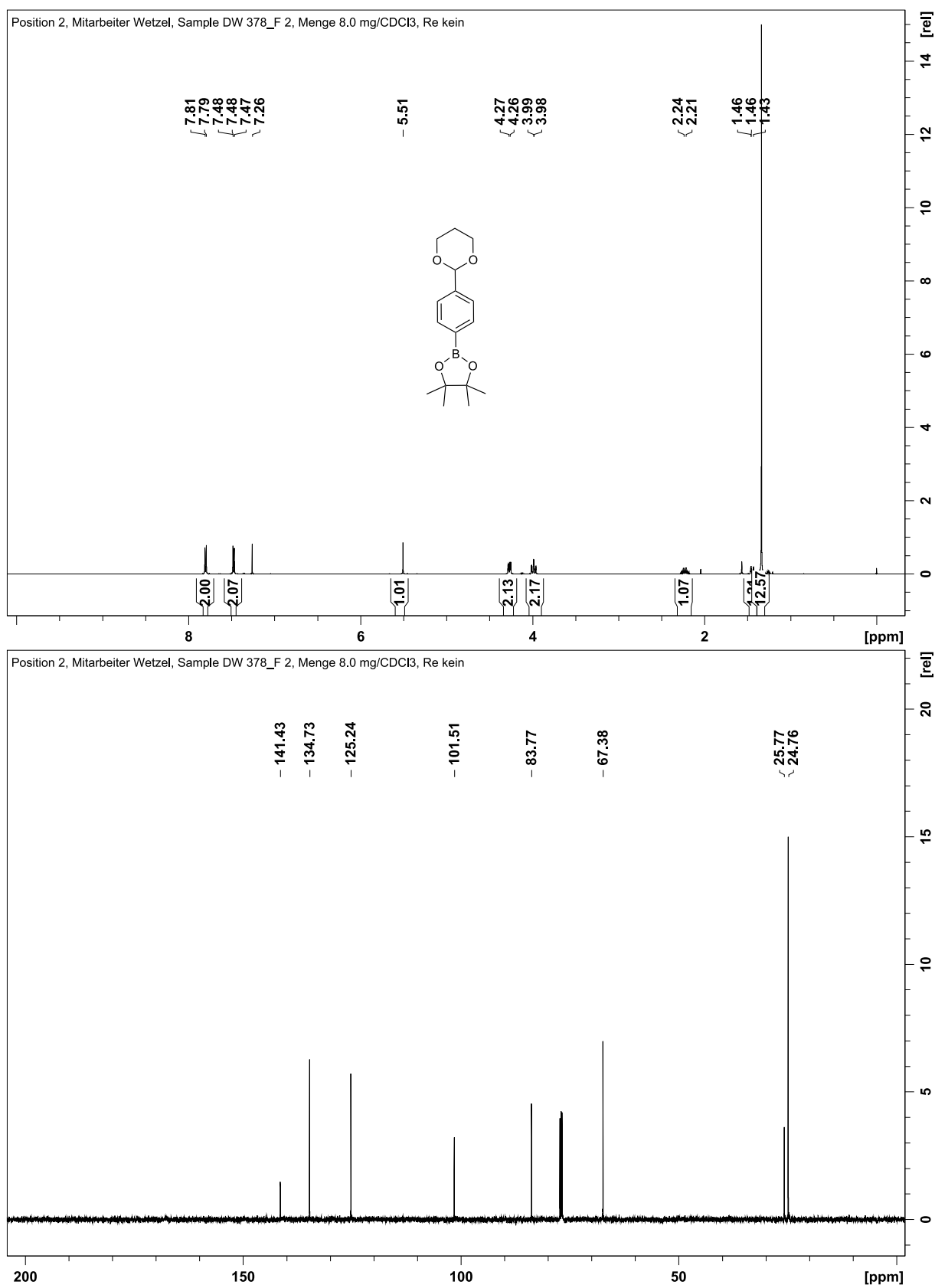


Abb. 7.32: Oben: ¹H-NMR-Spektrum von **145**; Unten: ¹³C-NMR-Spektrum von **145**.

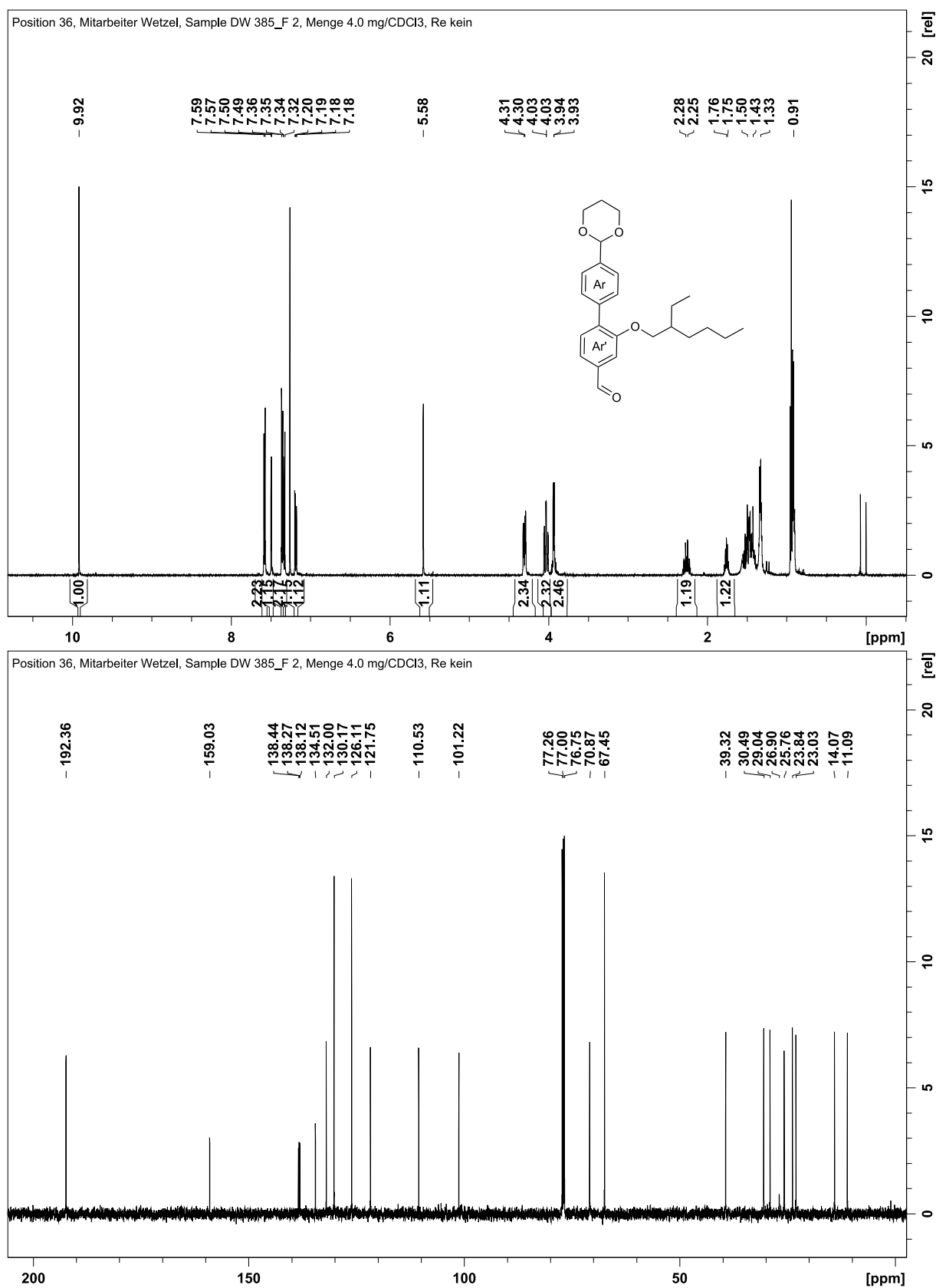


Abb. 7.33: Oben: ^1H -NMR-Spektrum von **146**; Unten: ^{13}C -NMR-Spektrum von **146**.

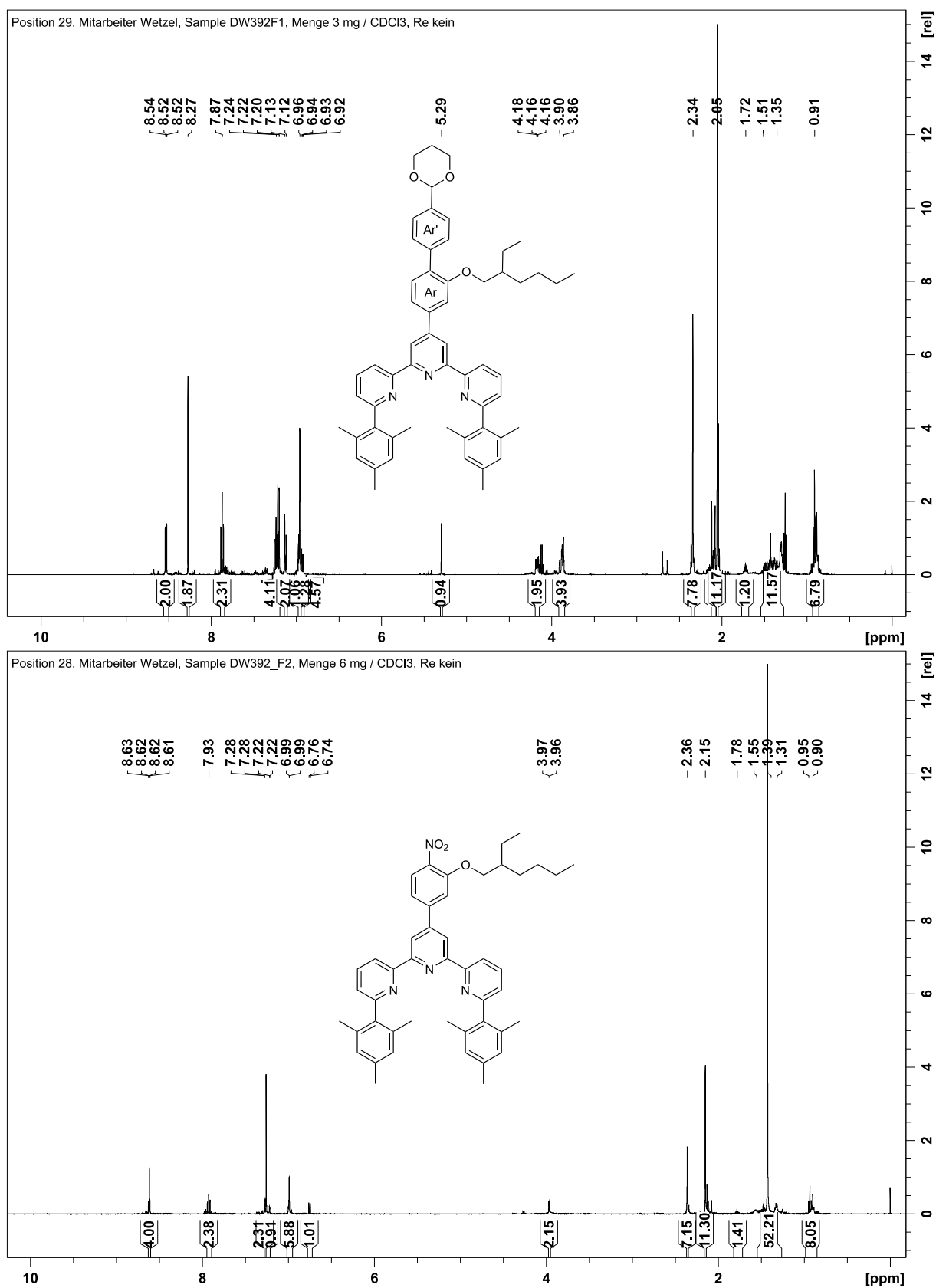


Abb. 7.34: Oben: ^1H -NMR-Spektrum von **147**; Unten: ^1H -NMR-Spektrum von **154**. Aufgrund der Verunreinigungen wurden keine ^{13}C -NMR-Spektren ausgewertet, sondern die Substanzen in dieser Form weiter umgesetzt.

7.2 ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren

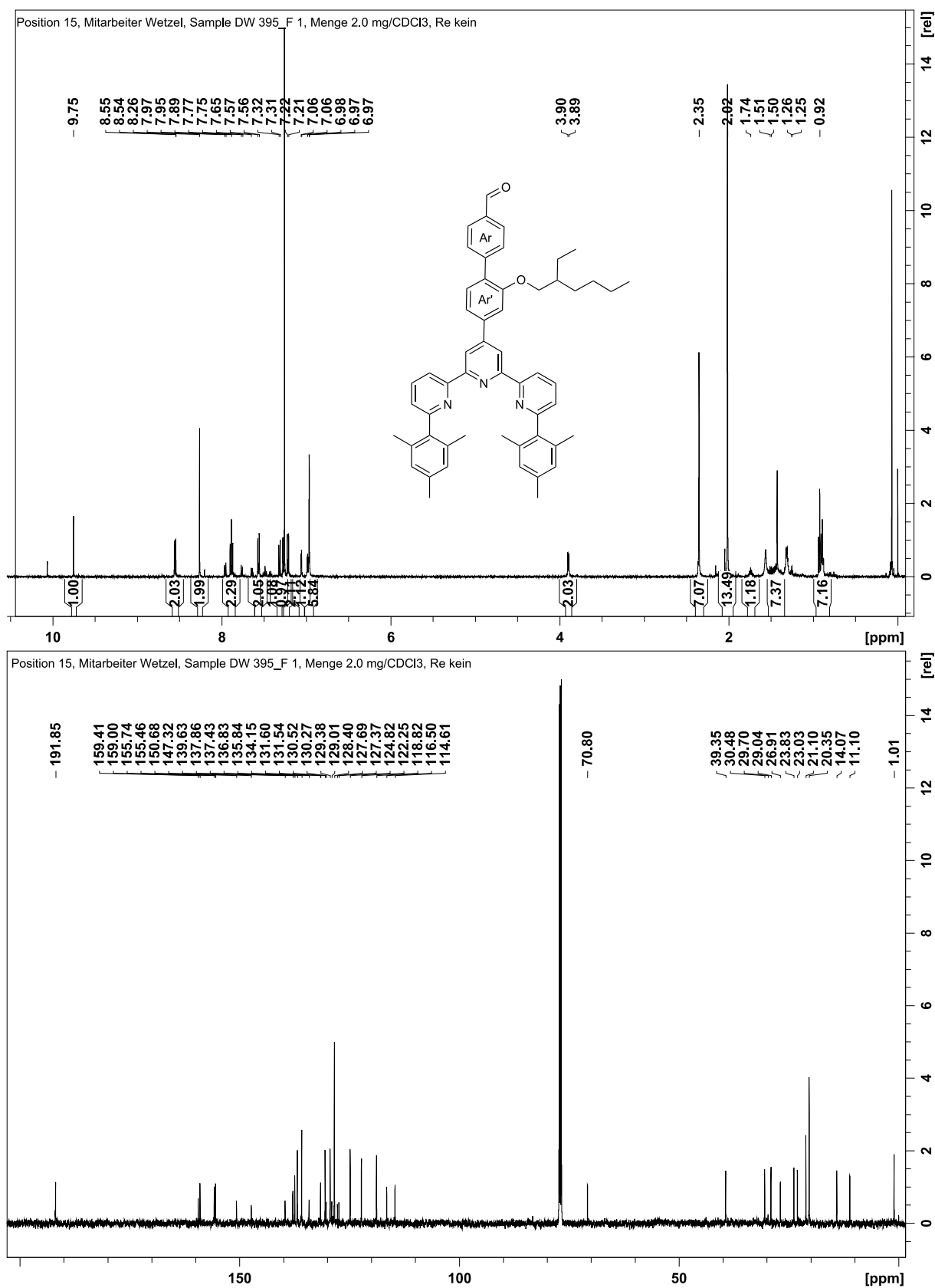


Abb. 7.35: Oben: ^1H -NMR-Spektrum von **144**; Unten: ^{13}C -NMR-Spektrum von **144**.

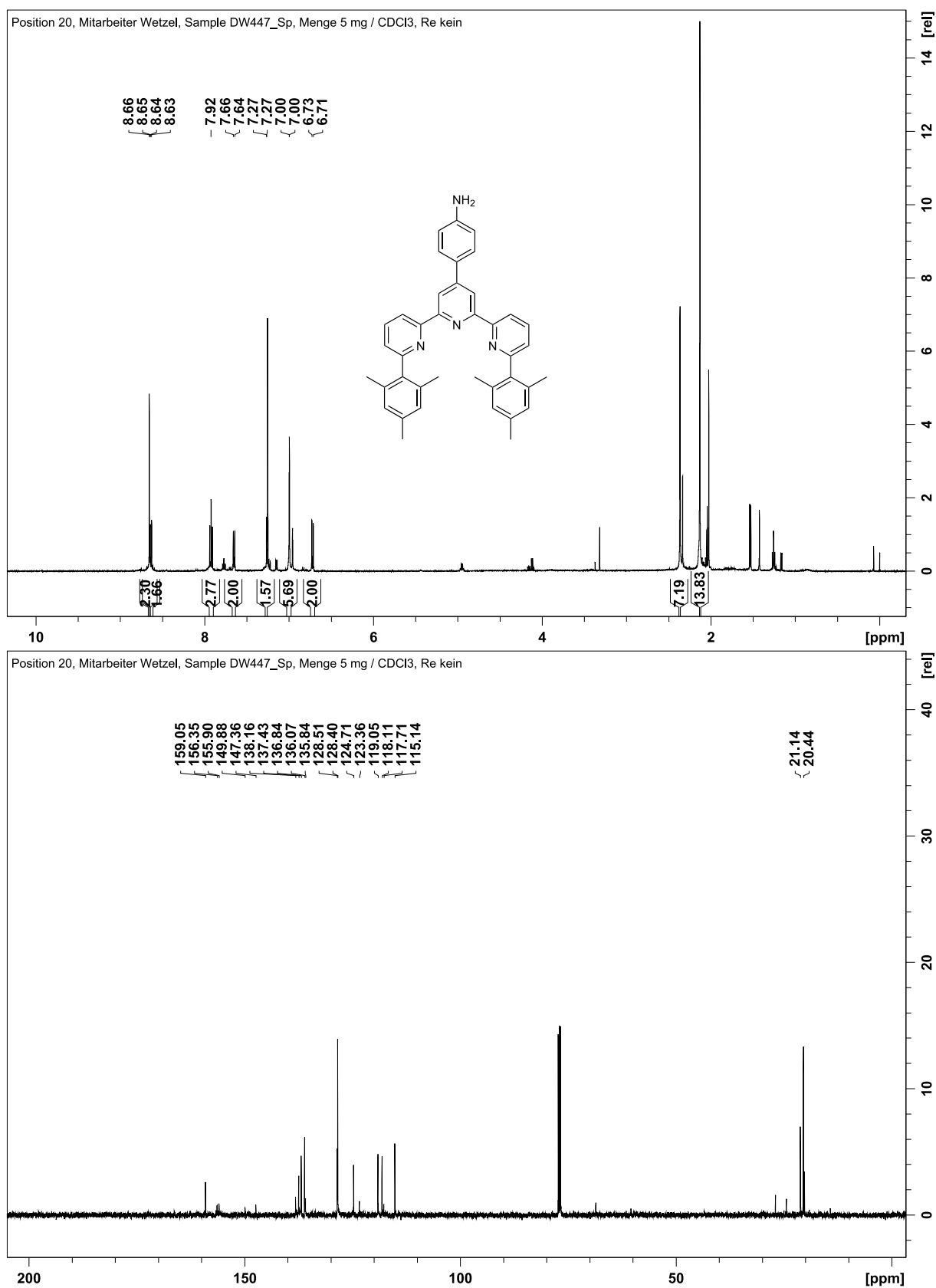


Abb. 7.36: Oben: ¹H-NMR-Spektrum von **150**; Unten: ¹³C-NMR-Spektrum von **150**. Die Spektren enthalten leichte Verunreinigungen.

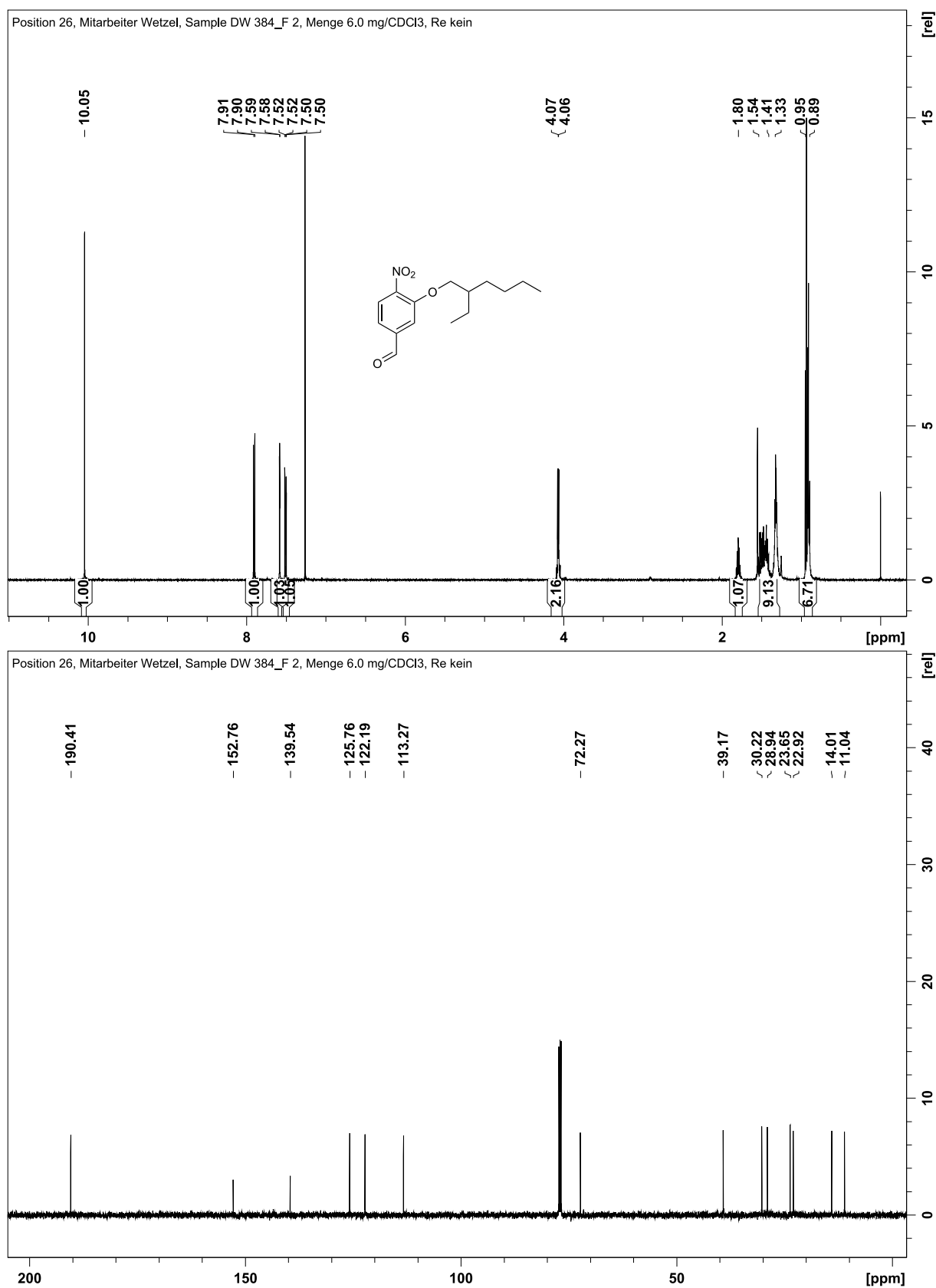


Abb. 7.37: Oben: ^1H -NMR-Spektrum von **152**; Unten: ^{13}C -NMR-Spektrum von **152**.

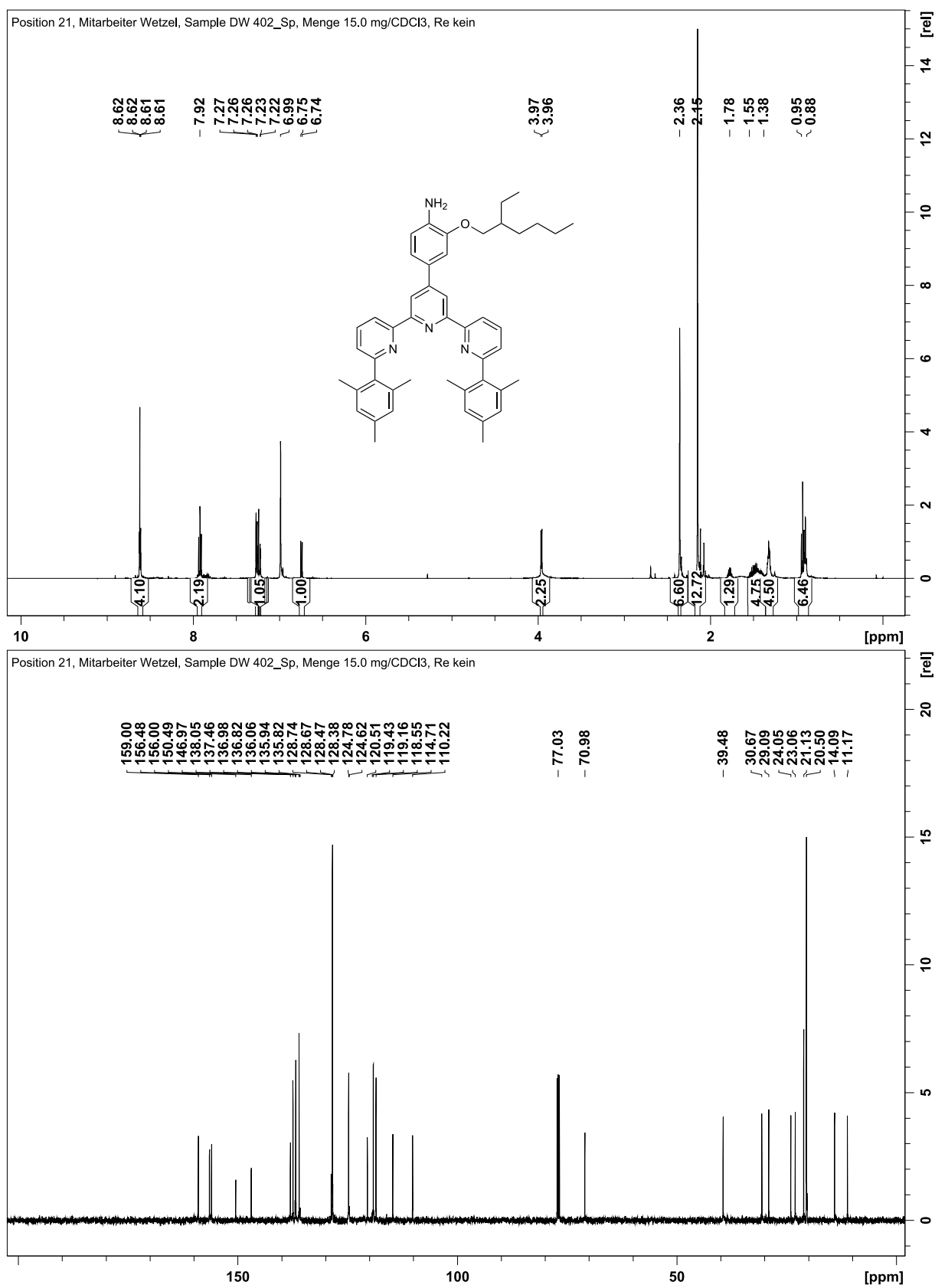


Abb. 7.38: Oben: ¹H-NMR-Spektrum von **155**; Unten: ¹³C-NMR-Spektrum von **155**.

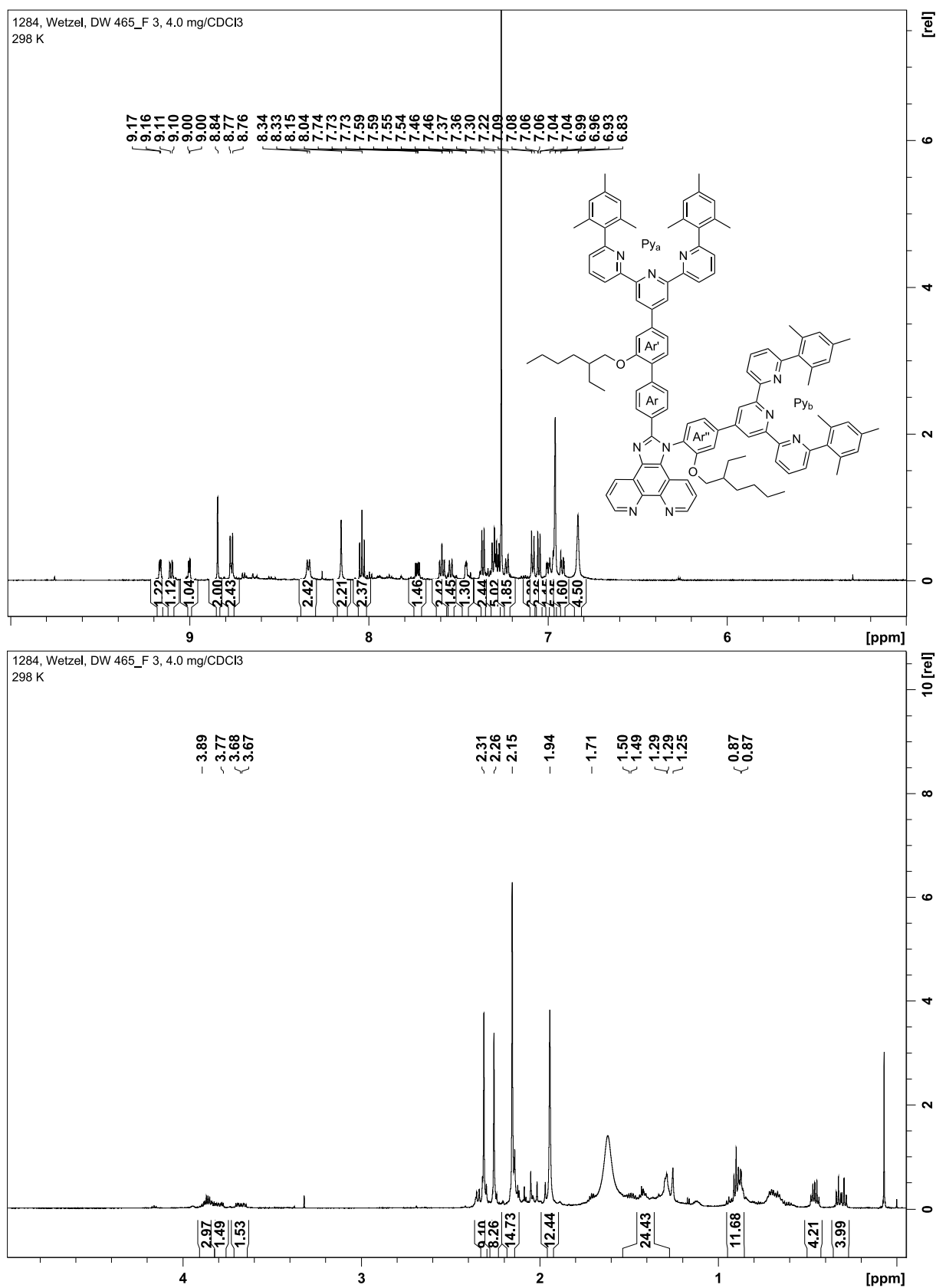


Abb. 7.39: Oben: ^1H -NMR-Spektrum von **158**, 5.00-10.00 ppm; Unten: ^1H -NMR-Spektrum von **158**, 0.00-5.00 ppm. Die Spektren enthalten leichte Verunreinigungen.

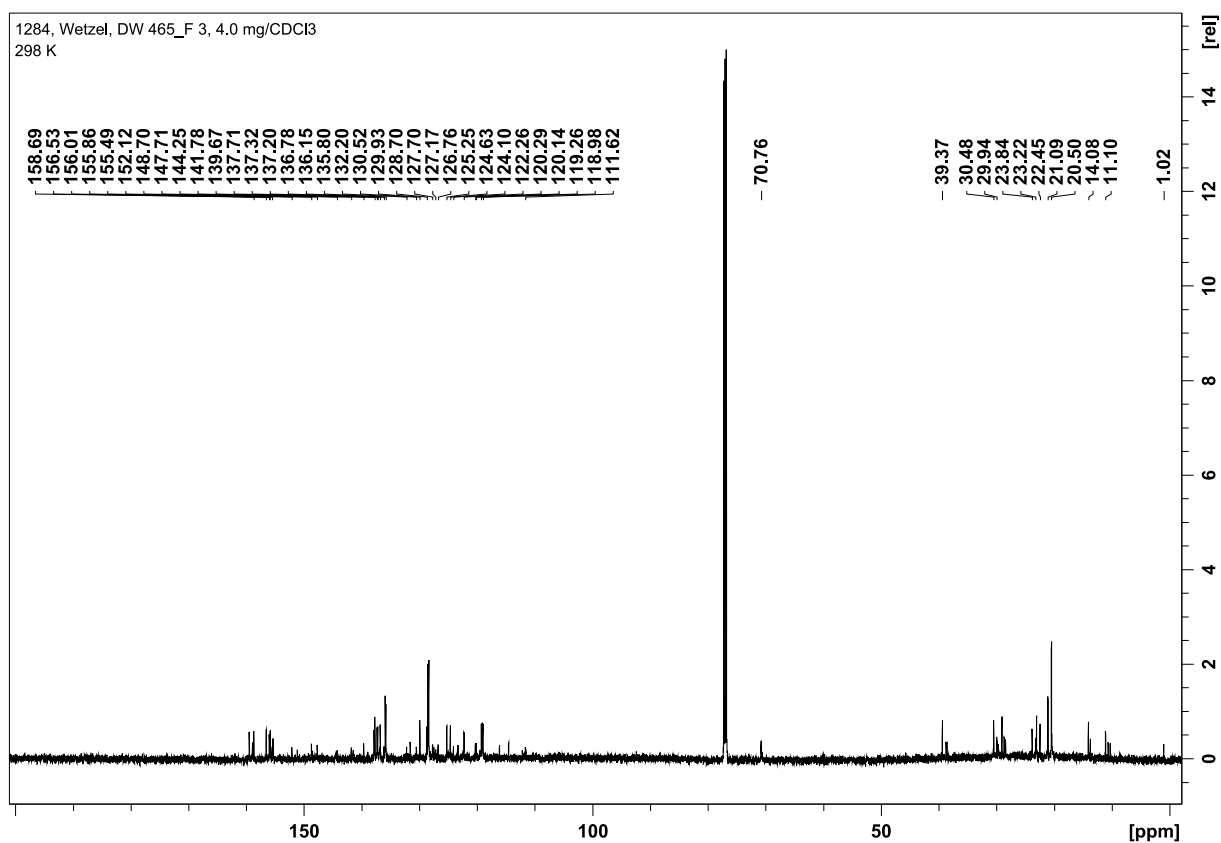


Abb. 7.40: ^{13}C -NMR-Spektrum von **158**. Das Spektrum enthält leichte Verunreinigungen.

Literaturverzeichnis

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347–1362; *Int. Ed.* **1990**, *29*, 1304–1319.
- [2] <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1987/summary/> [21.11.2022].
- [3] U. Hartman, *Nanostrukturforschung und Nanotechnologie Band 2: Materialien und Systeme*, De Gruyter, Oldenbourg **2015**.
- [4] F. Huang, E. V. Anslyn, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6999–7000.
- [5] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, G. J. J. Gatto, L. Stryer, *Biochemie*, 8. Auflage, Springer-Verlag GmbH, Heidelberg **2018**.
- [6] E. T. Kool, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **2001**, *30*, 1–22.
- [7] F. Vögtle, G. Richardt, N. Werner, *Dendritische Moleküle*, Teubner Verlag, Wiesbaden **2007**.
- [8] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis* **1978**, 155–158.
- [9] U. Christensen, J. B. Heegard, *Dendrimers in Medicine and Biotechnology: New Molecular Tools*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge **2006**.
- [10] D. Wetzel, *Masterarbeit*, Christian–Albrechts–Universität zu Kiel **2019**.
- [11] M. M. Ulaszewska, M. D. Hernando, A. Uclés, R. Rosal, A. Rodríguez, E. Garcia-Calvo, A. R. Fernández-Alba, M. Farré, D. Barceló, *Compr. Anal. Chem.* **2012**, *59*, 197–233.
- [12] V. Mathur, Y. Satrawala, M. Rajput, *Inventi Impact: NDDS* **2010**, *1*, 14.
- [13] A. Carlmark, C. Hawker, A. Hult, M. Malkoch, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 352–362.
- [14] B. Klajnert, M. Bryszewska, *Acta Biochim. Pol.* **2001**, *48*, 199–208.
- [15] P. G. de Gennes, H. Herve, *J. Physique Lett.* **1983**, *44*, 351–360.
- [16] P. Hodge, *Nature* **1993**, *362*, 18–19.
- [17] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638–7647.
- [18] A. Franz, W. Bauer, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1588–1592; *Int. Ed.* **2005**, *44*, 1564–1567.
- [19] J. Eckelmann, C. Dethlefs, S. Brammer, A. Doğan, A. Uphoff, U. Lüning, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8498–8507.
- [20] F. Grimm, K. Hartnagel, F. Wessendorf, A. Hirsch, *Chem. Commun.* **2009**, 1331–1333.

- [21] M. Schmittel, A. Ganz, *Chem. Commun.* **1997**, 999–1000.
- [22] M. Schmittel, U. Lüning, M. Meder, A. Ganz, C. Michel, M. Herderich, *Heterocycl. Commun.* **1997**, 3, 493–498.
- [23] L. Kohler, L. Nease, P. Vo, J. Garofolo, D. K. Heidary, R. P. Thummel, E. C. Glazer, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 12214–12223.
- [24] X. W. Zhang, G. H. Maunder, S. Gießmann, R. MacDonald, M. J. Ferguson, A. H. Bond, R. D. Rogers, A. Sella, J. Takats, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 195–210.
- [25] S. Prusty, Y.-T. Chan, *Chem. Lett.* **2021**, 50, 1202–1212.
- [26] S. J. Rowan, S. J. Cantrill, G. R. L. Cousins, J. K. M. Sanders, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 938–993; *Int. Ed.* **2002**, 41, 898–952.
- [27] S. Tamke, J. Paradies, *Nachr. Chem.* **2013**, 61, 899–904.
- [28] L. Kohler, R. G. Hadt, D. Hayes, L. X. Chen, K. L. Mulfort, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 13088–13100.
- [29] J. Wang, G. S. Hanan, *Synlett* **2005**, 1251–1254.
- [30] G. T. Morgan, F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.* **1932**, 20–30.
- [31] F. Kröhnke, *Synthesis* **1976**, 1–24.
- [32] R. L. Frank, E. F. Riener, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4182–4183.
- [33] M. Wang, K. Wang, C. Wang, M. Huang, X.-Q. Hao, M.-Z. Shen, G.-Q. Shi, Z. Zhang, B. Song, A. Cisneros, M.-P. Song, B. Xu, X. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 9258–9268.
- [34] S. Wang, G. Jin, W. Wang, L. Zhu, Y. Zhang, G. Dong, Y. Liu, C. Zhuang, Z. Miao, J. Yao, W. Zhang, C. Sheng, *Eur. J. Med. Chem.* **2012**, 53, 292–299.
- [35] R. L. Hudkins, L. J. S. Knudsen, C. P. Prouty, B. G. Sundar, K. J. Wells-Knecht **2002**, EU Patent WO2009097306A1.
- [36] J. C. Lauer, W.-S. Zhang, F. Rominger, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 1816–1820.
- [37] A. Abufarag, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2207–2216.
- [38] M. Tesmer, B. Müller, H. Vahrenkamp, *Chem. Commun.* **1997**, 721–722.
- [39] A. J. Mancuso, S.-L. Huang, D. Swern, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2480–2482.

- [40] X. Liu, M.-L. Go, *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 7021–7034.
- [41] X. Feng, A. D. Schlüter, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 13942–13959; *Int. Ed.* **2018**, *57*, 13748.
- [42] T. Duden, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2019**.
- [43] R. F. Jordan, C. S. Bajgur, W. E. Dasher, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1987**, *6*, 1041–1051.
- [44] P. Romanato, S. Duttwyler, A. Linden, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7828–7829.
- [45] C. Dethlefs, J. Eckelmann, H. Kobarg, T. Weyrich, S. Brammer, C. Näther, U. Lüning, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2066–2074.
- [46] G. Turkoglu, G. Kayadibi Koygun, M. N. Z. Yurt, N. Demirok, S. Erbas-Cakmak, *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 9433–9437.
- [47] A. K. Schmidt, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2021**.
- [48] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [49] J. Bernhofen, *Bachelorarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2020**.
- [50] T. Mandal, A. Hossain, A. Dhara, A. Al Masum, S. Konar, S. K. Manna, S. K. Seth, S. Pathak, S. Mukhopadhyay, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2018**, *17*, 1068–1074.
- [51] D. Wetzel, U. Lüning, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202200983.
- [52] M. Schmittel, A. Ganz, D. Fenske, M. Herderich, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 353–359.
- [53] K. Jerje, *Masterarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2019**.
- [54] A. Stumper, T. D. Pilz, M. Schaub, H. Görls, D. Sorsche, K. Peuntinger, D. Guldi, S. Rau, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 3799–3810.
- [55] B. Chesneau, A. Passelande, P. Hudhomme, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 649–652.
- [56] J. Shi, Y. Li, X. Jiang, H. Yu, J. Li, H. Zhang, D. J. Trainer, S. W. Hla, H. Wang, M. Wang, X. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 1224–1234.
- [57] V. Grosshenny, F. M. Romero, R. Ziessel, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1491–1500.

- [58] C. Goze, C. Sabatini, A. Barbieri, F. Barigelletti, R. Ziessel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1293–1299.
- [59] M. Yu, J. K.-H. Wong, C. Tang, P. Turner, M. H. Todd, P. J. Rutledge, *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 37–41.
- [60] L.-F. Pan, X.-B. Wang, S.-S. Xie, S.-Y. Li, L.-Y. Kong, *Med. Chem. Commun.* **2014**, *5*, 609–616.
- [61] R. Satapathy, H. Padhy, Y.-H. Wu, H.-C. Lin, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16061–16072.
- [62] J. M. Lindley, I. M. McRobbie, O. Meth-Cohn, H. Suschitzky, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1980**, 982–994.
- [63] M. Hegde, K. S. Sharath Kumar, E. Thomas, H. Ananda, S. C. Raghavan, K. S. Rangappa, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 93194–93208.
- [64] N. Deepika, C. S. Devi, Y. P. Kumar, K. L. Reddy, P. V. Reddy, D. A. Kumar, S. S. Singh, S. Satyanarayana, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **2016**, *160*, 142–153.
- [65] D. O'Connor, A. Byrne, C. Dolan, T. E. Keyes, *New J. Chem.* **2018**, *42*, 3671–3682.
- [66] H. van der Salm, C. B. Larsen, J. R. W. McLay, M. G. Fraser, N. T. Lucas, K. C. Gordon, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 17775–17785.
- [67] D. L. Jameson, L. E. Guise, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1999–2002.
- [68] E. C. Constable, R. W. Handel, C. E. Housecroft, A. Farràn Morales, B. Ventura, L. Flamigni, F. Barigelletti, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4024–4034.
- [69] M. A. Hossain, N. Sattenapally, H. I. Parikh, W. Li, K. P. Rumbaugh, N. A. German, *Eur. J. Med. Chem.* **2020**, *185*, 111800.
- [70] S. B. Waghmode, G. Mahale, V. P. Patil, K. Renalson, D. Singh, *Synth. Commun.* **2013**, *43*, 3272–3280.
- [71] A. Fölster, *Aktuelle Arbeiten*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2022**.
- [72] H. Song, G. Liu, C. Fan, S. Pu, *J. Rare Earth* **2021**, *39*, 460–468.
- [73] P. Zhang, J. Wang, H. Huang, L. Qiao, L. Ji, H. Chao, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8907–8917.
- [74] Y. P. Barinova, A. I. Ilicheva, L. N. Bochkarev, V. A. Ilichev, Y. A. Kurskii, *Russ. J. Gen. Chem.* **2013**, *83*, 72–79.
- [75] L. Shi, B. Li, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2294–2302.

- [76] S. Amunugama, E. Asempa, R. C. Tripathi, D. Wanniarachchi, H. Baydoun, P. Hoffmann, E. Jakubikova, C. N. Verani, *Dalton Trans.* **2022**, 51, 8425–8436.
- [77] M. N. Patel, P. A. Dosi, B. S. Bhatt, *Med. Chem. Res.* **2012**, 21, 2723–2733.
- [78] Y. Zhao, Y. Zhou, K. M. O'Boyle, P. V. Murphy, *Bioorg. Med. Chem.* **2008**, 16, 6333–6337.
- [79] R. Laudien, I. Yoshida, T. Nagamura, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 1772–1777.
- [80] B. Sarkar, A. Mondal, Y. Madaan, N. Roy, A. Moorthy, Y.-C. Kuo, P. Paira, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 12257–12271.
- [81] C. Jin, J. Liu, Y. Chen, L. Zeng, R. Guan, C. Ouyang, L. Ji, H. Chao, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 12000–12010.
- [82] A. Patel, S. Y. Sharp, K. Hall, W. Lewis, M. F. G. Stevens, P. Workman, C. J. Moody, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, 14, 3889–3905.
- [83] C. Karunakaran, J. Jayabharathi, M. Venkatesh Perumal, V. Thanikachalam, P. Kumar Thakur, *J. Phys. Org. Chem.* **2013**, 26, 386–406.
- [84] B. Chen, P. Wang, Q. Jin, X. Tang, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, 12, 5629–5633.
- [85] D. G. Brown, N. Sanguantrakun, B. Schulze, U. S. Schubert, C. P. Berlinguette, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 12354–12357.
- [86] S. Ji, M. Shigeta, Y. Niko, J. Watanabe, G.-I. Konishi, *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 7103–7106.
- [87] J. Frey, T. Kraus, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 7584–7594.
- [88] H. C. Guo, R. H. Zheng, H. J. Jiang, *Org. Prep. Proced. Int.* **2012**, 44, 392–396.
- [89] S. Li, H. Zhao, M. Chen, J. Wang, W. Zhong, Z. Jiang, D. Liu, H. Liu, P. Wang, *Chem. Commun.* **2021**, 57, 12832–12835.
- [90] G. R. Newkome, T. J. Cho, C. N. Moorefield, R. Cush, P. S. Russo, L. A. Godinez, M. J. Saunders, P. Mohapatra, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 2946–2954.
- [91] K. C. Park, K. Yoshino, H. Tomiyasu, *Synthesis* **1999**, 2041–2044.
- [92] A. I. Baba, W. Wang, W. Y. Kim, L. Strong, R. H. Schmehl, *Synth. Commun.* **1994**, 24, 1029–1036.
- [93] W. Yang, T. Nakano, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 17269–17272.

- [94] O. Dumele, B. Schreib, U. Warzok, N. Trapp, C. A. Schalley, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 14103–14107; *Int. Ed.* **2017**, *56*, 1152–1157.
- [95] X. Wang, V. Ervithayasuporn, Y. Zhang, Y. Kawakami, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1282–1284.
- [96] Z. Li, F. W. Fowler, J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 634–643.
- [97] A. H. Romero, H. Cerecetto, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 1853–1865.
- [98] Q. Fan, Y. Liu, Z. Hao, C. Li, Y. Wang, H. Tan, W. Zhu, Y. Cao, *Scie. China Chem.* **2015**, *58*, 1152–1158.
- [99] A. E. Wendlandt, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 506–512.
- [100] Y. Shao, H. Zheng, Z. Wu, L. Huang, J. Tong, M. Wu, X. Sun, *J. Chem. Res.* **2017**, *41*, 504–508.
- [101] Z. Shoufei, H. Mengyang, H. Qiao, W. Lixin **2018**, Chinesisches Patent: CN107586296A.
- [102] R. H. Zheng, H. C. Guo, H. J. Jiang, K. H. Xu, B. B. Liu, W. L. Sun, Z. Q. Shen, *Chin. Chem. Lett.* **2010**, *21*, 1270–1272.
- [103] S. Yin, J. Zhang, H. Feng, Z. Zhao, L. Xu, H. Qiu, B. Tang, *Dyes Pigm.* **2012**, *95*, 174–179.
- [104] P.-C. Yang, H.-W. Wen, C.-W. Huang, Y.-N. Zhu, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 87680–87689.
- [105] A. D. Chavez, A. M. Evans, N. C. Flanders, R. P. Bisbey, E. Vitaku, L. X. Chen, W. R. Dichtel, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 3989–3993.