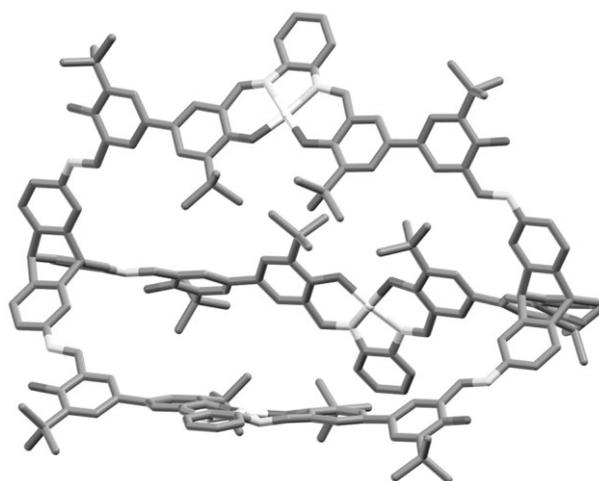


**Funktionalisierte Metallsalphenone als  
Bausteine für poröse Materialien und  
diskrete [2+3]-Käfigverbindungen**



Dissertationsschrift

Fabian Uhrmacher

Heidelberg

2021



# INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde  
der Gesamtfakultät für Mathematik,  
Ingenieur- und Naturwissenschaften  
der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von

**M.Sc. Fabian Uhrmacher**

aus Lahnstein

Dezember 2021

Tag der mündlichen Prüfung: 21.01.2022



**Funktionalisierte Metallsalphenone als  
Bausteine für poröse Materialien und  
diskrete [2+3]-Käfigverbindungen**

Erstgutachter: Prof. Dr. Michael Mastalerz

Zweitgutachterin: Jun.-Prof. Dr. Eva Blasco



Diese Arbeit wurde von Juli 2017 bis Juni 2021 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Michael Mastalerz am Organisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls Universität zu Heidelberg angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Fabian Uhrmacher, Sven M. Elbert, Frank Rominger, Michael Mastalerz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, accepted Manuscript: „*Synthesis of Large [2+3] Salicylimine Cages with Embedded Metal-Salphen Units*“. DOI: 10.1002/ejic.202100864

Poster:

Fabian Uhrmacher, Michael Mastalerz, *Porous Organic Polymers (POPs)*, **2019**, Heidelberg: „*Porous Metal-Salphen Polymers via Cross-Coupling Reactions*“.

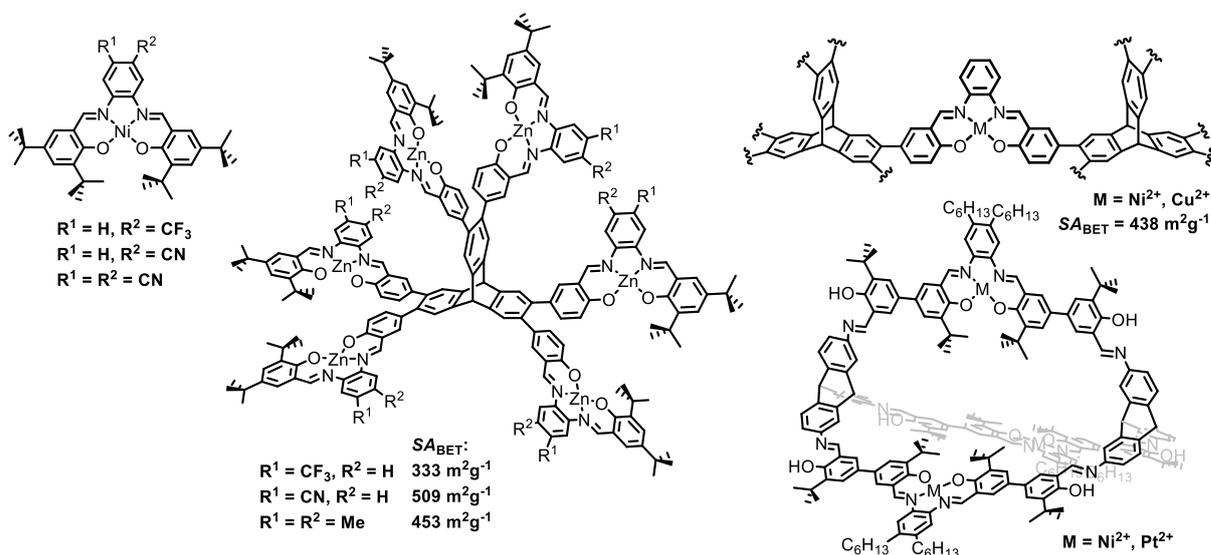


## Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der Funktionalisierung von Metallsalphenen mit Ni-, Cu-, Zn- und Pt-zentren, welche im Zuge dieser Dissertation zur Darstellung poröser polymerer Materialien sowie diskreter Käfigverbindungen verwendet wurden.

Zu Beginn wurde der Einfluss elektronenziehender Gruppen auf absorptions-spektroskopische Eigenschaften monometallischer Nickelsalphenkomplexe durch Einführung von Cyano- und Trifluormethylsubstituenten an deren Phenylenbrücken untersucht. Dieses Konzept der Funktionalisierung wurde auf sechsfache Zinksalphenkomplexe mit Triptycengrundkörpern übertragen. Gassorptionsmessungen zeigten, dass die Komplexe mit spezifischen Oberflächen zwischen  $SA_{\text{BET}} = 333\text{-}509\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  ( $\text{N}_2$ , 77 K) bis zu 2.1 Gew.-% Methan und 14.5 Gew.-% Kohlenstoffdioxid in Abhängigkeit der funktionellen Gruppen adsorbieren.

Palladium-katalysierte Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktionen zwischen borylierten Metallsalphenen und Hexabromtriptycen führten zur Bildung poröser Ni- und Cu-Polymere. Durch Gassorptionsmessungen konnte für das Nickelpolymer eine spezifische Oberfläche von  $SA_{\text{BET}} = 438\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  ( $\text{N}_2$ , 77 K) ermittelt werden, wohingegen das Kupferderivat „Porosität ohne Poren“ demonstriert, was sich durch selektive Adsorption von Kohlenstoffdioxid verdeutlicht.



Zweifach Boronsäure-funktionalisiertes Nickelsalphen wurde in Kondensationsreaktionen zu einem zweidimensionalen gestaffelten Boroxin-Netzwerk mit  $SA_{\text{BET}} = 63\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  ( $\text{N}_2$ , 77 K) umgesetzt. Des Weiteren wurden trinukleare Ni- und Pt-Käfigverbindungen mit kovalent gebundenen Salicylimineinheiten ausgehend von Triptycenkörpern synthetisiert.

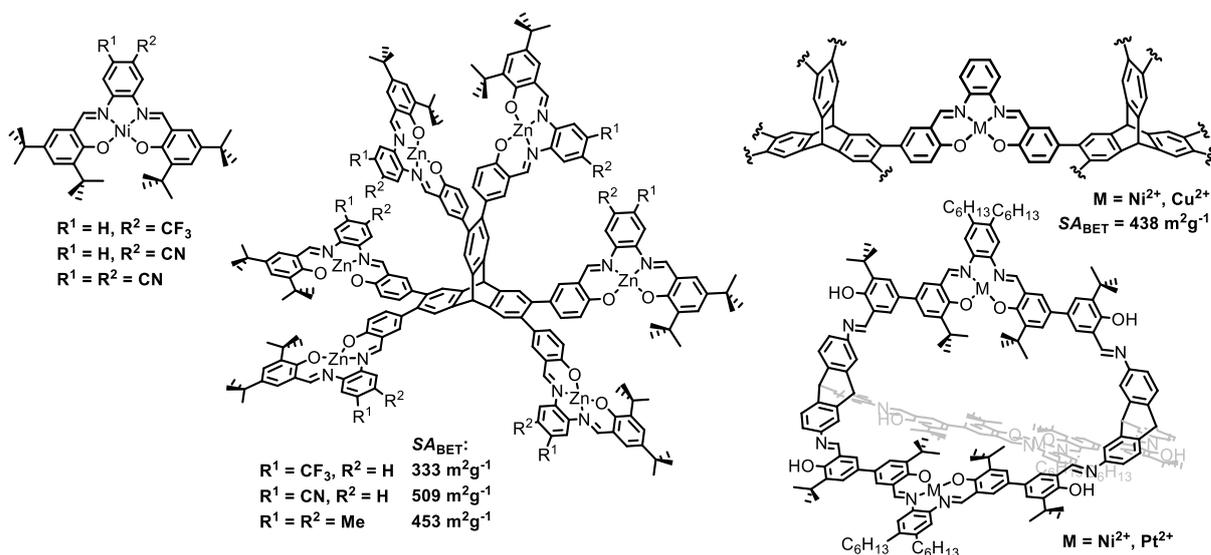


## Abstract

This work sheds light on the mechanisms and implications of various motifs of functionalisation by investigating Ni-, Cu-, Zn- and Pt-salphenes. Such complexes were synthesised over the course of this thesis and used as starting materials for porous polymer materials or discrete cage compounds.

The influence of electron withdrawing cyano- and trifluoromethyl-groups on the phenylene-bridges of monometallic Ni(II)salphen complexes was studied via absorption spectroscopy. This concept of functionalisation was transferred to hexanuclear Zn(II)salphen complexes based on triptycene. These sixfold metallated complexes were investigated via gas sorption measurements to study the influence of the functional substituents. It could be shown that the Zn(II)salphenes possess permanent porosity with specific surface areas ranging from  $SA_{\text{BET}} = 333\text{-}509\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  ( $\text{N}_2$ , 77 K) and adsorb as much as 2.1 Gew.-% of methane and 14.5 Gew.-% of carbon dioxide, depending on the functional groups.

Borylated metal salphenes were converted with hexabromotriptycene in palladium-catalysed Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions to obtain porous Ni- and Cu-polymers. Gas sorption measurements revealed a specific surface area of  $SA_{\text{BET}} = 438\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  ( $\text{N}_2$ , 77 K) for the Ni-polymer, whereas the copper derivative demonstrated “porosity without pores” which was deduced from selective adsorption of carbon dioxide.



Twofold functionalised boronic acid nickel-salphen was condensed to a two-dimensional boroxine-framework in staggered conformation with  $SA_{\text{BET}} = 63\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  ( $\text{N}_2$ , 77 K). Furthermore covalently bound [2+3] Ni- and Pt-salphen cages with a triptycene-backbone were synthesized via imine condensation reactions. The obtained salicylimine cages possess the largest intrinsic void reported to date with three metal centres per cage molecule.



# INHALTSVERZEICHNIS

<b>I</b>	<b>THEORETISCHER TEIL .....</b>	<b>1</b>
<b>1.</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1.	Poröse Materialien.....	1
1.2.	Poröse Koordinationspolymere und metallorganische Gerüstverbindungen.....	2
1.3.	Kovalent gebundene poröse organische Polymere .....	8
1.3.1.	Amorphe poröse Polymere.....	8
1.3.2.	Kristalline kovalente Netzwerke .....	11
1.4.	Metallsalen- und -salphenkomplexe in der organischen Chemie .....	14
1.4.1.	Salphene und deren Rolle als funktionelle Materialien.....	14
1.4.2.	Salene und Salphene als Bausteine für Polymere und poröse Materialien.....	17
1.5.	Organische Käfigverbindungen.....	20
<b>2.</b>	<b>Zielsetzung.....</b>	<b>25</b>
<b>3.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>27</b>
3.1.	Funktionalisierte Nickelsalphenkomplexe .....	27
3.1.1.	Synthese funktionalisierter Nickelsalphenkomplexe .....	30
3.1.2.	NMR- und absorptionspektroskopische Eigenschaften der funktionalisierten Nickelsalphene..	33
3.1.3.	Elektrochemische Eigenschaften der funktionalisierten Nickelsalphene .....	37
3.1.4.	Zusammenfassung.....	40
3.2.	Funktionalisierte hexanukleare Zinksalphen-Triptycenkomplexe.....	40
3.2.1.	Synthese der Monoimin-Präkursoren.....	42
3.2.2.	Synthese der funktionalisierten hexanuklearen Zinksalphen-Triptycenkomplexe .....	44
3.2.3.	NMR- und absorptionspektroskopische Untersuchungen der hexanuklearen Komplexe.....	47
3.2.4.	Gassorptionseigenschaften der hexanuklearen Zinksalphenkomplexe .....	51
3.2.5.	Zusammenfassung.....	58
3.3.	Triptycenbasierte Polymere durch Palladium-katalysierte Kreuzkupplung von Metallsalphenen .....	59
3.3.1.	Synthese der Boronsäureester-Salphenderivate .....	60
3.3.2.	Synthese der Metallsalphen-Triptycen-Polymere .....	66
3.3.3.	Synthese poröser Salphenpolymernetzwerke mit Cu- und Pt-Zentren.....	73
3.3.4.	Gassorptionmessungen der kreuzgekuppelten Salphen-Triptycenpolymere .....	80
3.3.5.	Zusammenfassung.....	87
3.4.	Synthese eines Nickelsalphen-COFs .....	88
3.4.1.	Synthese des Diboronsäure-Nickelsalphenbausteins .....	88
3.4.2.	Synthesestrategien für ein Nickelsalphen-basiertes Boronsäureester-COF mit Hexahydroxytriphenylen .....	93
3.4.1.	Darstellung eines Nickelsalphen-Boroxin-COFs .....	105
3.4.2.	Zusammenfassung.....	112
3.5.	[2+3]-Salphen-Triptycen-Käfigverbindungen.....	113

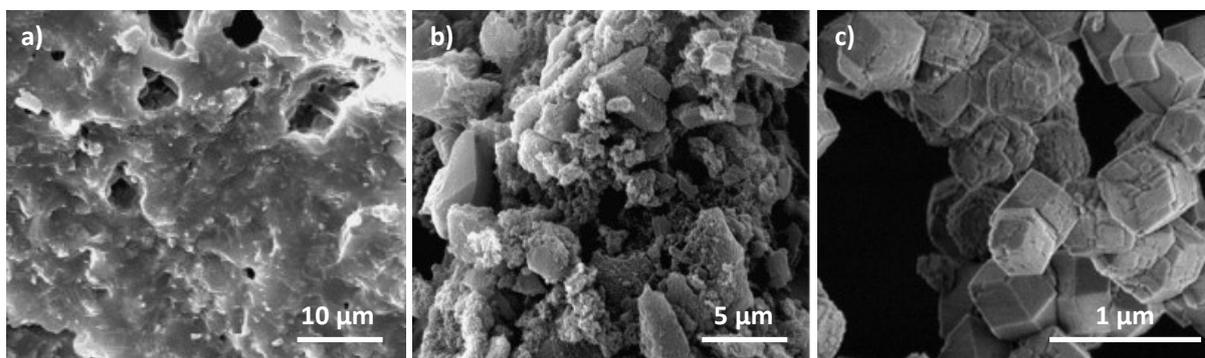
3.5.1. Synthese geeigneter Metallsalphen-Käfigpräkursoren .....	113
3.5.2. Synthese Triptycen-basierter [2+3]-Metallsalphen-Käfige mit Nickel- und Platin-Zentren .....	121
3.5.3. Absorptionsspektroskopische Untersuchungen der Käfigverbindungen .....	133
3.5.4. Zusammenfassung .....	135
<b>4. Zusammenfassung.....</b>	<b>137</b>
<b>II EXPERIMENTELLER TEIL/EXPERIMENTAL SECTION .....</b>	<b>141</b>
<b>1. General Remarks .....</b>	<b>141</b>
1.1. Analytical Methods.....	141
1.2. Solvents.....	143
1.3. Chemicals and Reagents .....	144
1.4. Gases for Gas Sorption Measurements .....	145
<b>2. Synthetic Procedures .....</b>	<b>146</b>
2.1. Compounds of chapter 3.1 .....	146
2.2. Compounds of chapter 3.2.....	150
2.3. Compounds of chapter 3.3.....	159
2.4. Compounds of chapter 3.4.....	164
2.5. Compounds of chapter 3.5.....	166
<b>III LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>183</b>
<b>IV ANHANG .....</b>	<b>197</b>
<b>1. NMR-Spektren .....</b>	<b>197</b>
<b>2. IR-Spektren .....</b>	<b>239</b>
<b>3. Kristallstrukturdaten.....</b>	<b>252</b>
<b>4. Pulverdiffraktogramme .....</b>	<b>260</b>
<b>5. Gassorptionsdaten.....</b>	<b>263</b>
<b>6. Abkürzungsverzeichnis.....</b>	<b>270</b>
<b>7. Danksagung .....</b>	<b>272</b>

# I Theoretischer Teil

## 1. Einleitung

### 1.1. Poröse Materialien

Im wissenschaftlichen Sprachgebrauch beschreibt der Term Porosität die Beschaffenheit eines Materials in Bezug auf dessen Durchsetzung mit Hohlräumen in dimensionsloser Form.<sup>[1]</sup> Je poröser ein Stoff ist, desto geringer ist im Gegenzug dessen Dichte, was sich in verschiedensten Anwendungsbereichen zunutze gemacht wird. Dämmstoffe isolieren Schall und Wärme durch Hohlräume im Material,<sup>[2]</sup> Leichtbeton mit geringen Trockenrohdichten dient insbesondere beim Bau von Brücken und lastabtragenden Strukturen,<sup>[3]</sup> und in den Geowissenschaften dient Porosität als Maß für die Unterscheidung verschiedener Sedimente.<sup>[4]</sup> In der materialwissenschaftlichen Chemie ist Porosität eine charakterisierbare Größe welche anhand verschiedener Bezugspunkte definiert wird. So wurden poröse Materialien 1985 von der internationalen Union für reine und angewandte Chemie (engl.: *International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC) in Abhängigkeit des Porendurchmessers in drei Klassen unterteilt. Bei Poren mit einem Durchmesser kleiner als 2 nm spricht man von mikroporösen Stoffen, zwischen 2 und 50 nm von mesoporösen und bei einem Durchmesser größer als 50 nm von makroporösen Materialien.<sup>[5]</sup> Poröse molekulare Gläser sind die wichtigsten Vertreter der Materialien mit strukturierten Makroporen, welche je nach Herstellungsverfahren Porengrößen im Bereich von 1 bis 1000 nm aufweisen können. Sie werden durch thermische Schmelzen von Natriumborsilicaten hergestellt und lassen sich beispielsweise als Trägermaterialien in der Gaschromatographie einsetzen (Abbildung 1a).<sup>[6]</sup>



**Abbildung 1** Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen funktioneller Materialien verschiedener Porositäten; a) Poröses Glas ( $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , LZSA) gesintert bei 850 °C (modifizierte Abbildung aus Ref.<sup>[7]</sup> mit freundlicher Genehmigung von Elsevier Ltd.© 2008); b) Aktivkohle (modifizierte Abbildung aus Ref.<sup>[8]</sup> mit freundlicher Genehmigung von Elsevier Ltd.© 2011); c) Synthetische Zeolithkristalle (Abbildung nach CC-BY-Lizenz 3.0).<sup>[9]</sup>

Im meso- und makroporösen Bereich spielen Aktivkohlen eine entscheidende Rolle, welche aufgrund ihres Herstellungsprozesses und ihrer amorphen Struktur eine breite Porengrößenverteilung besitzen (Abbildung 1b). Sie werden vor allem als Adsorptionsmittel für Giftstoffe und Verunreinigungen in der Chemie,<sup>[10]</sup> Pharmazie oder der Aufbereitung von Trinkwasser<sup>[8]</sup> eingesetzt und dienen als Trägermaterial in der heterogenen Katalyse, wie beispielsweise der Palladium-katalysierten Reduktion von Olefinen.<sup>[10]</sup> In der Klasse der mikroporösen Materialien werden Zeolithe als Vorreiter angesehen (Abbildung 1c). Diese natürlich vorkommenden mikroporösen Aluminosilikate wurden erstmals vom schwedischen Mineralogen Axel Fredrik Cronstedt im Jahr 1756 beschrieben, welcher bei schnellem Erhitzen von Stilbit die Entwicklung von Wasserdampf beobachtete.<sup>[11]</sup> Er schloss daraus, dass Wasser vom Gestein selbst adsorbiert wurde, was auf das Vorhandensein von Poren im Material hindeutete. Der Name Zeolith leitet sich vom griechischen *zéō* („sieden“) und *lithos* („Stein“) ab, was die Eigenschaft des siedenden Gesteins verdeutlicht. Heutzutage lassen sich Zeolithe mit spezifischen Eigenschaften gezielt darstellen und werden in vielen alltäglichen Bereichen eingesetzt, beispielsweise als Ionentauscher zur Wasserenthärtung<sup>[12]</sup> oder als Wärmetauscher im selbstkühlenden Bierfass.<sup>[13]</sup>

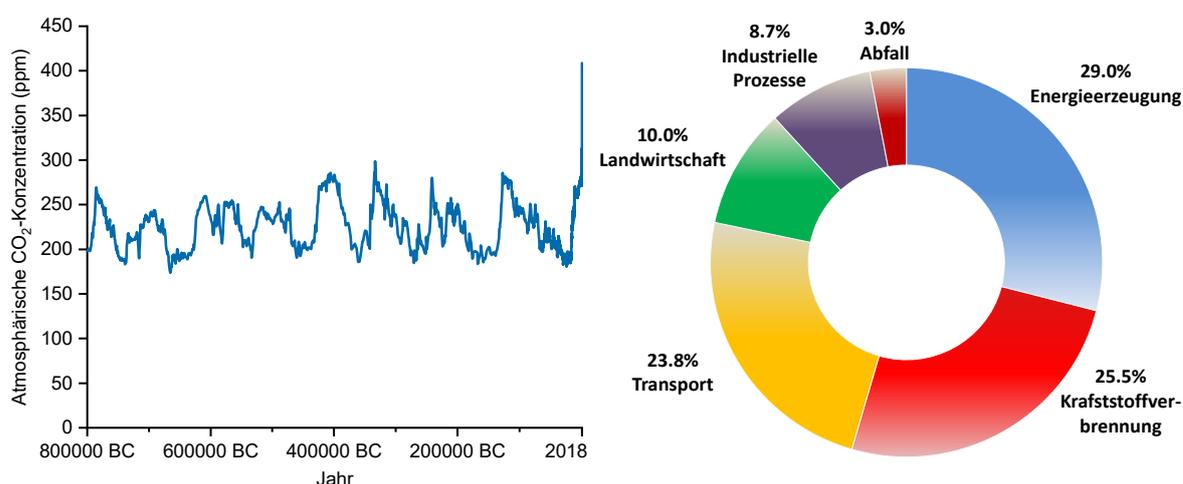
## 1.2. Poröse Koordinationspolymere und metallorganische Gerüstverbindungen

Poröse funktionelle Materialien können jedoch einen weitaus größeren Nutzen erfüllen, als uns den Alltag zu erleichtern. Durch gezielte Synthesen unter kontrollierten Bedingungen lassen sich weitläufige zwei- und dreidimensionale Strukturen mit designierten funktionellen Eigenschaften realisieren. Als Vorreiter solcher Verbindungen werden Koordinationspolymere gehandelt, welche auf der Verknüpfung organischer Monomere mit anorganischen Metallzentren basieren.<sup>[14]</sup> Der Term „Koordinationspolymer“ wurde erstmal 1916 von Y. Shibata verwendet, um Di- und Trimere verschiedener Kobaltsalze zu beschreiben.<sup>[15]</sup> In der weiteren Entwicklung wurde der Begriff metallorganischer Polymere geprägt,<sup>[16]</sup> welche seit Ende des 20. Jahrhunderts als metallorganische Gerüstverbindungen (engl.: *Metal Organic Frameworks*, MOFs) bezeichnet werden.<sup>[17]</sup> Die Morphologien und Zusammensetzungen solcher Netzwerke sind abhängig von der Wahl der tektonischen<sup>1</sup> Linker<sup>[18]</sup> und komplexierten Metallzentren, welche gemeinsam sogenannte sekundäre

---

<sup>1</sup> Altgriechisch: *tektónikós* „die Baukunst betreffend“, beschreibt in der supramolekularen Chemie die strukturweisende Eigenschaft von Molekülen, basierend auf spezifischen Wechselwirkungen miteinander.

Baueinheiten (auch genannt SBU, *Secondary Building Unit*) bilden. Die daraus resultierenden Verbindungen finden Anwendung in Bereichen der Katalyse,<sup>[19]</sup> in optischen und chemischen Sensoren,<sup>[20]</sup> oder werden als Materialien für die Separation<sup>[21]</sup> und Speicherung<sup>[22]</sup> von Gasen eingesetzt. Mit der rasanten Zunahme der globalen Temperatur,<sup>[23]</sup> bedingt durch den menschengemachten Klimawandel,<sup>[24]</sup> ist die Suche nach alternativen Energieträgern und Materialien zur Speicherung von Gasen und zur Trennung von Gasgemischen stetig in den Vordergrund gerückt. Die Erderwärmung wird dabei maßgeblich durch den Ausstoß klimaschädlicher Treibhausgase, allen voran Kohlenstoffdioxid, vorangetrieben.<sup>[25]</sup> Den größten Anteil bilden Emissionen, welche durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe verursacht werden. Im Verlauf der Erdgeschichte konnten regelmäßige natürliche Schwankungen des atmosphärischen Kohlenstoffdioxidgehalts nachgewiesen und beobachtet werden. Milan Milanković hat dieses Phänomen 1941 erstmals betrachtet und dies mit der schwankenden Exzentrizität der Erdbahn um die Sonne – den sogenannten Milanković-Zyklen – erklärt.<sup>[26]</sup> Jedoch ist seit dem industriellen Zeitalter ein unnatürlich schneller Anstieg der globalen atmosphärischen Konzentration an CO<sub>2</sub> zu verzeichnen (Abbildung 2 links). Die Nationale Ozean- und Atmosphärenbehörde (engl.: *National Oceanic and Atmospheric Administration*, NOAA) des Handelsministeriums der Vereinigten Staaten von Amerika meldete im März 2021 eine atmosphärische CO<sub>2</sub>-Konzentration von 418 ppm auf der Messstation des Mauna Loa in Hawaii.<sup>2</sup>



**Abbildung 2** links: Globale atmosphärische CO<sub>2</sub>-Konzentration in ppm (parts per million, Anteile pro Million) im zeitlichen Verlauf der Erdgeschichte, Daten entnommen aus Ref.<sup>[27]</sup> und den Earth System Research Laboratories, abgerufen unter <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>; rechts: Anteile der CO<sub>2</sub>-Emissionen in Europa, gegliedert in verschiedene Sektoren, Daten entnommen von der Europäischen Umweltagentur, abgerufen unter <https://ec.europa.eu/eurostat/cache/infographs/energy/bloc-4a.html>.

<sup>2</sup> Quelle: <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>, abgerufen am 27.04.2021.

Allein im Vergleich zum Vorjahr ist die Konzentration an Kohlenstoffdioxid in der Atmosphäre um knapp 3 ppm gestiegen (415 ppm im März 2020). Im Jahr 1750 lag dieser Wert noch bei ungefähr 277 ppm,<sup>[28]</sup> wobei der Anteil an weltweit jährlich freiwerdendem Kohlenstoffdioxid kontinuierlich zunahm im letzten Jahrhundert. In den 1960er Jahren lag die Emission bei  $3.0 \pm 0.2 \text{ GtC} \cdot \text{a}^{-1}$  ( $\text{GtC} \cdot \text{a}^{-1}$  = Gigatonnen Kohlenstoff pro Jahr), zwischen 2010 und 2019 wurden bereits  $9.4 \pm 0.5 \text{ GtC} \cdot \text{a}^{-1}$  ausgestoßen.<sup>[29]</sup> Die größten Anteile wurden dabei im Jahr 2016 von China (25%), den USA (16%), der EU (10%) und Indien (6%) freigesetzt. In der europäischen Union werden die CO<sub>2</sub>-Emissionen hauptsächlich durch Energieerzeugung, Kraftstoffverbrennung und den Transportsektor verursacht (Abbildung 2 rechts). Viele Stimmen verlangen somit nach der offiziellen Einführung des Begriffs „Anthropozän“ zur Bezeichnung einer neuen geochronologischen Epoche, welche den Einfluss der Menschheit auf die Veränderung der geologischen, biologischen und atmosphärischen Vorgänge verdeutlichen soll.<sup>[30]</sup>

Demnach liegt es in der Verantwortung der Menschheit, Initiative gegen den Klimawandel zu ergreifen und nach Alternativen für Treibstoffe und Energieträger zu suchen. Zukunftsweisende Technologien wie wasserstoffbetriebene Fahrzeuge finden bereits zum Teil Anwendung, jedoch sind die Möglichkeiten in diesen Bereichen noch nicht ausgeschöpft. So hat sich die EU zum Ziel gesetzt, von 2020 bis 2024 Wasserstoff mit einer Elektrolyseleistung von mindestens 6 Gigawatt in einem Umfang von bis zu 1 Million Tonnen zu produzieren, um bis zum Jahr 2050 klimaneutral zu werden.<sup>3</sup> Die Nationale Energiebehörde der USA hat in einem 2020 veröffentlichten Wasserstoff-Programmplan spezifisch auf Kohlenstoffdioxid- und Wasserstoffspeicherung mithilfe funktioneller Materialien wie Metallhydriden, mikroporösen Aktivkohlen oder metallorganischen Gerüstverbindungen hingewiesen.<sup>4</sup> Dabei wird angestrebt, Wasserstofftechnologien soweit auszubauen, dass eine Energieeffizienz von 2.2 kWh/kg mit einem Preis von 8 \$/kWh im Transportsektor ermöglicht werden kann.

Ein wichtiger Anhaltspunkt bei der Synthese retikulärer<sup>5</sup> metallorganischer Netzwerke ist demnach die Implementierung permanenter Porosität durch Bildung von Hohlräumen im Material, was sich letztlich in den verschiedenen Anwendungsgebieten zunutze gemacht wird. So wurden anfangs spezifische Oberflächen von  $S_{\text{La}} = 2900 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$  (für MOF-5, berechnet

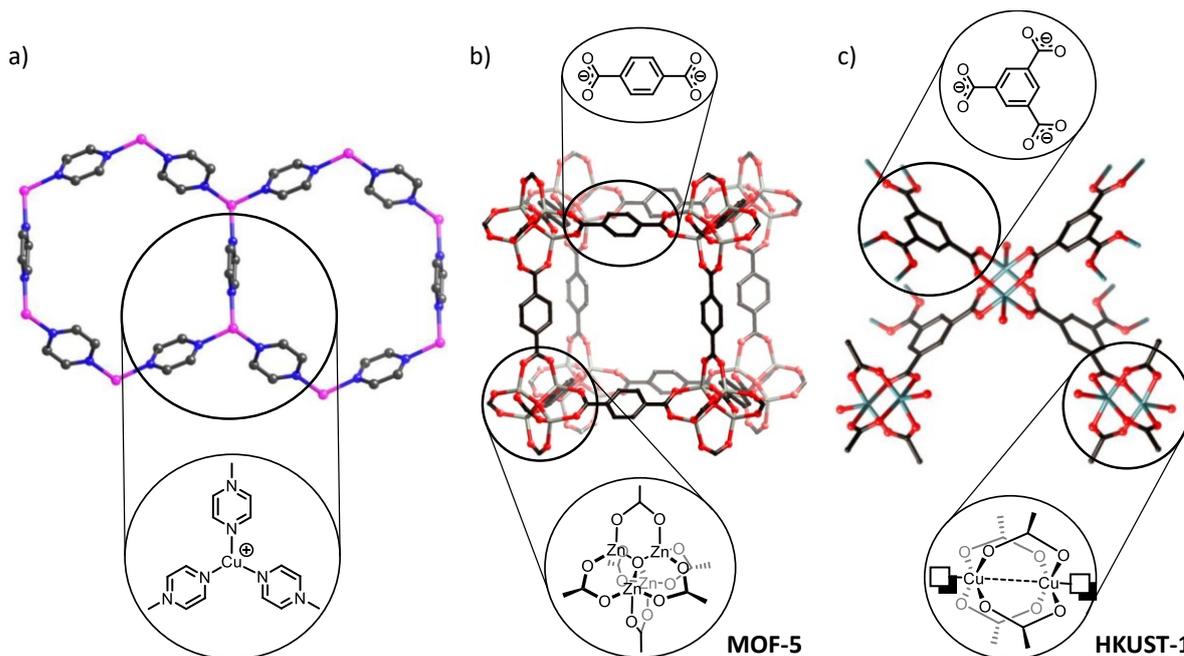
---

<sup>3</sup> Quelle: [https://ec.europa.eu/germany/news/20200708-wasserstoffstrategie\\_de](https://ec.europa.eu/germany/news/20200708-wasserstoffstrategie_de), abgerufen am 28.04.2021.

<sup>4</sup> Quelle: <https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/hydrogen-program-plan-2020.pdf>, abgerufen am 28.04.2021.

<sup>5</sup> Retikulär: netzartig verzweigt.

nach dem Langmuir-Modell)<sup>[31]</sup> erreicht, welche zu dieser Zeit mit keinem Material dieser Art zu vergleichen waren. Die enorme Popularität der MOFs in der Wissenschaft führte zu einer regelrechten Publikationswelle und resultierte in der Synthese einer Vielzahl hochporöser Netzwerkverbindungen.<sup>[22c, 32]</sup> Dabei wurden Verbindungen mit Oberflächen von bis zu  $S_{\text{BET}} = 7140 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  synthetisiert (für NU-110, benannt nach der Northwestern University, Illinois),<sup>[33]</sup> was jedoch Grundlage für eine Diskussion der Gültigkeit der BET-Methode bei der Bestimmung solch hoher Oberflächen wurde.<sup>[34]</sup>



**Abbildung 3** Darstellung verschiedener metallorganischer Koordinationspolymere mit hervorgehobenen Ausschnitten der Linkermoleküle (SBUs) und Metallzentren, entnommen aus Ref.<sup>[14]</sup> mit freundlicher Genehmigung von Walter de Gruyter GmbH, Copyright 2013; a) Koordinationspolymer nach S. Kitagawa *et al.*,<sup>[35]</sup> b) MOF-5 nach O. Yaghi *et al.*,<sup>[31]</sup> c) HKUST-1 nach I. D. Williams *et al.*,<sup>[36]</sup> grau: Kohlenstoff, blau: Stickstoff, rot: Sauerstoff, magenta/silber: Kupfer, hellgrau: Zink; Wasserstoffatome sind zur vereinfachten Ansicht nicht dargestellt.

Die Chemiker Kubel und Strähle stellten bereits 1981 verschiedene eindimensionale Koordinationspolymere zweiwertigen Cobalts und Eisens vor, welche zur Anwendung als elektrische Leiter von Interesse waren. Im Folgejahr berichteten sie von Glyoximato-Bipyridin-Komplexen der mit Cobalt- und Eisenzentren, welche röntgenkristallographisch charakterisiert und deren Struktur entschlüsselt wurden.<sup>[37]</sup>

Im Jahr 1992 wurden erstmals Koordinationspolymere vorgestellt, welche zu dieser Zeit noch nicht als metallorganische Gerüstverbindungen bezeichnet wurden.<sup>[35]</sup> Durch Umsatz von Tetramethylpyrazins mit Kupferchlorathexahydrat in Aceton wurde ein eindimensional verzweigtes Polymer geschaffen, was per Einkristallröntgenanalyse charakterisiert werden konnte. Auf gleiche Weise wurde durch Verwendung von

Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat ein zweidimensionales kristallines Kupfernetzwerk mit Pyrazin dargestellt, was ebenso röntgenspektroskopisch charakterisiert werden konnte (Abbildung 3a). Die Analyse zeigte, dass die Kupferkationen verzerrt tetrahedral von drei Stickstoffen der Pyrazinlinker sowie einem Molekül Acetonitril (in der Abbildung nicht dargestellt) in einer sesselartigen Struktur komplexiert werden. Somit wurde an diesem Beispiel eine der ersten zweidimensionalen metallorganischen Gerüstverbindungen charakterisiert.

Bekannte Vertreter dreidimensional vernetzter metallorganischer Gerüstverbindungen sind die in Abbildung 3 dargestellten MOF-5 und HKUST-1<sup>6</sup>. Das MOF-5, auch genannt IRMOF-1,<sup>7</sup> basiert auf tetraedrischen Zn<sub>4</sub>O-Clustern, welche in oktaedrischer Geometrie von je sechs Terephthalat-Linkern umgeben sind (siehe Hervorhebungen in Abbildung 3b). In Abhängigkeit der Orientierung der Terephthalat-Linker werden Poren mit Durchmessern von 13.8 Å oder 9.2 Å geschaffen. Durch Variation der Linkermoleküle konnten zudem weitere isoretikuläre Netzwerke geschaffen werden (IRMOF-6 und IRMOF-8), welche sich durch spezifische Oberflächen zwischen  $S_{\text{ABET}} = 2500\text{-}3000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  auszeichnen.<sup>[38]</sup> Diese MOFs eignen sich zur Speicherung klimarelevanter Gase. So nimmt MOF-5 bis zu 7.1 Gew.-% an Wasserstoff bei 77 K und 40 bar auf, was es zu einem interessanten Material für die Wasserstofftechnologie macht.

Mit seiner Schaufelradstruktur ist die sekundäre Baueinheit des HKUST-1 in vielerlei Hinsicht besonders (Abbildung 3c). Die binären Kupferzentren sind von vier Carboxylatfunktionen der Trimesinsäure (hervorgehoben in Abbildung 3c) umgeben, wodurch sich quadratische Poren von 9 Å Kantenlänge ausbilden. Mit einer spezifischen Oberfläche von  $S_{\text{ABET}} = 692 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  kann hier nicht von ausgesprochen hoher Porosität gesprochen werden, jedoch führen die freien Koordinationsstellen an den Kupferzentren zu selektiven Adsorptionseigenschaften gegenüber Gasgemischen. So adsorbiert das Material bevorzugt Kohlenmonoxid aus Gemischen mit Wasserstoff oder Stickstoff bei 298 K.<sup>[39]</sup> Neben monometallischen Derivaten mit beispielsweise Ni-<sup>[40]</sup> oder Zn-Zentren<sup>[41]</sup> lassen sich zudem multimetallische Analoga durch direkte Synthese oder postsynthetische Modifikationen darstellen.<sup>[42]</sup> Die Wahl der Metalle und Linkermoleküle hat direkten Einfluss auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Gerüstverbindungen. So lassen sich Kupfer-basierte Netzwerke durch Inkorporation von N,N'-Dimethylethyldiamin

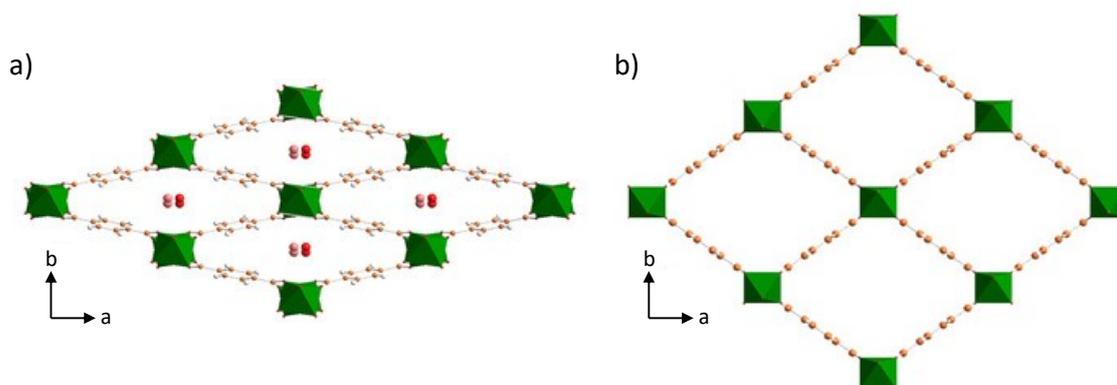
---

<sup>6</sup> HKUST für Hong Kong University of Science and Technology.

<sup>7</sup> IR für isoretikulär, gleichartig vernetzt.

modifizieren, wodurch eine Selektivität von 327 bezüglich eines Gasgemischs von 0.15 bar  $\text{CO}_2$  und 0.75 bar  $\text{N}_2$  bei Raumtemperatur erreichen.<sup>[43]</sup> Ähnlich beeindruckende Selektivitäten konnten für ein Zn-MOF für die Trennung eines 50:50-Kohlenstoffdioxid/Methan-Gasgemischs, wie es in Mülldeponien vorkommt (siehe Kapitel 0), erzielt werden. Bei Normaldruck und 20 °C wurde  $\text{CO}_2$  anhand berechneter Modelle mit dem Faktor 295 aus dem Gemisch adsorbiert.<sup>[44]</sup>

Neben klimaschädlichen Gasen lassen sich weitere Gastmoleküle mithilfe metallorganischer Gerüstverbindungen speichern und gezielt freisetzen. Ein bekanntes Beispiel stellt das MIL-53<sup>8</sup> dar, welches im Jahr 2004 vorgestellt wurde.<sup>[45]</sup> Diese eingehend untersuchte Netzwerkstruktur, welche solvothermal aus Aluminiumnitrat und Terephthalsäure dargestellt wurde, zeigt reversibles Adsorptionsverhalten gegenüber Wassermolekülen bei Raumtemperatur, was zur Expansion und Kontraktion der Poren führt.



**Abbildung 4** „Atmen“ des MIL-53, dargestellt am Beispiel des MIL-53(Cr)<sup>[46]</sup> mit Chrom-Zentren, a) kontrahierte Form mit adsorbierten Wassermolekülen, b) expandierte Form mit leeren Porenkanälen; modifizierte Abbildung entnommen aus Ref.<sup>[47]</sup> mit freundlicher Genehmigung von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Copyright 2018.

Dieses „Atmen“ führt dazu, dass sich die Kristallstruktur des Netzwerks verändert, um Wassermoleküle zu adsorbieren oder freizusetzen, wie röntgenkristallographische Untersuchungen zeigten. Ein praktisches Beispiel wurde 2018 präsentiert, wobei das mikrokristalline MOF-801<sup>[48]</sup> als Filtermaterial zur Gewinnung von Trinkwasser aus der Luft verwendet wurde.<sup>[49]</sup> In Gebieten mit einer Luftfeuchtigkeit von unter 20% konnten durch Sonneneinstrahlung pro Tag bis zu 2.8 L Wasser pro Kilogramm des Materials generiert werden, was als kosten- und energiearme Alternative zur Trinkwassergewinnung in trockenen Gebieten eingesetzt werden kann.

<sup>8</sup> MIL für Matériaux de l'Institut Lavoisier.

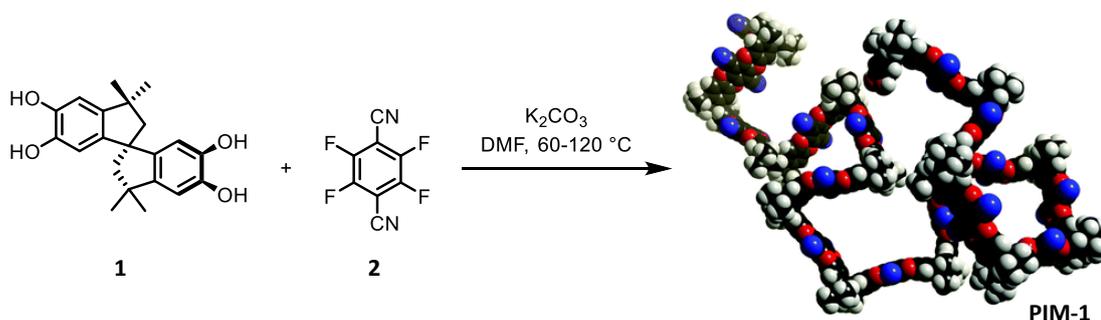
### 1.3. Kovalent gebundene poröse organische Polymere

Mit den anorganischen Vertretern der porösen Materialien als Vorbild wird seit rund drei Jahrzehnten an der Imitation solcher Strukturen mit dem Ziel der Implementierung designierter Eigenschaften geforscht.<sup>[22a, 50]</sup> Eine Funktionalisierung von Materialien lässt sich in labortechnischen Maßstäben durch die Verwendung organischer Bausteine oder deren Kombination mit anorganischen Elementen realisieren. Ein Beispiel hierfür ist die Templat-gesteuerte Synthese periodischer mesoporöser Organosilane (engl.: *Periodic Mesoporous Organosilanes*, PMOs), welche anorganische Alkoxysilangruppen mit organischen Linkern verknüpft, die in die Porenwände des Materials integriert werden können.<sup>[51]</sup> Die resultierenden organisch-inorganischen Hybridmaterialien zeichnen sich durch hohe spezifische Oberflächen mit Porendurchmessern zwischen 2 und 15 nm aus und vereinen die Vorteile homogener und heterogener Katalyse.<sup>[52]</sup> Im Feld der mikro- und mesoporösen Polymere ist der Schritt zu rein organischen Materialien in mehrfacher Hinsicht von Vorteil. In vielen Anwendungsbereichen werden funktionelle Materialien mit hoher Flexibilität benötigt, welche sich durch geringe Dichten auszeichnen. Diese Eigenschaften werden durch die Verwendung leichter Elemente wie C, H, B, N, O und deren kovalente Verknüpfung zu polymeren Strukturen ermöglicht.

#### 1.3.1. Amorphe poröse Polymere

Um Funktionalisierung in polymeren Verbindungen zu erreichen ist ein hoher Grad an Ordnung nicht zwingend vonnöten. So wurde gezeigt, dass amorphe Polymere intrinsischer Mikroporosität (engl.: *Polymers of Intrinsic Microporosity*, PIMs) durch ihre ineffiziente rigide Packung Hohlräume im Material bilden, welche durch die Wahl der verknüpften Bausteine beeinflusst werden können.<sup>[53]</sup> Dazu wurden in einer ersten Versuchsreihe Tetraol-Derivate mit fluorierten aromatischen Verbindungen im basischen Medium unter Bildung von Dibenzodioxan-Einheiten polymerisiert.

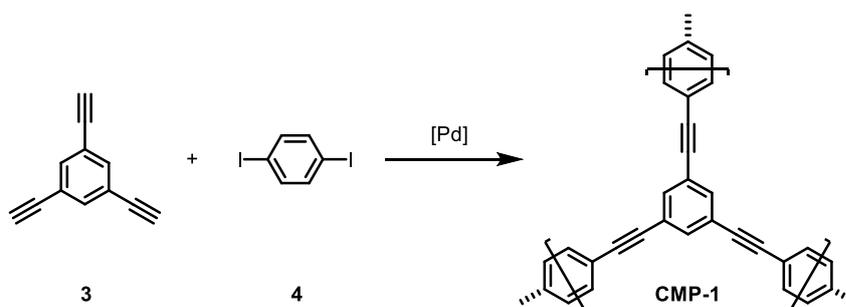
Im Fall des PIM-1 wurde 3,3,3',3'-Tetramethyl-1,1'-spirobisindan-5,5',6,6'-tetraol **1** mit Tetrafluorterephthalsäuredinitril **2** (Schema 1) unter milden Bedingungen in DMF zum willkürlich verzweigten nanoporösen Polymer umgesetzt. Dieses gelb fluoreszierende PIM zeichnet sich wie andere Vertreter seiner Klasse durch hohe thermische und chemische Stabilität aus und zeigt Löslichkeit in polaren aprotischen Lösungsmitteln wie zum Beispiel THF oder DMAC.<sup>[53]</sup>



**Schema 1** Synthese des PIM-1, modifizierte Abbildung entnommen aus Ref.<sup>[54]</sup> mit freundlicher Genehmigung von Royal Society of Chemistry, Copyright 2006; schwarz: Kohlenstoff, weiß: Wasserstoff, blau: Stickstoff, rot: Sauerstoff.

Diese Löslichkeit ermöglicht die Bestimmung der molaren Massen der verzweigten Polymere, welche zwischen  $M_W = 5\text{-}270 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  variieren. Aufgrund ihrer rigiden Struktur weisen sich PIMs bestehend aus nicht-planaren Bausteinen zudem durch permanente Porosität aus, welche durch Stickstoffadsorption bestimmt werden kann und für das PIM-1 bis zu  $S_{A_{\text{BET}}} = 850 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$  beträgt.<sup>[53c]</sup> Auf gleiche Weise wurden PIMs mit Phthalocyanin-Linkern synthetisiert, wodurch sich die Möglichkeit erbot, Metallionen wie  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  oder  $\text{Co}^{2+}$  in die polymeren Strukturen zu integrieren. Diese Polymere weisen sich durch spezifische Oberflächen von  $S_{A_{\text{BET}}} = 489\text{-}895 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$  aus.<sup>[53b]</sup>

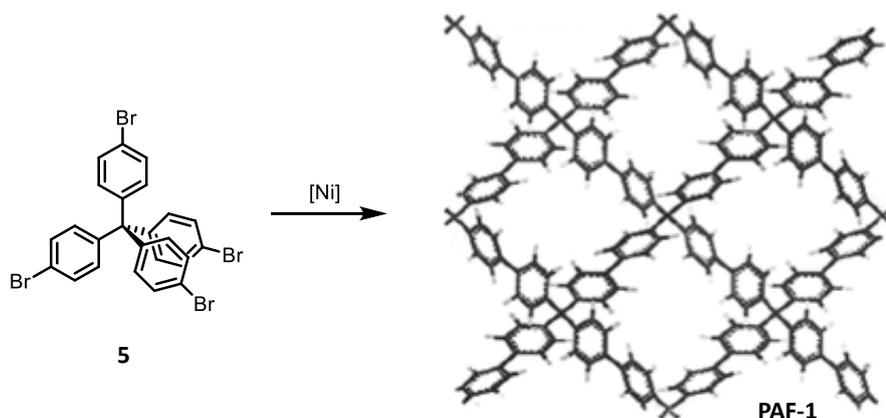
Durch Metall-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen lassen sich aromatische Monomere zu sogenannten konjugierten mikroporösen Polymernetzwerken (engl.: *Conjugated Microporous Polymers*, CMPs) verknüpfen, wobei nicht direkt von einer Konjugation der freien Elektronen im gesamten Netzwerk ausgegangen werden darf. Angelehnt an die Synthese poröser Phenylacetylenalze mit Silberionen<sup>[55]</sup> wurden im Jahr 2007 vollständig konjugierte Polymere entwickelt, welche mittels Palladium-katalysierter Sonogashira-Hagihara-Kreuzkupplung<sup>[56]</sup> halogener aromatischer Monomere mit Arylenacetylenen dargestellt wurden.<sup>[57]</sup> Im Fall des CMP-1 wurde 1,3,5-Trisethinylbenzol **3** mit *para*-Diodbenzol **4** unter milden Bedingungen zum vollständig konjugierten Polymer verknüpft (Schema 2).



**Schema 2** Synthese des CMP-1 mittels Palladium-katalysierter Sonogashira-Hagihara-Kreuzkupplung nach Cooper<sup>[57]</sup>

Aufgrund der kovalenten Bindungsstruktur zeichnen sie sich analog zu den PIMs durch permanente Porosität aus, wobei Porendurchmesser und spezifische Oberflächen je nach Linker variieren. Die mittels BET-Methode bestimmten Oberflächen der ersten synthetisierten CMPs liegen zwischen  $S_{\text{BET}} = 522 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  und  $834 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Darauf basierend wurden eingehende Untersuchungen zum Einfluss der Monomere auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Polymere durchgeführt, wobei 1,3,5-Tris(ethinyl)benzol **3** mit einer Vielzahl unterschiedlich substituierter zweifach bromierter Monomere umgesetzt wurde.<sup>[58]</sup>

Durch Yamamoto-Polymerisierung des Tetrakis(4-bromphenyl)methans **5** mit  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  zu PAF-1 (engl.: *Polyaromatic Framework*) wurde im Jahr 2009 ein dreidimensional verknüpftes Material mit diamantartiger Struktur geschaffen, welches eine spezifische Oberfläche von  $S_{\text{BET}} = 5640 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  besitzt (Schema 3).

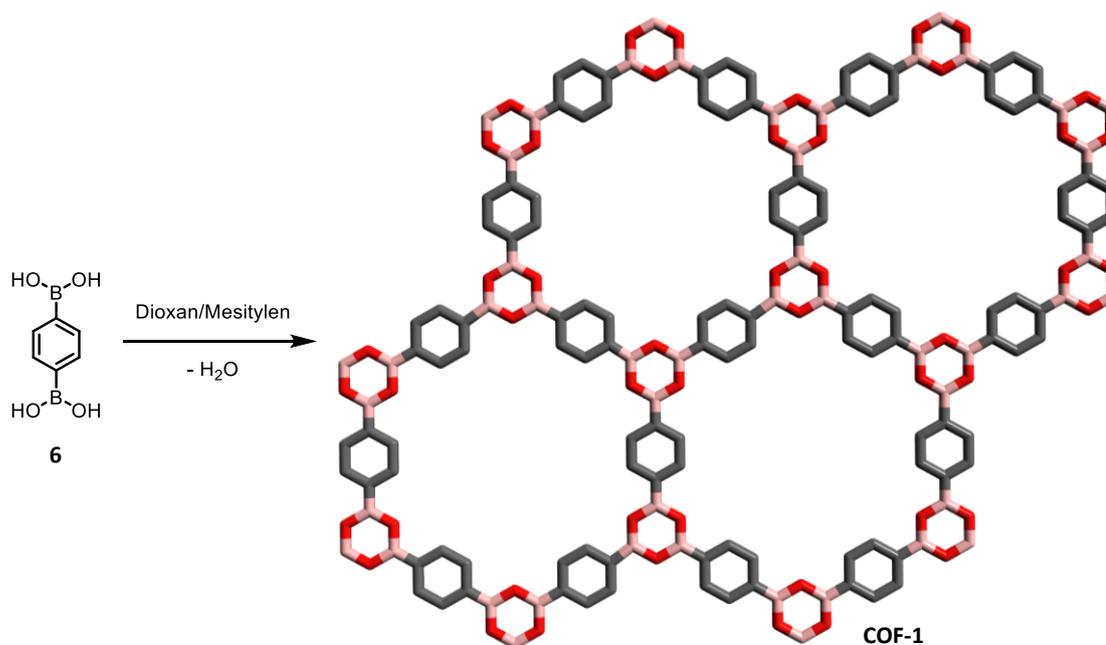


**Schema 3** Schematische Darstellung der Synthese des PAF-1; modifizierte Abbildung aus Lit.<sup>[59]</sup> mit freundlicher Genehmigung von WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Copyright © 2009.

Dieser Wert übertraf zur Zeit der Veröffentlichung jegliche gemessenen spezifischen Oberflächen synthetisierter funktioneller Materialien. Das mikroporöse Polymer demonstrierte die Fähigkeit zur Aufnahme von 10.7 Gew.-% Wasserstoff bei einer Temperatur von 77 K und einem Druck von 48 bar, sowie der Adsorption von 1.3 g  $\text{CO}_2$  pro Gramm des Materials bei 298 K und 40 bar. Entgegen der Erwartung erwies sich das Polymer jedoch als weitgehend amorph, wie röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchungen zeigten.

### 1.3.2. Kristalline kovalente Netzwerke

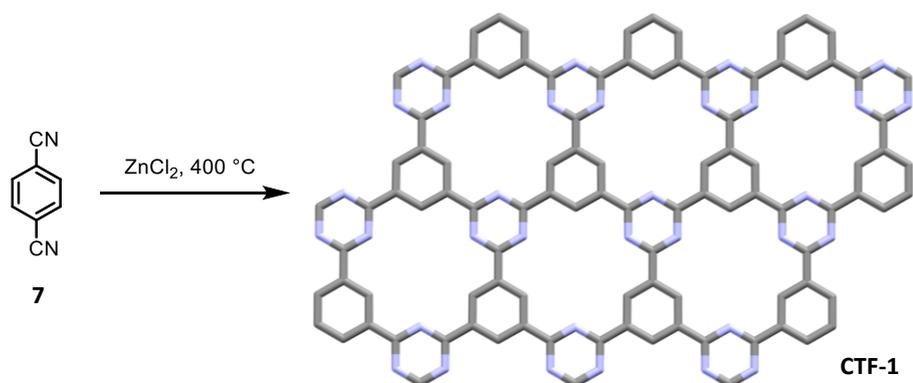
Hochgeordnete Strukturen sind in der organischen Chemie und den Materialwissenschaften in vielen Aspekten von großem Interesse, was nicht nur der Ästhetik sondern vor allem der Vielseitigkeit solcher Materialien geschuldet ist.<sup>[60]</sup> Ein hoher Grad an Kristallisation führt zu einer weitläufig definierten Struktur, wie es bereits für die metallorganischen Gerüstverbindungen gezeigt wurde. Kovalent gebundene kristalline Netzwerke, sogenannte COFs (engl.: *Covalent Organic Frameworks*) finden Anwendung in Bereichen der Katalyse,<sup>[61]</sup> in der Gassorption- und -separation,<sup>[62]</sup> sowie in optoelektronischen Materialien.<sup>[63]</sup> Um eine hohe Fernordnung in kovalent gebundenen Netzwerkmaterialien zu erreichen, sind strukturweisende tektonische Monomere und kontrollierte synthetische Bedingungen vonnöten. Die Schaffung hochgeordneter Strukturen beruht auf der reversiblen Bildung und Reorganisation von Bindungen. Der geeignete Term einer solchen Strategie ist die sogenannte dynamisch kovalente Chemie, oder DCC (engl.: *Dynamic Covalent Chemistry*).<sup>[64]</sup> Diese Methodik beschreibt das Bestreben, thermodynamisch stabile kristalline Strukturen zu schaffen, was durch die Wahl der Synthesebedingungen kontrolliert werden will. Ein erstes Netzwerk dieser Art wurde im Jahr 2005 beschrieben. Durch Kondensation von Boronsäuren zu Boroxinringen ( $B_3O_3$ ) oder Boronsäureestern konnten periodische zweidimensionale Netzwerke mit einer kristallinen Gerüststruktur gebildet werden.<sup>[65]</sup>



**Schema 4** Schematische Darstellung des COF-1 in gestaffelter Konformation nach O. Yaghi *et al.*; grau: Kohlenstoff, rosa: Bor, rot: Sauerstoff; Abbildung in Anlehnung an Ref.<sup>[65]</sup>

Dabei wurde 1,4-Diboronsäurebenzol **6** mit sich selbst zu COF-1 (Schema 4) oder mit Hexahydroxytriphenylen zu COF-5 kondensiert und die resultierenden Verbindungen mittels Gassorption, Infrarotspektroskopie und Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD, engl.: *Powder X-Ray Diffraction*) charakterisiert. Es zeigte sich, dass die Bausteine hexagonale Strukturen in zweidimensionalen Schichten bildeten, welche im Fall des COF-1 primär in gestaffelter und beim COF-5 in eklipsierter Konformation angeordnet sind. Bei Gassorptionsmessungen wurden spezifische Oberflächen von  $S_{\text{BET}} = 711 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (COF-1) bzw.  $1590 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (COF-5) nachgewiesen und in thermogravimetrischen Analysen konnten thermische Stabilitäten bis zu Temperaturen von  $T_{\text{S}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet werden. Ähnlich beeindruckende Ergebnisse erzielte die Gruppe um Lavigne mit der Synthese des COF-18Å im Folgejahr.<sup>[66]</sup> Durch Kondensation des dreifach substituierten 1,3,5-Trisboronsäurebenzols mit 1,2,4,5-Tetrahydroxybenzol wurde ein hexagonales zweidimensionales Netzwerk mit einem Porendurchmesser von  $d = 18 \text{ \AA}$  und einer spezifischen Oberfläche von  $S_{\text{BET}} = 1260 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Das Spektrum an funktionellen porösen kovalenten Netzwerkmaterialien wurde im Laufe der Zeit kontinuierlich erweitert. So wurden neben Boronsäureester-COFs mit variierenden Porendurchmessern und Funktionalitäten,<sup>[67]</sup> Netzwerke mit Porphyrin-Einheiten<sup>[68]</sup> oder gar dreidimensionalen Topologien<sup>[69]</sup> synthetisiert. Aufgrund ihrer Neigung zur Hydrolyse<sup>[70]</sup> wurde neben Boronsäure-basierten COFs zudem an weiteren Bindungsmotiven gearbeitet. So konnten Borsilicat-,<sup>[71]</sup> Hydrazon-<sup>[72]</sup> und hochverzweigte Imin-COFs<sup>[69a, 73]</sup> in die Reihe der kovalenten periodischen Netzwerke aufgenommen worden.

Mit der Trimerisierung aromatischer Nitrilverbindungen wurde im Jahr 2008 eine neue Klasse hochporöser organischer Netzwerke geschaffen, welche sich durch hohe thermische, chemische und mechanische Stabilität auszeichnen.<sup>[74]</sup>

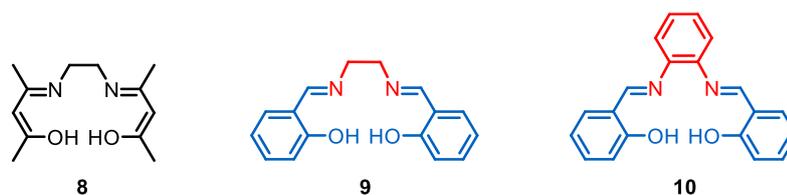


**Schema 5** Darstellung des CTF-1 durch ionothermale Schmelze von Dicyanobenzol **7** nach A. Thomas *et al.*; grau: Kohlenstoff, blau: Stickstoff; Abbildung in Anlehnung an Ref.<sup>[74]</sup>

Diese sogenannten kovalenten Triazin-Netzwerke (engl.: *Covalent Triazine Framework*, CTF) wurden in ionothermalen Eintopfreaktionen in geschmolzenem Zinkchlorid bei einer Temperatur von  $T = 400$  °C synthetisiert. Durch Verwendung verschiedener di- und tritopischer Cyano-Monomere wurde eine Reihe an porösen Netzwerken mit spezifischen Oberflächen zwischen  $SA_{\text{BET}} = 584\text{-}2475$  m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> geschaffen. Im Fall des CTF-1 (Schema 5) konnte die Bildung ekliptisch angeordneter zweidimensionaler Schichten mit hexagonalen Porenkanälen analog zum COF-1 durch PXRD-Messungen nachgewiesen werden. Eine Erhöhung des Anteils an Zinkchlorid führte zu einer Erhöhung der spezifischen Oberfläche, jedoch stellte sich das isolierte Material als amorph heraus. Aufgrund ihrer geringen Dichte eignen sich diese rein organischen Gerüstverbindungen besonders zur Speicherung von Wasserstoff, was sich in einer maximalen Aufnahme von bis zu 1.55 Gew.-% an H<sub>2</sub> bei 1 bar und 77 K widerspiegelt. Durch Polymerisation des ditopischen 2,6-Naphthalendinitrils wurde unter ähnlichen Bedingungen CTF-2 synthetisiert.<sup>[75]</sup> Dieses Netzwerk zeichnet sich wie das CTF-1 durch einen nennenswerten Grad an Fernordnung aus, jedoch konnte keine permanente Porosität durch Stickstoffsorption nachgewiesen werden, was vermutlich auf eine gestaffelte Anordnung der einzelnen Schichten zurückzuführen ist. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur resultierte in der Bildung amorpher Materials, im Gegenzug konnten allerdings spezifische Oberflächen von bis zu  $SA_{\text{BET}} = 2255$  m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> ermittelt werden. Eine Reihe an Triazin-Netzwerke mit fluoreszierenden Eigenschaften konnte unter erheblich milderer Bedingungen durch Mikrowellensynthesen dargestellt werden.<sup>[76]</sup> Diese zeichnen sich durch spezifische Oberflächen von bis zu  $SA_{\text{BET}} = 1152$  m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> aus, wobei sie eine CO<sub>2</sub>-Aufnahme von bis zu 4.2 mmol·g<sup>-1</sup> ermöglichen. Eine Synthese von CTFs im Grammmaßstab wurde im Jahr 2017 vorgestellt, was durch Polykondensation von Aldehyden und Amidinen unter milden sauren Konditionen erreicht werden konnte.<sup>[77]</sup> Röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchungen zeigten, dass diese Materialien keine nennenswert hohe Fernordnung aufweisen, was mit der Bildung ungleichmäßig großer Porenkanäle begründet wurde. Im Vergleich zu ihren tiefschwarzen Vorgängern sind diese neuartigen Netzwerke jedoch in verschiedenen Gelbtönen gefärbt und zeichnen sich durch photokatalytische Aktivitäten in Bezug auf Wasserstoffevolution von bis zu 2647 µmol·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup> im sichtbaren Bereich des Lichts aus.<sup>[77]</sup>

## 1.4. Metallsalen- und -salphenkomplexe in der organischen Chemie

Mit der ersten Beschreibung der Synthese eines Acacenliganden **8** schuf Combes<sup>[78]</sup> im Jahr 1889 den Grundstein für die Erforschung und Entwicklung molekularer Komplexe mit einem zugrundeliegenden  $N_2O_2$ -Strukturmotiv. Dieses Motiv ist heute Bestandteil einer Reihe an Liganden, wie beispielsweise Salanen,<sup>[79]</sup> Salalenen,<sup>[80]</sup> oder Salamo-Verbindungen.<sup>[81]</sup> Die wohl meist untersuchten Ligandenklassen dieser Form sind Salene **9** und Salphene **10**, welche als *innere Komplexe der Aldimin- und Azoreihe* beschrieben wurden.<sup>[82]</sup>



**Abbildung 5** Erstmals dargestellter Acacenligand **8** sowie Struktur motive der Salene **9** und Salphene **10**.

Die Darstellung solcher Liganden erfolgt durch Iminkondensation zweier Aldehyde mit einem Diamin, auch bekannt als Schiff'sche Basenkondensation, benannt nach dem Chemiker Hugo Schiff.<sup>[83]</sup> Wird ein Salicylaldehyd mit einem Ethylendiamin umgesetzt, entsteht ein **Salen**; bei Umsatz mit einem Phenylendiamin hingegen entsteht ein **Salphen** (vgl. Abbildung 5). Liganden mit dem quadratisch planaren  $N_2O_2$ -Strukturmotiv eignen sich ideal zur Komplexierung von Metallionen aus verschiedenen Haupt- und Nebengruppen des Periodensystems. Bis heute sind mehr als 50 Metalle unterschiedlicher Ladung in Salenliganden und deren Derivaten komplexiert.<sup>[84]</sup> Diese Vielfältigkeit schafft Grundlage für ein breites Anwendungsspektrum solcher Metallkomplexe in verschiedensten Bereichen der organischen und anorganischen Chemie.<sup>[85]</sup>

### 1.4.1. Salphene und deren Rolle als funktionelle Materialien

Die wohl bekanntesten Vertreter aus der Stoffklasse der Salen- und Salphenverbindungen sind die Mangan(III)komplexe von Jacobsen **11**<sup>[86]</sup> und Katsuki **12**<sup>[87]</sup> aus den Jahren 1991 und 1994, welche die Epoxidierung konjugierter Olefine mit hoher Enantioselektivität katalysieren. Die katalytische Aktivität rührt dabei von der Wechselwirkung des Salphenliganden mit dem Metallzentrum und seiner freien Koordinationsstelle. Dieses Phänomen wurde sich in einer Vielzahl an Katalysen zunutze gemacht, wie beispielsweise Ringöffnungsreaktionen von Epoxiden,<sup>[88]</sup> (hetero-) Diels-Alder-Reaktionen,<sup>[89]</sup> Hydroxylierungen<sup>[90]</sup> oder Cyclopropanierungen.<sup>[91]</sup>

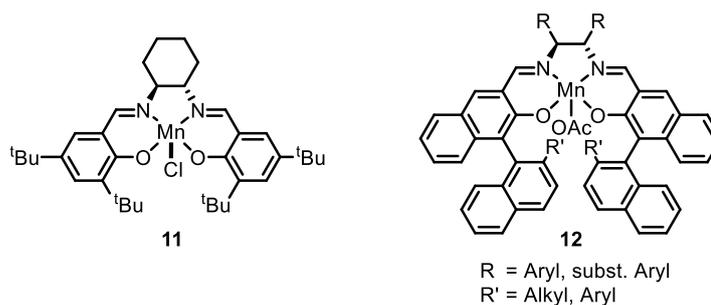
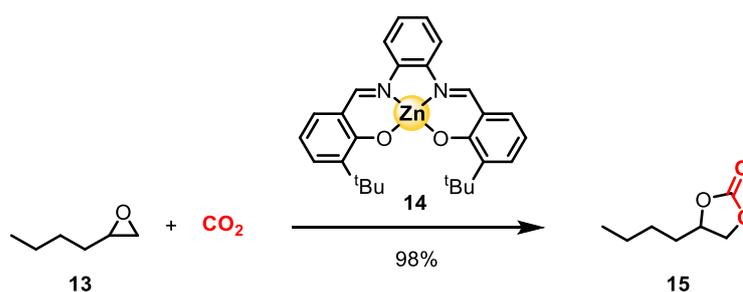


Abbildung 6 Mangan(III)salen- und -salphenkomplexe von Jacobsen **11**<sup>[86]</sup> und Katsuki **12**.<sup>[87]</sup>

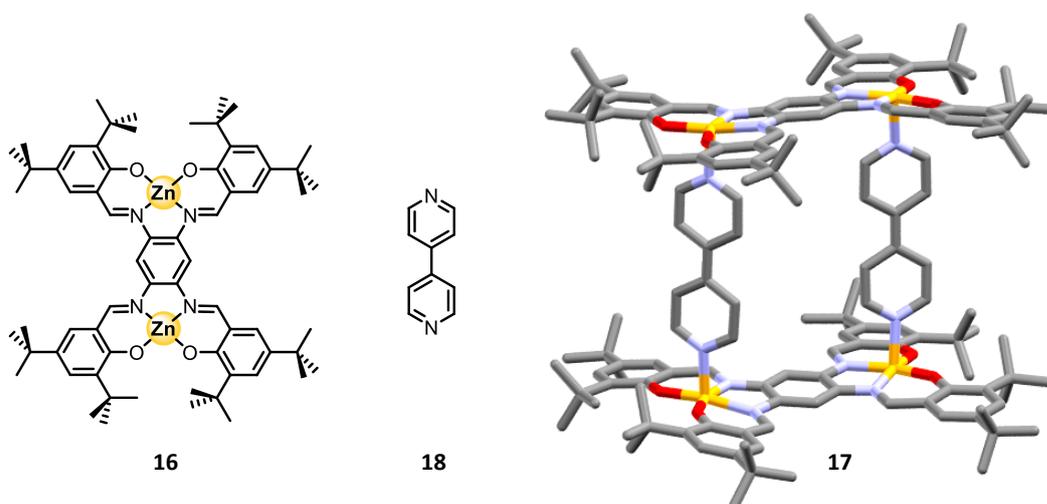
Durch die Erforschung der Fixierung von Kohlenstoffdioxid durch metallorganische Katalysatorsysteme wurde die Grundlage für eine weitere Anwendung von Salen- und Salphenkomplexen geschaffen.<sup>[92]</sup> Kohlenstoffdioxid stellt eine unerschöpfliche, günstige und ungiftige Ressource dar, was es zu einem idealen Rohstoff für Synthesen in industriellem Maßstab macht. Zudem bringt die Fixierung des inerten Gases den positiven Nebeneffekt, dass es der Atmosphäre entzogen wird und nicht weiter zur Erderwärmung beitragen kann.<sup>[93]</sup> Eine Reihe an Metallsalen- und Salphenkomplexen wurde bereits in Hinblick auf deren katalytische Aktivität in der Bildung von Polycarbonaten und zyklischen Carbonaten untersucht.<sup>[94]</sup> Es zeigte sich, dass Cr(III)- und Co(III)-Komplexe eine vergleichsweise hohe Effizienz bei der Katalyse von Polycarbonatsynthesen beweisen.<sup>[95]</sup> Im Weiteren wurden die katalytischen Eigenschaften weniger umweltschädlicherer Zn(II)Salphene untersucht.<sup>[96]</sup> Es konnte gezeigt werden, dass sich Epoxyhexan **13** in Anwesenheit des *tert*-butylierten Zinksalphen **14** in 98% Ausbeute zum entsprechenden Cyclocarbonat **15** umsetzen lässt (Schema 6).



Schema 6 Fixierung von  $\text{CO}_2$  durch Carbonatbildung ausgehend von Epoxyhexan **13** mithilfe des Katalysators Zn(II)salphen **14**; Reaktionsbedingungen: 10 bar  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NBu}_4\text{I}$ , DCM, 18 h, 85 °C.

N-Methylhomopiperazin-funktionalisiertes Zinksalphen setzt auch chlorierte Epoxide lösemittelfrei in guten bis quantitativen Ausbeuten ohne Anwesenheit eines Kokatalysators zu zyklischen Carbonaten um.<sup>[97]</sup> Der Vorteil solcher Salphenkomplexe liegt in der einfachen Darstellung durch Eintopfsynthesen sowie deren Wiederverwendbarkeit ohne signifikanten Verlust von Aktivität oder Selektivität.

Theoretische Modellrechnungen belegen den Einfluss der freien Koordinationsstelle auf die katalytische Aktivität der Zn(II)-Salphenkomplexe.<sup>[94b]</sup> Diese axiale Koordination von Gastmolekülen wurde sich in weiteren Anwendungen zunutze gemacht So lassen sich neutrale dinukleare Cobalt(III)salphen durch eine Reihe an heteroatomaren Liganden wie Pyrazin, Bipyridin oder Bisphosphinen miteinander verbrücken.<sup>[98]</sup> Mithilfe dieses Konzepts wurden zwei einfache Zinksalphenkomplexe durch heteroatomare Liganden wie DABCO<sup>9</sup> an der freien axialen Koordinationsstelle am Zinkatom zu supramolekularen<sup>10</sup> Strukturen verbunden.<sup>[99]</sup> Diese Idee lässt sich auf bimolekulare Zinkkomplexe **16** übertragen, welche mithilfe verschiedener Bipyridinliganden zu molekularen Boxen **17** zusammengefügt wurden (Abbildung 7).<sup>[100]</sup>



**Abbildung 7** Dinukleares Zn(II)-Salphen **16** und die supramolekulare Anordnung **17** verknüpft mittels Bipyridin **18** nach Kleij *et al.*,<sup>[100]</sup> grau: Kohlenstoff, blau: Stickstoff, rot: Sauerstoff, orange: Zink; Wasserstoffatome sind zur vereinfachten Ansicht nicht dargestellt.

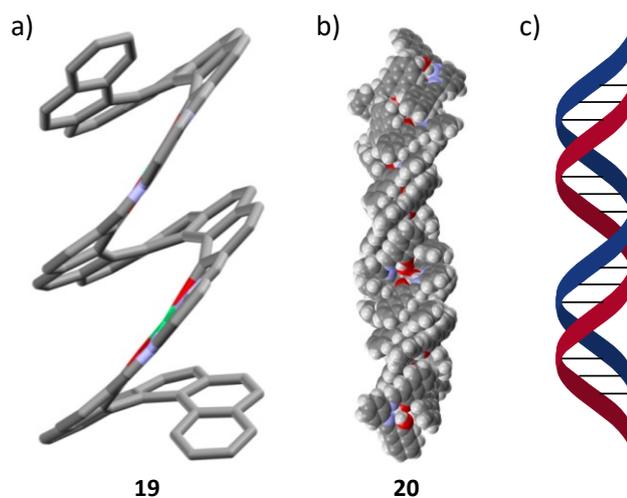
Durch Untersuchung der supramolekularen Strukturen konnte gezeigt werden, dass die Bindung eines Liganden an einen Metallkomplex zu weitläufigen Veränderungen des Systems führen kann. Dieser Effekt wird sich in molekularen Sensoren zur visuellen Erfassung von Gastmolekülen zunutze gemacht. So lassen sich Salen- und Salphenkomplexe beispielsweise als optische Chemosensoren zur Detektion verschiedener Metallionen,<sup>[101]</sup> kleiner Moleküle,<sup>[102]</sup> oder als pH-Wert-Sensoren verwenden.<sup>[103]</sup>

<sup>9</sup> DABCO = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan.

<sup>10</sup> Supramolekular bezeichnet die Selbstassemblierung von Molekülen zu übergeordneten Strukturen.

### 1.4.2. Salene und Salphene als Bausteine für Polymere und poröse Materialien

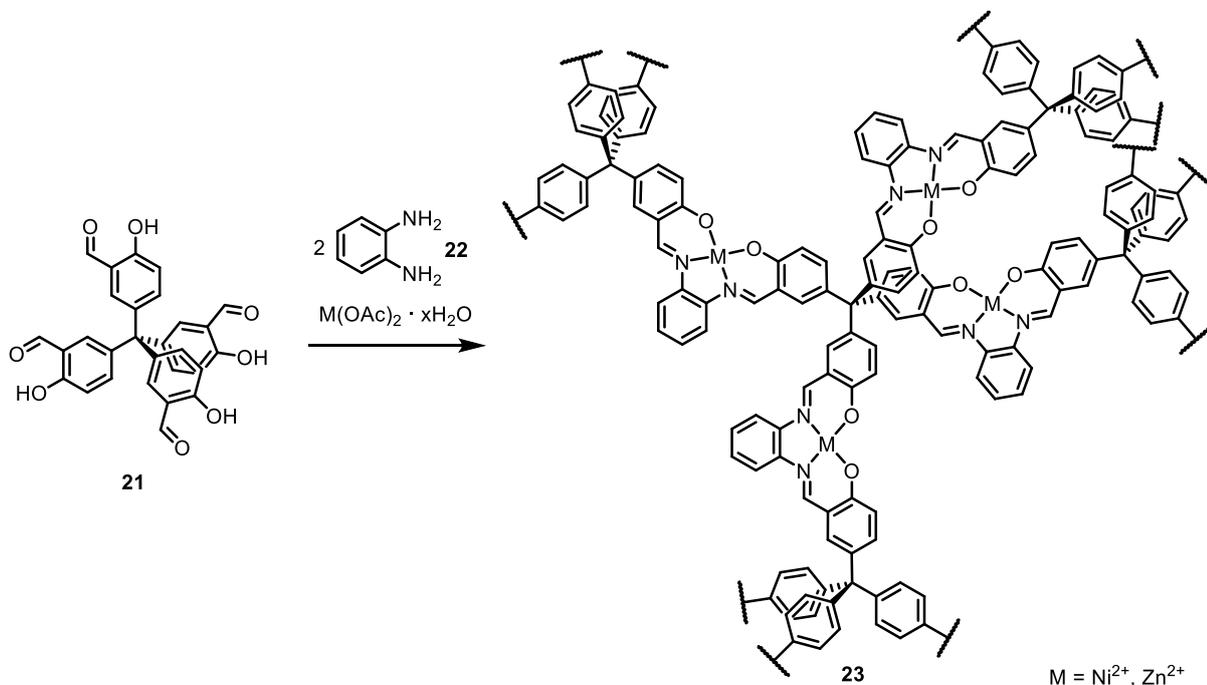
Abgesehen von der Verwendung in Form diskreter molekularer Komplexe lassen sich Salen- und Salphenmotive durch Polymerisierung in vielseitig anwendbare Materialien integrieren. Bereits Ende der 1950er Jahre wurde die thermische Stabilität von Salen- und Salphenbasierten Polymeren und deren Metallkomplexen untersucht.<sup>[104]</sup> Durch Kondensation ditopischer Aldehydbausteine mit *ortho*-Phenylendiamin wurden Polymere mit Methyl- und Sulfonbrücken synthetisiert, welche anschließend mit Eisen-, Kupfer-, Nickel-, Zink-, Kobalt- und Cadmiumsalzen zu den entsprechenden Metallchelaten umgesetzt wurden. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Komplexierung der Metallionen zu einer deutlichen Erhöhung der thermischen Stabilität der Polymere führte. Eine helikale Salphenstruktur<sup>[105]</sup> wurde erstmals im Jahr 1996 durch Iminkondensation Salicylaldehyd-funktionalisierter [6]Helicene mit *ortho*-Phenylendiamin und Nickelacetat realisiert.<sup>[106]</sup> Das resultierende Nickelsalphenpolymer **19** ist helixartig verdreht und stellte zum Zeitpunkt der Veröffentlichung das erste vollständig konjugierte Polymer dar (Abbildung 8a).



**Abbildung 8** Schematische Darstellung helikaler Strukturen; a) Ausschnitt des Metallsalphenpolymers **19** als MM2-optimierte Struktur nach T. J. Katz *et al.*,<sup>[106]</sup> b) Modell eines Doppelhelix-Salphenpolymers nach T. Takata *et al.*<sup>[107]</sup> mit freundlicher Genehmigung von Dr. S. M. Elbert; c) Illustration einer Doppelstrang-DNA-Helix; grau: Kohlenstoff, blau: Stickstoff, rot: Sauerstoff, grün: Nickel; Wasserstoffatome sind zur vereinfachten Ansicht nicht dargestellt.

Neben dieser einfachen Helix wurde zudem die Synthese helikaler Metallsalphenpolymere mit zwei wechselwirkenden Strängen **20** beschrieben (Abbildung 8b).<sup>[107-108]</sup> Diese  $\text{Zn}^{2+}$ - und  $\text{Mn}^{2+}$ -basierten konjugierten Polymere wurden durch Kondensation chiraler 3,3'-Diformylbinaphtholderivate mit  $\alpha,\omega$ -Diaminen dargestellt und erinnern aufgrund ihrer zweifachen Spiralform an die Doppelstrang-Helix der DNA (Abbildung 8c).<sup>[109]</sup>

Metallsalene und -salphene lassen sich neben eindimensionalen Polymeren zudem in weitverzweigte zwei- und dreidimensionale funktionelle Materialien integrieren.<sup>[110]</sup> Die ersten amorphen dreidimensionalen Salphenpolymere wurden im Jahr 2012 in Form Tetraphenylmethan-basierter MaSOFs (engl.: *Metal-Assisted Salphen Organic Frameworks*) vorgestellt (Schema 7).<sup>[111]</sup>

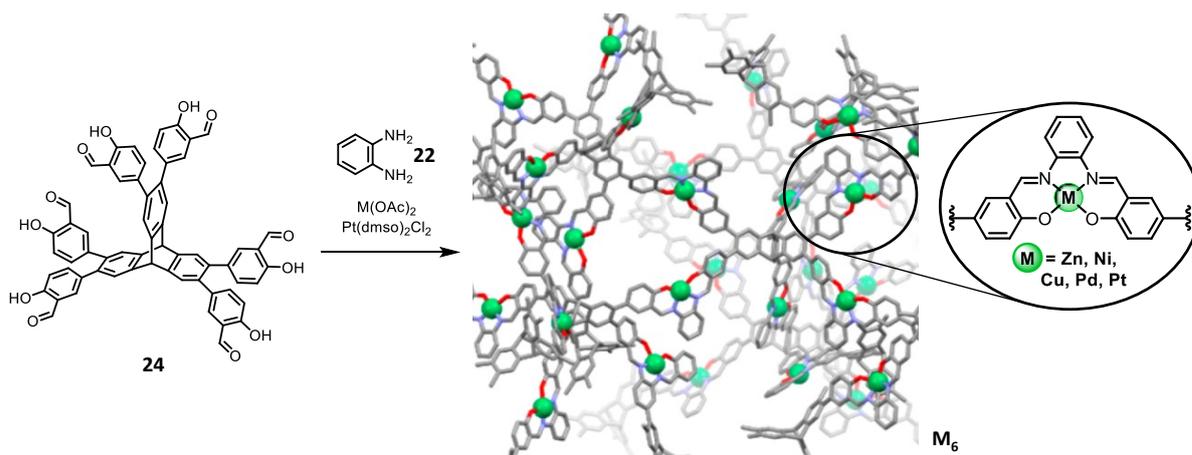


**Schema 7** Synthese der ersten MaSOFs nach M. Mastalerz *et al*<sup>[111]</sup>

Durch Kondensation eines vierfachen Salicylaldehyds **21** mit *ortho*-Phenyldiamin **22** unter Zugabe von Ni(II)- und Zn(II)-Acetat wurden die jeweiligen Metallsalphenpolymere MaSOF-1 und MaSOF-2 **23** mit einer Porengrößenverteilung von 4.2 Å und spezifischen Oberflächen zwischen  $S_{\text{BET}} = 630\text{-}647 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  dargestellt. Beide MaSOFs adsorbieren bis zu 0.90 Gew.-% Wasserstoff bei 77 K und 1 bar, wobei das Zinkderivat 9.8 Gew.-% und das Ni-Polymer 8.1 Gew.-% bei 273 K und Normaldruck adsorbieren.

Der chelatisierende Effekt von Salenliganden wurde 2017 bei der Synthese zweidimensionaler Zinksalen-COFs mit chiralen Cyclohexylbrücken herangezogen.<sup>[110c]</sup> Dreifach funktionalisiertes Trisalicylaldehyd mit oder ohne *tert*-Butylgruppen wurde mit enantiomerenreinem 1,2-Diaminocyclohexan in Anwesenheit von Zinkacetat als Metallquelle unter milden Bedingungen kondensiert. Gassorptionsmessungen ergaben spezifische Oberflächen von  $S_{\text{BET}} = 826$  und  $683 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  für das unsubstituierte bzw. *tert*-butylierte Netzwerk.<sup>[110c]</sup>

Ausgehend von Hexakisalicylaldehydtriptyccen **24** wurden im Jahr darauf weitläufig verzweigte dreidimensionale Metallsalphenpolymere durch Iminkondensation und gleichzeitige Salphenbildung mit *ortho*-Phenylendiamin **22** synthetisiert.<sup>[112]</sup> Auf diese Weise konnten fünf MaSOFs  $M_6$  mit Zn-, Ni-, Cu-, Pd- und Pt-Zentren mit weitgehend isostrukturellen Porenkanälen geschaffen. Die amorphen Polymere weisen sich in Abhängigkeit des jeweiligen Metalls durch spezifische Oberflächen im Bereich von  $S_{\text{BET}} = 492\text{-}816 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  aus.

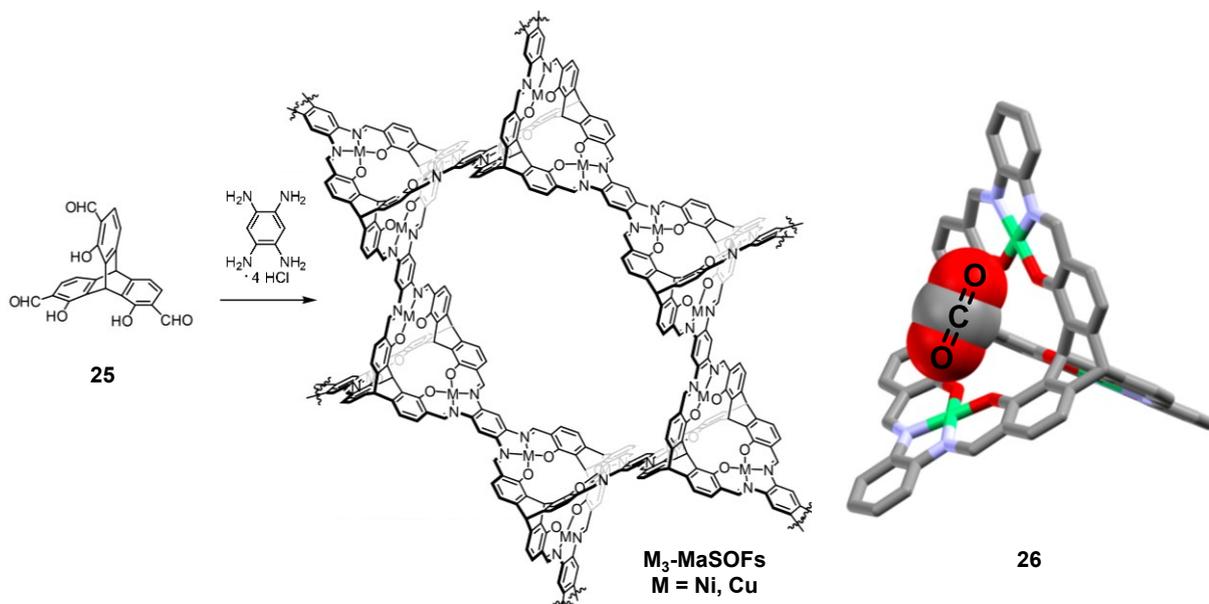


**Schema 8** Darstellung Triptyccen-basierter MaSOFs  $M_6$  nach Mastalerz et. al mit hervorgehobenem Strukturmotiv eines Metallsalphens; modifizierte Abbildung in Anlehnung an Ref.<sup>[112]</sup> mit freundlicher Genehmigung von American Chemical Society Copyright 2018; grau: Kohlenstoff, blau: Stickstoff, rot: Sauerstoff, grün: Nickel; Wasserstoffatome sind zur vereinfachten Ansicht nicht dargestellt.

Untersuchungen zeigten, dass die gebundenen Metalle nicht nur die spezifischen Oberflächen, sondern auch die Selektivitäten der funktionellen Materialien beeinflussen. Dabei wurden für das Cu- sowie das Pt-Polymer IAST-Selektivitäten<sup>11</sup> von  $S_{\text{IAST}} = 10.3$  bzw.  $10.5$  gegenüber  $\text{CO}_2$  in einem  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ -Gemisch sowie  $S_{\text{IAST}} = 52$  bzw.  $56$  in einem 20/80-Gemisch aus  $\text{CO}_2$  und Stickstoff bestimmt. Diese Werte übertreffen die meisten Salen- und Salphen-basierten Polymere und sind zudem mit denen einiger hochaktiver MOFs zu vergleichen.<sup>[84]</sup>

Die Adsorption von Gasmolekülen an den freien Koordinationsstellen der Metalle wurde bei der Synthese trinuklearer Triptyccen-basierter **25** Nickel- und Kupfernetzwerke  $M_3$ -MaSOFs in den Vordergrund gestellt.<sup>[110b]</sup> Durch gezielte Anordnung der Nickelzentren in einem Abstand von  $d = 6.74 \text{ \AA}$  wurden sogenannte Einzelmolekülfallen (engl.: *single molecule traps*, SMTs)<sup>[113]</sup> aufgespannt, welche durch synergistisches Zusammenspiel genau ein Molekül  $\text{CO}_2$  koordinieren können (siehe Modellverbindung **23**, Schema 9 rechts).

<sup>11</sup> Gemäß IAST (engl.: Ideal Adsorbed Solution Theory), welche die Adsorption in Anbetracht konkurrierender Analytmoleküle beschreibt.



**Schema 9** Synthese der synergistischen Ni<sub>3</sub>- und Cu<sub>3</sub>-MaSOFs (links) sowie Darstellung der synergistischen Koordination eines CO<sub>2</sub>-Moleküls durch ein trinukleares Triptycenen-Nickelsalphen **26** (rechts) nach M. Mastalerz *et al.*; modifizierte Abbildung in Anlehnung an Ref.<sup>[110b]</sup> mit freundlicher Genehmigung von American Chemical Society Copyright 2019; grau: Kohlenstoff, blau: Stickstoff, rot: Sauerstoff, grün: Nickel; Wasserstoffatome sind zur vereinfachten Ansicht nicht dargestellt.

Die Netzwerke zeichnen sich durch permanente Porosität aus und zeigen bei einem Gemisch aus CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> eine Selektivität von  $S_{IAST} = 16$  gegenüber CO<sub>2</sub>, sowie eine Selektivität von  $S_{IAST} = 89$  bei einem CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gemisch bei 0.1 bar und 273 K.

## 1.5. Organische Käfigverbindungen

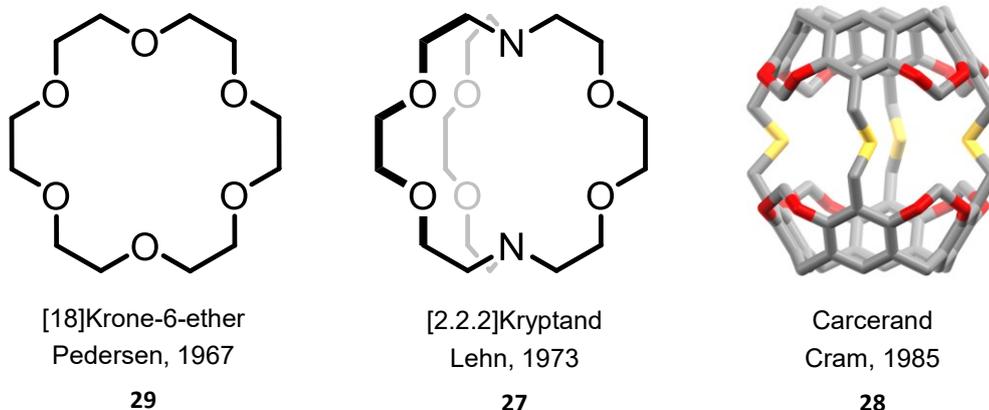
Diskrete molekulare Käfigverbindungen bringen im Vergleich zu weitläufigen unlöslichen Strukturen erhebliche Vorteile mit sich. Der entscheidende Faktor ist dabei die Löslichkeit, welche aus der endlichen räumlichen Ausdehnung resultiert. Als Käfige werden laut *IUPAC* „polyzyklische Verbindungen in Form eines Käfigs“ definiert,<sup>[114]</sup> was dieser Klasse an Molekülen viel Spielraum verleiht. Erste Verbindungen dieser Art waren die Kryptanden<sup>12</sup> **27** von Lehn,<sup>[115]</sup> sowie die Carceranden<sup>13</sup> **28** von Cram,<sup>[116]</sup> welche als Erweiterung der Kronenether von Pedersen<sup>[117]</sup> **29** angesehen werden (Abbildung 9). Für ihre Forschung erhielten die drei Chemiker 1987 den Nobelpreis für Chemie.

Ein Ansatz zur Konstruktion reversibel gebundener Käfigstrukturen liegt in der Ausbildung von Boronsäureestern oder starken Iminbindungen, welche durch dynamisch kovalente Chemie zu thermodynamisch begünstigten Strukturen führen. Letzteren Ansatz

<sup>12</sup> Aus dem lateinischen *crypta* für Gewölbe

<sup>13</sup> Aus dem lateinischen *carcer* für Gefängnis

verfolgten Cram und Quan, welche die Basenkondensation nach Hugo Schiff<sup>[83]</sup> nutzen, um eine Reihe an Komplexen aus Hemicarceranden zu synthetisieren.<sup>[118]</sup>

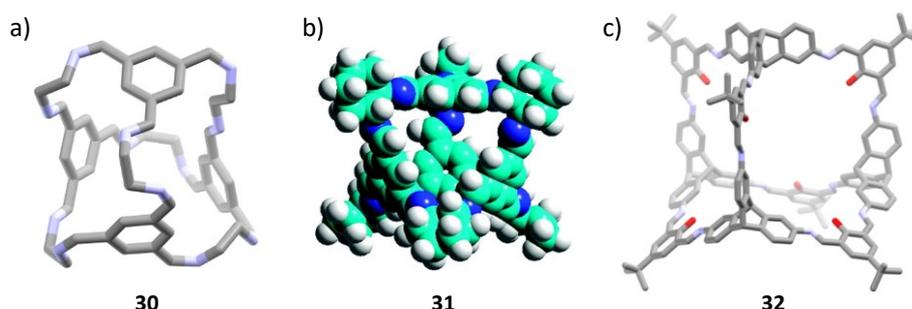


**Abbildung 9** Erste Vertreter supramolekularer zyklischer Verbindungen; grau: Kohlenstoff, rot: Sauerstoff, gelb: Schwefel; Wasserstoffatome und Alkylreste zur vereinfachten Ansicht nicht dargestellt.

Basierend auf diesen Arbeiten wurde bis heute eine Vielzahl diskreter organischer Käfigverbindungen mit definierten Hohlräumen durch systematisches Design funktioneller Bausteine und die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen synthetisiert.<sup>[119]</sup> Dabei können Käfige verschiedenster Geometrien und Größen mit Bindungsmotiven wie Imin- oder Boronsäurefunktionen dargestellt werden.<sup>[120]</sup> Prominente Beispiele Imin-gebundener [4+6]-Käfigverbindungen sind in Abbildung 10 dargestellt. Durch Iminkondensation von je vier Molekülen 1,3,5-Triformylbenzol mit sechs Molekülen eines Diaminoalkans wurden beispielsweise drei Käfige verschiedener Ausmaße synthetisiert, welche aus verschiedenen Lösungsmitteln kristallisiert und anschließend analysiert wurden.<sup>[119a]</sup> Die drei Iminkäfige kristallisierten in verschiedenen Raumgruppen, wobei ihre Kristallinität selbst nach Entfernung des Lösungsmittels bestehen blieb. Sie zeichneten sich zudem durch permanente Porosität aus, welche mittels Gassorption bestimmt wurde. Dabei zeigte sich, dass der Ethylen-verbrückte Käfig **30** (Abbildung 10a) nur minimale Mengen an Stickstoff oder Wasserstoff, dafür aber verhältnismäßig mehr CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> adsorbierte. Dieses Phänomen wird als „Porosität ohne Poren“ bezeichnet, was mit einem dynamisch kooperativen Diffusionsmechanismus erklärt wurde.<sup>[121]</sup>

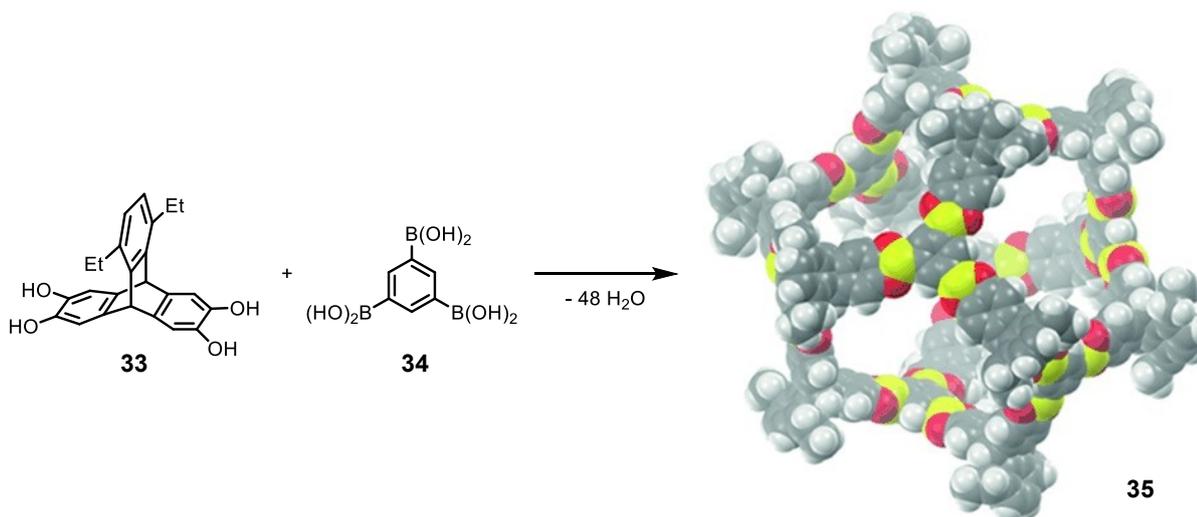
Die Iminkondensation wurde zudem bei der Synthese eines dauerhaft chiralen Käfigs mit tetrahedraler Symmetrie **31** angewendet. Vier Äquivalente 1,3,5-Triformylbenzol wurden mit sechs Molekülen des (R,R)-1,2-Diaminocyclohexans umgesetzt (Abbildung 10b).<sup>[119b]</sup> Ein vergleichbares Strukturmotiv wurde bei der Synthese eines [4+6]-Triptycen-basierten

Käfigs **32** durch Iminkondensation zwischen  $C_{3v}$ -symmetrischem 2,7,14-Triaminotriptycen und *tert*-butyliertem Salicylbisaldehyd geschaffen (Abbildung 10c).<sup>[119c]</sup>



**Abbildung 10** Ausgewählte Beispiele Imin-basierter [4+6]-Käfige verschiedener Größe; a) Ethylenkäfig **30**;<sup>[119m]</sup> b) chiraler Cyclohexylkäfig von Gawronski **31**, Abbildung entnommen aus Ref.<sup>[119b]</sup> mit freundlicher Genehmigung von American Chemical Society Copyright 2008 c) Adamantoid-Käfig **32** von Mastalerz;<sup>[119c]</sup> grau: Kohlenstoff, blau: Stickstoff, rot: Sauerstoff; Wasserstoffatome zur vereinfachten Ansicht nicht dargestellt; Maßstäbe zur Veranschaulichung nicht einheitlich.

Der rigide Käfig mit einem berechneten Innenvolumen von ungefähr  $678 \text{ \AA}^3$  ist mit der Grundstruktur des Adamantans zu vergleichen. In einer weiteren Studie konnte gezeigt werden, dass der Käfig permanent porös ist mit einer spezifischen Oberfläche von  $S_{\text{BET}} = 1375 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , welche durch Stickstoffsorption bestimmt wurde. Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung war dies der höchste bestimmte Wert für eine diskrete organische Verbindung.<sup>[119g]</sup> Später wurde berichtet, dass die spezifische Oberfläche durch Umkristallisation aus heißem DMSO auf bis zu  $S_{\text{BET}} = 2071 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  erhöht werden konnte.<sup>[122]</sup>

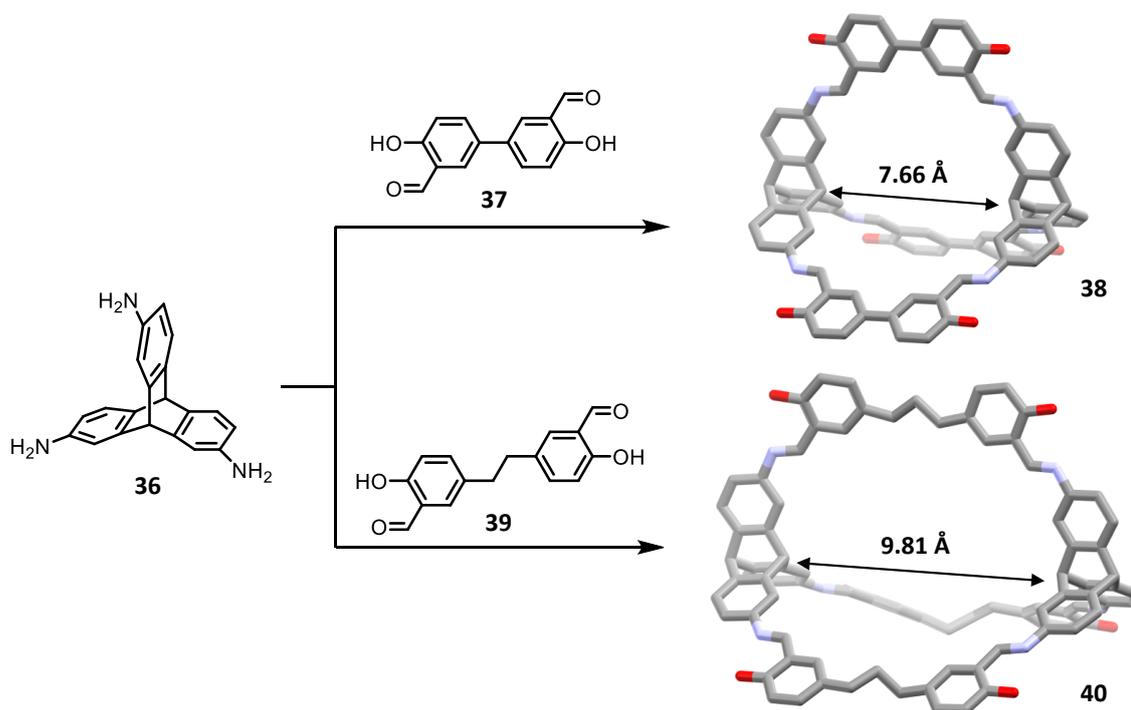


**Schema 10** Synthese des hochporösen Boronsäureester-Ethyltriptycenkäfigs **35** nach Mastalerz *et al.*; modifizierte Abbildung aus Ref.<sup>[119j]</sup> mit freundlicher Genehmigung von WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Copyright 2014.

Einen weiteren Rekordwert erzielte der Ethyl-substituierte Boronsäureester-Triptycenkäfig **35** (Schema 10), für welchen nach dem BET-Modell eine spezifische Oberfläche von  $S_{\text{BET}} = 3758 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  berechnet wurde.<sup>[119j]</sup> Durch Kondensation von zwölf Molekülen des

Triptycentetraols **33** mit acht Teilen 1,3,5-Triboronsäurebenzol **34** konnte der [12+8]-Käfig **35** mit einem Porendurchmesser von 2.03 nm in kristalliner Form isoliert werden. Ferner wurde 2014 von einer Reihe kubischer [12+8]-Käfige berichtet, welche durch Boronsäureesterkondensation butylierten Tribenzotriquinazens (TBTQ) mit zwei verschiedenen Diboronsäurebenzolderivaten realisiert wurden.<sup>[123]</sup> Vor kurzem wurde eine ähnliche Käfigverbindungen mit einer Oberfläche von maximal  $SA_{\text{BET}} = 3426 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  vorgestellt.<sup>[119]</sup> Diese wurden durch Kondensation Methyl- und Ethyl-substituierter Hexahydroxytribenzoquinazene und Benzol-1,4-boronsäurederivaten mit variierenden Alkylsubstitution synthetisiert. Bemerkenswert an diesen Käfigen ist nicht nur die hohe spezifische Oberfläche, sondern zudem die Tatsache, dass die Methyl-substituierten Käfige direkt aus der Reaktionslösung in isoretikulärer Form kristallisierten. Dabei zeigte sich, dass die Substituenten eine entscheidende Rolle bei der Art der Kristallisation spielten.

Der Einfluss von Linkermolekülen auf die Größe und Formstabilität von Käfigverbindungen wurde anhand einer Reihe exo-funktionalisierter [2+3]-Triptycenkäfige untersucht (Schema 11).<sup>[119]</sup>



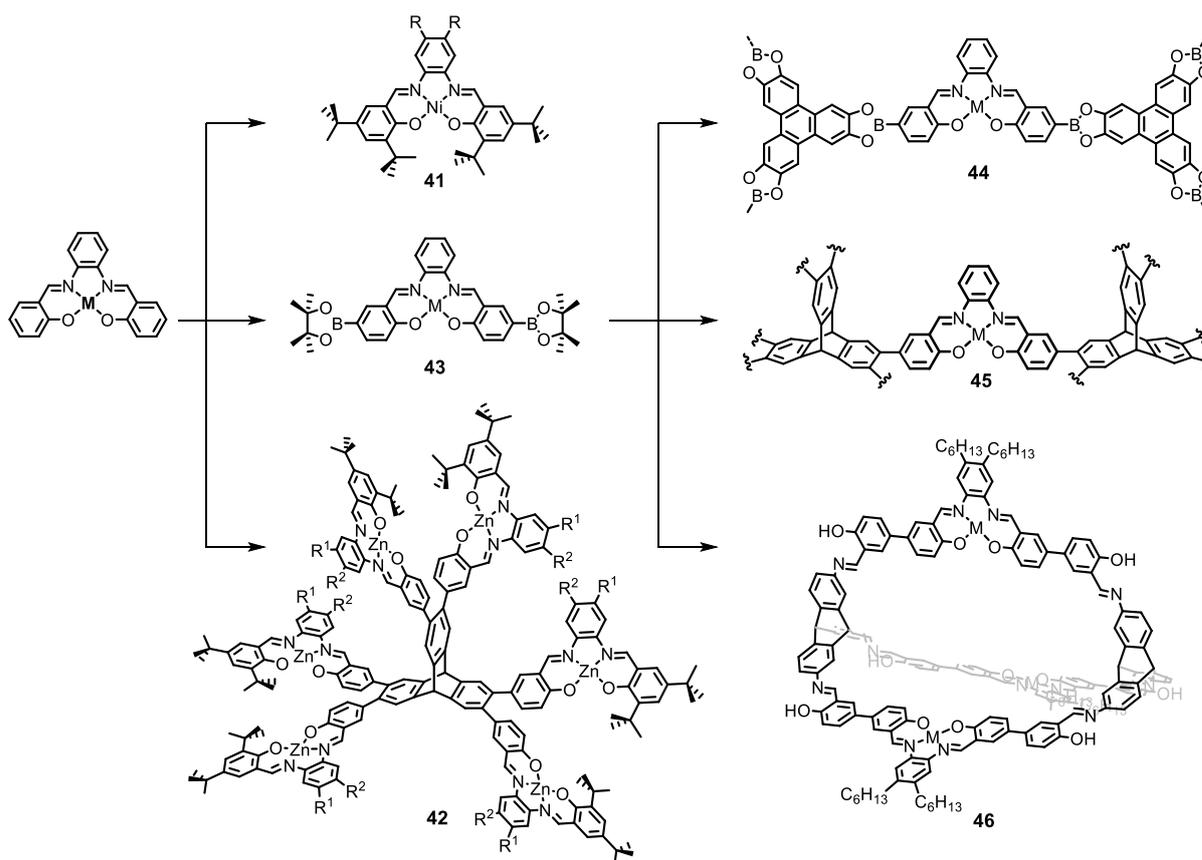
**Schema 11** Synthese Triptycen-basierter [2+3]-Iminkäfige verschiedener Ausmaße nach M. Mastalerz *et al.*,<sup>[119]</sup> grau: Kohlenstoff, blau: Stickstoff, rot: Sauerstoff; Wasserstoffatome zur vereinfachten Ansicht nicht dargestellt.

Dabei konnte gezeigt werden, dass die Iminkondensation zwischen Triaminotriptycen **36** und dem rigiden Bissalicylaldehyd-Linker **37** zu einem formstabilen Käfig **38** mit permanenter Porosität und einer spezifischen Oberfläche von  $SA_{\text{BET}} = 744 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  führte. Bei Verwendung

des Ethylen-verbrückten Bissalicylaldehyds **39** formte sich hingegen ein labiler Käfig **40**, welcher eine Oberfläche von lediglich  $S_{\text{BET}} = 30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  bewies. Auch wenn die Kavität im Käfiginneren von **40** mit  $9.81 \text{ \AA}$  größer ist als die des rigiden Käfigs **38** mit  $7.66 \text{ \AA}$ . Gassorptionmessungen der Käfigverbindungen zeigten, dass **38** bei  $298 \text{ K}$  und  $1 \text{ bar}$  bis zu  $11.9 \text{ Gew.-%}$  an  $\text{CO}_2$  und  $1.1 \text{ Gew.-%}$   $\text{CH}_4$  aufnimmt. Der labilere Käfig **40** konnte trotz seiner niedrigen spezifischen Oberfläche unter gleichen Bedingungen bis zu  $14.5 \text{ Gew.-%}$  an Kohlenstoffdioxid und  $0.5 \text{ Gew.-%}$  an Methan aufnehmen, was ihm selektive Eigenschaften bezüglich der Adsorption von  $\text{CO}_2$  verleiht. Durch die Synthese weiterer [2+3]-Triptycen-Iminkäfige mit Linkern variierender Dimensionen konnte gezeigt werden, dass durch die Wahl der Bissalicylaldehyde neben der Länge der Käfige auch das Hohlraumvolumen im Käfiginneren von  $237 \text{ \AA}^3$  bis  $513 \text{ \AA}^3$  vergrößert werden kann.<sup>[124]</sup>

## 2. Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Funktionalisierung mono- und multinuklearer Metallsalphenkomplexe sowie ausgedehnter Polymere und diskreter Käfigverbindungen. Der Einfluss elektronenziehender Cyano- und Trifluormethylgruppen an monometallischen *tert*-butylierten Nickelsalphenkomplexen **41** sollte mittels absorptionspektroskopischer und elektrochemischer Methoden studiert werden. Zudem sollte eine mögliche Veränderung der Redoxaktivität untersucht werden, was in vorangegangenen Arbeiten bereits bei verschiedenen Nickelsalphenkomplexen beobachtet wurde.<sup>[125]</sup> Des Weiteren sollte der Einfluss einer Funktionalisierung mit elektronenziehenden und -schiebenden Gruppen an löslichen hexanuklearen Zinksalphenkomplexen **42** basierend auf Triptycyn untersucht werden. Grundlage für diese Studie bilden Arbeiten, welche den Einfluss des Metallzentrums auf die spektroskopischen Eigenschaften und Gassorptionsfähigkeiten vergleichbarer Komplexe untersuchten.<sup>[126]</sup>



**Schema 12** Schematische Zielsetzung der Funktionalisierung von Metallsalphenkomplexen in dieser Arbeit.

Ausgehend von borylierten Metallsalphenen **43** sollte die Bildung eines weitläufig geordneten Boronsäureester-Netzwerks **44** mit Hexahydroxytriphenylen diskutiert werden. Zudem wird

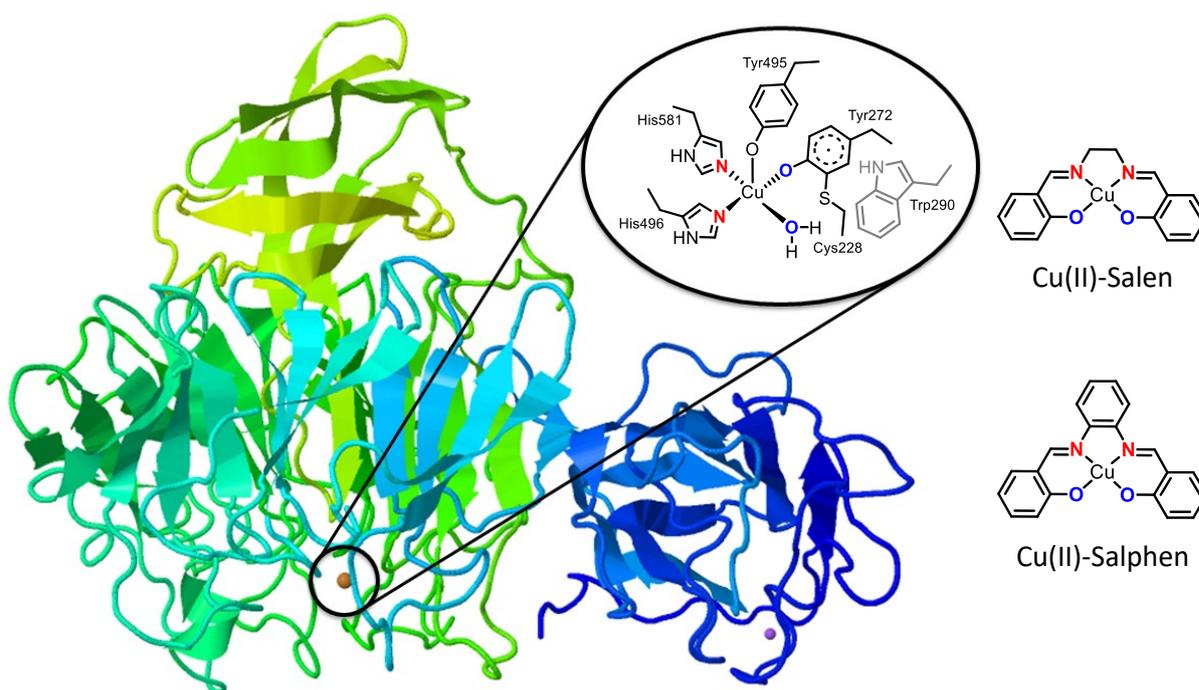
die Synthese eines zweidimensionalen kovalent gebundenen Boroxin-Netzwerks durch dreifache homologe Kondensation der Boronsäure-Nickelsalphenen betrachtet. Weitere Möglichkeiten der Funktionalisierung ergeben sich durch Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen an borylierten Metallsalphenen. Mittels C-C-Bindungsknüpfung mit Hexabromtripyrenen sollten weitläufige dreidimensionale Metallsalphenpolymere **45** mit unterschiedlichen Metallzentren dargestellt werden. Hierbei ist der Einfluss des gebundenen Metallions auf spezifische Oberflächen und selektive Adsorptionsfähigkeiten von Interesse, welche durch Gassorptionmessungen bestimmt werden können.

Ein weiteres Augenmerk liegt auf der Darstellung diskreter trinuklearer [2+3]-Metallsalphenkäfige **46**, welche ausgehend von Triaminotripyrenen durch Iminkondensation mit Bissalicylaldehyd-Metallsalphenen mit Nickel- und Platinzentren synthetisiert werden sollen. Der Einfluss löslichkeitsvermittelnder Gruppen sowie die Veränderung der absorptionsspektroskopischen Eigenschaften in Abhängigkeit des komplexierten Metallions sollen untersucht werden.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1. Funktionalisierte Nickelsalphenkomplexe

Biomimetische Modellierungen von redoxaktiven Metallenzymen verleihen Einblicke in die katalytischen Prozesse, welche an den aktiven Zentren natürlich vorkommender Enzyme ablaufen.<sup>[127]</sup> Durch Simulierung der strukturellen und chemischen Eigenschaften dieser Enzyme können die Abläufe isoliert betrachtet und neue Synthesestrategien basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen entwickelt werden. Eine Vielzahl enzymatischer Katalysen beruht auf der Verwendung freier Radikale als Cokatalysatoren. Spezielles Augenmerk liegt auf dem Kupfer-Metallenzym Galaktose Oxidase (GOase, Abbildung 11), welches ein Cu(II)-Metallzentrum mit einem stabilen freien Proteinradikal kombiniert und dadurch in zwei separaten Ein-Elektron-Reaktionen primäre Alkohole zu Aldehyden oxidiert und Disauerstoff zu Wasserstoffperoxid reduziert.<sup>[128]</sup>



**Abbildung 11** Schematische Darstellung der Salen- und Salphenkomplexe (rechts), sowie der Kristallstruktur des Kupfer(II)-Metallenzym Galaktose Oxidase (EC 1.1.3.9) 1GOG (links) aus der Proteindatenbank RSCB PDB entnommen von <http://www.rscb.org>, generiert mit JSmol 3D Viewer; der Ausschnitt zeigt das verzerrt quadratisch pyramidale aktive  $N_2O_2$ -Kupferzentrum des Oxidoreduktase-Enzyms.<sup>[129]</sup>

Auffallend am aktiven Zentrum der Galaktose Oxidase ist das verzerrt quadratisch pyramidale  $N_2O_2$ -Strukturmotiv des Ligandensystems um das Kupferion des Enzyms, welches dem der Salen- und Salphenliganden gleicht (Abbildung 11, rechts). Das Kupferion der Galaktose Oxidase wird dabei von fünf Liganden koordiniert: Neben dem axial gebundenen Tyrosin 495

bilden Tyrosin 272, die Histidine 496 und 581, sowie ein Lösungsmittelmolekül eine nahezu quadratisch planare Koordinationsgeometrie um das Metall. Die Verzerrung der Symmetrie entsteht durch eine verlängerte Kupfer-Sauerstoffbindung zwischen dem Metallion und dem Lösungsmittel, welches in den meisten Fällen Wasser ist. Diese schwache Kupfer-Sauerstoffbindung ermöglicht die Substitution des Lösungsmittels durch ein Substratmolekül, wodurch die Oxidationsreaktion am Enzym stattfinden kann.

Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren und Phenoxyradikalen in Kupfer-Komplexen wurden somit eingehend studiert, um die Abläufe am aktiven Zentrum des Enzyms zu entschlüsseln.<sup>[130]</sup> Neben Einblicken in die Mechanismen der Photosynthese am Photosystem II<sup>[131]</sup> konnten die Redoxvorgänge zwischen den aktiven Metallzentren und den umgebenden Liganden diverser mono- und bimolekularer Kupferkomplexsysteme studiert werden.<sup>[132]</sup> Aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit wurden dabei zunehmend Salen- und Salphen-ähnliche Liganden für die Untersuchungen herangezogen (Abbildung 12).<sup>[127d, 130b, 133]</sup>

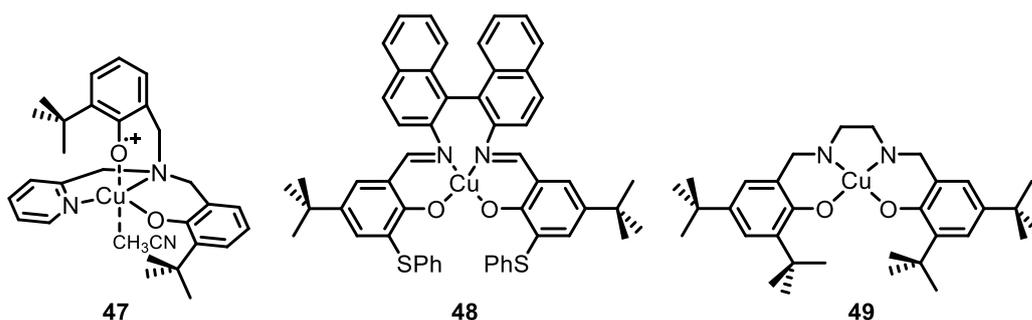


Abbildung 12 Auswahl Salen-ähnlicher Kupferkomplexe in Nachempfindung des aktiven Zentrums der GOase.

Das erste Modell des aktiven Zentrums der Galaktose Oxidase mit einem Phenoxyradikal am Cu(II)-Zentrum **47** wurde 1997 von Pierre und Kollegen vorgestellt.<sup>[133b]</sup> Die strukturelle Ähnlichkeit zum Enzym konnte durch eine N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Koordination des Kupferions geschaffen werden, wobei das Radikal in axialer Position im Gegensatz zur GOase nicht in antiferromagnetischer Wechselwirkung mit diesem steht. Ein erster katalytisch aktiver Kupferkomplex basierend auf einem Salenliganden **48** wurde von Stang und Kollegen vorgestellt.<sup>[133c]</sup> Dieser Salenkomplex katalysiert die Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd in Anwesenheit eines Oxidationsmittels und *n*-Butyllithium. Dabei wurde bereits auf die Bedeutung der funktionellen Gruppen in 3,5-Position am Phenolatring und die Koordinationsgeometrie des Komplexes hingewiesen. Die Katalyse primärer Alkohole gelang erstmals mithilfe eines Kupferkomplexes mit einfachem Salenmotiv **49**, welcher dank zweifacher Substitution mit *tert*-Butylgruppen an den Phenolatringen in der Lage ist,

Methanol, Ethanol, Propan-1-ol und Heptan-1-ol bei Raumtemperatur in die entsprechenden Aldehyde umzuwandeln.<sup>[130b]</sup>

Verglichen mit Kupfer-Salphenkomplexen demonstrieren Nickel-Analoga eine geringere Energiedifferenz zwischen den redoxaktiven Orbitalen der Liganden und des Metalls, was sie zu interessanten Materialien für katalytische Studien macht. Durch UV/Vis-, EPR- und Infrarotspektroskopie, sowie cyclovoltammetrische Messungen konnte nachgewiesen werden, dass bei Oxidation der Komplexe in koordinierenden Lösungsmitteln bevorzugt das Ni(III)-Phenolat-Valenztautomer und in nicht-koordinierenden ein delokalisiertes Ni(II)-Phenoxyradikal gebildet wird.<sup>[134]</sup> Diese Tatsache ist begünstigt durch Substitution der Salicylatringe in *ortho*- und *para*-Position mit elektronenschiebenden Gruppen. Des Weiteren kann die elektronische Umgebung und die daraus resultierenden elektrochemischen Eigenschaften der Nickelsalphenkomplexe durch die Einführung von Substituenten an der Phenylendiamin-Brücke gezielt beeinflusst werden.<sup>[125b, 125c, 134-135]</sup>

Funktionalisierte Metallsalphenkomplexe lassen sich durch die Wahl entsprechend substituierter *ortho*-Phenylendiamine auf einfache Weise per Iminkondensation mit gewünschten Salicylaldehyden synthetisieren. Anhand der Dimethoxy- **50** und Dinitro-substituierten **51** Nickelsalphenone konnte die Veränderung der elektrochemischen und spektroskopischen Eigenschaften der Metallkomplexe durch Einführung funktioneller Gruppen an der Phenylenbrücke der Liganden eindrucksvoll bewiesen werden.<sup>[125c]</sup>

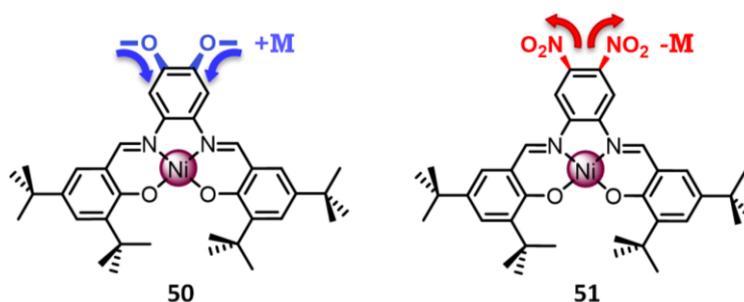


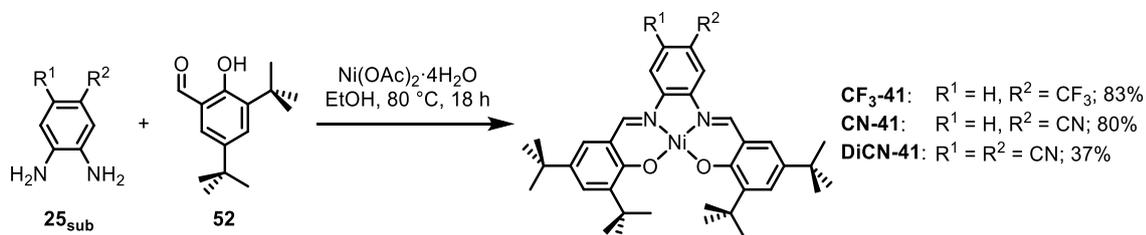
Abbildung 13 Darstellung der mesomeren Effekte am Beispiel des Dimethoxy- **50** und Dinitro-Nickelsalphen **51**.

Der positive mesomere Effekt (+**M**, Abbildung 13, links) der Methoxygruppen spiegelt sich in einer Erhöhung der Elektronendichte am Phenylenring wieder, was im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum durch eine Verschiebung des Signals der Phenylprotonen in Richtung des Hochfelds zu  $\delta = 7.1$  ppm belegt wird. Im Gegensatz dazu verschiebt sich das Signal der Protonen durch den negativen mesomeren Effekt (-**M**, Abbildung 13, rechts) der Nitrogruppen in den Tieffeldbereich zu  $\delta = 8.1$  ppm, was wiederum durch die Verringerung der Elektronendichte am Phenylenring erklärt werden kann. Der Einfluss der Substituenten kann sowohl in

absorptionsspektroskopischen wie auch in cyclovoltammetrischen Messungen beobachtet werden. Am Beispiel des Dinitro-Nickelsalphens **51** führt die Substitution an der Phenylenbrücke im UV/Vis-Spektrum zu einer starken Absorptionsbande bei 417 nm, sowie einer Schulter bei 546 nm, was auf Charge-Transfer-Prozesse zwischen dem Nickelatom und den Nitrogruppen hinweist. Zudem konnte durch cyclovoltammetrische Messungen ein Zwei-Elektronen-Transfer im Komplex nachgewiesen werden.<sup>[125c]</sup> Die elektrochemischen Eigenschaften der Nickelsalphenone können somit gezielt beeinflusst werden, um das Redoxverhalten der Metallkomplexe zu verändern.

### 3.1.1. Synthese funktionalisierter Nickelsalphenkomplexe

Die Effekte elektronenziehender Substituenten auf die strukturellen, elektrochemischen und spektroskopischen Eigenschaften der Nickelsalphenone sollen in dieser Arbeit anhand verschiedener funktioneller Gruppen an den Phenylenkopfeinheiten der Salphenone untersucht werden. Dabei fiel die Wahl auf das symmetrische **DiCN-41**, sowie auf die unsymmetrischen Komplexe **CN-41** und **CF<sub>3</sub>-41**. Entgegen der üblichen zweistufigen Synthese, wie sie zumeist in der Literatur beschrieben wird,<sup>[125b, 125c, 135]</sup> wurden die Nickelsalphenkomplexe in Eintopf-Synthesen ohne den zusätzlichen Schritt über das vakante Salphen dargestellt (Schema 13).



**Schema 13** Synthese Phenylen-substituierter Nickelsalphenkomplexe **41** durch Iminkondensation mit Nickelacetat.

Durch Iminkondensation des entsprechend substituierten *ortho*-Phenylen-diamins **25<sub>sub</sub>** mit zwei Äquivalenten 3,5-Di-*tert*-butylsalicylaldehyd **52** in Anwesenheit des Nickelacetat-Tetrahydrats wurden die Metallkomplexe in Ausbeuten von 37-83% erhalten. Ethanol erwies sich als ideales Lösungsmittel, da es alle Reaktanden zu lösen vermochte, die resultierenden Nickelkomplexe durch die Wahl geeigneter Konzentration aus der Reaktionslösung ausfielen und somit direkt abfiltriert werden konnten. Im Falle des Dicyanonickelsalphens **DiCN-41** lässt sich die geringe Ausbeute vermutlich auf die stark elektronenziehende Wirkung der Cyanogruppen zurückführen. Diese bewirken eine Verringerung der Elektronendichte im Phenylenring, was durch die Konjugation des Systems wiederum zu einer Deaktivierung der Aminosubstituenten führt. Da die freien Elektronenpaare am Stickstoff die Iminkondensation

durch nukleophilen Angriff am Carbonylkohlenstoff initiieren, kann die Verringerung der Elektronendichte hier zu einer Verminderung des Umsatzes führen. Im ersten Schritt wurden die Komplexe per IR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 14).

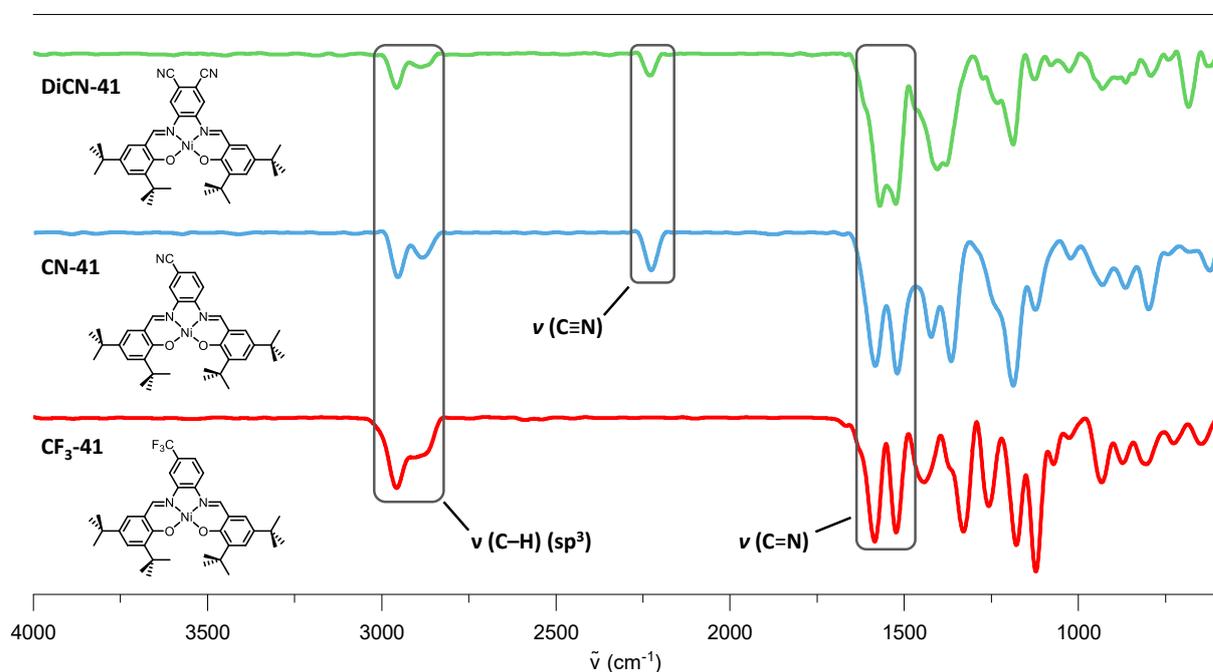
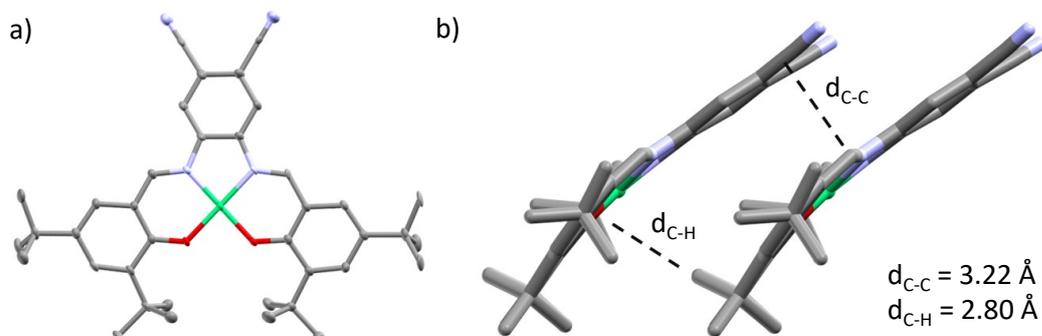


Abbildung 14 ATR-IR-Spektren der funktionalisierten Nickelsalphenkomplexe **41**.

Alle drei Komplexe weisen sich durch charakteristische Schwingungsbanden (grau umrahmt) aus, welche den jeweiligen funktionellen Gruppen zugewiesen werden können. Der **CF<sub>3</sub>-41**-Komplex zeigt im Bereich von  $\tilde{\nu} = 1150\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$  eine Reihe an Valenzschwingungen starker Intensität, welche in dieser Form bei fluorierten Alkanen auftreten und somit ein Indiz für die Trifluormethylgruppen im Komplex darstellen.<sup>[136]</sup> Bei Wellenzahlen von  $\tilde{\nu} = 1584\text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu} = 1522\text{ cm}^{-1}$  sind zwei intensitätsstarke Banden zu erkennen, welche den C=N-Valenzschwingungen der Iminfunktionen zuzuordnen sind. Bei unsubstituiertem *tert*-Butyl-Nickelsalphen liegen die Schwingungen der Iminbindungen bei Wellenzahlen von  $\tilde{\nu} = 1605\text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu} = 1583\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[134b]</sup> Somit sind die Banden von **CF<sub>3</sub>-41** in den niedrigeren Wellenzahlbereich verschoben, was für eine geringere Elektronendichte der Iminbindung steht und den elektronenziehenden Einfluss der Trifluormethylgruppe verdeutlicht. Bei **CN-41** treten die Iminbanden bei  $\tilde{\nu} = 1582\text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu} = 1519\text{ cm}^{-1}$  bei nahezu gleichen Wellenzahlen mit ähnlichen Intensitäten wie bei denen des **CF<sub>3</sub>-41** auf. Die Imin-Schwingungsbanden bei **DiCN-41** treten bei Wellenzahlen von  $\tilde{\nu} = 1570\text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu} = 1525\text{ cm}^{-1}$  auf und haben somit die geringsten Werte verglichen mit den anderen beiden Komplexen aus der Reihe. Dies spricht für die starke elektronenziehende Wirkung der

Nitrilgruppen. Ferner zeichnen sich bei  $\tilde{\nu} = 2957 \text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu} = 2890 \text{ cm}^{-1}$  charakteristische Banden für die C–H-Schwingung der  $\text{sp}^3$ -hybridisierten *tert*-Butylgruppen ab. Diese Banden treten im Spektrum des Cyano-substituierten Komplexes **CN-41** bei  $\tilde{\nu} = 2953 \text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu} = 2882 \text{ cm}^{-1}$  auf. Die charakteristischen Valenzschwingungen der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindungen der Nitrile zeichnen sich mit mittlerer bzw. geringer Intensität bei Wellenzahlen von  $\tilde{\nu} = 2225 \text{ cm}^{-1}$  für das mono- **CN-41** und  $\tilde{\nu} = 2229 \text{ cm}^{-1}$  für das disubstituierte **DiCN-41** ab. Zudem sind bei keinem der Spektren die typischen Banden der C=O-Valenzschwingung im Bereich von  $\tilde{\nu} = 1670\text{--}1800 \text{ cm}^{-1}$  zu sehen, was einen vollständige Umsatz der Startmaterialien zu den entsprechenden Salphenkomplexen belegt.

Langsames Abkühlen einer heißen Lösung des Dicyanonickelsalphen **DiCN-41** in DMSO führte zur Bildung rubinroter quaderförmiger Einkristalle, welche für röntgendiffraktometrische Untersuchungen verwendet werden konnten und einen Beweis für die Struktur des Salphen lieferten (Abbildung 15). Der Komplex kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei um  $180^\circ$  zueinander verdrehten Molekülen des Salphen und zwei Molekülen DMSO pro Elementarzelle. Auffallend ist dabei das leicht verdrillte Rückgrat des Salphen, was auf die Wechselwirkungen der Nitril- und Cyanogruppen sowie die Repulsion der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen zurückzuführen ist.<sup>[134b]</sup>



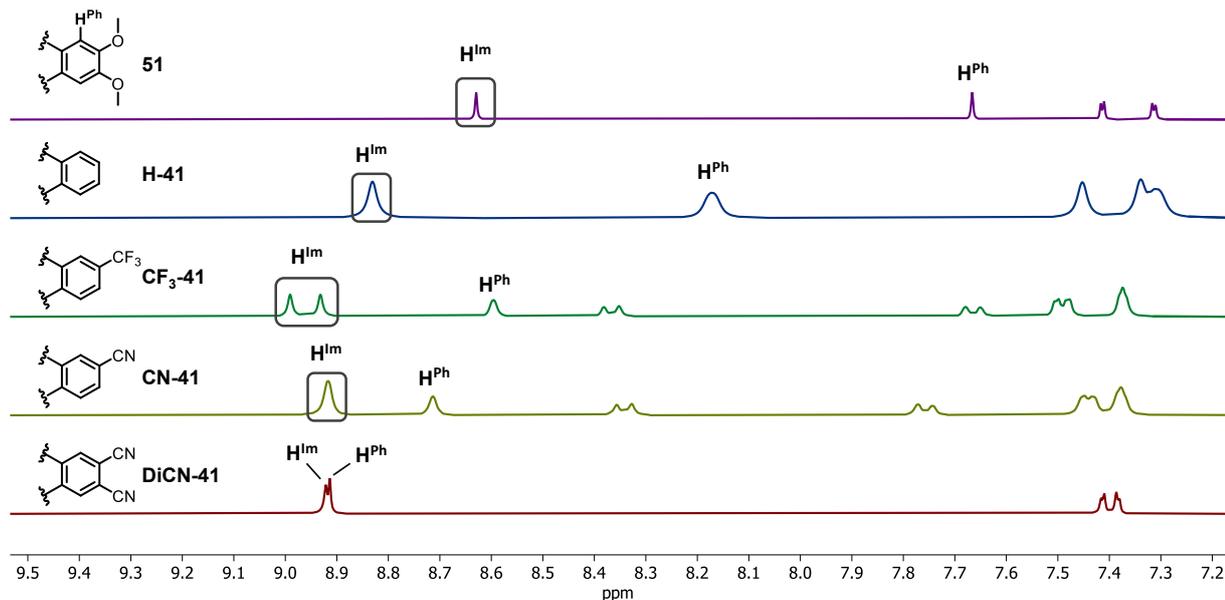
**Abbildung 15** a) Röntgenspektroskopisch aufgelöste Struktur des Dicyanonickelsalphen **DiCN-41** in ORTEP-Darstellung mit Ellipsoiden 30%-iger Wahrscheinlichkeit und b) Anordnung im Kristallgitter mit Blick entlang der b-Achse, abgebildet als Stabmodell. Grau: Kohlenstoff; blau: Stickstoff; rot: Sauerstoff; grün: Nickel. Wasserstoffatome sind zur vereinfachten Ansicht nicht dargestellt.

Die Beugung des oberen Teils des Salphenrückgrats ist durch die Wechselwirkung der Iminbindungen mit denen der Nitrilgruppen zweier benachbarter Salphene zu erklären, was zu einer wellenartigen Anordnung der Moleküle im Kristallgitter führt (Abbildung 15b). Dabei stehen die Kohlenstoffatome in einem Abstand von  $d_{\text{C-C}} = 3.22 \text{ \AA}$  zueinander in Kontakt. Ferner begegnen sich zwei Moleküle in einem Abstand von  $d_{\text{C-H}} = 2.80 \text{ \AA}$  durch

CH- $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem substituierten Phenylring und Wasserstoffatomen der *tert*-Butylgruppen, welche in *ortho*-Position zu den Phenolgruppen stehen. Die Bindungslängen zwischen Iminstickstoff und Nickelatom betragen  $d_{\text{Ni-N}} = 1.84 \text{ \AA}$  und  $1.86 \text{ \AA}$ , wobei die Bindungen zwischen Sauerstoff und Metallatom mit  $d_{\text{Ni-O}} = 1.84 \text{ \AA}$  und  $1.86 \text{ \AA}$  minimal länger sind. Im Vergleich dazu sind beim unsubstituierten Nickelsalphen zwischen Nickel und Stickstoff Werte von  $d_{\text{Ni-N}} = 1.85 \text{ \AA}$  und  $1.86 \text{ \AA}$ , sowie für die Metall-Sauerstoff-Bindungen Abstände von  $d_{\text{Ni-O}} = 1.85 \text{ \AA}$  ermittelt worden.<sup>[134b]</sup> Daraus ergibt sich, dass die Bindungslängen um das Metallatom im **DiCN-41** vergleichbar mit denen des unsubstituierten Komplexes sind.

### 3.1.2. NMR- und absorptionsspektroskopische Eigenschaften der funktionalisierten Nickelsalphen

Die mesomeren Effekte der Substituenten lassen sich mit Hilfe verschiedener Messmethoden untersuchen und letztlich grafisch darstellen. Der Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der synthetisierten funktionalisierten Komplexe **41** mit dem literaturbekannten Dimethoxy- **51** und dem unsubstituierten Nickelsalphen **H-41** in DMSO-*d*<sub>6</sub> zeigt, welchen Einfluss die funktionellen Gruppen auf die Lage der Signale haben (Abbildung 16). Wie bereits beschrieben führt der positive mesomere Effekt der Methoxygruppen bei Komplex **51** zu einer Hochfeldverschiebung der Protonensignale im NMR-Spektrum<sup>[125c]</sup> verglichen mit dem unsubstituierten Nickelsalphen **H-41**. Das Signal des Iminprotons H<sup>Im</sup> verschiebt sich um 0.20 ppm von  $\delta = 8.83 \text{ ppm}$  zu  $\delta = 8.63 \text{ ppm}$ . Die Signale der Phenylprotonen an den Kopfgruppen des Methoxy-substituierten Salphens **51** erfahren eine Verschiebung von  $\Delta\delta = 0.50 \text{ ppm}$  von  $\delta = 8.17 \text{ ppm}$  (**H-41**) zu  $\delta = 7.67 \text{ ppm}$  (**51**). Bei Vergleich der Iminprotonen von **CF<sub>3</sub>-41**,  $\delta = 8.99 \text{ ppm}$  bzw.  $\delta = 8.93 \text{ ppm}$ , mit dem unsubstituierten Nickelsalphen **H-41** ( $\delta = 8.83 \text{ ppm}$ ) ist eine Tieffeldverschiebung um  $\Delta\delta = 0.16$  bzw.  $0.1 \text{ ppm}$  zu beobachten. Im Fall des **CN-41** ist eine Tieffeldverschiebung der Iminprotonen H<sup>Im</sup>, welche beide bei  $\delta = 8.92 \text{ ppm}$  auftreten, um  $\Delta\delta = 0.09 \text{ ppm}$  zu beobachten. Selbiges gilt für das symmetrische **DiCN-41**, dessen Iminprotonensignale ebenfalls bei  $\delta = 8.92 \text{ ppm}$  auftreten. Somit lässt sich zeigen, dass die elektronenziehenden Gruppen einen Einfluss auf die dem Metallzentrum angrenzenden Iminfunktionen haben.



**Abbildung 16** Gegenüberstellung der chemischen Verschiebungen in Ausschnitten der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der funktionalisierten Nickelsalphen **41** sowie des unsubstituierten Salphens **H-41** und dem literaturbekannten Dimethoxynickelsalphen **51**<sup>[125c]</sup> ( $\text{DMSO-}d_6$ , 300 MHz); die Signale der Iminprotonen  $\text{H}^{\text{Im}}$  sind grau umrahmt.

Vergleicht man hingegen die chemische Verschiebung des *ortho*-ständigen Phenylenprotonensignals  $\text{H}^{\text{Ph}}$  des einfach substituierten **CF<sub>3</sub>-41** mit dem unsubstituierten **H-41**, so lässt sich eine markante Tieffeldverschiebung um  $\Delta\delta = 0.43$  ppm zu  $\delta = 8.60$  ppm erkennen. Die Verschiebung des Signals beim **CN-41** beträgt hier im Vergleich  $\Delta\delta = 0.54$  ppm. Durch Einführung des zweiten Cyanosubstituenten bei Komplex **DiCN-41** erfährt das Signal  $\text{H}^{\text{Ph}}$  eine Tieffeldverschiebung um  $\Delta\delta = 0.74$  ppm zu  $\delta = 8.91$  ppm verglichen mit **H-41**. In diesem Fall ist der elektronenziehende Effekt so stark ausgeprägt, dass das Signal der Phenylenprotonen nahezu dieselbe chemische Verschiebung wie das Signal der Iminprotonen  $\text{H}^{\text{Im}}$  ( $\delta = 8.92$  ppm) aufweist.

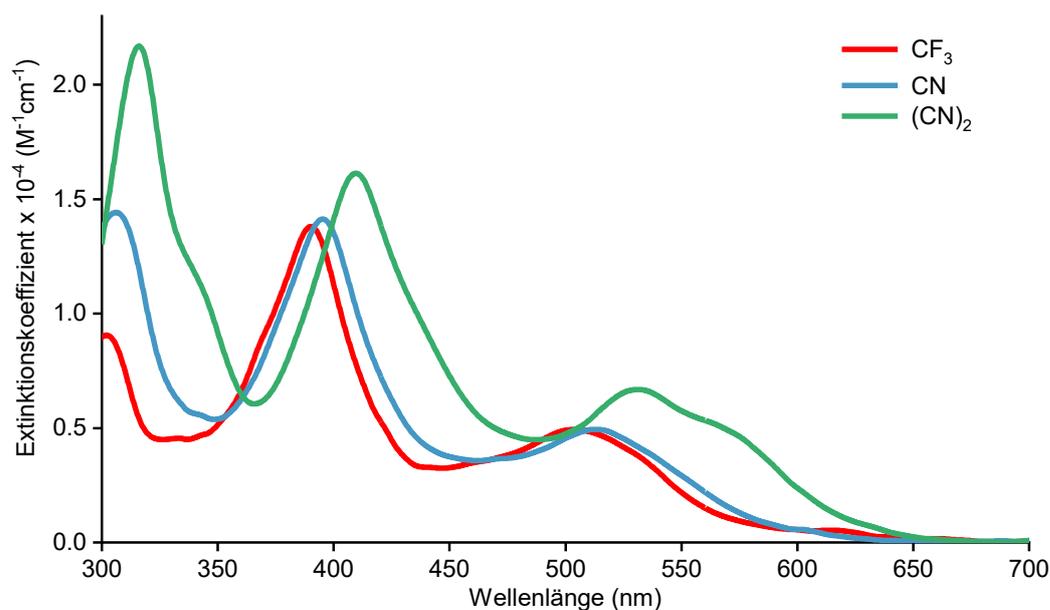
Die Gegenüberstellung der einzelnen Verschiebungen der Phenylenprotonensignale  $\text{H}^{\text{Ph}}$  lässt einen Trend basierend auf der elektronenschiebenden bzw. -ziehenden Wirkung der Substituenten am Phenylenring erkennen. Hier folgt der Trend den Aussagen, welche im Jahr 1937 vom Chemiker Louis Plack Hammett getroffen wurden.<sup>[137]</sup> Grunwald und Leffler studierten diesen Zusammenhang eingehender und erweiterten die Liste der Substituentenparameter.<sup>[138]</sup> Laut deren Untersuchungen weist eine Methoxygruppe Hammett-Konstanten von  $\sigma_{\text{meta}} = 0.12$  bzw.  $\sigma_{\text{para}} = -0.27$  gegenüber Wasserstoff auf. Ferner hat ein Trifluormethylsubstituent Konstanten von  $\sigma_{\text{meta}} = 0.43$  bzw.  $\sigma_{\text{para}} = 0.54$  und eine Cyanogruppe Werte von  $\sigma_{\text{meta}} = 0.56$  bzw.  $\sigma_{\text{para}} = 0.66$ .

Im Gegensatz dazu lässt sich kein direkter Zusammenhang zwischen den Hammett-Konstanten und den chemischen Verschiebungen der Iminprotonensignale  $\text{H}^{\text{Im}}$  in den

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren herstellen. Die Abweichung in der Reihenfolge der Trifluormethyl- und Cyano-substituierten Komplexe zwischen den Hammett-Parametern und der chemischen Verschiebung lässt sich womöglich durch das Bezugssystem bei der Bestimmung der Hammett-Parameter erklären, welche anhand von Derivaten der Benzoesäure ermittelt wurden.<sup>[137]</sup> Somit zeigt sich, dass die elektronenziehende Gruppe am **CF<sub>3</sub>-41** einen stärkeren Einfluss auf die Elektronendichte der Iminbindung und somit auf das Metallzentrum hat verglichen mit den Cyano-substituierten Komplexen **CN-41** und **DiCN-41**.

Aufgrund ihrer vielfältigen Farbigkeit werden Salphenkomplexe in verschiedenen Bereichen der optoelektronischen Materialien eingesetzt. Sie eignen sich als chemische Sensoren,<sup>[139]</sup> als Bausteine für LED-Materialien,<sup>[140]</sup> sowie für den Aufbau löslicher phosphoreszenter Salphenpolymere.<sup>[141]</sup> Die Fähigkeit zur Absorption im Bereich des sichtbaren Lichts kann hierbei durch strukturelle und chemische Variation der Komplexe beeinflusst werden. Neben der Wahl der komplexierten Metallionen, welche für maßgebliche Unterschiede in der Farbgebung sorgen,<sup>[126]</sup> spielt der Aufbau des Salphenliganden eine große Rolle. Durch Substitution der Salicylaldehyd-Präkursoren an den *ortho*- und *para*-Positionen konnten die spektroskopischen Eigenschaften der resultierenden Salphenkomplexe gezielt beeinflusst werden, wie von verschiedenen Arbeitsgruppen gezeigt wurde.<sup>[125a, 134c, 134d, 142]</sup> Ferner bewirken unterschiedliche Substitutionsmuster der Phenylendiamin-Brücken eine Veränderung in der elektronischen Umgebung der Liganden sowie der gebundenen Metallionen, was Auswirkungen auf die absorptionspektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften der Komplexe hat.<sup>[125c, 134a, 134b]</sup> Am Beispiel des oben genannten Methoxy-substituierten Nickelsalphens **51** äußert sich dies in einer starken Absorption im violetten Bereich des Spektrums bei  $\lambda = 387$  nm, was auf  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge der Liganden sowie Ladungstransfers zwischen Ligand und Metall zurückzuführen ist.<sup>[125c]</sup> Diese Absorptionsbanden konnten experimentell reproduziert werden.

Das UV/Vis-Spektrum des Trifluormethyl-Nickelsalphens **CF<sub>3</sub>-41** zeigt charakteristische Banden mit einem globalen Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\max} = 390$  nm und einem Extinktionskoeffizienten von  $\varepsilon = 1.38 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  (rote Kurve), sowie einer Schulter bei  $\lambda_{\text{Abs}} = 504$  nm ( $\varepsilon = 0.49 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Diese Banden werden typischerweise bei Nickelsalphen-Komplexen mit intramolekularen Ladungsübergängen zwischen einem Donor (Nickelatom) und einem Akzeptor (Salphenligand) beobachtet.<sup>[143]</sup> Des Weiteren findet sich ein lokales Maximum geringerer Intensität im UV-B-Bereich des Spektrums<sup>[144]</sup> bei  $\lambda_{\text{Abs}} = 302$  nm.



**Abbildung 17** Vergleich der UV/Vis-Spektren der funktionalisierten Nickelsalphenkomplexe in Dichlormethan;  $\text{CF}_3$ -41 (rot), CN-41 (cyan), und DiCN-41 (grün).

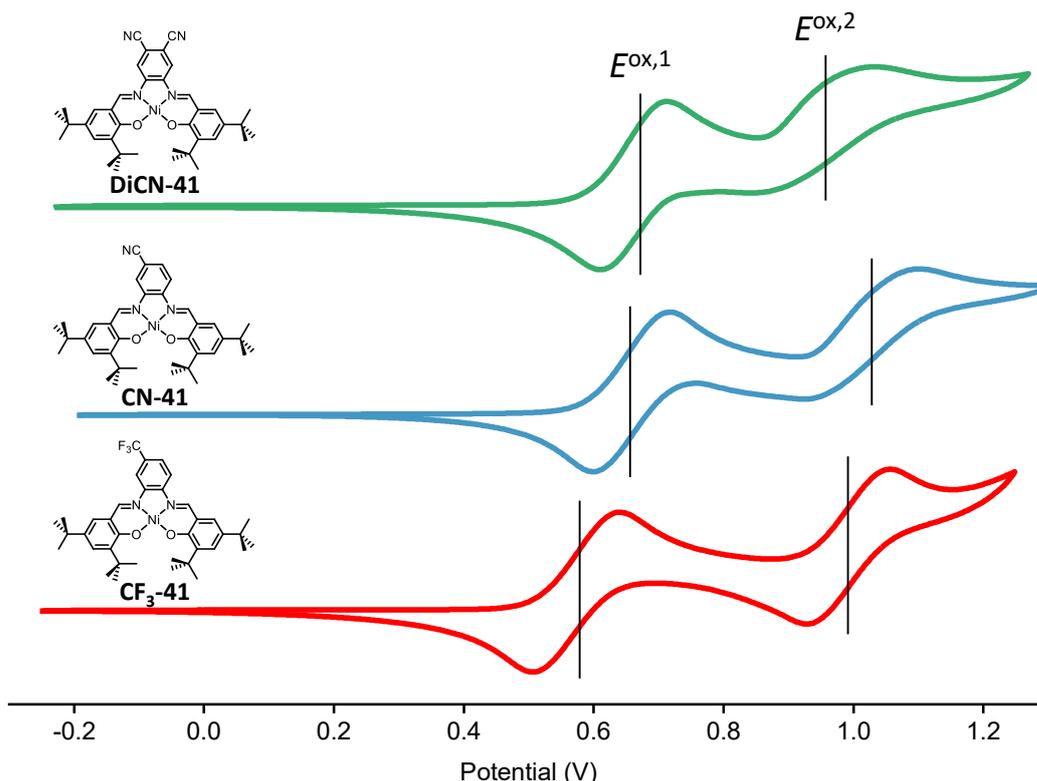
Bei CN-41 liegt das globale Maximum im Vergleich zu  $\text{CF}_3$ -41 im ultravioletten Bereich bei  $\lambda_{\text{max}} = 306 \text{ nm}$  mit einem Extinktionskoeffizienten von  $\epsilon = 1.44 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (blaue Kurve) und ist damit in seiner Intensität vergleichbar mit dem zweiten Maximum bei  $\lambda_{\text{Abs}} = 396 \text{ nm}$  mit  $\epsilon = 1.41 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Ähnlich wie zuvor tritt eine Schulter bei  $\lambda = 513 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 0.49 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) auf. Das Spektrum des zweifach substituierten Cyanosalphens DiCN-41 (grüne Kurve) zeichnet sich generell durch intensivere Absorptionsbanden mit leicht bathochromer Verschiebung im Vergleich zu den monosubstituierten Komplexen aus. Das globale Absorptionsmaximum liegt bei  $\lambda_{\text{max}} = 316 \text{ nm}$  und hat unter den neu synthetisierten Nickelsalphenen den höchsten Extinktionskoeffizienten von  $\epsilon = 2.17 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Das lokale Maximum bei  $\lambda_{\text{Abs}} = 409 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 1.61 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) ist unter allen vier Komplexen am weitesten in Richtung des längerwelligen Bereichs des sichtbaren Spektrums verschoben, ebenso wie das zweite lokale Maximum bei  $\lambda_{\text{Abs}} = 532 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 0.67 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) mit einer Schulter bei  $\lambda_{\text{Abs}} = 566 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 0.51 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Diese Banden können wie bei den vorigen Komplexen den  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergängen der Liganden sowie intramolekularen Ladungsübergängen zwischen dem zentralen Nickelatom und den Cyanoliganden zugeschrieben werden.

Die funktionellen Gruppen bewirken aufgrund ihres bathochromen Effekts eine Verschiebung der Absorptionskurven in Richtung des längerwelligen Bereichs des Spektrums verglichen mit dem unsubstituierten Nickelsalphen. Dies äußert sich durch eine intensive burgunderrote Färbung der Komplexe, welche mit bloßem Auge sichtbar ist.

### 3.1.3. Elektrochemische Eigenschaften der funktionalisierten Nickelsalphen

Eine gängige Methode zur Bestimmung der elektrochemischen Eigenschaften ist die Cyclovoltammetrie. Diese befasst sich mit der Charakterisierung von Elektrodenprozessen in der Umgebung elektrochemisch aktiver Substanzen. Je nach Beschaffenheit können diese bei Anlegen einer Spannung reduziert oder oxidiert werden, was anhand des resultierenden Stromflusses ermittelt werden kann.<sup>[145]</sup> Im grundlegenden Versuchsaufbau wird eine stationäre Arbeitselektrode in eine Elektrolytlösung getaucht, welche die zu untersuchende Verbindung in einem dafür geeigneten Lösungsmittel enthält. Durch Anlegen eines sich zeitlich linear ändernden Potentials wird eine elektrochemische Reaktion hervorgerufen, wodurch eine Änderung im Stromfluss verzeichnet wird. Nach Erreichen eines festgelegten Umkehrpotentials wird das Potential ebenso zeitlich linear auf den Anfangswert zurückgeführt, woraus sich der Begriff der zyklischen Voltammetrie ableitet. Dabei werden die Vorgänge auf eine nicht polarisierte Referenzelektrode bezogen, welche in der Regel aus Silber besteht. Um die Zerstörung dieser zu vermeiden, wird der Strom über eine Gegenelektrode geführt und der Stromfluss in einem charakteristischen Cyclovoltammogramm abgebildet. Dieses gibt Auskunft über die Reversibilität der elektrochemischen Vorgänge und ermöglicht die Authentifizierung geeigneter Katalysatorsysteme.

Cyclovoltammetrische Messungen sind ein ideales Werkzeug zur Bestimmung der elektrochemischen und katalytischen Eigenschaften von Metall-Salphenkomplexen, da sie die Bestimmung der Redoxpotentiale und radikalischen Strukturen ermöglichen.<sup>[125a, 125b, 134b, 146]</sup> Grundsätzlich können bei Metallsalphenen Redoxübergänge zwischen dem komplexierten Metallion und den sie umgebenden Liganden beobachtet werden. Die strukturellen und chemischen Eigenschaften der Salphen bestimmen dabei das Verhalten bei Anlegen einer Spannung. Abhängig von der Funktionalisierung der Komplexe können sowohl Ein- oder Zwei-Elektronenprozesse stattfinden, wie am Beispiel der Methoxy- und Nitro-substituierten Nickelkomplexe gezeigt wurde.<sup>[125c]</sup> Die funktionalisierten Nickelsalphen **41** wurden bei Raumtemperatur in Dichlormethan unter Zugabe von Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF, 0.1 M) an einer Platinelektrode gemessen. Als Pseudoreferenz diente eine Ag/Ag<sup>+</sup>-Elektrode mit Ferrocen/Ferrocenium als interner Referenz. Die Cyclovoltammogramme der untersuchten Nickelsalphenkomplexe weisen sich allesamt durch zwei separate quasireversible Halbwellenpotentiale im positiven Spannungsbereich aus (Abbildung 18).



**Abbildung 18** Cyclovoltammogramme der funktionalisierten Nickelsalphenen **41** in Dichlormethan mit TBAF (0.1 M), gemessen an einer Pt-Elektrode mit Ag/Ag<sup>+</sup> Pseudoreferenzelektrode und Fc/Fc<sup>+</sup> als interner Referenz; Scanrate 0.1 V/s.

In Dichlormethan, welches als nicht-koordinierendes Lösungsmittel gilt, werden bei oxidativen Ein-Elektronentransferprozessen radikalische Spezies der Salphenliganden gebildet. Cyclovoltametrische Messungen und DFT-Berechnungen (*engl.: Density Functional Theory*) zeigten, dass sich ein Phenoxyradikal unter Mitwirkung eines einfach besetzten d-Orbitals des Nickelatoms bildet.<sup>[134b]</sup> Durch schnelle homogene Transferprozesse findet eine Disproportionierung der Übergänge statt, was sich in großen Potentialunterschieden von  $\Delta E^{\text{ox}} > 0.15$  V widerspiegelt. Für den Komplex **CF<sub>3</sub>-41** konnte das erste Oxidationspotential bei  $E^{\text{ox},1} = 0.57$  V und das zweite bei  $E^{\text{ox},2} = 0.99$  V ausgemacht werden. Daraus ergibt sich ein Potentialunterschied von  $\Delta E^{\text{ox}} = 0.42$  V für die beiden Redoxübergänge, welcher deutlich über dem Wert für das unsubstituierte Nickelsalphen **H-41** mit einer Potentialdifferenz von 0.22 V liegt.<sup>[125c]</sup> Analog zum Literaturmodell kann somit von zwei separaten Ein-Elektronentransferstufen im Komplex ausgegangen werden. Dies spricht für eine wechselseitige Beeinflussung der ablaufenden Oxidationsprozesse an den Phenolatringen im Komplex, was durch eine ausgeprägte Wechselwirkung zwischen den aromatischen Systemen durch Delokalisierung der Ladung hervorgerufen wird.

**Tabelle 1** Redoxübergänge der funktionalisierten Nickelsalphenkomplexe **41**.<sup>a</sup>

Verbindung	$E^{\text{ox.1}}$	$E^{\text{ox.2}}$	$\Delta E^{\text{ox}}$
<b>CF<sub>3</sub>-41</b>	0.57	0.99	0.42
<b>CN-41</b>	0.66	1.01	0.35
<b>DiCN-41</b>	0.66	0.94	0.28

<sup>a</sup>Potentialwerte angegeben in V, referenziert durch Zugabe geringer Mengen Ferrocen zur 0.1 m TBAF-Lösung in Dichlormethan bei Raumtemperatur, gemessen an einer Platinelektrode mit Ag/Ag<sup>+</sup>-Pseudoreferenzelektrode.

Das Cyano-substituierte Nickelsalphen **CN-41** zeigt ähnliches Redoxverhalten. Das erste Oxidationspotential wurde hier bei  $E^{\text{ox.1}} = 0.66$  V und das zweite bei  $E^{\text{ox.2}} = 1.01$  V detektiert, woraus sich ein Unterschied von  $\Delta E^{\text{ox}} = 0.35$  V errechnet. Dieser Wert ist leicht verringert im Gegensatz zum CF<sub>3</sub>-Analogon **CF<sub>3</sub>-41**, spricht jedoch auch in diesem Fall für eine Delokalisierung der Ladung im Komplex. Durch Einführung eines zweiten Cyano-Substituenten am Komplex **DiCN-41** schmälert sich dieser Unterschied weiter auf  $\Delta E^{\text{ox}} = 0.28$  V, berechnet aus den jeweiligen Oxidationspotentialen bei  $E^{\text{ox.1}} = 0.66$  V und  $E^{\text{ox.2}} = 0.94$  V. Daraus lässt sich schließen, dass die Cyanogruppen die Stabilisierung der Ladung im Komplex durch ihren stark elektronenziehenden Charakter vermindern. Mit zunehmender Substitution durch die Cyanogruppen nimmt die Disproportionierung der Redoxübergänge ab, was sich in einem Abflachen der zweiten Oxidationstransferstufen äußert.

Bei Betrachtung der ersten Oxidationspotentiale der funktionalisierten Komplexe zeichnet sich ein deutlicher Trend ab, wonach die stärker elektronenziehenden Gruppen eine Verschiebung der Potentiale in den höheren Spannungsbereich bewirken. Durch die von Brédas und Kollegen postulierte Annäherung<sup>[147]</sup>  $I_p = E^{\text{ox}} + 4.4$  eV zur Berechnung von Ionisationspotentialen (IP) wurde für **CF<sub>3</sub>-41** ein Potential von  $I_p = 4.97$  eV, für den Monocyanokomplex **CN-41**  $I_p = 5.06$  eV, sowie für den Dicyanokomplex **DiCN-41** ein IP von  $I_p = 5.06$  eV berechnet. Daraus wird deutlich, dass zunehmend mehr Energie aufgebracht werden muss, um die Komplexe zu ionisieren. Diese Tatsache korreliert mit der Annahme, nach welcher die zunehmende elektronenziehende Wirkung der funktionellen Gruppen eine Oxidation der Komplexe durch Destabilisierung der Ladungsverteilung erschwert.

### 3.1.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Synthese vierfach *tert*-butylierter Nickelsalphen mit unterschiedlichem Substitutionsmuster an den Phenylendiaminbrücken vorgestellt. Untersuchung der chemischen Verschiebungen in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Komplexe ermöglichte eine quantitative Beurteilung des elektronenziehenden Effekts auf die Liganden und das gebundene Nickelion. Es konnte gezeigt werden, dass die Lage der Phenylenprotonensignale in direktem Zusammenhang mit den Hammett-Parametern steht.<sup>[138]</sup> Je nach funktioneller Gruppe konnte eine Tieffeldverschiebung um bis zu  $\Delta\delta = 0.74$  ppm ausgehend vom unsubstituierten Nickelsalphen beobachtet werden. Die chemische Verschiebung der Signale der Iminprotonen folgte diesem Trend nicht. Hier zeigte die Trifluormethylgruppe von **CF<sub>3</sub>-41** einen stärkeren Einfluss auf die Iminbindung als die Cyanogruppen von **CN-41** und **DiCN-41**. Ferner konnten die Effekte der Substitution mit UV/VIS- und cyclovoltammetrischen Messungen veranschaulicht werden. Dabei zeigte sich, dass die Oxidation der diskreten Metallkomplexe mit zunehmender Stärke des elektronenziehenden Effekts erschwert wird, was sich in steigenden Ionisationspotentialen  $I_P$  für **CF<sub>3</sub>** < **CN** < **DiCN** äußert.

## 3.2. Funktionalisierte hexanukleare Zinksalphen-Triptycenkomplexe

Die Funktionalisierung von Metallsalphenkomplexen lässt sich durch Modulierung der Ligandensysteme auf mehrkernige Metallsalphen ausweiten. Der kooperative Effekt mehrerer Metallzentren in einem Molekül ist ein natürlich vorkommendes Phänomen, das häufig bei Metallenzymen zu beobachten ist. Angelehnt an diese Strukturen wurden neben zweikernigen Metallsalphenen<sup>[148]</sup> multinukleare Metall-Makrozyklen,<sup>[149]</sup> sowie Multisalphen- und -salphenkomplexe mit designierten katalytischen Eigenschaften synthetisiert. Erweiterte Metallkomplexe dieser Art finden Anwendung in Bereichen der Fixierung von Kohlenstoffdioxid durch Carbonatbildung,<sup>[150]</sup> in Ringöffnungsreaktionen von Epoxiden<sup>[151]</sup> und deren Polymerisierungen.<sup>[152]</sup> Basierend auf den Arbeiten von Jacobsen,<sup>[151b]</sup> welcher oligomere Cobalt-Salphenkomplexe vorstellte, wurde an der Synthese unsymmetrischer heterobimetallischer Salphenkomplexe **52** gearbeitet und eine Reihe an Derivaten mit Zn-, Ni-, Cu-, Pd- und Mn-Zentren wurden entwickelt.<sup>[153]</sup>

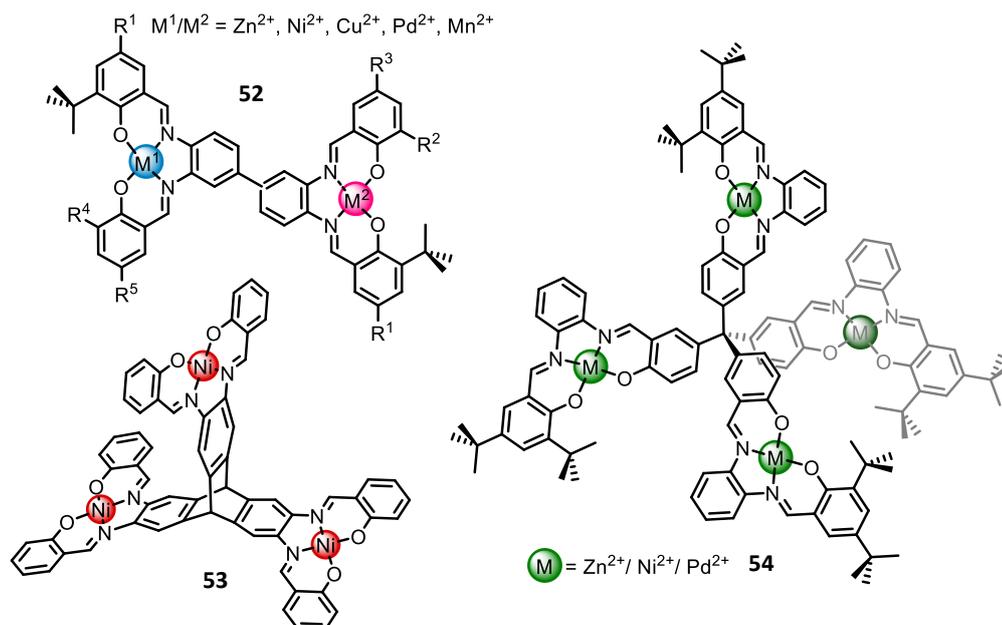
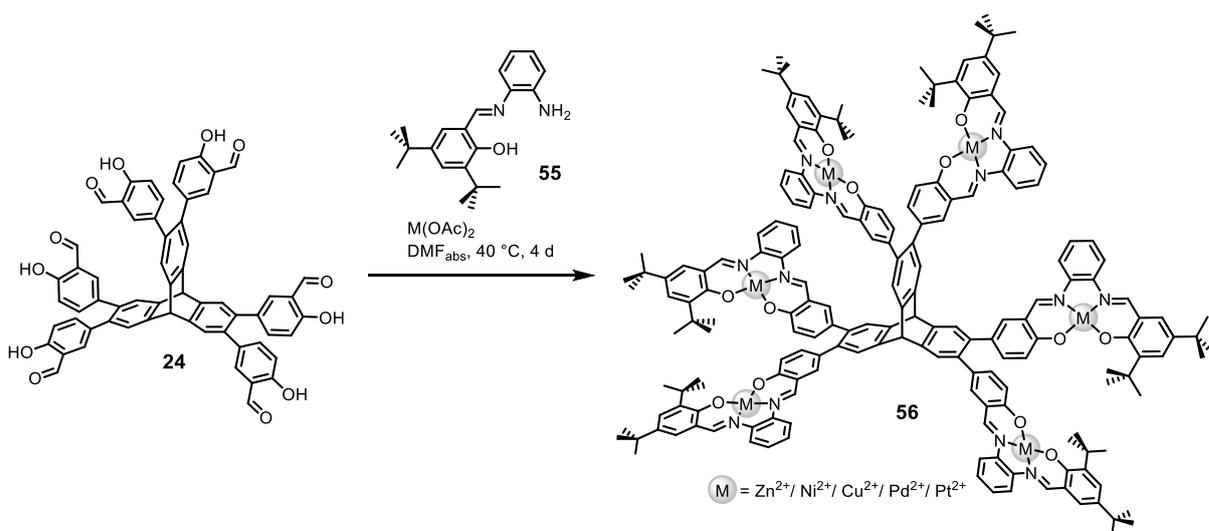


Abbildung 19 Ausgewählte Beispiele mehrkerniger Metallsalphenkomplexe.

Im Jahr 2009 wurden intrinsisch poröse trinukleare Metallsalphen **53** basierend auf einem Triptycyl-Grundkörper vorgestellt, welche sich durch ihre Gassorptionsfähigkeiten auszeichnen und dabei bis zu 1.1 wt.% an Wasserstoff aufnehmen.<sup>[154]</sup> Ausgehend von Tetraphenylmethan wurden daraufhin tetraedrische Salphenkomplexe mit je vier Zn-, Ni-, oder Palladiumzentren **54** synthetisiert.<sup>[155]</sup> Diese rigiden diskreten Komplexe waren zu der Zeit die ersten dreidimensionalen tetranuklearen Metallsalphen mit definierten Abständen zwischen den Metallzentren. Daraufhin wurde die Synthese hexanuklearer Triptycyl-basierter Metallsalphenkomplexe mit Zn-, Ni-, Cu-, Pd-, oder Platinzentren **56** vorgestellt.<sup>[126]</sup>



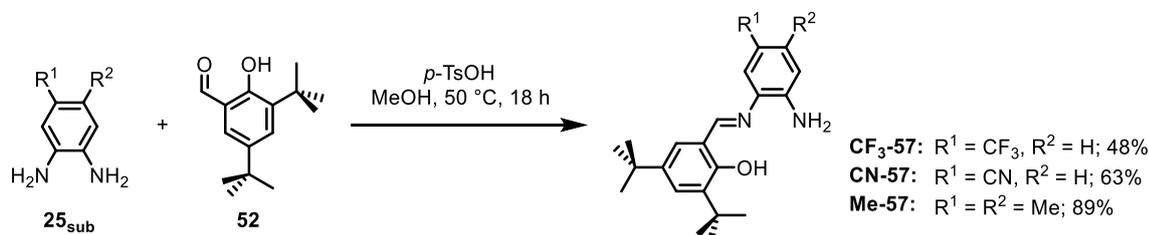
Schema 14 Synthese hexanuklearer Metallsalphen-Triptycylkomplexe mit Zn-, Ni-, Cu-, Pd- oder Platinzentren **56** ausgehend von Hexakis(salicylaldehyd)triptycyl **24** nach M. Mastalerz *et al.*<sup>[126]</sup>

Durch Iminkondensation zwischen *tert*-butyliertem Monoimin **55** und Hexakisalicylaldehydtriptylen **24** konnten sechsfache Salphenkomplexe mit frei zugänglichen Metallzentren synthetisiert werden. Deren intrinsisch poröse Strukturen erwiesen sich als Grundlage für selektive Gassorptionseigenschaften, basierend auf dem jeweils gebundenen Metallion in der Salphentasche.

### 3.2.1. Synthese der Monoimin-Präkursoren

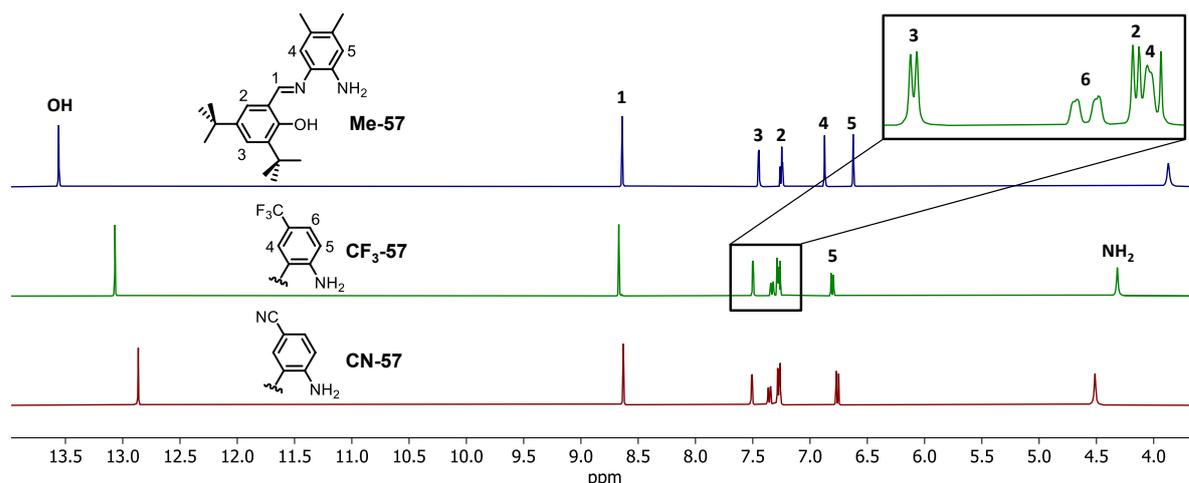
Grundlage für die Synthese funktionalisierter sechsfacher Zinksalphen bilden mono- und disubstituierte Monoimin-Präkursoren. Diese können durch stöchiometrisch kontrollierte Iminkondensationen zwischen mono- und disubstituierten *ortho*-Phenylendiaminen und einem gewünschten Salicylaldehyd synthetisiert werden.<sup>[156]</sup>

Die funktionalisierten Monoimin-Präkursoren wurden analog der Literaturvorgabe des unsubstituierten Monoimins **55** synthetisiert (Schema 15).<sup>[156b]</sup> Die Reaktionen wurden in Methanol unter Zugabe katalytischer Mengen *para*-Toluolsulfonsäure durchgeführt. Um die Weiterreaktion zum vollständigen Salphen zu verhindern, wurden die Phenylendiamine **25<sub>sub</sub>** in zweifachem Überschuss zu 3,5-Di-*tert*-butylsalicylaldehyd **52** eingesetzt. Die substituierten Liganden konnten dabei in Ausbeuten von 48-89% isoliert werden.



**Schema 15** Synthese Phenyl-substituierter Monoimine **57** durch stöchiometrische kontrollierte Iminkondensation.

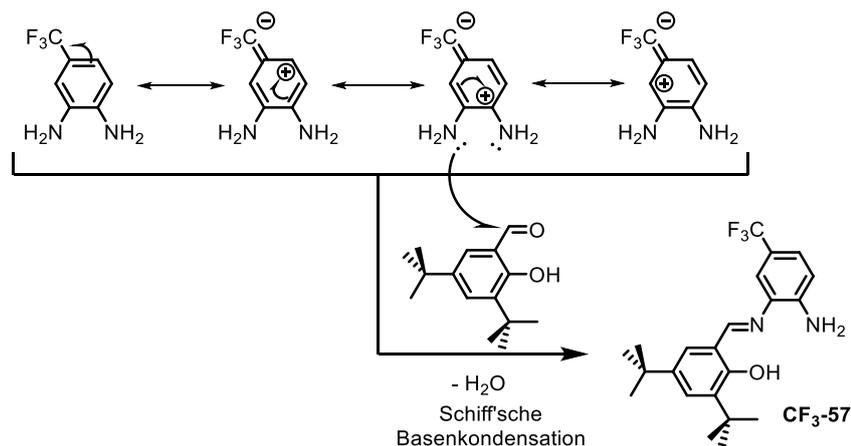
Die Untersuchung der synthetisierten Monoimine per <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie zeichnet ein klares Bild von den strukturellen Gegebenheiten der Moleküle (Abbildung 20). Das Monoimin **Me-57** hat die höchste Symmetrie unter den untersuchten Liganden. Im Tieffeldbereich des Spektrums erscheint zunächst das Protonensignal der Hydroxylgruppe bei  $\delta = 13.56$  ppm als Singulett. Bei einer Verschiebung von  $\delta = 8.64$  ppm ist ein Singulett für das Iminproton H<sup>1</sup> auszumachen. Die aromatischen Protonensignale (H<sup>2</sup>-H<sup>5</sup>) treten im Bereich von  $\delta = 7.44$  ppm bis  $\delta = 6.82$  ppm auf. Das Signal der Aminprotonen tritt als verhältnismäßig scharfes Singulett mit einem Integralwert von zwei Protonen bei einer Verschiebung von  $\delta = 3.87$  ppm auf und ist damit im Vergleich zu den beiden anderen Monoiminen am weitesten hochfeldverschoben.



**Abbildung 20** Ausschnitte der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Monoimine **57** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) mit Zuordnung der relevanten Signale; der Ausschnitt zeigt die Vergrößerung des Kopplungsmusters der aromatischen Protonen.

Die Spektren der Monoimine **CF<sub>3</sub>-57** und **CN-57** gestalten sich weitgehend identisch. Die Protonen der Hydroxyfunktionen sind hier stärker abgeschirmt, weshalb sie bei niedrigeren Verschiebungen von  $\delta = 13.07$  bzw.  $12.86$  ppm auftreten. Die funktionellen Gruppen scheinen keinen besonderen Einfluss auf die elektronische Umgebung der Iminprotonen zu haben, weshalb die Signale nur minimal verschoben erscheinen. Im Gegensatz zum **Me-57** entsteht durch das einfache Substitutionsmuster bei **CF<sub>3</sub>-57** und **CN-57** ein weiteres Signal des zur funktionellen Gruppe *ortho*-ständigen Protons H<sup>6</sup>, welches als Dublett vom Dublett auftritt.

Bemerkenswert an den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der monosubstituierten Liganden **CF<sub>3</sub>-57** und **CN-57** ist deren einfaches Signalmuster. Auch wenn sich aufgrund der asymmetrischen *ortho*-Phenylendiamine zwei Regioisomere bilden könnten, hat sich in beiden Fällen lediglich das Isomer mit der funktionellen Gruppe in *para*-Position zum Amin gebildet. Neben den scharfen Aufspaltungen der Signale im gesamten Spektrum lieferten die Berechnungen der Integralwerte der Signale durchwegs die gewünschten Ergebnisse. Zudem konnte die Zuordnung der einzelnen Signale durch benachbarte und räumliche Wechselwirkungen mittels 2D- $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -ROESY- und  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR-Messungen eindeutig erfolgen. Eine Erklärung für die selektive Bildung des *para*-Isomers liefert die Betrachtung der mesomeren Grenzstrukturen des *ortho*-Phenylendiamins (Schema 16). Durch den stark elektronenziehenden Charakter der Trifluormethylgruppe wird die Elektronendichte vor Allem an den *ortho*- und *para*-Positionen verringert. Somit wird das freie Elektronenpaar des gegenüberliegenden Amins durch den induktiven Sog der funktionellen Gruppe entschirmt und die Schiff'sche Basenkondensation<sup>[83]</sup> zum Monoimin **CF<sub>3</sub>-57** wird bevorzugt durch das elektronisch abgeschirmte freie Elektronenpaar des *meta*-ständigen Amins initiiert.

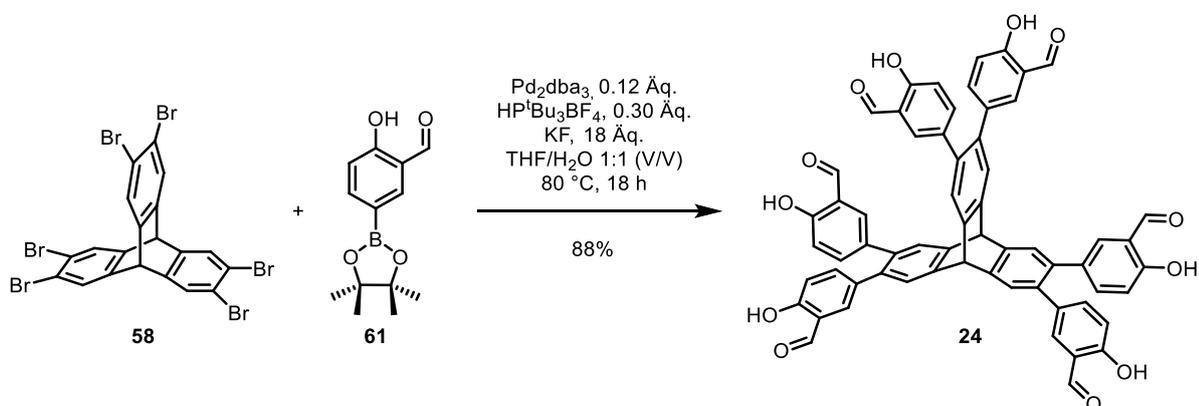


**Schema 16** Darstellung der mesomeren Grenzstrukturen des Trifluormethyl-*o*-Phenyldiamins **CF<sub>3</sub>-25** sowie der Schiff'schen Basenkondensation zum Monoimin **CF<sub>3</sub>-57**. Die Position der positiven Ladung am *para*-ständigen Amin (siehe dritte Struktur von links) erklärt die bevorzugte Bildung des *para*-Isomers.

Daraus resultiert die ausschließliche Bildung des *para*-Regioisomers, was für das Trifluormethyl-, sowie das Cyano-substituierte Monoimin **CN-57** beobachtet werden konnte. Die erfolgreiche Synthese der funktionalisierten Monoimine konnte zudem per Infrarotspektroskopie und Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Die Synthese eines Dimethoxy-substituierten Monoimins wurde ebenfalls angestrebt, jedoch konnte dieses nicht in reiner Form isoliert werden.

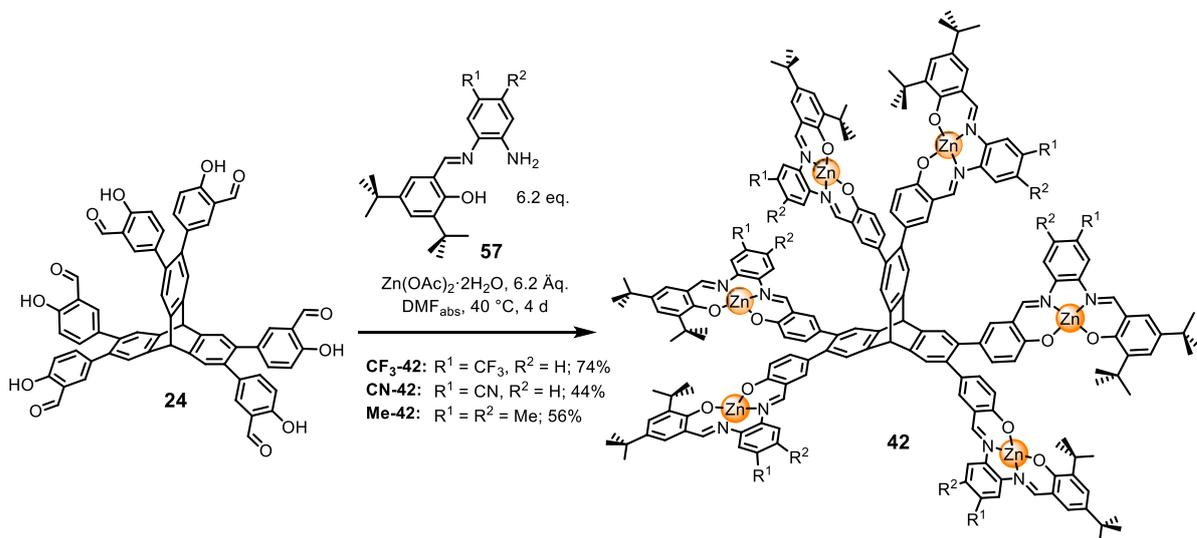
### 3.2.2. Synthese der funktionalisierten hexanuklearen Zinksalphen-Triptycenkomplexe

Den Grundkörper für die Komplexe bildet das Hexakis-Salicylaldehydtriptycen **24**, welches nach Literaturvorschrift in einer Palladium-katalysierten Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion synthetisiert wurde.<sup>[126]</sup> Dabei wurde Hexabromtriptycen **58** mit boryliertem Aldehyd **61** zum Hexakissalicylaldehydtriptycen **24** umgesetzt (Schema 17).



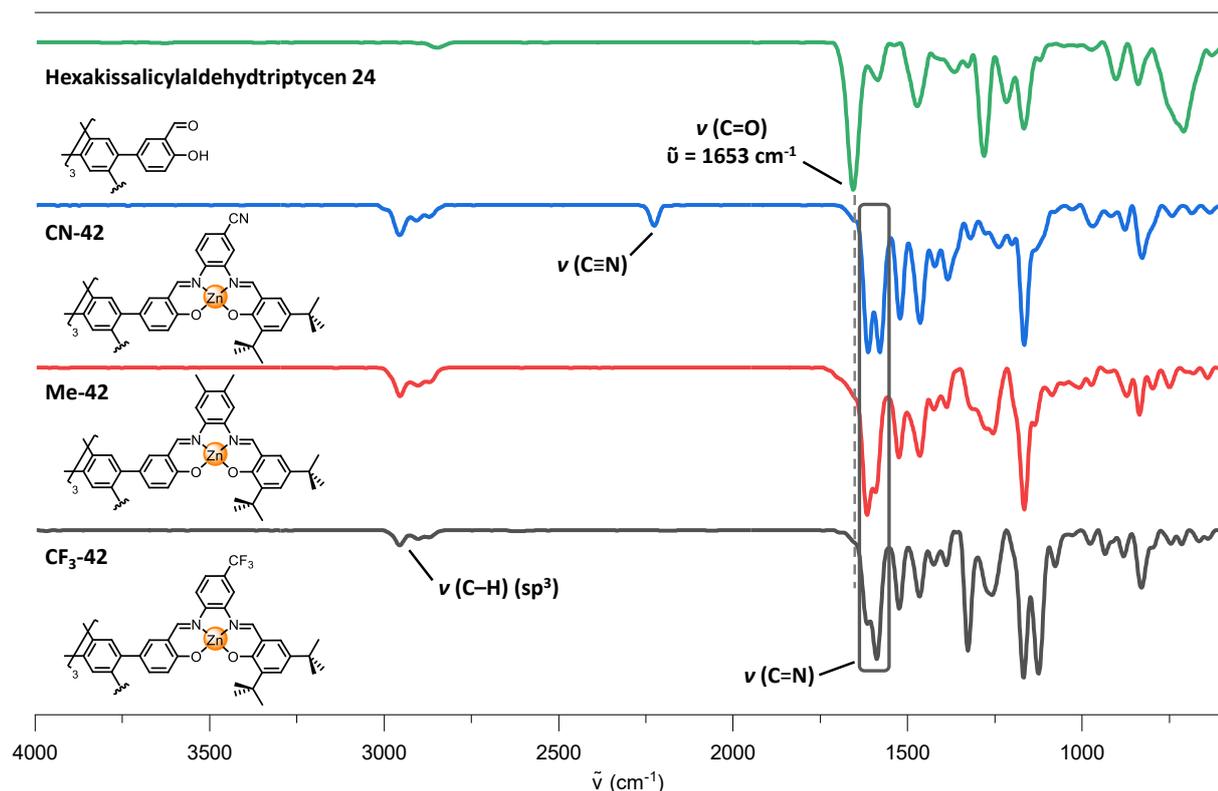
**Schema 17** Synthese des sechsfachen Triptycensalicylaldehyds **24** durch Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung des Hexabromtriptycens **58** mit 5-Borpinacolsalicylaldehyd **61**.

Die Hexakissalphenkomplexe wurden nach Literaturvorschrift ausgehend vom sechsfachen Salicylaldehydtriptycen **24** mit Zinkacetat-Dihydrat und dem jeweiligen Monoimin **42** synthetisiert. Aufgrund der freien Koordinationsstellen an den Zinkatomen ist eine säulenchromatographische Aufreinigung der resultierenden Verbindungen nicht möglich, da sich diese aufgrund der starken Wechselwirkungen mit Siliziumdioxid zersetzen.



**Schema 18** Synthese der funktionalisierten hexanuklearen Zinksalphen-Triptycenenkomplexe **42** ausgehend vom sechsfachen Triptycensalicylaldehyd **24** mit leichtem Überschuss der jeweiligen Monoimin-Liganden **57** und Zinkacetat.

Der Trifluormethyl-substituierte Komplex **CF<sub>3</sub>-42** wurde nach Einengen des Lösungsmittels auf circa ein Drittel des ursprünglichen Volumens durch Zugabe von Methanol gefällt und konnte anschließend abfiltriert werden. Der tiefgelb-orange Feststoff wurde in THF gelöst, erneut mit Methanol gefällt und filtriert. Nach Waschen mit Methanol sowie Petrolether und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnten der Komplex **CF<sub>3</sub>-42** in 74% Ausbeute isoliert werden. Analog zu diesem Vorgehen wurde der Dimethyl-substituierte Komplex **Me-42** synthetisiert und aufgereinigt. Der Metallkomplex wurde in Form eines gelben Feststoffs in 56% Ausbeute gewonnen. Ferner präzipitierte der Cyano-Komplex **CN-42** bereits aus der Reaktionslösung und konnte nach Abkühlen abfiltriert werden. Waschen mit Methanol und Petrolether gefolgt von Trocknung über Nacht im Hochvakuum ergaben das orangefarbene Cyano-Hexasalphen-derivat **CN-42** in 44% Ausbeute.



**Abbildung 21** Vergleich der ATR-IR-Spektren der funktionalisierten hexanuklearen Zinksalphenkomplexe **42** mit dem Präkursor Hexakis(salicylaldehyde)triptycenen **24** (grün). Die gestrichelte Linie stellt die C=O-Bande des sechsfachen Triptycensalicylaldehyds **24** dar. Dessen Abwesenheit belegt den vollständigen Umsatz der Carbonylfunktionen zu den jeweiligen Hexasalphen-triptycenenkomplexen **42**.

Die IR-Spektren zeigen charakteristische Banden im Bereich von  $\tilde{\nu} = 1579$  bis  $1616\text{ cm}^{-1}$ , welche von der Ausbildung der Iminfunktionen bei allen drei Komplexen zeugen (Abbildung 21). Im Fall des Cyano-substituierten Komplexes **CN-42** sind die Banden mit  $\tilde{\nu} = 1579$  und  $1612\text{ cm}^{-1}$  in den niedrigeren Wellenzahlbereich verschoben, was auf eine schwächere Bindungssituation um das Metallion hinweist. Diese Tatsache ist den stark elektronenziehenden Cyanogruppen an den Phenylbrücken der Salpheneinheiten geschuldet. Im Gegensatz dazu sind die Schwingungsbanden der Iminfunktionen  $\nu(\text{C}=\text{N})$  im Methyl-substituierten Komplex **Me-42** aufgrund der elektronenschiebenden Wirkung der  $\text{CH}_3$ -Gruppen in den höherenergetischen Bereich verschoben. Hier können die Banden bei Wellenzahlen von  $\tilde{\nu} = 1591$  und  $1616\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Beim  $\text{CF}_3$ -funktionalisierten Komplex **CF<sub>3</sub>-42** liegen die Iminbanden bei  $\tilde{\nu} = 1587$  und  $1616\text{ cm}^{-1}$ . Bei allen drei Komplexen sind die Streckerschwingungen der  $\text{sp}^3$ -hybridisierten C–H-Bindungen der *tert*-Butylgruppen bei  $\tilde{\nu} = 2958\text{ cm}^{-1}$  mit zwei kleineren Schultern im niedrigeren Wellenzahlbereich auszumachen. Ferner führt die Schwingungsanregung der Nitrilfunktion  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  von **CN-42** zu einer Bande bei  $\tilde{\nu} = 2227\text{ cm}^{-1}$ , was die Anwesenheit der gewünschten Cyanogruppe im hexanuklearen Triptycenenkomplex belegt.

Zur Bestätigung des Umsatzes der Carbonyleinheiten zu den jeweiligen Salphenen ist das ATR-IR-Spektrum des Hexakissalicylaldehydtriptycens **24** im direkten Vergleich abgebildet (Abbildung 21, oben). Die charakteristische Schwingungsbande der C=O-Doppelbindung zeichnet sich bei einer Wellenzahl von  $\tilde{\nu} = 1653 \text{ cm}^{-1}$  mit einer Bande hoher Intensität ab. Diese Bande ist hingegen bei keinem der Hexasalphenkomplexe zu beobachten (gestrichelte Linie), was von einem vollständigen Umsatz der Salicylaldehyd-Motive zu den Iminfunktionen der Salphentaschen zeugt.

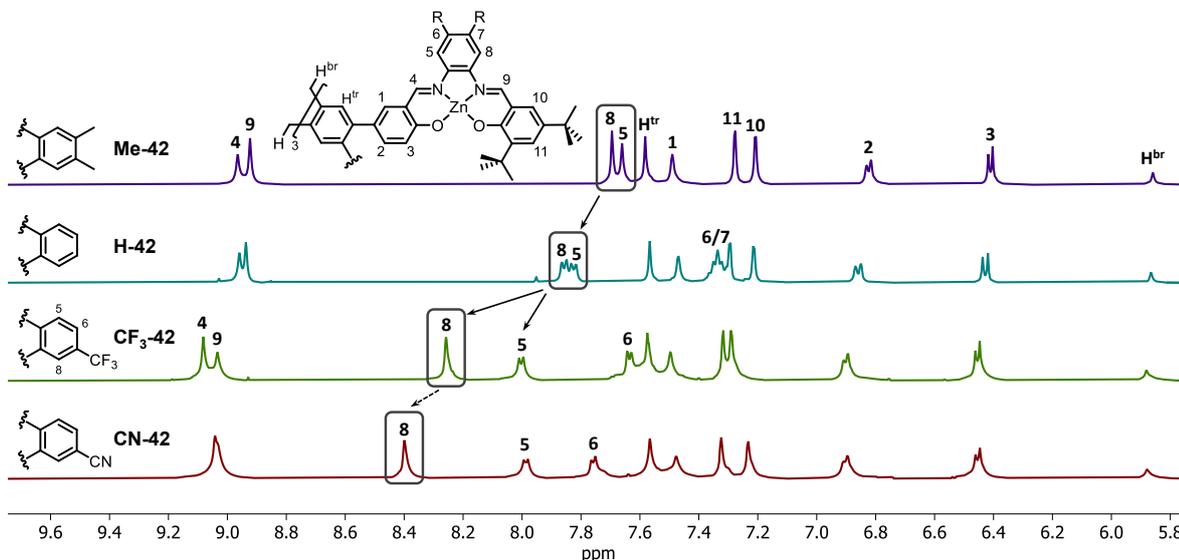
### 3.2.3. NMR- und absorptionsspektroskopische Untersuchungen der hexanuklearen Komplexe

Wie im vorigen Kapitel erwähnt, sind die hexanuklearen Zinksalphenkomplexe vorzugsweise in polaren Lösungsmitteln wie DMF und DMSO löslich. Dies spiegelt sich in den Möglichkeiten bei der NMR-spektroskopischen Analyse wieder. Chlorierte Lösungsmittel wie  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DCM-}d_2$  oder Dichlorbenzol- $d_4$  erwiesen sich als unbrauchbar für eine strukturaufklärende Bildgebung per NMR-Spektroskopie. Zeigte das Dimethyl-Zinksalphen **Me-42** noch ansatzweise Löslichkeit in deuteriertem Chloroform, so war diese bei den Trifluormethyl- **CF<sub>3</sub>-42** und Cyano-Komplexen **CN-42** bereits so gering, dass kaum eine Färbung des Lösungsmittels zu beobachten war. Um Vergleiche anhand der NMR-Spektren aufstellen zu können, wurde somit deuteriertes DMSO gewählt, da es unter allen zugänglichen deuterierten Lösungsmitteln die besten Ergebnisse in Hinblick auf das Solvatisierungsvermögen bei den Komplexen und die Auflösung der Spektren lieferte.

Die Unterschiede der Löslichkeiten der verschieden substituierten Komplexe werden bei Gegenüberstellung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren deutlich veranschaulicht (Abbildung 22). Die Signale sind verhältnismäßig breit und manche Aufspaltungen sind nur schwer zu erkennen. Der Methyl-substituierte Komplex **Me-42** demonstrierte neben dem unsubstituierten hexanuklearen Zinkkomplex **H-42** die beste Löslichkeit und konnte somit auch problemlos per  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert werden (siehe Anhang). Die Einführung einer Trifluormethylgruppe an der Phenylenbrücke des Salphenliganden **CF<sub>3</sub>-42** hingegen vermindert die Löslichkeit bereits so sehr, dass die NMR-Analyse bei Spektrometern mit Resonanzfrequenzen von 300 MHz oder weniger keine brauchbaren Resultate lieferte. In diesem Fall musste somit grundsätzlich auf 600 MHz-Spektrometer zurückgegriffen werden. Die resultierenden Spektren lassen die Aufspaltungen der einzelnen Signale erkennen und machen somit eine Strukturaufklärung möglich. Dennoch sind Verunreinigungen aufgrund der verringerten Löslichkeit deutlicher auszumachen, was sich durch breitere Signale im

Bereich um  $\delta = 7.4\text{--}7.7$  ppm und einen schwachen Peak bei  $\delta = 8.92$  ppm abzeichnet. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist das Signal-Rausch-Verhältnis bereits so niedrig, dass die einzelnen Peaks kaum vom Grundrauschen zu unterscheiden sind. Selbiges gilt für das Spektrum des von **CN-42**. Auch in dessen  $^1\text{H}$ -Spektrum konnten trotz der hohen Resonanzfrequenz und 128 Scans pro Messung (vgl. standardgemäße 16 Scans) keine vollständig aufgelösten Spektren erhalten werden. Die Iminprotonensignale bei  $\delta = 9.32$  bzw.  $9.33$  ppm sind hier kaum differenzierbar. Auch temperaturabhängige Messungen zeigten keine verbesserte Auflösung.

Wie üblich bei Salphenkomplexen finden sich im unteren Tieffeldbereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums (Abbildung 22) die Iminprotonen, welche im Fall des Dimethyl-Zinksalphen **Me-42** bei einer Verschiebung von  $\delta = 8.97$  ppm für das innere  $\text{H}^4$  bzw.  $\delta = 8.92$  ppm für das äußere Iminproton  $\text{H}^9$  detektiert werden.



**Abbildung 22** Gegenüberstellung von Ausschnitten der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (600 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) der substituierten hexanuklearen Zinksalphen-Triptycenkomplexe **42** sowie des unsubstituierten Zinkkomplexes **H-42** nach M. Mastalerz *et al.*,<sup>[126]</sup> Die Signale der *ortho*-Phenylprotonen sind grau umrahmt und die relevanten Signale zugeordnet.

Davon gefolgt erscheinen die beiden Phenylprotonen-Singuletts bei  $\delta = 7.66$  ( $\text{H}^8$ ) bzw.  $\delta = 7.69$  ppm ( $\text{H}^5$ ), sowie das Singulett der Triptycenaromaten  $\text{H}^{\text{tr}}$  bei  $\delta = 7.58$  ppm. Das alleinständige Proton  $\text{H}^1$  der inneren Salphenhälfte zeichnet sich mit einem Singulett bei  $\delta = 7.49$  ppm ab. Die beiden Signale der äußeren Hälfte der Salicyleinheit des Salphen werden als fein aufgespaltete Dublettsignale bei Verschiebungen von  $\delta = 7.28$  ( $\text{H}^{11}$ ) bzw.  $7.21$  ppm ( $\text{H}^{10}$ ) detektiert. Im unteren aromatischen Bereich finden sich letztlich die Dublettsignale der benachbarten Protonen  $\text{H}^2$  und  $\text{H}^3$  der inneren Salicyleinheit bei  $\delta = 6.83$

bzw. 6.42 ppm. Das Singulett der Brückenkopfprotonen  $H^{br}$  vervollständigt den abgebildeten Auszug des Spektrums mit einer Verschiebung von  $\delta = 5.86$  ppm.

Auffällig bei den Spektren der einfach substituierten Salphenkomplexe **CF<sub>3</sub>-42** und **CN-42** sind die breiten Signale und Verunreinigungen. Diese lassen sich teils durch die geringere Löslichkeit verglichen mit **Me-42** erklären, wobei ein „Scrambling“ der Salphenkomplexe in Lösung nicht ausgeschlossen werden kann. Dabei öffnen sich die Iminbindungen der Salphenkomplexe und die Bausteine können sich neu anordnen, wobei Isomerengemische entstehen können.<sup>[153]</sup> Begünstigt wird dies durch das polare DMSO sowie dessen Wasseranteil.

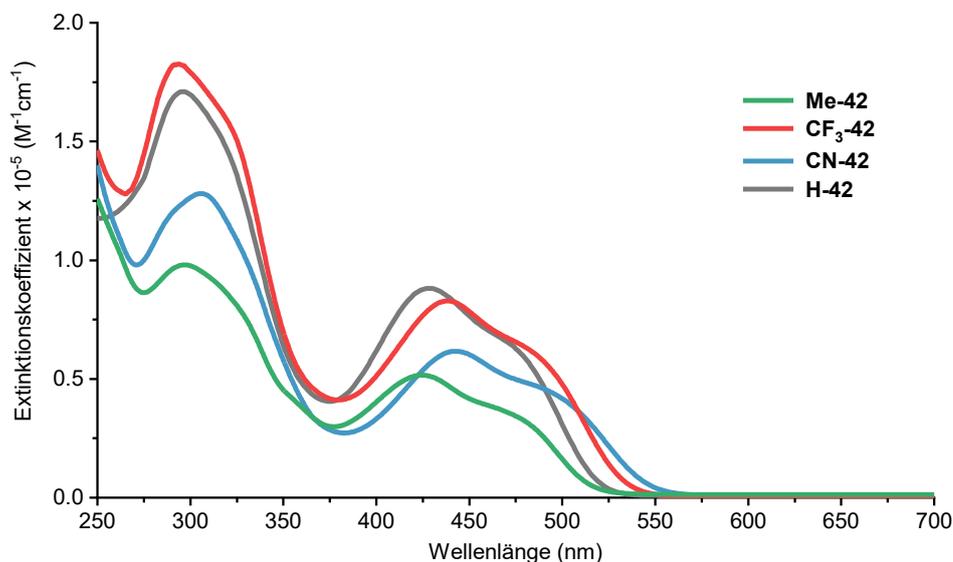
Die Signale der Iminprotonen  $H^4$  und  $H^9$  des Trifluormethyl-substituierten Zinksalphens **CF<sub>3</sub>-42** erscheinen am weitesten tieffeldverschoben im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, was auf die stark elektronenziehende Wirkung der CF<sub>3</sub>-Gruppe zurückzuführen ist. Dieser Effekt ist hier stärker ausgeprägt als bei der Cyanogruppe im **CN-42**. Ferner wird das Signal des Phenylprotons  $H^5$  bei diesen Komplexen in Form eines Dubletts detektiert. Das Signal des benachbarten Protons  $H^6$  erscheint ebenfalls als Dublett bei einer Verschiebung von  $\delta = 7.58$  ppm. Abgesehen von Abweichungen der chemischen Verschiebungen der Signale ist das Spektrum des hexanuklearen Cyano-Zinksalphenkomplexes **CN-42** weitgehend identisch.

Analog zu den funktionalisierten mononuklearen Nickelsalphenkomplexen (Kapitel 3.1.2) ist auch bei den hexanuklearen Zinksalphenkomplexen ein Trend in der Verschiebung der Phenylprotonensignale (Abbildung 22, grau umrahmt) in Abhängigkeit der funktionellen Gruppen erkennbar. Der elektronenschiebende Charakter der beiden Methylgruppen von **Me-42** bewirkt wie zuvor beschrieben eine Hochfeldverschiebung der Peaks zu  $\delta = 7.66$  bzw.  $\delta = 7.69$  ppm verglichen mit dem unsubstituierten Zinkkomplex **H-42**, dessen Signale bei  $\delta = 7.83$  und  $7.85$  ppm detektiert werden. Wie aufgrund der Hammett-Parameter<sup>[105, 137]</sup> zu erwarten, führt die Einführung einer Trifluormethylgruppe am Salphenkomplex **CF<sub>3</sub>-42** zu einer Tieffeldverschiebung des Phenylprotonen-Signals  $H^8$ . Dieser Trend setzt sich mit dem Cyano-Zinkkomplex **CN-42** fort, dessen Phenylprotonen-Signal  $H^8$  eine Verschiebung zu  $\delta = 8.40$  ppm erfährt.

Wie für Zinksalphen üblich, weisen sich auch die hexanuklearen Zinkkomplexe durch eine intensive Gelb- bis Orangefärbung aus. Diese Farbigkeit gibt Anlass zu UV/Vis-spektroskopischen Analysen, um Einblick in die elektronische Umgebung zu erhalten. Die Gruppe um Kleij demonstrierte 2008 bereits, wie sich die chemische Umgebung sowie Anzahl und Art der komplexierten Metallionen auf die Farbigkeit von Zinkkomplexen

auswirken.<sup>[139a]</sup> Mithilfe absorptionspektroskopischer Messungen konnten bereits geringe Mengen an Isoquinolin-Alkaloiden nachgewiesen werden, was die Komplexe zu idealen Kandidaten für kolorimetrische Sensoren macht.

Dank ihrer freien Koordinationsstellen am Zink konnten alle funktionalisierten hexanuklearen Komplexe sowie unsubstituiertes Hexakis-Zinksalphenetriptycen **H-42** in Tetrahydrofuran gelöst werden, was einen direkten Vergleich der Messkurven erlaubt (Abbildung 23). Alle Komplexe weisen sich durch globale Maxima und Schultern im UV-B-Bereich des Spektrums ( $\lambda = 280\text{-}315\text{ nm}$ ) sowie weitere lokale Maxima zwischen  $400\text{ nm}$  und  $550\text{ nm}$  aus. Das Trifluormethyl-substituierte Hexasalphenetriptycen **CF<sub>3</sub>-42** zeigt dabei das stärkste Absorptionsverhalten mit einem scharfen globalen Maximum bei  $\lambda = 297\text{ nm}$  und einem Extinktionskoeffizienten von  $\varepsilon = 1.90 \cdot 10^5\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  sowie einer Schulter im UV-A-Bereich des Spektrums bei  $\lambda = 321\text{ nm}$  mit  $\varepsilon = 1.69 \cdot 10^5\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .



**Abbildung 23** Gegenüberstellung der UV/Vis-Spektren der funktionalisierten hexanuklearen Zinksalphenkomplexe **42** sowie des unsubstituierten Hexa-Zn(II)salphenetriptycens **H-42**, gemessen in THF bei Raumtemperatur.

Diese Absorptionsbanden lassen sich durch  $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge innerhalb des aromatischen Ligandensystems erklären, welche bei mono- und multinuklearen Zinksalphenen beobachtet werden können.<sup>[126, 148a, 155]</sup> Verglichen mit dem unsubstituierten Hexazinkkomplex **H-42** ist die Intensität des lokalen Maximums des **CF<sub>3</sub>-42** im längerwelligen Bereich bei  $\lambda = 439.5\text{ nm}$  leicht geringer mit einem Extinktionskoeffizienten von  $\varepsilon = 0.99 \cdot 10^5\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , wobei die angrenzende Schulter bei  $\lambda = 482\text{ nm}$  ähnliche Intensität aufweist. Diese Banden sind Indizien für Ladungstransferprozesse zwischen den Metallionen und den sie umgebenden Liganden (Metal-to-Ligand Charge Transfer, MLCT).<sup>[158]</sup>

Im Fall des Cyano-Zinksalphen **CN-42** lassen sich vergleichbare Aussagen treffen, wobei die Absorptionskurve am stärksten rotverschoben ist. Das globale Maximum geringerer Intensität ist hier jedoch mit der Schulter vertauscht im Vergleich zu den restlichen Komplexen. Die Hauptbande findet sich bei  $\lambda = 306$  nm und absorbiert mit einem Koeffizienten von  $\varepsilon = 1.28 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  schwächer als das **CF<sub>3</sub>-42**-Analogon. Die zugehörige Schulter tritt bei  $\lambda = 290.5$  nm mit ähnlicher Intensität von  $\varepsilon = 1.20 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  auf. Auch das lokale Maximum im längerwelligen Bereich bei  $\lambda = 442$  nm absorbiert insgesamt schwächer mit einer Schulter bei  $\lambda = 495$  nm und Extinktionskoeffizienten von  $\varepsilon = 0.62 \cdot 10^5$  bzw.  $0.44 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

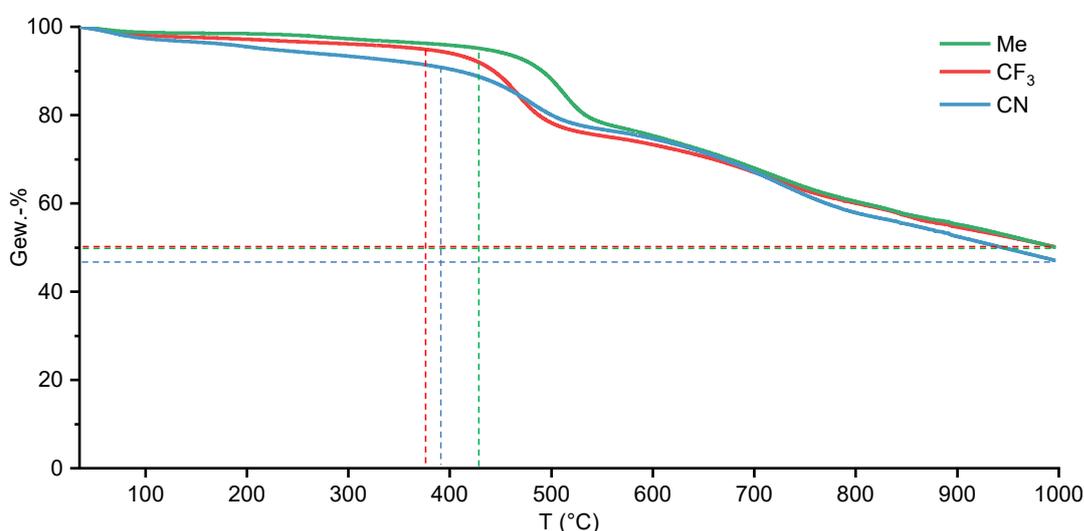
Das Dimethyl-substituierte hexanukleare Zinksalphen **Me-42** absorbiert im direkten Vergleich der Komplexe am schwächsten. Aufgrund seiner geringen Intensität lässt sich beim globalen Maximum bei  $\lambda = 296.5$  nm kaum noch eine separate Schulter definieren. Insgesamt ist die Absorptionskurve des **Me-42**-Komplexes leicht auxochrom in den kürzerwelligen Bereich des Spektrums verschoben, was sich anhand des lokalen Maximums bei  $\lambda = 424.5$  nm mit einer Schulter bei  $\lambda = 472$  nm belegen lässt.

Für die Substitution der hexanuklearen Zinksalphen lässt sich somit ableiten, dass die funktionellen Gruppen durchaus Einfluss auf die Intensitäten der Absorptionsbanden im UV/Vis-Spektrum nehmen. Die Lage der Banden und somit die Wellenlänge, welche für die Anregung der Komplexe nötig ist, wird dabei ebenso beeinflusst. Dies äußert sich bei Betrachtung der Komplexe mit bloßem Auge. Während **CN-42** stärker im blau-grünen Bereich des Spektrums absorbiert und somit orangefarben erscheint, absorbiert der Methylkomplex **Me-42** bei niedrigeren Wellenlängen, was in einer hellgelben Farbgebung resultiert. Ähnlich wie bei den funktionalisierten Nickelsalphenkomplexen aus Kapitel 3.1 kann also auch hier ein Zusammenhang zwischen dem elektronenziehenden Charakter des jeweiligen Substituenten und der Verschiebung der Absorptionswellenlängen im Spektrum hergestellt werden.

#### 3.2.4. Gassorptionseigenschaften der hexanuklearen Zinksalphenkomplexe

Wie bereits in mehreren Fällen bewiesen, zeigen Triptycyl-basierte funktionelle Materialien aufgrund ihrer strukturellen Beschaffenheit und Stabilität permanent poröse Eigenschaften.<sup>[126, 155, 159]</sup> Die spezifischen Oberflächen und inhärenten Porenstrukturen solcher poröser Verbindungen können per Gassorptionsmessung ermittelt werden. Demnach wurden die funktionalisierten hexanuklearen Zinksalphenkomplexe bei 77 K mit Stickstoff als

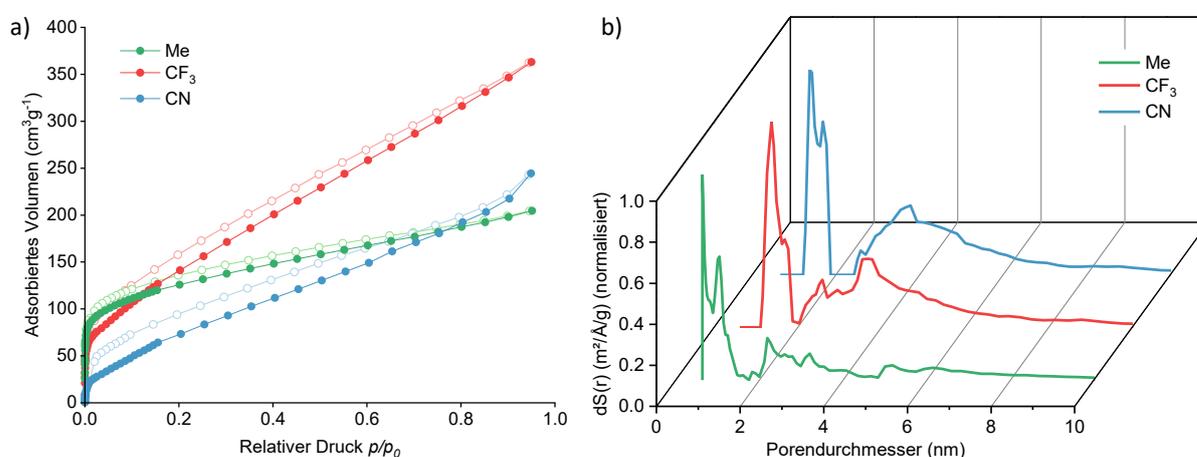
Analytgas in 83-Punkt-Messungen analysiert und die adsorbierte Gasmenge in Abhängigkeit des veränderlichen Drucks gemessen. Die resultierenden Isothermen geben Aufschluss über die spezifischen Oberflächen der Komplexe, sowie die Größen und Verteilung der Poren im Material. Um die gesamte Oberfläche der Substrate freizugeben, müssen die Proben vor Beginn der Messung thermisch aktiviert werden. Dementsprechend ist es notwendig, die Komplexe zuvor einer thermogravimetrischen Analyse (TGA) zu unterziehen, um mögliche Beeinträchtigungen der Strukturen zu beleuchten. Dafür wurden sie in einer Stickstoffatmosphäre bei einer konstanten Rate von  $\Delta T = 10 \text{ K/min}$  erhitzt und die Änderung des Probengewichts im Temperaturbereich von  $T = 35\text{-}1000 \text{ °C}$  aufgezeichnet (Abbildung 24). Die resultierende Messkurve gibt Aufschluss über die thermische Stabilität und mögliche Lösemittleinschlüsse im Material.



**Abbildung 24** Temperaturabhängige Zersetzungskurven der funktionalisierten hexanuklearen Zinksalphen-Komplexe **42** in Stickstoff bei  $T = 35\text{-}1000 \text{ °C}$  mit einer Heizrate von  $\Delta T = 10 \text{ K/min}$ .

Vor Beginn der Messung wurden alle Proben im Hochvakuum bei  $p = 10^{-3} \text{ bar}$  und  $T = 150 \text{ °C}$  vorgetrocknet. Die Kurven verzeichnen einen anfänglichen Masseverlust von ca. 3% im Fall der  $\text{CF}_3$ - und  $\text{CN}$ -Komplexe, sowie ca. 2% für den **Me-42**-Komplex bis zu einer Temperatur von  $T = 110 \text{ °C}$ . Ein Verlust dieser Art kann auf oberflächlich adsorbiertes Wasser zurückgeführt werden, was bei der Probenvorbereitung aus der Umgebung gebunden wurde. Der  $\text{CN}$ -Komplex verliert im weiteren Verlauf konstant an Masse, so dass bis zu einer Temperatur von  $T = 395 \text{ °C}$  nahezu 10% der Probe verdampft sind. Dieser Verlust lässt sich möglicherweise durch Lösemittleinschlüsse oder stärker gebundene Wassermoleküle erklären. Der Komplex  $\text{CF}_3$ -**42** hingegen erfährt einen Masseverlust von insgesamt ca. 5% bis zu einer Temperatur  $T = 383 \text{ °C}$ . Die höchste Stabilität demonstriert der **Me-42**-Komplex, welcher bis zu einer Temperatur von  $T = 425 \text{ °C}$  ungefähr 5% an Gesamtmasse verliert.

Anschließend erfährt der Komplex einen sprunghaften Masseverlust bis zu  $T = 555\text{ °C}$ , wobei ca. 22% der gesamten Probe verdampft sind. Ähnliches gilt für **CF<sub>3</sub>-42**, welcher bis zu einer Temperatur von  $T = 530\text{ °C}$  insgesamt ca. 24% an Masse verliert. Der **CN-Komplex** bewegt sich im mittleren Bereich und erfährt bis zu einer Temperatur  $T = 535\text{ °C}$  einen Verlust von ca. 23% der ursprünglichen Masse. Im weiteren Verlauf verlieren die Komplexe relativ konstant an Masse, wobei **CN-42** bei  $T = 1000\text{ °C}$  eine prozentuale Restmasse von 47% aufweist. Im Vergleich dazu sind bei Erreichen der Endtemperatur noch ca. 50% der anfänglichen Masse der **CF<sub>3</sub>-** und **Me-42-Komplexe** vorhanden. Diese Analysen belegen die hohe thermische Stabilität der hexanuklearen Komplexe und ermöglichen im weiteren Vorgehen deren Aktivierung bei erhöhter Temperatur ohne Beeinträchtigung der Struktur.



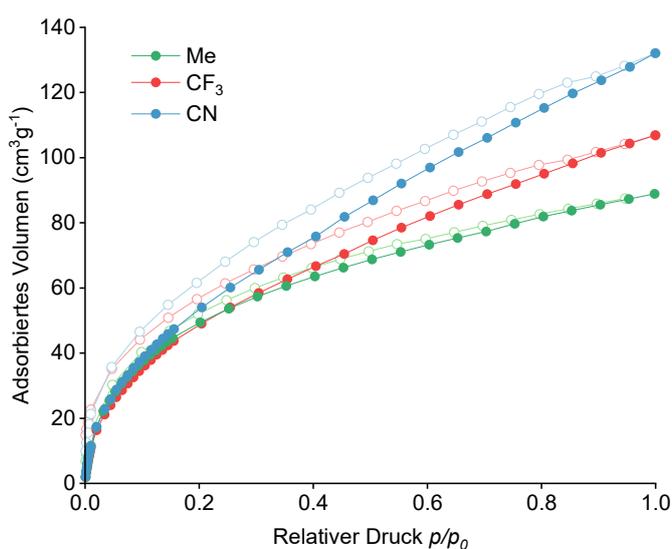
**Abbildung 25** a)  $\text{N}_2$ -Isotherme aufgenommen bei 77 K und b) Porengrößenverteilung der hexanuklearen Zinksalphen-Triptycenenkomplexe **42** ermittelt durch DFT-Berechnungen.

Demnach wurden die Proben mehrere Stunden im Hochvakuum bei  $150\text{ °C}$  aktiviert und 83-Punkt-Messungen in Stickstoff bei 77 K durchgeführt. Aus den resultierenden Messkurven (Abbildung 25 links) lässt sich ableiten, dass die hexanuklearen Komplexe Adsorptionsverhalten gegenüber dem Analytgas Stickstoff zeigen, weswegen sie allesamt als permanent porös zu betrachten sind. Die Kurven der **Me-** und **CF<sub>3</sub>-Komplexe 42** stellen klassische Typ-I-Isothermen mit Hystereseverläufen dar, was für diese mikroporösen Materialien üblich ist, wie am Beispiel der hexanuklearen Metallkomplexe mit verschiedenen Metallzentren von Mastalerz und Kollegen gezeigt wurde.<sup>[126]</sup> Während zu Beginn der jeweiligen Messung ein rasanter Anstieg der Adsorption verzeichnet werden kann, so flacht die Kurve alsbald ab und verläuft bis zum Endpunkt  $p/p_0 = 1$  mit konstanter Zunahme. Durch Zufuhr des Analytgases schwillt das Material an, wodurch im Desorptionsprozess eine Hysterese in der Messkurve entsteht. Die Desorptionskurve verläuft nahezu parallel zur Adsorptionskurve und endet im Ursprung. Einzig der Verlauf der Isotherme des

CN-Salphenkomplexes zeigt nach konstantem Anstieg im mittleren Druckbereich einen weiteren Anstieg gegen Ende der Adsorptionsmessung. Im Umkehrprozess verläuft die Desorption mit einer stärker ausgeprägten Hysterese als bei den anderen beiden Verbindungen. Insgesamt zeigt die Isotherme somit Ähnlichkeiten mit einer Typ-IV-Isotherme, welche typischerweise bei mesoporösen Materialien auftritt.

Auswertung der Adsorptionsisothermen mittels BET-Methode in Druckbereichen von  $0.01 < p/p_0 < 0.1$  ergab die spezifischen Oberflächen der Komplexe. Der Trifluormethylsubstituierte Komplex **CF<sub>3</sub>-42** zeichnete sich dabei mit  $S_{\text{ABET}} = 509 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  durch die höchste spezifische Oberfläche aus. Für **Me-42** wurde eine Oberfläche von  $S_{\text{ABET}} = 453 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  ermittelt, sowie  $S_{\text{ABET}} = 333 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  für **CN-42**.

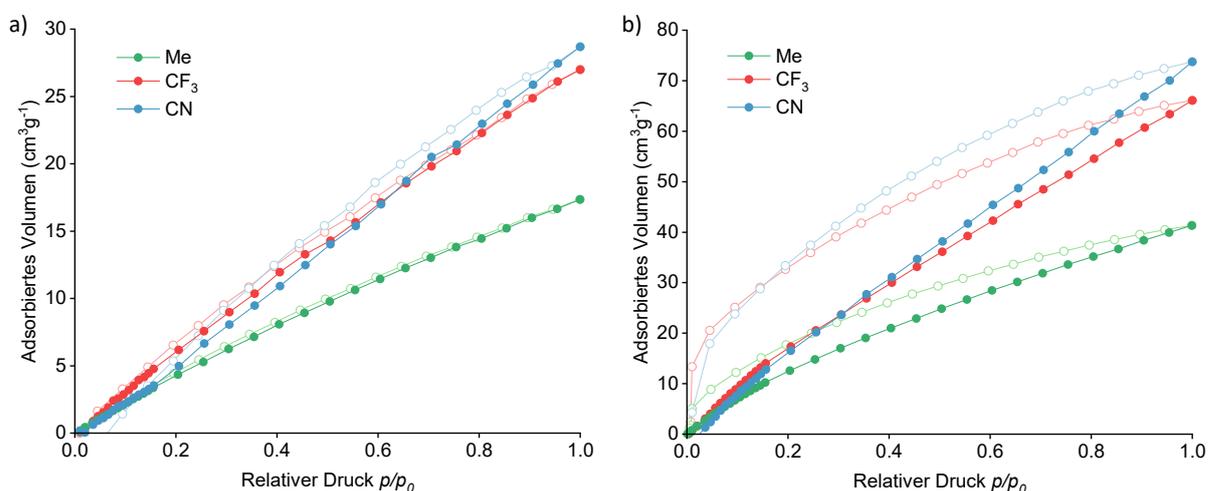
Neben den spezifischen Oberflächen konnten zudem die Porengrößenverteilungen der Komplexe mittels DFT-Rechnungen aus den gemessenen Gassorptionsisothermen bestimmt werden (Abbildung 25 rechts). Im Komplex **Me-42** wurde anhand der QSDFT-Methode<sup>[160]</sup> für schlitzförmig, zylindrische, sphärische Poren ein Maximum der Verteilung bei einem Porendurchmesser von 0.64 nm, sowie einem weiteren Maximum bei 1.05 nm und kleineren lokalen Maxima bei 2.19 nm und 3.20 nm gefunden ( $R^2 = 0.991$ ). Für die **CF<sub>3</sub>**- und **CN**-Komplexe konnten per NLDFT-Methode für schlitzförmig zylindrische Poren je zwei intensive Maxima zwischen 1.38 nm und 1.70 nm sowie weitere lokale Maxima zwischen 2.60 nm und 3.79 nm berechnet werden ( $R^2 = 0.991$  bzw. 0.957). Die mikroporöse Struktur der Komplexe mit teils makroporösem Charakter ist vergleichbar mit den Untersuchungen der Komplexe von Mastalerz und Kollegen, für welche vergleichbare Werte ermittelt wurden.<sup>[126]</sup>



**Abbildung 26** H<sub>2</sub>-Isotherme der funktionalisierten hexanuklearen Komplexe, gemessen bei 77 K.

Neben den Messungen mit Stickstoff zur Bestimmung der Porenstrukturen wurden zudem weitere Analysen mit Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid und Methan durchgeführt. Diese Messungen sollen Auskünfte über das Adsorptionsvermögen der Komplexe gegenüber den Analytgasen sowie theoretischer Mischungen anhand von IAST-Selektivitätsberechnungen liefern. Zur Bestimmung der Adsorption von Wasserstoff wurden die Proben analog

zur Stickstoffmessung bei 77 K mit reinem Wasserstoff durchströmt und die adsorbierte Gasmenge in Abhängigkeit des veränderlichen Drucks  $p/p_0$  gemessen (Abbildung 26). Die Messkurven zeigen durchwegs charakteristisches Sorptionsverhalten mit Typ-I-Isothermen und leicht bis mäßig ausgeprägten Hysteresen. **CN-42** demonstrierte eine maximale Wasserstoffaufnahme von  $5.9 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  bei  $p/p_0 = 1$ , was Atmosphärendruck entspricht. Umrechnung der aufgenommenen Menge an Wasserstoff in den entsprechenden Massenanteil ergibt sich prozentuale Gewichtsaufnahme von 1.2 Gew.-% für **CN-42**. Für den Komplex **CF<sub>3</sub>-42** wurde eine maximale Wasserstoffadsorption von  $4.7 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  bei Atmosphärendruck gemessen, was umgerechnet 0.9 Gew.-% entspricht. Der **Me**-Komplex schließt die Reihe mit einer Wasserstoffaufnahme von  $4.0 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  und umgerechnet 0.8 Gew.-% ab.



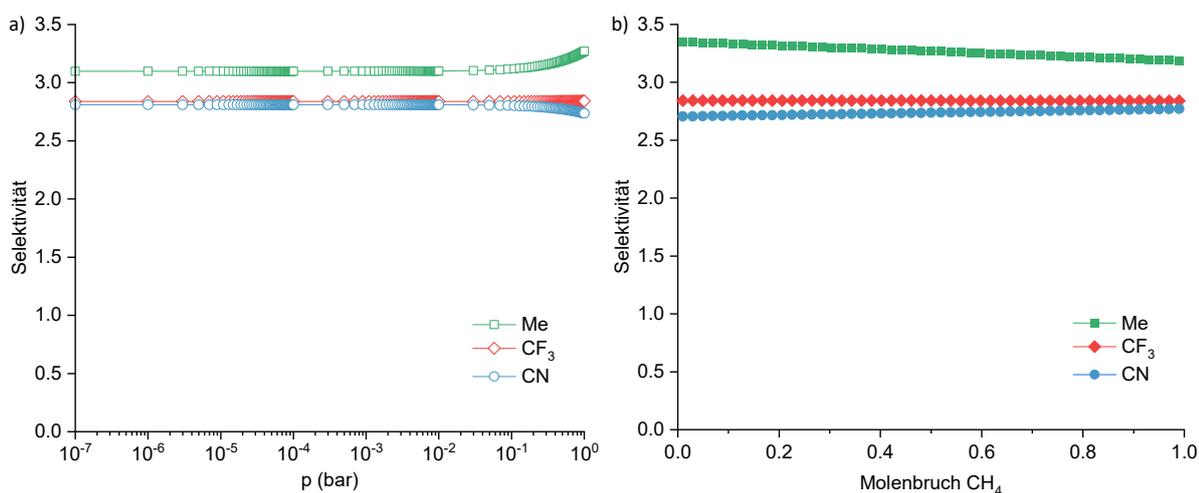
**Abbildung 27** a)  $\text{CH}_4$ - und b)  $\text{CO}_2$ -Isothermen der funktionalisierten Zinksalphenkomplexe **42**, gemessen bei 273 K.

Des Weiteren wurden Gassorptionsmessungen mit Methan und Kohlenstoffdioxid bei 273 K durchgeführt, um die Aufnahmen und Selektivitäten der Gase und Gasgemische zu bestimmen. Die Methan-Isothermen zeigen eine nahezu lineare Zunahme der adsorbierten Gasmenge bei Erhöhung des relativen Drucks, wobei der **CN**- sowie der **CF<sub>3</sub>**-Komplex eine leichte Hysterese bei der Desorption aufweisen (Abbildung 27a). Im direkten Vergleich bewies **CN-42** die beste Fähigkeit zur Methanaufnahme mit einem Wert von  $1.3 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ , was umgerechnet einem Auffassungsvermögen von 2.1 Gew.-% entspricht. Dieser Trend setzt sich bei Untersuchung der Fähigkeit zur  $\text{CO}_2$ -Adsorption fort (Abbildung 27b). Der Komplex **CN-42** adsorbiert bei Atmosphärendruck und 273 K bis zu  $3.3 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$   $\text{CO}_2$ , was einem Massenanteil von 14.5 Gew.-% entspricht. Mit einer Aufnahme von  $2.9 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  bzw. 13.0 Gew.-% adsorbiert **CF<sub>3</sub>-42** in etwa 11% weniger  $\text{CO}_2$ , gefolgt vom **Me**-Komplex,

welcher in dieser Reihe die niedrigste Kapazität mit Werten von  $1.8 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  bzw. 8.1 Gew.-% besitzt.

Für praktische Anwendungen sind neben der Sorption einzelner Gase zudem Gemische von Analytgasen in unterschiedlichen Verhältnissen und bei variablem Druck von Interesse. Eine interessante Anwendungsmöglichkeit ist die Separation und Rückgewinnung von Methan aus Hausmüll-Deponiegas durch selektive Membranmaterialien.<sup>[161]</sup> Deponiegas entsteht bei der Lagerung und Zersetzung von Hausmüll, wobei der Anteil an Methan je nach Zersetzungsphase über mehrere Jahre hinweg schwanken kann. In der stabilen Methanphase besteht das Gemisch im Idealfall aus 55-60% Methan, 39-44% Kohlenstoffdioxid, sowie Spuren von Sauerstoff und Edelgasen.<sup>[162]</sup> Überschüssiges Methan wird in der Regel jedoch verbrannt, wobei es bei rentabler Rückgewinnung als Brenn- oder Kraftstoff verwendet werden könnte. Demnach wurden im Folgenden die Selektivitäten bei einem 50:50-Gemisch aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$ , sowie bei variablem Methangehalt mittels IAST-Methode per Langmuir-Freundlich-Isotherme<sup>[163]</sup> simuliert (Abbildung 28). Ein Fit der Messdaten nach der Tóth-Methode war hier nicht möglich, da keine passenden Parameter gefunden werden konnten, um die Gleichungen per Iteration zu lösen.

Für die funktionalisierten Komplexe wurden Datenpunkte für Selektivitäten bei einem konstantem Gasgemisch in Druckbereichen zwischen  $p = 10^{-6}$  und 1 bar simuliert und graphisch aufgetragen (Abbildung 28a).



**Abbildung 28** IAST-simulierte Selektivitäten a) eines 50:50-Gemischs aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  bei veränderlichem Druck und b) bei variablem molarem Anteil an  $\text{CH}_4$  in  $\text{CO}_2$  bei konstantem Druck  $p = 1$  bar.

Im relevanten Druckbereich von  $p = 0.1$ -1 bar nehmen die Selektivitäten der  $\text{CF}_3$ - und CN-Komplexe **42** leicht ab, wohingegen beim Me-Komplex ein leichter Anstieg der Selektivität zu verzeichnen ist. Die Achsenabschnitte der Kurven geben die

Henry-Selektivitäten der einzelnen Verbindungen, welche für den Grenzwert  $p \rightarrow 0$  simuliert wurden. Für **CN-42** und **CF<sub>3</sub>-42** konnten ähnliche Henry-Selektivitäten von  $S_{CO_2/CH_4} = 2.8$  ermittelt werden, wobei für **Me-42** bei einer 50:50-Mischung von CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> eine Selektivität von  $S_{CO_2/CH_4} = 3.1$  bei  $p = 10^{-7}$  bar berechnet wurde. Bei höheren Drücken  $p = 0.1-1$  bar steigt die Selektivität für **Me-42** auf  $S_{CO_2/CH_4}^{IAST} = 3.3$  bei einem konstanten 50:50-Gasgemisch. Für **CF<sub>3</sub>-42** und **CN-42** wurden Selektivitäten von  $S_{CO_2/CH_4}^{IAST} = 2.8$  bzw. 2.7 bei  $p = 1$  bar berechnet. Eine Untersuchung der Selektivitäten bei einem variablen Gasgemisch und  $p = 1$  bar (Abbildung 28b) zeigte ähnliche Ergebnisse. Hier demonstrieren die Komplexe nahezu gleichbleibende Selektivitäten bei Änderung des Molenbruchs an Methan. Für **CN-42** und **CF<sub>3</sub>-42** konnten Werte zwischen  $S_{CO_2/CH_4} = 2.7-2.8$  über den gesamten Bereich bestimmt werden. Die simulierte Selektivität beim **Me**-Komplex hingegen verzeichnet eine leichte Abnahme und sinkt von  $S_{CO_2/CH_4} = 3.3$  auf 3.2 bei steigendem CH<sub>4</sub>-Anteil. Die hier berechneten Werte sind vergleichbar mit denen des kristallinen [2+3]-Salicyliminkäfigs,<sup>[164]</sup> welcher eine Selektivität von  $S_{CO_2/CH_4} = 3.8$  für CO<sub>2</sub> über CH<sub>4</sub> aufwies. Insgesamt betrachtet zeichnen sich die Komplexe durch keine sonderlich hohen Selektivitäten aus, wie ein Vergleich mit Materialien wie den Triptycenen-basierten Metallsalphenkomplexen (vgl. am Beispiel des Hexazinkderivats **Zn<sub>6</sub>** in Tabelle 2) zeigt.<sup>[126]</sup>

**Tabelle 2** Vergleich der Gassorptionsdaten der funktionalisierten hexanuklearen Zinksalphen-Triptycenenkomplexe **42** und ausgewählter literaturbekannter Verbindungen.

Verbindung	$S_{\text{BET}}^a$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	Gasaufnahme in $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ (Gew.-%)			$S_{CO_2/CH_4}$ (273 K)	
		H <sub>2</sub> (77 K)	CH <sub>4</sub> (273 K)	CO <sub>2</sub> (273 K)	Henry <sup>b</sup>	IAST <sup>c</sup>
<b>CF<sub>3</sub>-42</b>	509	4.7 (0.9)	1.2 (1.9)	2.9 (13.0)	2.8	2.8
<b>Me-42</b>	453	4.0 (0.8)	0.8 (1.2)	1.8 (8.1)	3.1	3.3
<b>CN-42</b>	333	5.9 (1.2)	1.3 (2.1)	3.3 (14.5)	2.8	2.7
<b>Zn<sub>6</sub></b> <sup>[126]</sup>	411	3.7 (0.7)	0.5 (0.8)	1.3 (5.8)	15	7.1
<b>MaSOF-2</b> <sup>[111]</sup>	630	4.1 (0.8)	0.6 (1.0)	2.2 (9.8)	n.b.	n.b.
<b>Ni<sub>3</sub></b> <sup>[159]</sup>	499	5.4 (1.1)	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

<sup>a</sup> Gemessen mit Stickstoff bei 77 K; <sup>b</sup> Henry-Selektivität von CO<sub>2</sub> gegenüber CH<sub>4</sub>; <sup>c</sup> IAST-Selektivitäten simuliert für ein 50:50-Gasgemisch bei  $p = 1$  bar.

Diese demonstrierten Henry-Selektivitäten zwischen  $S_{CO_2/CH_4} = 8-15$ , in Abhängigkeit des gebundenen Metallions. Die hier dargestellten funktionalisierten Metallkomplexe zeigen im Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen ähnliche Oberflächen- und Selektivitätswerte (Tabelle 2). Bei Gegenüberstellung mit nicht funktionalisiertem Hexazinksalphen-triptycyen  $Zn_6$ <sup>[126]</sup> zeigt sich, dass die spezifischen Oberflächen des **CF<sub>3</sub>-42** und **CN-42** höher sind. **CN-42** hat eine geringere Oberfläche, wobei es in der Reihe die größte Menge an Wasserstoff aufnehmen kann. Gleiches gilt für die Aufnahme von CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub>, wobei das  $Zn_6$  höhere Selektivitäten gegenüber Gemischen dieser Gase demonstriert.

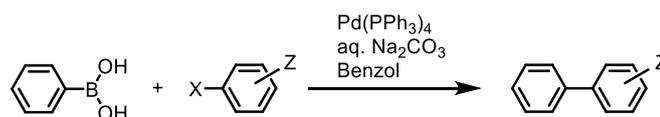
Das **MaSOF-2**,<sup>[111]</sup> welches ebenfalls Zinkzentren besitzt, hat eine höhere Oberfläche als die funktionalisierten diskreten Komplexe, wobei es weniger Wasserstoff und Methan, dafür jedoch mehr Kohlenstoffdioxid adsorbieren kann. Verglichen mit trinuklearem Nickelsalphen-Triptycyenkomplex  $Ni_3$ <sup>[159]</sup> zeigen die funktionalisierten Zinkkomplexe **42** ähnlich hohe Oberflächen und Wasserstoffadsorptionsvermögen.

### 3.2.5. Zusammenfassung

Durch stöchiometrischen Einsatz der jeweiligen *ortho*-Phenylendiamine lassen sich mono- und di-substituierte Monoiminliganden **57** mit Methyl-, Trifluormethyl- und Cyanogruppen synthetisieren. Diese können zum Aufbau hexanuklearer Zinksalphen basierend auf sechsfacher Iminkondensation mit Hexakissalicylaldehydtriptycyen **24** verwendet werden. Der elektronenschiebende Effekt der Methylgruppen bei Komplex **Me-42** führte zu einer Hochfeldverschiebung, im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum während die elektronenziehenden Gruppen an den Zinkkomplexen **CF<sub>3</sub>-42** und **CN-42** eine Verschiebung ins Tieffeld des Spektrums bewirkten. Gassorptionsmessungen zeigten, dass die Komplexe poröse Strukturen mit spezifischen Oberflächen zwischen  $S_{A_{BET}} = 333-509 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  bilden und im Fall des **CN-42** bis zu 1.2 Gew.-% an Wasserstoff und 2.1 Gew.-% an Methan aufnehmen. Mit der Einführung funktioneller Gruppen wurden somit Erhöhungen der spezifischen Oberflächen sowie verbesserte Fähigkeiten zur Adsorption einzelner Analytgase im Vergleich zu den nicht funktionalisierten Analoga<sup>[126]</sup> erreicht.

### 3.3. Triptyceni-basierte Polymere durch Palladium-katalysierte Kreuzkupplung von Metallsalphenen

Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen sind aufgrund ihrer vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten seit über 45 Jahren ein unersetzliches Werkzeug in der organischen und metallorganischen Chemie.<sup>[165]</sup> Mit der Sonogashira-Hagihara-Kreuzkupplung wurde im Jahr 1975 eine elegante Methode vorgestellt, welche ein Kupfer-gestütztes Palladium-Katalysatorsystem nutzt, um Acetylen mit Bromalkanen, Aryliodiden und Brompyridinen zu kuppeln.<sup>[56]</sup> Erstmals wurde die direkte C–C-Kupplung von Arylhalogeniden mithilfe von Grignard-Reagenzien im Jahr 1976 von Ishikawa und Sekiya erwähnt.<sup>[166]</sup> Kurz darauf veröffentlichten Suzuki *und Kollegen* Arbeiten zu stereospezifischen Kreuzkupplungen von Alkenylboranen mit Alkenyl- oder Alkinyhalogeniden.<sup>[167]</sup> Den Grundstein für diesen Reaktionsweg legte Herbert C. Brown mit der Erforschung der Hydroborierung in den späten 1960er Jahren.<sup>[168]</sup> Die verwendeten Organoborane zeichnen sich durch hohe Stabilität an Luft sowie in feuchten Medien aus und sind dabei generell ungiftig und einfach verfügbar, was sie zu idealen Kupplungsreagenzien macht. Einen wahrlichen Durchbruch erzielten Suzuki und Kollegen 1981 mit der Palladium-katalysierten Kreuzkupplung von Phenylboronsäuren mit Arylhalogeniden unter Basenzugabe.<sup>[169]</sup> Mithilfe des hoch aktiven Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)-Katalysators konnten aromatische Systeme unter milden Bedingungen durch kovalente C–C-Bindungen miteinander verknüpft werden (Schema 19).



**Schema 19** Palladium-katalysierte Kreuzkupplung von Boronsäure-funktionalisierten und halogenierten aromatischen Systemen mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium.<sup>[169]</sup>

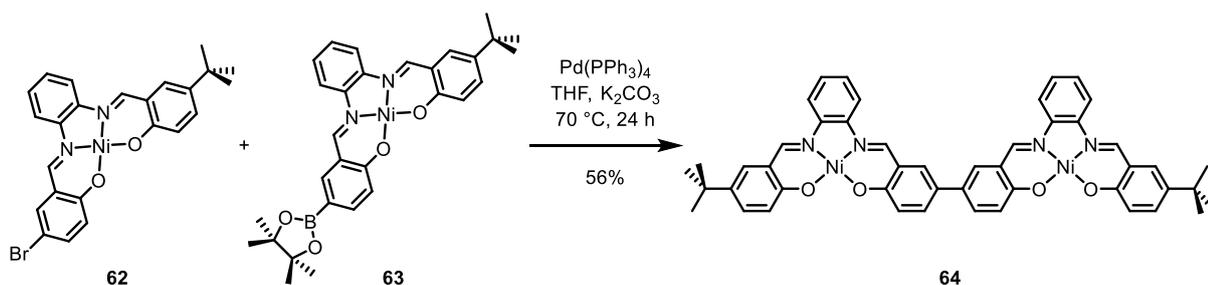
Die vielfältigen Möglichkeiten, die sich durch Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen eröffnen sind bis heute Gegenstand alltäglicher Laborarbeit und werden laufend durch neue Befunde erweitert. Ein prominentes Beispiel ist das Katalysatorsystem aus Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium ( $\text{Pd}_2\text{dba}_3$ ) und Tris(*tert*-butyl)phosphoniumtetrafluoroborat ( $\text{HP}^t\text{Bu}_3\text{BF}_4$ ).<sup>[170]</sup> Damit ließen sich selbst verhältnismäßig inerte Arylchloride mit Phenylboronsäuren in Anwesenheit geringer Mengen des Katalysators kuppeln.

Schon bald wurden Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen vermehrt auch in der Polymerchemie eingesetzt, um kovalent geknüpfte Polymere basierend auf

einfachen Monomerbausteinen zu realisieren.<sup>[171]</sup> Neben amorphen Polymeren<sup>[172]</sup> konnten konjugierte eindimensionale Strukturen<sup>[173]</sup> und diskrete zyklische Polymere<sup>[174]</sup> mithilfe Palladium-katalysierter Kreuzkupplungsreaktionen dargestellt werden. Cooper und Kollegen stellten 2007 eine Reihe mikroporöser CMPs vor.<sup>[57]</sup> Sie machten sich die Sonogashira-Hagihara-Kreuzkupplung zunutze, um Poly(arylenethinyl)-Netzwerke mit spezifischen Oberflächen von über  $800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (nach Brunauer-Emmett-Teller) zu synthetisieren. Die Gruppe um Jiang stellte 2010 ein poröses katalytisch aktives CMP basierend auf einem Fe-Porphyrin Netzwerk vor.<sup>[175]</sup> Dieses wurde mithilfe des Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)-Katalysators durch Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung von bromiertem Tetraphenyl-Fe-Porphyrin mit Diboronsäurebenzol synthetisiert. Das nanoporöse Netzwerk zeigt hohe katalytische Aktivität bei der Oxidation von Sulfiden zu Sulfoxiden mit hohen Selektivitäten unter milden Bedingungen. Mastalerz und Kollegen stellten 2018 eine Reihe poröser Triptycen-basierter Metall-assistierter Salphennetzwerke (MaSOFs, engl. *Metal-assisted Salphen Organic Frameworks*) mit Ni-, Cu-, Zn-, Pd- und Pt-Zentren vor.<sup>[112]</sup> Dabei wurde gezeigt, dass das jeweilige Metallion in den Salphentaschen die Selektivität absorbierter Gase sowie die spezifischen Oberflächen der Polymere bestimmt. Durch Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung borylierter Metallsalphenen mit Hexabromtriptycen sollen vergleichbare Polymere synthetisiert werden, welche im Folgenden vorgestellt werden.

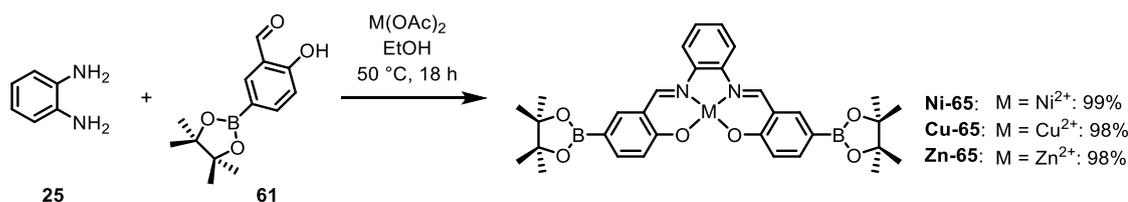
### 3.3.1. Synthese der Boronsäureester-Salphenderivate

Eine direkte C–C-Kupplung zweier Nickelsalphenen via Palladium-katalysierter Kreuzkupplung wurde 2016 von Prosenc und Kollegen präsentiert.<sup>[176]</sup> Die Dinickel-Disalphenen **64** wurden durch Reaktion eines bromierten **62** und eines borylierten Nickelsalphenderivats **63** in Anwesenheit des Tetrakis(triphenylphosphin)palladiums synthetisiert (Schema 20). Diese Arbeit zeigt, dass Kreuzkupplungsreaktionen an Metallsalphenen möglich sind und bildet somit einen Ausgangspunkt für die Synthese polymerer Kreuzkupplungs-Salphennetzwerke.



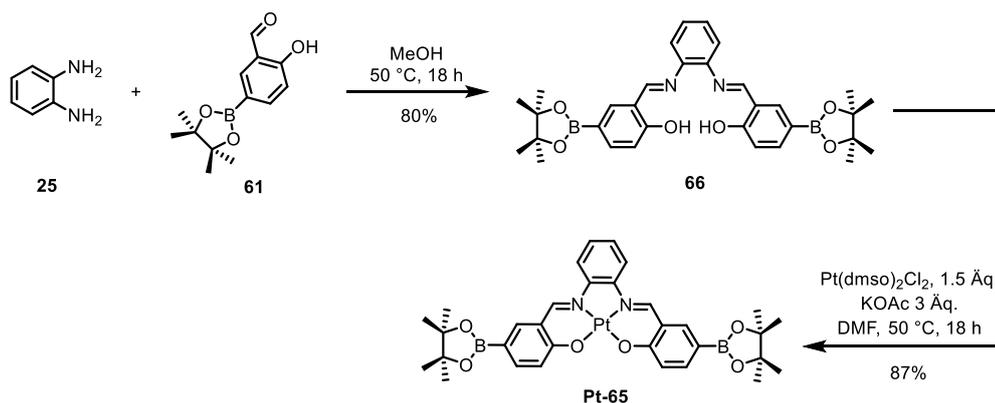
Schema 20 Synthese eines *tert*-butylierten Dinickel-DiSalphens nach M. H. Prosenc *et al.*<sup>[176]</sup>

Für den Aufbau weitverzweigter Netzwerke sind jedoch beidseitig funktionalisierte Metallsalphen nötig. Deren Synthese kann durch direkte Komplexierung des entsprechenden Metallions mit *ortho*-Phenylendiamin **25** und dem borylierten Salicylaldehyd **61** erfolgen (Schema 21). Dazu wurden die Edukte in Ethanol gelöst, woraufhin sich umgehend eine Gelbfärbung einstellte, was durch die zweifache Iminkondensation zum vakanten Salphen erklärt werden kann. Nach kurzer Zeit wurde das entsprechende Metallsalz zugegeben, was zu einem Farbumschlag der Reaktionslösungen führte.



Schema 21 Direkte Synthese der borylierten Ni-, Cu- und Zn-Salphen **65**.

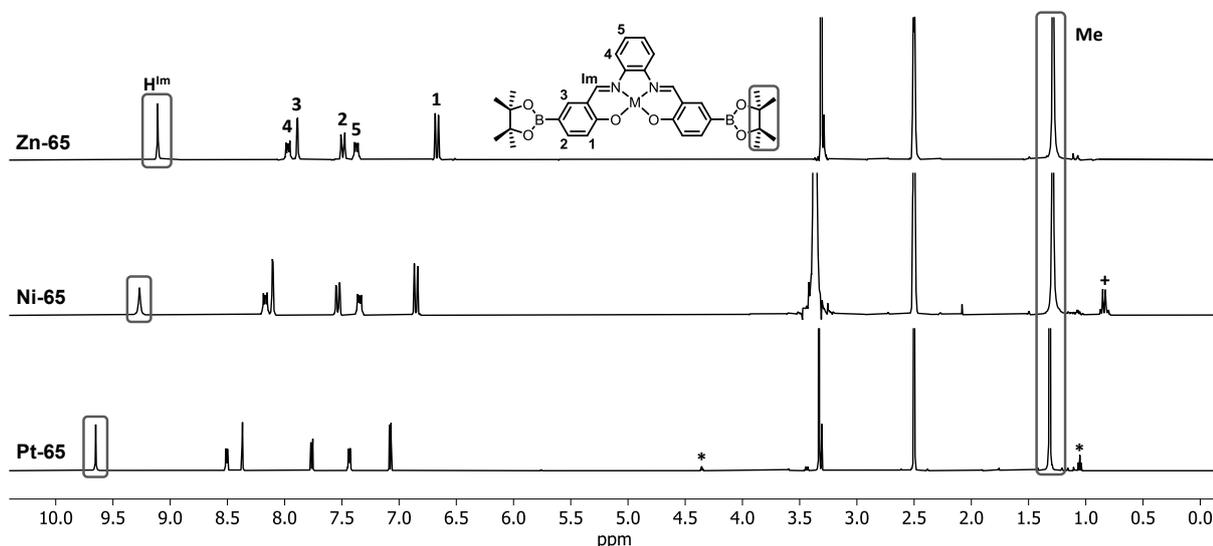
Im Fall des Nickelsalphen **Ni-65** wurde die Lösung tiefrot, wie es üblich ist für Nickelkomplexe. Das Kupferanalogon **Cu-65** bildete ein bräunliches Reaktionsgemisch. Beim Zinkderivat war kein Farbumschlag zu verzeichnen, da das resultierende Zinksalphen hellgelb wie das Edukt ist. Durch Waschen mit kaltem Ethanol und deionisiertem Wasser sowie anschließender Trocknung im Hochvakuum konnten die Komplexe analysenrein gewonnen werden. Die drei Komplexe konnten in nahezu quantitativen Ausbeuten von 99% für den Nickelkomplex **Ni-65** und 98% für das Kupfer-**Cu-65** und das Zinksalphen **Zn-65** isoliert werden.



Schema 22 Zweistufige Synthese des borylierten Platinsalphen **Pt-65**.

Für das borylierte Platinsalphen führte die direkte Synthese jedoch nicht zur Bildung des gewünschten Komplexes. In diesem Fall musste eine zweistufige Synthese gewählt werden. Im ersten Schritt wurde das vakante borylierte Salphen **66** durch Iminkondensation des *ortho*-Phenylendiamins **25** mit boryliertem Salicylaldehyd **61** gebildet. Ein Äquivalent

Phenylendiamin wurde mit zwei Äquivalenten Salicylaldehyd in Methanol gelöst und 18 Stunden bei 50 °C gerührt. Das hellgelbe Salphen konnte durch Filtration und Waschen mit wenig kaltem Methanol und Petrolether sowie anschließender Trocknung im Hochvakuum in 80% Ausbeute gewonnen werden. Im zweiten Reaktionsschritt wurde der borylierte Platinkomplex **Pt-65** durch Zugabe des entsprechenden Metallsalzes in Dimethylformamid gebildet. Als Quelle für das Metallion fungierte in diesem Fall zuvor synthetisiertes *cis*-Dichlorobis(dimethylsulfoxid)platin(II), welches durch Umsatz von Kaliumtetrachloroplatinat(II) mit DMSO in Wasser gebildet wurde.<sup>[112]</sup> In leichtem Überschuss führte es, zusammen mit dem vakanten Salphen **66**, in Anwesenheit von Kaliumacetat zum Abfangen des freiwerdenden Chlorwasserstoffs zur Bildung des borylierten Platinkomplexes **Pt-65**, angelehnt an die Literaturvorschrift von der Gruppe um Zhu.<sup>[177]</sup> Das Produkt konnte durch Zugabe von deionisiertem Wasser aus der Reaktionslösung gefällt und in mehreren Schritten filtriert werden. Der hellrote Rückstand wurde mit deionisiertem Wasser und Ethanol gewaschen. Umkristallisation aus heißem Ethanol sowie anschließende Trocknung ergaben den hellroten Komplex in 87% Ausbeute. Zudem wurde die Synthese eines Palladium-Salphens angestrebt, welches jedoch nicht in Reinform isoliert werden konnte. Grund hierfür ist eine partielle Hydrodeborylierung, wodurch vereinzelt autokatalytisch Boronsäurepinakolestergruppen vom Salphen abgespalten werden.

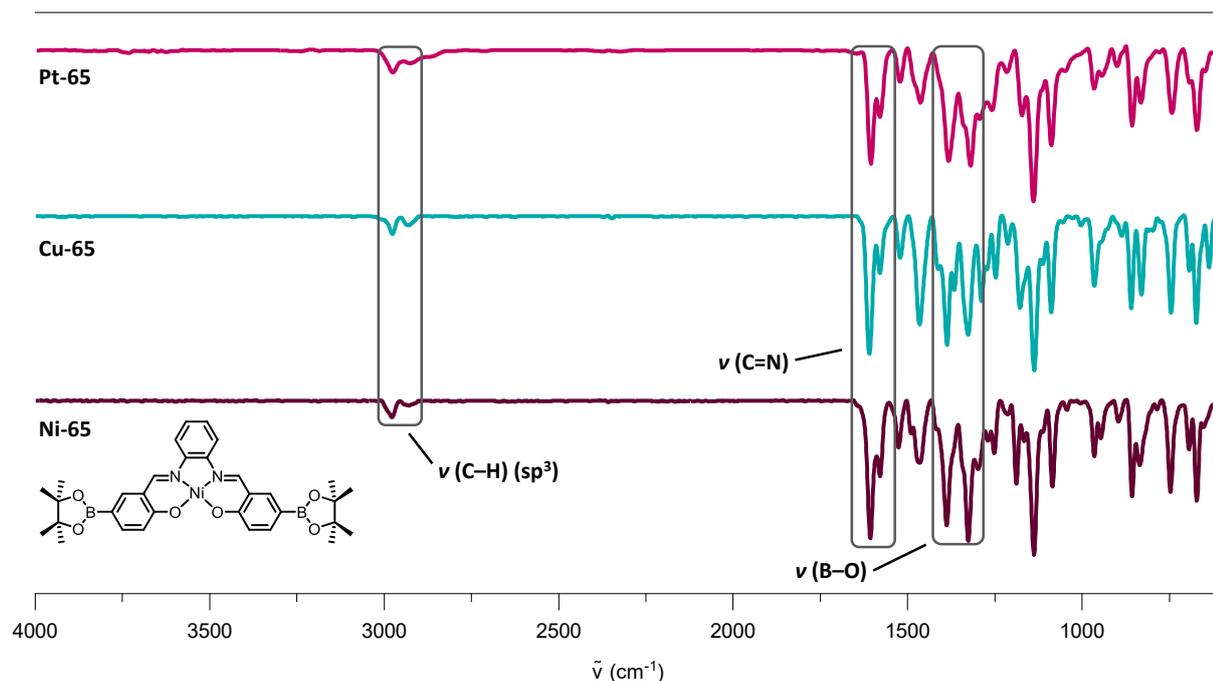


**Abbildung 29** Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der borylierten Metallsalphen **65** ( $\text{DMSO-}d_6$ , 300 MHz); Signale der Iminprotonen sind grau umrahmt, Bpin-Methylprotonensignale grau unterlegt; Verunreinigungen: \* Ethanol, + Silikonfett.

Aufgrund des paramagnetischen Charakters lässt sich das Cu(II)-Salphen **Cu-65** nicht in ausreichend genauem Maß per NMR-Spektroskopie analysieren. Die ungepaarten Elektronen im Komplex führen zu Hyperfeinwechselwirkung, was stark verbreiterte Signale zur Folge

hat. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der übrigen Komplexe in  $\text{DMSO-}d_6$  sind in Abbildung 29 gegenübergestellt. Verunreinigungen durch Silikonfett ( $^\dagger$ ) und im Falle des Platinsalphen Ethanol ( $^*$ ) sind entsprechend markiert. Bei allen drei Salphenkomplexen ist ein identisches Kopplungsmuster zu beobachten, lediglich in der chemischen Verschiebung unterscheiden sich die einzelnen Signale. Im unteren Tieffeldbereich des Spektrums erscheint beim Zinkkomplex **Zn-65** zunächst das Singulett der Iminprotonen  $\text{H}^{\text{Im}}$  (grau umrahmt) bei einer Verschiebung von  $\delta = 9.27$  ppm gefolgt von einem Dublett der Phenylenprotonen  $\text{H}^4$  bei  $\delta = 8.18$  ppm. Das alleinständige Salicylat-Proton  $\text{H}^3$  bildet ein schwach aufgespaltenes Dublett-Signal bei  $\delta = 8.10$  ppm mit einer Kopplungskonstante von  $J = 1.6$  Hz. Dieses Proton koppelt mit dem *meta*-ständigen Salicylat-Proton  $\text{H}^2$  bei  $\delta = 7.54$  ppm, welches ein Dublett vom Dublett bildet und wiederum mit dem benachbarten Proton  $\text{H}^1$  bei  $\delta = 6.85$  ppm mit einer Kopplungskonstante von  $J = 8.6$  Hz koppelt. Das Multiplett-Signal der Phenylenprotonen  $\text{H}^5$  bei  $\delta = 7.35$  ppm wechselwirkt wiederum mit dem Multiplett von  $\text{H}^4$  mit einer Kopplungskonstante von  $J = 6.2$  Hz. Im aliphatischen Bereich des Spektrums findet sich zuletzt das Signal der Pinakol-Methylgruppen (grau unterlegt) mit einem scharfen intensiven Singulett bei  $\delta = 1.29$  ppm und einem Integralwert von 24, was den Erwartungen entspricht. Die Spektren der übrigen beiden Komplexe weisen dasselbe Signalmuster auf, wobei die Peaks im Spektrum des Nickelsalphen **Ni-65** leicht tieffeldverschoben sind im Vergleich zum Zink-Analogon. Die Protonen des Platinsalphen **Pt-65** zeigen die stärkste Tieffeldverschiebung und erfüllen somit die Vorhersagen der Elektronegativitätsskala nach Pauling.<sup>[178]</sup> Diese Skala weist Zink eine Elektronegativität von  $EN = 1.65$  zu, gefolgt von Nickel mit  $EN = 1.91$  und Platin mit  $EN = 2.28$ . Dieser Trend lässt sich bei Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren nachvollziehen.

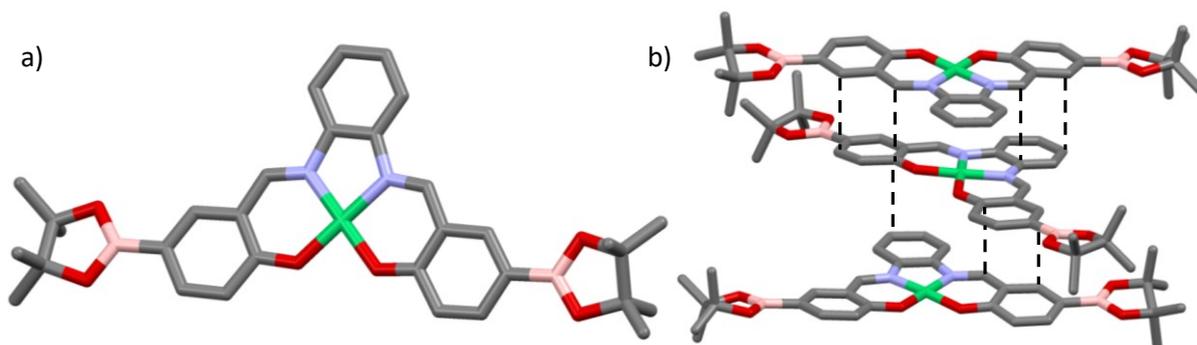
Im Fall des borylierten Kupfersalphen **Cu-65** ließ sich, wie oben beschrieben, keine Analyse per NMR durchführen. Die IR-Spektroskopie hingegen liefert bei Betrachtung der Schwingungsbanden ausreichend Hinweise für das Vorhandensein der funktionellen Gruppen und einen vollständigen Umsatz der Edukte. In Abbildung 30 sind die IR-Spektren der Komplexe **65** gegenübergestellt. Im oberen Wellenzahlbereich zeichnet sich für alle drei Komplexe eine verhältnismäßig schwache Bande zwischen  $\tilde{\nu} = 2974$  und  $2980$   $\text{cm}^{-1}$  mit einer Schulter zwischen  $\tilde{\nu} = 2918$  und  $2935$   $\text{cm}^{-1}$  ab. Diese Banden werden von Schwingungen der  $\text{sp}^3$ -hybridisierten C–H-Bindungen der Pinakolgruppen am Boronsäureester verursacht. bei Wellenzahlen zwischen  $\tilde{\nu} = 1606$ - $1609$   $\text{cm}^{-1}$  finden sich die intensiven Banden der C=N-Iminschwingungen welche typisch für die Iminbindung im Metallsalphenkomplex sind.



**Abbildung 30** ATR-IR-Spektren der borylierten Metallsalphene **65**. Banden der  $sp^3$ -hybridisierten C–H-Schwingungen, der Iminschwingungen (C=N), sowie der B–O-Schwingungen sind grau umrahmt.

Ein Merkmal für Boronsäureester sind zwei intensive B–O-Schwingungsbanden im Bereich zwischen  $\tilde{\nu} = 1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ . Sie liefern einen Beweis für das Vorhandensein der Boronsäureesterpinakole an den Salphenkomplexen. Die Abwesenheit der C=O-Schwingungsbande im Wellenzahlbereich um  $\tilde{\nu} = 1650\text{ cm}^{-1}$  ist ein Beleg für die vollständige Umsetzung der Edukte.

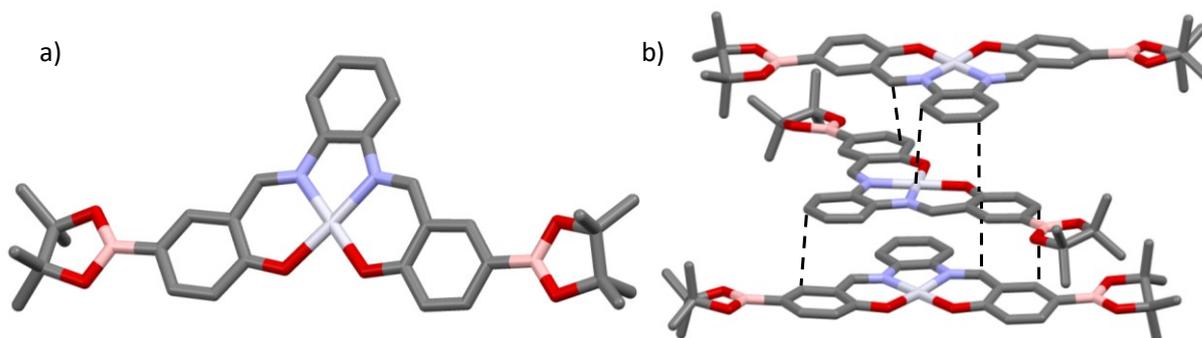
Einen weiteren Beleg für die erfolgreiche Synthese der borylierten Salphene lieferten röntgendiffraktometrisch aufgelöste Kristallstrukturen der **Ni-65** und **Pt-65**. Das Nickelderivat **Ni-65** kristallisierte durch langsame Diffusion von Wasserdampf in eine DMSO-Lösung in Form roter Plättchen im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe *Pc* mit sechs Molekülen des Komplexes pro Elementarzelle (Abbildung 31). Drei Moleküle des Komplexes sind dabei in einer Ebene um  $46^\circ$  bzw.  $134^\circ$  zueinander verdreht und wechselwirken über CH- $\pi$ -Bindungen  $d_{\text{CH}-\pi} = 3.27\text{--}3.39\text{ \AA}$  miteinander (gestrichelte Linien in Abbildung 31). Dazu senkrecht stehen in einer weiteren Anordnung drei Moleküle des Salphens, welche über Wasserstoffbrückenbindungen der *tert*-Butylgruppen mit den Boratomen der Boronsäureester wechselwirken. Die Metall-Metall-Abstände der Nickelatome in einer gleichgerichteten Packung von drei Molekülen sind dabei  $d_{(\text{Ni-Ni})} = 5.58\text{ \AA}$  und  $4.36\text{ \AA}$ .



**Abbildung 31** a) Röntgenkristallstruktur des borylierten Nickelsalphens **Ni-65** und b) Anordnung im Kristallgitter, abgebildet als Stabmodell. CH- $\pi$ -Wechselwirkungen sind als gestrichelte Linien dargestellt. Grau: Kohlenstoff; blau: Stickstoff; rot: Sauerstoff; rosa: Bor; grün: Nickel. Wasserstoffatome sind zur vereinfachten Ansicht nicht dargestellt.

Des Weiteren finden sich zwei Nickelatome, welche nicht modellierbaren Komplexmolekülen zugeordnet werden können, sowie zehn modellierte und zwei nicht modellierbare Moleküle DMSO. Mit Kantenlängen von  $a = 11.55 \text{ \AA}$ ,  $b = 23.82 \text{ \AA}$  und  $c = 21.26 \text{ \AA}$  formt eine Elementarzelle ein Volumen von  $V = 5729.02 \text{ \AA}^3$  mit einer Dichte von  $\delta = 1.31 \text{ g/cm}^3$ . Die Bindungslängen zwischen Stickstoffatomen und dem Nickelatom betragen hier  $d_{(\text{Ni-N})} = 1.85 \text{ \AA}$  und  $1.85 \text{ \AA}$  und sind somit länger als die Abstände zwischen Sauerstoff und Nickel mit  $d_{(\text{Ni-O})} = 1.85 \text{ \AA}$  und  $1.84 \text{ \AA}$ .

Der Platinkomplex **Pt-65** bildete orange-rote plättchenförmige Einkristalle durch Eindampfen von Wasser in eine gesättigte DMSO-Lösung (Abbildung 32). Dabei kristallisierte der Komplex, analog zum **Ni-65**, im monoklinen Raumsystem  $Pc$  mit sechs Molekülen pro Elementarzelle. Zwei weitere fehlgeordnete Platinatome finden sich zudem, welche nicht modellierbaren Salphenmolekülen zugeordnet werden können. Des Weiteren lassen sich acht Moleküle DMSO im Kristallsystem modellieren.



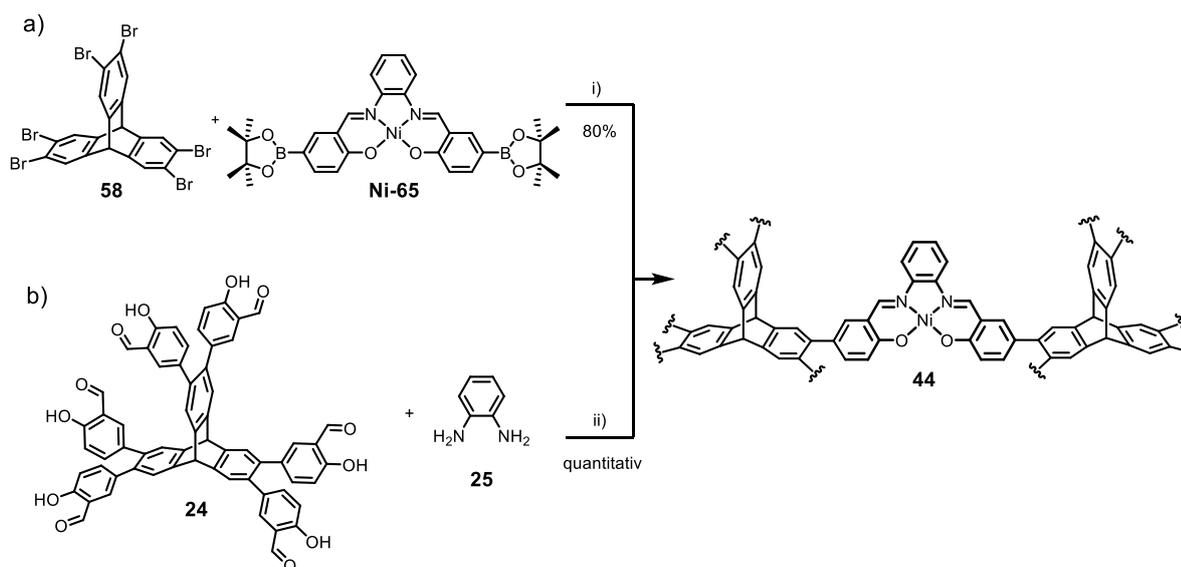
**Abbildung 32** a) Röntgenkristallstruktur des borylierten Platinsalphens **Pt-65** und b) Anordnung im Kristallgitter, abgebildet als Stabmodell. Grau: Kohlenstoff; blau: Stickstoff; rot: Sauerstoff; rosa: Bor; weiß-grau: Platin. Wasserstoffatome sind zur vereinfachten Ansicht nicht dargestellt.

Eine Elementarzelle bildet ein Volumen  $V = 5802.50 \text{ \AA}^3$  bei Kantenlängen von  $a = 11.59 \text{ \AA}$ ,  $b = 23.95 \text{ \AA}$  und  $c = 21.34 \text{ \AA}$  und einer Dichte von  $\delta = 1.49 \text{ g/cm}^3$  und hat damit ein leicht

größeres Volumen und eine höhere Dichte als das Nickelderivat. Abgesehen von einer direkten Wechselwirkung des Nickelatoms mit einem aromatischen System im Abstand von  $d_{\text{Ni-CH}} = 3.40 \text{ \AA}$  ist die Packung der Moleküle durch CH- $\pi$ -Wechselwirkungen mit Abständen zwischen  $d_{\text{CH-}\pi} = 3.28\text{-}3.40 \text{ \AA}$  bestimmt. Im Vergleich zum Nickelsalphen **Ni-65** sind die Bindungsabstände der Imin-Stickstoffatome zum Metallzentrum beim Platinkomplex **Pt-65** mit Werten von  $d_{(\text{Pt-N})} = 1.96 \text{ \AA}$  wesentlich größer. Gleiches gilt für die Bindungen der Sauerstoffatome zum Platinatom, welche Längen von  $d_{(\text{Pt-O})} = 1.98 \text{ \AA}$  bzw.  $1.99 \text{ \AA}$  aufweisen. Dies kann durch die Elektronenkonfiguration des Platins erklärt werden, was aufgrund der 4f-Orbitale einen größeren kovalenten Radius als das Nickel besitzt.<sup>[179]</sup> Die Abstände zwischen drei Platinatomen einer Packung sind hier  $d_{(\text{Pt-Pt})} = 5.60 \text{ \AA}$  und  $4.57 \text{ \AA}$  und somit größer als die Nickel-Nickel-Abstände in **Ni-65**.

### 3.3.2. Synthese der Metallsalphen-Triptycen-Polymere

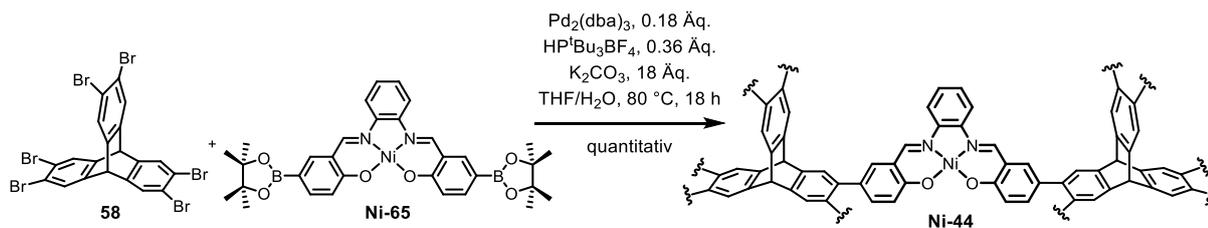
Die Grundlage einer Palladium-katalysierten Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion ist die Verknüpfung funktionalisierter Bor-Verbindungen mit halogenierten aromatischen Systemen. Im vorliegenden Fall ist das Ziel borylierte Metallsalphenkomplexe mit bromiertem Triptycen zu porösen Polymernetzwerken zu koppeln. Die Synthese der borylierten Salphenbausteine wurde bereits im vorigen Kapitel besprochen und dabei ansatzweise erläutert, welche Bedingungen für eine Palladium-katalysierte Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung vonnöten sind. Den Grundkörper für die Polymere bildet hier, analog zu den hexanuklearen Zinksalphenkomplexen aus Kapitel 3.2, sechsfach bromiertes 2,3,6,7,12,13-Hexabromtriptycen **58**.



**Schema 23** Zwei Wege – ein Ziel: Vergleich der Synthesewege der Netzwerksynthese a) per Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung i)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.18 Äq),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (18 Äq), THF/ $\text{H}_2\text{O}$  (5:1, V:V),  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , 18 h; b) kondensiertes Ni-MaSOF nach Mastalerz<sup>[112]</sup> ii)  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (3.1 Äq), DMF,  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , 3 d.

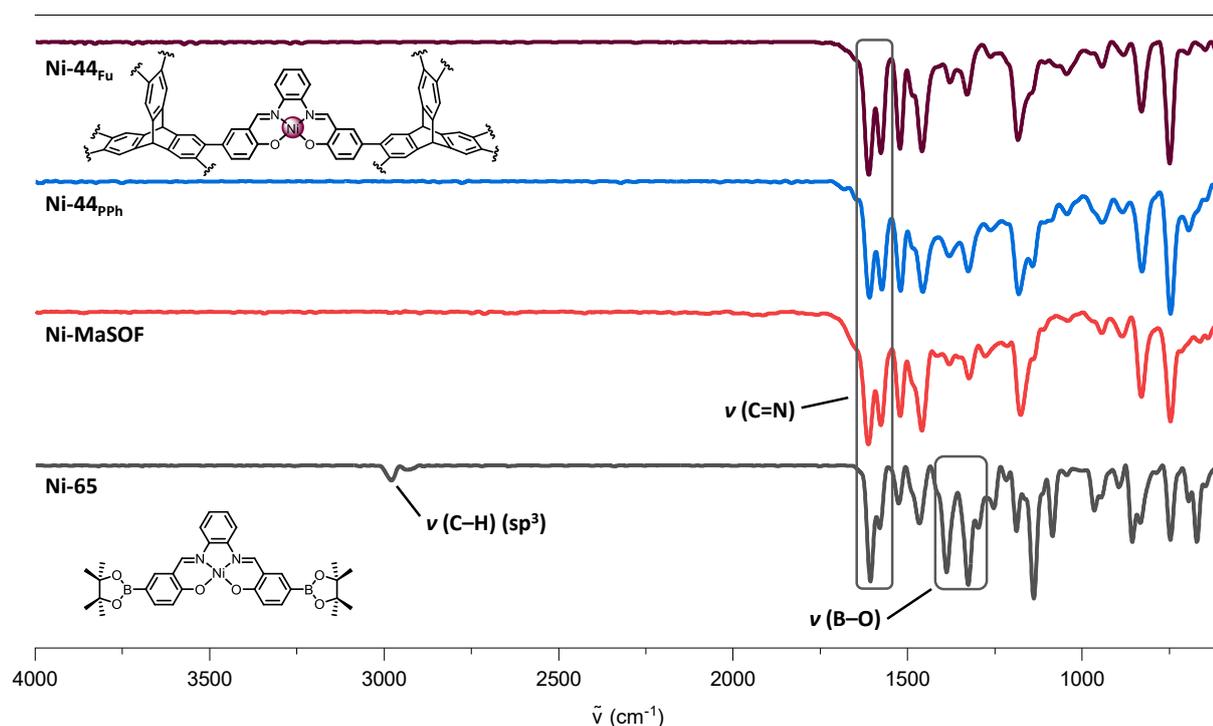
Angelehnt an die Bedingungen der Kreuzkupplung zweier Nickelsalphenkomplexe von M.H. Prosenč *et al.*<sup>[176]</sup> (Schema 20) wurde für die angestrebte Synthese des Triptycensalphen-Polymernetzwerks der bewährte Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)-Katalysator in Verbindung mit Kaliumcarbonat gewählt (Schema 23a). Bereits nach wenigen Stunden bildete sich dabei ein unlöslicher tiefroter Feststoff, welcher am nächsten Tag abfiltriert und aufgearbeitet wurde. Nach Trocknung bei 150 °C im Hochvakuum konnte das Produkt **Ni-44<sub>pph</sub>** in 80% Ausbeute in Form eines tiefroten Pulvers isoliert werden. Infrarotspektroskopische Untersuchungen gaben erste Hinweise auf die erfolgreiche Synthese des Netzwerks. Das literaturbekannte Nickel-MaSOF<sup>[112]</sup> wurde ebenfalls synthetisiert (Schema 23b), da dieses isostrukturell zum Kreuzkupplungs-Polymer sein sollte. Der Unterschied zwischen den beiden Polymeren besteht hierbei in der Reihenfolge der Reaktionsführung. Im ersten Schritt der MaSOF-Synthese wird per Kreuzkupplung das Hexasalicylaldehydtriptycens **24** gebildet, welches mit *ortho*-Phenylendiamin **25** in Anwesenheit des entsprechenden Nickelacetat-Tetrahydrats per Iminkondensation zur Bildung des MaSOFs **26** führt.<sup>[112]</sup> Somit ist hier die Iminkondensation zum Salphen und gleichzeitige Chelatisierung des Metallions der entscheidende Schritt der Polymerisierung. Bei Bestimmung der Porosität per Gassorption in flüssigem Stickstoff bei 77 K ergab sich jedoch keine spezifische Oberfläche für das kreuzgekuppelte Nickelsalphen-Netzwerk. Im Vergleich dazu demonstriert das Ni-MaSOF eine spezifische Oberfläche von 816 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> nach BET-Methode.<sup>[112]</sup>

Im Anschluss zur ersten Netzwerksynthese mit dem Suzuki-Katalysator wurde daher ein weiteres Katalysatorsystem getestet, um das Spektrum der Möglichkeiten zu erweitern und die Bildung eines porösen Polymernetzwerks zu erreichen. In diesem Versuch wurde der Katalysator Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) (Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>) zusammen mit dem Phosphoniumligand HP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>BF<sub>4</sub> nach Fu<sup>[170]</sup> verwendet, welcher sich durch seine hohe Vielfältigkeit bei Kreuzkupplungsreaktionen auszeichnet (Schema 24). Unter den gleichen Bedingungen wie zuvor beschrieben, wurde Hexabromtriptycens **58** mit Borpinakolnickelsalphen **Ni-65** zur Reaktion gebracht. In diesem Fall wurde der Palladiumkatalysator zusammen mit dem Ligand nach Durchfluten der Edukte mit Argon im Schlenkkolben zugegeben und über Nacht bei 80 °C gerührt. Auch hier bildete sich ein unlöslicher tiefroter Feststoff, welcher abfiltriert, mit Wasser, Methanol, Dichlormethan und Diethylether gewaschen und bei 150 °C im Hochvakuum getrocknet wurde. Dabei ergab sich ein nahezu quantitativer Umsatz von 98%.



**Schema 24** Synthese eines Nickelsalphen-Triptycens-Polymers **Ni-44** per Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung mit dem Palladium-Katalysatorsystem nach G. Fu *et al.*<sup>[170]</sup>

Aufgrund ihrer unlöslichen Natur konnten die gebildeten Polymere nicht per NMR-Spektroskopie oder Massenspektrometrie untersucht werden. Zur Analyse der vorliegenden Verbindungen wurde daher auf die IR-Spektroskopie zurückgegriffen. Zum direkten Vergleich wurden die beiden Kreuzkupplungs-Polymere dem literaturbekannten Ni-MaSOF<sup>[112]</sup> **Ni-26** sowie dem borylierten Salphenbaustein **Ni-65** gegenübergestellt (Abbildung 33).



**Abbildung 33** Gegenüberstellung der ATR-IR-Spektren des borylierten Nickelsalphen **Ni-65** (grau) sowie des Ni-MaSOFs **Ni-26**<sup>[112]</sup> (rot) und der kreuzgekuppelten Nickelsalphen-Triptycennetzwerke **44**. Die Abwesenheit der C–H- sowie der B–O-Schwingungen sind ein Indiz für die Umsetzung der Startmaterialien zu den gewünschten Polymeren.

Beim borylierten Nickelsalphen **Ni-65** und allen Polymerverbindungen können zwei intensive Banden bei Wellenzahlen zwischen  $\tilde{\nu} = 1572$  und  $1612 \text{ cm}^{-1}$  ausgemacht werden, welche typisch für die C=N-Schwingung der Imingruppen in Salphenen sind. Bei einer Wellenzahl von  $\tilde{\nu} = 2979 \text{ cm}^{-1}$  tritt die Schwingung der C–H-Bindung der Pinakolgruppen am borylierten Nickelsalphen **Ni-65** auf. Diese Schwingung kann bei den kreuzgekuppelten

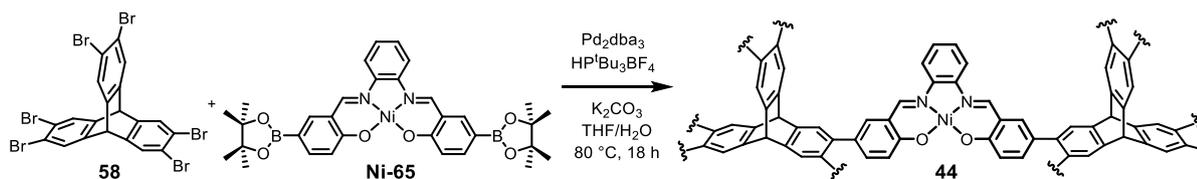
Netzwerkverbindungen **44** nicht beobachtet werden und ist somit ein Indiz für die erfolgreiche Umsetzung der Boronsäureester. Des Weiteren sind zwei intensive Banden bei  $\tilde{\nu} = 1326$  und  $1388 \text{ cm}^{-1}$  Merkmal für die Schwingung der B–O-Bindung am borylierten Nickelsalphen. Diese Banden können wiederum nicht bei den Netzwerkverbindungen beobachtet werden und geben erneut Hinweis auf eine erfolgreiche Kupplung der funktionellen Gruppen.

Bei Gegenüberstellung des Ni-MaSOF **Ni-26** und der Kreuzkupplungspolymere **Ni-44<sub>Fu</sub>** und **Ni-44<sub>PPh</sub>**, wird deutlich, dass sich die Spektren nur marginal in Lage und Intensität der Banden unterscheiden. Neben den intensiven Iminbanden sind alle weiteren Schwingungsbanden in guter Übereinstimmung zueinander anzufinden. Im Spektrum des **Ni-44<sub>PPh</sub>**, ist eine schwache Bande bei einer Wellenzahl von  $\tilde{\nu} = 1684 \text{ cm}^{-1}$  zu sehen, was im Bereich der C=O-Schwingung liegt und somit auf eine mögliche Hydrolyse der Iminbindungen der Salphene hindeuten könnte. Die C–H-Schwingungen der  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Pinakolgruppen und die B–O-Schwingungen der Boronsäureester am Nickelsalphen sind hier absent, was auf eine vollständige Umsetzung der borylierten Salphenbausteine schließen lässt.

Der Vergleich der kreuzgekuppelten Netzwerke **44** mit dem kondensierten Ni-MaSOF **Ni-26** liefert trotz unterschiedlichem Syntheseweg ein überraschend übereinstimmendes Ergebnis. Eine Zuordnung der prozentualen Anteile der Elementaranalyse konnte erst durch Einberechnung von zehn Wassermolekülen pro repetitiver Einheit erfolgen, selbst nach Trocknung im Hochvakuum bei  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dies lässt darauf schließen, dass das Nickel-Salphennetzwerk **Ni-44** eine stark wasserziehende Wirkung besitzt.

Neben den oben beschriebenen Bedingungen für die Kreuzkupplung wurden weitere Parameter getestet, um das Spektrum der Möglichkeiten für die Netzwerksynthesen zu bestimmen (Tabelle 3). Dabei wurden der Einfluss des Reaktionsgefäßes sowie die eingesetzte Menge an Katalysator auf die Bildung eines porösen Netzwerks und die resultierende spezifische Oberfläche untersucht.

Zur Bestimmung der Porosität der vorliegenden Netzwerke wurden einfache Zwölf-Punkt-Gassorptionsmessungen in flüssigem Stickstoff bei  $77 \text{ K}$  durchgeführt und die spezifische Oberfläche per BET-Methode berechnet. Dadurch ließ sich der Erfolg der einzelnen Kreuzkupplungsreaktionen mit relativ geringem Aufwand beurteilen. Die zu untersuchenden Verbindungen wurden vor der Messung zuerst am Kugelrohrföfen getrocknet, sowie mehrere Stunden bei  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  im Hochvakuum am Autosorb iQ2 aktiviert.



**Schema 25** Reaktionsschema für die Synthese eines Nickelsalphen-Triptycyl-Polymers **44**.

Als Grundlage für die Synthesen wurde die zuvor getestete Bedingung mit dem Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium-Katalysatorsystem nach Fu<sup>[170]</sup> in Verbindung mit Kaliumcarbonat in einem Tetrahydrofuran/Wasser-Gemisch bei 80 °C über Nacht herangezogen (Schema 25). Die Netzwerksynthese mit dem gängigen Suzuki-Katalysator, Tetrakis(triphenylphosphin)palladium im 15 mL-Schlenkcolben (Schema 23), welche im ersten Versuch zur Bildung eines polymeren Materials führte, ist in *Eintrag 1* aufgeführt.

**Tabelle 3** Untersuchung der Bedingungen für die Kreuzkupplungs-Synthese eines porösen Nickelsalphen-Polymers.

Eintrag	Äq. [Pd]	Reaktionsgefäß	Habitus	$S_{\text{ABET}}$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )
1 <sup>a</sup>	0.18	5 mL Schlenk	Polymer	7
2	0.18	5 mL Schlenk	Polymer	436
3 <sup>b</sup>	0.18	5 mL Schlenk	Polymer	428
4 <sup>c</sup>	0.18	5 mL Schlenk	löslich	/
5 <sup>d</sup>	0.18	5 mL Schlenk	Polymer	305
6	0.09	5 mL Schlenk	Polymer	36
7 <sup>e</sup>	0.18	5 mL Schlenk	löslich	/
8	0.18	8 mL Glas	löslich	/
9	0.18	30 mL Glas	löslich	/
10	0.18	Glas m. Septum	Polymer	/
11	0.36	Glas m. Septum	Polymer	421
12 <sup>f</sup>	0	Glas m. Septum	löslich	/

<sup>a</sup> Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; <sup>b</sup> Kontrollreaktion mit halber Ansatzgröße; <sup>c</sup> nicht entgaste wässrige Basenlösung verwendet; <sup>d</sup> Reaktion halber Konzentration; <sup>e</sup> DMF/H<sub>2</sub>O, 110 °C; <sup>f</sup> Blindprobe ohne Katalysator.

Die Gassorptionsmessung des isolierten Produkts ergab eine spezifische Oberfläche von lediglich 7  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  nach BET-Methode, was vernachlässigbar klein ist in Bezug auf die Bildung

eines dreidimensional verknüpften porösen Polymernetzwerks. Die oben erläuterte quantitative Synthese des Polymernetzwerks **44** mit Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> unter Schlenkbedingungen mit entgastem Lösungsmittel ist in *Eintrag 2* in Tabelle 3 dargestellt. Hier ergab die Gassorptionsmessung in flüssigem Stickstoff bei 77 K eine spezifische Oberfläche von 436 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> nach BET-Methode. Als Kontrolle wurde eine Reaktion unter den gleichen Bedingungen mit halbem Ansatz durchgeführt, welche in *Eintrag 3* beschrieben ist. Auch hier konnte per BET-Methode eine spezifische Oberfläche von 428 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> ermittelt werden, was vergleichbar mit dem zuvor gemessenen Wert ist. Bei der in *Eintrag 4* beschriebenen Reaktion wurde eine nicht entgaste wässrige Kaliumcarbonat-Lösung verwendet. Dabei bildete sich kein polymeres Material, sondern löslicher roter Feststoff, welcher sich als Startmaterial herausstellte. Dieser Versuch verdeutlicht, wie wichtig entgastes Lösungsmittel für die erfolgreiche Kreuzkupplung der Reaktanden ist.

Im Weiteren wurde die Netzwerksynthese in Abhängigkeit der Konzentration der Edukte und der Menge an eingesetztem Katalysator getestet. Der in *Eintrag 5* beschriebene Versuch wurde mit der halben Konzentration an Edukten, 5 mmol Hexabromtriptycen pro Milliliter Tetrahydrofuran, mit 0.18 Äquivalenten Palladium-Katalysator und 0.36 Äquivalenten Phosphoniumligand durchgeführt. Des Weiteren wurde ein Versuch mit der halben Menge Katalysator und Ligand unter gleichbleibender Konzentration durchgeführt (*Eintrag 6*). In beiden Fällen bildete sich unlöslicher Feststoff, welcher wie üblich mit Lösemitteln verschiedener Polaritäten gewaschen, im Hochvakuum getrocknet und vor Messung der Gassorption bei 150 °C im Hochvakuum aktiviert wurde. Die Auswertung der Messung nach BET-Methode ergab dabei eine Oberfläche von 305 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> für das Produkt der Reaktion mit halber Konzentration (*Eintrag 5*). Somit ist die Bildung eines porösen Netzwerks belegt, jedoch führt die niedrigere Konzentration der Startmaterialien nicht zu einer Erhöhung der spezifischen Oberfläche. Der Feststoff der Reaktion mit der halben Menge an Katalysator aus *Eintrag 6* weist eine spezifische Oberfläche von 36 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> per Gassorptionsmessung in flüssigem Stickstoff auf. Die ermittelte Oberfläche liegt deutlich unter dem erwarteten Wert und ist nicht vergleichbar mit dem der porösen Netzwerke aus den vorigen Reaktionen. Dieser Versuch zeigt, dass die Kreuzkupplungsreaktion eine Mindestmenge an aktiver Palladiumspezies benötigt, um die Bildung eines porösen Polymernetzwerks zu ermöglichen.

Des Weiteren wurde eine Synthese in Dimethylformamid und Wasser bei 110 °C unter ansonsten gleichbleibenden Bedingungen durchgeführt (*Eintrag 7*), um den Einfluss der

---

Polarität des Lösungsmittels zu betrachten. Die Reaktanden lösten sich vollständig in der Hitze, doch auch nach 18 Stunden konnte keine Feststoffbildung beobachtet werden. Massenspektroskopische Analysen belegten die ausbleibende Kreuzkupplung der Reaktanden, da nur Eduktsignale und keine Kupplungsprodukte im Spektrum zu sehen waren.

Ferner wurden Kreuzkupplungsreaktionen in Schraubdeckelgläschen verschiedener Volumina mit oder ohne Silikonseptum durchgeführt. In *Eintrag 8* und *9* in Tabelle 3 sind Versuche in 8 ml- und 25 ml-Schraubdeckelgläschen beschrieben. Hierbei wurden die Reaktanden in einem entgasten Schraubdeckelglas vorgelegt und nach 5 Minuten im Argonstrom wurden entgastes Lösungsmittel und Katalysator zusammen mit dem Ligand zugegeben. Die Reaktionsgefäße wurden mit einem Argonpolster versehen und luftdicht verschlossen. In beiden Fällen konnte trotz größter Sorgfalt bei der Vorbereitung der Versuche kein Feststoff isoliert werden. Nach Aufarbeitung der Reaktionslösungen durch Fällen mit Methanol und anschließendem Filtrieren und Waschen wurden die Rückstände NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch untersucht. Die Spektren zeigen unverbrauchtes Edukt sowie deboryliertes Nickelsalphen. Somit kann die Bildung eines porösen polymeren Netzwerks im Schraubdeckelgläschen ausgeschlossen werden.

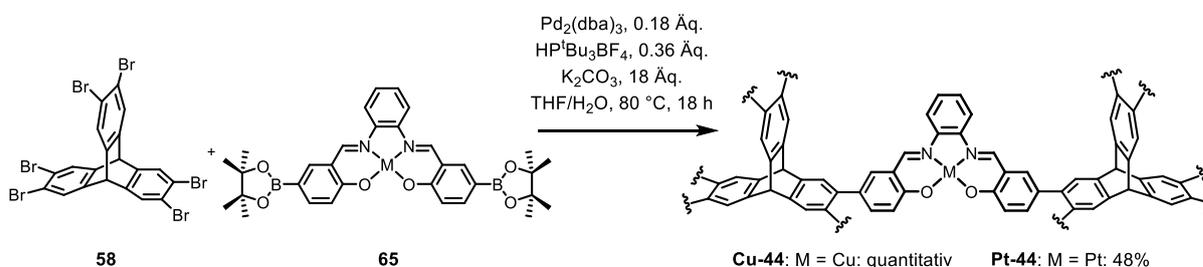
Anschließend sollte die Bildung eines porösen Netzwerks gleichermaßen in einem Schraubdeckelgläschen mit aufgesetztem Silikonseptum untersucht werden. Dazu wurden die Reaktanden zusammen mit Katalysator und Ligand in einem mit Septum verschlossenen Schraubdeckelglas dreimal per Kanüle entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde das zuvor entgaste Tetrahydrofuran/Wasser-Gemisch über eine Spritze zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei 80 °C und hoher Umdrehungszahl gerührt. Bei der Reaktion mit 0.18 Äquivalenten Palladium-Katalysator *Eintrag 10* konnte ein unlöslicher Feststoff isoliert werden, welcher bei Untersuchung der Porosität per Gassorptionsmessung nach Aktivierung jedoch keine spezifische Oberfläche aufwies. Daraufhin wurde die Reaktion mit der doppelten Menge an Katalysator, 0.36 Äquivalenten Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> in Verbindung mit 0.72 Äquivalenten des Phosphinliganden, unter gleichen Bedingungen durchgeführt (*Eintrag 11*). Der daraus resultierende Feststoff wies eine spezifische Oberfläche von 421 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> auf, was dem ursprünglichen Wert von 436 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> (*Eintrag 2*) sehr nahe kommt. Hieraus lässt sich folgern, dass eine erhöhte Menge an Katalysator letztendlich die Bildung eines porösen Polymernetzwerks im Schraubdeckelgläschen ermöglicht. Als Blindprobe für die Kreuzkupplungsreaktion wurde zudem ein Versuch ohne Zugabe von Katalysator

durchgeführt (*Eintrag 12*). Dabei bildete sich kein polymeres Material und die Edukte gingen unverbraucht aus der Reaktion hervor.

Diese Versuchsreihe belegt die Notwendigkeit der kontrollierten Reaktionsführung unter Sauerstoffausschluss. Es wurde gezeigt, dass die Kreuzkupplungsreaktion in einem entgasten Schlenkkolben sowie im Schraubdeckelgläschen mit Silikonseptum zur Bildung eines porösen Netzwerks führen kann, wobei die eingesetzte Menge an Palladiumkatalysator eine entscheidende Rolle spielt. Zum einen werden mindestens 0.18 Äquivalente an Palladium pro Molekül Hexabromtritypcen benötigt, zum anderen scheint der Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium-Katalysator die Porosität des Netzwerks zu begünstigen. Die Kombination aus Tetrahydrofuran und Wasser erwies sich zudem als bessere Variante im Vergleich zur Lösemittelmischung höherer Polarität aus Dimethylformamid und Wasser. Ferner wurde gezeigt, dass Lösemittel sowie Reaktanden vor Beginn der Reaktion entgast und mit Schutzgas geflutet werden müssen, um eine vorzeitige Deaktivierung des Palladiumkatalysators durch Sauerstoff zu verhindern.

### 3.3.3. Synthese poröser Salphenpolymernetzwerke mit Cu- und Pt-Zentren

Analog zur Synthese des Nickel-Polymers wurde die Darstellung weiterer Metallsalphennetzwerke angestrebt. Aufgrund des quantitativen Umsatzes nach den Bedingungen von Fu<sup>[170]</sup> bei der Synthese des Nickel-Netzwerks **Ni-44** mit der höchsten spezifischen Oberfläche wurde im weiteren Verlauf mit dieser Methode gearbeitet. Wie bereits erwähnt eignet sich das Zinksalphen aufgrund der Tendenz zur Transmetallierung nicht für eine Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktion. Hier führt die Reaktion lediglich zu einem Austausch des Metallzentrums im Salphenbaustein wie bereits in der Literatur beschrieben.<sup>[180]</sup> Somit wurden Kreuzkupplungs-Netzwerksynthesen mit Kupfer-**Cu-65** und Platin-Salphenbausteinen **Pt-65** durchgeführt.



**Scheme 26** Palladium-katalysierte Kreuzkupplungs-Polymersynthesen mit **Cu-65** und Pt-Salphen **Pt-65**.

Die Reaktionen wurden analog zum Ni-PPN **Ni-44** unter Schlenkbedingungen umgesetzt. Nach 18 h konnte im Fall des Cu-Derivats **Cu-44** ein dunkler unlöslicher Feststoff per

Filtration isoliert werden, welcher wie oben beschrieben mit Lösemitteln unterschiedlicher Polarität gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde. Die Verbindung konnte dadurch in quantitativer Ausbeute isoliert werden. Im Fall des Pt-Analogons wurde unter den gewählten Bedingungen ein roter Feststoff in 48% Ausbeute per Filtration isoliert. Es zeigte sich jedoch, dass dieser in Methanol und DCM leicht löslich war, was darauf hindeutete, dass sich kein Polymernetzwerk gebildet haben konnte. Die isolierten Verbindungen wurden demnach per ATR-IR-Spektroskopie untersucht und mit dem zuvor isolierten Ni-PPN **Ni-44** verglichen (Abbildung 34). Anhand der Spektren lässt sich eine Umsetzung der borylierten Salphenbausteine vermuten, was durch fehlende C–H-Schwingungsbanden im Bereich um  $\tilde{\nu} \approx 2900 \text{ cm}^{-1}$  gestützt werden kann. Die intensiven C=N-Schwingungsbanden zwischen  $\tilde{\nu} = 1576$  und  $1609 \text{ cm}^{-1}$  belegen wie zuvor das Vorhandensein der Salpheneinheiten in den dargestellten Verbindungen. Im Spektrum des **Pt-44** jedoch sind zwei Banden mittlerer Intensität bei  $\tilde{\nu} = 1317$  und  $1380 \text{ cm}^{-1}$  auszumachen, welche der B–O-Schwingungsmode zugeordnet werden können.

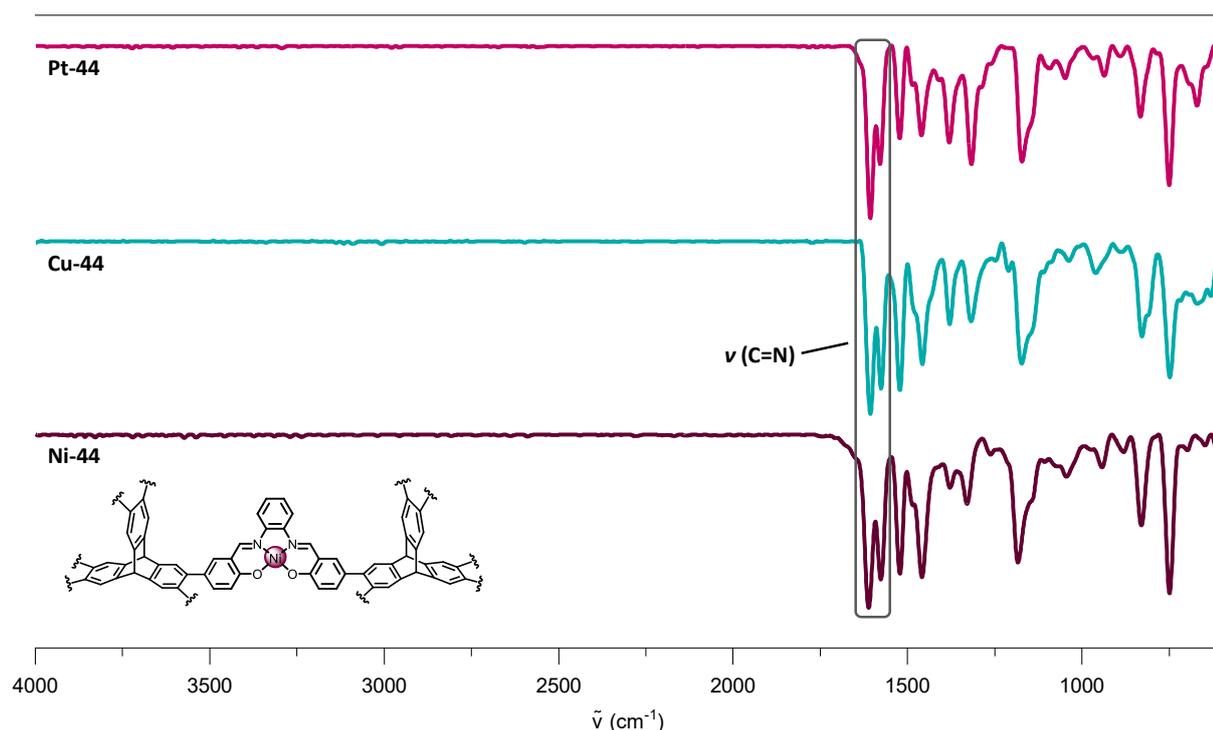
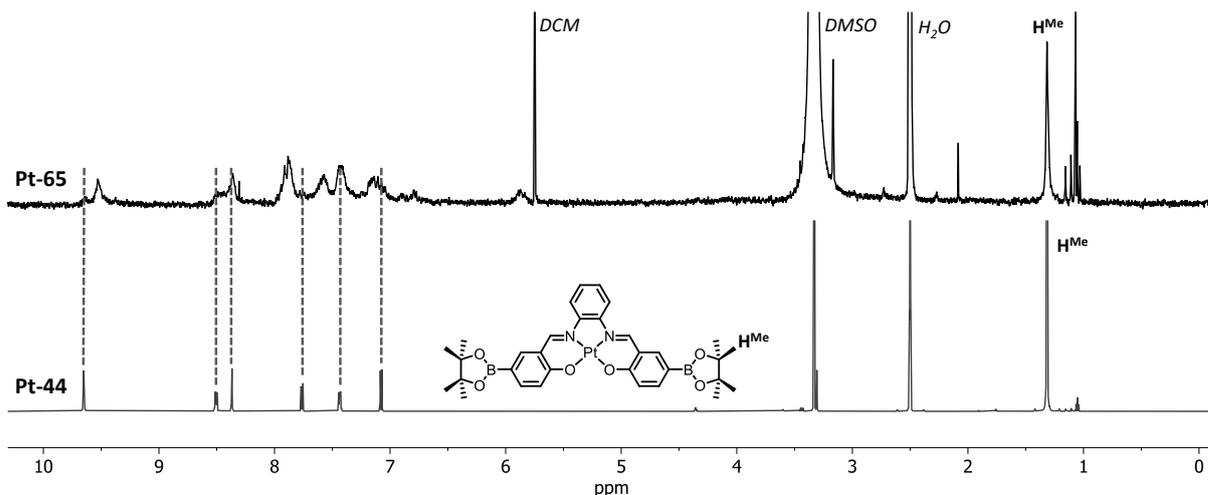


Abbildung 34 Vergleich der ATR-IR-Spektren der Verbindungen aus den Kreuzkupplungsreaktionen von **44**.

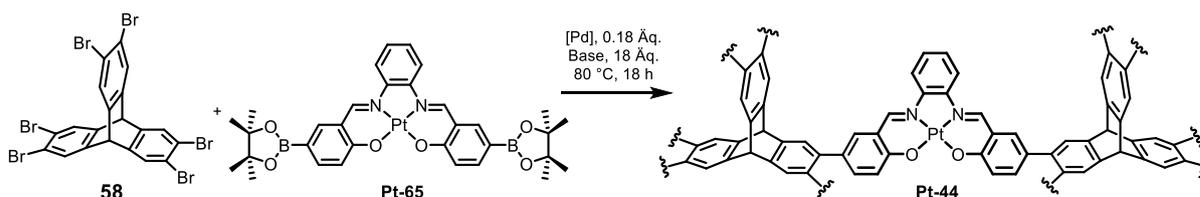
Dies zeugt von unvollständigem Umsatz der Borpinakolgruppen. Zudem ist die Löslichkeit des Platinderivats ein Indiz für eine unvollständige oder nicht erfolgte Polymerisierung und bedarf weiterer Untersuchungen. Ein Teil des roten Rückstands der Filtration wurde weitestgehend in  $\text{DMSO-}d_6$  gelöst und per  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie analysiert (Abbildung 35).



**Abbildung 35** Direkter Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des borylierten Platinsalphen **Pt-65** (unten) und des roten Feststoffs der Platinsalphen-Kreuzkupplungsreaktion **Pt-44** (oben) ( $\text{DMSO}-d_6$ , 300 MHz).

Abgesehen von der Tatsache, dass sich der Feststoff in DMSO löste – was bei einem dreidimensional vernetzten Polymer nicht der Fall sein sollte – lässt sich bei Gegenüberstellung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des borylierten Platinsalphen **Pt-65** und des Rückstands aus der Reaktion eine Übereinstimmung der Signale erkennen. Wenn auch in Intensität und chemischer Verschiebung voneinander abweichend, so lassen sich doch Gemeinsamkeiten zwischen den Spektren beider Verbindungen erkennen, was den Rückschluss zulässt, dass im vorliegenden Fall hauptsächlich Edukt isoliert wurde. Die zusätzlich auftretenden Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Rückstands der Kreuzkupplungsreaktion können möglicherweise durch hydrodeboryliertes Platinsalphen erklärt werden. Eine Analyse des isolierten Feststoffs per Gassorption ergab eine spezifische Oberfläche von  $S_{\text{ABET}} = 28 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , was kein adäquates Ergebnis für ein Polymer darstellt.

Dementsprechend wurde eine Reihe an Versuchen durchgeführt, um die mögliche Bildung eines porösen Polymernetzwerks basierend auf Platinsalphenkomplexen zu studieren. Neben der Wahl des Katalysatorsystems wurden verschiedene Kombinationen an Basen und Lösemitteln bei den Kreuzkupplungsreaktionen getestet. Hexabromtritypcen **58** und boryliertes Platinsalphen **Pt-65** wurden dabei im 1:3-Verhältnis zur Reaktion gebracht.



**Schema 27** Syntheschema für die Untersuchung der Kreuzkupplung eines porösen Platinsalphen-Polymers.

Alle Versuche wurden unter Sauerstoffausschluss im dreifach evakuierten Schlenkkolben mit entgasten Lösemitteln durchgeführt und über Nacht bei 80 °C gerührt. Zur Bestimmung des Erfolgs der Kreuzkupplungsreaktionen wurden nach Trocknung und Aktivierung der Materialien bei 150 °C im Hochvakuum Zwölf-Punkt-Gassorptionsmessungen am Autosorb iQ2 durchgeführt und die spezifische Oberfläche mittels BET-Methode ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgeführt. In *Eintrag 1* ist der zuvor beschriebene Versuch mit den Bedingungen dargestellt, welche im Falle des Ni- und Cu-Salphen zu Polymeren in quantitativer Ausbeute führte. Bei der Umsetzung des Platinsalphen ergab sich, wie gezeigt, ein partiell löslicher Feststoff in 48% Ausbeute, welcher laut BET-Methode eine spezifische Oberfläche von 28 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> aufweist. Somit kann die Bildung eines porösen Polymernetzwerks ausgeschlossen werden. Der geringe Wert der spezifischen Oberfläche kann möglicherweise auf das intermolekulare freie Volumen (engl. *Intermolecular Free Volume*, IMFV) des Triptycen-Grundkörpers zurückgeführt werden.

**Tabelle 4** Variation der Bedingungen der Kreuzkupplung eines Platinsalphen-Polymernetzwerks.

Eintrag	[Pd]	Base	Lösungsmittel	Habitus	$S_{\text{ABET}}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
1	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> <sup>a</sup>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	THF/H <sub>2</sub> O	löslich	28
2	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> <sup>a</sup>	KF	THF/H <sub>2</sub> O	löslich	39
3	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> <sup>a</sup>	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF/H <sub>2</sub> O	löslich	39
4	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Tol/EtOH/H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	löslich	/
5	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	THF/H <sub>2</sub> O	polymer <sup>*</sup>	73
6	Pd(OAc) <sub>2</sub> <sup>a</sup>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	THF/H <sub>2</sub> O	löslich	10

<sup>a</sup> Katalysator in Kombination mit 0.36 Äquivalenten HP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>BF<sub>4</sub>; <sup>b</sup> Lösemittelgemisch im Verhältnis 10:3:2 (V:V:V).

Die Versuche in *Eintrag 2* und *3* wurden mit stärkeren Basen durchgeführt, um die Aktivierung des Boronsäureestersalphen zu verbessern und die Kreuzkupplung zu begünstigen. Das in *Eintrag 2* verwendete Kaliumfluorid findet in vielen Kreuzkupplungsreaktionen Anwendung, wobei es auch die ursprünglich von Fu<sup>[170]</sup> verwendete Base in Kombination mit dem Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium und Tris-*tert*-butylphosphoniumtetrafluoroborat bildet. Ferner wurde Cäsiumcarbonat als Base getestet (*Eintrag 3*), welches aufgrund des Cäsium-Effekts als effiziente Base in Kreuzkupplungen und Aminierungen verwendet wird. Dieser förderliche Einfluss des Cäsiumions wurde 1987 von Kellogg und Kollegen<sup>[181]</sup> beschrieben und findet bis heute

Anwendung bei der Aktivierung der Reaktanden verschiedenster Reaktionstypen.<sup>[182]</sup> In beiden Fällen führten die Reaktionen zu nicht quantitativen Umsätzen und die Rückstände erwiesen sich als leicht löslich in polaren Lösungsmitteln. Bei der Analyse der Gassorptionsfähigkeiten der Verbindungen ließe sich spezifische Oberflächen von je  $S_{\text{BET}} = 39 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  per BET-Methode bestimmen. Demnach kann auch hier die Bildung eines porösen Polymernetzwerks ausgeschlossen werden.

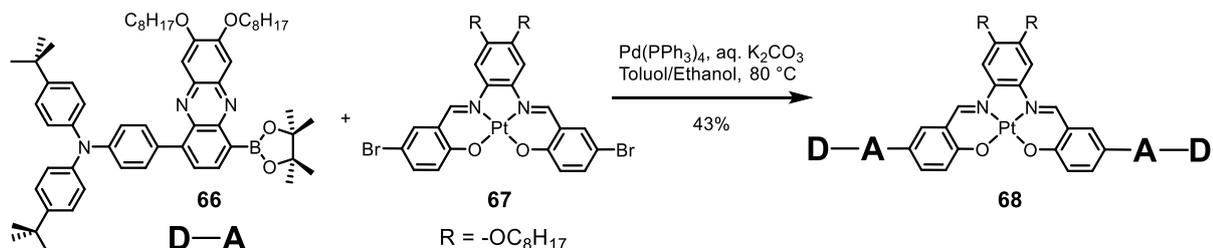
Neben dem etablierten Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium-Katalysator nach Fu sollte auch der ursprünglich von Suzuki und Kollegen verwendete Tetrakis(triphenylphosphin)palladium-Katalysator untersucht werden. Dazu wurden die Bedingungen der Kreuzkupplung von Platinsalphenen nach Zhang<sup>[177]</sup> angewendet. Die Feststoffe wurden nach Entgasen und Fluten mit Argon in einem entgasten 10:3:2-Gemisch aus Toluol, Ethanol und Wasser gelöst und über Nacht bei 80 °C gerührt (*Eintrag 4*). Bei diesem Ansatz konnten jedoch erneut nur Edukte nachgewiesen und keine Polymerbildung beobachtet werden. Demnach wurde der Versuch unter gleichen Bedingungen in einem THF/Wasser-Gemisch durchgeführt (*Eintrag 6*). Hierbei bildete sich ein Feststoff in 93% Ausbeute, welcher nach Aktivierung eine BET-Oberfläche von  $S_{\text{BET}} = 73 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  aufweist. Die isolierte Verbindung scheint somit einen gewissen Grad an Porosität aufzuweisen, jedoch lässt die nicht quantitative Ausbeute den Schluss zu, dass die Polymerisierung nicht vollständig ablief. Es zeigte sich, dass der Feststoff in polaren Lösungsmitteln partiell löslich war und somit keine Netzwerkbildung stattfand.

Mit Palladium(II)acetat (*Eintrag 6*) sollte ein weiterer Katalysator getestet werden, welcher sich in vielerlei Hinsicht als hoch effizient erwies. Diese zweiwertige Palladiumspezies ermöglicht die Suzuki-Kupplung von Arylhalogeniden mit Arylboronsäuren bei Raumtemperatur,<sup>[183]</sup> die Kreuzkupplung von Kaliumaryltrifluorboraten mit Arylhalogeniden,<sup>[184]</sup> sowie selektive Alkenylierungen von Quinolin-*N*-oxiden unter milden Bedingungen.<sup>[185]</sup> Der Versuch wurde wie zuvor unter Schlenkbedingungen mit Tris-*tert*-butylphosphoniumtetrafluoroborat als Ligand und Kaliumcarbonat in einem 5:1 THF/Wasser-Gemisch durchgeführt. Bei Aufarbeitung der Reaktion konnte erneut kein polymeres Material isoliert werden. Die Oberflächenbestimmung per Gassorption ergab eine spezifische Oberfläche von  $S_{\text{BET}} = 10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , weswegen die Bildung eines porösen Polymernetzwerks ausgeschlossen werden kann.

Diese Versuchsreihe lässt den Schluss zu, dass die Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung eines borylierten Platinsalphenen unter den gewählten Bedingungen nicht zur vollständigen

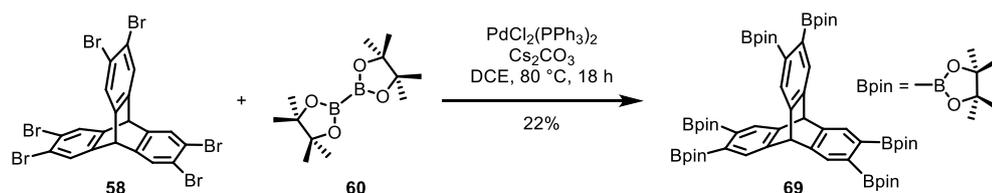
Polymerisierung der Reaktanden führt und die Synthese eines dreidimensionalen Netzwerks auf diese Weise ausgeschlossen werden kann. Die Tatsache, dass sich einfach gekuppelte Fragmente bilden, zeigt, dass die Kreuzkupplung in geringem Maße abläuft, jedoch kommt es nicht zur erweiterten Polymerisierung, wie bei den Ni- und Cu-Analoga. An dieser Stelle sind weitere Versuche nötig, um die Bildung eines porösen Platin-Polymernetzwerks zu ermöglichen.

In einem 2017 veröffentlichten Artikel wurde von funktionalisierten Platinsalphenkomplexen **68** berichtet, welche Emissionsverhalten im nahen Infrarotbereich zeigen.<sup>[177]</sup> Grundlage hierfür bildet die Kreuzkupplung eines bromierten Platinsalphen **67** mit Donor-Akzeptor-Gruppen in Form von boryliertem dualem Triphenylaminphenazin **29** (TPA) (Schema 28). Angelehnt an diese Versuche wurde die Synthese eines Platin-Polymernetzwerks mit vertauschten funktionellen Gruppen an den Bausteinen angestrebt.



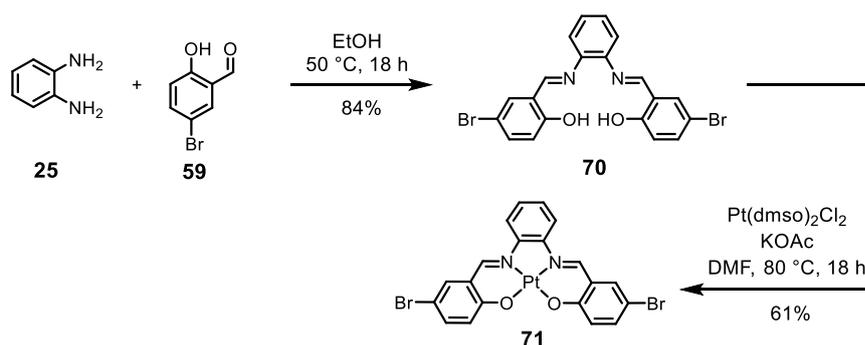
Schema 28 Synthese eines Donor-Akzeptor-funktionalisierten Platinsalphen **68** nach W. Zhu *et al.*<sup>[177]</sup>

Hierfür wurde das sechsfach borylierte Triptycen **69** nach der Vorschrift von Senge und Kollegen<sup>[186]</sup> durch Pd-katalysierte Kupplung des Hexabromtriptycens **58** mit Bispinakolatodibor **60** synthetisiert (Schema 29). Die Reaktion wurde laut Vorschrift unter Schutzgas mit Bis(triphenylphosphin)palladiumdichlorid und Cäsiumcarbonat in Dichlorethan bei 80 °C über Nacht gerührt und anschließend wässrig aufgearbeitet. Durch Waschen des farblosen Rückstands mit Methanol konnte das Produkt in reiner Form in 22% Ausbeute isoliert und durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Das für die Netzwerksynthese benötigte Dibromplatinsalphen wurde analog zu der in Kapitel 3.3.1 beschriebenen zweistufigen Pt-Salphen-synthese dargestellt. Durch Iminkondensation eines Teils *ortho*-Phenylendiamins **25** mit zwei Teilen 5-Bromsalicylaldehyd **59** in Ethanol konnte das vakante Dibromsalphen **70** als orangefarbener Feststoff aus der Reaktionslösung abfiltriert werden.



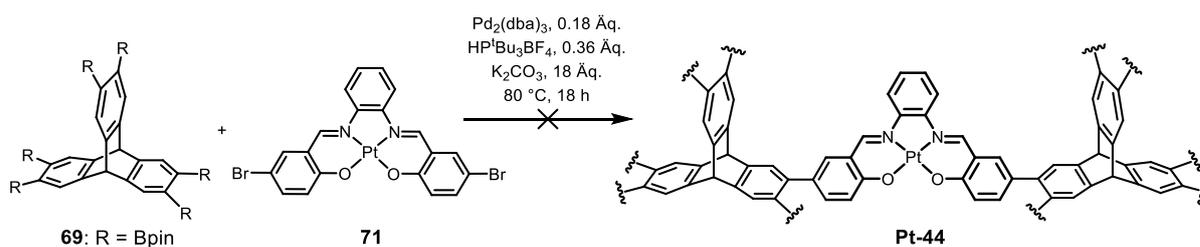
**Schema 29** Synthese des Hexakisborpinakoltriptycens **69** nach M. O. Senge *et al.*<sup>[186]</sup>

Waschen mit Methanol und anschließendes Trocknen im Hochvakuum ergaben den Liganden in 84% Ausbeute (Schema 30). Das vakante Salphen wurde mit *cis*-Dichlorobis(dimethylsulfoxid)platin(II) und Kaliumacetat in DMF bei 50 °C über Nacht gerührt, wobei das Metallion durch den tetradentaten Ligand chelatisiert wurde. Der Komplex konnte durch Filtration und Waschen mit Methanol, Wasser und Petrolether in 61% Ausbeute isoliert werden. Eine NMR-spektroskopische Analyse des bromierten Platinkomplexes **71** war jedoch nicht möglich, da er selbst in polaren deuterierten Lösungsmitteln unlöslich ist. Der gewünschte Komplex konnte per Massenspektrometrie, Infrarotspektroskopie sowie Elementaranalyse nachgewiesen werden.



**Schema 30** Zweistufige Synthese des Dibromplatinsalphen **71** ausgehend von *ortho*-Phenyldiamin **25** und 5-Bromsalicylaldehyd **59**.

Im Folgenden sollten die funktionalisierten Bausteine mittels Pd-katalysierter Kreuzkupplung zu einem porösen Polymernetzwerk verknüpft werden. Im ersten Versuch wurden Hexakisborpinakoltriptycens **69** und Dibromplatinsalphen **71** mit unter Schutzgas in einem THF/Wasser-Gemisch analog zu den zuvor bewährten Bedingungen bei 80 °C über Nacht gerührt (Schema 31). Die Reaktanden lösten sich nur zum Teil in der Hitze.



**Schema 31** Syntheseversuch eines porösen Platinsalphennetzwerks mit getauschten Funktionalitäten der Bausteine.

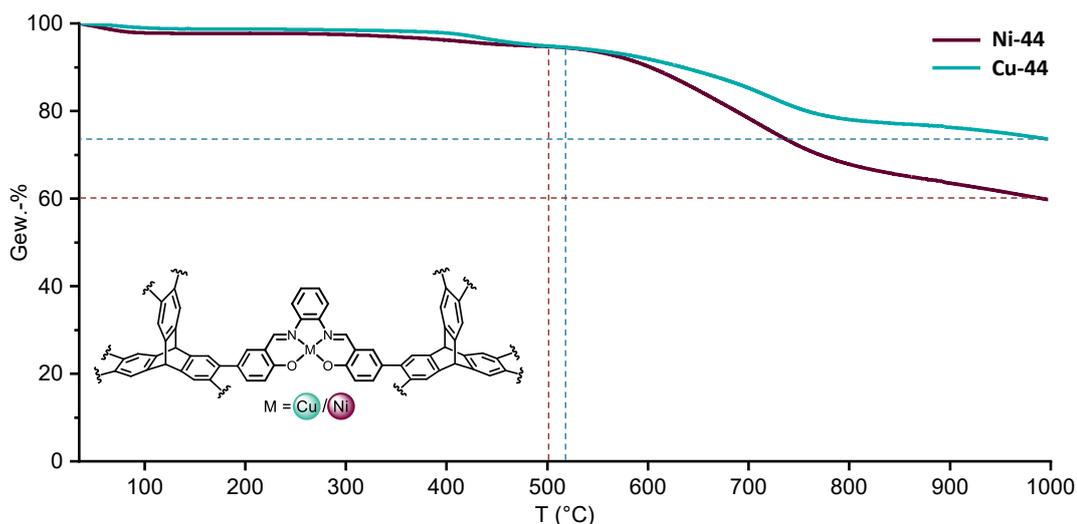
Im Reaktionsgemisch bildete sich über Nacht roter Feststoff, der nach Abkühlen abfiltriert, mit wenig THF, Wasser und Methanol gewaschen wurde. Dabei zeigte sich jedoch, dass auch unter diesen Bedingungen kein polymeres Material entstand, da sich der Feststoff in THF und Methanol löste.

Die Reaktion wurde unter gleichen Bedingungen in einem 5:1-Gemisch aus DMF und Wasser wiederholt. Hier lösten sich die Reaktanden im Vergleich zum vorigen Versuch vollständig in der Hitze. Nach 18 Stunden wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gekühlt und der entstandene Feststoff abfiltriert, mit wenig DMF, Wasser und Methanol gewaschen. Auch hier bildete sich kein polymeres Material, was gegen die Synthese des gewünschten Netzwerks spricht. Per MALDI-MS konnten Edukte und vereinzelt kreuzgekuppelte Fragmente nachgewiesen werden.

Eine Kreuzkupplung zum polymeren Netzwerk mit Platinsalphenbausteinen konnte somit unter den gewählten Bedingungen nicht erreicht werden. Ein Grund hierfür könnte die geringe Löslichkeit des bromierten Platinsalphens sein, welches auch trotz polarem Lösungsmittel und erhöhter Temperatur nicht vollständig zur Reaktion gebracht werden konnte. In der Literatur wurden, wie oben gezeigt, Kreuzkupplungen an Platinsalphenen durchgeführt, jedoch nur an diskreten Molekülen und nicht in Bezug auf erweiterte Netzwerkstrukturen.<sup>[177, 187]</sup>

### 3.3.4. Gassorptionsmessungen der kreuzgekuppelten Salphen-Triptycenpolymere

Polymernetzwerke basierend auf Triptycenbausteinen zeichnen sich in der Regel aufgrund des inhärenten intermolekularen freien Volumens (IMFV) des  $C_{3v}$ -symmetrischen Grundkörpers durch Porosität und die Fähigkeit zur Gassorption aus.<sup>[112, 155, 159, 188]</sup> Wie die diskreten hexanuklearen Salphentriptycenkomplexe aus Kapitel 3.2 sollten demnach auch die kreuzgekuppelten Triptycen-basierten Polymernetzwerke auf Porosität untersucht werden. Mittels Gassorptionsmessungen mit verschiedenen Analytgasen sollten die adsorptiven Eigenschaften und Porenstrukturen der Materialien ergründet werden. Analog zum Vorgehen bei den diskreten Metallsalphenkomplexen wurden auch die Polymernetzwerke zuvor thermogravimetrisch analysiert und auf Stabilität untersucht. Die gravimetrische Änderung der Proben wurde in einem Temperaturbereich  $T = 35\text{-}1000\text{ °C}$  bei einer Heizrate von  $\Delta T = 10\text{ K/min}$  im Stickstoffstrom mit  $20\text{ mL/min}$  aufgezeichnet (Abbildung 36).



**Abbildung 36** Thermogravimetrische Zersetzungskurven der Ni- und Cu-PPNs **44** in Stickstoff bei  $T = 35\text{-}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit einer Heizrate von  $\Delta T = 10\text{ K/min}$ .

Die Polymernetzwerke zeichnen sich durch bemerkenswerte Stabilität aus, wobei das **Cu-44** im Gesamtverlauf noch weniger Masse verliert als das **Ni-44**. Zu Beginn verzeichnen beide Polymere einen geringen Masseverlust von 1% (**Cu**) bzw. 2% (**Ni**) bis zu einer Temperatur von ca.  $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , was durch oberflächlich gebundene Wasser- oder Lösemittelmoleküle erklärt werden kann. Die Netzwerke verlieren bis zu einer Temperatur von  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  rund 5% an Gesamtmasse. Für das **Ni**-Polymer kann im weiteren Verlauf bis zu einer Temperatur von  $T = 810\text{ }^{\circ}\text{C}$  ein steiler Abfall des Gewichts um ca. 38% verzeichnet werden. Bis zum Endpunkt der Messung bei  $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  verliert das Netzwerk konstant an Masse, so dass insgesamt ca. 40% an Gesamtmasse verdampft sind. Das **Cu-44** hingegen verzeichnet nach einem stabilen Plateau bis ca.  $T = 530\text{ }^{\circ}\text{C}$  ebenfalls einen Masseverlust von 17% bis zu einer Temperatur von ungefähr  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Bis zum Erreichen der Endtemperatur hat **Cu-44** insgesamt nur rund 27% an Masse verloren.

Zur Bestimmung der Beschaffenheit und Größenverteilungen der Poren wurden 83 Punkt-Gassorptionmessungen in flüssigem Stickstoff bei 77 K durchgeführt und die resultierenden Isothermen sollten mittels BET-Methode ausgewertet werden. Dabei zeigte sich, dass im Fall des **Cu-44** keine Stickstoffadsorption bei 77 K stattfand (Abbildung 37a). Im Vergleich dazu nahm das **Ni-44** bis zu 188 mmol Stickstoff pro Gramm auf und zeigte einen Typ-I-Isothermenverlauf mit leichter Hysterese. Dieser Verlauf weist auf mikroporöse Strukturen mit einem Anteil an Makroporen hin. Mittels BET-Methode konnte für das **Ni-44** eine spezifische Oberfläche von  $S_{\text{BET}} = 438\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  ermittelt werden. Verglichen mit den Metall-assistierten Netzwerken  $\mathbf{M}_6$ ,<sup>[112]</sup> welche weitgehend isostrukturell sein sollten, besitzt das **Ni-44** eine geringere spezifische Oberfläche.

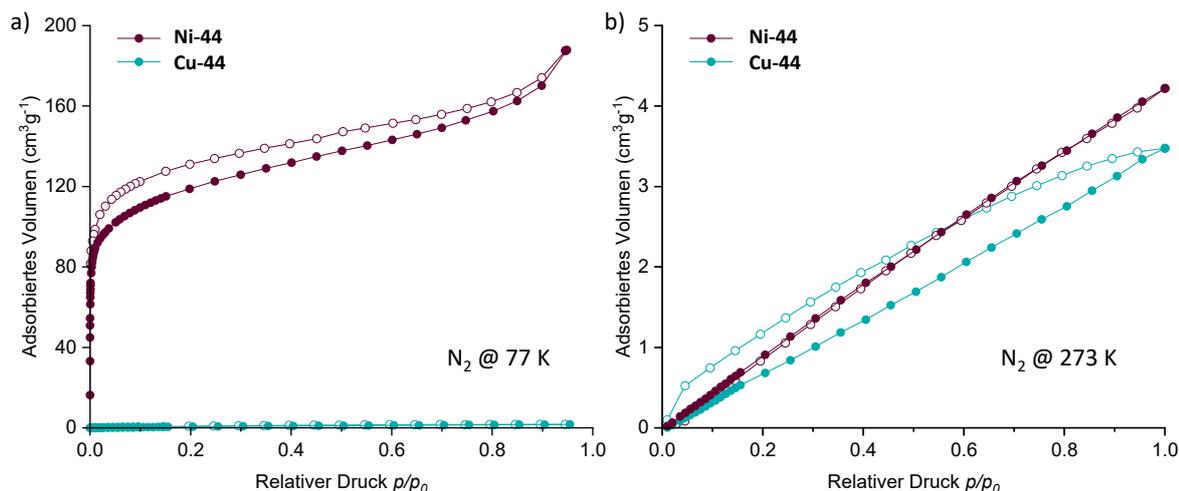


Abbildung 37 Stickstoffisothermen der Ni- und Cu-Polymere bei a) 77 K und b) 273 K.

Das Nickelderivat  $\text{Ni}_6$  zeigte je nach Synthesemethode Oberflächen von bis zu  $S_{\text{ABET}} = 816 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Eine Analyse der Porengrößenverteilung im **Ni-44** mittels QSDFT-Methode<sup>[160]</sup> zeigte ein scharfes Maximum der Porengrößenverteilung im Mikroporenbereich bei 0,66 nm, sowie ein weiteres lokales Maximum bei 1,00 nm. Für das kondensierte Ni-MaSO $\text{F}^{[112]}$  konnten Porengrößen von 0,57 bzw. 1,02 nm berechnet werden. Die Poren des **Ni-44** haben also insgesamt einen größeren Durchmesser, was die geringere spezifische Oberfläche erklärt. Besitzt ein Material kleinere Poren, so ist die gesamte zugängliche Oberfläche größer. Für das **Cu-44** konnte keine spezifische Oberfläche ermittelt werden. Die mangelnde Gassorption kann verschiedenen Ursachen geschuldet sein. Zum einen besteht die Möglichkeit, dass das Material generell nicht porös ist und somit kein Gas adsorbiert werden kann. Zum anderen spielt die Temperatur eine entscheidende Rolle bei der Adsorption der Analytgase. So ist es möglich, dass die Stickstoffmoleküle bei einer so geringen Temperatur von 77 K nicht in die Poren eindringen können und sich somit kein Adsorptionsgleichgewicht einstellen kann. Dies soll durch eine Gassorptionsmessung bei höherer Temperatur überprüft werden. Somit wurden die Polymere im Eisbad bei 273 K mit Stickstoff als Analytgas gemessen (Abbildung 37b). Dabei zeigte sich, dass beide Materialien in etwa die gleiche Menge an Gas aufnehmen. Das **Ni-44** adsorbiert bis zu 0,19 mmol Stickstoff pro Gramm, wobei das **Cu-44** eine maximale Aufnahmekapazität von 0,16 mmol·g $^{-1}$  bei 273 K beweist. Bemerkenswert ist hier zudem die starke Hysterese, die bei der Desorption im **Cu-44** auftritt. Grund hierfür kann ein Anschwellen des Materials sein, was zu einer verlangsamten Diffusion des Gases bei Austritt aus den Poren führt.

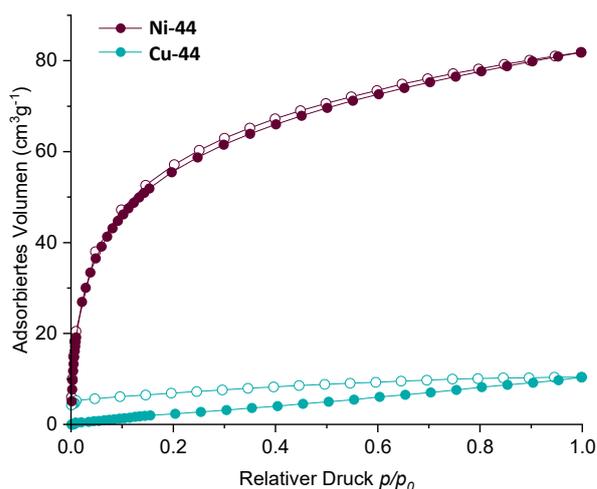


Abbildung 38 H<sub>2</sub>-Isotherme der KK-Polymere bei 77 K.

Wie zuvor bei den diskreten hexanuklearen Komplexen wurde das Adsorptionsverhalten der Kreuzkupplungs-polymere mit H<sub>2</sub> bei 77 K analysiert (Abbildung 38). Die Materialien demonstrierten dabei ähnliches Verhalten wie bei der Stickstoffsorption bei 77 K. Das **Ni**-Polymer zeigt eine klassische Typ-I-Isotherme mit leichter Hysterese und einer Wasserstoffadsorption von bis zu 3.7 mmol·g<sup>-1</sup> bei 1 bar, was einem Massenanteil von 0.7 Gew.-% entspricht. Das **Cu-44** hingegen zeigt eine geringe Wasserstoffaufnahme von 0.5 mmol·g<sup>-1</sup> bei 77 K, was erneut für eine schlechte Zugänglichkeit der Poren bei niedriger Temperatur spricht. Im Vergleich zur Stickstoffsorption beweist das **Cu-44** hier jedoch Adsorptionsfähigkeit, was möglicherweise auf den geringeren kinetischen Durchmesser des Wasserstoffs von 2.89 Å (vergl. 3.64 Å für N<sub>2</sub>)<sup>[189]</sup> zurückgeführt werden kann.

Auch die kreuzgekuppelten Polymere wurden Gassorptionsmessungen mit Kohlenstoffdioxid und Methan bei 273 K unterzogen, um mögliche Unterschiede bei den Adsorptionsfähigkeiten bestimmen zu können. Bei der Methanadsorption bewies sich erneut das **Ni-44** als geeigneteres Material mit einer Aufnahme von maximal 0.6 mmol·g<sup>-1</sup> und umgerechnet 0.9 Gew.-% (Abbildung 38a). Diese Werte lassen sich mit denen Methanadsorptionsfähigkeiten der Tetraphenylmethan-basierten MaSOFs mit Nickel- und Zinkzentren von Mastalerz vergleichen, welche 0.7 bzw. 1.0 Gew.-% an Methan aufnehmen.<sup>[111]</sup> Das **Cu**-Derivat zeigt eine Aufnahme von 0.4 mmol·g<sup>-1</sup>, was wiederum 0.6 Gew.-% entspricht. Auch hier ist eine sehr stark ausgeprägte Hysterese zu verzeichnen, was erneut das Anschwellen des Materials im Prozess der Gassorption belegt. Die Gleichgewichtseinstellung der Desorption im unteren Druckbereich fand beim **Cu-44** nur sehr langsam statt, weswegen die Messung vor Erreichen des Nullpunkts beendet wurde. Für weitere Untersuchungen sind die fehlenden Punkte nicht von Bedeutung.

Bei Messung der CO<sub>2</sub>-Adsorption bei 273 K wurden für beide Materialien Typ-I-Isothermen mit leichtem Hystereseverlauf aufgezeichnet (Abbildung 39b). Die Polymere unterscheiden sich dabei nur wenig in der Adsorptionsfähigkeit und der maximalen Aufnahme.

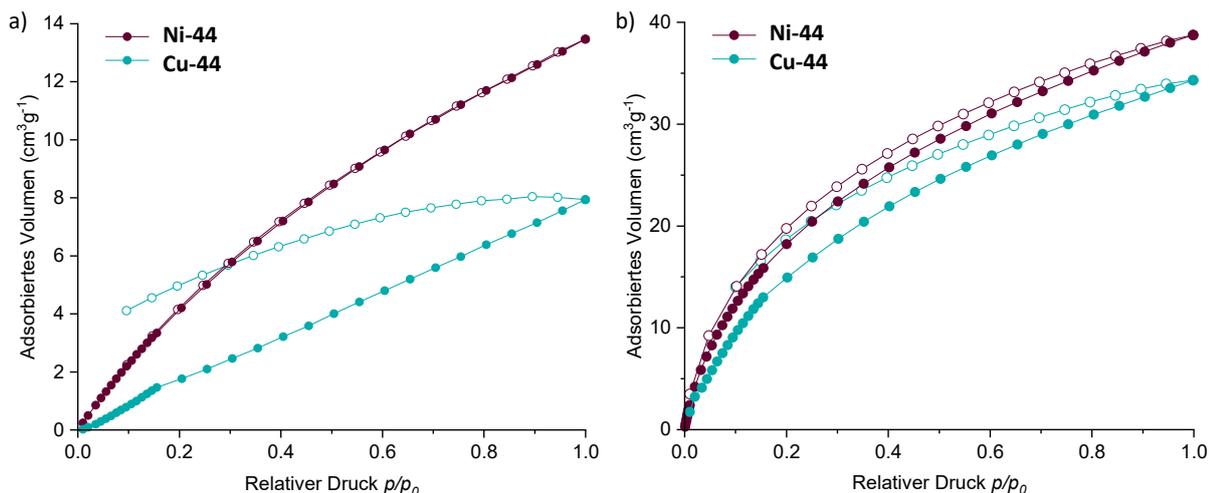
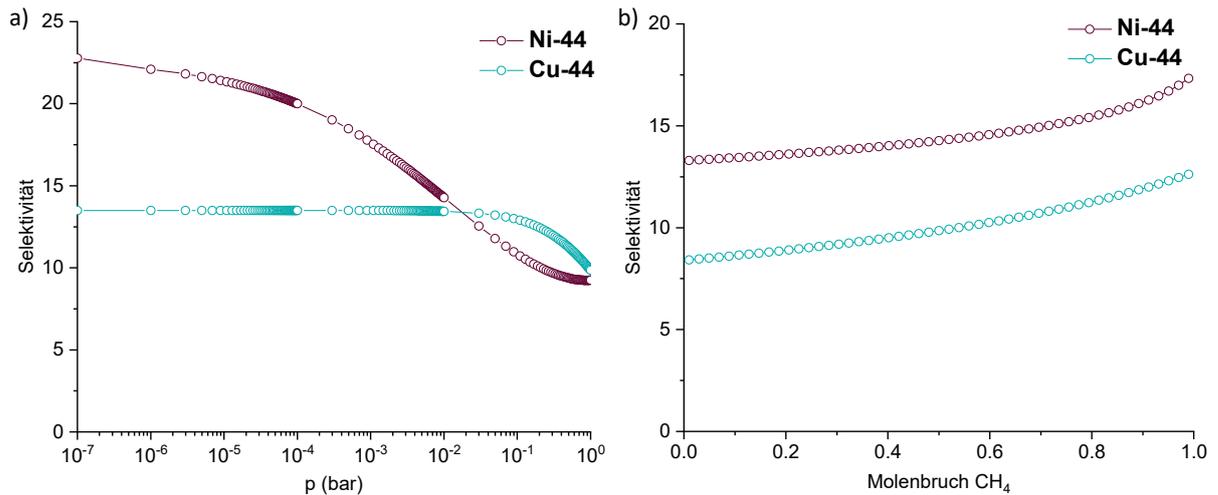


Abbildung 39 a) CH<sub>4</sub>- und b) CO<sub>2</sub>-Isothermen der Ni- und Cu-Polymere 44, gemessen bei 273 K.

Das **Ni-44** adsorbiert bei 1 bar  $1.7 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  und umgerechnet  $7.6 \text{ Gew.-%}$ , wobei das **Cu-44** maximal  $1.5 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  aufnimmt, was  $6.7 \text{ Gew.-%}$  entspricht. Diese Ergebnisse liegen unter den Werten der Triphenylen-<sup>[111]</sup> und Triptycen-basierten<sup>[112]</sup> MaSOFs. Somit zeichnen sich die kreuzgekuppelten Polymere durch keine nennenswert hohe CO<sub>2</sub>-Adsorption aus. Bemerkenswert ist jedoch die Tatsache, dass das **Cu-44** trotz fehlender Stickstoffadsorption bei 77 K einen nicht vernachlässigbaren Wert für die CO<sub>2</sub>-Aufnahme bei 273 K demonstriert, welcher sogar mit dem des **Ni**-Derivats zu vergleichen ist. Dies zeigt, dass in Abhängigkeit des Analytgases deutliche Unterschiede bei den Adsorptionsfähigkeiten bestehen. Folglich wurden die Selektivitäten der einzelnen Gase sowie binärer Gasgemische mittels IAST-Methode mit der Gleichung nach Tóth berechnet.<sup>[190]</sup>

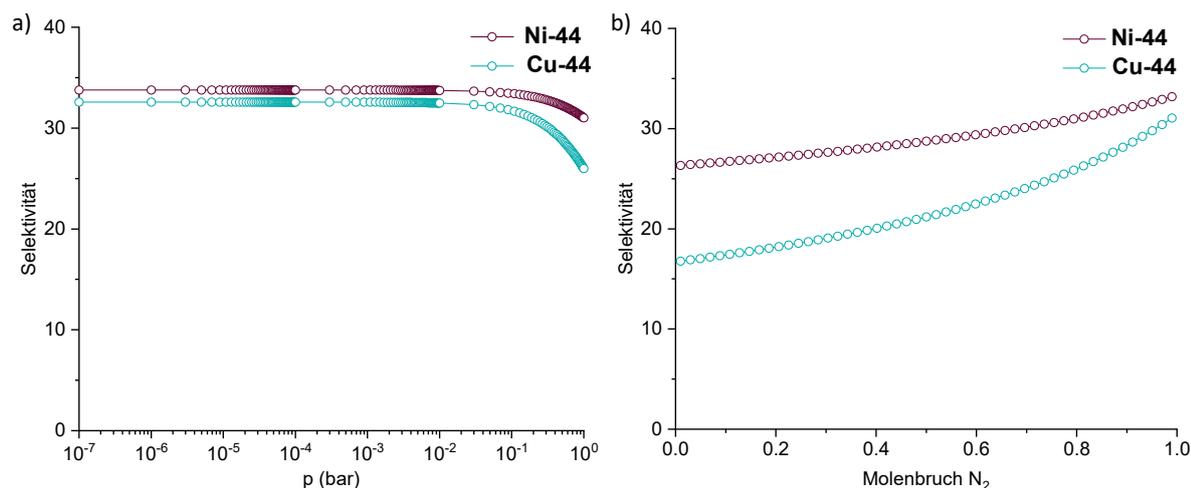
Analog zu den Selektivitätsberechnungen der hexanuklearen Komplexe wurde auch hier ein CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-Gasgemisch im 50:50-Verhältnis gewählt, um den realen Fall in Mülldeponien zu simulieren.<sup>[162]</sup> Dabei zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen den Henry- und den IAST-simulierten Selektivitäten bei variablem Druck (Abbildung 40a). Der Achsenabschnitt der Iterationskurven ergibt die Henry-Selektivität des jeweiligen Polymeren in sehr niedrigen Druckbereichen. In diesem Grenzfall wird die Monolagenbedeckung des Materials durch Analytgas-moleküle simuliert. Für das **Ni**-Polymer konnte ein Abszissenwert von  $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 22$  bei  $p = 10^{-7}$  bar bestimmt werden. Bei Betrachtung des Kurvenverlaufs in höheren Druckbereichen mit relevanten Werten ab  $p = 0.1$  bar sinkt die Selektivität auf  $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}^{\text{IAST}} = 11$  bzw. 9 bei Erreichen des Normaldrucks  $p = 1$  bar. Somit zeigt sich, dass entsprechend der betrachteten Gasbeladungen deutliche Unterschiede bei den simulierten Selektivitäten auftreten können.



**Abbildung 40** IAST-simulierte Selektivitäten a) eines 50:50-Gemischs aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  bei veränderlichem Druck und b) bei variablem Molenbruch an  $\text{CH}_4$  in  $\text{CO}_2$  bei konstantem Druck  $p = 1$  bar.

Für das **Cu-44** wurde eine Henry-Selektivität von  $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 14$  bei  $p = 10^{-7}$  bar berechnet, wobei diese Selektivität bis in höhere Druckbereiche konstant bleibt. Ab dem relevanten Druck von  $p = 0.1$  bar sinkt die Selektivität auf  $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}^{\text{IAST}} = 13$  und erreicht am Endpunkt einen Wert von  $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}^{\text{IAST}} = 9$  bei  $p = 1$  bar. Die hier berechneten Selektivitätswerte der Polymere bei einem simulierten 50:50-Gemisch von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  liegen somit über denen der hexanuklearen Komplexe aus Kapitel 3.2 und sind mit den Ergebnissen der MaSOF-Materialien<sup>[112]</sup> zu vergleichen, welche Selektivitäten zwischen  $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 15$ -20 bewiesen.

Bei Simulation eines variablen Anteils an  $\text{CH}_4$  in einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre mittels Tóth-Iteration zeigen beide Polymere ähnliches Verhalten im Verlauf der Selektivitäten bei zunehmendem Methangehalt (Abbildung 40b). Das **Ni**-Polymer demonstriert eine anfängliche Selektivität von  $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 13$  bei einem Anteil von 0.01 mol  $\text{CH}_4$  pro mol  $\text{CO}_2$ . Mit zunehmendem Methangehalt steigt die Selektivität bis zu  $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 17$  bei einem 1:1-Gemisch. Im Fall des **Cu-44** zeigt sich ein nahezu identischer Kurvenverlauf mit niedrigeren Selektivitäten von  $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 8$  bei einem Molenbruch von 0.01 bzw.  $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 13$  bei Simulation eines molaren Gasgleichgewichts an Methan und Kohlenstoffdioxid.



**Abbildung 41** IAST-simulierte Selektivitäten a) eines 20:80-Gemischs aus  $CO_2$  und  $N_2$  bei veränderlichem Druck und b) bei variablem Molenbruch an  $N_2$  in  $CO_2$  bei konstantem Druck  $p = 1$  bar.

Ferner wurden die Selektivitäten gegenüber Kohlenstoffdioxid in einem 20:80  $CO_2/N_2$ -Gemisch berechnet, wodurch der Einfluss des Metallzentrums auf die Selektivität gegenüber Kohlenstoffdioxid veranschaulicht werden sollte (Abbildung 41a). Bei einem variablen Druckverlauf konnte für das **Ni-44** eine Henry-Selektivität von  $S_{CO_2/N_2} = 34$  bei einem Druck von  $p = 10^{-7}$  bar bestimmt werden. Im weiteren Verlauf nimmt die Selektivität leicht ab, sodass eine IAST-Selektivität von  $S_{CO_2/N_2} = 33$  bei  $p = 0.1$  bar erreicht wird. Ähnliches Verhalten zeigt das **Cu-44**, welches bei einem Druck von 0.1 bar eine Henry-Selektivität von  $S_{CO_2/N_2} = 33$  und im weiteren Verlauf eine IAST-Selektivität von  $S_{CO_2/N_2} = 32$  bei 0.1 bar demonstriert.

Für beide Polymere wurde anschließend die selektive Adsorption gegenüber  $CO_2$  bei einer variablen Komposition der beiden Gase simuliert (Abbildung 41b). Es zeigte sich, dass das **Ni-44** bei einem molaren Anteil von 0.01 Teilen  $N_2$  eine Selektivität von  $S_{CO_2/N_2} = 26$  bzw. 33 bei einem 1:1-Gemisch beweist. Das **Cu-44** zeigt anfänglich eine Selektivität von  $S_{CO_2/N_2} = 17$  bei einem Molenbruch von 0.01, was im weiteren Verlauf zunimmt und bei einer äquivalenten Mischung einen Wert von  $S_{CO_2/N_2} = 31$  annimmt.

Die Werte der berechneten Selektivitäten bei einem  $CO_2/CH_4$ -Gemisch sind mit denen der Ni- und Cu-MaSOF-Analoga zu vergleichen, welche Henry-Selektivitäten  $S_H$  von 20 bzw. 19 und IAST-Selektivitäten  $S_{IAST}$  von 9 bzw. 10 demonstrierten<sup>[112]</sup> (Tabelle 5).

**Tabelle 5** Gassorptionsdaten der kreuzgekuppelten Metallsalphen-Polymere **44** und literaturbekannter Verbindungen.

Verbindung	$S_{\text{ABET}}^a$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	Gasaufnahme in $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ (Gew.-%)			CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>		CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	
		H <sub>2</sub> (77 K)	CH <sub>4</sub> (273 K)	CO <sub>2</sub> (273 K)	$S_{\text{H}}^b$	$S_{\text{IAST}}^c$	$S_{\text{H}}^b$	$S_{\text{IAST}}^c$
<b>Ni-44</b>	438	3.7 (0.7)	0.6 (0.9)	1.7 (7.6)	22	11	34	33
<b>Cu-44</b>	/	0.5 (0.1)	0.4 (0.6)	1.5 (6.7)	14	13	33	32
Ni-MaSOF <sup>[112]</sup>	816	8.9 (1.3)	1.7 (2.0)	4.8 (15.6)	20	9	95	42
Cu-MaSOF <sup>[112]</sup>	697	8.9 (1.3)	1.6 (1.9)	4.6 (14.9)	19	10	10	52
MaSOF-1 <sup>[111]</sup>	647	4.5 (0.9)	0.4 (0.7)	1.8 (8.1)	n.b.		n.b.	

<sup>a</sup> Gemessen mit Stickstoff bei 77 K; <sup>b</sup> Henry-Selektivität bei 10-7 bar und 273 K; <sup>c</sup> IAST-Selektivitäten simuliert für ein Gemisch aus CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (50:50) bzw. CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (20:80) bei 0.1 bar und 273 K.

Bei Simulation eines Gasmischs aus CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> konnten für die Salphenpolymere aufgrund der geringeren Affinität zu CO<sub>2</sub> niedrigere Werte errechnet werden als für die MaSOFs, für welche Henry-Selektivitäten von  $S_{\text{H}} = 95$  bzw. 102 und IAST-Selektivitäten von  $S_{\text{IAST}} = 42$  bzw. 52 für das Ni- und Cu-Derivat bestimmt wurden.

### 3.3.5. Zusammenfassung

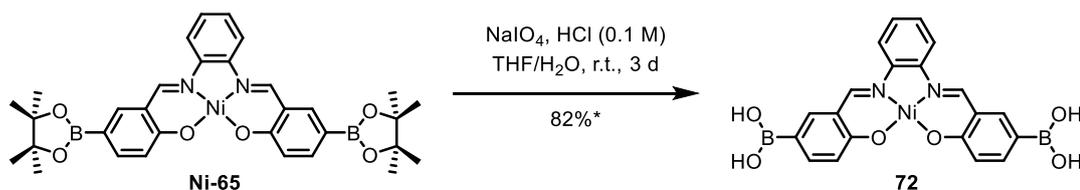
In diesem Kapitel konnte die Synthese zweier Triptycen-basierter Salphenpolymere vorgestellt werden, welche durch Palladium-katalysierte Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung realisiert wurden. Die Umsetzung borylierter und bromierter Platinsalphen mit den entsprechenden Triptycenbausteinen wurde diskutiert, wobei jedoch keine Polymerbildung beobachtet werden konnte. Die Ni- und Cu-Polymere wurden mittels Gassorptionsmessungen auf Porosität sowie Adsorptionsfähigkeiten in Bezug auf N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> untersucht. Es zeigte sich, dass das Nickelpolymer permanent porös mit einer spezifischen Oberfläche von  $S_{\text{ABET}} = 438 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  ist, wohingegen das Kupferderivat „Porosität ohne Poren“ demonstrierte.<sup>[121]</sup> Für die beiden Verbindungen wurden IAST-Selektivitäten in Bezug auf simulierte Gasmische berechnet. Dabei zeigte sich, dass die Polymere in einem CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gemisch (20:80) bevorzugt CO<sub>2</sub> mit IAST-Selektivitäten von  $S_{\text{IAST}} = 32$  bzw. 33 adsorbieren. Für die kreuzgekuppelten Polymere wurden in einem CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-Gemisch (50:50) IAST-Selektivitäten von  $S_{\text{IAST}} = 11$  beziehungsweise 13 (**Ni-** bzw. **Cu-44**) gegenüber CO<sub>2</sub> berechnet, welche leicht über den ermittelten Wertender MaSOF-Analoga liegen.

### 3.4. Synthese eines Nickelsalphen-COFs

Mit der Synthese kovalent gebundener organischer Gerüstverbindungen (engl. *Covalent Organic Frameworks, COFs*) im Jahr 2005 gelang der Gruppe um Yaghi ein Durchbruch im Bereich der porösen funktionellen Materialien.<sup>[65]</sup> Diese zu der Zeit neuartige Klasse an hochgeordneten Netzwerken basierend auf leichten Elementen (H, B, C, N, O) zeichnet sich durch ihre Vielseitigkeit, thermische Stabilität und hohe Porosität aus. Boronsäureesterbasierte Polymere und Netzwerkverbindungen mit der Fähigkeit zur Selbstheilung wurden bereits zuvor untersucht,<sup>[191]</sup> jedoch gelang die Synthese zweier permanent poröser zweidimensionaler Gerüstverbindungen, COF-1 und COF-5, welche durch Eintopf-Kondensationsreaktionen zwischen Boronsäurebausteinen unter milden Bedingungen realisiert wurden. Seit ihrer Entdeckung haben COFs eine immense Popularität in Forschung und Wissenschaft erlangt.<sup>[60b, 192]</sup> Die Eigenschaften der Netzwerke werden durch die molekularen Bausteine sowie die resultierenden elektronischen und geometrischen Strukturen bestimmt. Sie eignen sich unter anderem für katalytische Anwendungen,<sup>[61a, 193]</sup> für die Gassorption und -speicherung,<sup>[62]</sup> sowie für die Trennung von Gasgemischen.<sup>[194]</sup> Die kovalent gebundenen organischen Netzwerke unterscheiden sich durch ihre geringe Dichte von ihren Vorgängern, den metallorganischen Gerüstverbindungen (MOFs).<sup>[31, 195]</sup> In diesem Kapitel soll die Synthese eines Netzwerks mit den kombinierten Eigenschaften eines COFs sowie eines MOFs untersucht werden. Grundlegende Idee ist die Funktionalisierung eines Nickelsalphen-Bausteins, welcher für die Synthese eines zweidimensionalen Netzwerks verwendet werden soll.

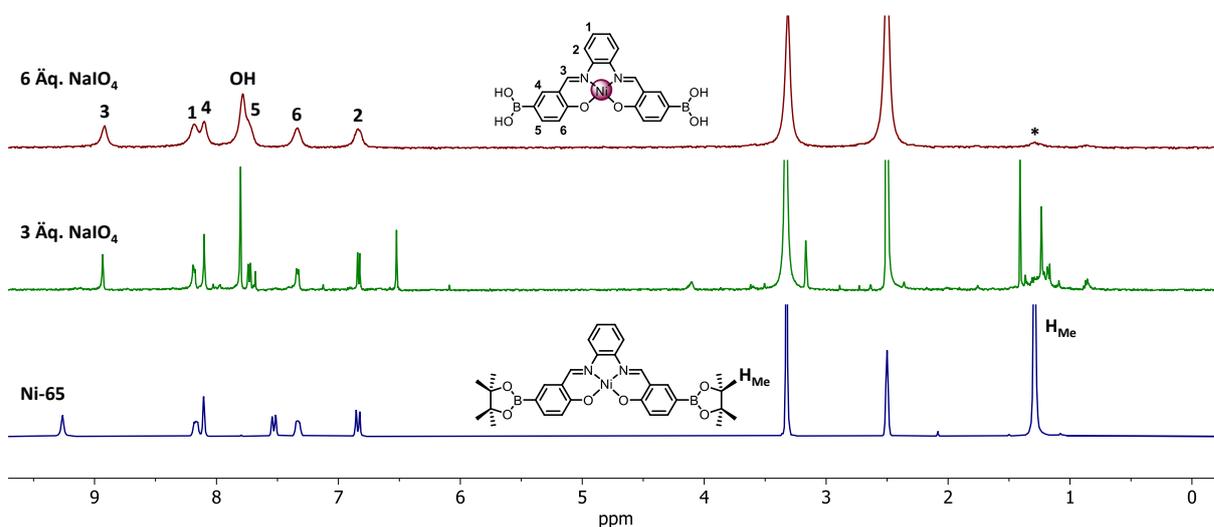
#### 3.4.1. Synthese des Diboronsäure-Nickelsalphenbausteins

Im vorigen Kapitel wurde bereits die Synthese Borpinakol-funktionalisierter Metallsalphenbausteine vorgestellt. Ausgehend von diesen Verbindungen wurde das Konzept eines Nickelsalphen-basierten Boronsäureester-COFs erarbeitet. Hierbei sollten Diboronsäure-Nickelsalphenkomplexe synthetisiert und analog zu COF-1<sup>[65]</sup> mit zu einem zweidimensionalen kovalenten Boroxin-Netzwerk verknüpft werden. Im ersten Versuch wurde zuvor synthetisiertes Borpinakol-Nickelsalphen **Ni-65** (vgl. Kapitel 3.3.1, Schema 21) nach der Methode von Roger und Kollegen<sup>[196]</sup> mit drei Äquivalenten Natriumperiodat oxidiert (Schema 32). Analyse per <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie zeigte Umsatz zur gewünschten Boronsäure, jedoch konnte keine vollständige Entschützung erzielt werden, was durch Signale im aliphatischen Bereich belegt werden konnte (Abbildung 42, Mitte).



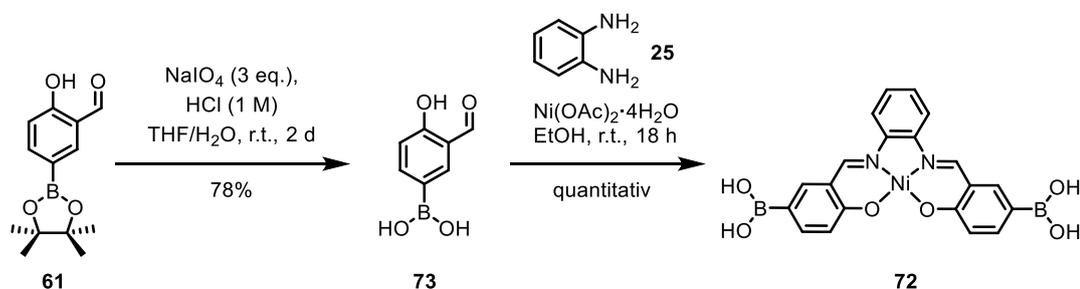
**Schema 32** Entschützung des Boronsäure-Nickelsalphen **Ni-65** mit Natriumperiodat.

Daraufhin wurde der Versuch mit der doppelten Menge an Oxidationsmittel wiederholt und ein Mol des Boronsäurepinakolester-Nickelsalphen **Ni-65** mit sechs Äquivalenten Natriumperiodat umgesetzt. In diesem Fall konnten weniger aliphatische Signale detektiert werden, jedoch konnte auch hier kein vollständiger Umsatz erzielt werden (siehe Asterisk in Abbildung 42, oberes Spektrum).



**Abbildung 42** Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Borpinakol-Nickelsalphen **Ni-65** (unten) und der Produkte der Entschützungsreaktionen mit drei bzw. sechs Äquivalenten  $\text{NaIO}_4$  ( $\text{DMSO-}d_6$ , 300 MHz, 300 K). Es zeigt sich, dass bei der gewählten Entschützungsreaktion kein vollständiger Umsatz erzielt werden kann.

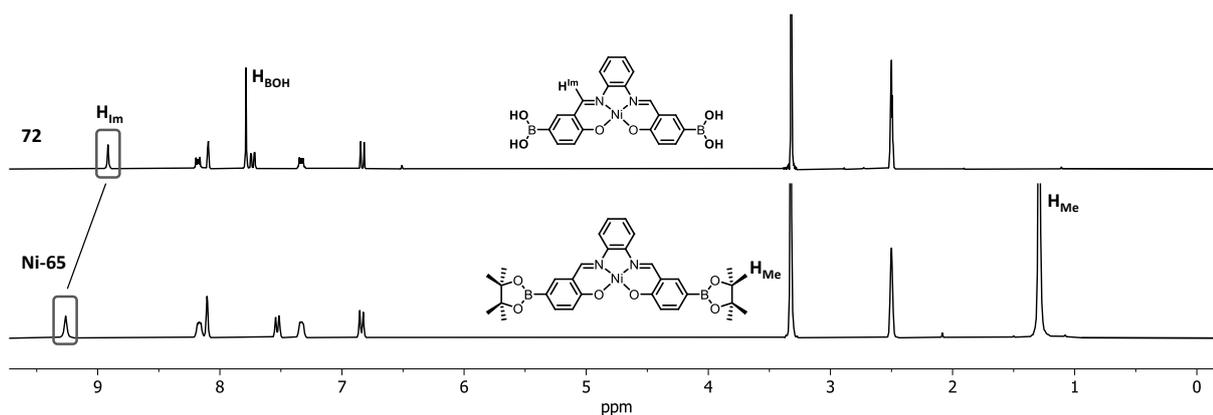
Aufgrund der unvollständigen Entschützung der Boronsäureestergruppen wurde eine direkte Synthese des Boronsäure-Nickelsalphen angestrebt.



**Schema 33** Direkte Synthese des Diboronsäure-Nickelsalphen **72**.

Hierfür wurde Boronsäurepinakolester-Salicylaldehyd **61** nach oben beschriebener Vorschrift mit Natriumperiodat entschützt, wodurch die Boronsäure **73** nach wässriger Aufarbeitung in

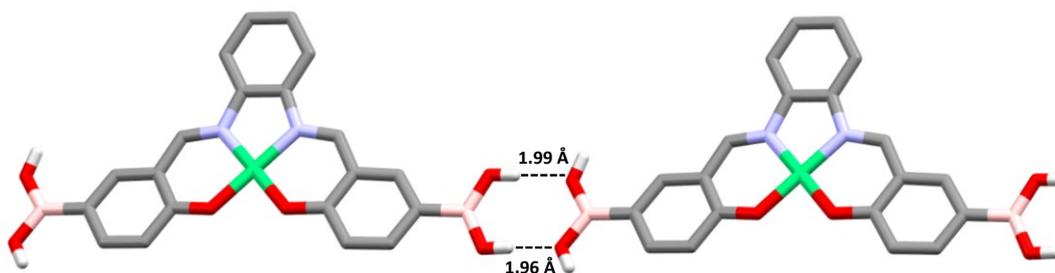
78% Ausbeute isoliert werden konnte. Diese wurde folglich mit *ortho*-Phenylendiamin **25** und Nickelacetat-Tetrahydrat bei Raumtemperatur in Ethanol gerührt. Dabei bildete sich ziegelroter Niederschlag, der nach 18 Stunden abfiltriert, mit kaltem Ethanol und destilliertem Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde. Im Vergleich zum Boronsäurepinakolester **Ni-65** zeigte das Boronsäurederivat **72** geringe Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln. Die beste Löslichkeit konnte in DMSO erzielt werden, was demnach zur NMR-Analyse herangezogen wurde.



**Abbildung 43** Gegenüberstellung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Borpinakol-Nickelsalphen **Ni-65** und des direkt synthetisierten Boronsäurederivats **72** (DMSO- $d_6$ , 300 MHz, 300 K).

Analyse per  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestätigte die Synthese der Boronsäure, welche demnach in quantitativer Ausbeute isoliert werden konnte. Im Spektrum des Boronsäuresalphen **72** ist das Signal der Methylgruppen der Pinakoleinheiten  $H_{\text{Me}}$  bei  $\delta = 1.28$  ppm im Vergleich zu vorigen Entschützungen nicht vorhanden. Ein deutliches Singulett für die Protonen der Boronsäure  $H_{\text{BOH}}$  hingegen tritt bei  $\delta = 1.28$  ppm auf und bestätigt somit das Vorhandensein der Boronsäuregruppen am Salphen. Im Vergleich zum Boronsäureester erfährt das Signal der Iminprotonen  $H_{\text{Im}}$  (grau umrahmt) die stärkste Verschiebung von  $\delta = 9.26$  ppm zu  $\delta = 8.92$  ppm, was für eine Delokalisierung der Elektronendichte über das gesamte Salphenmolekül hinweg spricht. Unter Einberechnung von 1.2 Molekülen Wasser pro Molekül der Boronsäure konnte diese elementaranalytisch identifiziert werden. Das Boronsäure-Nickelsalphen **72** konnte nicht per Massenspektrometrie detektiert werden, da weder per MALDI-, LIFDI-, ESI-, EI- oder DART-Methode designierte Signale für das Boronsäuresalphen oder ionische Addukte identifiziert werden konnten. Grund hierfür könnte zum einen die schlechte Löslichkeit und Ionisierbarkeit des Boronsäuresalphen, sowie zum anderen die Tendenz zur Bildung von  $\text{B}_3\text{O}_3$ -Boroxinringen sein, was die Detektion einzelner Molekülionen erschwert. Durch Abkühlen einer heißen konzentrierten Lösung in

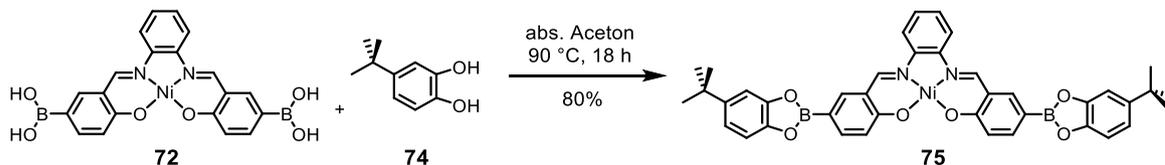
Dimethylformamid konnten Einkristalle des Diboronsäure-Nickelsalphen **72** gewonnen werden, welche sich röntgenkristallographisch analysieren ließen (Abbildung 44).



**Abbildung 44** Abbildung der röntgenkristallographisch ermittelten Struktur des DBNS **72** in der Packung zweier Moleküle; grau: Kohlenstoff; weiß: Wasserstoff; blau: Stickstoff; rot: Sauerstoff; grün: Nickel.

Das Salphen kristallisierte in Form oranger Plättchen im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Eine Zelle besitzt Kantenlängen von  $a = 16.12 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.03 \text{ \AA}$ , sowie  $c = 21.76 \text{ \AA}$  mit einem Volumen  $V = 2803.74 \text{ \AA}^3$  und einer mittleren Dichte  $\rho = 1.48 \text{ g/cm}^3$ . Zwei Moleküle der planaren  $C_2$ -symmetrischen Boronsäure stehen sich dabei in einem mittleren Abstand  $d = 3.31 \text{ \AA}$  gegenüber und sind über CH- $\pi$ -Wechselwirkungen miteinander verknüpft. Ferner bilden die Boronsäuregruppen der Salphene Wasserstoffbrücken, so dass die Moleküle in eindimensionalen Ketten aufgereiht sind. Die Bor-Wasserstoff-Abstände zweier gegenüberstehender Boronsäuregruppen liegen zwischen  $d = 1.96$  und  $1.99 \text{ \AA}$ .

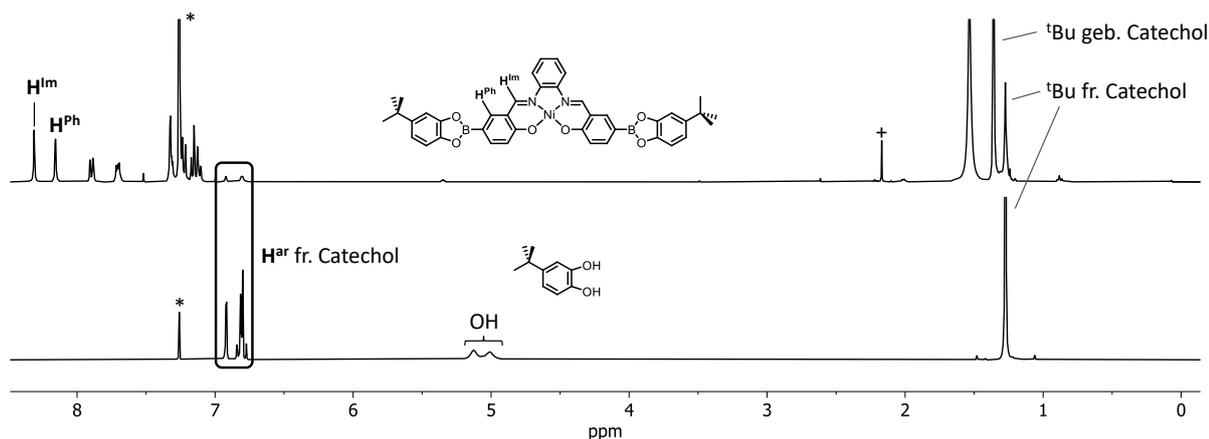
Zur genaueren Betrachtung der Bindungssituation eines möglichen Netzwerks wurde eine Modellverbindung des Nickelsalphen-Boronsäureesters **72** mit zweifachem Überschuss an *tert*-Butylcatechol **74** synthetisiert (Schema 34). Es zeigte sich, dass die Synthese bevorzugt in wasserfreiem Aceton zum gewünschten Boronsäureester führt. Nach Rühren in Aceton bei  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  über Nacht wurde ein metallisch schimmernder roter Feststoff abfiltriert und mit wasserfreiem Aceton und Diethylether gewaschen, um überschüssiges Catechol zu entfernen.



**Schema 34** Synthese einer Nickelsalphen-*tert*-Butylcatechol-Modellverbindung **75**.

Eine NMR-spektroskopische Analyse des Produkts in  $\text{DMSO-}d_6$  war hier nicht möglich, da der hohe Wasseranteil bedingt durch die starke Hydrophilie des Dimethylsulfoxids zu einer rapiden Hydrolyse der Boronsäureesterfunktionen führte. Selbst in frisch destilliertem DMSO

konnte eine umgehende Zersetzung der Verbindung in die Ausgangsstoffe beobachtet werden. Im Vergleich zur Boronsäure **72** ließ sich die Modellverbindung **75** allerdings in deuteriertem Chloroform lösen, was durch Bildung des Esters mit dem *tert*-butylierten Catechol ermöglicht wird. Doch auch in Chloroform erfolgte eine partielle Hydrolyse des Boronsäureesters, was durch Signale des freien Catechols im aromatischen Bereich des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ersichtlich wird (Abbildung 45, grau umrahmt).

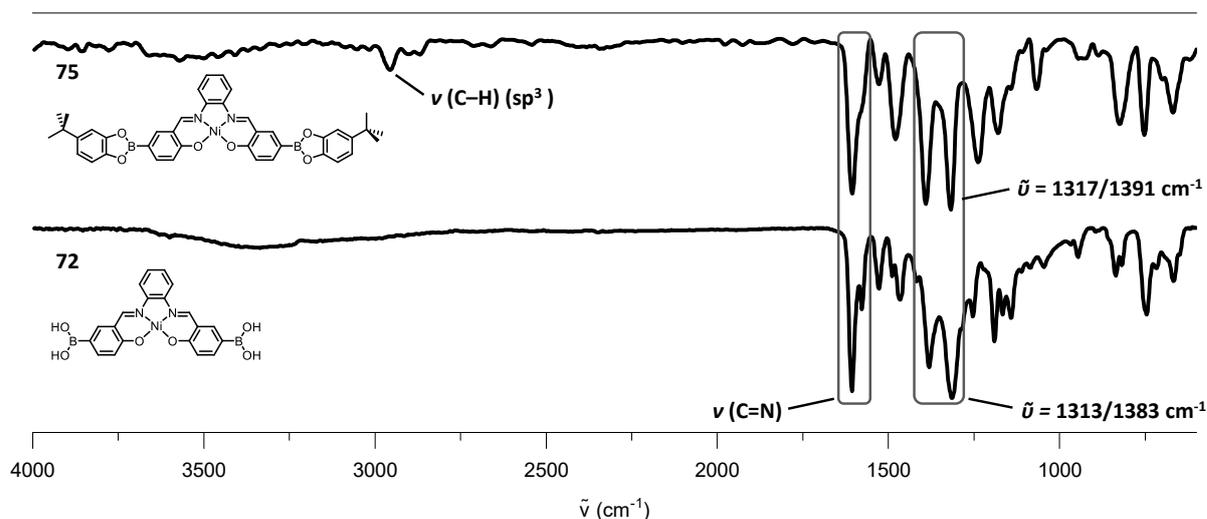


**Abbildung 45** Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Modellverbindung **75** mit *tert*-Butylcatechol **74** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz); \*Chloroform; + Aceton. Die aromatischen Signale des freien Catechols sind umrahmt. Die Signale der *tert*-Butylgruppen des gebundenen und freien Catechols sind entsprechend markiert. Das Vorhandensein der Signale des freien Catechols im Spektrum der Modellverbindung deutet auf Zersetzung der Boronsäureester hin.

Neben den aromatischen Signalen ist zudem ein Singulett schwacher Intensität bei  $\delta = 1.27$  ppm zu sehen, was der *tert*-Butylgruppe des freien Catechols zugeordnet werden kann. Bei einer Verschiebung von  $\delta = 1.36$  ppm im Spektrum der Modellverbindung **75** tritt ein intensives Singulett auf, was der *tert*-Butylgruppe des gebundenen Catechols zuzuschreiben ist. Das Singulett des Iminprotons  $\text{H}^{\text{Im}}$  findet sich bei einer chemischen Verschiebung  $\delta = 8.31$  ppm und ist nur wenig stärker tieffeldverschoben als das Signal des benachbarten Protons  $\text{H}^{\text{Ph}}$  der Phenoxyeinheit des Salphens, welches bei  $\delta = 8.16$  ppm im Spektrum auftritt. Die Modellverbindung **75** konnte nicht vollständig aufgereinigt werden, weshalb auch keine elementaranalytische Zuordnung der Bestandteile erfolgen konnte. Für den weiteren Verlauf ist dies jedoch nicht zwingend notwendig.

Eine Analyse der Modellverbindung per Infrarotspektroskopie sollte Aufschluss über die Schwingungsmoden der Boronsäureesterfunktion und mögliche Unterschiede zur Nickelsalphen-Boronsäure **72** geben, damit ein potentielles Boronsäureester-Netzwerk auf diesem Weg identifiziert werden kann (Abbildung 46). Im Spektrum der Modellverbindung treten bei Wellenzahlen von  $\tilde{\nu} = 2959 \text{ cm}^{-1}$  mit Schultern bei  $\tilde{\nu} = 2897$  und  $2866 \text{ cm}^{-1}$  Banden

schwacher Intensität auf, welche den  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenwasserstoffschwingungen der *tert*-Butylgruppen an den Catecholaromaten zugewiesen werden können.

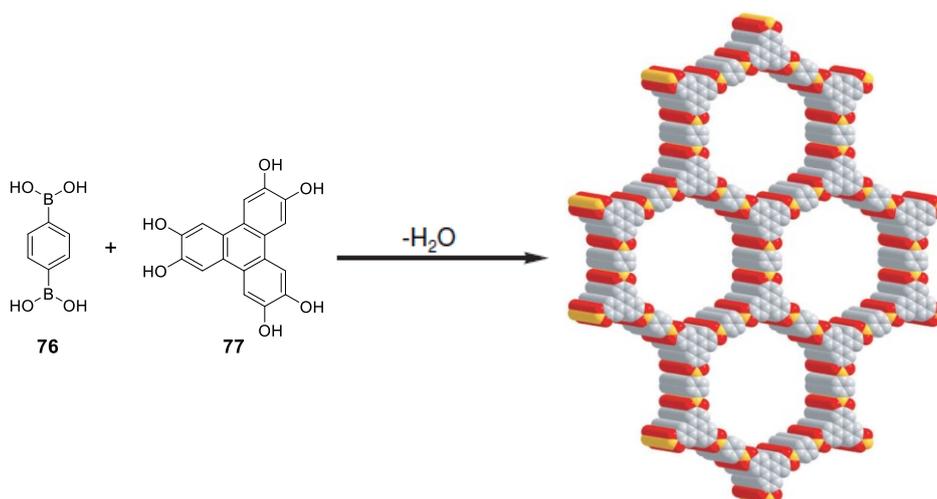


**Abbildung 46** Gegenüberstellung der ATR-IR-Spektren der Nickelsalphenboronsäure **72** und der entsprechenden Boronsäureester-Modellverbindung **75**.

Des Weiteren lassen sich die starken Banden der Iminschwingungen  $\nu(\text{C}=\text{N})$  in den Spektren beider Verbindungen bei den gleichen Wellenzahlen  $\tilde{\nu} = 1608$  und  $1577 \text{ cm}^{-1}$ . Daraus lässt sich schließen, dass die Bildung des Boronsäureesters keinen Einfluss auf die elektronische Umgebung der Iminbindungen der Salphene hat. Die Bindungen der Boronsäure hingegen erfahren eine Veränderung durch die Veresterung mit den Catecholsubstraten. Während die Schwingungsbanden der B–O-Schwingungen im Spektrum der Boronsäure bei Wellenzahlen von  $\tilde{\nu} = 1383$  und  $1313 \text{ cm}^{-1}$  auftreten, bewirkt die Veresterung eine Verschiebung der Banden in der Modellverbindung **75** zu  $\tilde{\nu} = 1391$  und  $1317 \text{ cm}^{-1}$ . Somit lässt sich ein geringer jedoch bemerkbarer Unterschied im Spektrum der Modellverbindung nachweisen, welcher für die Identifizierung eines potentiellen Boronsäureester-COFs von Bedeutung sein könnte.

### 3.4.2. Synthesestrategien für ein Nickelsalphen-basiertes Boronsäureester-COF mit Hexahydroxytriphenylen

In diesem Abschnitt sollen verschiedene Möglichkeiten zur Synthese Boronsäureester-basierter COFs mit Bezug auf ein Nickelsalphen-Netzwerk beleuchtet werden. Die von Yaghi und Kollegen entwickelte Synthese des COF-5 (Schema 35) beruht auf der Kondensation von Diboronsäurebenzol **76** und Hexahydroxytriphenylen **77** in einem per Flamme verschlossenen Reagenzglas. Drei Äquivalente der Boronsäure **76** wurden mit zwei Äquivalenten des Hexaols **77** in einem 1:1-Dioxan/Mesitylen-Gemisch zur Reaktion gebracht.

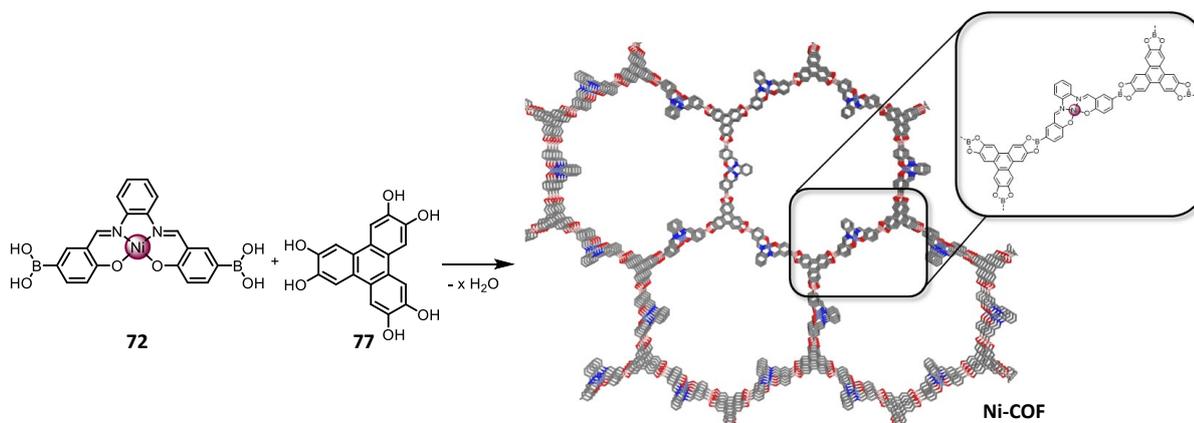


**Schema 35** Synthese des COF-5 nach Yaghi.<sup>[65]</sup>

Das resultierende Netzwerk zeichnete sich durch einen hohen Grad an Kristallinität aus, welche per Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD, engl. *Powder X-Ray Diffraction*) nachgewiesen werden konnte. Durch die ekliptische Anordnung der einzelnen Schichten bildeten sich Porenkanäle im Material, welche permanente Porosität mit einer spezifischen Oberfläche von  $S_{\text{BET}} = 1590 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  nach dem BET-Modell zur Folge hatten.<sup>[65]</sup>

#### *Darstellung eines Nickelsalphen-COFs per Tiefdrucksynthese*

Diese Synthesemethode sollte als Vorlage für die Konstruktion eines zweidimensionalen Nickelsalphen-HHTP-Boronsäureester-COFs dienen. Hierbei sollte das zuvor synthetisierte Diboronsäure-Nickelsalphen **72** mit Hexahydroxytriphenylen **77** zur Bildung eines Netzwerks herangezogen werden (Schema 36).



**Schema 36** Geplante Synthese eines zweidimensionalen Nickelsalphen-HHTP-Boronsäureester-COFs **Ni-COF** durch Kondensation; rosa: Bor, grau: Kohlenstoff, blau: Stickstoff, rot: Sauerstoff. Wasserstoffatome sind zur vereinfachten Ansicht nicht dargestellt.

Der relativ aufwändige Prozess wurde auf bestmögliche Art nachgestellt, jedoch führten infrastrukturelle Einschränkungen nicht zum gewünschten Ergebnis, da die Versiegelung der Reaktionsgefäße nicht unter Vakuum vollzogen werden konnte, wie in der Literatur vorgeschrieben.<sup>[65]</sup> Das Vakuum im Reaktionsgefäß sollte dafür sorgen, dass die Gasentwicklung beim Erhitzen der Reaktanden und Lösungsmittel minimiert wird und der Raum über dem Reaktionsgemisch dem entstehenden Wasser zur Verfügung steht. Daher wurde die Reaktion auf ähnliche Weise in einem Schlenkrohr durchgeführt. Die Bausteine wurden in einem evakuierten Rohr vorgelegt und im ersten Versuch in einem wasserfreiem Dioxan-Mesitylen-Gemisch (1:1, V:V) suspendiert, wie in der ursprünglichen COF-Synthese beschrieben.<sup>[65]</sup> Der Inhalt des Schlenkrohrs wurde in flüssigem Stickstoff tiefgefroren und der Druck im Inneren auf 150 mTorr reduziert. Nach Auftauen des Reaktionsgemischs wurde das Schlenkrohr luftdicht verschlossen und drei Tage ohne Rühren bei 120 °C erhitzt. Der resultierende ziegelrote Feststoff wurde über eine Glasfritte abfiltriert und analog zum Literaturbeispiel mit wasserfreiem Aceton gewaschen. Dabei blieb das Filtrat durchwegs schwach rötlich gefärbt. Der Rückstand wurde im Hochvakuum getrocknet. Zur Untersuchung veränderter Bindungssituationen wurde die Verbindung per Infrarotspektroskopie analysiert und die Spektren mit denen der molekularen Bausteine verglichen (Abbildung 47).

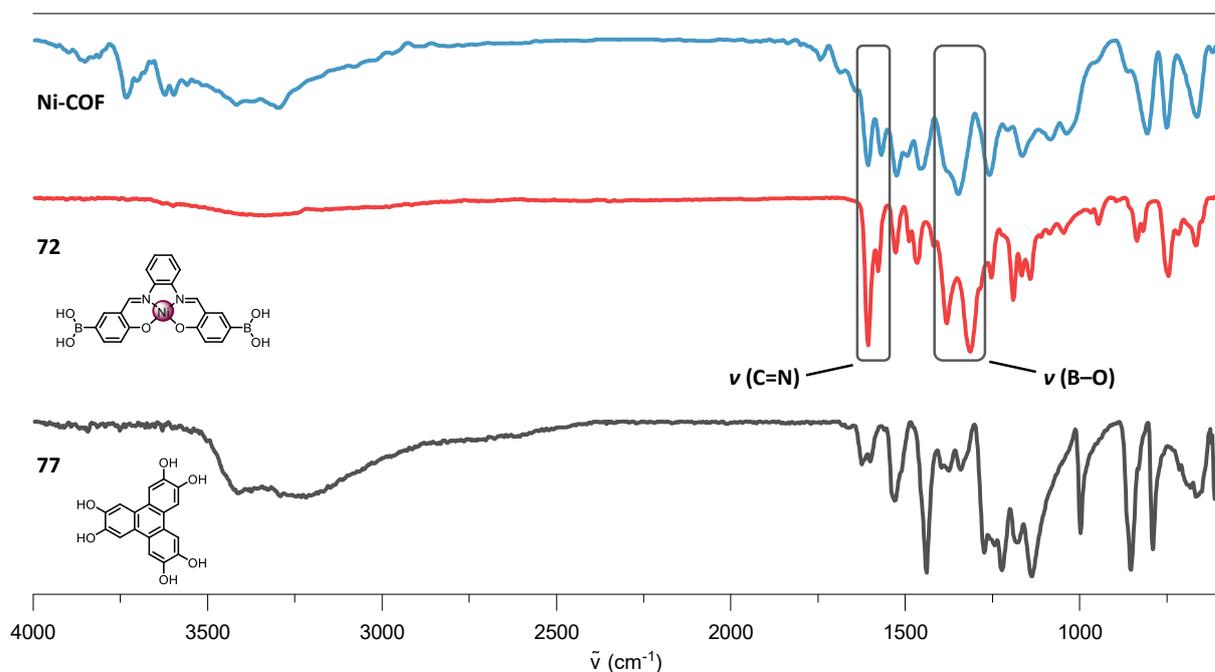
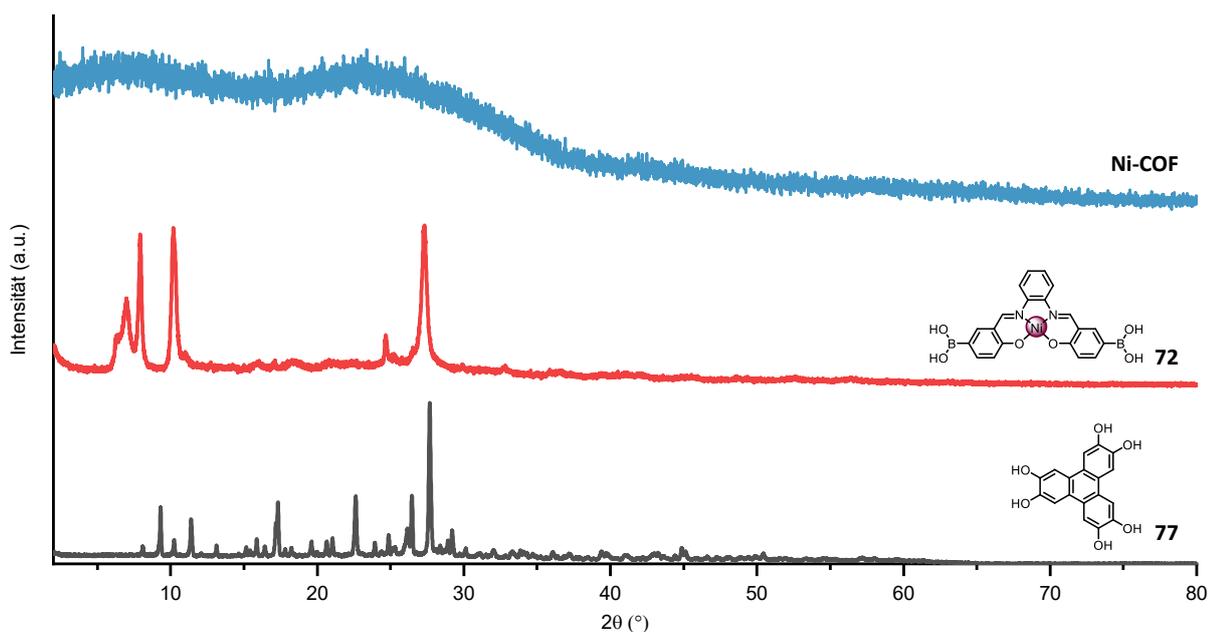


Abbildung 47 Vergleich der ATR-IR-Spektren der Startmaterialien und der Verbindung der Solvothermalsynthese.

Dabei zeigt sich, dass das Spektrum der isolierten Verbindung **Ni-COF** aus der Netzwerksynthese keine großen Übereinstimmungen mit denen des Salphen oder HHTP hat. Im Wellenzahlenbereich um  $\tilde{\nu} = 1300\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  treten zwei intensive Banden auf, welche anhand der B–O-Schwingungen der Boronsäuregruppen im Salphen **72** erklärt werden können.<sup>[65]</sup> Im Spektrum der isolierten Verbindung **Ni-COF** hingegen ist in diesem Bereich eine starke Bande bei  $\tilde{\nu} = 1346\text{ cm}^{-1}$  mit leichter Schulter bei  $\tilde{\nu} = 1384\text{ cm}^{-1}$  zu sehen, was auf eine veränderte Bindungsstruktur um die Boronsäurefunktion hinweist. Bei Betrachtung der Iminschwingungen  $\nu(\text{C}=\text{N})$  wird deutlich, dass die intensiven Banden im Spektrum des Salphens **72** bei  $\tilde{\nu} = 1606$  und  $1577\text{ cm}^{-1}$  nur schwach ausgeprägt sind im Spektrum der Verbindung der Netzwerksynthese. Im hohen Wellenzahlenbereich sind zudem Banden, welche freien Hydroxylfunktionen entsprechen, sowie Banden, welche nicht eindeutig zugeordnet werden können. Ein Vergleich mit dem Spektrum der Modellverbindung **75** lieferte auch keine weiteren Aufschlüsse. Anhand der IR-Spektren lässt sich somit vermuten, dass eine Umsetzung zum Boronsäureester-Netzwerk nicht erfolgt ist, da die Verknüpfung der Bausteine nicht erfolgte.

Ziel der Synthese war die Schaffung eines zweidimensionalen kristallinen Netzwerks, welches sich durch eine hohe Ordnung sowohl der Bausteine als auch der einzelnen Schichten zueinander auszeichnen sollte. Um Einblick in die strukturelle Beschaffenheit zu erhalten, wurden die Bausteine sowie das Produkt der Netzwerksynthese demnach per Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD) analysiert (Abbildung 48).

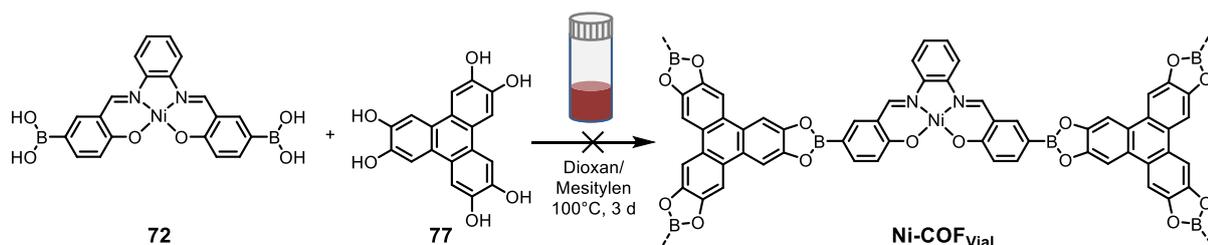


**Abbildung 48** Röntgenpulverdiffraktogramme der Bausteine und des Produkts der Netzwerksynthese **Ni-COF**. Im Spektrum der isolierten Verbindung ist kein merklicher Grad an Fernordnung zu erkennen.

Von besonderem Interesse für die Synthese weitläufig geordneter Strukturen sind dabei scharfe Signale bei Beugungswinkeln unterhalb von ca.  $2\theta = 10^\circ$  im unteren Bereich des Spektrums. Sie können in der Regel Hinweise für weitläufige Porenstrukturen sein, da laut der Braggs-Gleichung  $n\lambda = 2d \sin\theta$  ein niedrigerer Beugungswinkel mit größeren Abständen  $d$  zwischen den Gitterebenen zu verbinden ist. Diese Signale werden bei COFs vor allem unterhalb von  $2\theta = 5^\circ$  beobachtet.<sup>[65, 69a, 197]</sup> Der direkte Vergleich der Spektren ermöglicht zudem die Untersuchung veränderlicher Morphologien zwischen den einzelnen Substraten. Die Spektren des Hexahydroxytriphenylens **77** und des Nickelsalphen **72** zeichnen sich durch scharfe Signale aus, was auf einen hohen Grad an Kristallinität hinweist. Im Gegensatz dazu lässt sich aufgrund der sehr breiten Signale im Spektrum der isolierten Verbindung **Ni-COF** ableiten, dass es sich hierbei um ein amorphes Material mit geringer Fernordnung handelt. Dies bestätigt die zuvor aufgestellte Vermutung, dass die Synthese nicht zum gewünschten kristallinen Netzwerk geführt hat. Anhand der ATR-IR- und PXRD-spektroskopischen Untersuchungen lässt sich somit die Bildung eines Nickelsalphen-basierten Boronsäureester-COFs ausschließen. Ferner wurden Reaktionen in wasserfreiem Acteon, Ethanol und Methanol nach oben beschriebener Tiefdruck-Methode durchgeführt, um eine mögliche Netzwerkbildung in diesen Lösungsmitteln zu untersuchen. Hier wurden ähnliche Ergebnisse wie mit dem Dioxan/Mesitylen-Gemisch erzielt. Nach Aufarbeitung wurde der isolierte ziegelrote Feststoff per Infrarot-Spektroskopie mit den Bausteinen und der Modellverbindung verglichen. Dabei zeigte sich, dass kaum eine Veränderung der Bindungssituation in den Spektren zu beobachten ist. Durch PXRD-Messungen konnte auch bei diesen beiden Versuchen die Bildung eines kristallinen Boronsäureester-COFs ausgeschlossen werden, da anstatt scharfer Signale sehr breite Banden im Spektrum zu sehen waren.

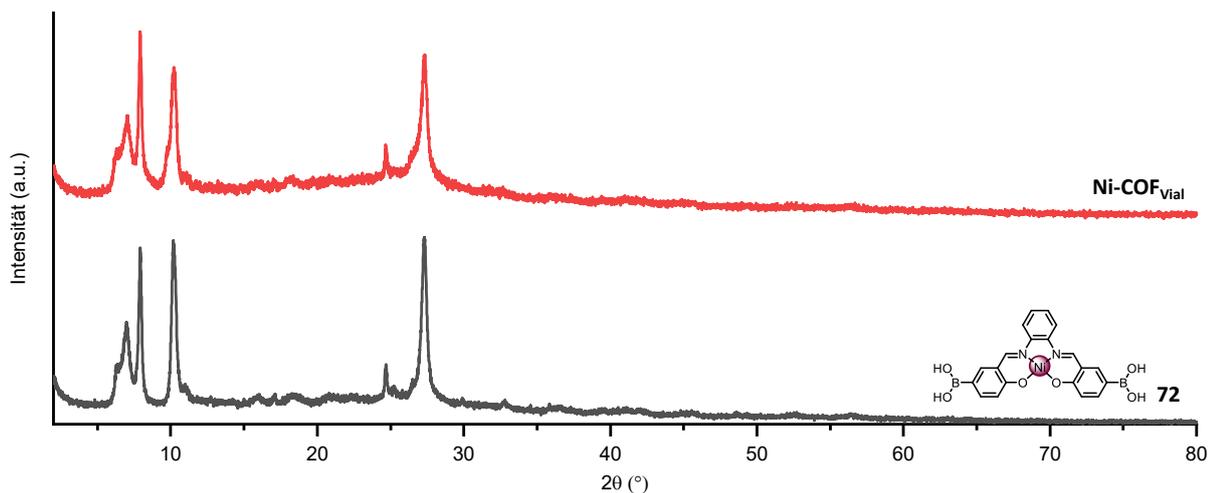
#### *Darstellung eines Nickelsalphen-COFs im Schraubdeckelglas*

Mechanistische Studien zeigten, dass die Synthese des COF-5 nicht zwingenderweise in einem hitzeversiegelten Pyrex-Reagenzglas erfolgen muss. In der Vergangenheit konnte gezeigt werden, dass die Netzwerksynthese des COF-5 in Schraubdeckelgläsern ebenso zu kristallinem Material führen kann.<sup>[198]</sup> Der Erfolg dieser Methode wurde im Zuge dieser Arbeit experimentell bestätigt, indem das poröse COF-5 nach besagter Anweisung im Schraubdeckelglas synthetisiert und analysiert wurde. Daher wurde im weiteren Verlauf diese vereinfachte Synthesemethode zur Darstellung eines Nickelsalphen-COFs herangezogen.



**Schema 37** Synthese eines Nickelsalphen-basierten Boronsäureester-COFs im Schraubdeckelglas.

Die Bausteine wurden wie zuvor beschrieben im 3:2-Verhältnis (Boronsäure **72**:HHTP **77**) in Argon-gefluteten 30 mL-Schraubdeckelglas in 10 mL eines wasserfreien Dioxan/Mesitylen-Gemischs suspendiert und ohne Rühren bei 100 °C über drei Tage erhitzt. Wichtig bei der Reaktion im Schraubdeckelglas ist ein genügend großer Freiraum über der Reaktionslösung, damit freiwerdende Wassermoleküle kondensieren können, wie schon von Yaghi und Kollegen berichtet wurde.<sup>[65]</sup> Nach Abkühlen des Reaktionsgemischs wurde ziegelroter Feststoff abfiltriert und wie zuvor mit wasserfreiem Aceton gewaschen. Infrarotspektroskopische Messungen zeigten nur marginale Veränderung der Bindungssituation um die Boronsäurefunktion. Bei Analyse der Probe per PXRD zeigten sich scharfe Peaks im Spektrum, was ein Zeichen für die Bildung einer geordneten Struktur ist (Abbildung 49). Ein Vergleich des PXRD-Spektrums der isolierten Verbindung mit dem der Diboronsäure **72** hingegen zeigte, dass es sich bei der isolierten Verbindung um unverbrauchtes Startmaterial handelte.

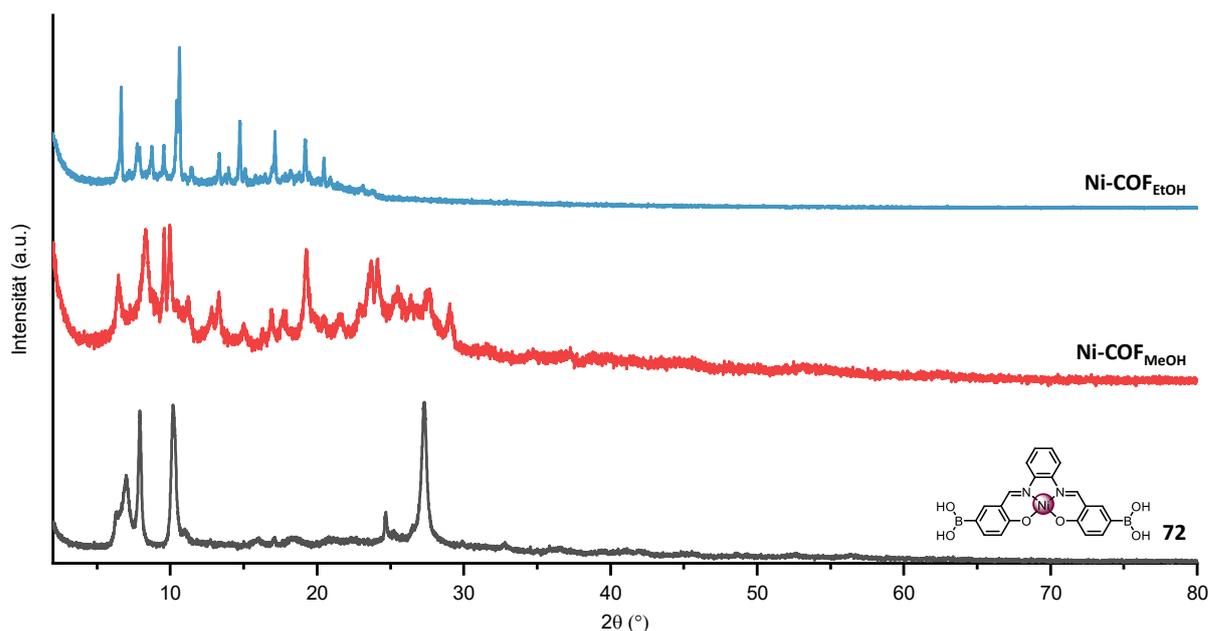


**Abbildung 49** PXRD-Spektren der Diboronsäure **72** und der Verbindung Ni-COF<sub>Vial</sub> aus der Schraubdeckelglas-Synthese.

Demnach wurde eine Reihe an Versuchen mit variierenden Parametern durchgeführt, um eine mögliche Netzwerkbildung zu untersuchen (siehe Anhang Tabelle 6). Neben der Wahl der Lösungsmittel und -gemische wurden Temperatur und Zeit bei den Synthesen variiert. Dabei wurde neben halogenfreien Lösungsmitteln wie Aceton, THF oder Dioxan mit chlorierten

Lösungsmitteln oder Mischungen solcher gearbeitet, um eine mögliche Netzwerkbildung zu beeinflussen. In manchen Versuchen wurden die Startmaterialien zudem vollständig in Lösung gebracht, was durch hohe Anteile an THF erreicht werden konnte. Viele der isolierten Verbindungen wurden zudem per Soxhlet-Extraktion in verschiedenen Lösungsmitteln aufgearbeitet, doch auch hier konnte im Rückstand kein polymeres Material detektiert werden. Die Produkte wurden nach Aufarbeitung und Trocknung infrarot- und röntgenspektroskopisch untersucht, um die Materialien auf strukturelle Veränderungen zu überprüfen.

Zwei Reaktionsprodukte, welche aufgrund ihrer IR-Spektren eine Veränderung der Bindungsstruktur um die Boronsäure vermuten ließen, sind im Folgenden dargestellt. Die Verbindungen, welche aus Synthesen in Methanol und Ethanol isoliert wurden, wurden per PXRD-Messung analysiert und zeigten scharfe Signale, welche nicht den Startmaterialien zugeordnet werden konnten (Abbildung 50). Auch wenn in den Spektren keine Signale unterhalb von  $2\theta = 5^\circ$  beobachtet werden konnten, ließen sie doch die Vermutung zu, dass sich geordnete Strukturen gebildet haben könnten.

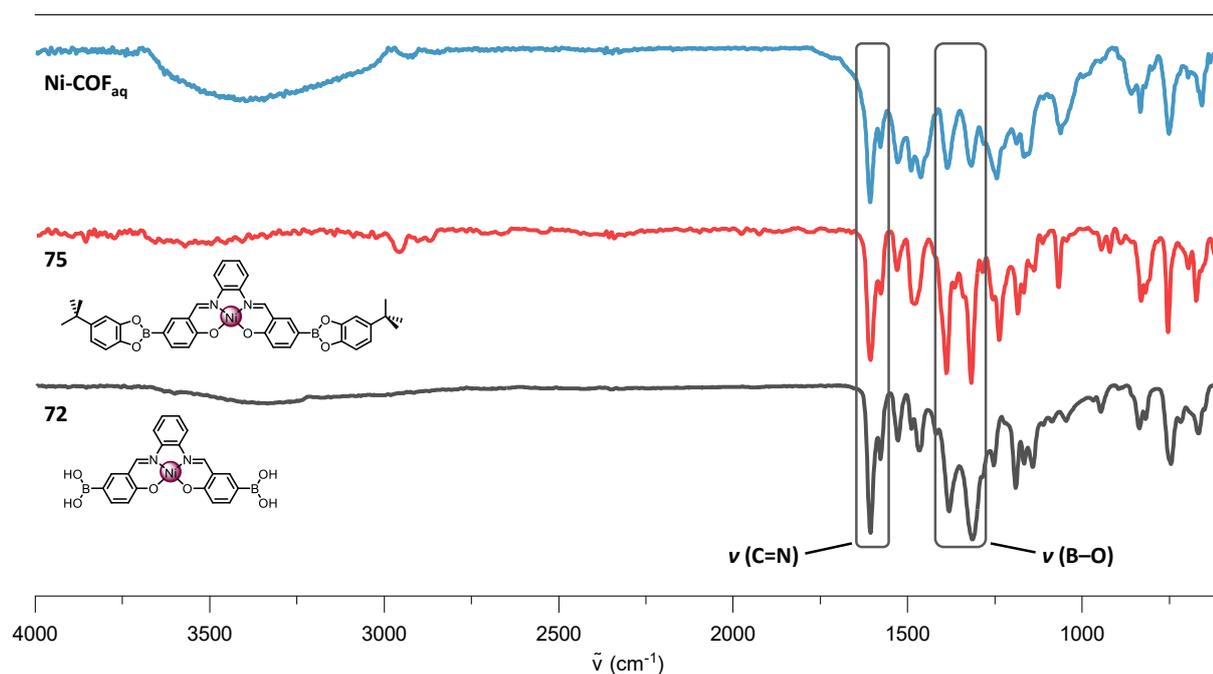


**Abbildung 50** Röntgenpulverdiffraktogramme der Diboronsäure **72** und Verbindungen aus Schraubdeckelglas-Synthesen in Methanol Ni-COF<sub>MeOH</sub> und Ethanol Ni-COF<sub>EtOH</sub>.

Die Proben wurden demnach thermogravimetrisch analysiert und thermisch im Hochvakuum aktiviert, um sie anschließend per Gassorptionsmessung auf Porosität zu untersuchen. Dabei zeigte sich, dass die Verbindungen keine porösen Eigenschaften besitzen, was aufgrund atypischer Kurvenverläufe der Isothermen und mangelnder spezifischer Oberflächen gefolgert werden konnte.

### Netzwerksynthese unter Zugabe katalytischer Mengen Wasser

Wie zuvor aufgeführt ist der Kondensationsprozess ein entscheidender Schritt bei der Bildung Boronsäureester-basierter COFs. Daher muss neben genügend Freiraum über der Reaktionslösung im Gefäß ein gewisser Anteil an Wasser in der Reaktion selbst zur Verfügung stehen. Die Gruppe um Dichtel zeigte, dass die gezielte Zugabe von Wasser zum Reaktionsgemisch die Bildung des COF-5 stark beeinflusst.<sup>[198]</sup> Durch Zugabe von 15 Äquivalenten Wasser (relativ zu HHTP) konnte bei der COF-Synthese eine Erhöhung der durchschnittlichen Domänengröße kristalliner COF-Partikel um das Vierfache beobachtet werden. Demnach wurde eine Nickelsalphen-COF-Synthese mit Wasserzugabe durchgeführt, um die Beeinflussung der Netzwerkbildung zu beobachten. Zu einem 3:1-Reaktionsgemisch der Nickelsalphen-diboronsäure **72** mit HHTP **77** in 3 mL 1:1-Dioxan/Mesitylen-Gemisch wurden 0.03 mL (1.0 Vol-%) deionisiertes Wasser zugegeben und die Suspension drei Tage im Schraubdeckelglas ohne Rühren bei 100 °C geheizt. Nach Aufarbeitung konnte ziegelroter Feststoff sowie kleine sphärische Partikel isoliert werden.

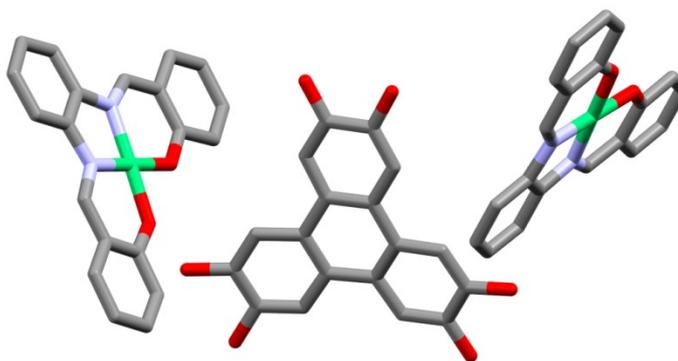


**Abbildung 51** Gegenüberstellung der ATR-IR-Spektren der Diboronsäure **72**, der Modellverbindung **75** und der Verbindung der Netzwerksynthese mit 1 Vol-% Wasser Ni-COF<sub>aq</sub>.

Bei Vergleich der IR-Spektren mit Ausgangs- und Modellverbindung wird deutlich, dass die Materialien strukturelle Ähnlichkeiten besitzen. Die charakteristischen Iminbanden  $\nu(\text{C}=\text{N})$  sind im Spektrum der isolierten Verbindung vorhanden, was für das Nickelsalphen spricht. Stark vermindert in ihrer Intensität sind allerdings die Schwingungsbanden der B-O-

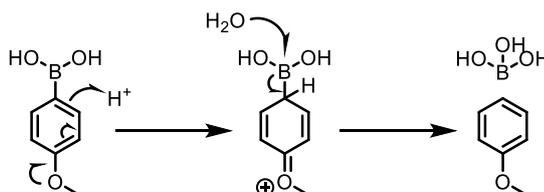
Bindungen bei Wellenzahlen von  $\tilde{\nu} = 1317$  und  $1386 \text{ cm}^{-1}$ . Analyse der Verbindung per PXRD zeigte sehr breite Banden und lässt somit auf amorphes Material schließen.

Die isolierten sphärischen Partikel zeigte kristalline Anteile, weswegen diese zur Strukturbestimmung per Einkristall-Röntgendiffraktometrie analysiert wurden. Dabei konnten interessante Erkenntnisse über die Synthese und die isolierte Verbindung gewonnen werden. Bei den Kristallen handelt es sich um ein Kokristallisat aus Nickelsalphen und Hexahydroxytriphenylen (Abbildung 52).



**Abbildung 52** Röntgenspektroskopisch gelöste Struktur des Kokristallisats der Netzwerksynthese mit Wasserzugabe  $\text{Ni-COF}_{\text{aq}}$ , abgebildet als Stabmodell. Grau: Kohlenstoff; blau: Stickstoff; rot: Sauerstoff; grün: Nickel. Wasserstoffatome sind zur vereinfachten Ansicht nicht dargestellt. Das Salphen liegt vollständig deboryliert vor, was eine Kondensationsreaktion mit dem Hexaol **77** zum gewünschten Netzwerk verhindert.

In einer Elementarzelle kristallisieren sechs Moleküle des Nickelsalphens mit zwei Molekülen des HHTP, welche durch Wasserstoffbrückenbindungen miteinander wechselwirken. Bemerkenswert ist jedoch die Tatsache, dass es sich bei den Salphenkomplexen um deboryliertes Startmaterial handelt. Dies zeigt, dass bei der Netzwerksynthese Protodeborierung der Boronsäuresalphen auftritt, welche womöglich autokatalytisch durch Wasser im Reaktionsgemisch abläuft. Studien zu Protodeborierungen zeigten, dass diese sowohl in basischen als auch in sauren Medien ablaufen kann.<sup>[199]</sup> Im vorliegenden Fall wird dieser Effekt durch die para-Phenoxyfunktion im Salphenkomplex **72** demnach verstärkt. Der saure Charakter des Diboronsäuresalphens hat womöglich bereits Einfluss auf die Hydrodeborylierung, welche durch Zugabe des Wassers in diesem Fall katalysiert wurde.

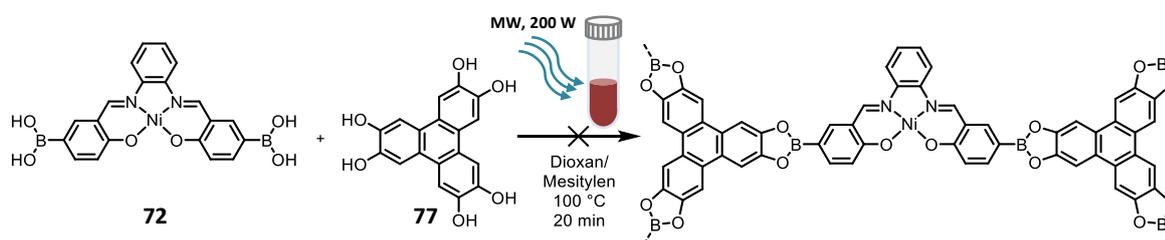


**Schema 38** Möglicher Mechanismus der Protodeborierung nach Perrin.<sup>[199]</sup>

Eine Boronsäureesterkondensation unter solchen Bedingungen ist somit stark erschwert und lässt die Frage nach dem generellen Erfolg der Synthese eines Nickelsalphen-Boronsäureester-COFs aufkommen.

#### *Weitere Methoden zur Darstellung eines Nickelsalphen-COFs*

Seit Beschreibung der ersten COF-Synthesen durch Yaghi und Kollegen<sup>[65]</sup> wurde eine Vielzahl an Methoden zur Darstellung kristalliner kovalent gebundener Netzwerkstrukturen erarbeitet. Neben der ursprünglich entwickelten Solvothermal-Synthese in hitzeversiegelten Reagenzrohren wurden COFs mittels Mikrowellenreaktionen,<sup>[200]</sup> Freeze-Pump-Thaw-Methode,<sup>[201]</sup> oder in Autoklavenreaktionen<sup>[202]</sup> dargestellt. Diese Techniken sollten zu Syntheseversuchen eines zweidimensionalen Nickelsalphen-HHTP-COFs herangezogen werden. In einem ersten Versuch wurden die Bausteine im 3:2-Verhältnis (DBNS:HHTP) in einem Schraubdeckelglas in wasserfreiem Dioxan/Mesitylen-Gemisch (1:1, V:V) suspendiert und fünf Minuten im Ultraschallbad homogenisiert. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend in ein gläsernes Mikrowellenglas überführt und 20 Minuten bei 100 °C mit 200 W bestrahlt, analog zur Vorschrift von der Gruppe um Cooper.<sup>[200]</sup>



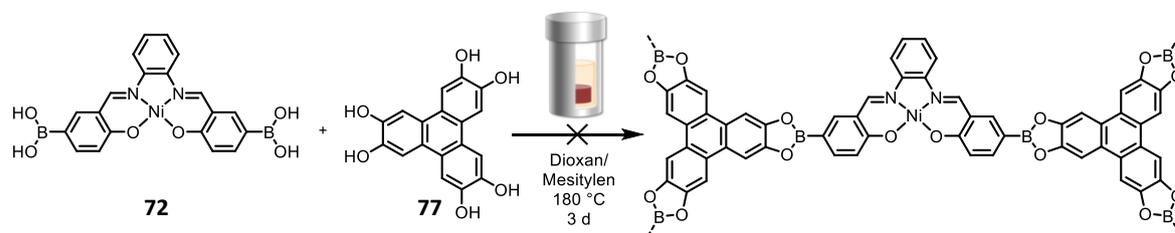
**Schema 39** Mikrowellensynthese eines Nickelsalphen-basierten Boronsäureester-COFs.

Nach Aufarbeitung durch Filtration und Waschen mit wasserfreiem Aceton wurde ziegelroter Feststoff isoliert, welcher infrarot- und röntgenspektroskopisch analysiert wurde. Das ATR-IR-Spektrum der isolierten Verbindung zeigte dabei keine nennenswerte Veränderung der Schwingungsbanden, was auf mangelnde Umsetzung der Bausteine hinwies. Das PXRD-Spektrum wies erneut scharfe Signale auf, doch auch hier konnte die Bildung eines Netzwerks ausgeschlossen werden, da das Spektrum deckungsgleich mit dem der Diboronsäure **72** war. Diese Vermutung konnte NMR-spektroskopisch bestätigt werden.

Um vollständige Entgasung eines Lösungsmittels zu erreichen, wird in der synthetischen Chemie häufig die sogenannte *Freeze-Pump-Thaw*-Methode angewendet. Diese beruht auf wiederholtem Einfrieren eines Lösungsmittel- bzw. Reaktionsgemischs in einem Schlenkkolben in flüssigem Stickstoff und anschließendem Entgasen des Reaktionsgefäßes. Das dadurch entstehende Vakuum im Gefäß bewirkt eine Verminderung der Löslichkeit

gebundener Gase in der Reaktionsmischung, welche durch langsames Auftauen der Flüssigkeit in den Hohlraum entweichen. Wiederholtes Einfrieren und Entgasen führen letztendlich zu vollständig gasfreiem Lösungsmittel, wodurch unerwünschte Nebenreaktionen vermieden werden können. Diese Methode wurde bei der Synthese eines Nickelsalphen-COFs angewendet, um solche störenden Effekte auszuschließen. Nach vollständiger Entgasung des 3:2-Reaktionsgemischs aus Diboronsäure **72** und HHTP **77** in 10 mL einer wasserfreien Dioxan/Mesitylen-Mischung wurde der Schlenkkolben mit Argon gefüllt und das Reaktionsgemisch drei Tage bei 100 °C geheizt. Nach Filtrieren und Waschen des ziegelroten Feststoffs wurde dieser wie oben beschrieben per IR-Spektroskopie und Röntgenstreuung analysiert. Dabei konnte erneut keine Umsetzung der Bausteine beobachtet werden.

In der Literatur sind bald nach Veröffentlichung des COF-1 Solvothermalsynthesen zur Darstellung solcher Netzwerkstrukturen beschrieben worden.<sup>[202]</sup> Durch Verwendung luftdichter Stahlautoklaven werden hohe Drücke und Temperaturen im Inneren des Reaktionsgefäßes erreicht, wodurch die Löslichkeit der Reaktanden erhöht wird und diese bevorzugt zur Reaktion gebracht werden können. Demnach wurden die Bausteine in zwei separaten Versuchen zum einen im üblichen 1:1-Dioxan/Mesitylen-Gemisch und zum anderen in einem 1:1:1-Gemisch aus wasserfreiem THF, Dioxan und Mesitylen suspendiert und nach Homogenisierung im Ultraschallbad in ein Teflongefäß überführt (Schema 40).



**Schema 40** Solvothermalsynthese eines Nickelsalphen-Boronsäureester-COFs in einer Stahlautoklave.

Dieses wurde anschließend in einer Stahlautoklave vorgelegt, luftdicht verschlossen und das Behältnis für drei Tage bei 180 °C geheizt. In beiden Fällen konnte nach Abkühlen des Reaktionsgemischs tiefschwarzer Feststoff isoliert werden, welcher per Infrarotspektroskopie analysiert und mit den Ausgangsstoffen verglichen wurde (Abbildung 53). Gegenüberstellung des Spektrums der Reaktion im THF-Gemisch mit dem der Boronsäure **72** zeigte, dass eine starke strukturelle Änderung stattgefunden haben muss. Die Iminbanden  $\nu(\text{C}=\text{N})$  treten im Spektrum der isolierten Verbindung **Ni-COF<sub>Autoklav</sub>** bei den gleichen Wellenzahlen wie bei der Boronsäure **72** auf, jedoch sind sie stark reduziert in ihrer Intensität.

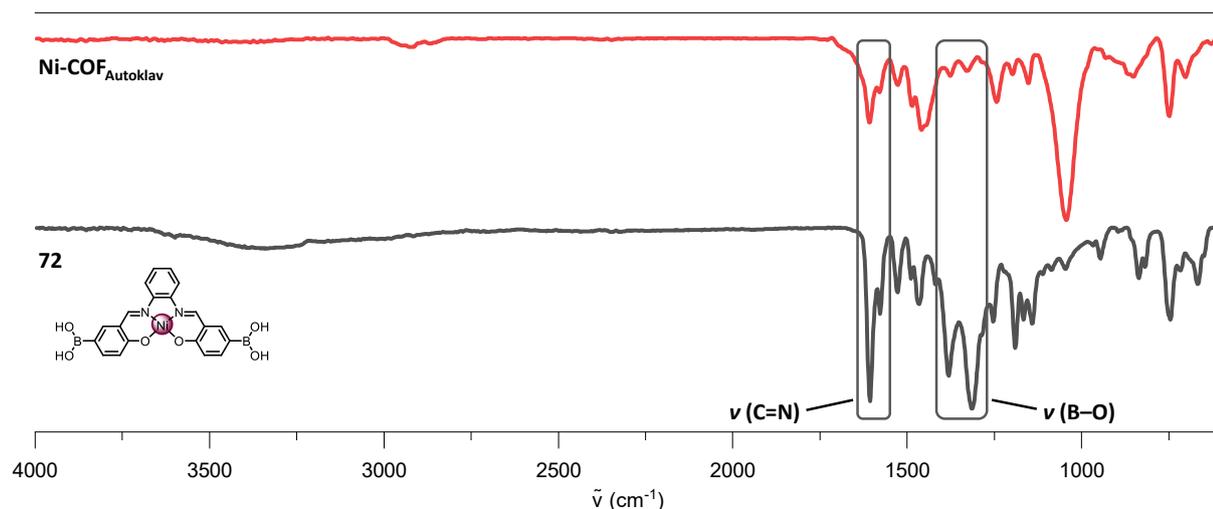


Abbildung 53 Vergleich der ATR-IR-Spektren der Diboronsäure **72** mit der Verbindung der Autoklavensynthese.

Die Banden der B–O-Schwingung sind gänzlich absent, was eine mögliche Deborylierung nahelegt. Bei einer Wellenzahl von  $\tilde{\nu} = 1043 \text{ cm}^{-1}$  ist im Spektrum der Verbindung aus der Autoklavensynthese eine Bande hoher Intensität zu sehen, welcher nicht zugeordnet werden kann. Eine mögliche Zugehörigkeit zur Boronsäure- oder -esterfunktion kann hier mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden, da Schwingungen dieser Art nicht in solch tiefen Fingerprint-Bereichen auftreten (vgl. *Supporting Info* COF-1).<sup>[65]</sup> PXRD- und Gassorptionsmessungen zeigten, dass weder kristallines noch poröses Material vorlag.

Zur Erörterung der elektronischen Umgebung der Borsäuregruppen wurden die relevanten Borsäureverbindungen per  $^{11}\text{B}$ -NMR-Messungen analysiert. Der Vergleich mit

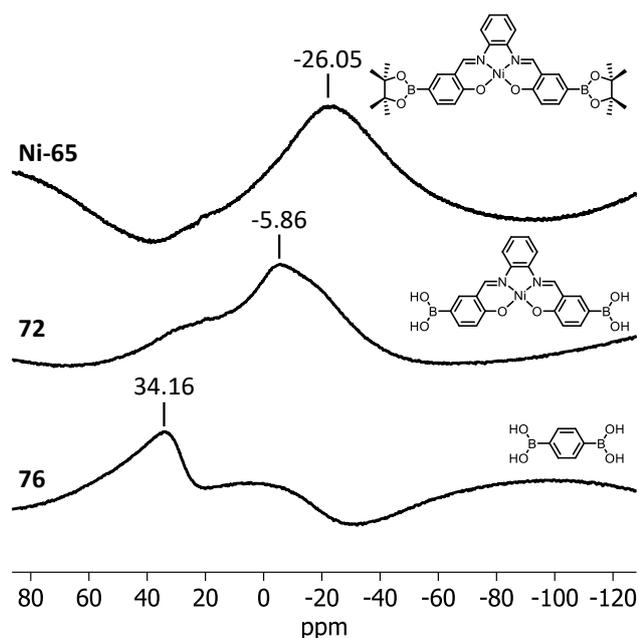


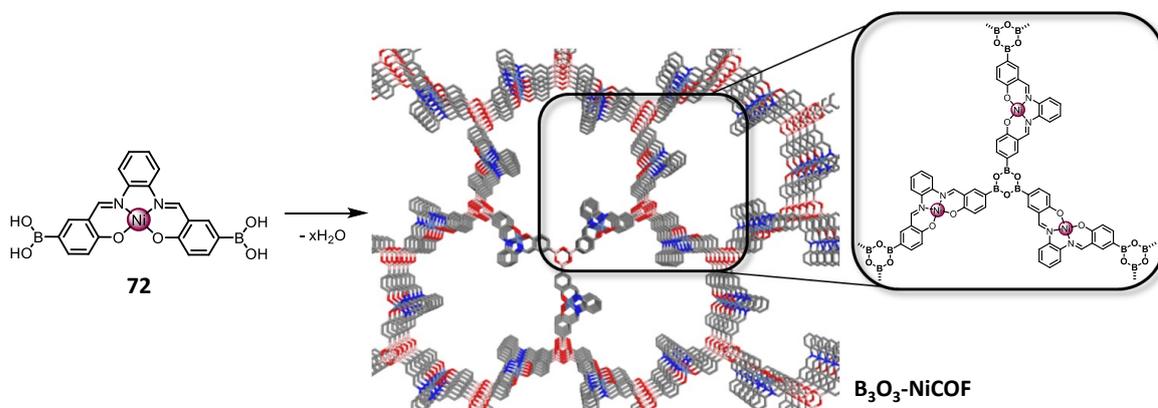
Abbildung 54  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren des von **76** und den borylierten Salphenen **72** und **65** ( $\text{DMSO-}d_6$ , 128 MHz).

dem in COF-5 verwendeten *para*-Diboronsäurebenzol **76** zeigt, dass die  $^{11}\text{B}$ -Signale der Boratome an den Salphenkomplexen **72** und Ni-**65** um  $\Delta\delta = 40.02$  bzw.  $60.21$  ppm ins Hochfeld des Spektrums verschoben sind. Dies lässt darauf schließen, dass die Elektronendichte an den Boratomen der Nickelsalphen höher ist als bei der Benzol-1,4-diboronsäure **76**. Eine Erklärung hierfür liefert die *para*-Phenoxyfunktion in den Metall-

um das Metallion kann durch Delokalisierung der Ladung vom phenolischen Sauerstoff über das aromatische System auf das Boratom verlagert werden. Die Veresterung einer Borsäure wird durch nukleophile Addition des freien Elektronenpaares einer Hydroxylfunktion an das Boratom initiiert, wie von der Gruppe um Ishihara gezeigt.<sup>[203]</sup> Ist die Elektronendichte am Boratom erhöht, hat dies demnach eine eingeschränkte Reaktivität des Diboronsäure-Nickelsalphen gegenüber Diolen zur Folge, was eine Erklärung für die ausbleibende Netzwerkbildung mit HHTP darstellen könnte.

### 3.4.1. Darstellung eines Nickelsalphen-Boroxin-COFs

Wie von der Gruppe um Yaghi gezeigt, können Boronsäurederivate unter Ausschluss zweier Wassermoleküle  $B_3O_3$ -Boroxinringe ausbilden, was zum Aufbau zweidimensionaler Netzwerkstrukturen genutzt werden kann. In diesem Abschnitt soll die Synthese eines Nickelsalphen-Boroxin-COFs ausgehend vom Diboronsäure-Nickelsalphen **72** beleuchtet werden. Analog zu COF-1<sup>[65]</sup> soll die Netzwerkbildung durch Kondensationsreaktion zwischen den zweifach funktionalisierten Boronsäurebausteinen zur Ausbildung zweidimensionaler Schichten mit hexagonalen Strukturen und offenen Porenkanälen führen.



**Schema 41** Schematische Darstellung der Synthese eines ekliptischen Nickelsalphen-Boroxin-COFs; rosa: Bor, grau: Kohlenstoff, blau: Stickstoff, rot: Sauerstoff. Wasserstoffatome sind zur vereinfachten Ansicht nicht dargestellt.

Das Nickelsalphen **72** wurde in einem Schraubdeckelglas unter Argon in einem 1:1-Dioxan/Mesitylen-Gemisch suspendiert und im Ultraschallbad homogenisiert. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für drei Tage ohne Rühren bei 100 °C geheizt. Nach Abkühlen konnte ziegelroter Feststoff abfiltriert werden, welcher mit wasserfreiem Aceton gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde. Äußerlich ließen sich kaum Unterschiede zum Startmaterial ausmachen, bei Analyse der Verbindung per Infrarotspektroskopie zeigten sich leichte Veränderungen der Schwingungsbanden im Spektrum gegenüber des Ausgangsmaterials (Abbildung 55). Die Schwingungen der

Iminfunktionen  $\nu(\text{C}=\text{N})$  des  $\text{B}_3\text{O}_3\text{-NiCOF}$ s sind leicht in den höheren Wellenzahlenbereich verschoben und finden sich bei  $\tilde{\nu} = 1609$  und  $1580\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zur Boronsäure **72**. Die B–O-Schwingungen treten bei Wellenzahlen von  $\tilde{\nu} = 1385$  und  $1317\text{ cm}^{-1}$  auf und sind somit leicht verschoben im Vergleich zur Diboronsäure **72**. Demnach könnten die wenn auch marginalen Unterschiede der Wellenzahlen ein Hinweis auf eine Veränderung der Bindungsstruktur der Boronsäurefunktion sein, wonach die Bildung von Boroxinringen nicht ausgeschlossen werden kann.

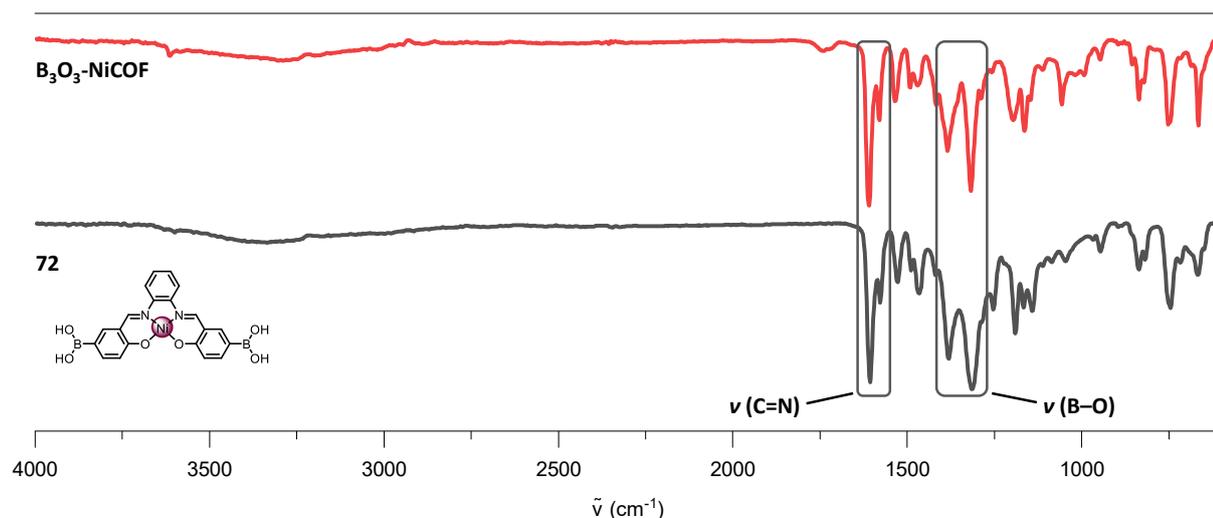


Abbildung 55 ATR-IR-Spektren der Diboronsäure **72** und des  $\text{B}_3\text{O}_3\text{-NiCOF}$ .

Folglich wurde die Substanz per PXRD analysiert, um Einblick in die strukturelle Ordnung zu erhalten. Zum direkten Vergleich wurden mithilfe des Programms *Materials Studio 2020* von BIOVIA<sup>®</sup> Nickelsalphen-Boroxinnetzwerke in ekliptischer (**AA**) und gestaffelter (**AB**) Konformation simuliert (Abbildung 56) und die entsprechenden Röntgenpulverdiffraktogramme berechnet.

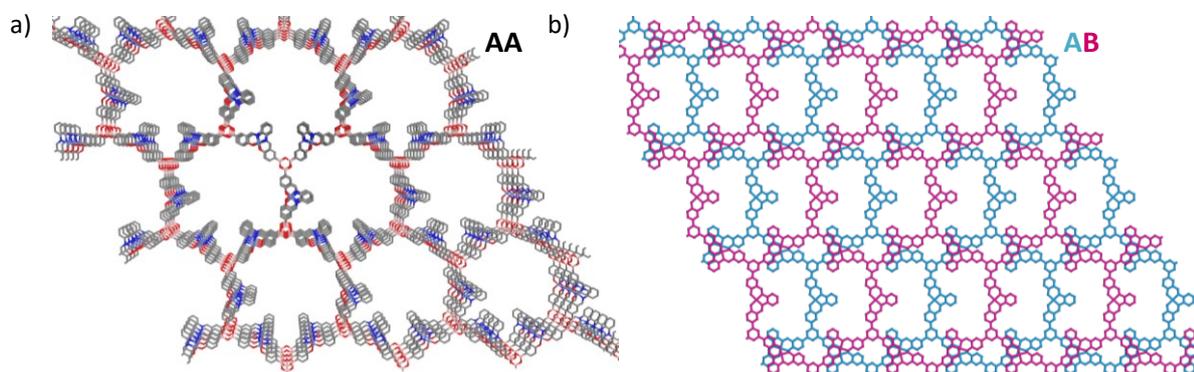
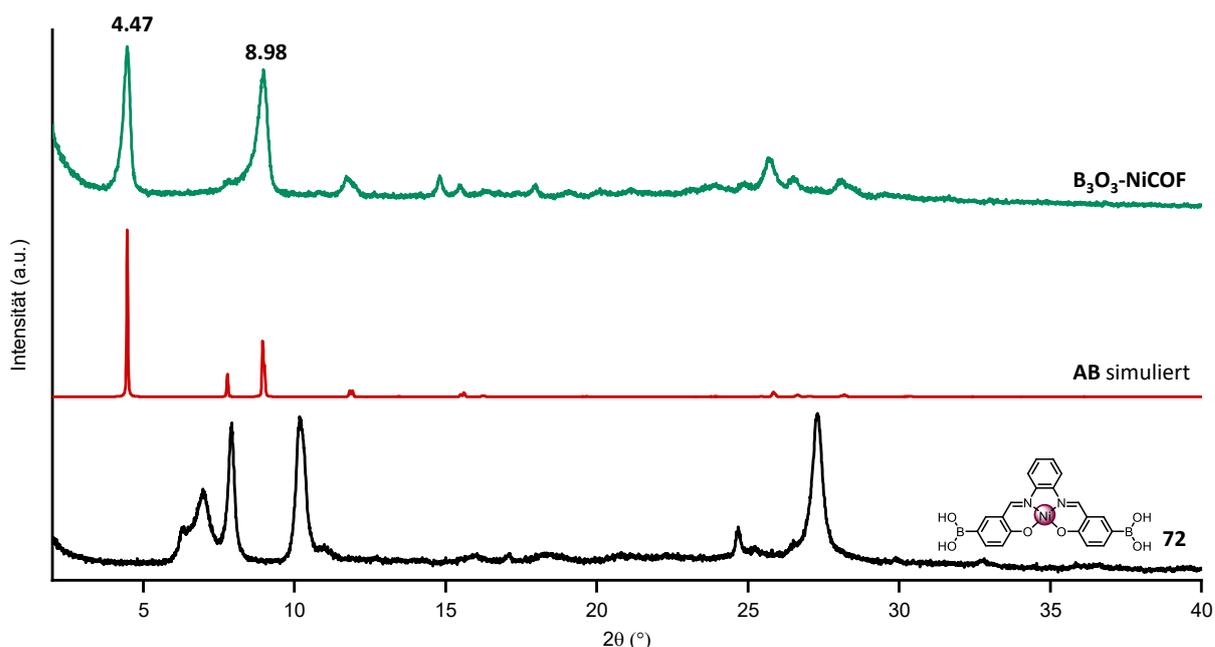


Abbildung 56 Simulierte Strukturen eines Nickelsalphen-Boroxin-COFs in a) ekliptischer (**AA**) und b) gestaffelter (**AB**) Konformation, simuliert in BIOVIA<sup>®</sup> *Materials Studio 2020*; rosa: Bor, grau: Kohlenstoff, blau: Stickstoff, rot: Sauerstoff.

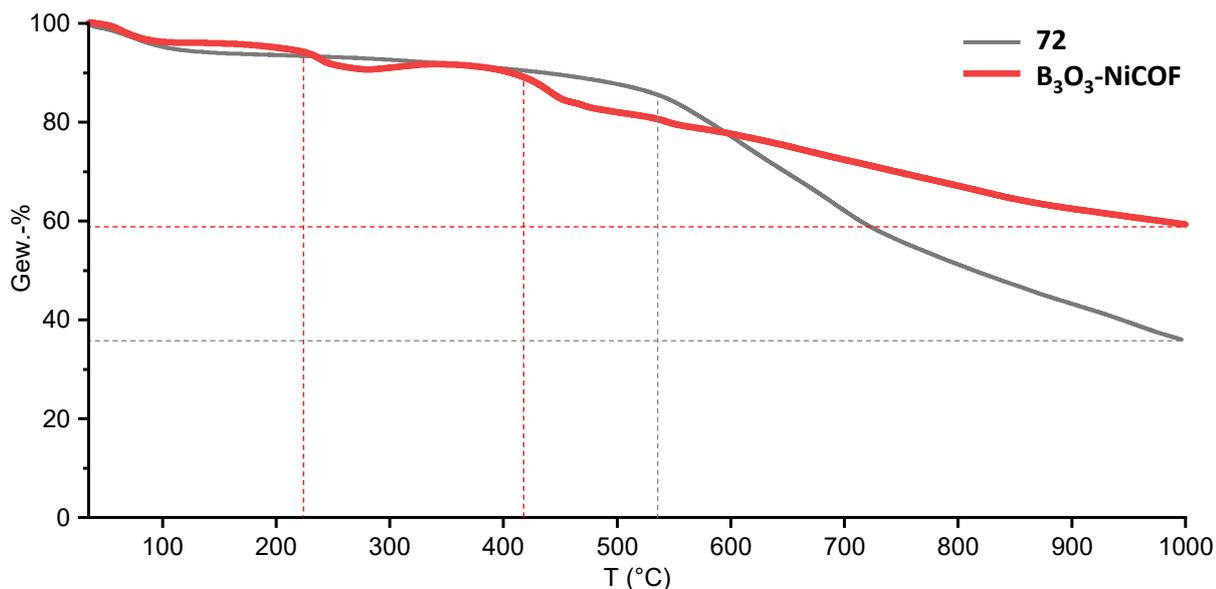
Im Spektrum der isolierten Verbindung zeigen sich zwei scharfe Signale hoher Intensität bei Beugungswinkeln von  $2\theta = 4.47$  und  $8.98^\circ$ , welche wie zuvor beschrieben von Interesse bei der Netzwerksynthese sind, da Signale solcher Art eine hohe Fernordnung und große Gitterabstände widerspiegeln. In der Gegenüberstellung der experimentell ermittelten und simulierten Spektren zeigt sich, dass das Spektrum des **B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-NiCOFs** mit dem simulierten Spektrum der gestaffelten **AB**-Konformation übereinstimmt (Abbildung 57). Im Modell sind die einzelnen Schichten entlang der x-Achse um  $12 \text{ \AA}$  zueinander verschoben und haben in der Ebene einen mittleren Schichtabstand von  $d = 1.6 \text{ \AA}$  zueinander. Im Vergleich mit der Diboronsäure **72** ist eine deutliche Veränderung der strukturellen Ordnung auszumachen, weswegen von einer Umsetzung des Bausteins ausgegangen werden kann. Das simulierte **AB**-Netzwerk weist wie das isolierte **B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-NiCOF** zwei intensitätsstarke Peaks bei  $2\theta = 4.45$  bzw.  $8.98^\circ$  und weitere schwache Signale bei höheren Winkeln auf, wobei die Intensitäten der Signale beider Strukturen geringe Unterschiede aufweisen.



**Abbildung 57** Vergleich der PXRD-Spektren der isolierten COF-Verbindung **B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-NiCOF** mit dem DBNS-Präkursor **72** und den Spektren des gestaffelten (**AB**) Netzwerks simuliert in BIOVIA<sup>®</sup> Materials Studio 2020.

Diese Muster ähneln denen der simulierten und experimentellen Spektren des Boroxin-COF-1 von Yaghi,<sup>[65]</sup> was für die Bildung einer solchen gestaffelten Struktur spricht. Somit lässt sich per PXRD ein eindeutiger Rückschluss auf die gebildete Netzwerkstruktur machen.

Um weiteren Einblick in die Struktur zu erhalten, wurden Boronsäure **72** und **B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-NiCOF** thermogravimetrisch untersucht (Abbildung 58).



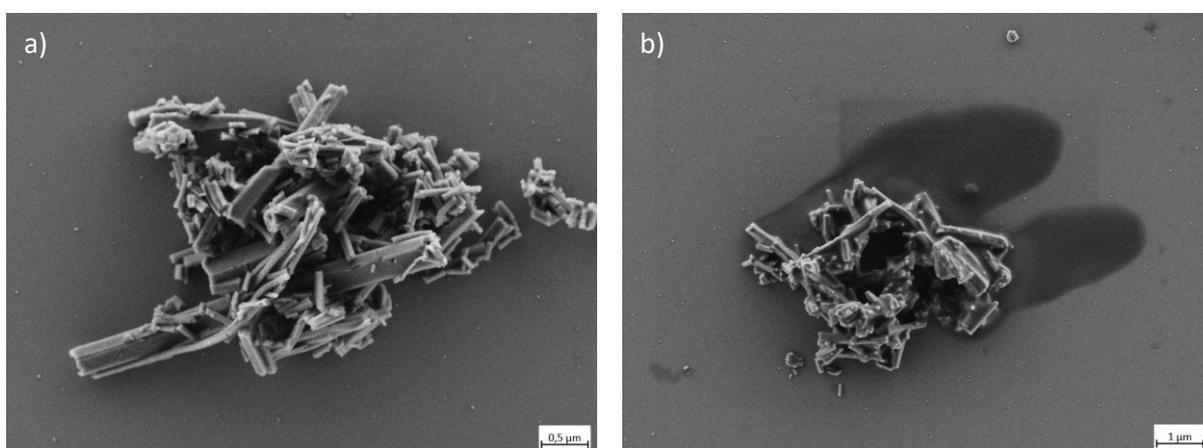
**Abbildung 58** Thermogravimetrische Messkurven der Diboronsäure **72** und des **B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-NiCOFs**, in Stickstoff bei  $T = 35$ - $1000$  °C mit einer Heizrate von  $\Delta T = 10$  K/min.

Bei direkter Gegenüberstellung der Messkurven zeigten sich merkliche Veränderungen in Anbetracht des Verhaltens bei thermischer Zersetzung. Die Diboronsäure **72** zeigt nach anfänglichem Gewichtsverlust von ca. 5% einen stabilen Kurvenverlauf bis ca.  $T = 530$  °C und zersetzt sich anschließend nahezu konstant, sodass bei Erreichen der Endtemperatur  $T = 1000$  °C insgesamt 64% der Gesamtmasse verdampft sind. Das **B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-NiCOF** zeigt zu Beginn ähnliches Verhalten und verliert bis zu einer Temperatur  $T = 100$  °C ca. 4% an Masse, was durch oberflächlich gebundene Wasser- und Lösemittelmoleküle erklärt werden kann. Im weiteren Verlauf bleibt die Masse bis zu einer Temperatur von ca.  $T = 223$  °C nahezu konstant, woraufhin weitere 5% der Probe verdampfen. Nach Erreichen eines lokalen Minimums gewinnt die Probe jedoch leicht an Masse, sodass bei einer Temperatur von  $T = 356$  °C ca. 1% an Gewichtszunahme zu verzeichnen sind. Hier kann von einer Veränderung der Morphologie ausgegangen werden, wobei Stickstoffmoleküle aus dem Gasstrom durch Physisorption in die Struktur integriert werden. Bei einer Temperatur von ca.  $T = 420$  °C verliert die Verbindung sprunghaft ca. 5% an Masse. Bis zum Ende der Messung sinkt das Gewicht nahezu konstant, sodass bei  $T = 1000$  °C letztendlich 41% der Gesamtmasse verdampft sind. Dies zeigt, dass die Netzwerkverbindung im Gegensatz zu seinem molekularen Baustein eine deutlich veränderte Morphologie aufweist und demonstriert unter Ausbildung zweier Plateaus hohe thermische Stabilität bis ca.  $T = 420$  °C.

Zur Bestimmung der Porosität und der spezifischen Oberfläche wurde die Verbindung nach thermischer Aktivierung bei 150 °C mittels Gassorptionsmessung in flüssigem Stickstoff analysiert. Dabei zeigte sich, dass die Verbindung eine spezifische Oberfläche von

$S_{\text{BET}} = 31 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  aufweist. Dieser Wert ist in Anbetracht der Bildung eines porösen zweidimensionalen Netzwerks jedoch weit unterhalb der Erwartung. Eine mögliche Erklärung hierfür sind Verunreinigungen in Form von Lösungsmittelmolekülen oder Startmaterialien, welche in den Poren oder zwischen den einzelnen Schichten eingelagert sein können.

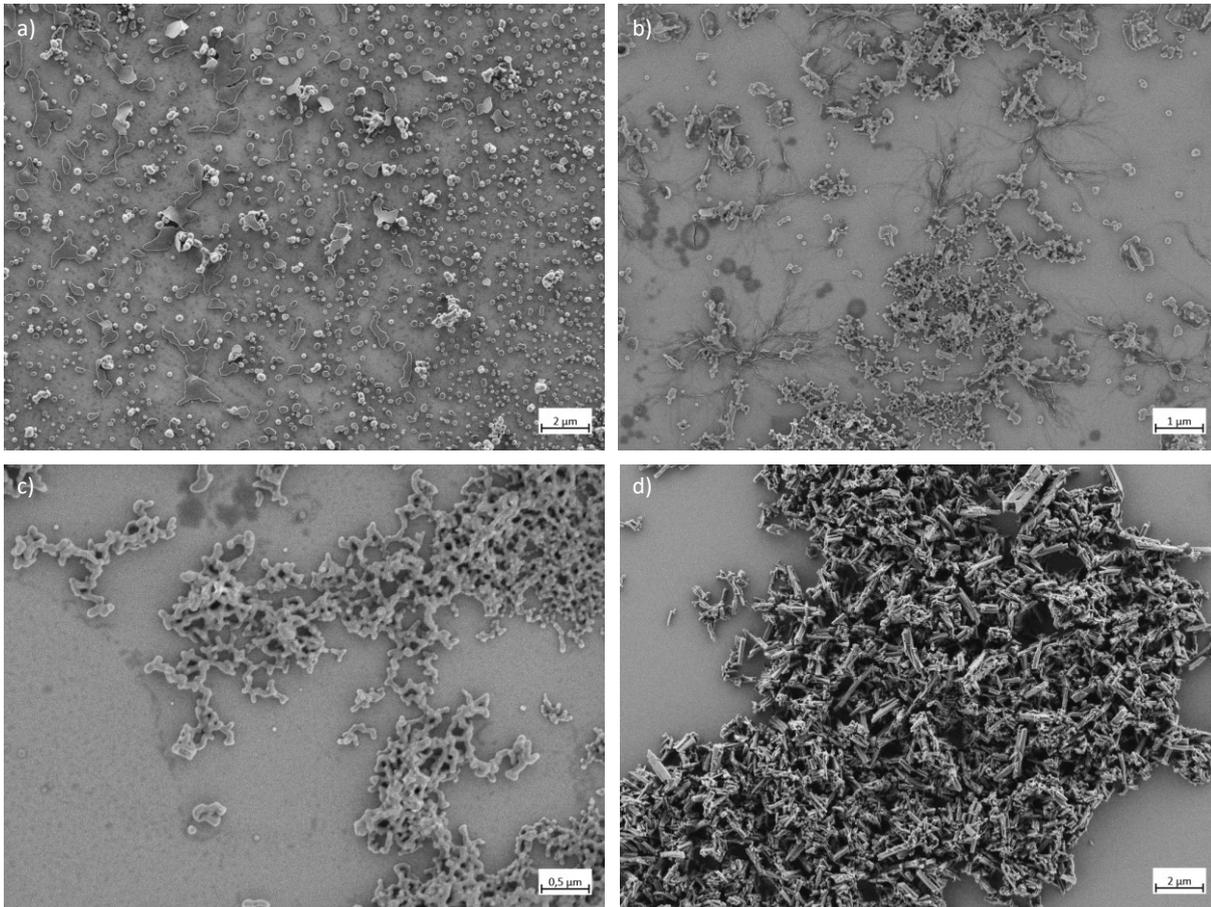
Um einen bildgebenden Einblick in die Beschaffenheit der Netzwerkverbindung zu bekommen, wurde die Substanz mittels Rasterelektronenmikroskopie REM (engl. SEM, *Scanning Electron Microscopy*) untersucht. Diese Methode eignet sich durch ihre hohe bildgebende Schärfentiefe zur genaueren Betrachtung der Oberfläche und Morphologie einer Substanz. Demnach wurden Ausschnitte einer Probe des Boroxin-COFs mittels REM in verschiedenen Vergrößerungsstufen abgebildet (Abbildung 59).



**Abbildung 59** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der  $\text{B}_3\text{O}_3\text{-NiCOF}$ -Probe mit unterschiedlichen Vergrößerungen. a) kristalline Strukturen mit flexiblen Verunreinigungen; b) Probe mit dunklen Verunreinigungen.

Dabei wurde eine interessante Beschaffenheit des Materials enthüllt. Die Probe besteht hauptsächlich aus langgezogenen prismatisch kristallinen Stäbchen, wie in Abbildung 59a zu sehen ist. Neben diesen scharfkantigen Strukturen sind zudem zylindrische flexible Anteile in der Probe zu erkennen, welche Hinweise auf Verunreinigungen sein könnten. In einigen Ausschnitten der Probe konnte zudem eine dunkle Schattierung beobachtet werden, wie in Abbildung 59b dargestellt. Diese formlosen Rückstände sind ein weiterer Hinweis auf Verunreinigungen der eigentlich definierten Probe. Neben der oben aufgeführten thermischen Aktivierung besteht die Möglichkeit, Unreinheiten solcher Art durch Ultraschallbehandlung und Zentrifugation zu entfernen. Dafür wurde die Netzwerkverbindung von Frau Dr. Wen-Shan Zhang vom Centre of Advanced Materials in Acetonitril suspendiert und mit einem Ultraschallgerät mit angeschlossener Sonde, welche direkt in die Suspension getaucht wird, aufgearbeitet. Im ersten Schritt wurde die Probe mit Ultraschall niedriger Intensität beschallt und die Suspension anschließend zentrifugiert, um Niederschlag und Überstand

voneinander trennen zu können. Letzterer wurde entfernt und der Rückstand in frischem Acetonitril suspendiert. Im zweiten und dritten Durchlauf wurde die Probe mit Ultraschall höherer Intensität bearbeitet und am Ende jeden Durchgangs erneut zentrifugiert. Eine Analyse der einzelnen Überstände per REM gab visuellen Aufschluss über die gelösten Verunreinigungen.

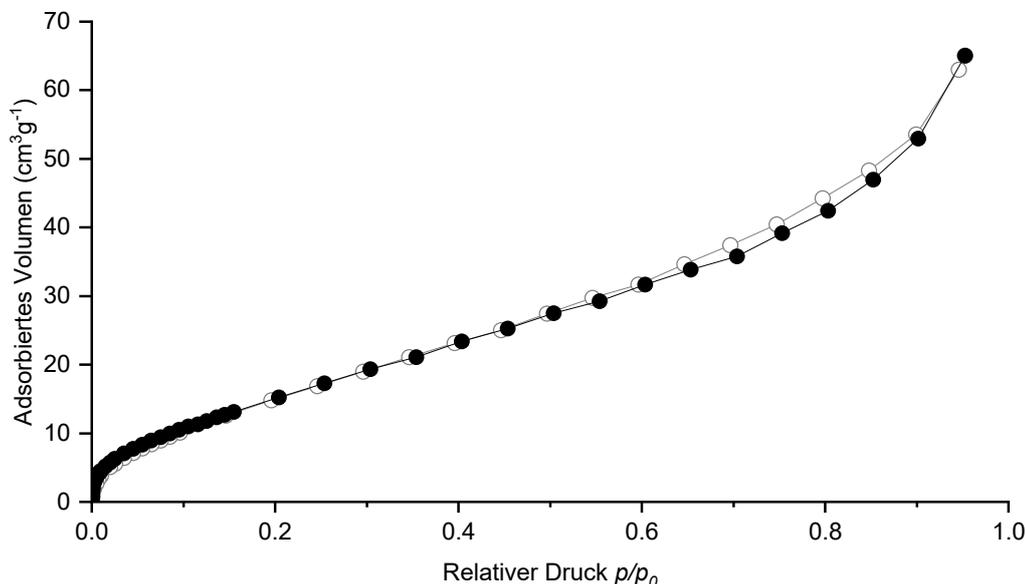


**Abbildung 60** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (a-c) der Verunreinigungen sowie (d) des aufgereinigten  $B_3O_3$ -NiCOFs.

In den Aufnahmen der aus den Überständen entnommenen Proben (Abbildung 60a-c) sind deutlich amorphe und sphärische Verunreinigungen zu erkennen, welche aus der Netzwerkverbindung extrudiert wurden. Der isolierte ziegelrote Feststoff zeigt nach Abschluss des Aufarbeitungsprozesses durchwegs scharfkantige prismatische Strukturen kristalliner Beschaffenheit in den REM-Aufnahmen (Abbildung 60d).

Folglich wurde erneut die Porosität der Netzwerkverbindung mittels Gassorption bestimmt, um einen direkten Vergleich der unbehandelten und aufgereinigten Probe aufzustellen. Nach thermischer Aktivierung bei 150 °C im Hochvakuum wurde die Probe in flüssigem Stickstoff bei 77 K gemessen. Dabei ergab sich ein klassischer Kurvenverlauf für mikroporöse Materialien mit mesoporösen Anteilen (Abbildung 61). Mittels QSDFT-

Berechnungen für schlitzförmige Poren ( $R^2 = 0.97$ ) ergab sich ein mittlerer Porendurchmesser von  $d = 2.0 \text{ \AA}$ , was in etwa dem Abstand der zweidimensionalen Schichten von  $d = 1.6 \text{ \AA}$  im *Materials Studio*-Modell entspricht.



**Abbildung 61** Gassorptionsisotherme des  $B_3O_3$ -NiCOFs in flüssigem Stickstoff bei 77 K.

Mittels BET-Methode konnte für den relativen Druckbereich von  $0.01 < p/p_0 < 0.1$  eine spezifische Oberfläche von  $S_{BET} = 63 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ermittelt werden. Somit konnte durch die Aufarbeitung per Ultraschall eine geringfügige Erhöhung der Porosität erzielt werden. Die vergleichbar geringe Oberfläche lässt sich hierbei auf die gestaffelte Konformation des Netzwerks zurückführen. Neben der Aufreinigung per Ultraschall und thermischer Aktivierung wurde die Probe zudem durch Lösungsmittelaustausch in verschiedenen Lösungsmitteln aktiviert. Dazu wurde das Netzwerk mehrere Tage in Aceton und anschließend Pentan suspendiert, wobei das Lösungsmittel täglich erneuert wurde. Zudem wurde eine Aktivierung des Netzwerks in flüssigem Ethan durchgeführt. Durch Kühlung in einem Bad aus flüssigem Stickstoff wurde Ethan aus der Gasphase kondensiert und die Netzwerkverbindung für zehn Minuten darin suspendiert. Dadurch sollten jegliche Lösungsmittelreste im Netzwerk vom Ethan verdrängt und mitsamt dem flüssigen Ethan dekantiert werden. Nach zweimaliger Wiederholung des Vorgangs wurde die Probe anschließend im Hochvakuum evakuiert. Dieser Aktivierungsprozess brachte jedoch auch keine Verbesserung der Porosität mit sich.

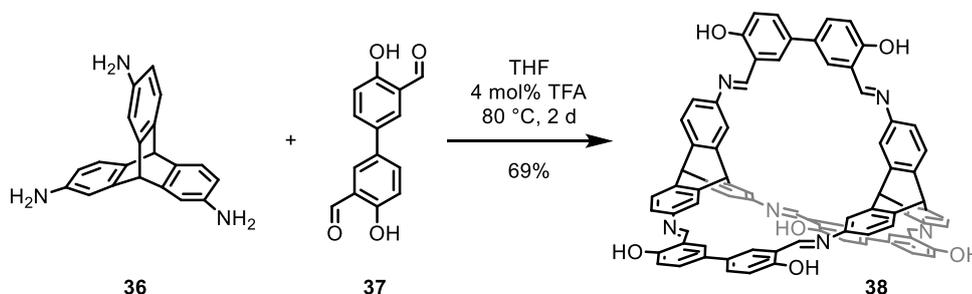
### 3.4.2. Zusammenfassung

Basierend auf Boronsäure-Nickelsalphen **72** wurde in diesem Kapitel die Synthese eines zweidimensionalen Netzwerks untersucht. Dabei wurde im ersten Schritt eine Boronsäureesterkondensation des Nickelsalphens mit Hexahydroxytriphenylen **77** angestrebt. Neben Solvothermalysynthesen mit variierenden Parametern wurden Methoden wie Ultraschall-, Autoklaven- oder Mikrowellensynthesen herangezogen. Die Kondensation zwischen dem Boronsäuresalphen und dem Hexaol führte unter den gewählten Bedingungen nicht zur Bildung eines weitläufigen periodischen Netzwerks, was durch PXRD-Messungen bestätigt werden konnte. Eine Erklärung hierfür lieferten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Untersuchungen der Bausteine, welche zeigten, dass die Elektronendichte am Boratom im Vergleich zu Diboronsäurebenzol erhöht ist, welches in COF-5 zum Einsatz kommt. Damit ist ein nukleophiler Angriff am Boratom und folglich die Veresterung mit Diolen erschwert. Ein weiterer Hinweis für die ausbleibende Kondensation der Bausteine wurde anhand eines Kokristallisats des HHTP und des Salphens gefunden. Die Röntgenstrukturanalyse zeigte vollständig deboryliertes Metallsalphen, was durch Protodeborierung erklärt werden kann, wie bereits in vorangegangenen Studien gezeigt.<sup>[199]</sup>

Durch homologe Kondensation des Boronsäure-Nickelsalphens **72** konnte eine kovalente zweidimensionale Netzwerkverbindung hoher Fernordnung, das  $\text{B}_3\text{O}_3\text{-NiCOF}$ , synthetisiert werden. Vergleiche der TGA- und PXRD-Spektren mit denen der Ausgangsverbindungen zeigten, dass es sich nicht um Startmaterial handelt, sondern eine morphologisch veränderte Struktur gebildet wurde. Zur Identifizierung des  $\text{B}_3\text{O}_3\text{-NiCOFs}$  wurden ekliptische und gestaffelte Konformere der möglichen resultierenden Netzwerkverbindung mithilfe des Programms *Materials Studio 2020* modelliert. Anhand der simulierten PXRD-Spektren konnte eine Übereinstimmung der gestaffelten Struktur mit den experimentell ermittelten Daten gefunden werden. Untersuchungen der Porosität mittels Gassorptionsmessungen in Stickstoff bei 77 K ergaben nach Aktivierung eine Oberfläche von  $S_{\text{BET}} = 63 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Mit dieser Synthese wurde somit ein permanent poröses Nickelsalphen-Boroxin-COF geschaffen, welches als solches ein neuartiges funktionelles Material darstellt.

### 3.5. [2+3]-Salphen-Triptycen-Käfigverbindungen

Neben den in dieser Arbeit vorgestellten Metallsalphenpolymeren bietet sich die Möglichkeit, diskrete Käfigverbindungen mit Metallsalphenkomplexen darzustellen. Solch einen Ansatz verfolgte Dr. Sven Elbert in seiner Dissertation aus dem Jahr 2018,<sup>[204]</sup> wobei er die Kondensation des Triptycen-Trissalicylaldehyds mit *ortho*-Phenylendiamin in Anwesenheit einer Reihe an Metallsalzen nutzte, um trinukleare Käfige mit Metall-Metallabständen von  $d = 6.5 \text{ \AA}$  herzustellen. Im Rahmen seiner Dissertation untersuchte Dr. Markus Schneider die Synthese diskreter Imin-Käfigverbindungen basierend auf organischen Bausteinen.<sup>[205]</sup> In seiner Arbeit behandelte er unter anderem die Synthese modularer Triptycen-basierter [2+3]-Käfige unterschiedlicher Ausmaße, wie am Beispiel des Ethylen-verbrückten Käfigs **38** in Schema 42 dargestellt.



Schema 42 Beispiel der Synthese einer [2+3]-Triptycen-Käfigverbindung **38** von Markus Schneider.<sup>[205]</sup>

Die Größe der Käfigverbindungen wurde dabei durch die Länge der Bissalicylaldehyd-Präkursoren bestimmt. Diese variierten in ihren Maßen zwischen  $9.3$  und  $17.8 \text{ \AA}$ , was durch Verwendung verschiedener Phenylen- oder Ethylenbrücken **37** erzielt wurde.

Dieses Format der Käfigsynthese sollte im Zuge der vorliegenden Arbeit zur Synthese trinuklearer modularer Metallsalphenkäfige mit Nickel- und Platinzentren herangezogen werden. Dazu wurden im ersten Schritt zweifach funktionalisierte Bissalicylaldehyd-Metallsalphen synthetisiert und folglich mit Triaminotriptycen **36** zu den gewünschten Iminkäfigverbindungen kondensiert.

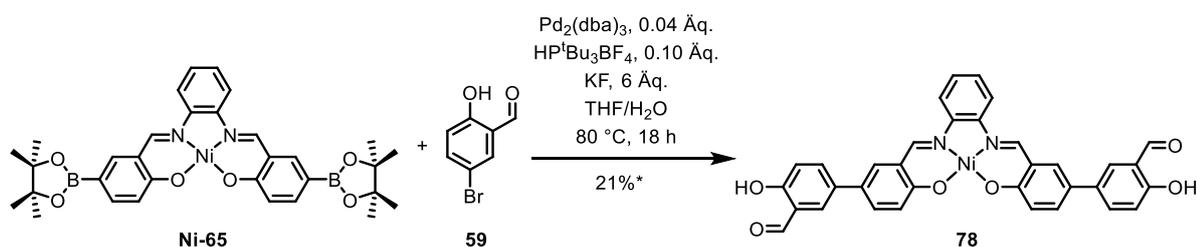
#### 3.5.1. Synthese geeigneter Metallsalphen-Käfigpräkursoren

##### *Synthese nicht-funktionalisierter Bissalicylaldehyd-Metallsalphen*

Kreuzkupplungsreaktionen an Salphenen wurden in dieser Arbeit bereits in verschiedenen Zusammenhängen vorgestellt. Es konnte gezeigt werden, dass sich zweifach borylierte Nickel- und Platinsalphen durch Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen

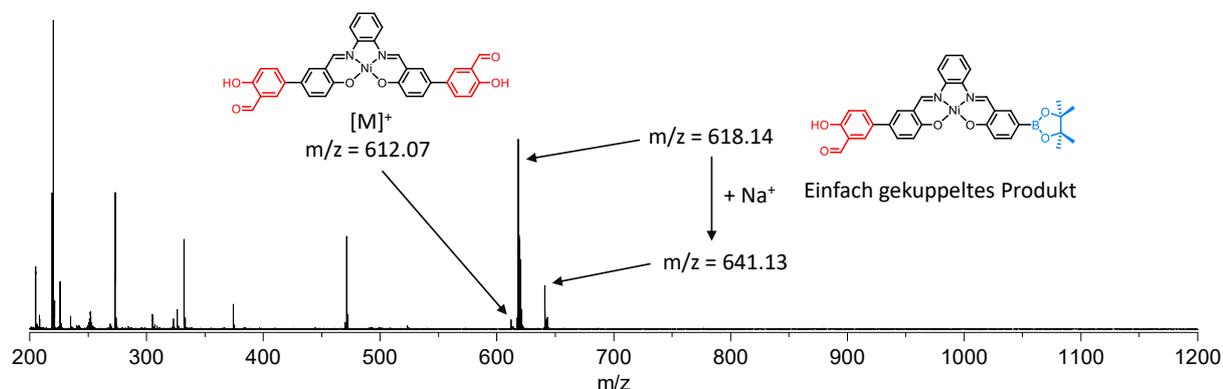
funktionalisieren und auch miteinander verknüpfen lassen (siehe Kapitel 0). Die Iminkäfig-Präkursoren wurden ausgehend von zweifach borylierten Metallsalphenen dargestellt, welche mittels Palladium-katalysierter Kreuzkupplung mit bromierten Reagenzien zu den gewünschten Aldehyden umgesetzt wurden.

In einer ersten Versuchsreihe wurde die zweifache Kreuzkupplung eines Bis(borpinakol)-Nickelsalphenen **Ni-65** mit *para*-Bromsalicylaldehyd **59** unter zuvor beschriebenen Bedingungen nach Fu und Kollegen<sup>[157]</sup> zum erweiterten Bissalicylaldehyd-Nickelsalphen **78** angestrebt (Schema 43).



**Schema 43** Zweifache Pd-katalysierte Kreuzkupplung des Nickel-Salphenen **Ni-65** zum Bissalicylaldehyd-Nickelsalphen **78**; Reaktionsbedingungen nach G. Fu *et al.*<sup>[157]</sup>

Die wässrige Aufarbeitung des Reaktionsgemischs erwies sich aufgrund der geringen Löslichkeit des Produkts als schwierig. Eine säulenchromatographische Aufreinigung konnte hier ebenfalls nicht realisiert werden, was der starken Wechselwirkung der Salphenkomplexe mit der stationären Silicappedphase geschuldet war. Nach mehrfachem Lösen in DMF, Fällern mit Methanol und anschließendem Filtrieren und Waschen konnte letztlich ein roter Feststoff in 21% Ausbeute isoliert werden, der per NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie analysiert wurde. Im MALDI-TOF-Massenspektrum zeigt sich, dass sich nur ein geringer Anteil zweifach gekuppeltes Produkt gebildet hatte (Abbildung 62).



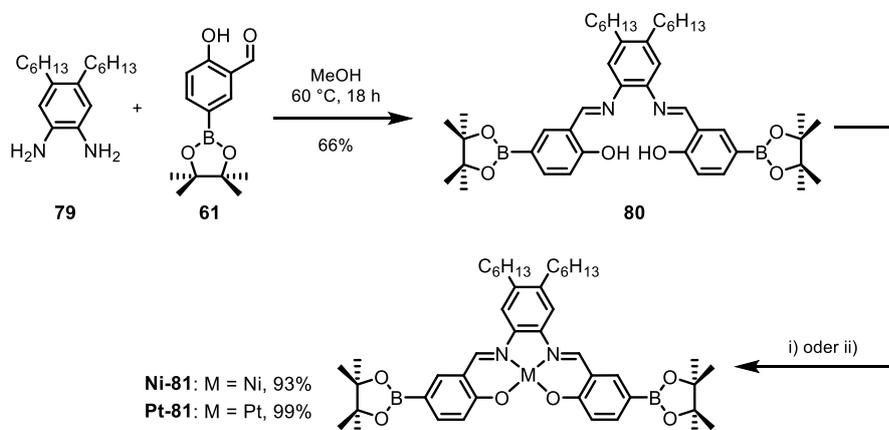
**Abbildung 62** MALDI-TOF-Massenspektrum (linearer Modus, positiv polarisiert) der zweifachen Kreuzkupplung zum Bissalicylaldehyd-Nickelsalphen **78**; das Spektrum zeigt einen Überschuss an einfach gekuppeltem Derivat.

Aus dem MALDI-TOF-Massenspektrum wird ersichtlich, dass der größte Anteil der isolierten Verbindung aus einfach gekuppeltem Nickelsalphen besteht, welches ein berechnetes Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von  $m/z = 618.15$  besitzt. Zudem ist dessen Natrium-Addukt bei  $m/z = 641.13$  vertreten. Sehr schwach ausgeprägt hingegen ist das gewünschte Produktsignal des zweifach gekuppelten Produkts der Kreuzkupplung **78** bei  $m/z = 612.07$ .

Ähnliches konnte bei Kreuzkupplungsreaktionen mit *para*-Bromanisol und *para*-Brombenzaldehyd beobachtet werden. Größten Einfluss scheint bei diesen Reaktionen die Löslichkeit des einfach gekuppelten Derivats zu haben. Durch die geringe Löslichkeit könnte eine zweite Kreuzkupplung weniger bevorzugt gewesen sein, was zu einem Ausbleiben der Folgereaktion führte

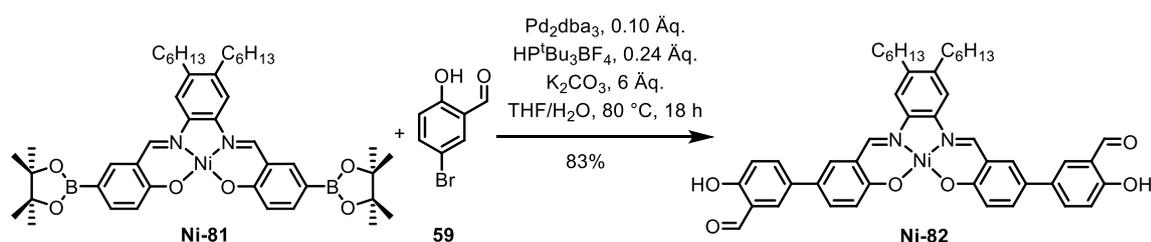
#### Synthese Hexyl-funktionalisierter Bissalicylaldehyd-Metallsalphen

Um die Löslichkeit der Salphen zu erhöhen, sollten löslichkeitsvermittelnde Gruppen an den Salphen-Kopfgruppen eingeführt werden. Dies wurde durch Funktionalisierung des *ortho*-Phenylendiamins mit *n*-Hexylketten realisiert. Das 4,5-Dihexyl-1,2-diaminobenzol **79** wurde ausgehend von 4,5-Dibromdinitrobenzol nach Literaturvorschrift synthetisiert<sup>[206]</sup> und mit 5-Borpinakolsalicylaldehyd **61** zum vakanten Diboronsäurepinakol-dihexylsalphen **80** kondensiert. Der hellgelbe Feststoff konnte in 66% Ausbeute isoliert werden. Durch Zugabe des Nickelacetat-Tetrahydrats in Ethanol wurde das borylierte Hexylnickelsalphen **Ni-81** in 93% Ausbeute dargestellt. Das Platinderivat **Pt-81** konnte analog durch Umsetzung des vakanten Salphens mit  $\text{Pt}(\text{dmsO})_2\text{Cl}_2$  und KOAc in DMF zum entsprechenden borylierten Metallsalphen in quantitativer Ausbeute realisiert werden (Schema 44). Der Strukturbeweis der borylierten Nickel- und Platinhexylsalphene **81** konnte durch Einkristall-Röntgenbeugung erbracht werden.



**Schema 44** Synthese der *n*-Hexyl-funktionalisierten Metallsalphene **81**; i) 2.0 Äq.  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , EtOH, 50 °C, 18 h; ii) 1.5 Äq.  $\text{Pt}(\text{dmsO})_2\text{Cl}_2$ , 3.0 Äq. KOAc, DMF 50° C, 18 h.

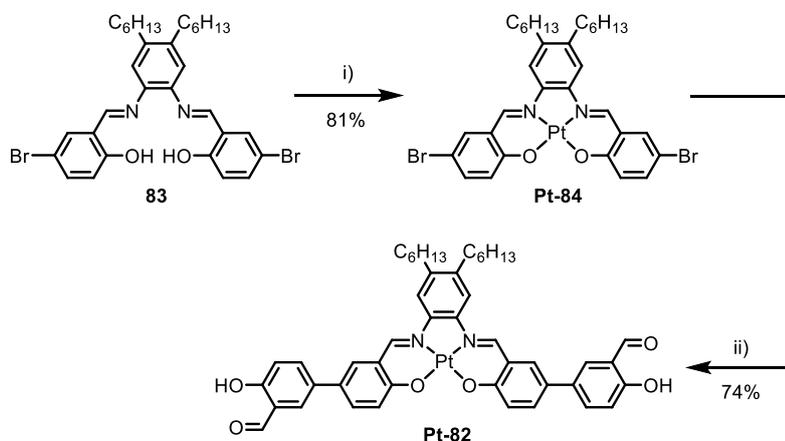
Im Zuge ihres Forschungspraktikums erarbeitete Ina Michalsky durch Variation der Lösungsmittel, Katalysatoren und Basen die nötigen Bedingungen für eine vollständige Umsetzung des Salphens zum zweifachen Salicylaldehyd. Die besten Resultate bei der Kreuzkupplung des borylierten Nickelsalphens **Ni-81** mit Bromsalicylaldehyd **59** konnten in einem 5:1 THF/Wasser-Gemisch mit 2.5 Äquivalenten des Aldehyds, 10 mol% des Palladiumkatalysators, 24 mol% des Liganden und sechs Äquivalenten Base erzielt werden (Schema 45).



**Schema 45** Palladium-katalysierte Kreuzkupplung des Nickelsalphens **Ni-81** zum Bissalicylaldehyd-Nickelsalphen **Ni-82**.

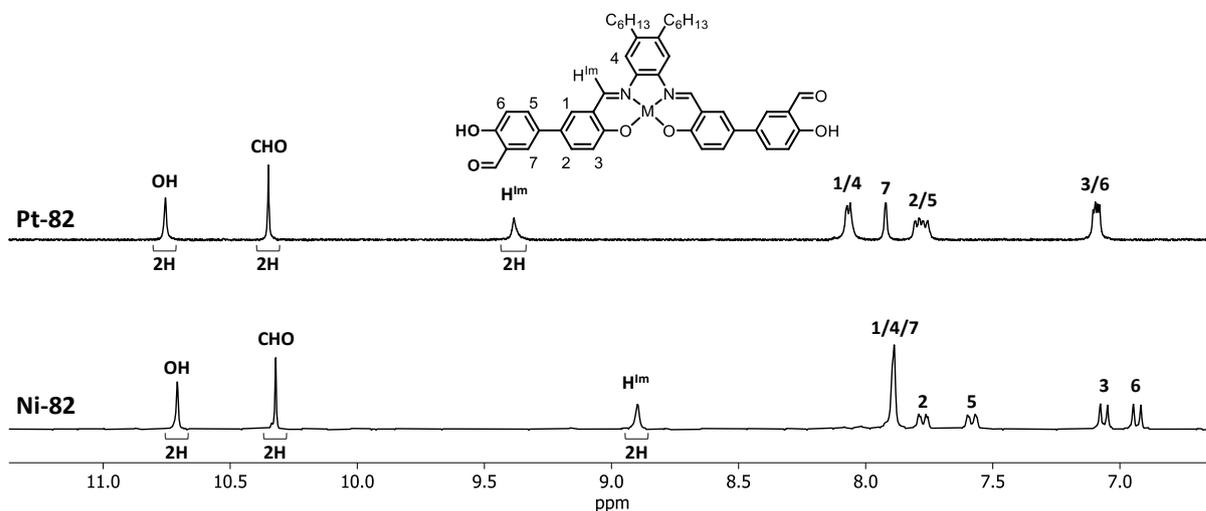
Das Rohprodukt wurde durch wässrige Aufarbeitung mit Kaliumcarbonatlösung und anschließender Filtration über Celite isoliert. Durch wiederholtes Lösen in THF und Fällen mit Methanol sowie mehrfachem Suspendieren in Methanol, Beschallen im Ultraschallbad und anschließendem Filtrieren konnte das Bissalicylaldehyd in 83% Ausbeute isoliert werden.

Das Platinsalphen wurde wie in Kapitel 3.3.3 beschrieben durch Tauschen der funktionellen Gruppen an den Kupplungsprodukten dargestellt werden. Hierbei wurde bromiertes Dihexyl-Platinsalphen analog zu Schema 44 durch Komplexierung des *cis*-Dichlorobis(dimethylsulfoxid)platins mit bromiertem Salphen **83** in DMF zum bromierten Hexyl-Platinsalphen **Pt-84** umgesetzt (Schema 46).



**Schema 46** Synthese des Bissalicylaldehyd-Platinsalphens **Pt-84**; i) 1.5 Äq.  $\text{Pt}(\text{dmsO})_2\text{Cl}_2$ , 3.0 Äq. KOAc, DMF, 50° C, 18 h; ii) 2.5 Äq. 5-Borpinakolsalicylaldehyd, 10 mol%  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$ , 24 mol%  $\text{HP}^t\text{Bu}_3\text{BF}_4$ , 6.0 Äq.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , THF/ $\text{H}_2\text{O}$ , 80 °C, 18 h.

Im nächsten Schritt wurde das funktionalisierte Platinsalphen **Pt-84** unter oben genannten Bedingungen zum Bissalicylaldehyd-Baustein **Pt-82** in 74% Ausbeute umgesetzt. Der Komplex konnte durch mehrfaches Lösen in THF, Fällen mit Methanol sowie anschließendem Filtrieren und Waschen isoliert werden.

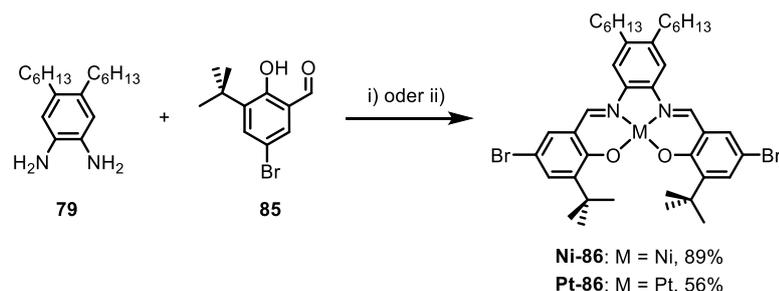


**Abbildung 63** Gegenüberstellung von Ausschnitten der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Bissalicylaldehyd-Bausteine **82** ( $\text{DMSO-}d_6$ , 500 MHz). Durch die Substitution von Nickel durch Platin ist ein deutlicher Tieffeldshift der Iminprotonen  $\text{H}^{\text{Im}}$  erkennbar. Die vollständigen Spektren sind im Anhang dargestellt.

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Bissalicylaldehyd-Salphenbausteine **82** tritt tieffeldverschoben ein charakteristisches Singulett für die **OH**-Funktionen mit einem Integralwert von 2 bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 10.71$  ppm (**Ni-82**) bzw. 10.76 ppm (**Pt-82**) auf. Bei  $\delta = 10.32$  ppm (**Ni-82**) bzw. 10.35 ppm (**Pt-82**) sind die **CHO**-Singuletts mit einem Integral von 2 vertreten, sowie breitere Singulett-Signale der Iminprotonen  $\text{H}^{\text{Im}}$  bei Verschiebungen von  $\delta = 8.90$  ppm für das **Ni-82** und deutlich tieffeldverschoben dazu das Signal des **Pt-82** bei  $\delta = 9.38$  ppm. Die signifikante Tieffeldverschiebung rührt von der Besetzung höherer Elektronenschalen des Platinions. Das Signalmuster und die Integrale der Peaks waren ausschlaggebend für den Beleg der erfolgreichen Synthese, da anhand der Integrale die zweifache Substitution des Salphens belegt werden konnte. Ferner wurden die Bausteine IR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und elementaranalytisch charakterisiert.

#### *Synthese tert-butylierter Bissalicylaldehyd-Dihexylmetallsalphen*

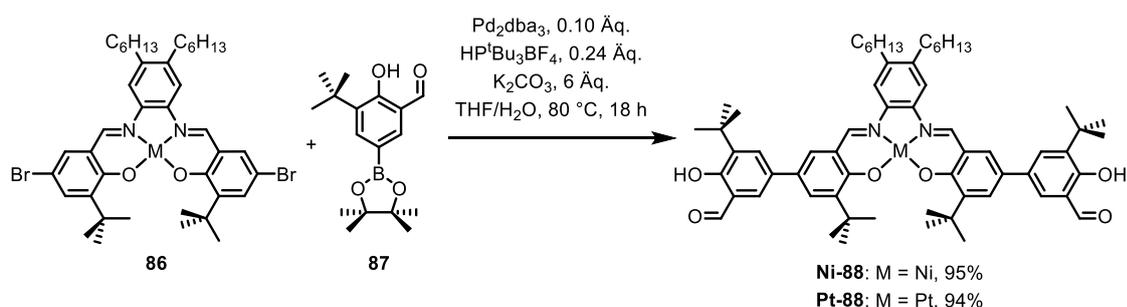
Wie in den Syntheseprozeduren beschrieben, war die Löslichkeit der zweifach funktionalisierten Metallsalphen durchgängig ein einschränkender Faktor in Bezug auf Umsatz und Reinheit der Produkte. Folglich wurde eine zusätzliche Erhöhung der Löslichkeit durch weitere Alkylgruppen angestrebt, was durch Einführung von *tert*-Butylgruppen sowohl an den Salphenbausteinen als auch den Salicylaldehyden realisiert wurde (Schema 47).



**Schema 47** Synthese der *tert*-butylierten Brom-Metallsalphen **86**. Durch Verwendung von *tert*-Butyl-substituiertem 5-Bromsalicylaldehyd sollte die Löslichkeit des Salphens weiter erhöht werden. i) 1.5 Äq. Ni(OAc)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O, EtOH, 50 °C, 18 h; ii) 1.5 Äq. Pt(dmsO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 3.0 Äq. KOAc, DMF, 50 °C, 18 h.

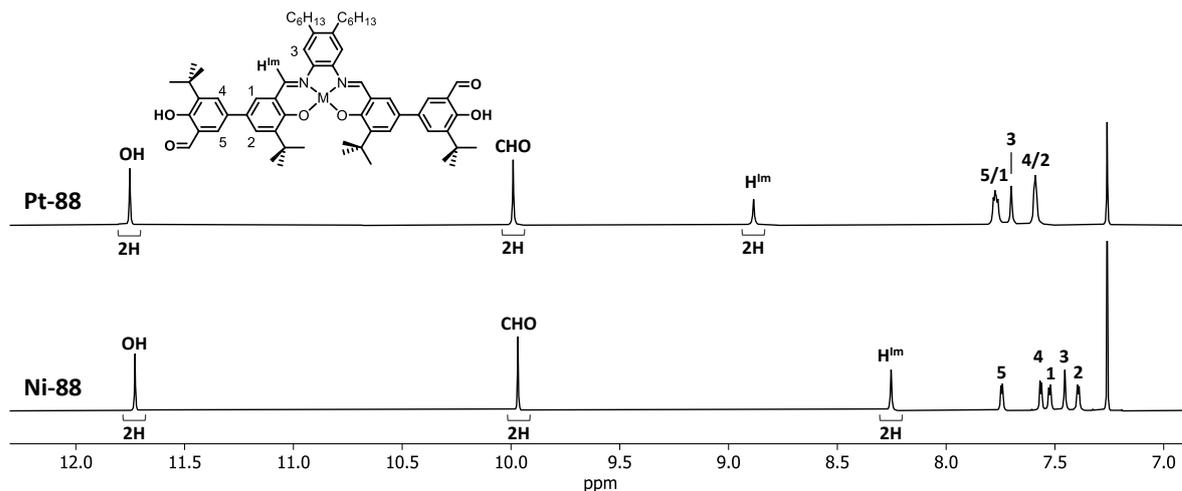
Ausgehend von Dihexyl-*o*-Phenyldiamin **79** und 5-Brom-3-*tert*-butylsalicylaldehyd **85** konnten die Nickel- und Platinsalphen **86** durch Umsetzung mit den entsprechenden Metallsalzen dargestellt werden. Das *tert*-Butyl-Nickelsalphen **Ni-86** konnte in 89% Ausbeute in Form eines tiefroten Feststoffs durch Filtration und Waschen erhalten werden. Der Platinbaustein **Pt-86** wurde als dunkelroter Feststoff in 56% Ausbeute isoliert.

Analog zu den vorangegangenen Kreuzkupplungsreaktionen wurden die *tert*-butylierten Metallsalphen mithilfe der angepassten Bedingungen nach G. Fu *et al.*<sup>[157]</sup> mit boryliertem *tert*-Butylsalicylaldehyd **87** zum zweifachen Salicylaldehyd-Metallsalphen umgesetzt (Schema 48). Die wässrige Aufarbeitung mit gesättigter Kaliumcarbonatlösung und anschließender Filtration über ein Celite-Pad erwies sich aufgrund der erhöhten Löslichkeit der Produkte als unkompliziert.



**Schema 48** Zweifache Pd-katalysierte Kreuzkupplung zu vierfach *tert*-butylierten Bissalicylaldehyd-Metallsalphen **88**.

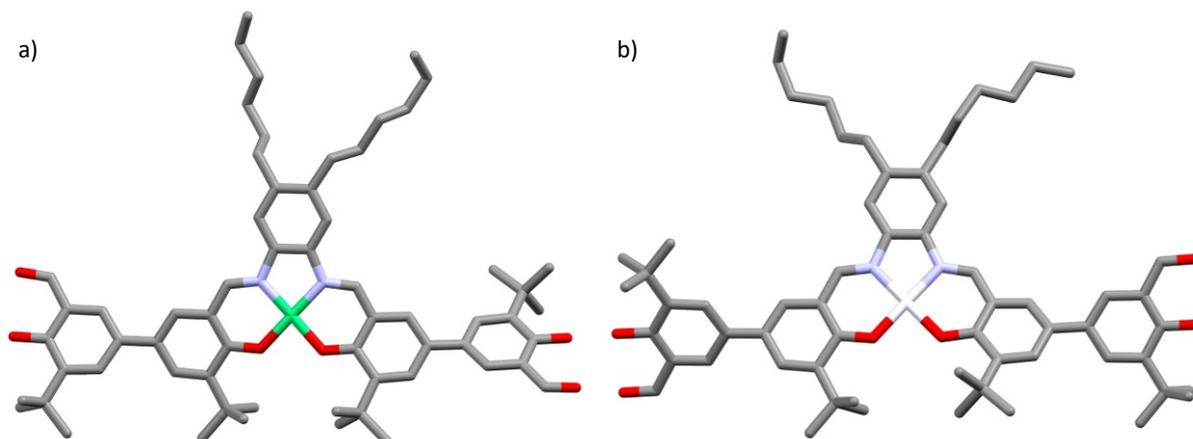
In NMR- und MALDI-Massenspektren der Rohverbindungen konnten nur marginale Signale der Nebenprodukte ausgemacht werden. Beide Verbindungen ließen sich durch Lösen in THF und Fällen mit Methanol sowie anschließender Trocknung im Hochvakuum in nahezu quantitativen Ausbeuten isolieren. Das magentafarbene Platinderivat ließ sich zusätzlich säulenchromatographisch aufreinigen, was den räumlich anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen zu verdanken ist, welche Wechselwirkungen des Salphens mit der stationären SiO<sub>2</sub>-Phase unterbinden.



**Abbildung 64** Gegenüberstellung von Ausschnitten der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der vierfach *tert*-butylierten Bissalicylaldehyd-Metallsalphen **88** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz). Die vollständigen Spektren sind im Anhang dargestellt.

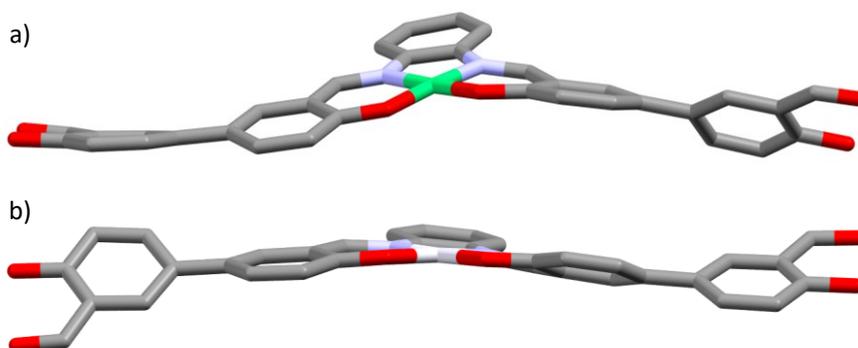
Analog zu den Bissalicylaldehyd-Metallsalphenen **82**, welche nur mit Hexylgruppen funktionalisiert wurden, konnte auch in diesem Fall die zweifache Kreuzkupplung durch  $^1\text{H}$ -NMR-Analysen belegt werden. In den Spektren sind erneut die charakteristischen Singulets der **OH**-, **CHO**- und Iminfunktionen  $\text{H}^{\text{im}}$  mit einem Integralwert von je 2 vertreten (Abbildung 64). Die deutlich erhöhte Löslichkeit ermöglicht Messungen in deuteriertem Chloroform und führt zu hochaufgelösten Spektren mit scharfen Signalen. Die vierfach *tert*-butylierten Verbindungen konnten neben IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse zudem per Einkristall-Röntgenanalyse charakterisiert und strukturell dargestellt werden (Abbildung 65).

Das Bissalicylaldehyd-Nickelsalphen **Ni-88** kristallisierte in Form roter Quader in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Molekülen des Salphens und zwei irregulär gelösten Molekülen THF pro Elementarzelle. Diese bildet ein Volumen von  $V = 2938.4 \text{ \AA}^3$  mit Kantenlängen von  $a = 10.7 \text{ \AA}$ ,  $b = 17.6 \text{ \AA}$  und  $c = 18.1 \text{ \AA}$ . Die mittlere Dichte beträgt  $\rho = 1.22 \text{ g/cm}^3$  und ist somit geringfügig niedriger als die des Platinsalphens **Pt-88**, welche eine Dichte von  $\rho = 1.32 \text{ g/cm}^3$  besitzt. Durch langsames Verdampfen einer gesättigten THF-Lösung konnten Einkristalle in Form roter Plättchen gezüchtet werden, wobei sechs Moleküle des Salphens in einer Elementarzelle der Dimensionen  $a = 19.0 \text{ \AA}$ ,  $b = 21.6 \text{ \AA}$  und  $c = 22.0 \text{ \AA}$  mit einem Gesamtvolumen von  $V = 8613.7 \text{ \AA}^3$  kristallisierten. Die Lösungsmittelmoleküle konnten hier nicht zufriedenstellend gelöst werden.



**Abbildung 65** Röntgenspektroskopisch gelöste Strukturen der *tert*-butylierten Bissalicylaldehyd-Nickel- **Ni-88** (a) und Platinsalphen **Pt-88** (b); grau: Kohlenstoff; blau: Stickstoff; rot: Sauerstoff; grün: Nickel; weiß: Platin.

Beide Bissalicylaldehyde zeichnen sich durch einen merklichen Grad an Torsion aus, was bei Betrachtung der Salphene in Seitenansicht deutlich wird (Abbildung 66). Besonders das Nickelsalphen **Ni-88** ist lateral gekrümmt, was sich auch auf die Salicylaldehydfunktionen auswirkt. Diese sind aufgrund der freien Drehbarkeit in beiden Fällen um  $180^\circ$  zueinander verdreht, was die thermodynamisch begünstigte Anordnung darstellt. Die Verdrillung des Salphen-Rückgrats und die Drehung der Salicylaldehyde lassen sich durch sterische Effekte der sperrigen *tert*-Butylgruppen an den Salphenliganden erklären, wie in Abbildung 65 dargestellt.

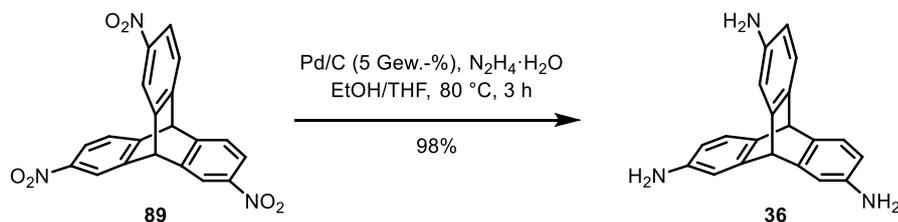


**Abbildung 66** Seitenansicht der Kristallstrukturen der Bissalicylaldehyd-Salphene: a) Nickel- **Ni-88** und b) Platinsalphen **Pt-88**; grau: Kohlenstoff; blau: Stickstoff; rot: Sauerstoff; grün: Nickel; weiß: Platin; Wasserstoffatome sowie Hexyl- und *tert*-Butylgruppen zur vereinfachten Darstellung ausgeblendet. Das Nickelsalphen **Ni-88** weist im Vergleich zum Platinsalphen **Pt-88** eine höhere laterale Krümmung auf.

Mit der erfolgreichen Darstellung dieser neuartigen Metallsalphen-Bissalicylaldehyde wurden die Grundsteine für die Synthese modularer Imin-basierter Metallsalphen-Käfigverbindungen geschaffen. Dabei wurde bereits gezeigt, welchen großen Einfluss die Löslichkeit der Bausteine auf die Umsetzung und Charakterisierung der erweiterten Salphene ausübt.

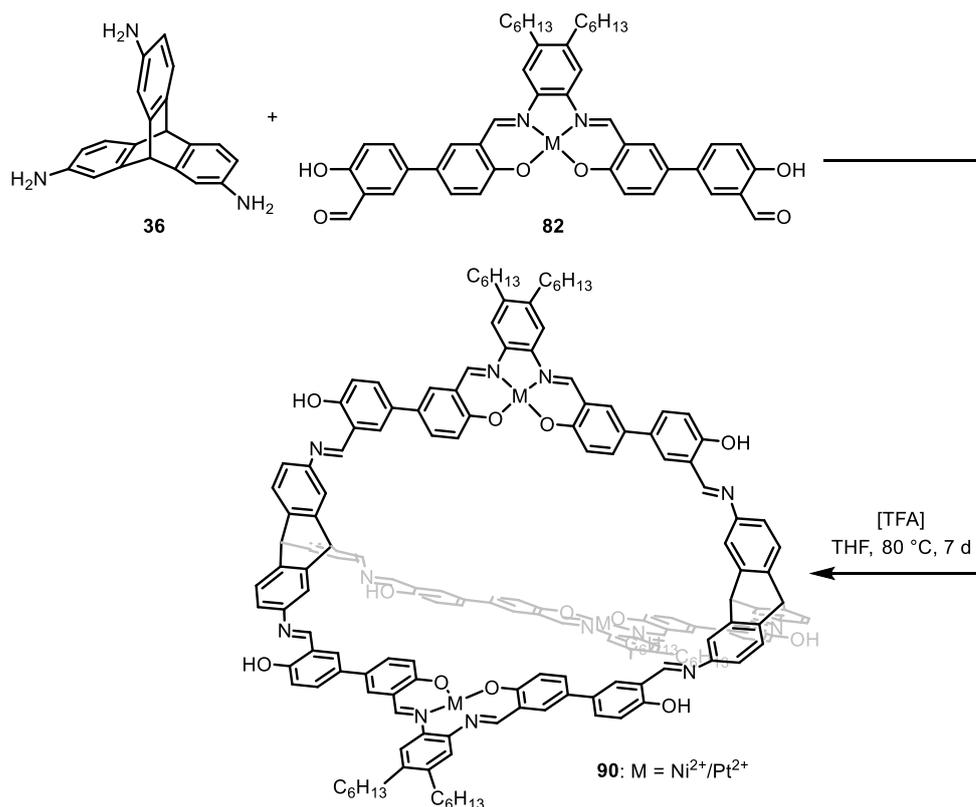
### 3.5.2. Synthese Triptycen-basierter [2+3]-Metallsalphen-Käfige mit Nickel- und Platin-Zentren

Für die Synthese Imin-basierter [2+3]-Käfigverbindungen sind neben den zweifach funktionalisierten Aldehydbausteinen dreifach substituierte Amine vonnöten. Dafür eignet sich  $C_{3v}$ -symmetrisches Triaminotriptycen **36**, welches in unserer Arbeitsgruppe häufig Anwendung in der Synthese molekularer Käfigverbindungen findet.<sup>[124, 204]</sup> Ausgehend von Triptycen wird dieses durch dreifache Nitrierung mit rauchender Salpetersäure in Essigsäure dargestellt. Dabei bildet sich ein Isomerengemisch aus  $C_s$ - und  $C_{3v}$ -symmetrischem Trinitrotriptycen, welches säulenchromatographisch und per Umkristallisation aufgetrennt werden kann.<sup>[207]</sup> Das isomerenreine 2,7,14-Trinitrotriptycen **89** wurde im Zuge dieser Arbeit freundlicherweise von Dr. Sven Elbert zur Verfügung gestellt. Durch Umsetzung mit Hydrazinhydrat in Anwesenheit von Aktivkohle mit 5 Gew.-% Palladium wurde das Trinitrotriptycen **89** zu Triaminotriptycen **36** reduziert (Schema 49). Säulenchromatographische Aufreinigung mit DCM und 5% Methanol als Eluentgemisch ergab das Triptycen **36** in 98% Ausbeute.



Schema 49 Synthese des  $C_{3v}$ -symmetrischen 2,7,14-Triaminotriptycens **36**.

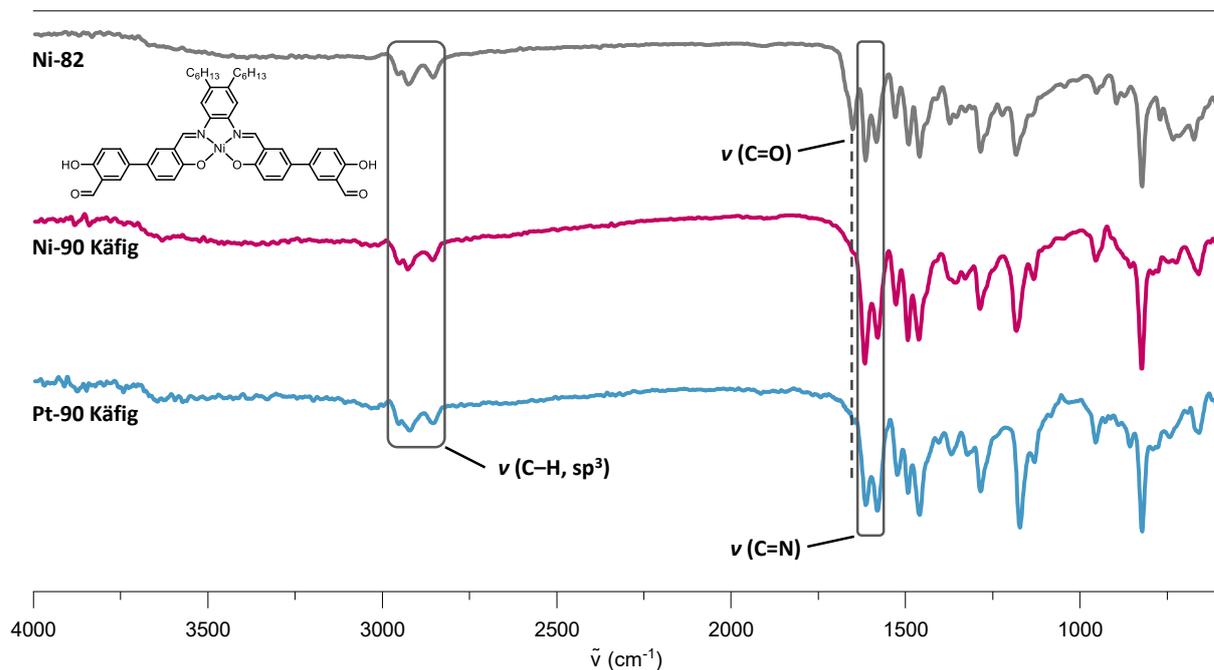
Mit der Synthese des dreifachen Amins wurde somit die nötige Grundlage für die Käfigsynthesen vervollständigt. Angelehnt an Arbeiten von Markus Schneider<sup>[205]</sup> wurden modulare Triptycen-basierte [2+3]-Metallsalphenkäfige entworfen und deren Synthese unter Zugabe katalytischer Mengen Trifluoressigsäure (TFA) in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Im Zuge ihres Forschungspraktikums führte Ina Michalsky erste Syntheserversuche eines [2+3]-Salphen-Triptycenkäfigs durch. Zwei Moleküle des Triaminotriptycens **36** und drei Moleküle des Bissalicylaldehyd-Salphens **88** wurden über sieben Tage in THF mit Konzentrationen des Triptycens zwischen 1-2 mmol/l bei 80 °C unter Argonatmosphäre geheizt (Schema 50).



**Schema 50** Schematische Darstellung eines [2+3]-Metallsalphen-Triptycenkäfigs **90**.

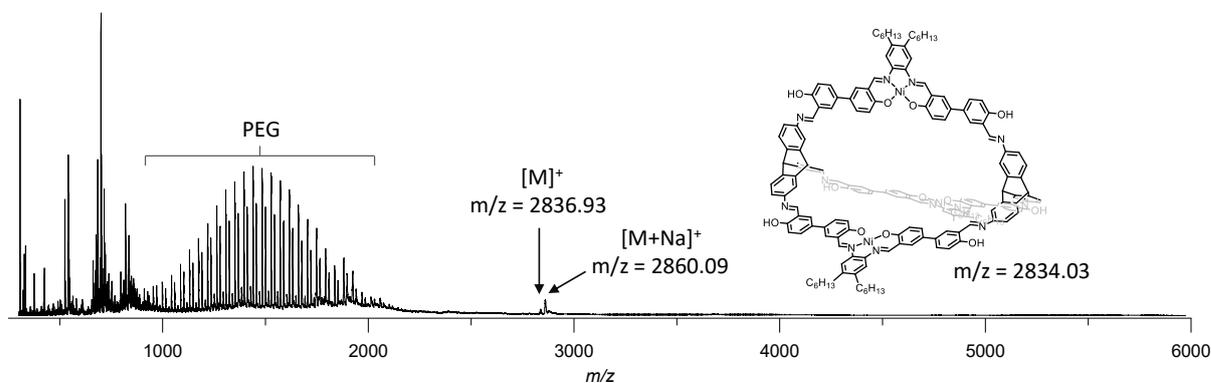
Nach Abfiltrieren der roten Verbindungen wurden diese abwechselnd in DMF und THF suspendiert und im Ultraschallbad aufbereitet. Die Niederschläge wurden abfiltriert und mit Methanol, Aceton, DCM und *n*-Pentan gewaschen. In MALDI-Massenspektren der Produkte konnten lediglich marginale Signale des Käfigs und ionischer Addukte nachgewiesen werden, was auch durch Suspendieren der Verbindungen zusammen mit DCTB-Matrix in THF sowie anschließender Ultraschallbehandlung nicht verbessert werden konnte. Die Produkte waren zudem gänzlich unlöslich in organischen Lösungsmitteln, weswegen eine Analyse per NMR-Spektroskopie nicht möglich war. Infrarotspektroskopische Analysen lassen einen nahezu vollständigen Umsatz der Salphenbausteine vermuten, was anhand der schwachen C=O-Banden bei  $\tilde{\nu} = 1651 \text{ cm}^{-1}$  (gestrichelte Linie, Abbildung 67) gefolgert werden kann. In den Spektren sind deutlich die Iminbanden, sowie Banden der  $\text{sp}^3$ -hybridisierten C–H-Schwingungen zu sehen, was für das Vorhandensein der alkylierten Salpheneinheiten spricht. Jedoch kann aufgrund der vorliegenden Analytik die Bildung polymerer Strukturen nicht ausgeschlossen werden. Auch elementaranalytisch konnte die Reinheit nicht eindeutig bestimmt werden, da eine Zuordnung der Messergebnisse nur unter Einbezug von sechs Molekülen Wasser pro Käfigmolekül erfolgen konnte. In weiteren Versuchen wurden chlorierte Lösungsmittel wie Chloroform und Dichlormethan getestet, wobei ebenfalls nur

Spuren der Produktsignale per MS-MALDI nachgewiesen werden konnten. Demnach wurden Synthesen in Lösungsmitteln höherer Polarität durchgeführt.



**Abbildung 67** ATR-IR-Spektren des Bissalicylaldehyd-Nickelsalphen **Ni-82** und der Ni- und Pt-Käfigverbindungen **90**. Die reduzierte Intensität der C=O-Bande in den Produkten **Ni-90** und **Pt-90** lässt auf fast vollständigen Umsatz schließen.

Bei Synthesen in 1,4-Dioxan, DMSO und deuteriertem DMSO- $d_6$  wurden rote Feststoffe isoliert, welche wie zuvor nicht löslich waren und keine Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erzeugten. Vielversprechend hingegen waren Synthesen in Dimethylformamid und Dimethylacetamid (DMAC). In den MALDI-TOF-Massenspektren konnten Signale detektiert werden, welche mit einer geringen Abweichung von  $m/z = 3$  dem Nickelsalphenkäfig **Ni-90** zugewiesen werden konnten (Abbildung 68). Weitere Signale bei  $m/z = 2860.09$  und  $2876.90$  können den jeweiligen ionischen Addukten mit  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  zugewiesen werden.

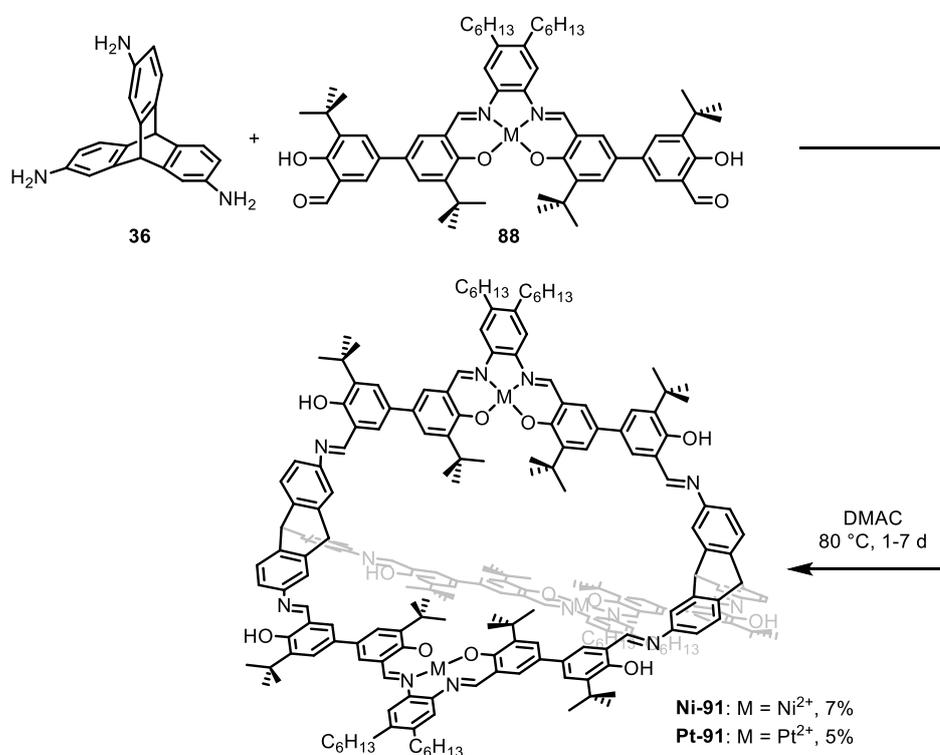


**Abbildung 68** MALDI-TOF-Massenspektrum (linearer Modus, positiv) der Verbindung der Käfigsynthese **Ni-90** in DMAC; PEG = Polyethylenglykol, Kalibrierungsstandard.

Die Ergebnisse dieser Synthesen zeigen, dass sich Metallsalphenkäfige bevorzugt in polaren Lösungsmitteln bilden. Jedoch kann hier nicht von vollständigem Umsatz der Bausteine zu molekularen Käfigen ausgegangen werden, da diese nicht löslich sind und die Polymerbildung anhand der gegebenen Analysen nicht ausgeschlossen werden kann. Gassorptionsmessungen der Verbindungen ergaben spezifische Oberflächen von maximal  $S_{A_{BET}} = 26 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  in flüssigem Stickstoff, was nicht für ein Vorliegen reiner Käfigverbindungen spricht, da hier aufgrund der gebildeten Kavität höhere spezifische Oberflächen erwartet würden. Zur Beleuchtung der Vorgänge wurden weitere Versuche mit variierenden Reaktionszeiten durchgeführt. Durch tägliche Probenentnahme konnte gezeigt werden, dass die Kafigbildung nach drei Tagen vollendet war. Es konnte jedoch keine Zunahme an Ausbeute beobachtet werden. Ferner wurden Synthesen ohne Zugabe der Trifluoressigsäure untersucht, was ebenfalls keinen Einfluss auf die Kafigbildung hatte.

#### Synthese löslicher [2+3]-Metallsalphen-Triptycenkäfige

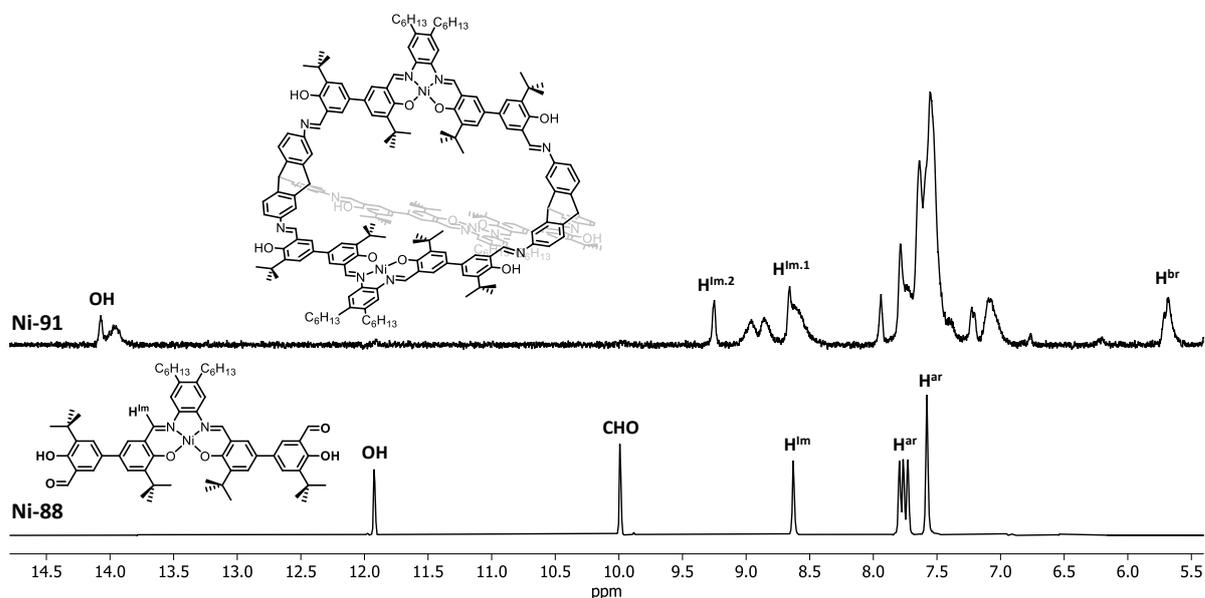
Wie zuvor bei den Bausteinsynthesen scheint die Löslichkeit auch hier ein entscheidendes Kriterium für die erfolgreiche Bildung der Käfigverbindungen zu sein. Demnach wurde im weiteren Verlauf der Kafigsynthesen auf die mehrfach alkylierten Salphenbausteine zurückgegriffen (Schema 51).



**Schema 51** Synthese *tert*-butylierter [2+3]-Metallsalphenkäfige 91. Die *tert*-Butyl-Gruppen sollen die Löslichkeit der Käfige erhöhen, um den Umsatz und die Aufreinigung zu verbessern, sowie die Charakterisierung zu erleichtern.

Aufgrund der oben beschriebenen Beobachtungen wurden die Synthesen in DMAC bei 80 °C mit und ohne Zugabe von Trifluoressigsäure in einer Argonatmosphäre durchgeführt. Die Reaktionslösungen waren dabei durchgehend klar und tiefrot gefärbt. Bei Synthese der Käfige mit den *tert*-butylierten Aldehydbausteinen konnten bereits nach einem Tag Signale der Käfigverbindungen im MALDI-MS-Spektrum beobachtet werden. Im Fall des Nickelkäfigs **Ni-91** wurde die Reaktion nach sieben Tagen durch Zugabe von Methanol beendet, wobei feiner roter Feststoff ausfiel. Untersuchungen zeigten, dass eine Erhöhung der Reaktionszeit keine Verbesserung der Ausbeute mit sich brachte. Der Feststoff wurde über eine Por-5-Glasfritte abfiltriert und mehrfach mit Methanol und Diethylether gewaschen, da der Aldehydbaustein **Ni-88** im Gegensatz zum Käfig **Ni-91** Löslichkeit in Diethylether zeigte.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts sind deutliche Anzeichen des gewünschten Käfigs auszumachen (Abbildung 69). Am stärksten tieffeldverschoben finden sich Signale der **OH**-Gruppen bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 14.07$  ppm. Die starke Entschirmung dieser Protonen ist auf Wasserstoffbrückenbindungen mit den Stickstoffatomen der Käfig-bildenden Iminfunktionen  $\text{H}^{\text{Im.2}}$  zurückzuführen. Dessen Signale treten bei einer Verschiebung von  $\delta = 9.25$  ppm auf, gefolgt von den Iminprotonen der Salphene  $\text{H}^{\text{Im.1}}$  bei  $\delta = 8.66$  ppm. Neben den aromatischen Protonen sind zudem die markanten Signale der Brückenkopffprotonen des Triptycens  $\text{H}^{\text{br}}$  bei  $\delta = 5.68$  ppm zu finden.



**Abbildung 69** Vergleich der Ausschnitte der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Salphenbausteins **Ni-88** mit dem Rohprodukt des Nickelkäfigs **Ni-91** (THF- $d_8$ , 300 MHz). Das Fehlen des Aldehydsignals und die Tieffeldverschiebung der Hydroxysignale deuten auf einen vollständigen Umsatz des Dialdehyds **Ni-88** hin.

Im Vergleich mit dem Spektrum des Bissalicylaldehydbausteins **Ni-88** zeigt sich, dass im Rohspektrum des Käfigs **Ni-91** nahezu kein Präkursor mehr vorhanden ist, was an den fehlenden Signalen der **OH**- und **CHO**-Protonen zu erkennen ist.

Deutlich zu erkennen im Spektrum sind jedoch zusätzliche Signale von Verunreinigungen, welche nicht dem Käfig zugehörig sind. So zum Beispiel die breiten Signalen neben dem der **OH**-Gruppen bei  $\delta = 13.96$  ppm sowie den beiden undefinierten Signalen zwischen den CHN-Funktionen bei  $\delta = 8.96$  und  $8.85$  ppm. Diese Verunreinigungen konnten weder durch wiederholtes Lösen und Fällern noch durch Filtrieren und Waschen mit verschiedenen Lösungsmitteln entfernt werden. Aufgrund der Annahme, dass es sich hierbei um oligomere und polymere Nebenprodukte und möglicherweise größere Käfigfragmente handelt, wurde die Rohsubstanz per Gelpermeationschromatographie (GPC) in THF aufgetrennt (Abbildung 70).

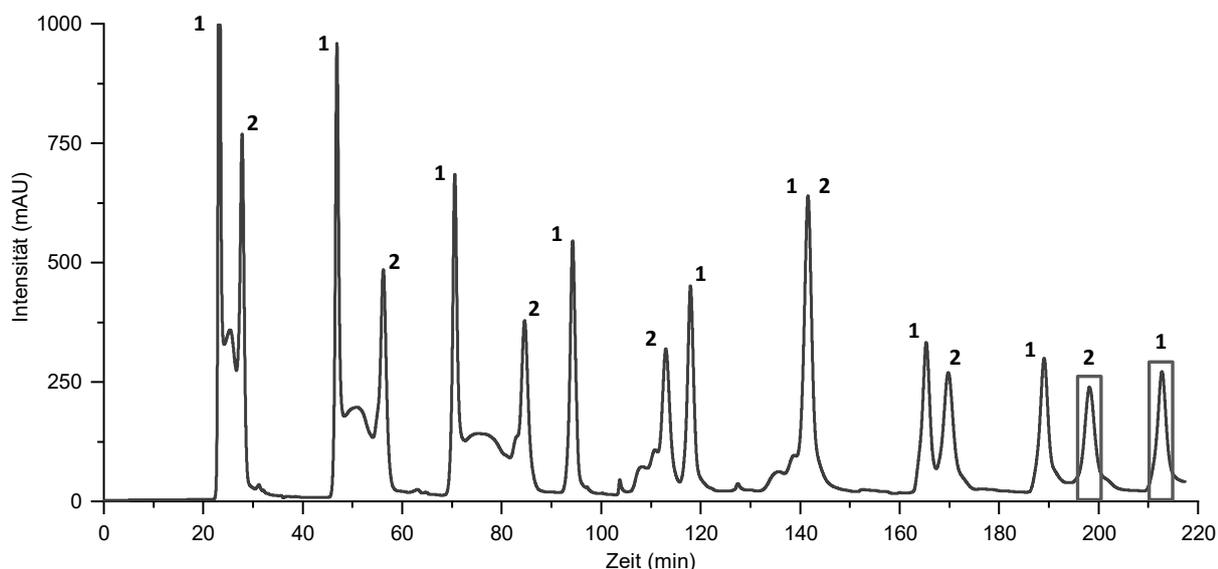
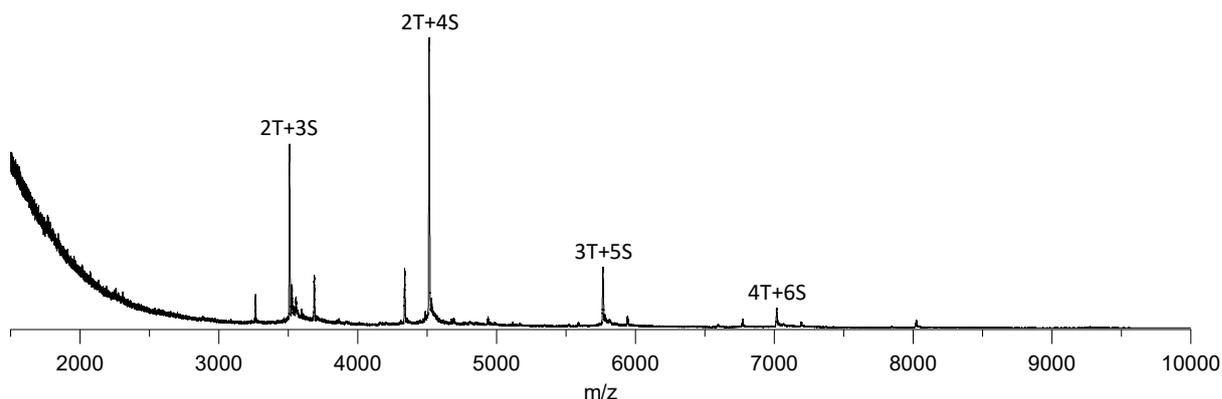


Abbildung 70 Gelpermeationschromatogramm der Auftrennung des Ni-Käfiggemischs **Ni-91** in THF.

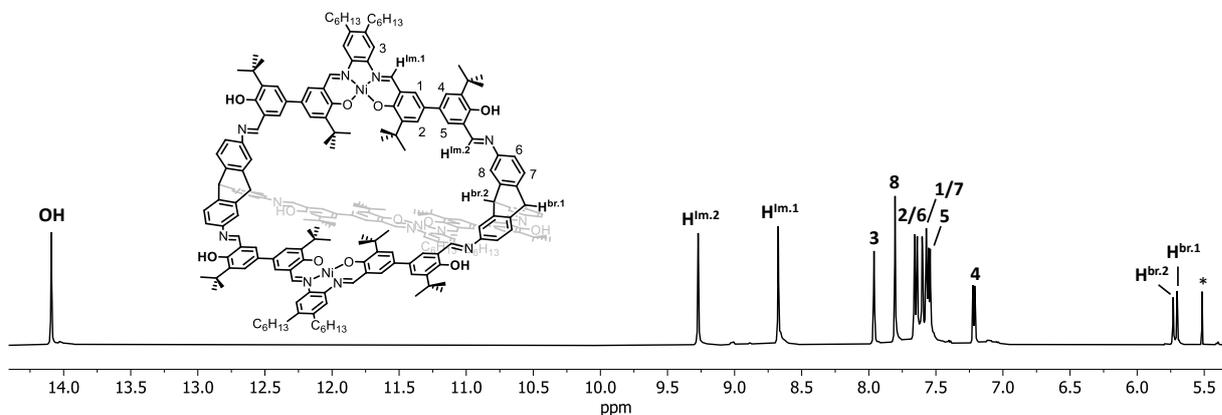
Bei Auftragen des Gemischs auf die GPC-Säule konnte der erste Peak **1** nach einer Retentionszeit von  $t_R = 23.4$  min detektiert werden, gefolgt von einer breiten Bande, sowie einem weiteren Peak **2** bei einer Retentionszeit von  $t_R = 27.8$  min. Die breite mittlere Bande wurde nach drei Zyklen abgetrennt und die beiden scharfen Peaks nach weiteren vier Zyklen gesammelt, als diese vollständig separiert waren. Massenspektrometrische Analysen zeigten, dass sich im Eluat der breiten Bande der [2+3]-Käfig und größere Fragmente bis hin zum [4+6]-Käfig befanden (Abbildung 71).



**Abbildung 71** MALDI-TOF-Massenspektrum (linearer Modus, positiv) der mittleren breiten Bande der GPC-Auftrennung des [2+3]-Nickelkäfigs **Ni-91**; (2T+3S gleichbedeutend mit 2 Triptycenen + 3 Salphen).

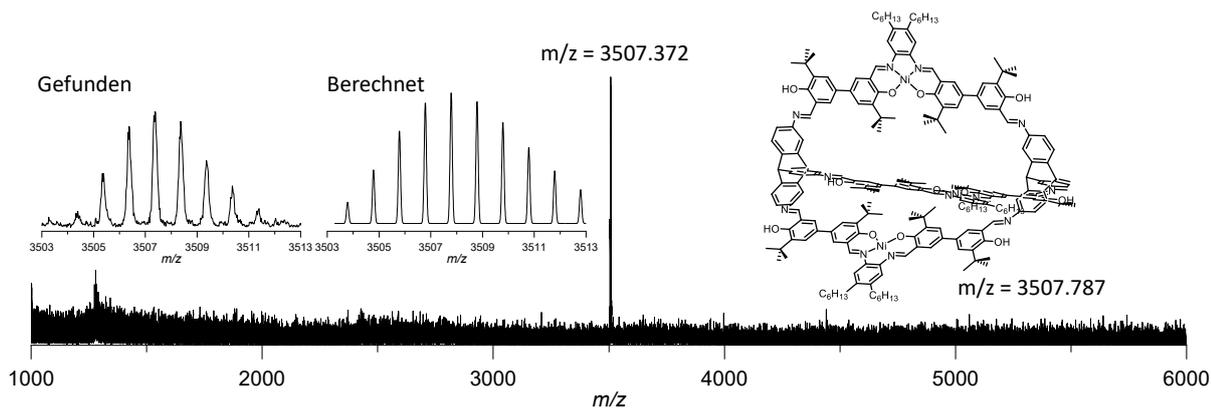
Dies lässt sich durch das geringere verfügbare Diffusionsvolumens erklären, wonach bei GPC-Trennungen zuerst größere Moleküle und Partikel eluieren.<sup>[208]</sup> Es zeigte sich, dass die verschiedenen Fragmente und Moleküle in gleichem Maße eluieren, wobei es zu Überschneidungen kommt, sodass die verschiedenen Anteile im Massenspektrum auftreten.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des ersten Peaks **1** sind Nebenprodukte der Käfigsynthese zu sehen, welche nicht eindeutig zugeordnet werden konnten. Die Vermutung liegt nahe, dass es sich um eine größere Verbindung handelt, möglicherweise die [4+3]-Käfigverbindung oder polymeres Material. Im MALDI-TOF-Spektrum konnten keine Verbindungen dieser Art identifiziert werden. Der rote Feststoff des zweiten Peaks **2** wurde in DCM gelöst, mit Methanol gefällt, filtriert und mit Methanol gewaschen, um Lösungsmittelreste und BHT-Stabilisator (BHT: Butylhydroxytoluol, als Zusatz verhindert es die Peroxidbildung des THF) zu entfernen. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des zweiten Peaks **2** zeigt den nahezu reinen [2+3]-Nickelsalphenkäfig mit geringen Verunreinigungen (Abbildung 72). Diese Verunreinigungen konnten selbst nach wiederholten Aufreinigungsprozessen und Durchlaufen an der GPC nicht vollständig entfernt werden.



**Abbildung 72**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des [2+3]-Nickelsalphen-Triptycenkäfigs **Ni-91** (THF- $d_6$ , 600 MHz). \*DCM.

Diese Verunreinigungen stellen möglicherweise Rückstände der Nebenprodukte oder Zersetzungsprodukte der Käfigverbindung dar. Die repräsentativen funktionellen OH-Gruppen sowie die Käfig-Imin- ( $H^{Im.2}$ ) und Salphen-Imin-Funktionen ( $H^{Im.1}$ ) sind jeweils mit einem Integralwert von 6 bei den oben beschriebenen chemischen Verschiebungen vertreten. Die Signale der innen- und außengerichteten Brückenkopfprotonen an den Triptycenkörpern sind bei Verschiebungen von  $\delta = 5.73$  und  $5.70$  ppm mit einem Integral von je 2 bestimmt worden.

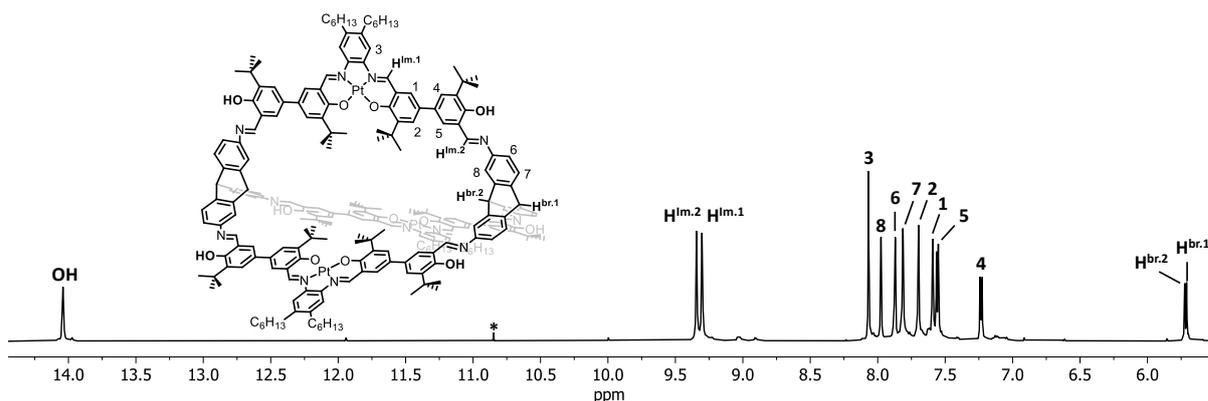


**Abbildung 73** MALDI-TOF-Massenspektrum (Reflektormodus, positiv) des [2+3]-Nickelsalphen-Triptycenkäfigs **Ni-91**. Die Ausschnitte repräsentieren das gefundene (links) und simulierte (rechts) Isotopenmuster der Käfigverbindung.

Das MALDI-TOF-Massenspektrum des Käfigs **Ni-91** zeigt einen einzigen Peak hoher Intensität bei einem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von  $m/z = 3507.372$ , was mit einer Abweichung von 0.415 dem des Käfigs entspricht, für welchen ein Verhältnis von  $m/z = 3507.787$  berechnet wurde (Abbildung 73). Das gefundene Isotopenmuster des Nickelkäfigs **Ni-91** (Ausschnitt links) weist eine hohe Übereinstimmung mit dem simulierten auf (Ausschnitt rechts). Der Käfig konnte somit nach Auftrennung und Aufreinigung per GPC und Ultraschall in einer Gesamtausbeute von 7% isoliert werden. Die Reinheit des Käfigs konnte per Elementaranalyse und Infrarotspektroskopie bestätigt werden.

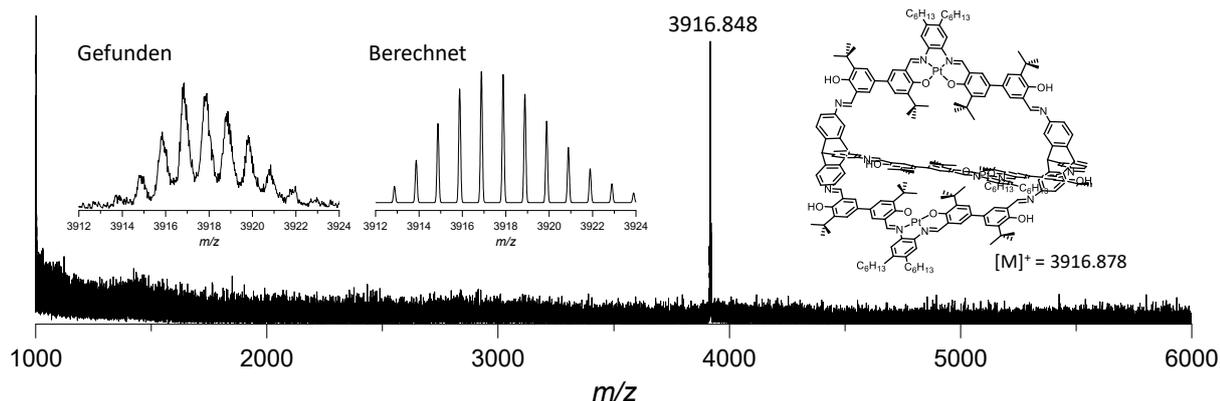
Im Fall des Platinkäfigs **Pt-91** wurde das Reaktionsgemisch über Nacht bei  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Im Reaktionsgemisch der Käfigsynthese konnte nach Abkühlen der Lösung nach einem Tag die Bildung feiner roter Kristallnadeln beobachtet werden. Nach drei Tagen begann zudem roter amorpher Feststoff auszufallen, weswegen die Kristalle vorher per Filtration abgetrennt, mit wenig kaltem DMAC sowie Methanol und Diethylether gewaschen wurden. Dabei ergab sich eine Ausbeute von 5% für das kristalline Material. Bei Untersuchung des amorphen Präzipitats stellte sich heraus, dass es sich um die gleiche Verunreinigung wie im Fall des Nickelkäfigs handelte.

Eine NMR-spektroskopische Analyse der Kristalle zeigte, dass es sich um den Platinkäfig **Pt-91** handelt (Abbildung 74).



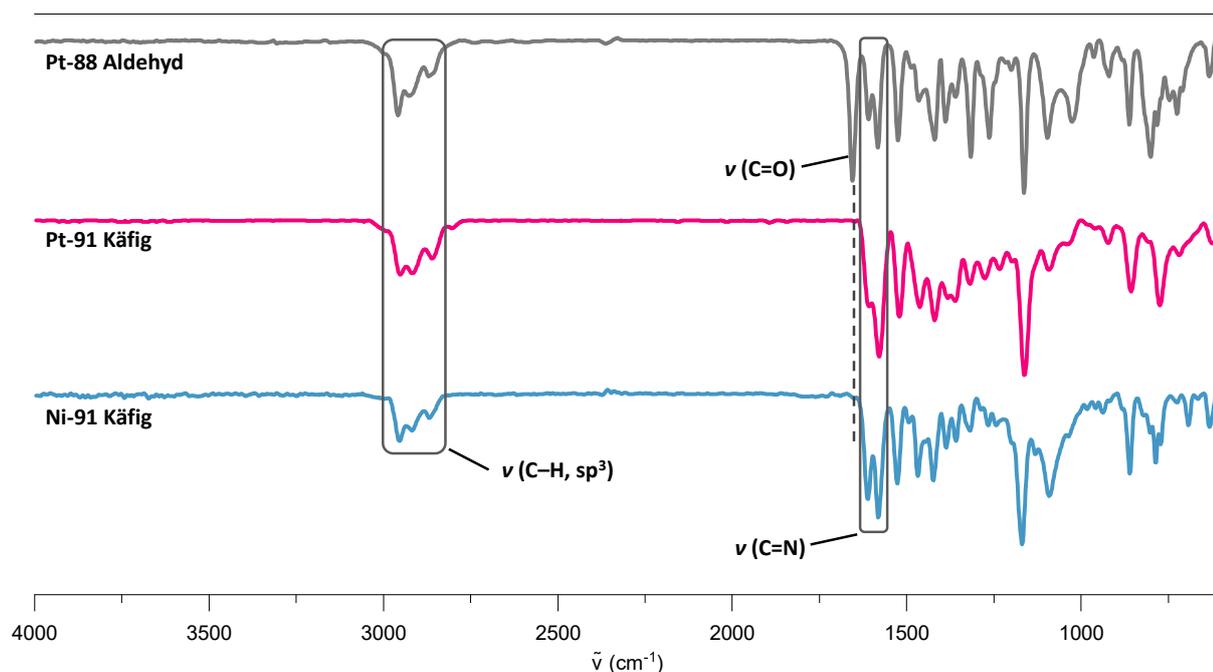
**Abbildung 74**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Kristalle des *tert*-butylierten Platinsalphen-Käfigs **Pt-91** ( $\text{THF-}d_8$ , 600 MHz). \*THF-Peroxid.

Analog zum Nickelkäfig erscheinen im Tieffeld des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums des Platinkäfigs **Pt-91** die Signale der **OH**-Funktionen bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 14.04$  ppm, gefolgt von den Signalen der Imin-Käfigprotonen ( $\text{H}^{\text{Im.2}}$ ) und der Salphen-Iminfunktion ( $\text{H}^{\text{Im.1}}$ ) bei Verschiebungen von  $\delta = 9.34$  bzw.  $9.30$  ppm. Die nahezu identische Lage der Iminprotonensignale ist hier auf die Elektronenkonfiguration des Platinkations zurückzuführen. Durch Besetzung der f-Orbitalschalen ist der räumliche Anspruch der Elektronenhülle stark vergrößert und führt somit zu einem stärkeren elektronenziehenden Effekt. Im Fall des Nickelkäfigs weisen die Verschiebungen eine Differenz von  $\Delta\delta = 0.59$  ppm auf, da das Signal des Salphen-Iminprotons ( $\text{H}^{\text{Im.1}}$ ) weniger tieffeldverschoben liegt. Dies ist anhand der vereinfachten  $[\text{Ar}] 3d^8$ -Elektronenkonfiguration des Nickel(II)-Kations zu erklären. Ferner sind beim Platinkäfig **Pt-91** die inneren und äußeren Brückenkopfprotonen bei  $\delta = 5.72$  bzw.  $5.71$  ppm zu finden. Neben Lösungsmittelresten des DMAC sowie Spuren des THF-Peroxids (\*) sind leichte Verunreinigungen analog zum **Ni-91** zu sehen, welche auf Nebenprodukte und Eduktrückstände zurückzuführen sind. Das MALDI-TOF-Massenspektrum der isolierten Kristalle zeigt einen einzigen intensiven Peak bei  $m/z = 3916.848$ , welcher mit einer Abweichung von  $0.030$  dem berechneten Wert des Platinkäfigs von  $m/z = 3916.878$  zugewiesen werden kann (Abbildung 75). Die dargestellten Isotopenmuster des gefundenen (links) und eines simulierten Spektrums (rechts) zeichnen sich durch eine hohe Übereinstimmung aus.



**Abbildung 75** MALDI-TOF-Massenspektrum (Reflektormodus, positiv) des [2+3]-Platinsalphen-Triptycenkäfigs **Pt-91**. Die Ausschnitte repräsentieren das gefundene (links) und simulierte (rechts) Isotopenmuster der Käfigverbindung.

In den ATR-IR-Spektren der *tert*-butylierten Metallsalphenkäfige zeichnen sich deutlich die charakteristischen Banden der Iminschwingungen C=N sowie die Banden der  $sp^3$ -hybridisierten C–H-Schwingungsmoden ab (Abbildung 76).

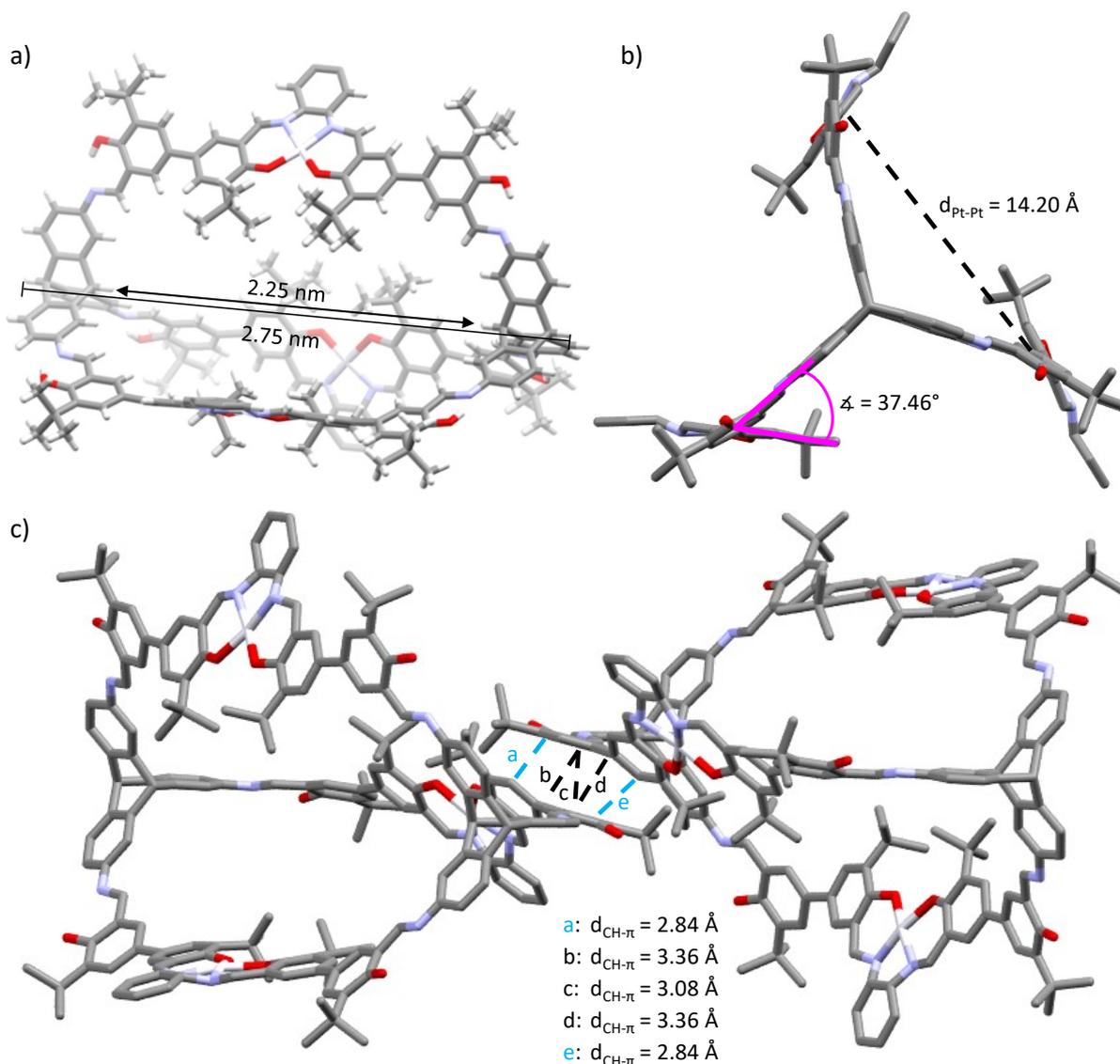


**Abbildung 76** ATR-IR-Spektren der *tert*-butylierten [2+3]-Metallsalphen-Triptycenkäfige **91** und des Bissalicylaldehyd-Platinsalphen-Präkursors **Pt-88**.

Der Vergleich mit dem Spektrum des Bissalicylaldehyd-Platinsalphenbausteins **Pt-88** verdeutlicht den vollständigen Umsatz zu den Iminkäfigen, was anhand der fehlenden C=O-Schwingungsbande (gestrichelte Linie) auszumachen ist.

Einen Strukturbeweis für die Synthese des Platinkäfigs **Pt-91** lieferte die röntgenspektroskopische Analyse der isolierten Kristalle (Abbildung 77). Der Käfig kristallisierte in Form roter Quader in der hexagonalen Raumgruppe  $P6_3/m$  mit zwei

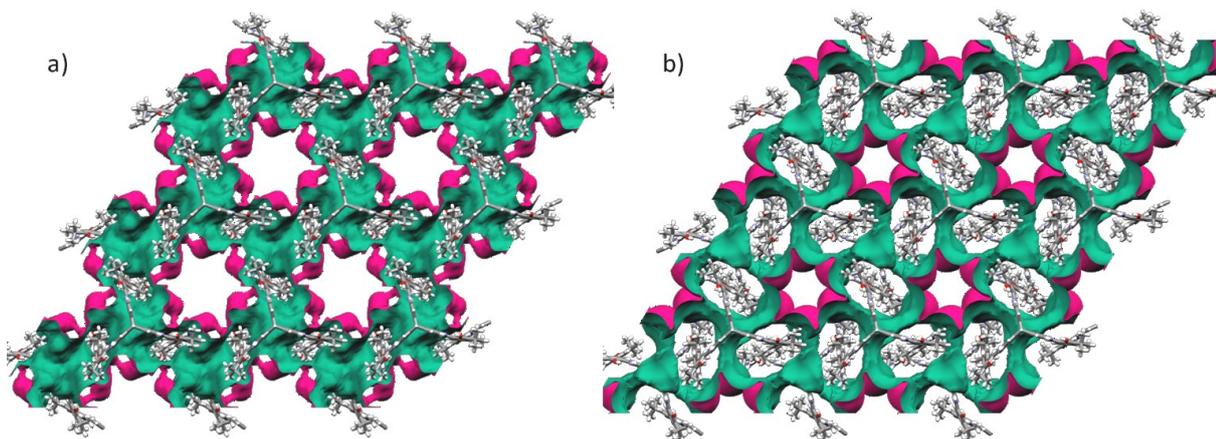
Molekülen des Käfigs pro Elementarzelle. Diese besitzt ein Volumen von  $V = 18180.79 \text{ \AA}^3$  mit Kantenlängen von  $a = b = 23.81 \text{ \AA}$  und  $c = 37.02 \text{ \AA}$  und einer Dichte  $\rho = 0.62 \text{ g/cm}^3$ .



**Abbildung 77** Darstellung der Kristallstruktur des Platinkäfigs **Pt-91** als Stabmodell; a) Alleinstehendes Käfigmolekül; b) Seitenansicht entlang der c-Achse mit Abständen der Platinatome und Torsionswinkel der Salpheneinheiten; c) CH- $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen zwei Käfigmolekülen im Kristallgitter; grau: Kohlenstoff; blau: Stickstoff; rot: Sauerstoff; weiß: Platin; Wasserstoffatome bis auf a) zur vereinfachten Ansicht nicht dargestellt.

In der Darstellung als Stabmodell zeigt sich der [2+3]-Salphen-Triptycenkäfig mit stark verzerrten Kopfgruppen an den Phenylendiamin-Brücken der Salphene (Abbildung 77a). Die *n*-Hexylketten sind dabei so sehr verzerrt und fehlgeordnet, dass sie nicht modelliert werden konnten. Der Käfig hat eine Länge von  $d = 2.25 \text{ nm}$  gemessen an den inneren bzw.  $d = 2.75 \text{ nm}$  gemessen an den äußeren Brückenkopfprotonen. In der Ansicht entlang der c-Achse der Elementarzelle (Abbildung 77b) ist eine Torsion der Salpheneinheiten gegenüber des  $C_{3v}$ -symmetrischen Triptycenrückgrats des Käfigs um einen Winkel von  $37.46^\circ$  entlang

der C-C-Bindungsachse zwischen dem Salphenliganden und der Salicylaldehydgruppen zu beobachten. Diese Drehung lässt sich durch die Repulsion der *tert*-Butylgruppen im Inneren des Käfigs erklären, was zu der energetisch günstigeren Konformation führt. Die drei Platinatome stehen sich dabei in einem Abstand von  $d_{\text{Pt-Pt}} = 14.20 \text{ \AA}$  gegenüber. Bei Simulation der Packungsstruktur der Elementarzelle (Abbildung 77c) lassen sich die intermolekularen Wechselwirkungen darstellen. Zwei Moleküle des Platinkäfigs überlappen dabei entlang der Salicylaldehydeinheiten und bilden fünf CH- $\pi$ -Bindungen verschiedener Art aus. Zum einen lassen sich zwei Wechselwirkungen **a** und **e** zwischen den äußeren Phenoxyringen der Salphene mit Wasserstoffatomen der Triptycene in *ortho*-Position zu den Iminbindungen mit Abständen von  $d_{\text{CH-}\pi} = 2.84 \text{ \AA}$  ausmachen. Des Weiteren finden sich drei intermolekulare Wechselwirkungen **b**, **c** und **d** zwischen den aromatischen Ringen der Salicylaldehydfunktionen mit Abständen zwischen  $d_{\text{CH-}\pi} = 3.08\text{-}3.36 \text{ \AA}$ .

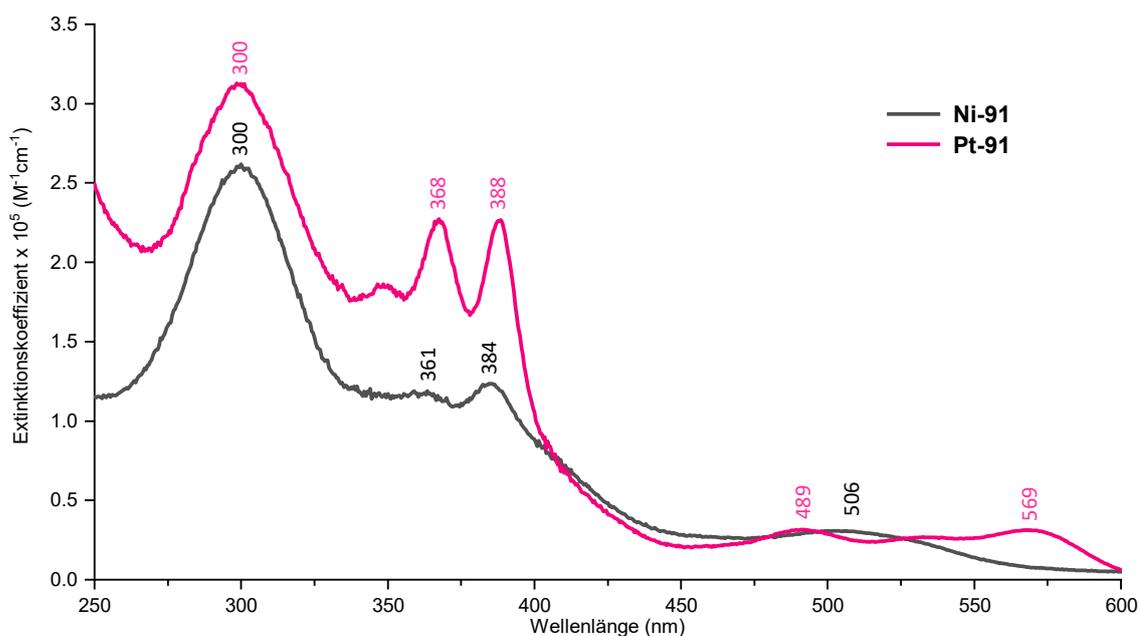


**Abbildung 78** Darstellung einer 3x3x3-Packung der Kristallstruktur des Platinkäfigs **Pt-91** entlang der c-Achse a) mit der Kontaktfläche einer hypothetischen Kugel mit einem Radius von 1.2 Å und b) der zugänglichen Oberfläche eines Lösungsmittelmoleküls mit einem Radius von 1.8 Å.

Durch Simulation der Hohlräume im Kristallgitter lassen sich zugängliche Oberflächen hypothetischer Kugeln simulieren. In einer 3x3x3-Packung des Platinkäfigs wurde die Kontaktfläche einer Kugel mit einem Radius von 1.2 Å berechnet (Abbildung 77a). Dabei zeigt sich, dass die Packung des Käfigs hexagonale Porengänge entlang der c-Achse bildet. Diese Hohlräume existieren jedoch nur rein hypothetisch, da die Poren mit den Hexylketten der Salpheneinheiten ausgefüllt sein würden, welche in der Kristallstruktur nicht modelliert werden konnten. Ähnliches gilt bei der Simulation der zugänglichen Oberfläche eines Lösungsmittelmoleküls mit 1.8 Å Radius (Abbildung 78b). Die hier dargestellten Porengänge sind schmäler als die der simulierten Kontaktfläche der 1.2 Å Kugeln und lassen ebenfalls die nicht dargestellten Hexylketten außer Acht.

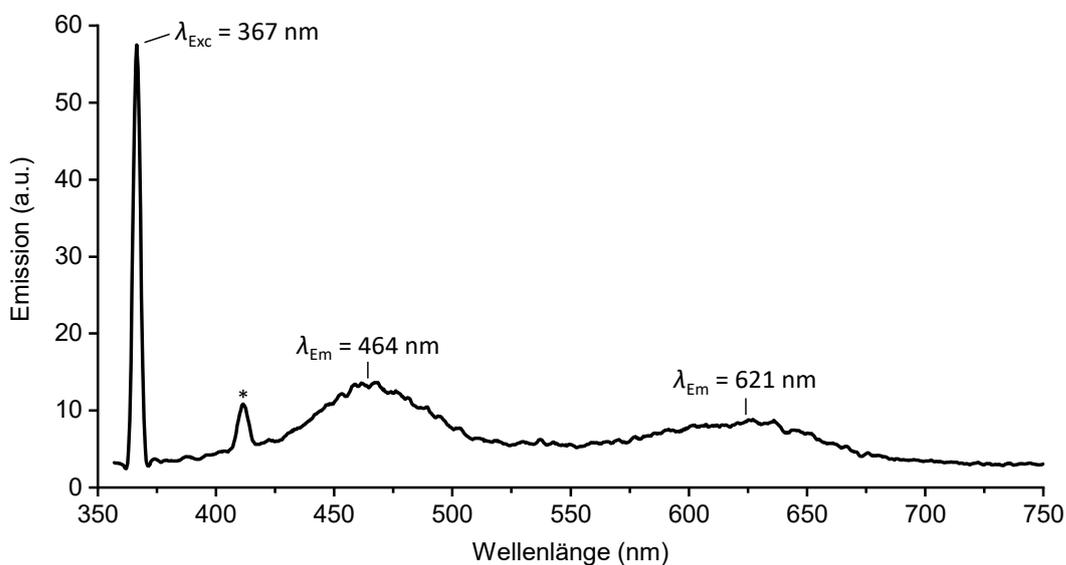
### 3.5.3. Absorptionsspektroskopische Untersuchungen der Käfigverbindungen

Aufgrund ihrer ausgeprägten Farbigkeit sind Übergangsmetallkomplexe seit geraumer Zeit im Blickfeld der Materialforschung in Bezug auf deren Verwendung in optoelektronischen Anwendungen. Metallkomplexe wurden eingehend auf ihre optoelektronischen und photophysikalischen Eigenschaften untersucht.<sup>[209]</sup> Dabei stellte sich heraus, dass organische Metallkomplexverbindungen in einer Vielzahl von Bereichen Anwendung finden können. Sie werden beispielsweise in Solarzellen,<sup>[209e]</sup> organischen Leuchtdioden (OLED, engl. *Organic Light-Emitting Diode*),<sup>[209b]</sup> oder elektrophosphoreszenten Materialien<sup>[209d]</sup> verwendet, wobei die Beeinflussung der optoelektronischen Eigenschaften durch Funktionalisierung der Ligandensysteme und Variation der komplexierten Metallionen erfolgt. Als besonders interessant erwiesen sich in dem Zusammenhang Salen- und Salphenkomplexe mit Ni(II)- oder Pt(II)-Zentren, welche sich durch hohe Effizienz in Bezug auf Absorption und Photolumineszenz auszeichnen.<sup>[210]</sup> Aus diesem Grund sollten die hier synthetisierten [2+3]-Salphenkäfige auf deren absorptionsspektroskopische Eigenschaften untersucht werden. Aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit, konnten von den Hexyl-funktionalisierten Käfigverbindungen ohne zusätzliche *tert*-Butylgruppen keine Absorptionsmessungen durchgeführt werden. Dahingegen ließen sich die *tert*-Butyl-funktionalisierten Käfige in verschiedenen Lösungsmitteln lösen und per UV/Vis-Spektroskopie charakterisieren (Abbildung 79).



**Abbildung 79** UV/Vis-Spektren der [2+3]-Metallsalphenkäfige **91** in DCM. Im Gegensatz zum Nickelsalphen-Käfig **Ni-91** weist das Platin-Derivat **Pt-91** zwei ausgeprägte lokale Absorptionsmaxima bei 368 und 388 nm auf.

Im Spektrum des [2+3]-Nickelkäfigs **Ni-91** tritt eine intensive Bande bei einer Wellenlänge von  $\lambda_{\max} = 300$  nm mit einem Extinktionskoeffizienten von  $\varepsilon = 2.62 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  auf, was auf  $\pi$ - $\pi^*$ -Wechselwirkungen innerhalb des Ligandensystems zurückzuführen ist.<sup>[210b]</sup> Bei  $\lambda_{\text{abs}} = 361$  und 384 nm zeichnen sich zwei lokale Maxima geringerer Intensität mit Extinktionskoeffizienten von  $\varepsilon = 1.19 \cdot 10^5$  bzw.  $1.24 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  ab, was ebenfalls den  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergängen des ausgedehnten Ligandensystems zuzuschreiben ist. Ein weiteres lokales Maximum mit einem Extinktionskoeffizienten von  $\varepsilon = 0.31 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  zeigt sich bei einer Wellenlänge von  $\lambda_{\text{abs}} = 506$  nm. Diese Art von Absorptionsbanden treten bei intramolekularen MLCT-Übergängen (Metal-to-Ligand Charge Transfer) zwischen dem Metallion und den umgebenden Liganden auf.<sup>[211]</sup> Der Platinkäfig **Pt-91** demonstriert insgesamt stärkeres Absorptionsverhalten mit einem globalen Maximum bei  $\lambda_{\max} = 300$  nm ( $\varepsilon = 3.13 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) und zwei weiteren intensitätsstarken Absorptionsbanden bei  $\lambda_{\text{abs}} = 368$  und 388 nm mit Extinktionskoeffizienten von  $\varepsilon = 2.27 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Weitere lokale Maxima finden sich bei Wellenlängen von  $\lambda_{\text{abs}} = 489$  und 569 nm mit Extinktionskoeffizienten von  $\varepsilon = 0.31 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Diese sind zum einen auf MLCT-Übergänge zurückzuführen, wobei Ladung vom 5d-Orbital des Pt(II)-Ions auf den Salphenliganden übertragen wird, zum anderen entstehen Banden dieser Art bei Ladungsübergängen zwischen der Phenoxy-Funktion und dem  $\pi^*$ -Orbital des Imins.<sup>[211]</sup>



**Abbildung 80** Emissionsspektrum des [2+3]-Tetra-*tert*-butyl-Platinsalphenkäfigs **Pt-91** in DMAC; \*Artefakt. Der Käfig zeigt schwaches Fluoreszenzverhalten mit den Emissionsmaxima bei ( $\lambda_{\text{Em}}$ ) 464 und 621 nm.

Bei Einstrahlung elektromagnetischer Strahlung im UV-Bereich emittieren geeignete Platinkomplexe durch MLCT-Übergänge rotverschobenes Licht niedrigerer Energie.<sup>[212]</sup> Demnach wurde auch der vorliegende Platinkäfig auf Fluoreszenz untersucht. In der Regel

zeigen Salphenkomplexe mit Platinzentren effizientes Emissionsverhalten in verschiedenen Lösungsmitteln.<sup>[209c, 210a, 210c, 211]</sup> Es zeigte sich, dass der [2+3]-Platinkäfig **Pt-91** keine besonders ausgeprägte Emission demonstriert. Von allen geeigneten Lösungsmitteln erwies sich DMAC hierbei am besten, da der Käfig bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge  $\lambda_{\text{Exc}} = 367$  nm schwach fluoresziert (Abbildung 80). Zwei breite Banden zeichnen sich im blauen und roten Bereich des Spektrums bei  $\lambda_{\text{Em}} = 464$  und 621 nm ab. Verglichen mit dem Peak der Anregungsstrahlung  $\lambda_{\text{Exc}}$  sind die Emissionsbanden jedoch schwacher Intensität. Grund hierfür könnte die  $\pi$ -konjugierte Struktur der Käfigverbindung sein, welche zu Selbstausschaltung der Fluoreszenz führt. Auch in DMSO, DCM und THF konnte keine Emission beobachtet werden. Durch Einführung geeigneter Donor-Akzeptor-Systeme könnte eine mögliche Fluoreszenz bei den Käfigsystemen herbeigeführt werden. Aufgrund der geringen Intensität der emittierten Strahlung wurde auf Messung der Quantenausbeute verzichtet.

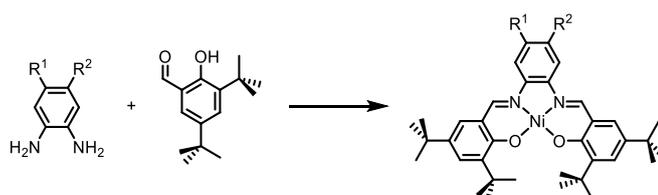
#### 3.5.4. Zusammenfassung

Ausgehend von borylierten Metallsalphenkomplexen wurde in diesem Kapitel die Synthese zweifach funktionalisierter Salicylaldehyd-Bausteine vorgestellt, welche anschließend zur Darstellung modularer [2+3]-Metallsalphen-Triptycyl-Käfigverbindungen genutzt wurden. Dabei konnten Bissalicylaldehyd-Salphen mit Nickel- und Platinzentren synthetisiert werden. Zur Erhöhung der Löslichkeit der Verbindungen wurden *n*-Hexyl- und *tert*-Butylgruppen eingeführt. Durch sechsfache Iminkondensation der entsprechenden Präkursoren mit Triaminotriptycyl wurden [2+3]-Metallsalphenkäfige **90** synthetisiert, welche sich jedoch als unlöslich erwiesen. Daher wurden Bissalicylaldehyd-Metallsalphen **88** mit *n*-Hexylketten sowie *tert*-Butylgruppen zur Synthese der Käfige herangezogen. Die resultierenden *tert*-Butylkäfige **91** lösen sich in polaren Lösungsmitteln wie THF und DMAC und konnten somit mittels NMR- und UV/VIS-Spektroskopie analysiert werden. Einkristalle des Platinkäfigs **Pt-91** konnten isoliert werden, welche röntgenkristallographisch untersucht wurden. Bei Fluoreszenzmessungen konnten für den Platinkäfig **Pt-91** schwache Emissionen bei Wellenlängen von  $\lambda_{\text{Em}} = 464$  und 621 nm detektiert werden.



#### 4. Zusammenfassung

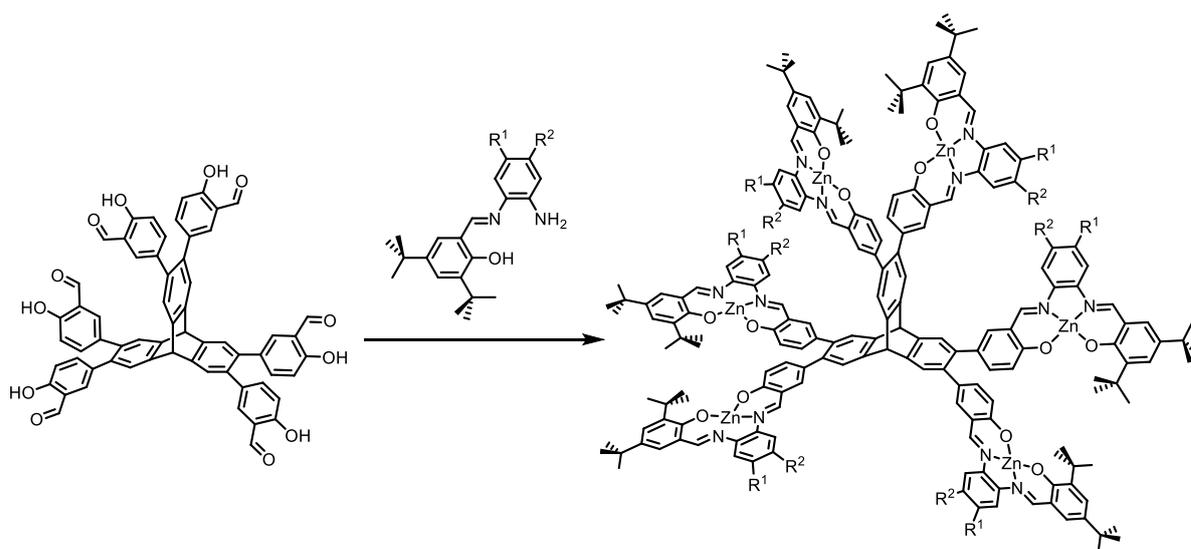
In dieser Arbeit konnten verschiedene Wege der Funktionalisierung Metallsalphen-basierter Bausteine anhand einfacher sowie multinuklearer Metallsalphenkomplexe und Polymerverbindungen vorgestellt werden. Durch Substitution monometallischer Nickelsalphen mit Trifluormethyl-, Mono- sowie Dicyanogruppen (Schema 52) wurde der Einfluss elektronenziehender Gruppen auf die NMR- und UV/Vis-absorptionsspektroskopischen Eigenschaften studiert.



**Schema 52** Eintopfsynthesen funktionalisierter Nickelsalphenkomplexe.

Elektrochemische Untersuchungen belegen den Einfluss der elektronenziehenden Gruppen auf die Metallzentren und Liganden, wobei die Redoxpotentiale durch die Substitutionen gezielt beeinflusst werden können.

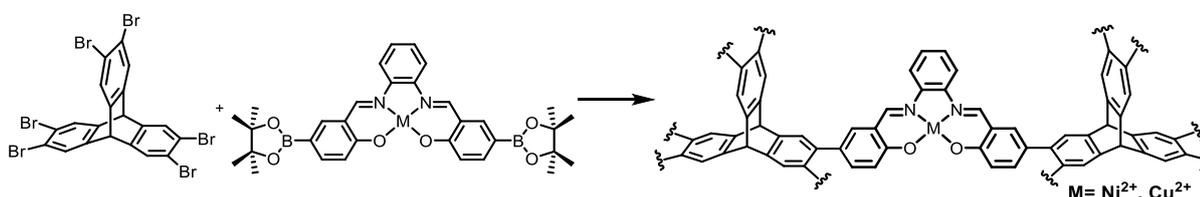
Mit der Synthese sechsfacher Zinksalphen-Triptycenenkomplexe mit Methyl-, Cyano- und Trifluormethylsubstituenten an den Salpheneinheiten (Schema 53) konnte der Unterschied elektronenschiebender- und -ziehender funktioneller Gruppen an multinuklearen Salphenkomplexen untersucht werden. Neben NMR- und infrarotspektroskopischen Analysen konnte der Einfluss der funktionellen Gruppen auf die Gassorptionseigenschaften näher betrachtet werden.



**Schema 53** Synthese hexanuklearer Zinksalphen-Triptycenenkomplexe mit Methyl-, Cyano- und Trifluormethylgruppen.

Die Komplexe zeichnen sich durch permanente Porosität aus, mit spezifischen Oberflächen von  $S_{\text{ABET}} = 333$  bis  $509 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Durch Messung verschiedener Gase und Gasgemische konnte gezeigt werden, dass sich die Komplexe zur selektiven Adsorption von Kohlenstoffdioxid und Methan eignen. Sie nehmen bis zu 14.5 Gew.-% an  $\text{CO}_2$  und 2.1 Gew.-% an  $\text{CH}_4$  auf.

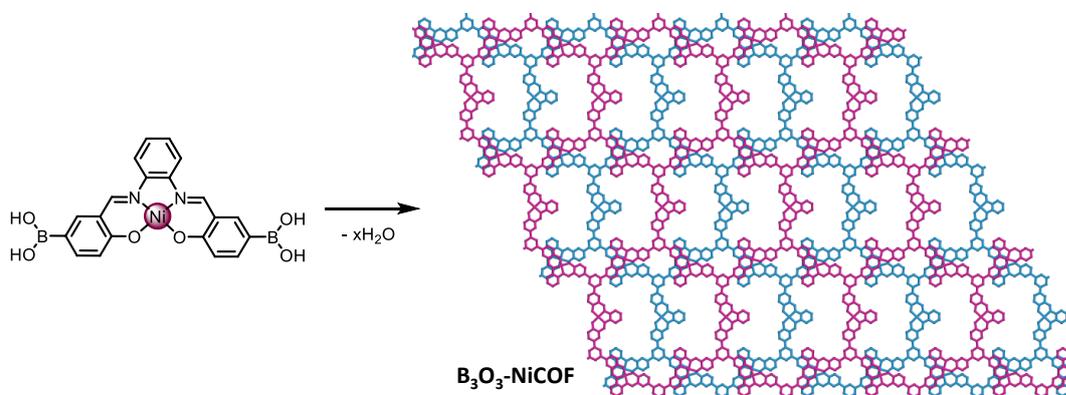
Mit der Darstellung borylierter Metallsalphenkomplexe wurde in dieser Arbeit eine neue Form von Metallsalphenbausteinen vorgestellt, welche zur Synthese weitläufig verknüpfter Polymere verwendet wurde. Durch Palladium-katalysierte Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung wurden ausgehend von Hexabromtritypcen poröse Nickel- und Kupfer-Metallsalphenpolymere realisiert, welche mit MaSOF-Materialien<sup>[112]</sup> basierend auf Kondensationsreaktionen zu vergleichen sind.



**Schema 54** Darstellung von Ni- und Cu-Metallsalphenpolymeren durch Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung.

Mit der Kreuzkupplung des borylierten Nickelsalphens konnte ein permanent poröses Polymer mit einer spezifischen Oberfläche von  $S_{\text{ABET}} = 438 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , gemessen in Stickstoff bei 77 K, dargestellt werden. Für das Kupferderivat konnte auf diese Weise keine Porosität nachgewiesen werden, wohingegen das Polymer eine Affinität zur Adsorption von  $\text{CO}_2$  mit einer Selektivität von  $S_{\text{IAST}} = 13$  in einem 50:50-Gemisch aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  demonstriert.

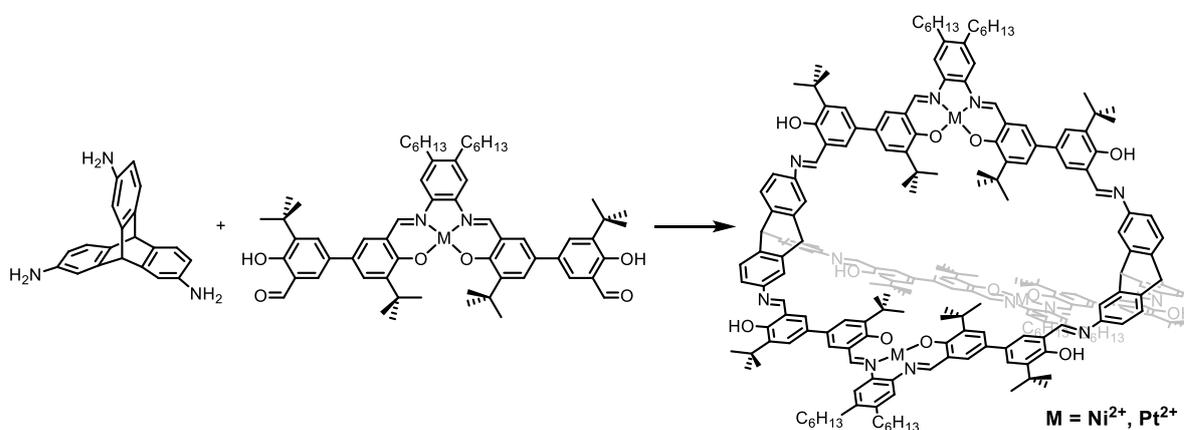
Durch Reduktion des borylierten Nickelsalphens wurde die entsprechende Boronsäure dargestellt, welche zur Synthese des kovalent gebundenen Boroxin-Netzwerks  $\text{B}_3\text{O}_3\text{-NiCOF}$  mit zweidimensionalen gestaffelten Schichten genutzt wurde (Schema 55).



**Schema 55** Synthese eines Boroxin-Nickelsalphen-COFs in gestaffelter Anordnung der zweidimensionalen Schichten.

Das Netzwerk zeichnet sich durch einen hohen Grad an Fernordnung aus, was mittels PXRD-Messungen bestimmt wurde. Per Gassorptionsmessung in flüssigem Stickstoff bei 77 K wurde eine spezifische Oberfläche von  $SA_{\text{BET}} = 63 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  nachgewiesen, was für eine gestaffelte Anordnung der zweidimensionalen Schichten spricht. Zudem wurde die Synthese eines Boronsäureester-Netzwerks mit HHTP angestrebt, was unter den gewählten Bedingungen nicht zur Ausbildung eines kovalenten Netzwerks führte.

Angelehnt an die Kreuzkupplungsreaktion der borylierten Metallsalphen wurden Bissalicylaldehyd-Metallsalphenbausteine mit Hexylgruppen synthetisiert, welche zur Darstellung modularer [2+3]-Iminkäfige herangezogen wurden. Durch Iminkondensation der Hexyl-funktionalisierten Metallsalphen-Bissalicylaldehyde mit Triaminotriptycen wurden Käfige synthetisiert, welche sich jedoch als unlöslich herausstellten.



Schema 56 Darstellung löslicher [2+3]-Metallsalphen-Triptycenkäfige mit Ni- und Pt-Zentren.

Mit der Einführung von *tert*-Butylgruppen konnte sowohl die Löslichkeit der Dialdehyde, als auch der entsprechenden Käfigverbindungen ermöglicht werden, was eine vollständige Charakterisierung der diskreten Moleküle ermöglichte. Der Platinkäfig konnte in Form roter Kristallnadeln isoliert werden, wodurch die Struktur per Röntgenstreuung dargestellt werden konnte. Er weist sich zudem durch ein charakteristisches Absorptionsspektrum mit zwei intensitätsstarken Banden aus, was ihm Potential zur Verwendung in Bereichen der Sensorik verleiht.

Zusammenfassend konnte mit dieser Arbeit der Einfluss funktioneller Gruppen auf elektrochemische und Gassorptionseigenschaften von Metallsalphenkomplexen belegt werden. Funktionalisierte Metallsalphen konnten zudem als Bausteine für permanent poröse multinukleare Komplexe sowie polymere zwei- bzw. dreidimensionale Materialien verwendet werden. Mit der Synthese löslicher trinuklearer Metallsalphen-Käfigverbindungen wurde eine Erweiterung des Spektrums der Funktionalisierung solcher Komplexe erreicht.



## II Experimenteller Teil/Experimental Section

### 1. General Remarks

#### 1.1. Analytical Methods

**Nuclear magnetic resonance (NMR)** — Nuclear magnetic resonance spectra were recorded at room temperature (300 K) on Bruker Avance III 200 MHz, 400 MHz and 600 MHz if not mentioned otherwise. The  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra were measured applying broadband proton decoupling. The resulting spectra were calibrated and interpreted according to a publication by I. Karen *et al.*<sup>[213]</sup> All resonances are reported as chemical shifts  $\delta$  in ppm and coupling constants  $J$  are stated in Hz. Multiplets are labelled with the following abbreviations: singlet (s), doublet (d), triplet (t), multiplet (m), broad (b). Peaks were assigned by reference to  $^1\text{H}$ -COSY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HSQC and  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HMBC spectra.

**IR Spectroscopy** — was carried out on a Bruker Tensor 27 FT-IR spectrometer on a ZnSe crystal in conjunction with an ATR sampling technique. The collected data was evaluated with the OPUS Data Collection Program and ACD Spectrus Processor. Signal intensity is described as follows: s (strong), m (medium) and w (weak).

**Thin layer chromatography (TLC)** — Silica gel precoated Aluminium TLC plates 60 F254 from Merck and aluminium oxide TLC-PET foils (50  $\mu\text{m}$ , 60 Å pore diameter, pH ~9.9) were used for analytical thin layer chromatography. Plates were analysed with UV light ( $\lambda = 365$  and 254 nm).

**Flash column chromatography** — Flash column chromatography was performed using Silica gel purchased from Sigma Aldrich (Silica gel, technical grade, pore size 60 Å, 40-63  $\mu\text{m}$  particle size).

**Mass spectrometry (MS)** — Mass spectra were received from the facility of the Institute of Organic Chemistry Heidelberg and recorded on a Bruker AutoFlex Speed MALDI time-of-flight instrument or a Bruker ApexQe hybrid 9.4T FT-ICR spectrometer with MALDI and ESI ionization methods. DCTB ((trans-2-[3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methyl-propenylidene]malonitrile) was used as matrix.

**Gas sorption measurements and calculations** — Surface areas and porosities were characterized by nitrogen adsorption and desorption analysis at 77.35 K with autosorb computer controlled surface analyzers (Quantachrome AUTOSORB-iQ2/-iQ3). The

Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface areas were calc. assuming a cross sectional area of  $0.162 \text{ nm}^2$  for the nitrogen molecules in the pressure range  $P/P_0 = 0.01\text{-}0.1$ .

**Thermogravimetric analyses (TGA)** — were measured on a Mettler-Toledo TGA/DSC1 instrument with a TGA/DSC-Sensor 1100 equipped with a MX1 balance (Mettler-Toledo) and a GC100 gas control box for nitrogen supply. TGA samples were measured in  $70 \mu\text{L}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  crucibles. All measurements were carried out under a flow of nitrogen or air ( $20 \text{ mL/min}$ ).

**Powder X-ray diffraction (PXRD)** — was measured by Dr. Sven M. Elbert on a STOE STADI 611KLS/N 61263 with Ge(111)-monochromated copper radiation ( $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54060 \text{ \AA}$ ) in Debye-Scherrer geometry. The powder X-ray diffractograms were obtained on a Stoe linear PSD Detector, measured in glass capillaries ( $\text{\AA} = 0.5 \text{ mm}$ ) as sample container

**Scanning electron microscopy (SEM)** — Electron micrographs were acquired using a Crossbeam 540 field emission scanning electron microscope (Carl Zeiss Microscopy, Germany). Imaging was performed with a working distance of  $3.0 \text{ mm}$  and a landing energy between  $1.0 \text{ keV}$  and  $5.0 \text{ keV}$ . The secondary electron images were recorded by an Inlens-detector and the backscattered electron images recorded by an EsB-detector.

**Crystal structure analysis** — SCXRD was performed by M. Brückner from the Service department of the Institute of Organic Chemistry Heidelberg on a Stoe Stadivari diffractometer with a copper source ( $\lambda(\text{CuK}_\alpha) = 1.54178 \text{ \AA}$ ) and a PILATUS detector or a Bruker APEX II Quazar area detector with a molybdenum source ( $\lambda\text{K}\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Data processing and absorption correction (X-Area LANA 1.83.8.0)<sup>[214]</sup> were accomplished by standard methods. The structures were solved by Dr. F. Rominger with SHELXT-2014 (Sheldrick 2014) and refined using the SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018) software.

**Melting points (MP)** — (uncorrected) were determined on a Büchi® B-540 melting point apparatus.

**Gel Permeation Chromatography** — was performed on a recycling size exclusion chromatography system from Shimadzu containing a control unit (CBM-20A), a degassing unit (DGU-20A), a pump system (LC-20AD), an autosampler (SIL-20A HT), a column oven (CTO-20A), a high pressure switching valve (FCV-20AH2), a photo diode array (PDA) detector (SPC-M20A) and a fraction collector (FRC-10A). As stationary phase one  $20 \times 50 \text{ mm}$  pre-column and three  $20 \times 300 \text{ mm}$  columns containing SDV preparative  $100 \text{ \AA}$  SEC

material purchased from Polymer Standards Service. THF (chromatography GPC grade) from Fisher Scientific was used as mobile phase at a flow rate of 5 mL min<sup>-1</sup>. During the separation the oven temperature was set to 40 °C. The chromatograms shown in the discussion part of this thesis have been recorded with an absorption wavelength of 254 nm.

**Elemental Analysis** — was performed on a Vario EL Element Analyzer at the Microanalytical Facility of the University of Heidelberg.

**Structural formulas** — were drawn and nomenclature was determined using ChemDraw Professional 20.

**Software** — this thesis was written with Microsoft® Word 2010. Graphs and images were created in Origin® 2021 and processed with Microsoft® PowerPoint if necessary. Endnote™ X8.2 by Thomson Reuters was used as reference manager.

## 1.2. Solvents

All solvents were used without further purification unless otherwise noted. Purified or dried solvents were stored under inert gas atmosphere over molecular sieves.

Acetone	Honeywell, ≥ 99.5%
Acetone- <i>d</i> <sub>6</sub>	Deutero, 99%
Acetonitrile	Sigma-Aldrich, ≥ 99.9%
Chloroform	Sigma-Aldrich, > 99%
Chloroform- <i>d</i>	Sigma-Aldrich, 99.8%
<i>ortho</i> -Dichlorobenzene	Sigma-Aldrich, 99%
1,2-Dichloroethane	Honeywell, 99%
Dichloromethane	VWR Chemicals, > 99%, stabilized with 0.2% ethanol
Dichloromethane- <i>d</i> <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich, 99.9%
Diethyl ether	Honeywell, ≥ 99.5%
<i>N,N</i> -Dimethylacetamide	Acros Organics, > 99.8%
<i>N,N</i> -Dimethylformamide	Sigma-Aldrich, ≥ 99.8% or 99.8% (anhydrous)
1,4-Dioxane	VWR, ≥ 99.9% or Acros Organics, 99.8% (anhydrous)
Dimethyl sulfoxide	Sigma-Aldrich, 99.9%
Dimethyl sulfoxide- <i>d</i> <sub>6</sub>	Sigma-Aldrich, 99.9%

Ethanol abs.	VWR Chemicals, > 99.9%
Ethyl acetate	Honeywell, $\geq$ 99.5%
Mesitylene	Sigma-Aldrich, $\geq$ 98.0%
Methanol	Sigma-Aldrich, $\geq$ 99.8%
<i>n</i> -Pentane	Sigma-Aldrich, 98%
Tetrahydrofuran	Sigma-Aldrich, $\geq$ 99.9% stab. with 250 ppm BHT
Toluene	Sigma-Aldrich, $\geq$ 99.7%
Triethylamine	Sigma-Aldrich, > 99.5%
Trifluoroacetic acid	abcr, 99%
Water	deionized

### 1.3. Chemicals and Reagents

All reagents were used without further purification unless otherwise noted.

Anthracene	Sigma-Aldrich, 97%
Anthranilic acid	Acros Organics, 98%
Bispinacolato diborane	Carbolution, 99%
Boron tribromide	Sigma-Aldrich, $\geq$ 99%
Bromine	Sigma-Aldrich, reagent grade
5-Bromosalicylaldehyde	Sigma-Aldrich, 98%
Copper iodide	VWR chemicals
Copper(II) acetate monohydrate	Institute stock
Diatomaceous earth (Celite® 545)	VWR Chemicals
3,4-Diaminobenzonitrile	Sigma-Aldrich, $\geq$ 97%
4,5-Diaminophthalonitrile	abcr, 95%
4,5-Dimethoxy-1,2-benzenediamine dihydrochloride	Alfa Aesar, 98%
4,5-Dimethyl- <i>o</i> -phenylene diamine monohydrate	Sigma-Aldrich, $\geq$ 98%
1,2-Dinitrobenzene	Sigma-Aldrich, 97%
3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-2-hydroxybenzaldehyde	Sigma-Aldrich, $\geq$ 99%
1-Hexyne	Sigma-Aldrich, $\geq$ 97%
Hydrazine hydrate	Fisher Scientific, 100%
Hydrochloric acid (aq., 36.5-38%)	Sigma-Aldrich

Iron(III) chloride (anhydrous)	Institute stock
Isoamyl nitrite	TCI, > 95%
Magnesium sulfate	Sigma-Aldrich, $\geq 99.5\%$
Molecular sieve 3 Å	Carl Roth
Molecular sieve 4 Å	Carl Roth
Nickel(II) acetate tetrahydrate	Sigma-Aldrich, > 99%
Palladium on carbon (5 wt.%)	Sigma-Aldrich
Palladium(II)-acetate	Carbolution, 99%
<i>ortho</i> -Phenylene diamine	Sigma-Aldrich, $\geq 99.5\%$
Potassium acetate	Grüssing, 99%
Potassium carbonate	Grüssing, 99%
Potassium fluoride	Grüssing, 99%
Potassium tetrachloroplatinate(II)	Sigma-Aldrich, 98%
Silver sulfate	Alfa Aesar, 99%
Sodium chloride	Sigma-Aldrich, $\geq 99.8\%$
Sodium hydroxide	Merck, $\geq 99\%$
Sodium periodate	VWR chemicals, $\geq 98\%$
Sulfuric acid 95-97% (conc.)	Sigma-Aldrich
Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)	Carbolution, 98%
<i>p</i> -Toluenesulfonic acid	abcr, 97%
Triethylamine	Sigma-Aldrich, $\geq 99.5\%$
Trifluoroacetic acid	abcr, 99%
4-Trifluoromethyl- <i>o</i> -phenylenediamine	Alfa Aesar, 98%
Tris(dibenzylideneacetone)-dipalladium(0)	Carbolution, 98%
Tri- <i>tert</i> -butylphosphonium tetrafluoroborate	Sigma-Aldrich, 97%
Zinc(II) acetate dihydrate	Alfa Aesar, 99.9

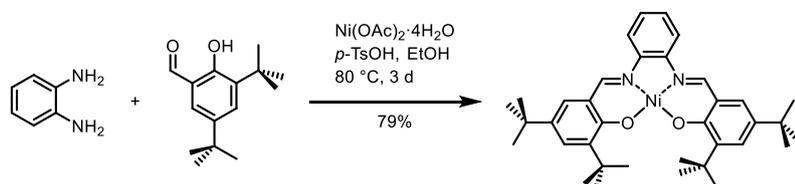
#### 1.4. Gases for Gas Sorption Measurements

Nitrogen (N <sub>2</sub> )	Air Liquide 5.0 (99.999%)
Hydrogen (H <sub>2</sub> )	Air Liquide 5.0 (99.999%)
Carbon dioxide (CO <sub>2</sub> )	Air Liquide
Methane (CH <sub>4</sub> )	Air Liquide 2.5 (99.5%)

## 2. Synthetic Procedures

### 2.1. Compounds of chapter 3.1

#### Tetra-*tert*-butyl Ni(II) salphen **41**



According to the procedure described in literature<sup>[134b]</sup> an 8 mL screw capped vial was charged with 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde (50.0 mg, 0.2 mmol), *o*-phenylenediamine (10.8 mg, 0.1 mmol) and nickel(II)acetate tetrahydrate (25.0 mg, 0.1 mmol). Ethanol (2 mL) was added and the mixture was stirred at 80 °C for 3 days. The resulting suspension was filtered and the residue dried under reduced pressure to give the product in form of a dark red solid (47.0 mg, 78.7 μmol, 79%) [Lit.: 80%].<sup>[134b]</sup>

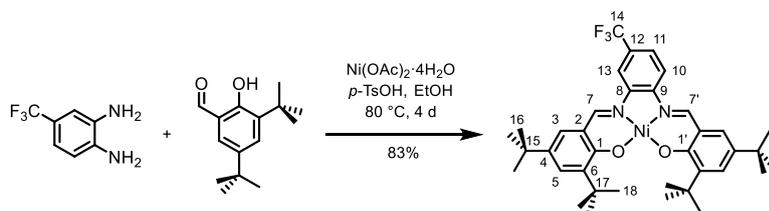
**Melting point** > 400 °C

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 8.83 (s, 2H, *CHN*), 8.17 (s, 2H, *sal-H*), 7.45 (s, 2H, *phen-H*), 7.32 (d, *J* = 15.3 Hz, 4H, *sal-H/phen-H*), 1.40 (s, 18H, *Me-H*), 1.29 (s, 18H, *Me-H*).

**MS** (EI<sup>+</sup>) *m/z* calc. for [M]<sup>+</sup>: 596.291; found 596.312.

Analytical data are in accordance with those previously reported.<sup>[134b]</sup>

#### Trifluoromethyl tetra-*tert*-butyl Ni(II) salphen **CF<sub>3</sub>-41**



An 8 mL screw capped vial was charged with 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde (50.0 mg, 0.2 mmol), 4-trifluoromethyl-*o*-phenylenediamine (17.6 mg, 0.1 mmol), nickel(II)acetate tetrahydrate (25 mg, 0.1 mmol) and *p*-toluenesulfonic acid (0.2 mg, 1.2 μmol). Ethanol (2 mL) was added and the mixture was stirred at 80 °C for 4 days. The suspension was filtered over fritted glass, washed with ethanol and petroleum ether (15 ml, respectively) and dried under reduced pressure to give the product as a dark red solid (55.2 mg, 83.0 μmol, 83%).

**Melting point** 320 °C

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.99 (s, 1H,  $H-7$ ), 8.93 (s, 1H,  $H-7'$ ), 8.60 (s, 1H,  $H-13$ ), 8.37 (d,  $J = 8.9$  Hz, 1H,  $H-11$ ), 7.66 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H,  $H-10$ ), 7.49 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H,  $H-3$ ), 7.37 (s, 2H,  $H-5$ ), 1.40 (s, 18H,  $H-18$ ), 1.29 (s, 18H,  $H-16$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (100 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  = 164.0 ( $C-1$ ), 163.6 ( $C-1'$ ), 158.0 ( $C-7$ ), 157.8 ( $C-7'$ ), 145.4 ( $C-8$ ), 142.7 ( $C-9$ ), 139.4 ( $C-6$ ), 136.4 ( $C-4$ ), 130.4 ( $C-5$ ), 127.8 ( $C-3$ ), 126.6 ( $C-14$ ), 123.1 ( $C-12$ ), 119.7 ( $C-2$ ), 116.5 ( $C-11$ ), 113.3 ( $C-13$ ), 35.4 ( $C-17$ ), 33.7 ( $C-15$ ), 31.0 ( $C-16$ ), 29.5 ( $C-18$ ).

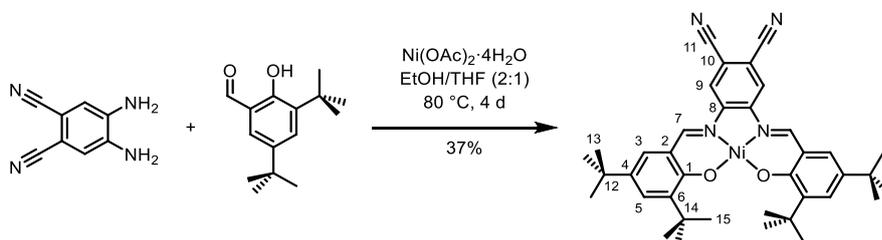
**MS** (MALDI $^+$ )  $m/z$  calc. for  $[\text{M}]^+$ : 664.279; found 664.278.

**Elem. Anal.** (%) calc. for  $\text{C}_{37}\text{H}_{45}\text{F}_3\text{N}_2\text{NiO}_2$ : C, 66.78; H, 6.82; N, 4.21; found C, 66.73; H, 6.67; N, 4.36.

**IR** (ZnSe-ATR):  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2962 (m), 2951 (m), 2906 (w), 2870 (w), 1616 (m), 1582 (s), 1548 (w), 1523 (s), 1464 (m), 1442 (w), 1426 (m), 1390 (w), 1357 (m), 1327 (s), 1284 (w), 1258 (m), 1240 (w), 1200 (m), 1172 (s), 1122 (vs), 1078 (m), 934 (m), 912 (w), 870 (m), 836 (w), 812 (m), 788 (m), 715 (w), 656 (w), 637 (w).

**UV/VIS** (DCM)  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 390.2 nm ( $1.38 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

### Dicyano tetra-*tert*-butyl Ni(II) salphen **DiCN-41**



An 8 mL screw capped vial was charged with 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde (50.0 mg, 0.2 mmol), 4,5-diaminophthalonitrile (15.8 mg, 0.1 mmol) and nickel(II)acetate tetrahydrate (25.0 mg, 0.1 mmol). Ethanol (1 mL) and THF (0.5 mL) were added and the mixture was stirred at  $80^\circ\text{C}$  for 4 days. After cooling to room temperature, the solid was removed by filtration over fritted glass, washed with ethanol and petroleum ether (15 ml, respectively) and dried under reduced pressure to give the product as a dark red solid (24.0 mg, 37.1  $\mu\text{mol}$ , 37%).

**Melting point**  $> 400^\circ\text{C}$

**$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.92 (s, 2H,  $H-7$ ), 8.91 (s, 2H,  $H-9$ ), 7.42 (s, 2H,  $H-3$ ), 7.39 (s, 2H,  $H-5$ ), 1.39 (s, 18H,  $H-15$ ), 1.30 (s, 19H,  $H-13$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (100 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  (ppm) = 165.0 ( $C-1$ ), 158.7 ( $C-7$ ), 145.6 ( $C-8$ ), 139.8 ( $C-6$ ), 137.0 ( $C-4$ ), 131.3 ( $C-5$ ), 127.5 ( $C-3$ ), 121.7 ( $C-10$ ), 119.7 ( $C-2$ ), 115.9 ( $C-11$ ), 110.4 ( $C-9$ ), 35.4 ( $C-12$ ), 33.7 ( $C-14$ ), 30.8 ( $C-13$ ), 29.4 ( $C-15$ ).

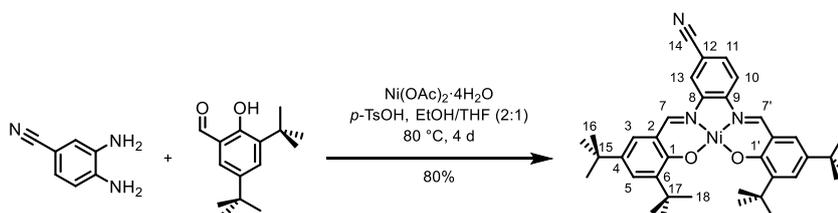
**MS** (MALDI<sup>+</sup>)  $m/z$  calc. 646.282 (100%); found 646.300 [M]<sup>+</sup>.

**Elem. Anal.** (%) calc. for C<sub>38</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>NiO<sub>2</sub>·0.5 H<sub>2</sub>O: C, 69.52; H, 6.91; N, 8.53; found C, 69.38; H, 7.241; N, 8.70.

**IR** (ZnSe-ATR):  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2958 (w), 2908 (w), 2866 (vw), 2233 (w), 1619 (w), 1568 (vs), 1555 (s), 1524 (vs), 1499 (m), 1459 (m), 1421 (s), 1408 (m), 1395 (m), 1376 (s), 1360 (m), 1256 (w), 1230 (m), 1182 (m), 1127 (w), 942 (w), 911 (w), 885 (w), 790 (w), 682 (m).

**UV/VIS** (DCM)  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 315.8 nm (2.17 · 10<sup>4</sup> M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>); 409.2 nm (1.61 · 10<sup>4</sup> M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>).

### Cyano tetra-*tert*-butyl Ni(II) salphen **CN-41**



An 8 mL screw capped vial was charged with 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde (50.0 mg, 0.2 mmol), 3,4-diaminobenzonitrile (13.3 mg, 0.1 mmol) and nickel(II)acetate tetrahydrate (25.0 mg, 0.1 mmol). Ethanol (1 mL) and THF (0.5 mL) were added and the mixture was stirred at 80 °C for 4 days. The solid was removed by filtration over fritted glass, washed with ethanol and petroleum ether (15 ml, respectively) and dried under reduced pressure to give the product as a dark red solid (50.0 mg, 80.0  $\mu$ mol, 80%).

**Melting point** > 400 °C

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 8.92 (s, 1H, *H*-7/7'), 8.91 (s, 1H, *H*-7/7'), 8.71 (s, 1H, *H*-13), 8.34 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 1H *H*-11), 7.76 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H *H*-10), 7.44 (2H, *H*-3), 7.38 (s, 2H, *H*-5), 1.40 (s, 19H, *H*-18), 1.29 (s, 20H, *H*-16).

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  (ppm) = 164.2 (*C*-1), 163.7 (*C*-1'), 158.2 (*C*-7), 157.8 (*C*-7'), 146.0 (*C*-8), 142.6 (*C*-9), 139.4 (d,  $J$  = 11.0 Hz, *C*-6), 136.4 (d,  $J$  = 14.3 Hz, *C*-4), 130.6 (*C*-5), 129.8 (*C*-10), 127.70 (d,  $J$  = 8.4 Hz, *C*-3), 120.1 (*C*-13), 119.7 (d,  $J$  = 6.1 Hz, *C*-2), 118.4 (*C*-14), 116.8 (*C*-11), 108.3 (*C*-12), 35.4 (*C*-17), 33.7 (*C*-15), 31.0 (*C*-16), 29.5 (*C*-18).

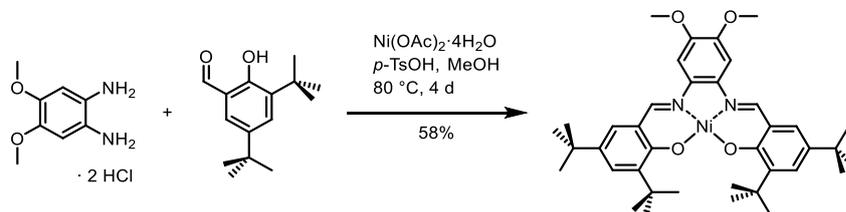
**MS** (MALDI)  $m/z$  calc. 621.287; found 621.310 [M]<sup>+</sup>.

**Elem. Anal.** (%) calc. for C<sub>37</sub>H<sub>45</sub>N<sub>3</sub>NiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O: C, 69.38; H, 7.40; N, 6.56; found C, 69.55; H, 7.23; N, 6.85.

**IR** (ZnSe-ATR):  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2951 (w), 2903 (w), 2865 (w), 2227 (m), 1621 (m), 1601 (m), 1577 (vs), 1525 (vs), 1463 (m), 1423 (s), 1368 (s), 1181 (vs), 1130 (m), 1024 (w), 932 (m), 864 (m), 805 (s), 788 (s), 747 (w), 616 (m).

UV/VIS (DCM)  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 305.8 nm ( $1.44 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ); 395.8 nm ( $1.41 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

### Dimethoxy tetra-*tert*-butyl Ni(II) salphen **51**



According to the procedure described in literature<sup>[135]</sup> an 8 mL screw capped vial was charged with 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde (50.0 mg, 0.2 mmol), 4,5-dimethoxy-1,2-benzenediamine dihydrochloride (24.0 mg, 0.1 mmol) and nickel(II)acetate tetrahydrate (25.0 mg, 0.1 mmol). Methanol (1.5 mL) was added and the mixture was stirred at 80 °C for 4 days. The solid was removed by filtration, washed with cold methanol (3 x 5 mL) and dried under reduced pressure to give the product as a dark red solid (38.0 mg, 57.8  $\mu\text{mol}$ , 58%) [Lit.: 90%].

**Melting point** > 400 °C

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.99 (s, 2H, *CHN*), 7.39 (2H, phen-*H*), 7.11 (4H, sal-*H*), 3.99 (s, 6H, OMe-*H*), 1.47 (s, 18H, Me-*H*), 1.32 (s, 18H, Me-*H*).

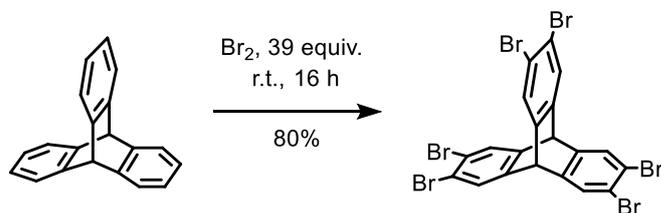
**MS** (MALDI) *m/z* calc. 656.31; found 656.32 [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup>.

UV/VIS (DCM)  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 386.4 nm ( $3.06 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

Analytical data are in accordance with those previously reported.<sup>[135]</sup>

## 2.2. Compounds of chapter 3.2

### 2,3,6,7,12,13-Hexabromo triptycene **58**



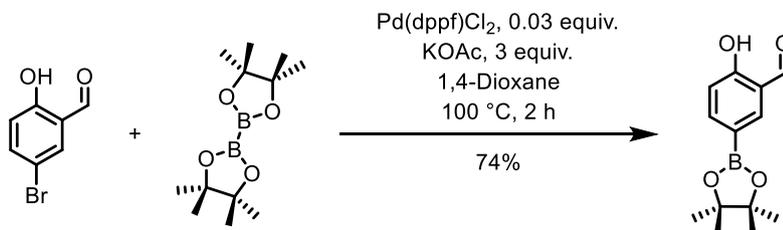
A cooling trap flask was charged with triptycene (2.0 g, 7.9 mmol). Bromine (8.0 mL, 312.4 mmol) was slowly added under stirring. The dark purple solution was stirred overnight at room temperature. 10 mL of cold DCM were added, the solution was then cooled to -80 °C and stirred for 1 h. The resulting mixture was filtered and washed with cold methanol (10 mL) to obtain an off-white solid. Recrystallization from hot acetone gave the product as a colorless solid (4.5 g, 6.3 mmol, 80%) [Lit.: 64%].

**Melting point** > 400 °C [Lit.: > 350 °C].<sup>[188]</sup>

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7.62 (s, 6H, Ar-*H*), 5.23 (s, 2H, bridgehead-*H*).

Analytical data are in accordance with those previously reported.<sup>[188]</sup>

### 2-Hydroxy-5-boronic acid pinacol ester benzaldehyde **61**



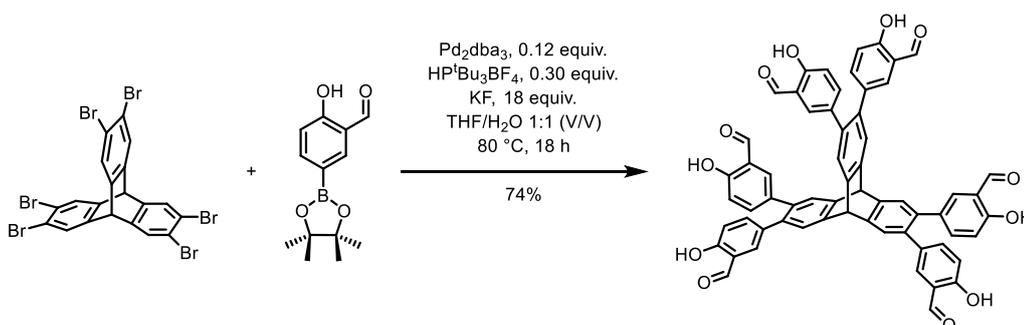
An oven dried 250 mL Schlenk flask was charged with 5-bromosalicyl aldehyde (2.8 g, 13.8 mmol), bis(pinacolato)diboron (3.9 g, 15.2 mmol) and potassium acetate (4.1 g, 4.1 mmol). The flask was evacuated and backfilled with Argon three times. Anhydrous 1,4-dioxane (55 mL) was added and the flask was flushed with Argon. 300.0 mg (414.0 μmol) of [1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene]dichloropalladium(II) was added and the reaction mixture stirred for two hours at 100 °C. After cooling to r.t., the suspension was filtered over a Celite-pad and washed with diethyl ether (10 mL). After purification by column chromatography with petroleum ether/ethyl acetate (10:1, V/V, + 1 % acetic acid) as eluent and further recrystallization from petroleum ether, the product was obtained as a white solid (2.5 g, 10.2 mmol, 74%) [Lit.: 88%].

**Melting point** 108 °C [Lit.: 108 °C].<sup>[126]</sup>

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 11.22 (s, 1H, OH), 9.92 (s, 1H, CHO), 8.05 (s, 1H, Ar-H), 7.94 (d,  $J$  = 6.8 Hz, 1H, Ar-H), 6.98 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 1H, Ar-H), 1.35 (s, 12H, Me-H).

Analytical data are in accordance with those previously reported.<sup>[126]</sup>

## 2,3,6,7,12,13-Hexakissalicylaldehyde triptycene **24**

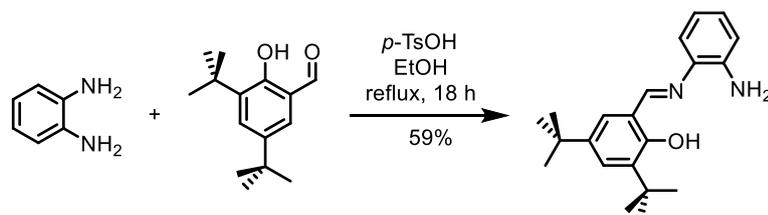


According to the procedure described in literature<sup>[126]</sup> a 30 mL screw capped vial was charged with 2,3,6,7,12,13-hexabromo triptycene (293.0 mg, 0.4 mmol), salicylaldehyde boronic acid pinacol ester (725.0 mg, 2.9 mmol), potassium fluoride (418.3 mg, 7.2 mmol) and flushed with Argon under stirring. 5.7 mL of degassed THF and  $\text{H}_2\text{O}$ , respectively, were added. Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) (44.0 mg, 48.0  $\mu\text{mol}$ ) and tris-*tert*-butylphosphonium tetrafluoroborate (35.0 mg, 120.0  $\mu\text{mol}$ ) were added and the reaction mixture was stirred at  $80\text{ }^\circ\text{C}$  overnight. The resulting mixture was diluted in THF, the aqueous phase was removed, ammonium chloride solution (3 mL) was added and stirred vigorously. The aqueous phase was removed and 3 mL of brine solution were added and stirred vigorously. After removal of the aqueous phase the mixture was filtered over a Celite-pad and washed with THF. The solvent was removed under reduced pressure to give a light orange solid, which was dissolved in hot Chloroform. Methanol was added to give a white precipitate that was removed by filtration to obtain the product in form of an off-white solid (288.0 mg, 0.3 mmol, 74%) [Lit.: 93%].

Decomposition  $> 250\text{ }^\circ\text{C}$  [Lit.: decomposition  $> 250\text{ }^\circ\text{C}$ ].<sup>[126]</sup>

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 10.93 (s, 6H, OH), 9.74 (s, 6H, CHO), 7.56 (s, 6H, Ar-H), 7.32 (d,  $J$  = 2.2 Hz, 6H, Ar-H), 7.20 (dd,  $J$  = 8.6, 2.2 Hz, 6H, Ar-H), 6.84 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 6H, tript-H), 5.70 (s, 2H, bridgehead-H).

Analytical data are in accordance with those previously reported.<sup>[126]</sup>

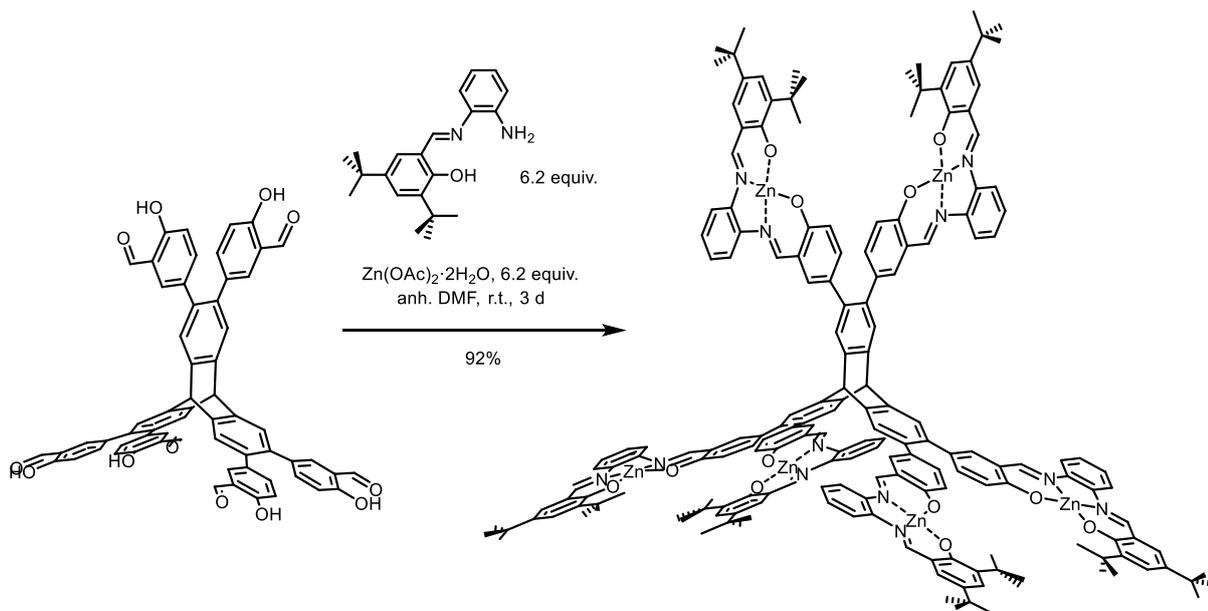
Mono-imine 2-[(2-Aminophenylimino)methyl]-4,6-di-*tert*-butylphenol **55**

According to the procedure described in literature<sup>[156b]</sup> a solution of *o*-phenylenediamine (1.6 g, 15.0 mmol) in 25 mL of ethanol was prepared in a 100 mL-flask; 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde (1.8 g, 7.5 mmol) and *p*-toluenesulfonic acid (17.0 mg, 0.1 mmol) were added. The solution was stirred overnight at 80 °C under reflux. The solvent was reduced to one third of its volume under reduced pressure on the rotary evaporator and the suspension was stored at -30 °C overnight. The yellow solid was filtered off and washed with ice cold ethanol (2 x 15 mL). Recrystallization from ethanol gave 2-[(2-Aminophenylimino)methyl]-4,6-di-*tert*-butylphenol in form of yellow crystals (2.4 g, 4.4 mmol, 59%) [Lit.: 87%].

**Melting point** 126 °C [Lit.: 126-127 °C].<sup>[156b]</sup>

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 13.40 (s, 1H, OH), 8.63 (s, 1H, CHN), 7.45 (s, 1H, sal-*H*), 7.23 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H, sal-*H*), 7.07 (dd, *J* = 16.3, 7.3 Hz, 2H, phen-*H*), 6.78 (dd, *J* = 7.5, 4.8 Hz, 2H, Ar-*H*), 4.05 (s, 2 H, amine-*H*), 1.47 (s, 9H, Me-*H*), 1.33 (s, 9H, Me-*H*).

Analytical data are in accordance with those previously reported.<sup>[156b]</sup>

Hexanuclear triptycene Zn(II) salphen complex **56**

According to the procedure described in literature<sup>[126]</sup> an 8 mL screw capped vial was charged with hexasalicylaldehyde triptycene (20.0 mg, 20.5 μmol), mono-imine 2-[(2-Aminophenylimino)methyl]-4,6-di-*tert*-butylphenol (41.3 mg, 127.0 μmol) and Zn(II)acetate

dihydrate (27.9 mg, 127.0  $\mu\text{mol}$ ). Anhydrous DMF (2 mL) was added and the mixture was stirred at 40 °C for 4 days. The resulting orange solution was reduced to one third of its volume under reduced pressure, filtered and washed with methanol (3 x 5 mL). The complex was obtained as an orange solid (60.2 mg, 18.9  $\mu\text{mol}$ , 92%) [Lit.: 84%].

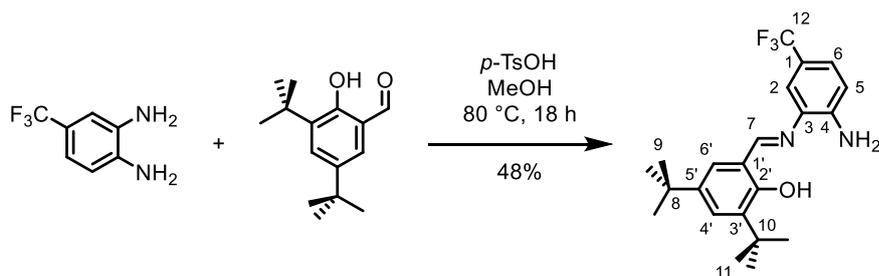
**Melting point** > 400 °C [Lit.: > 400 °C].<sup>[126]</sup>

**MS** (MALDI<sup>+</sup>)  $m/z$  calc. for  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 3193.979 (100%), found 3194.524.

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 8.95 (d,  $J$  = 11.0 Hz, 12H, CHN), 7.84 (dd,  $J$  = 15.9, 8.0 Hz, 12H, phen-*H*), 7.57 (s, 6H, tript-*H*), 7.47 (s, 6H, sal-*H*), 7.34 (t,  $J$  = 6.9 Hz, 12H, phen-*H*), 7.30 (s, 6H, Ar-*H*), 7.22 (s, 6H, sal-*H*), 6.86 (d,  $J$  = 9.1 Hz, 6H, sal-*H*), 6.43 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 6H, sal-*H*), 5.87 (s, 2H, bridgehead-*H*), 1.43 (s, 54H, Me-*H*), 1.27 (s, 54H, Me-*H*).

Analytical data are in accordance with those previously reported.<sup>[126]</sup>

### Trifluoromethyl di-*tert*-butyl mono-imine **CF<sub>3</sub>-57**



4-Trifluoromethyl-*o*-phenylene diamine (350.0 mg, 2.0 mmol) was dissolved in 2.2 mL of methanol, 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde (234.0 mg, 1.0 mmol) and *p*-toluenesulfonic acid (2.4 mg, 14.0  $\mu\text{mol}$ ) were added and the solution was stirred at room temperature overnight. Two thirds of the solvent were removed *in vacuo*. The resulting solid was removed by filtration and recrystallized from EtOH to give the product in form of yellow crystals (190 mg, 0.5 mmol, 48%).

**Melting point** 147 °C

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 13.07 (s, 1H, OH), 8.67 (s, 1H, CHN-7), 7.50 (d,  $J$ =2.4, 1H, H-4'), 7.33 (dd,  $J$ =8.4, 1.3, 1H, H-6), 7.28 (d,  $J$ =2.4, 1H, H-6'), 7.27 (s, 1H, H-2), 6.81 (d,  $J$ =8.3, 1H, H-5), 4.32 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 9H, H-11), 1.35 (s, 9H, H-9).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 165.0 (C-2'), 158.1 (C-7), 143.7 (C-4), 141.3 (C-5'), 137.2 (C-3'), 135.2 (C-3), 128.8 (C-4'), 128.8-120.7 (q,  $J$ =270.8, C-12), 127.3 (C-6'), 124.7 (q,  $J$ =3.8 C-6), 121.1-120.1 (q,  $J$ =32.8, C-1), 118.6 (s, C-1'), 115.9 (q,  $J$ =3.7, C-2), 114.9 (C-5), 35.3 (C-10), 34.4 (C-8), 31.6 (C-9), 29.6 (C-11).

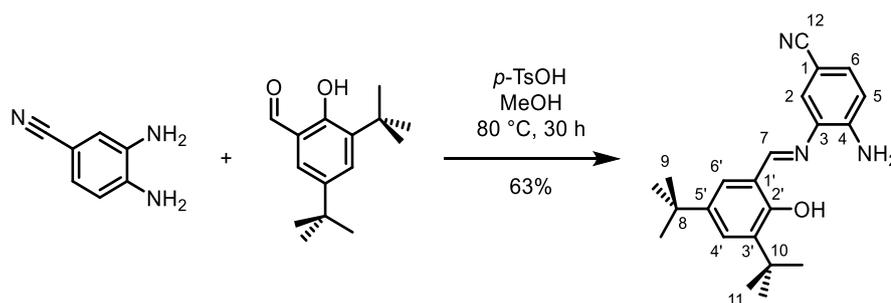
**MS** (HR-ESI<sup>-</sup>)  $m/z$  calc. for  $[\text{M}-\text{H}]^-$ : 391.199, found 391.200.

**Elem. Anal.** (%) calc. for  $C_{22}H_{27}F_3N_2O$ : C, 67.33; H, 6.93; N, 7.14; found C, 67.41; H, 6.99, N, 6.97.

**IR** (ZnSe-ATR):  $\bar{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 2953 (w), 2906 (w), 2878 (w), 1623 (m), 1610 (m), 1575 (m), 1442 (m), 1326 (vs), 1302 (m), 1270 (m), 1214 (m), 1172 (m), 1144 (s), 1107 (vs), 1076 (m), 982 (m), 928 (s), 888 (m), 825 (s), 772 (m), 730 (m), 649 (w), 619 (w).

**UV/VIS** (DCM)  $\lambda_{max}$  = 268.5 nm; 275.5nm.

### Cyano di-*tert*-butyl mono-imine **CN-57**



A 50 mL-flask was charged with 3,4-diaminobenzonitrile (134.0 mg, 1.0 mmol), MeOH (2 mL), 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde (118.0 mg, 0.5 mmol) and *p*-toluenesulfonic acid (0.6 mg, 3.5  $\mu$ mol). The solution was stirred overnight at 80 °C. The solution was left to cool to room temperature. A yellow solid formed overnight. The suspension was filtered and washed with cold EtOH. The product was obtained in form of yellow crystals (111.0 mg, 0.3 mmol, 63%).

**Melting point** 200 °C

**$^1H$  NMR** (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 12.87 (s, 1H, OH), 8.63 (s, 1H, CHN, H-7), 7.50 (d,  $J$  = 2.4 Hz, 1H, H-4'), 7.36 (dd,  $J$  = 8.3, 1.8 Hz, 1H, H-6), 7.29-7.25 (m, 3H, H-6'/H-2), 6.76 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 1H, H-5), 4.51 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 9H, H-11), 1.34 (s, 9H, H-9).

**$^{13}C$  NMR** (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 165.5 (s, C-2'), 158.1 (s, C-7), 144.9 (s, C-4), 141.4 (s, C-5'), 137.3 (s, C-3'), 135.6 (s, C-3), 131.9 (s, C-6), 129.1 (s, C-4'), 127.4 (s, C-6'), 122.4 (s, C-2), 119.8 (s, C-12), 118.4 (s, C-1'), 115.1 (s, C-5), 100.7 (s, C-1), 35.2 (s, C-10), 34.4 (s, C-8), 31.5 (s, C-9), 29.5 (s, C-11).

**MS** (HR-ESI<sup>+</sup>)  $m/z$  calc. for  $[M]^+$ : 349.215, found 721.420  $[2M+Na]^+$ ; 1070.636  $[3M+Na]^+$ .

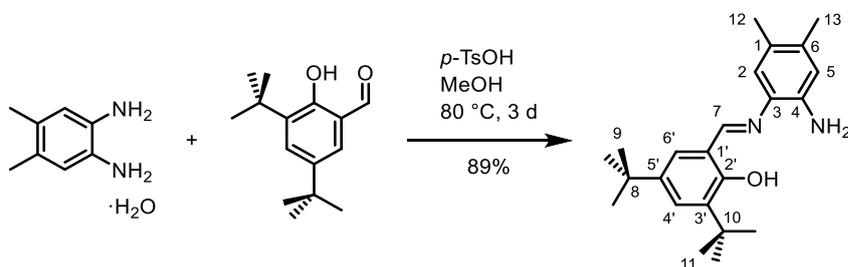
**MS** (MALDI<sup>+</sup>)  $m/z$  calc. for  $[M+H]^+$ : 350.223 (100%); found 350.235.

**Elem. Anal.** (%) calc. for  $C_{22}H_{27}N_3O$ : C, 75.61; H, 7.79; N, 12.02; found C, 75.45; H, 7.74, N, 12.24.

**IR** (ZnSe-ATR):  $\bar{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3493 (w), 3465 (w), 3367 (m), 2954 (m), 2906 (w), 2870 (w), 2216 (s), 1620 (vs), 1589 (s), 1569 (m), 1508 (s), 1465 (m), 1436 (m), 1361 (m), 1321 (m), 1249 (m), 1198 (m), 1172 (s), 1136 (m), 983 (m), 952 (m), 878 (m), 832 (s), 821 (s), 798 (m), 771 (m), 680 (m).

UV/VIS (DCM)  $\lambda_{\max} = 286.0 \text{ nm}$ .

### Dimethyl di-*tert*-butyl mono-imine **Me-57**



4,5-Dimethyl-*o*-phenylene diamine monohydrate (308.0 mg, 2.0 mmol) was dissolved in 3 mL of methanol. 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde (234.3 mg, 1.0 mmol) and *p*-toluenesulfonic acid (2.4 mg, 14.0  $\mu\text{mol}$ ) were added and the solution was stirred at  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  for 3 days. The resulting suspension was filtered and the collected solid recrystallized from ethanol to give the product in form of yellow crystals (313.3 mg, 0.9 mmol, 89%).

**Melting point**  $153 \text{ }^\circ\text{C}$

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 13.56 (s, 1H, OH), 8.64 (s, 1H, CHN, H-7), 7.45 (s, 1H, H-4'), 7.24 (s, 1H, H-6'), 6.87 (s, 1H, H-2), 6.62 (s, 1H, H-5), 3.87 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 2.21 (s, 6H, H-12/-13), 1.49 (s, 9H, H-11), 1.35 (s, 9H, H-9).

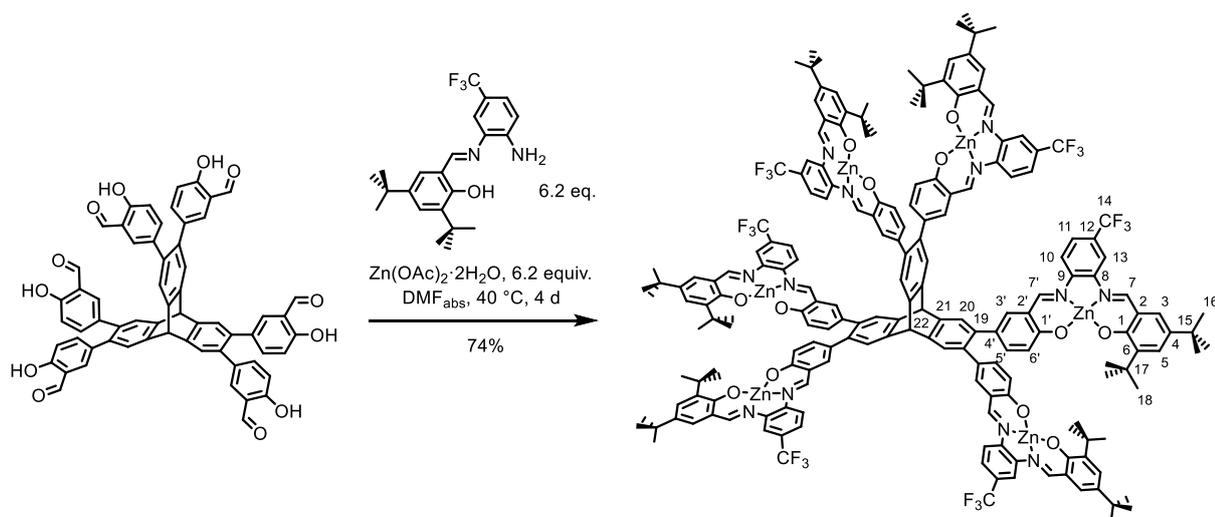
$^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 162.0 (C-2'), 157.9 (C-7), 140.7 (C-5'), 138.7 (C-3), 136.93 (C-3'), 136.4 (C-1), 133.2 (C-4), 127.7 (C-4'), 127.0 (C-6), 126.7 (C-6'), 119.2 (C-2), 118.8 (C-1'), 117.5 (C-5), 35.2 (C-10), 34.3 (C-8), 31.6 (C-9), 29.6 (C-11), 19.6 (C-12), 19.1 (C-13).

**MS** (HR-ESI $^+$ )  $m/z$  calc. for  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 353.259 (100%), found 353.258.

**Elem. Anal.** (%) calc. for  $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}\cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ : C, 77.57; H, 9.17; N, 7.87; found C, 77.39; H, 9.40; N, 8.09.

**IR** (ZnSe-ATR):  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3464 (w), 3375 (w), 2956 (m), 2863 (w), 1588 (s), 1509 (m), 1441 (vs), 1391 (w), 1359 (s), 1314 (m), 1274 (s), 1250 (m), 1204 (m), 1171 (vs), 1097 (w), 1005 (m), 967 (m), 876 (vs), 866 (s), 771 (s), 727 (m), 642 (m).

UV/VIS (DCM)  $\lambda_{\max} = 279.0 \text{ nm}$ .

Hexanuclear triptycene trifluoromethyl Zn(II) salphen complex **CF<sub>3</sub>-42**

An 8 mL screw capped vial was charged with hexakissalicylaldehyde triptycene (20.0 mg, 20.5  $\mu\text{mol}$ ), trifluoromethyl di-*tert*-butyl mono-imine (49.8 mg, 127.0  $\mu\text{mol}$ ) and zinc(II)acetate dihydrate (28.0 mg, 127.0  $\mu\text{mol}$ ). Anhydrous DMF (2 mL) was added and the mixture was stirred at 40 °C for 4 days. The solvent was reduced to one third of its original volume *in vacuo*. Addition of methanol precipitated the crude product in form of a fine yellow solid, which was removed by filtration over Por-5 fritted glass. The obtained solid was dissolved in THF (1 mL) and methanol was added to precipitate the desired product. The solid was filtered over fritted glass multiple times to obtain the product as an orange solid (54.6 mg, 15.2  $\mu\text{mol}$ , 74%).

**Melting point** > 400 °C

**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 9.08 (s, 6H, *H*-7'), 9.03 (s, 6H, *H*-7), 8.26 (s, 6H, *H*-13), 8.00 (d, *J* = 8.8 Hz, 6H, *H*-10), 7.64 (d, *J* = 8.2 Hz, 6H, *H*-11), 7.57 (s, 6H, *H*-20), 7.50 (s, 6H, *H*-3'), 7.32 (s, 6H, *H*-5), 7.29 (s, 6H, *H*-3), 6.90 (d, *J* = 8.8 Hz, 6H, *H*-5'), 6.45 (d, *J* = 8.8 Hz, 6H, *H*-6'), 5.88 (s, 2H, br-*H*, *H*-22), 1.43 (s, 54H, *H*-18), 1.27 (s, 54H, *H*-16).

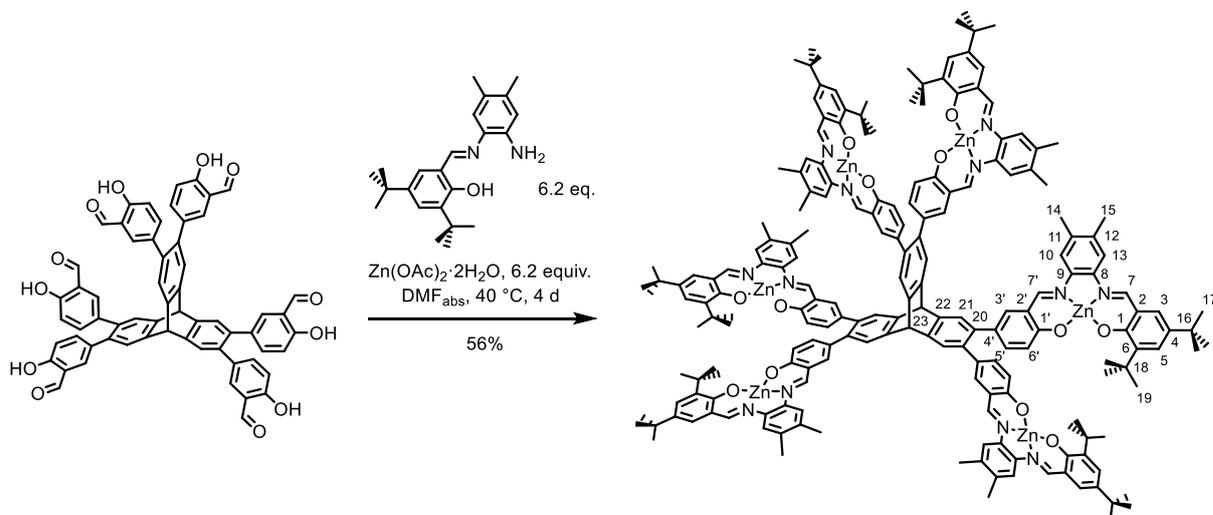
**<sup>13</sup>C NMR** The signal to noise ratio was too low to assign individual peaks.

**MS** (MALDI) *m/z* calc. 3600.895 (100%); found 3221.919 [M-6Zn]<sup>+</sup>.

**Elem. Anal.** (%) calc. for C<sub>194</sub>H<sub>176</sub>F<sub>18</sub>N<sub>12</sub>O<sub>12</sub>Zn<sub>6</sub>·15H<sub>2</sub>O: C, 60.18; H, 5.36; N, 4.34; found C, 60.31; H, 5.26; N, 4.06.

**IR** (ZnSe-ATR):  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2955 (w), 2903 (vw), 2872 (vw), 1614 (s), 1589 (s), 1524 (m), 1466 (m), 1425 (w), 1389 (w), 1327 (s), 1259 (m), 1167 (vs), 1124 (vs), 1076 (w), 976 (vw), 934 (w), 881 (w), 829 (m), 798 (w), 744 (vw), 714 (vw), 665 (vw), 638 (vw).

**UV/VIS** (DCM)  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 297 (1.90 · 10<sup>5</sup> M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>), 434 nm (0.99 · 10<sup>5</sup> M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>).

Hexanuclear triptycene dimethyl Zn(II) salphen complex **Me-42**

An 8 mL screw capped vial was charged with hexakis(salicylaldehyde)triptycene (20.0 mg, 20.5  $\mu\text{mol}$ ), dimethyl di-*tert*-butyl mono-imine (49.8 mg, 127.0  $\mu\text{mol}$ ) and zinc(II)acetate dihydrate (28.0 mg, 127.0  $\mu\text{mol}$ ). Anhydrous DMF (2 mL) was added and the mixture was stirred at 40 °C for 4 days. The solvent was reduced to one third of its original volume *in vacuo*. Addition of methanol precipitated the crude product in form of a fine yellow solid, which was removed by filtration over Por-5 fritted glass. The obtained solid was dissolved in THF (1 mL) and methanol was added to precipitate the desired product. The solid was filtered over fritted glass multiple times and dried under reduced pressure to obtain the product in form of a bright yellow solid (38.6 mg, 11.5  $\mu\text{mol}$ , 56%).

**Melting point** > 400 °C

**$^1\text{H}$  NMR** (600 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  = 8.97 (s, 6H, *H*-7), 8.92 (s, 6H, *H*-7'), 7.69 (s, 6H, *H*-10), 7.66 (s, 6H, *H*-13), 7.58 (s, 6H, *H*-21), 7.49 (s, 5H, *H*-3'), 7.28 (s, 6H, *H*-5), 7.21 (s, 6H, *H*-3), 6.83 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 6H, *H*-6'), 6.41 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 6H, *H*-5'), 5.86 (s, 2H, br-*H*, *H*-23), 2.30 (d,  $J$  = 13.8 Hz, 36H, *H*-14/15), 1.43 (s, 54H, *H*-19), 1.27 (s, 54H, *H*-17).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (150 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  = 170.9 (*C*-1'), 170.0 (*C*-1), 162.5 (*C*-7'), 161.2 (*C*-7), 143.7 (*C*-22), 140.6 (*C*-6), 137.7 (*C*-5), 136.9 (*C*-9), 135.9 (*C*-3'/5'/12/22), 135.2 (*C*-11), 133.2 (*C*-4), 129.5 (*C*-3), 128.1 (*C*-5), 126.2 (*C*-4'), 125.4 (*C*-21), 122.7 (*C*-6'), 119.4 (*C*-2'), 118.3 (*C*-2), 117.0 (*C*-13), 116.8 (*C*-10), 51.8 (*C*-23), 35.2 (*C*-16), 33.6 (*C*-18), 31.4 (*C*-17), 29.6 (*C*-19), 19.5 (*C*-14), 19.4 (*C*-15).

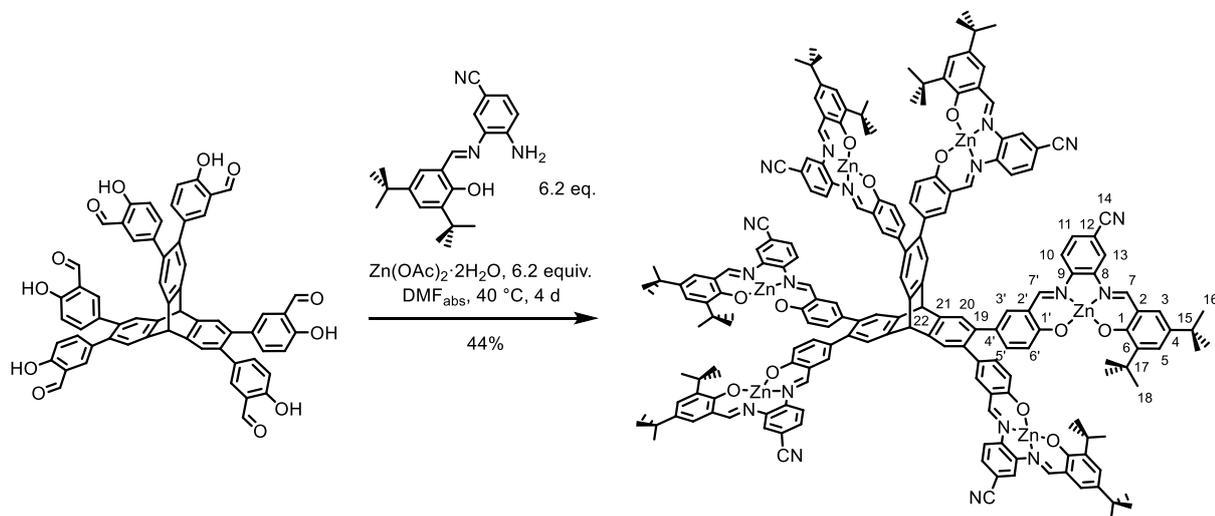
**MS** (MALDI)  $m/z$  calc. 3361.159 (100%); found 3361.904 [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup>.

**Elem. Anal.** (%) calc. for  $\text{C}_{200}\text{H}_{206}\text{N}_{12}\text{O}_{12}\text{Zn}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ : C, 68.51; H, 6.38; N, 4.79; found C, 68.68; H, 6.26; N, 4.44.

**IR** (ZnSe-ATR):  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2955 (w), 2903 (w), 2870 (w), 1616 (vs), 1593 (s), 1524 (s), 1466 (s), 1425 (w), 1389 (w), 1275 (m), 1256 (m), 1165 (vs), 1136 (m), 1086 (w), 1053 (w), 1009 (w), 972 (w), 872 (w), 835 (m), 798 (w), 748 (w), 640 (vw).

UV/VIS (DCM)  $\lambda_{\max} = 296.5, 424.5 \text{ nm}$ .

### Hexanuclear triptycene cyano Zn(II) salphen complex CN-42



An 8 mL screw capped vial was charged with hexakissalicylaldehyde triptycene (20.0 mg, 20.5  $\mu\text{mol}$ ), cyano di-*tert*-butyl mono-imine (31.0 mg, 127.0  $\mu\text{mol}$ ) and zinc(II)acetate dihydrate (28.0 mg, 127.0  $\mu\text{mol}$ ). Anhydrous DMF (2 mL) was added and the mixture was stirred at 40 °C for 4 days. The resulting solid was filtered over fritted glass multiple times, washed with methanol and petroleum ether (3 x 10 mL respectively) and dried under reduced pressure to obtain the product as an orange solid (30.2 mg, 9.0  $\mu\text{mol}$ , 44%).

**Melting point** > 400 °C

**$^1\text{H}$  NMR** (600 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = 9.04$  (d,  $J = 6.6 \text{ Hz}$ , 12H,  $H-7/7'$ ), 8.40 (s, 6H,  $H-13$ ), 7.99 (s, 6H,  $H-10$ ), 7.81 – 7.71 (m, 6H,  $H-11$ ), 7.57 (s, 6H,  $H-20$ ), 7.48 (s, 6H,  $H-3'$ ), 7.32 (d, 6H,  $H-5$ ), 7.23 (d, 6H,  $H-3$ ), 6.90 (s, 6H,  $J = 9.2 \text{ Hz}$ ,  $H-5'$ ), 6.45 (d,  $J = 9.2 \text{ Hz}$ , 6H,  $H-6'$ ), 5.88 (s, 2H, br- $H$ ,  $H-22$ ), 1.42 (s, 54H,  $H-18$ ), 1.27 (s, 54H,  $H-16$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (150 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta = 172.1$  (C-1), 171.0 (C-1'), 165.2 (C-7/7'), 143.1 (C-22), 140.9 (C-6), 140.6 (C-9), 136.0 (C-3'/5'), 133.7 (C-4), 129.8 (C-3/8), 129.2 (C-2/2'), 126.6 (C-4'), 123.1 (C-12), 121.0 (C-10), 119.2 (C-13), 118.1 (C-2/2'), 117.5 (C-14), 108.8 (C-11), 35.2 (C-16), 33.6 (C-18), 31.3 (C-17), 29.6 (C-19).

**MS** (MALDI)  $m/z$  calc. 3342.943 (100%); found 3343.625  $[\text{M}]^+$ .

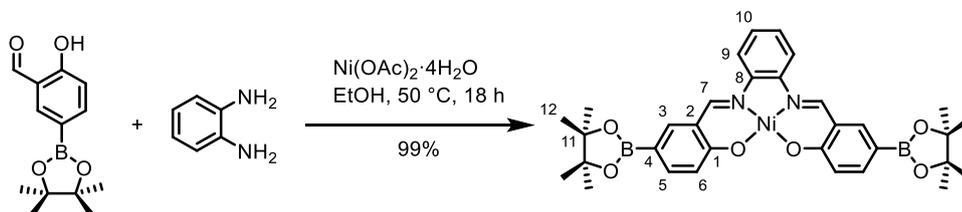
**Elem. Anal.** A fitting elemental analysis could not be obtained.

**IR** (ZnSe-ATR):  $\bar{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2955$  (w), 2907 (w), 2870 (vw), 2226 (w), 1612 (vs), 1580 (vs), 1522 (s), 1464 (s), 1421 (m), 1385 (m), 1319 (w), 1277 (w), 1238 (w), 1202 (w), 1165 (vs), 970 (w), 918 (vw), 878 (w), 827 (m), 743 (vw).

**UV/VIS** (DCM)  $\lambda_{\max} (\epsilon) = 306 (1.28 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}), 442 (0.62 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}) \text{ nm}$ .

### 2.3. Compounds of chapter 3.3

#### Diboronic acid pinacol ester Ni(II) salphen **Ni-56**



In a 250 mL round bottom flask, boronic acid pinacol ester salicylaldehyde (992.4 mg, 4.0 mmol), *o*-phenylenediamine (216.3 mg, 2.0 mmol) and nickel(II)acetate tetrahydrate (597.3 mg, 2.4 mmol) were dissolved in 10 mL of ethanol and stirred at 50 °C for 18 h. The red precipitate was removed by filtration and washed with DI water and petroleum ether (2x20 mL respectively) to give the product (1.2 g, 1.9 mmol, 99%).

**Melting point** 370 °C (decomp.)

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 8.29 (s, 2H, *H*-7), 7.88 (d, *J* = 1.4 Hz, 2H, *H*-3), 7.69 (dd, *J* = 8.7, 1.7 Hz, 2H, *H*-5), 7.65 (m, 2H, *H*-9), 7.26-7.21 (m, 2H, *H*-10), 7.14 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, *H*-6), 1.34 (s, 24H, *H*-12).

**<sup>13</sup>C NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 168.66 (*C*-1), 154.85 (*C*-7), 142.98 (*C*-8), 142.58 (*C*-3), 140.94 (*C*-5), 127.87 (*C*-10), 121.90 (*C*-6), 120.17 (*C*-2), 114.90 (*C*-9/4), 83.76 (*C*-11), 25.06 (*C*-12).

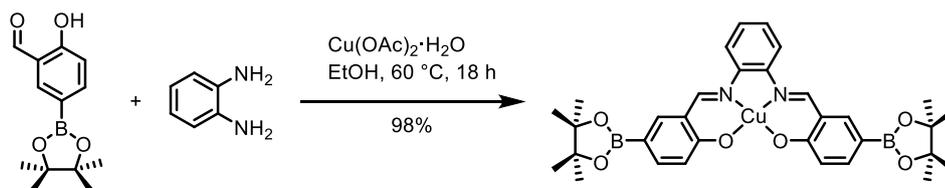
**MS** (MALDI<sup>+</sup>) *m/z* calc. 624.211; found 624.212 [*M*]<sup>+</sup>.

**Elem. Anal.** (%) calc. for C<sub>32</sub>H<sub>36</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>NiO<sub>6</sub> · 2.5 H<sub>2</sub>O: C, 57.37; H, 6.17; N, 4.18; found C, 57.31; H, 5.81; N, 4.03.

**IR** (ZnSe-ATR):  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2977 (w), 1607 (vs), 1527 (m), 1464 (m), 1389 (s), 1326 (vs), 1252 (m), 1188 (m), 1138 (vs), 1085 (m), 964 (m), 856 (s), 746 (s), 671 (s).

**UV/VIS** (DMSO)  $\lambda_{\text{max}}$  = 281.5 nm.

#### Diboronic acid pinacol ester Cu(II) salphen **Cu-56**



An 8 mL screw capped vial was charged with 5-boronic acid pinacol ester salicylaldehyde (49.6 mg, 0.2 mmol), *o*-phenylenediamine (10.8 mg, 0.1 mmol), copper acetate hydrate (20.0 mg, 0.1 mmol) and 1 mL of ethanol. The solution was stirred at 60 °C

overnight. After cooling to room temperature, a brown solid was removed by filtration and washed with DI water and ethanol (2 x 10 mL respectively). After drying under reduced pressure the product was obtained as a light brown solid in 98% yield (62.0 mg, 0.1 mmol).

**Melting point** 340 °C (decomp.)

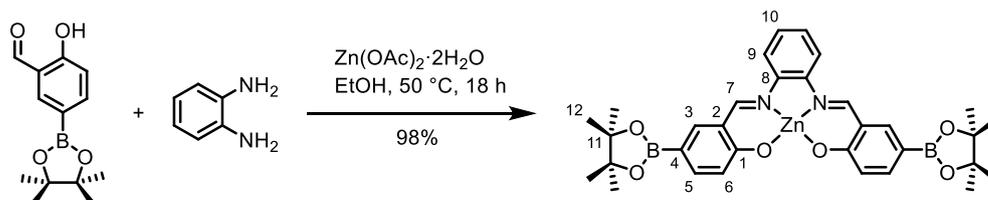
**MS** (MALDI<sup>+</sup>) *m/z* calc. 629.206 (100%); found 629.200 [M]<sup>+</sup>.

**Elem. Anal.** (%) calc. for C<sub>32</sub>H<sub>36</sub>B<sub>2</sub>CuN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: C, 61.03; H, 5.76; N, 4.45; found C, 60.76; H, 5.73; N, 4.26.

**IR** (ZnSe-ATR):  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2980 (w), 2927 (vw), 2859 (vw), 1606 (s), 1522 (w), 1464 (s), 1387 (s), 1333 (s), 1292 (m), 1278 (m), 1136 (vs), 1090 (m), 959 (m), 844 (m), 745 (m), 679 (s), 628 (w).

**UV/VIS** (DCM)  $\lambda_{\max}$  = 270.5 nm.

### Diboronic acid pinacol ester Zn(II)salphen **Zn-56**



In an 8 mL screw capped vial, boronic acid pinacol ester salicylaldehyde (24.8 mg, 0.1 mmol), *o*-phenylenediamine (5.4 mg, 0.05 mmol) and zinc acetate dihydrate (26.3 mg, 0.12 mmol) were dissolved in 1 mL of ethanol and stirred at 50 °C for 18 h. The solvent was removed on the rotary evaporator. The yellow solid was dissolved in chloroform and precipitated by addition of petroleum ether. The solid was removed by filtration and washed with methanol and petroleum ether (20 mL each) to give the product (30.9 mg, 0.05 mmol, 98%).

**Melting point** 312 °C

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 8.69 (s, 2H, *H*-7), 7.74 (s, 2H, *H*-3), 7.62 – 7.53 (m, 2H, *H*-5), 7.41 (m, 2H, *H*-6), 7.35 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, *H*-9), 7.21 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, *H*-10), 2.03 (s, 3H, *H*-6), 1.28 (s, 24H, *H*-12).

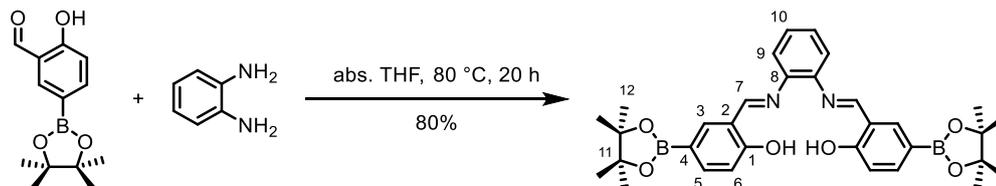
**<sup>13</sup>C NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 179.6 (*C*-1), 170.4 (*C*-7), 164.1 (*C*-8), 144.8 (*C*-3), 141.3 (*C*-9), 140.3 (*C*-4), 128.3 (*C*-6), 122.6 (*C*-10), 119.4 (*C*-2), 116.6 (*C*-5), 83.5 (*C*-11), 25.0 (*C*-12).

**MS** (MALDI) *m/z* calc. 630.205 (100%); found: 630.209 [M]<sup>+</sup>, 653.197 [M+Na]<sup>+</sup>.

**IR** (ZnSe-ATR):  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2986 (w), 1610 (vs), 1526 (w), 1477 (m), 1412 (w), 1375 (vs), 1319 (s), 1285 (m), 1171 (s), 1136 (s), 1090 (m), 970 (w), 849 (m), 744 (m), 675 (m), 631 (w).

**UV/VIS** (DCM)  $\lambda_{\text{max}}$  = 261.5 nm.

### Vacant diboronic acid pinacol ester salphen **66**



A 30 mL screw capped vial was charged with 5-boronic acid pinacol ester salicylaldehyde (496.0 mg, 2.0 mmol), *o*-phenylenediamine (108.0 mg, 1.0 mmol) and 5 mL of abs. THF. The yellow solution was stirred at 80 °C overnight. After cooling to room temperature, a yellow solid was removed by filtration and washed with cold methanol (2 x 10 mL). After drying under reduced pressure the product was obtained as a yellow solid (456.0 mg, 0.8 mmol, 80%).

**Melting point** 239 °C

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 13.34 (s, 2H, OH), 8.66 (s, 2H, CHN, H-7), 7.88 (d,  $J$ =1.5, 2H, H-3), 7.79 (d,  $J$ =1.5, 2H, H-10), 7.35 (dd,  $J$ =5.9, 3.4, 2H, H-6), 7.20 (dd,  $J$ =5.9, 3.4, 2H, H-5), 7.03 (d,  $J$ =8.3, 2H, H-9), 1.34 (s, 24H, Me-H, H-12).

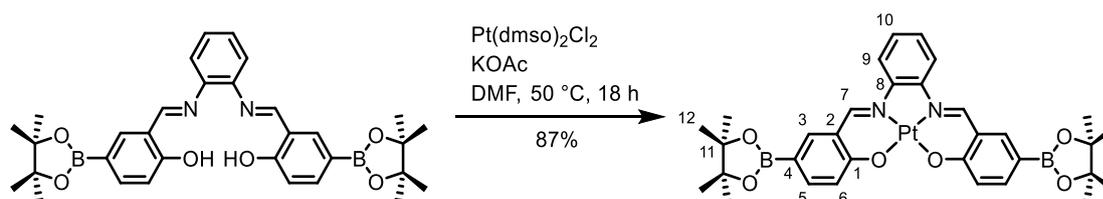
**$^{13}\text{C}$  NMR** (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 164.2 (C-1), 163.8 (C-7), 142.7 (C-4), 140.0 (C-3), 140.0 (C-10), 127.9 (C-6), 119.6 (C-5), 119.0 (C-8), 117.2 (C-9), 83.9 (C-11), 25.0 (C-12).

**MS** (HR-ESI<sup>+</sup>)  $m/z$  calc. for  $[\text{M}+\text{H}]^+$  569.299 (100%); found 569.301; 591.281  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .

**Elem. Anal.** (%) calc. for  $\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_6 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$ : C, 67.42; H, 6.75; N, 4.91; found C, 67.29; H, 6.52; N, 4.97.

**IR** (ZnSe-ATR):  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3045 (vw), 2979 (vw), 2818 (vw), 1613 (s), 1487 (w), 1433 (w), 1362 (vs), 1277 (s), 1144 (vs), 1095 (m), 968 (m), 850 (s), 757 (m), 676 (m), 614 (w).

**UV/VIS** (DCM)  $\lambda_{\text{max}}$  = 273.5 nm.

Diboronic acid pinacol ester Pt(II) salphen **Pt-56**


An 8 mL screw capped vial was charged with vacant diboronic acid pinacol ester salphen (284.1 mg, 0.5 mmol),  $\text{PtCl}_2(\text{dmsO})_2$  (316.7 mg, 0.8 mmol) and potassium acetate (147.2 mg, 1.5 mmol). Abs. DMF (5 mL) was added and the suspension was stirred at 50 °C for 18 h. After cooling to room temperature, a red solid was precipitated by addition of DI water. The solid was removed by filtration and washed with DI water and ethanol (2 x 10 mL respectively). After drying under reduced pressure, the product was obtained as a bright red solid (334.0 mg, 0.4 mmol, 87%).

**Melting point** 328 °C

**$^1\text{H}$  NMR** (600 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  = 9.65 (s, 2H, *H*-7), 8.51 (d,  $J$  = 6.4 Hz, 2H, *H*-9), 8.37 (s, 2H, *H*-3), 7.76 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H, *H*-5), 7.44 (dd,  $J$  = 6.3, 3.3 Hz, 2H, *H*-10), 7.08 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H, *H*-6), 1.32 (s, 24H, *H*-12).

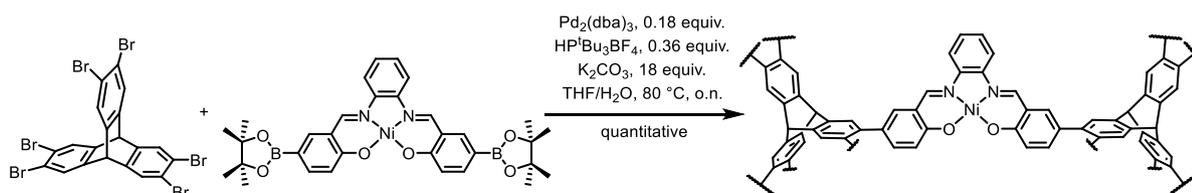
**$^{13}\text{C}$  NMR** (150 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  = 166.4 (*C*-1), 152.1 (*C*-7), 144.9 (*C*-8), 144.6 (*C*-3), 140.2 (*C*-5), 128.3 (*C*-10), 122.3 (*C*-6), 120.9 (*C*-2), 117.0 (*C*-9/4), 83.5 (*C*-11), 24.8 (*C*-12).

**MS** (MALDI)  $m/z$  calc. 761.241 (100%); found 761.283 [ $\text{M}$ ] $^+$ .

**Elem. Anal.** (%) calc. for  $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{Pt}$ : C, 50.48; H, 4.77; N, 3.68; found C, 50.22; H, 5.06; N, 3.46.

**IR** (ZnSe-ATR):  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2975 (w), 2931 (vw), 2865 (vw), 1670 (m), 1606 (s), 1521 (w), 1461 (m), 1383 (vs), 1321 (s), 1256 (m), 1213 (w), 1137 (vs), 1087 (s), 964 (m), 903 (w), 854 (s), 736 (m), 674 (s).

**UV/VIS** (DCM)  $\lambda_{\text{max}}$  = 278.5 nm.

 Cross-coupling Ni(II)-PPN **Ni-44**


A degassed Schlenk-flask was charged with 2,3,6,7,12,13-hexabromo triptycene (36.4 mg, 50.0  $\mu\text{mol}$ ), diboronic acid pinacol ester Ni(II) salphen (93.7 mg, 150.0  $\mu\text{mol}$ ), potassium carbonate (124.0 mg, 900.0  $\mu\text{mol}$ ), tris-*tert*-butylphosphonium tetrafluoroborate (5.2 mg,

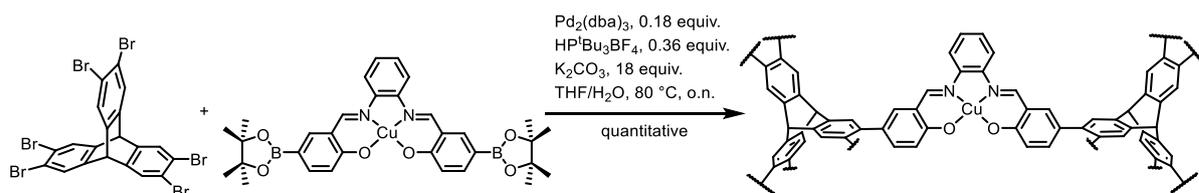
18.0  $\mu\text{mol}$ ), 5 mL of degassed abs. THF and 1 mL of degassed DI water. After flushing the solution with argon for five minutes tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) (8.2 mg, 9.0  $\mu\text{mol}$ ) was added and the reaction mixture was stirred vigorously at 80 °C for 18 h. After cooling to room temperature, a deep red solid was removed by filtration, washed with DI water, methanol, DCM and diethyl ether (2 x 20 mL respectfully). After drying at 150 °C under reduced pressure for 3 h the product was obtained in form of a deep red solid in 98% yield (67.2 mg, 49.0  $\mu\text{mol}$ ).

**IR** (ZnSe-ATR):  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1604 (vs), 1520 (s), 1459 (s), 1379 (m), 1332 (m), 1254 (w), 1178 (s), 1044 (m), 947 (w), 887 (w), 827 (s), 749 (vs), 686 (w).

**Elem. Anal.** (%) calc. for  $\text{C}_{80}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{Ni}_3\text{O}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ : C, 62.33; H, 4.19; N, 5.45; found C, 62.58; H, 4.18; N, 5.32.

**S<sub>BET</sub>** ( $\text{N}_2$ , 77 K) = 436  $\text{m}^2/\text{g}$ .

### Cross-coupling Cu(II)-PPN **Cu-44**



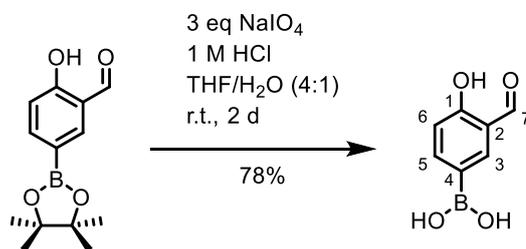
A degassed Schlenk-flask was charged with 2,3,6,7,12,13-hexabromo triptycene (36.4 mg, 50.0  $\mu\text{mol}$ ), diboronic acid pinacol ester Cu(II) salphen (94.5 mg, 150.0  $\mu\text{mol}$ ), potassium carbonate (124.0 mg, 900.0  $\mu\text{mol}$ ), tris-*tert*-butylphosphonium tetrafluoroborate (5.2 mg, 18.0  $\mu\text{mol}$ ), 5 mL of degassed abs. THF and 1 mL of degassed DI water. After flushing the solution with argon for five minutes tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) (8.2 mg, 9.0  $\mu\text{mol}$ ) was added and the reaction mixture was stirred vigorously at 80 °C for 18 h. After cooling to room temperature, a dark solid was removed by filtration, washed with DI water, methanol, DCM and diethyl ether (2 x 20 mL respectfully). After drying at 150 °C under reduced pressure for 3 h the product was obtained in form of a brown solid in 99% yield (68.2 mg, 49.6  $\mu\text{mol}$ ).

**IR** (ZnSe-ATR):  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1599 (vs), 1522 (s), 1460 (s), 1378 (m), 1315 (m), 1164 (s), 1038 (vw), 957 (w), 822 (m), 746 (s), 667 (w).

**Elem. Anal.** (%) calc. for  $\text{C}_{80}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{Cu}_3\text{O}_6 \cdot 8.6\text{H}_2\text{O}$ : C, 62.77; H, 4.03; N, 5.49; found C, 63.05; H, 4.07; N, 5.20.

## 2.4. Compounds of chapter 3.4

### 3-Formyl-4-hydroxy benzene boronic acid **73**



A 100 mL round bottom flask was charged with 5-boronic acid pinacol ester salicylaldehyde (324.0 mg, 1.3 mmol) and NaIO<sub>4</sub> (1.9 g, 9.0 mmol). THF (10 mL) and DI water (10 mL) were added and the solution was stirred at r.t. for 24 h. 210  $\mu$ l of 1 M HCl were added and the solution was further stirred at r.t. for 18 h. The majority of THF was removed under reduced pressure and the aqueous phase was extracted with diethyl ether (3 x 20 mL). The combined organic phases were dried over MgSO<sub>4</sub> before the solvent was removed under reduced pressure. The resulting solid was dried *in vacuo* to give the product as an off-white solid (165.9 mg, 1.0 mmol, 78%).

**Melting point** inconsistent

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  = 10.84 (s, 1H, OH), 10.25 (s, 1H, H-7), 8.14 (s, 1H, H-3), 8.01 (s, 2H, B-OH), 7.91 (d, *J*=8.3, 1.8, 1H, H-5), 6.94 (d, *J*=8.3, 1H, H-6).

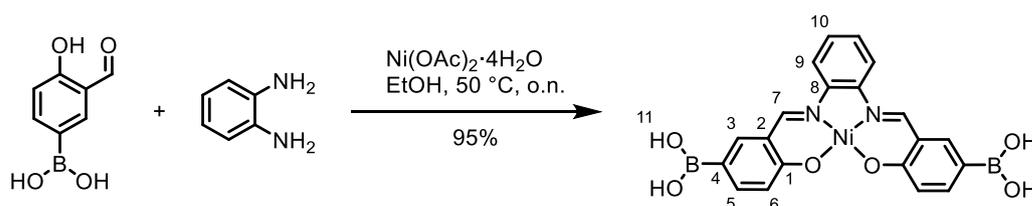
<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  = 193.37 (C-7), 162.60 (C-1), 142.78 (C-5), 137.27 (C-3), 137.23 (C-4), 122.01 (C-2), 116.76 (C-6).

Analysis of the boronic acid by mass spectrometry did not give a reliable result.

**Elem. Anal.** (%) calc. for C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>B<sub>4</sub>O<sub>13</sub> under the assumption that three quarters of the compound has formed six-membered B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-boroxine rings by exclusion of three water molecules: C, 55.16; H, 3.64; found C, 55.29; H, 3.92.

**IR** (ZnSe-ATR):  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2924 (m), 2853 (m), 1740 (s), 1720 (s), 1713 (s), 1657 (s), 1429 (s), 1385 (s), 1366 (s), 1323 (s), 1277 (s), 1227 (s), 1180 (s), 1130 (s), 1076 (s), 748 (s), 698 (vs), 663 (s), 617 (s), 609 (s).

### Diboronic acid Ni(II) salphen **72**



An 8 mL screw capped vial was charged with 3-formyl-4-hydroxy benzene boronic acid (25.0 mg, 15.0  $\mu$ mol), *o*-phenylenediamine (8.2 mg, 75.0  $\mu$ mol) and nickel(II)acetate

tetrahydrate (20.6 mg, 83.0  $\mu\text{mol}$ ). The reactants were dissolved in 4 mL of ethanol and stirred at 50 °C for 18 h. A part of the solvent was removed under reduced pressure. Addition of DI water precipitated a red solid that was removed by filtration. The solid was dissolved in THF and reprecipitated by addition of petroleum ether. The precipitate was removed by filtration and dried under reduced pressure to give the product in form of a brick red solid (65.6 mg, 14.3  $\mu\text{mol}$ , 95%).

**Melting point** > 400 °C

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  = 8.91 (s, 2H, CHN, *H*-7), 8.18 (d,  $J$  = 6.2, 3.3, 2H, *H*-9), 8.10 (s, 2H, *H*-3), 7.79 (s, 4H, B-OH-11), 7.73 (d,  $J$  = 8.6, 2H, *H*-5), 7.33 (dd,  $J$  = 6.1, 3.2, 2H, *H*-10), 6.83 (d,  $J$  = 8.6, 2H, *H*-6).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (100 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  = 166.74 (*C*-1), 156.89 (*C*-7), 142.61 (*C*-3), 142.33 (*C*-2/8), 140.50 (*C*-5), 127.65 (*C*-9), 120.16 (*C*-4), 119.30 (*C*-6), 116.23 (*C*-10).

**IR** (ZnSe-ATR):  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3335 (w), 1607 (vs), 1578 (m), 1528 (m), 1489 (w), 1466 (m), 1418 (m), 1381 (s), 1313 (vs), 1254 (m), 1190 (s), 1167 (m), 1142 (m), 1111 (w), 1086 (w), 1045 (w), 968 (w), 945 (w), 835 (w), 818 (w), 744 (m), 717 (w), 667 (m);

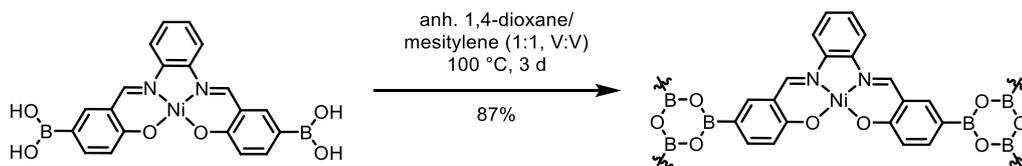
**MS** Analysis of the boronic acid by mass spectrometry did not give a reliable result.

**Elem. Anal.** (%) calc. for  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{B}_2\text{N}_2\text{NiO}_6 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$ : C, 49.81; H, 3.85; N, 5.81; found C, 49.64; H, 3.57; N, 6.01.

**IR** (ZnSe-ATR):  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3335 (w), 1607 (vs), 1578 (m), 1489 (w), 1466 (m), 1381 (s), 1313 (vs), 1254 (m), 1190 (s), 1167 (m), 945 (w), 835 (w), 744 (m), 667 (m).

**UV/VIS** (DMSO)  $\lambda_{\text{max}}$  = 277.0 nm.

### Preparation of a Ni(II) salphen boroxine COF



A 30 mL screw capped vial was charged with diboronic acid Ni(II) salphen (46.1 mg, 0.1 mmol). A 1:1 mixture of anhydrous 1,4-dioxane and mesitylene (1 mL) was added and the vial was flooded with Argon. The vial was sealed and sonicated at room temperature for 30 min. The suspension was heated to 100 °C for 3 days. After cooling to room temperature, the resulting red solid was removed by filtration and washed with abs. acetone (3 x 10 mL). After drying under reduced pressure, the product was obtained in form of a brick red solid (39.6 mg, 87.1  $\mu\text{mol}$ , 87%).

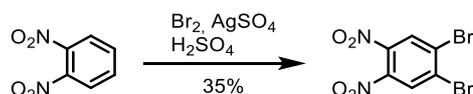
**IR** (ZnSe-ATR):  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3614 (w), 3296 (w), 1740 (vw), 1726 (vw), 1609 (vs), 1580 (m), 1535 (m), 1491 (w), 1470 (w), 1418 (m), 1385 (s), 1317 (vs), 1288 (m), 1196 (m), 1163 (m), 1148 (m), 1057 (m), 1018 (w), 993 (w), 835 (m), 822 (w), 752 (m), 665 (m).

**Elem. Anal.** (%) calc. for  $C_{20}H_{12}B_2N_2NiO_4$ : C, 56.57; H, 2.85; N, 6.60; found C, 51.11; H, 4.34; N, 4.96.

## 2.5. Compounds of chapter 3.5

Note: Some of the syntheses in this chapter were developed by M.Sc. Ina Michalsky over the course of her internship under my supervision.

### 1,2-Dibromo-4,5-dinitrobenzene



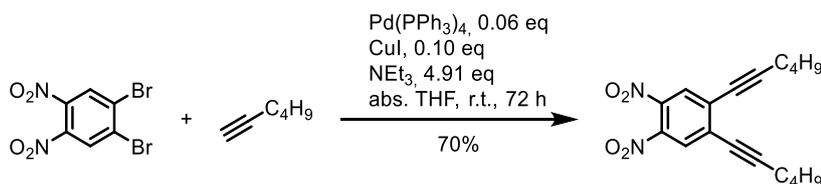
According to the procedure described in literature<sup>[215]</sup> a suspension of 1,2-dinitrobenzene (5.0 g, 29.7 mmol),  $\text{AgSO}_4$  (12.1 g, 59.5 mmol), conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (50 mL) and bromine (3.1 mL, 59.5 mmol) was heated to 155 °C over a period of 30 min and maintained at that temperature for another 30 min. After cooling to room temperature, the mixture was slowly poured onto an excess of crushed ice, filtered over fritted glass and the residue washed with water. The crude product was purified by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , 10 % EA in PE, RF = 0.32) to give the product as a white solid (3.4 g, 10.4 mmol, 35%) [Lit.: 53%].

**Melting point** 98 °C

**$^1\text{H NMR}$**  (301 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.18 (s, 2H).

Analytical data are in accordance with those previously reported.<sup>[215]</sup>

### 4,5-Di(hex-1-ynyl)-1,2-dinitrobenzene

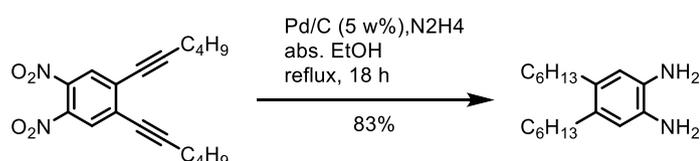


According to the procedure described in literature<sup>[206]</sup> a Schlenk flask was charged with 1,2-dibromo-4,5-dinitrobenzene (4.3 g, 13.1 mmol),  $\text{CuI}$  (0.3 g, 1.3 mmol) and  $\text{Pd(PPh}_3)_4$  (0.9 g, 0.78 mmol) and degassed three times. Abs. THF (80 mL), dry  $\text{NEt}_3$  (8.9 mL, 64.5 mmol) and 1-Hexyne (3.3 mL, 28.9 mmol) were added and the resulting dark red solution was stirred at room temperature for 90 h. The dark solution was filtered over fritted glass, the precipitate washed with  $\text{Et}_2\text{O}$  and the filtrate concentrated under reduced pressure. Purification by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , 10 % EA in PE, RF = 0.54) gave the product as a dark yellow oil (3.1 g, 9.2 mmol, 70%) [Lit.: 72 %].

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.85 (s, 2H, Ar-*H*), 2.50 (d,  $J=7.0$ , 4H, alkyne- $\text{CH}_2$ ), 1.69-1.43 (m, 8H, alkyne- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 0.97 (t,  $J=7.2$ , 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

Analytical data are in accordance with those previously reported.<sup>[206]</sup>

### 1,2-Diamino-4,5-dihexylbenzene **79**



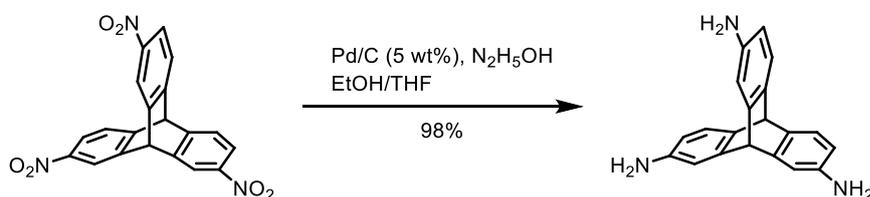
According to the procedure described in literature<sup>[206]</sup> a 250 mL round bottom flask was charged with palladium on carbon (5 m%, 3.4 g) and 4,5-di(hex-1-ynyl)-1,2-dinitrobenzene (3.1 g, 9.3 mmol) were suspended in 50 mL of abs. ethanol under an argon atmosphere. To this suspension 59.8 mL hydrazine hydrate was added and the suspension stirred under reflux for 18 h. After cooling to room temperature, the black suspension was filtered over a Celitepad and the filtrate concentrated under reduced pressure. After column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , PE/EA 1:1, RF = 0.17) the product was obtained as an orange oil (2.2 g, 7.7 mmol, 83%) [Lit.: 90 %].

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 6.50 (s, 2H, Ar-*H*), 3.26 (bs, 4H,  $\text{NH}_2$ ), 2.48-2.41 (m, 4H, alkyne- $\text{CH}_2$ ), 1.51 (m, 4H, alkyne- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 1.41-1.26 (m, 12H, aryl- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 0.89 (t,  $J=6.6$ , 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**MS** ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  calc. for  $[\text{M}]^+$ : 276.256; found 276.256.

Analytical data are in accordance with those previously reported.<sup>[206]</sup>

### 2,7,14-Triamino triptycene **36**



According to the procedure described in literature<sup>[216]</sup> 2,7,14-trinitro triptycene (200.0 mg, 514.0  $\mu\text{mol}$ , 1.0 equiv.) was suspended with Pd/C (5 wt%, 164.0 mg, 0.15 equiv. Pd) in abs. THF (5 ml) and ethanol (2 ml). After heating to 50  $^\circ\text{C}$ , hydrazine hydrate (309.0 mg, 6.2  $\mu\text{mol}$ , 12 equiv.) was added dropwise over 10 min until no further gas formation could be seen. The reaction mixture was then heated to reflux for 2 h. After being cooled to r.t., the activated charcoal was filtered over Celite $^\circ$  and washed with THF. The solvent was evaporated *in vacuo* and the crude product was purified by column chromatography (silica

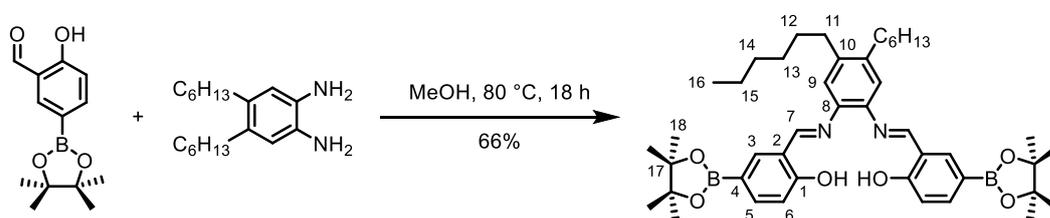
gel, DCM/MeOH 10:1,  $R_f$ : 0.15). The product was obtained as a colourless solid in quantitative yield (151.2 mg, 503.7  $\mu\text{mol}$ , 98%) [Lit.: 98%].

**Melting point** 280 °C (dec.) [Lit.: 279-283°C].<sup>[216]</sup>

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.05 (d,  $J=7.7$  Hz, 3 H), 6.73 (d,  $J=2.2$  Hz, 3 H), 6.25 (dd,  $J=7.7, 2.3$  Hz, 3 H), 5.07 (s, 1 H), 5.00 (s, 1 H), 3.45 (s, 6 H)

Analytical data are in accordance with those previously reported.<sup>[216]</sup>

### Vacant diboronic acid pinacol ester dihexyl salphen **80**



A 30 mL screw capped vial was charged with 5-boronic acid pinacol ester salicylaldehyde (2.1 g, 8.5 mmol), 1,2-diamino-4,5-dihexylbenzene (1.1 g, 4.0 mmol) and abs. MeOH (10 mL). The yellow solution was stirred at 80 °C overnight. After cooling to room temperature, a yellow solid was recovered by filtration and washed with cold methanol (2 x 10 mL). Drying under reduced pressure gave the product as a yellow solid (1.97 g, 2.68 mmol, 66%).

**Melting point** 200 °C

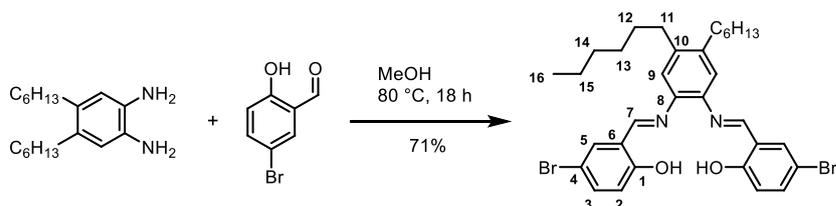
**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 13.50 (s, 2H, OH), 8.67 (s, 2H, CHN), 7.88 (d,  $J = 1.4$  Hz, 2H, H-5), 7.78 (s, 2H, H-3), 7.03 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H, H-6), 6.99 (s, 2H, H-9), 2.70-2.59 (m, 4H), 2.70-2.59 (m, 4H, H-11), 1.69-1.58 (m, 4H, H-12), 1.39 (dd,  $J = 14.1, 4.8$  Hz, 12H, H-13-15), 1.34 (s, 24H, H-18), 0.97-0.89 (m, 6H, H-16).

**MS** (HR-MALDI<sup>+</sup>)  $m/z$  calc. 736.479 (100%); found 736.479  $[\text{M}]^+$ .

**Elem. Anal.** (%) calc. for  $\text{C}_{44}\text{H}_{62}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_6$ : C, 71.75; H, 8.48; N, 3.80; found C, 71.64; H, 8.40; N, 3.91.

**IR** (ZnSe-ATR):  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2953 (m), 2926 (m), 2860 (w), 1655 (w), 1614 (s), 1589 (m), 1526 (w), 1497 (w), 1462 (w), 1435 (w), 1362 (vs), 1321 (m), 1277 (s), 1244 (m), 1213 (w), 1167 (m), 1142 (s), 1086 (m), 966 (w), 858 (m), 822 (m), 752 (w), 725 (w), 675 (m).

**UV/VIS** (DCM)  $\lambda_{\text{max}} = 338.0$  nm.

Vacant dihexyl dibromo salphen **83**


4,5-dihexylbenzene-1,2-diamine (930.0 mg, 3.4 mmol, 1.0 equiv.) and 5-bromo-2-hydroxybenzaldehyde (1.4 g, 7.1 mmol, 2.1 equiv.) were dissolved in 18 ml of methanol and stirred for 16 h at 80 °C. Precipitation of an orange solid occurred, which was filtered and washed with 30 ml of cooled methanol to give the product after drying under reduced pressure (1.6 g, 2.4 mmol, 71%).

**Melting point** 129-131 °C

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 13.06 (s, 2 H, *H*-1), 8.91 (s, 2 H, *H*-7), 7.87 (s, 2 H, *H*-5), 7.52 (dd, *J*=8.8, 2.6 Hz, 2 H, *H*-3), 7.24 (s, 2 H, *H*-9), 6.93 (d, *J*=8.8 Hz, 2 H, *H*-2), 2.64-2.60 (m, 4 H, *H*-11), 1.57 (dd, *J*=15.3, 7.7 Hz, 4 H, *H*-12), 1.38 – 1.29 (m, 12 H, *H*-13/14/15), 0.87 (t, *J*=7.0 Hz, 6 H, *H*-16).

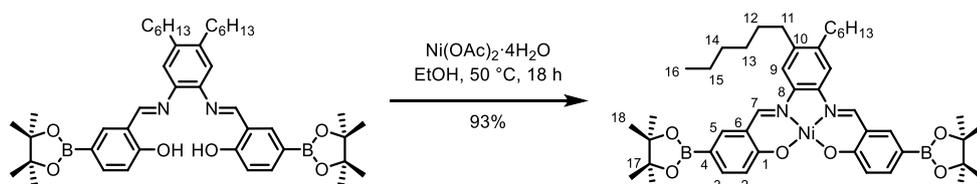
**<sup>13</sup>C NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 161.5 (C-7), 159.5 (C-1), 140.6 (C-10), 139.5 (C-8), 135.4 (C-3), 133.8 (C-5), 121.4 (C-6), 119.8 (C-9), 119.1 (C-2), 109.7 (C-4), 31.8 (C-11), 31.1 (C-12/13/14), 30.7 (C-12/13/14), 28.7 (C-12/13/14), 22.0 (C-15), 13.9 (C-16).

**MS** (HR-MALDI<sup>+</sup>) *m/z* calc. 643.128 (100%); found 643.129 [M]<sup>+</sup>.

**Elem. Anal.** (%) calc. for C<sub>32</sub>H<sub>38</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C, 59.82; H, 5.96; N, 4.36; found C, 60.04; H, 6.08; N, 4.65.

**IR** (ZnSe-ATR):  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2924 (m), 2858 (w), 1607 (s), 1560 (m), 1470 (s), 1360 (m), 1273 (s), 1178 (s), 1115 (w), 1078 (w), 978 (w), 876 (m), 808 (vs), 677 (w), 619 (m).

**UV/VIS** (DCM)  $\lambda_{\text{max}}$  = 348 nm.

 Dihexyl diboronic acid pinacol ester Ni(II) salphen **Ni-81**


The borylated dihexylsalphen (884.0 mg, 1.2 mmol, 1.0 equiv.) and nickel acetate tetrahydrate (403.0 mg, 1.6 mmol, 1.4 equiv.) were suspended in 36 ml of ethanol under ambient atmosphere. The yellow suspension was stirred at 50 °C for 20 h. After filtration,

washing with cold ethanol (3 x 20 mL) and drying *in vacuo* the product was obtained in form of a red solid (899.0 mg, 1.1 mmol, 93%).

**Melting point** 367 °C (dec.)

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 8.22 (s, 2 H, H-7), 7.87 (d, *J*=1.5 Hz, 2 H, H-5), 7.66 (dd, *J*=8.7, 1.6 Hz, 2 H, H-3), 7.37 (s, 2 H, H-9), 7.11 (d, *J*=8.7 Hz, 2 H, H-2), 2.59 (t, *J*=7.8 Hz, 4 H, H-11), 1.62-1.55 (m, 4 H, H-12), 1.43-1.33 (m, 12 H, H-13/14/15), 1.33 (s, 24 H, H-18), 0.93 (t, *J*=6.9 Hz, 6 H, H-16).

**<sup>13</sup>C NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 168.3 (C-1), 154.1 (C-7), 142.4 (C-5), 141.4 (C-10), 140.8 (C-8), 140.6 (C-3), 121.8 (C-2), 120.3 (C-4/C-6), 114.8 (C-9), 83.7 (C-17), 33.0 (C-11), 31.9 (C-12), 31.1 (C-13/14/15), 29.5 (C-13/14/15), 25.1 (C-18), 22.8 (C-13/14/15), 14.2 (C-16).

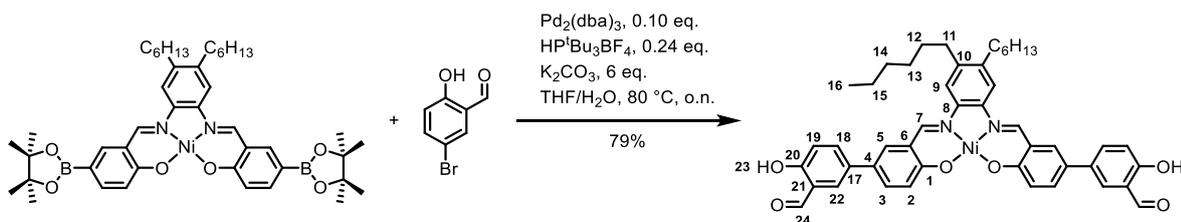
**MS** (MALDI<sup>+</sup>) *m/z* calc. 792.399 (100%); found 792.322 [M]<sup>+</sup>.

**Elem. Anal.** (%) calc. for C<sub>44</sub>H<sub>60</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>NiO<sub>6</sub>: C, 66.62; H, 7.62; N, 3.53; found C, 66.44; H, 7.34; N, 3.52.

**IR** (ZnSe-ATR):  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2968 (w), 2922 (m), 2860 (w), 1599 (s), 1516 (w), 1470 (m), 1387 (vs), 1319 (s), 1194 (m), 1140 (vs), 1084 (m), 953 (m), 845 (m), 677 (m).

**UV/VIS** (DCM)  $\lambda_{\max}$  = 377 nm.

### Dihexyl disalicylaldehyde Ni(II) salphen **Ni-82**



The borylated Ni(II) salphen (300.0 mg, 378.0  $\mu$ mol, 1.0 equiv.), 5-bromo-salicylaldehyde (190.0 mg, 945.0  $\mu$ mol, 2.5 equiv.) and potassium carbonate (314.0 mg, 1.5 mmol, 6.0 equiv.) were flooded with argon in a Schlenk flask. The components were dissolved in 20 ml of abs. tetrahydrofuran and 4 ml of water. In an argon flow HP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>BF<sub>4</sub> (26.3 mg, 90.8  $\mu$ mol, 0.24 equiv.) and Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (34.6 mg, 37.8  $\mu$ mol, 0.10 equiv.) were added. Whilst stirring vigorously, the reaction mixture was heated for 18 h to 80 °C. After cooling, 20 ml of tetrahydrofuran were added and the organic phase was washed with ammonium chloride solution, brine and DI water (5 mL respectively). The dark red solution was dried over MgSO<sub>4</sub> and filtered over a Celite pad. The solvent was removed *in vacuo* and the crude product suspended in methanol, filtered and washed with methanol (10 mL). Repeating this procedure with a DCM/MeOH (1:20 V/V) solution and pentane (10 mL respectively), gave the product in form of a red solid (234.0 mg, 298.6  $\mu$ mol, 79%).

**Melting point** 336 °C (dec.)

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 10.71 (s, 2 H, H-23), 10.31 (s, 2 H, H-24), 8.83 (s, 2 H, H-7), 7.87-7.85m (m, 6 H, H-5/22/9), 7.74 (dd,  $J$ =8.5, 2.0 Hz, 2 H, H-18), 7.54 (dd,  $J$ =8.8, 2.2 Hz, 2 H, H-3), 7.04 (d,  $J$ =8.5 Hz, 2 H, H-19), 6.90 (d,  $J$ =8.8 Hz, 2 H, H-2), 2.60-2.46 (m, 4 H, H-11), 1.58 –1.53 (m, 4 H, H-12), 1.35-1.28 (m, 12 H, H-13/14/15), 0.87 (t,  $J$ =6.8 Hz, 6 H, H-16).

**<sup>13</sup>C NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 191.2 (C-24), 164.4 (C-1), 159.5 (C-20), 156.0 (C-7), 140.8 (C-10), 140.3 (C-8), 133.5 (C-3/18), 132.9 (C-3/18), 130.8 (C-5/9/22), 125.74 (C-4/17), 125.08 (C-5/9/22), 122.52 (C-21), 120.78 (C-2), 120.57 (C-6), 117.9 (C-19), 116.1 (C-5/9/22), 32.3 (C-11), 31.1 (C-12/13/14), 30.9 (C-12/13/14), 28.9 (C-12/13/14), 22.1 (C-15), 14.0 (C-16).

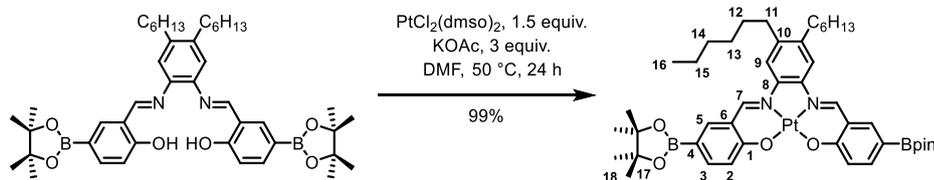
**MS** (HR-MALDI<sup>+</sup>)  $m/z$  calc. 780.271 (100%); found 780.329 [M]<sup>+</sup>.

**Elem. Anal.** (%) calc. for C<sub>46</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>NiO<sub>6</sub> · 0.27 H<sub>2</sub>O: C, 65.18; H, 6.34; N, 3.30; found C, 65.15; H, 6.14; N, 3.09.

**IR** (ZnSe-ATR):  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2924 (w), 2856 (w), 1614 (vs), 1580 (s), 1528 (m), 1458 (s), 1364 (m), 1281 (s), 1178 (s), 1136 (m), 951 (w), 866 (w), 822 (vs), 781 (m), 735 (w), 665 (m).

**UV/VIS** (DCM)  $\lambda_{\max}$  = 494 nm.

### Dihexyl diboronic acid pinacol ester Pt(II) salphen **Pt-81**



The borylated dihexylsalphen (884.0 mg, 1.2 mmol, 1.0 equiv.), PtCl<sub>2</sub>(dmsO)<sub>2</sub> (760.0 mg, 1.8 mmol, 1.5 equiv.) and 3.0 equiv. of potassium acetate (353.0 mg, 3.6 mmol) were suspended in 40 ml dimethylformamide under ambient atmosphere. The yellow suspension was stirred for 24 h at 50 °C, where a change of colour to dark red was observed. Precipitation occurred after addition of 40 ml of DI water. After filtration and washing with methanol (20 mL), the filter cake was dissolved in THF, precipitated with water to remove remaining DMF and filtered again. Crystallization from an ethanol/dichloromethane mixture (100:1, V:V) and slow evaporation at room temperature yielded a red solid (1.1 g, 1.2 mmol, 99%).

**Melting point** 369 °C (dec.)

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 8.66 (d,  $J$  = 16.5 Hz, 2 H, H-7), 7.98 (d,  $J$  = 1.4 Hz, 2 H, H-5), 7.85 (dd,  $J$  = 8.6, 1.6 Hz, 2 H, H-3), 7.50 (s, 2 H, H-9), 7.27 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2 H, H-2), 2.61 – 2.42 (m, 4 H, H-11), 1.62-1.54 (t,  $J$  = 8.0 Hz, 4 H, H-12), 1.46-1.29 (m, 12 H, H-13/14/15), 1.36 (br. s, 24 H, H-18), 0.94 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 6 H, H-16).

$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 167.6 (C-1), 148.5 (C-7), 143.8 (C-5), 143.0 (C-10), 141.4 (C-8), 140.7 (C-3), 122.4 (C-2), 122.1 (C-6), 116.4 (br. s, C-4), 115.0 (C-9), 83.7 (C-17), 32.8 (C-11), 31.9 (C-12), 30.8 (C-13/14/15), 29.6 (C-13/14/15), 25.1 (C-18), 22.8 (C-13/14/15), 14.3 (C-16).

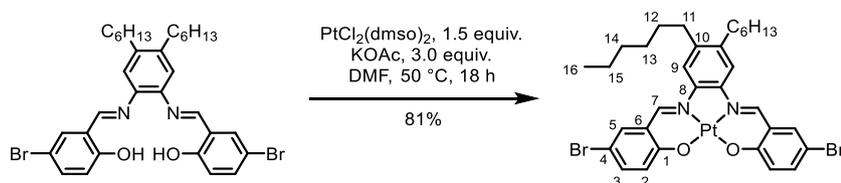
MS (HR-MALDI $^+$ )  $m/z$  calc. 929.429 (100%); found 929.423  $[\text{M}]^+$ .

Elem. Anal. (%) calc. for  $\text{C}_{44}\text{H}_{60}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{Pt}$ : C, 56.85; H, 6.51; N, 3.01; found C, 56.71; H, 6.54; N, 3.31.

IR (ZnSe-ATR):  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2930 (w), 862 (w), 1674 (m), 1601 (s), 1466 (m), 1379 (vs), 1315 (s), 1146 (s), 1090 (m), 961 (m), 849 (m), 746 (w), 671 (m).

UV/VIS (DCM)  $\lambda_{\text{max}}$  = 455 nm.

### Dihexyl dibromo Pt(II) salphen **84**



The brominated dihexyl salphen (300.0 mg, 467.0  $\mu\text{mol}$ , 1.0 equiv.) was suspended in 20 ml DMF, alongside  $\text{PtCl}_2(\text{dmsO})_2$  (296.0 mg, 700.0  $\mu\text{mol}$ , 1.5 equiv.) and potassium acetate (138.0 mg, 1.4 mmol, 3.0 equiv.). Subsequent stirring at 50  $^\circ\text{C}$  for 18 h and precipitation with 20 ml of methanol yielded a red solid after filtration. The crude product was dissolved in tetrahydrofuran, concentrated, precipitated with methanol, sonicated and filtered again. The filter cake was then washed with methanol and *n*-pentane, which gave a red solid (318.4 mg, 381.0  $\mu\text{mol}$ , 81 %).

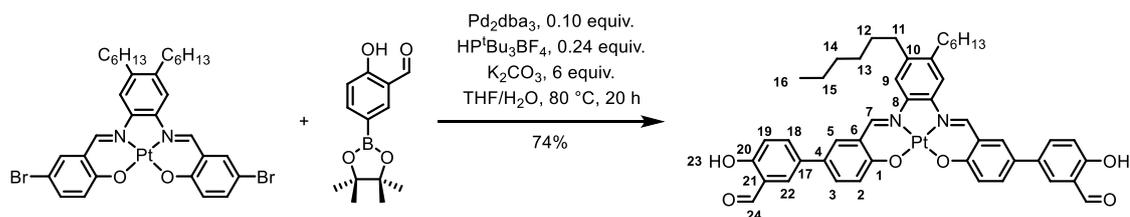
Melting point colour change at 291  $^\circ\text{C}$ , 367  $^\circ\text{C}$  (dec.)

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{THF-}d_8$ )  $\delta$  = 9.12 (s, 2 H, H-7), 7.95 (s, 2 H, H-9), 7.80 (d,  $J=2.6$  Hz, 2 H, H-5), 7.51 (dd,  $J=9.2, 2.6$  Hz, 2 H, H-3), 7.03 (d,  $J=9.1$  Hz, 2 H, H-2), 2.73-2.71 (m, 4 H, H-11), 1.47-1.45 (m, 4 H, H-12), 1.38-1.37 (m, 12 H, H-13/14/15), 0.92 (t,  $J=7.0$  Hz, 6 H, H-16).

MS (HR-MALDI $^+$ )  $m/z$  calc. 836.0849 (100%); found 836.0844  $[\text{M}]^+$ .

Elem. Anal. (%) for  $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Pt} \cdot 0.17 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ : C, 46.35; H, 4.46; N, 3.30; found C, 46.39; H, 4.43; N, 3.51.

IR (ZnSe-ATR):  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2920 (m), 2856 (m), 1587 (vs), 1504 (s), 1447 (vs), 1412 (s), 1360 (s), 1310 (s), 1159 (vs), 1070 (m), 926 (w), 858 (w), 816 (s), 781 (m), 727 (m), 648 (s).

Dihexyl disalicylaldehyde Pt(II) salphen **Pt-82**

Dihexyl dibromo Pt(II) salphen (30.0 mg, 836.0  $\mu\text{mol}$ , 1.0 equiv.) and 5-Bpin salicylaldehyde (22.3 mg, 89.8  $\mu\text{mol}$ , 2.5 equiv.) were degassed in a 5 mL Schlenk tube.  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (3.3 mg, 3.6  $\mu\text{mol}$ , 0.1 equiv.),  $\text{HPtBu}_3\text{BF}_4$  (2.5 mg, 8.6  $\mu\text{mol}$ , 0.24 equiv.) and potassium carbonate (29.8 mg, 215.0  $\mu\text{mol}$ , 6.0 eq) were added under an argon atmosphere. The reaction mixture was stirred in 3 ml of THF (abs., degassed with argon) and 0.5 ml of water (degassed with argon) for 20 h at 80 °C. The dark red suspension was dissolved by addition of 5 ml of THF (abs.) and washed with saturated ammonium chloride and brine solution (15 mL respectively). The organic phase was dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , prior to evaporation of the solvent *in vacuo*. The residue was suspended in 25 ml of methanol by sonication, filtered and washed with methanol and *n*-pentane (10 mL respectively). The product was isolated in form of a red solid (24.5 mg, 618.6  $\mu\text{mol}$ , 74%).

**Melting point** 283 °C (dec.)

**$^1\text{H}$  NMR** (301 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 10.76 (s, 2 H, H-23), 10.35 (s, 2 H, H-24), 9.38 (s, 2 H, H-7), 8.07 (s, 4 H, H-9/5), 7.92 (s, 2 H, H-22), 7.78 (dd,  $J$ =15.5, 8.8 Hz, 4 H, H-3/18), 7.09 (dd,  $J$ =8.5, 4.1 Hz, 4 H, H-2/19), 2.54-2.50 (m, 4 H, H-11), 1.63 – 1.54 (m, 4 H, H-12), 1.41-1.20 (m, 12 H, H-13/14/15), 0.86 (t,  $J$ =6.4 Hz, 6 H, H-16).

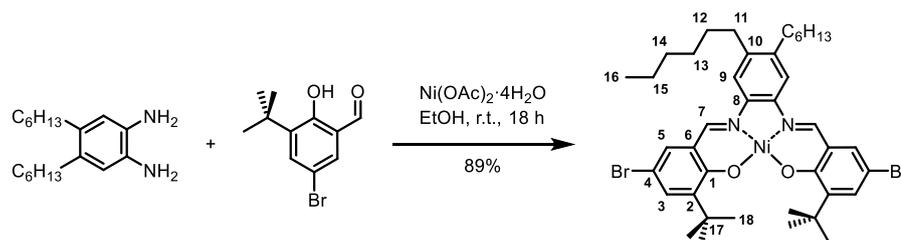
**$^{13}\text{C}$  NMR** (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 191.2 (C-24), 163.6 (C-1), 159.6 (C-20), 150.6 (C-7), 142.7 (C-8), 140.9 (C-10), 133.6 (C-18), 133.0 (C-3), 132.3 (C-5/9), 130.7 (C-17), 126.6 (C-4), 125.2 (C-22), 122.5 (C-21), 122.3 (C-6), 121.6 (C-2), 117.9 (C-19), 116.6 (C-5/9), 32.3 (C-11), 31.1 (C-12), 30.8 (C-13/14/15), 29.0 (C-13/14/15), 22.1 (C-13/14/15), 14.0 (C-16).

**MS** (HR-MALDI $^+$ )  $m/z$  calc. 917.3004 (100%); found 917.2998  $[\text{M}]^+$ .

**Elem. Anal.** (%) calc. for  $\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_6\text{Pt} \cdot \text{MeOH}$ : C, 59.42; H, 5.31; N, 2.95; found C, 59.51; H, 5.25; N, 2.93.

**IR** (ZnSe-ATR):  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2922 (m), 2855 (m), 1655 (s), 1599 (vs), 1456 (vs), 1420 (m), 1366 (s), 1321 (m), 1279 (vs), 1223 (m), 1171 (vs), 949 (w), 887 (w), 822 (s), 731 (s).

**UV/VIS** (DCM)  $\lambda_{\text{max}}$  = 384 nm.

Dihexyl dibromo di-*tert*-butyl Ni(II) salphen **Ni-86**

A 50 mL round bottom flask was charged with 4,5-dihexylbenzene-1,2-diamine (453.0 mg, 1.6 mmol) and 5-bromo-3-(*tert*-butyl)-2-hydroxybenzaldehyde (884.8 mg, 3.4 mmol, 2.1 eq) and nickel acetate tetrahydrate (856.2 mg, 3.4 mmol, 2.1 equiv.). The reactants were dissolved in 20 mL of ethanol and the mixture stirred at room temperature for 18 hours. A red precipitate formed, which was removed by filtration and washed with ethanol, DI water and ethanol (30 mL respectively) and dried *in vacuo*. The product was obtained in form of a deep red solid (1.2 g, 1.5 mmol, 89%).

**Melting point** 306 °C (dec.)

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>)  $\delta$  = 8.49 (s, 2H, CHN), 7.71 (s, 2H, H-9), 7.48 (s, 2H, H-5), 7.28 (ds, 2H, H-3), 2.72-2.62 (t, 4H, H-11), 1.64 (q,  $J$  = 7.8 Hz, 4H, H-12), 1.43 (s, 18H, H-18), 1.39-1.33 (m, 12H, H-13/14/15), 0.92 (t, 6H, H-16).

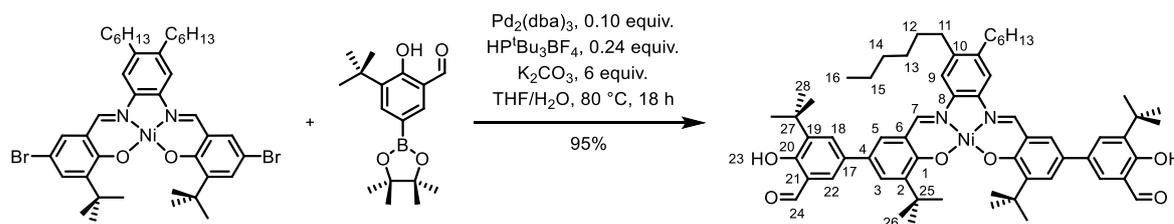
**<sup>13</sup>C NMR** (100 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>)  $\delta$  = 165.25 (C-1), 155.57 (C-7), 144.12 (C-2), 141.96 (C-8), 141.92 (C-10), 134.66 (C-3), 134.24 (C-5), 123.28 (C-6), 116.33 (C-9), 106.77 (C-4), 36.61 (C-17), 33.83 (C-11), 32.78 (C-13/14/15), 32.21 (C-12), 30.44 (C-13/14/15), 30.03 (C-18), 23.69 (C-13/14/15), 14.45 (C-16).

**MS** (HR-MALDI<sup>+</sup>)  $m/z$  calc. for [M]<sup>+</sup>: 810.1729, found 810.1731

**Elem. Anal.** (%) calc. for C<sub>40</sub>H<sub>52</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O: C, 57.93; H, 6.56; N, 3.38; found C, 57.75; H, 6.37; N, 3.05.

**IR** (ZnSe-ATR):  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2959 (m), 2924 (m), 2858 (w), 1605 (s), 1522 (vs), 1466 (m), 1421 (m), 1352 (s), 1319 (w), 1175 (vs), 1119 (w), 932 (m), 887 (w), 849 (m), 783 (m), 735 (m), 662 (w).

**UV/VIS** (DCM)  $\lambda_{\text{max}}$  = 271.0 nm.

Tetra-*tert*-butyl dihexyl disalicylaldehyde Ni(II) salphen **Ni-88**


Brominated di-*tert*-butyl dihexyl Ni(II) salphen (405.7 mg, 500.0  $\mu\text{mol}$ , 1.0 equiv.), 3-*tert*-butyl-5-bromo-salicylaldehyde (334.7 mg, 1.1 mmol, 2.5 equiv.) and potassium carbonate (414.6 mg, 3.0 mmol, 6.0 equiv.) were flooded with argon in a Schlenk flask. The components were dissolved in 40 mL of abs. tetrahydrofuran and 10 mL of water. In an argon flow  $\text{HP}^t\text{Bu}_3\text{BF}_4$  (34.8 mg, 120.0  $\mu\text{mol}$ , 0.24 equiv.) and  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (45.8 mg, 50.0  $\mu\text{mol}$ , 0.10 equiv.) were added. Whilst stirring vigorously, the reaction mixture was heated to 80 °C for 18 h. After cooling, 20 mL of tetrahydrofuran were added and the organic phase was washed with ammonium chloride solution, brine and DI water (15 mL respectively). The dark red solution was dried over  $\text{MgSO}_4$  and filtered over a Celite pad. The solvent was removed *in vacuo* and the crude product suspended in methanol, filtered and washed with methanol (10 mL). Repeating this procedure three times gave the product in form of a red solid (480.3 mg, 477.4  $\mu\text{mol}$ , 95%).

**Melting point** 271 °C (dec.)

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 11.73 (s, 2H, OH), 9.96 (s, 2H, CHO), 8.24 (s, 2H, CHN), 7.74 (s, 2H, H-22), 7.57 (s, 2H, H-18), 7.52 (s, 2H, H-9), 7.45 (s, 2H, H-5), 7.39 (s, 2H, H-3), 2.64 (t, 4H, H-11), 1.61 (q,  $J$  = 8.1 Hz, 4H, H-12), 1.53 (s, 18H, H-26), 1.50 (s, 18H, H-28), 1.42-1.29 (m, 12H, H-13-15), 0.92 (s, 6H, H-16).

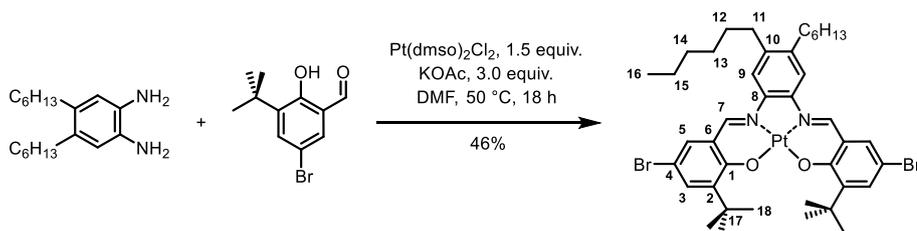
**$^{13}\text{C}$  NMR** (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 197.43 (C-24), 165.59 (C-1), 160.06 (C-20), 153.90 (C-7), 142.02 (C-25), 140.93 (C-8/10), 140.87 (C-8/10), 138.74 (C-21), 132.70 (C-2/4), 132.54 (C-2/4), 130.84 (C-3), 129.26 (C-17), 129.06 (C-9), 126.88 (C-17), 120.91 (C-6/19), 120.82 (C-6/19), 114.88 (C-5), 36.08 (C-25), 35.21 (C-27), 33.22 (C-11), 31.87 (C-13-15), 31.57 (C-12), 29.84 (C-26), 29.61 (C-13-15), 29.47 (C-28), 22.79 (C-13-15), 14.24 (C-16).

**MS** (HR-MALDI $^+$ )  $m/z$  calc. for  $[\text{M}]^+$ : 1004.5213, found 1004.5208.

**Elem. Anal.** (%) calc. for  $\text{C}_{62}\text{H}_{78}\text{N}_2\text{NiO}_6 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ : C, 70.85; H, 7.96; N, 2.67; found C, 70.75; H, 7.86; N, 2.61.

**IR** (ZnSe-ATR):  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2953 (m), 2922 (m), 2862 (m), 1653 (vs), 1603 (s), 1528 (s), 1462 (m), 1427 (s), 1381 (m), 1315 (s), 1263 (s), 1213 (m), 1171 (vs), 1094 (s), 1030 (m), 930 (w), 862 (m), 793 (m), 723 (m), 623 (w).

**UV/VIS** (DCM)  $\lambda_{\text{max}}$  = 298.0 nm.

Dihexyl dibromo di-*tert*-butyl Pt(II) salphen **Pt-86**

A 50 mL round bottom flask was charged with 4,5-dihexylbenzene-1,2-diamine (200.0 mg, 723.4  $\mu\text{mol}$ ), 5-bromo-3-(*tert*-butyl)-2-hydroxybenzaldehyde (390.6 mg, 1.5 mmol, 2.1 eq),  $\text{Pt}(\text{dmsO})_2\text{Cl}_2$  (336.0 mg, 795.8  $\mu\text{mol}$ , 1.1 equiv.) and potassium acetate (156.2 mg, 1.6 mmol, 2.2 equiv.). The reactants were dissolved in 20 mL of abs. dimethylformamide and the mixture stirred at 50 °C for 18 hours. A red precipitate formed, which was removed by filtration and washed with ethanol, DI water and methanol (30 mL respectively). Upon drying *in vacuo*, the product was obtained in form of a deep red solid (315.0 mg, 332.4  $\mu\text{mol}$ , 46%).

**Melting point** 344 °C (dec.)

**$^1\text{H}$  NMR** (600 MHz,  $\text{THF-}d_8$ )  $\delta$  = 9.13 (s, 2H, CHN), 7.96 (s, 2H, H-9), 7.70 (s, 2H, H-5), 7.53 (s, 2H, H-3), 2.69 (s, 4H, H-11), 1.68 (s, 4H, H-12), 1.55 (s, 18H, H-18), 1.47 (s, 4H, H-13), 1.38 (s, 8H, H-14/15), 0.93 (s, 6H, H-16).

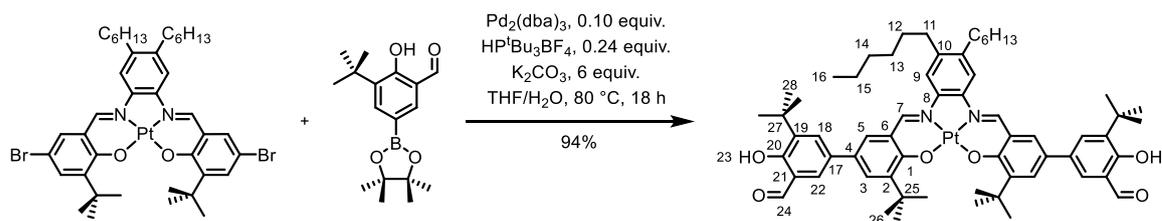
**$^{13}\text{C}$  NMR** (150 MHz,  $\text{THF-}d_8$ )  $\delta$  = 164.42 (C-1), 149.93 (C-7), 144.62 (C-2), 144.37 (C-8), 142.03 (C-10), 135.49 (C-5), 134.87 (C-3), 124.76 (C-6), 116.83 (C-9), 107.46 (C-4), 36.94 (C-17), 33.82 (C-11), 32.80 (C-14/15), 32.14 (C-14/15), 30.70 (C-13), 30.52 (C-12), 29.98 (C-18), 14.50 (C-16).

**MS** (HR-ESI<sup>+</sup>)  $m/z$  calc. for  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 948.210, found 948.210

**Elem. Anal.** (%) calc. for  $\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Pt}\cdot 1.5\text{MeOH}$ : C, 50.05; H, 5.87; N, 2.81; found C, 49.68; H, 5.54; N, 2.63.

**IR** (ZnSe-ATR):  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2959 (m), 2924 (m), 2858 (w), 1612 (m), 1585 (s), 1518 (s), 1464 (m), 1416 (m), 1381 (m), 1350 (m), 1317 (m), 1196 (w), 1161 (vs), 1119 (m), 928 (m), 885 (w), 847 (m), 783 (m), 737 (m), 660 (m).

**UV/VIS** (DCM)  $\lambda_{\text{max}}$  = 269.0 nm.

Tetra-*tert*-butyl dihexyl disalicylaldehyde Pt(II) salphen **Pt-88**

Brominated di-*tert*-butyl dihexyl Pt(II) salphen (189.6 mg, 200.0  $\mu\text{mol}$ , 1.0 equiv.), 3-*tert*-butyl-5-bromo-salicylaldehyde (152.1 mg, 500.0  $\mu\text{mol}$ , 2.5 equiv.) and potassium carbonate (165.9 mg, 1.2 mmol, 6.0 equiv.) were flooded with argon in a Schlenk flask. The components were dissolved in 15 mL of abs. tetrahydrofuran and 3 mL of water. In an argon flow  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (18.3 mg, 50.0  $\mu\text{mol}$ , 0.10 equiv.) and  $\text{HP}^t\text{Bu}_3\text{BF}_4$  (13.9 mg, 48.0  $\mu\text{mol}$ , 0.24 equiv.) were added. Whilst stirring vigorously, the reaction mixture was heated to 80 °C for 18 h. After cooling, 10 mL of tetrahydrofuran were added and the organic phase was washed with ammonium chloride solution and brine (15 mL respectively). The dark red solution was dried over  $\text{MgSO}_4$  and filtered over a Celite pad. The solvent was removed *in vacuo* and the crude product suspended in methanol, filtered and washed with methanol (10 mL). Drying under reduced pressure gave the product in form of a deep red solid (216.0 mg, 189.1  $\mu\text{mol}$ , 94%).

**Melting point** 290 °C (dec.)

**$^1\text{H}$  NMR** (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 11.76 (s, 2H, OH), 9.99 (s, 2H, CHO), 8.87 (s, 2H, CHN), 7.78 (s, 2H, H-18), 7.76 (s, 2H, H-3), 7.69 (s, 2H, H-9), 7.59 (s, 2H, H-22), 7.58 (s, 2H, H-5), 2.67 (s, 4H, H-11), 1.68-1.66 (m, 4H, H-12), 1.64 (s, 18H, H-26), 1.52 (s, 18H, H-28), 1.47-1.43 (m, 4H, H-13), 1.36 (m, 8H, H-14/15), 0.92 (s, 6H, H-16).

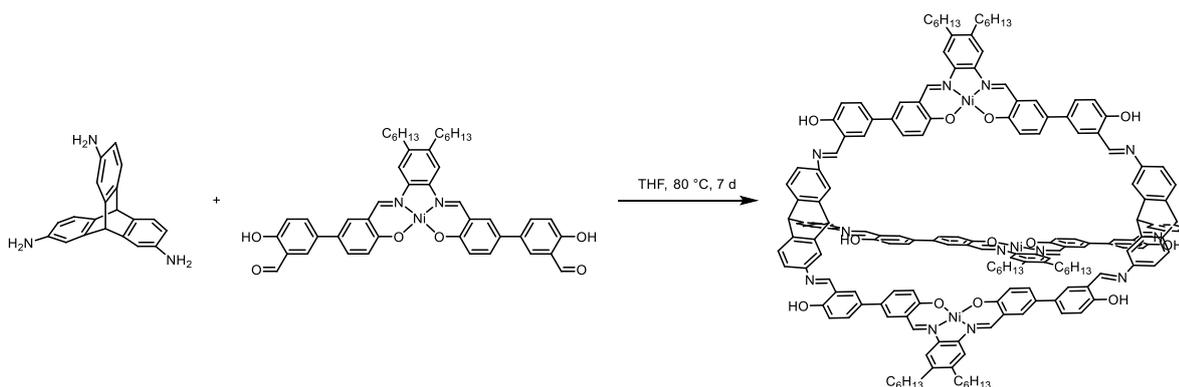
**$^{13}\text{C}$  NMR** (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 197.46 (C-24), 164.88 (C-1), 160.11 (C-20), 148.22 (C-7), 143.32 (C-8), 142.69 (C-2), 140.99 (C-10), 138.76 (C-19), 132.82 (C-18), 132.46 (C-4), 131.22 (C-3), 130.41 (C-5), 129.41 (C-22), 127.60 (C-17), 122.14 (C-6), 120.87 (C-21), 115.31 (C-9), 36.36 (C-25), 35.22 (C-27), 33.20 (C-11), 31.86 (C-13-15), 31.51 (C-12), 29.79 (C-26), 29.65 (C-13-15), 29.45 (C-28), 22.80 (C-13-15), 14.26 (C-16).

**MS** (HR-ESI<sup>+</sup>)  $m/z$  calc. for  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 1142.5586, found 1142.5581.

**Elem. Anal.** (%) calc. for  $\text{C}_{62}\text{H}_{78}\text{N}_2\text{O}_6\text{Pt}$ : C, 65.19; H, 6.88; N, 2.45; found C, 65.22; H, 6.94; N, 2.17.

**IR** (ZnSe-ATR):  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2959 (m), 2926 (m), 2870 (w), 1655 (vs), 1609 (m), 1582 (s), 1524 (s), 1466 (m), 1420 (s), 1389 (m), 1360 (m), 1315 (s), 1263 (s), 1163 (vs), 1097 (s), 1026 (m), 920 (w), 862 (m), 800 (s), 781 (m), 746 (m), 725 (m), 710 (m), 633 (w).

**UV/VIS** (DCM)  $\lambda_{\text{max}}$  = 297.5 nm.

[2+3] Trisiminotriptycene dihexyl Ni(II) salphen cage **Ni-90**


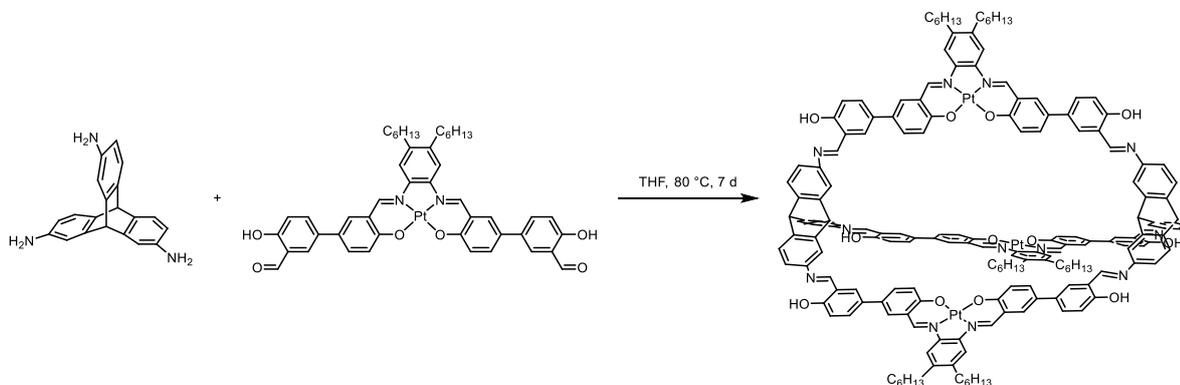
2,7,4-Triamino triptycene (15.3 mg, 51.2  $\mu\text{mol}$ , 2.0 equiv.) and dihexyl disalicylaldehyde Ni(II) salphen (60.0 mg, 76.8  $\mu\text{mol}$ , 3.0 equiv.) were suspended in 8 ml tetrahydrofuran (abs., degassed with argon) and stirred for seven days at 80 °C under an argon atmosphere. The red suspension was filtered over fritted glass, and the filter cake suspended in dimethyl formamide by sonication. This procedure was repeated in dimethyl formamide and abs. tetrahydrofuran. After washing the filter cake with methanol, acetone, dichloromethane and *n*-pentane (10 mL respectively), the obtained red solid was dried on a Kugelrohr oven at 100 °C for 5 h. An exact yield could not be determined due to formation of polymer.

**Melting point** > 385 °C (dec.)

**MS** (MALDI<sup>+</sup>)  $m/z$  calc. for  $[\text{M}]^+$ : 2834.032, found 2834.901.

**Elem. Anal.** (%) calc. for  $\text{C}_{178}\text{H}_{160}\text{N}_{12}\text{Ni}_3\text{O}_{12} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ : C, 70.90; H, 6.02; N, 5.57; found C, 70.69; H, 5.90; N, 5.62.

**IR** (ZnSe-ATR):  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2951 (m), 2926 (m), 2855 (m), 1616 (vs), 1580 (s), 1528 (m), 1493 (s), 1462 (s), 1356 (m), 1286 (s), 1182 (s), 1132 (m), 955 (m), 824 (vs).

 [2+3] Trisiminotriptycene dihexyl Pt(II) salphen cage **Pt-90**


2,7,4-Triamino triptycene **7** (6.52 mg, 21.8  $\mu\text{mol}$ , 2.0 equiv.) and dihexyl disalicylaldehyde Pt(II) salphen (30.0 mg, 32.7  $\mu\text{mol}$ , 3.0 equiv.) were suspended in 4 ml tetrahydrofuran (abs.,

degassed with argon) and stirred for seven days at 80 °C under an argon atmosphere. The red suspension was filtered over fritted glass and the filter cake was sonicated and filtered in 2 x 4 ml dimethyl formamide and in 4 ml tetrahydrofuran. Subsequently, the filter cake was washed with methanol, dichloromethane, acetone and *n*-pentane (10 mL respectively) and dried in the Kugelrohr oven. An exact yield could not be determined due to formation of polymer.

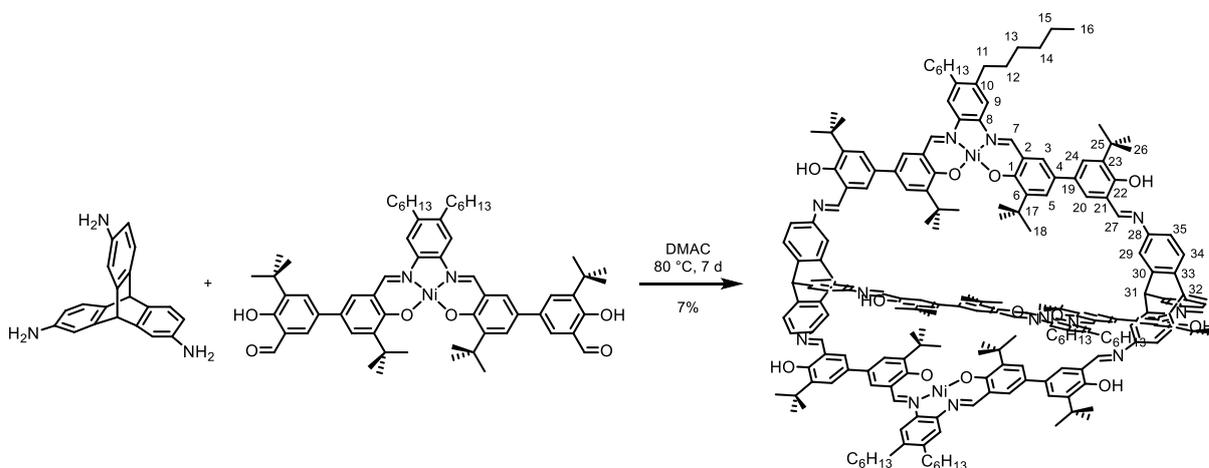
**Melting point** > 385 °C (dec.)

**MS** (MALDI<sup>+</sup>) *m/z* calc. for [M]<sup>+</sup>: 3243.1236, found 3247.166.

**Elem. Anal.** (%) calc. for C<sub>178</sub>H<sub>160</sub>N<sub>12</sub>Pt<sub>3</sub>O<sub>12</sub>·6 H<sub>2</sub>O: C, 63.77; H, 5.17; N, 5.01; found C, 63.8; H, 5.34; N, 5.15.

**IR** (ZnSe-ATR):  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2953 (m), 2922 (m), 2855 (w), 1614 (s), 1580 (s), 1524 (s), 1493 (s), 1460 (s), 1367 (m), 1321 (m), 1285 (s), 1173 (vs), 1130 (m), 955 (m), 856 (m), 822 (vs), 658 (m), 608 (w).

### [2+3] Trisiminotriptycene dihexyl tetra-*tert*-butyl Ni(II) salphen cage **Ni-91**



2,7,4-Triamino triptycene (12.0 mg, 40.0  $\mu$ mol, 2.0 equiv.) and tetra-*tert*-butyl dihexyl disalicylaldehyde Ni(II) salphen (60.4 mg, 60.0  $\mu$ mol, 3.0 equiv.) were suspended in dimethyl acetamide (8 mL). The addition of trifluoroacetic acid did not influence the formation of the cage. The red solution was stirred under an argon atmosphere at 80 °C for seven days. A red solid was precipitated by addition of methanol (2 mL) and was left to settle for several hours. The fine solid was removed by filtration over Por-5 fritted glass and washed with methanol and diethyl ether (2 x 10 mL respectively). The compound mixture was purified by gel permeation chromatography in THF. After dissolving in DCM and precipitation by addition of methanol, the crude product was removed by filtration over Por-5 fritted glass and washed with methanol and diethyl ether (2 x 10 mL respectively). The residue was dried under vacuum to give the cage compound in form of a red solid (5.3 mg, 1.5  $\mu$ mol, 7%).

**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ = 14.09 (s, 6H, OH), 9.27 (s, 6H, H-27), 8.67 (s, 6H, H-7), 7.96 (s, 6H, H-9), 7.80 (s, 6H, H-29), 7.65 (dd, *J* = 11.4, 2.4 Hz, 12H, H-5/35), 7.59 (dd, *J* = 18.2, 2.4 Hz, 12H, H-3/34), 7.55 (s, 6H, H-20), 7.22 (s, 6H, H-24), 5.73 (s, 2H, H-31), 5.70 (s, 2H, H-32), 2.69 (t, *J* = 8.3 Hz, 12H, H-11), 1.68 – 1.62 (m, 12H, H-12), 1.61 (s, 54H, H-18), 1.53 (s, 54H, H-26), 1.48 – 1.41 (m, 24H, H-13/14), 1.38 – 1.31 (m, 12H, H-15), 0.90 (t, *J* = 6.9 Hz, 18H, H-16).

**<sup>13</sup>C NMR** (150 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ = 166.0 (C-1), 161.8 (C-27), 160.3 (C-22), 156.2 (C-7), 147.2 (C-30), 145.3 (C-33), 144.7 (C-23), 142.2 (C-8), 141.9 (C-17), 141.4 (C-10), 138.3 (C-25), 132.6 (C-4), 131.4 (C-20), 129.5 (C-33), 129.0 (C-5), 129.0 (C-28/34), 128.1 (C-3/35), 125.6 (C-24), 122.1 (C-2), 120.5 (C-21), 116.4 (C-9), 111.8 (C-29), 56.2 (C-31), 53.7 (C-32), 36.7 (C-17), 35.8 (C-25), 34.0 (C-11), 32.8 (C-14), 32.7 (C-12), 30.6 (C-13), 30.5 (C-18), 30.0 (C-26), 23.6 (C-15), 14.5 (C-16).

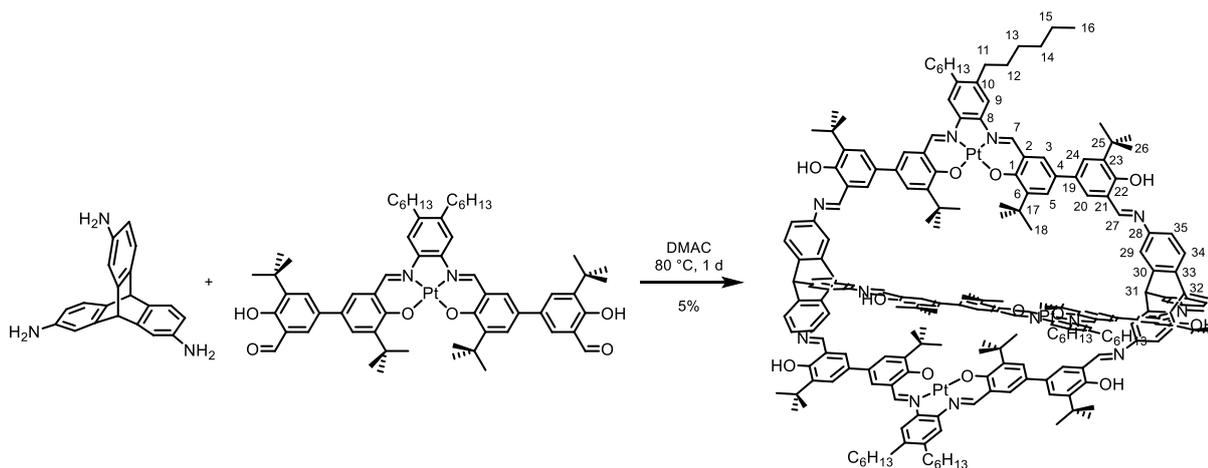
**MS** (MALDI<sup>+</sup>) *m/z* calc. for [M]<sup>+</sup>: 3507.787, found 3507.364.

**Elem. Anal.** (%) calc. for C<sub>226</sub>H<sub>256</sub>N<sub>12</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>12</sub>·5H<sub>2</sub>O: C, 75.43; H, 7.45; N, 4.67; found C, 75.45; H, 7.43; N, 4.33.

**IR** (ZnSe-ATR):  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2955 (m), 2918 (w), 2868 (w), 1610 (s), 1580 (s), 1528 (m), 1493 (w), 1468 (m), 1423 (m), 1387 (m), 1360 (m), 1321 (w), 1267 (w), 1242 (w), 1171 (vs), 1128 (m), 1092 (s), 860 (m), 785 (m), 692 (w), 631 (w).

**UV/VIS** (DCM)  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 300 (2.62 · 10<sup>5</sup> M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>), 361 (1.19 · 10<sup>5</sup> M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>), 384 (1.24 · 10<sup>5</sup> M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>), 506 nm (0.31 · 10<sup>5</sup> M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>).

### [2+3] Trisiminotriptycene dihexyl tetra-*tert*-butyl Pt(II) salphen cage **Pt-91**



2,7,4-Triamino triptycene (12.0 mg, 40.0 μmol, 2.0 equiv.) and tetra-*tert*-butyl dihexyl disalicylaldehyde Pt(II) salphen (68.5 mg, 60.0 μmol, 3.0 equiv.) were dissolved in dimethyl acetamide (8 mL). The red solution was stirred under an argon atmosphere at 80 °C for 18 hours. The addition of trifluoroacetic acid did not influence the formation of the cage. Fine crystalline needles formed in the reaction vessel after 3 days. An increase of the amount of

crystalline material could not be observed upon letting the vial rest for a longer period. The needles were removed by filtration over Por-5 fritted glass and washed with cold dimethyl acetamide (3 mL) and diethyl ether (2 x 10 mL). The obtained red solid was dried under vacuum to give the cage compound (4.2 mg, 1.1  $\mu\text{mol}$ , 5%).

**$^1\text{H}$  NMR** (600 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$  = 14.04 (s, 6H, OH), 9.34 (s, 6H, H-27), 9.30 (s, 6H, H-7), 8.07 (s, 7H, H-9), 7.97 (s, 6H, H-29), 7.87 (d,  $J$  = 2.5 Hz, 6H, H-35), 7.81 (d,  $J$  = 2.5 Hz, 6H, H-34), 7.70 (s, 6H, H-5), 7.59 (s, 6H, H-3), 7.55 (s, 6H, H-20), 7.23 (s, 6H, H-24), 5.72 (s, 2H, H-31), 5.71 (s, 2H, H-32), 2.74 (t,  $J$  = 8.3 Hz, 12H, H-11), 1.71 (s, 54H, H-18), 1.70 – 1.60 (m, 12H, H-13), 1.55 (s, 54H, H-26), 1.47 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 12H, H-14), 1.36 (m, 12H, H-15), 0.90 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 18H, H-16).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (150 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$  = 165.4 (C-1), 162.0 (C-7), 160.4 (C-22), 150.7 (C-27), 147.3 (C-30), 145.4 (C-33), 144.9 (C-23), 142.7 (C-8), 141.6 (C-17), 138.5 (C-25), 132.9 (C-4), 131.9 (C-35), 131.3 (C-34), 129.5 (C-3), 129.2 (C-28), 129.0 (C-5), 125.7 (C-20/24), 123.7 (C-2), 120.6 (C-21), 117.0 (C-9), 111.9 (C-29), 56.1 (C-31), 53.5 (C-32), 37.1 (C-17), 35.9 (C-25), 34.2 (C-11), 32.9 (C-14), 32.8 (C-12), 30.7 (C-13), 30.6 (C-18), 30.1 (C-26), 32.7 (C-15) 14.6 (C-16).

**MS** (MALDI<sup>+</sup>)  $m/z$  calc. for  $[\text{M}]^+$ : 3916.878, found 3916.701.

**Elem. Anal.** (%) calc. for  $\text{C}_{226}\text{H}_{256}\text{N}_{12}\text{O}_{12}\text{Pt}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : C, 68.65; H, 6.63; N, 4.25; found C, 68.46; H, 6.89; N, 4.16.

**IR** (ZnSe-ATR):  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2951 (m), 2918 (m), 2860 (w), 1609 (m), 1578 (s), 1520 (s), 1462 (m), 1420 (s), 1383 (m), 1362 (m), 1319 (m), 1277 (m), 1234 (m), 1198 (w), 1163 (vs), 1092 (m), 1038 (w), 922 (w), 856 (m), 773 (m), 719 (w), 623 (w).

**UV/VIS** (DCM)  $\lambda_{\text{max}}$  = 300 nm.



---

### III Literaturverzeichnis

- [1] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1739-1758.
- [2] M. Stahr, J. Weber, H. Kolbmüller, F. Hensen, U. Wild, *Bausanierung*, Vieweg+Teubner Verlag, **2011**.
- [3] W. Scholz, H. Knoblauch, W. Hiese, R. Möhring, *Baustoffkenntnis*, Bundesanzeiger, **2016**.
- [4] R. A. Freeze, J. A. Cherry, *Groundwater*, Prentice-Hall, Inc., **1979**.
- [5] K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603-619.
- [6] F. Wolf, W. Heyer, *J. Chromatogr. A* **1968**, *35*, 489-496.
- [7] E. Triches, C. Rambo, D. Hotza, A. Oliveira, T. Fey, P. Greil, **2008**.
- [8] M. Momčilović, M. Purenović, A. Bojić, A. Zarubica, M. Randelović, *Desalination* **2011**, *276*, 53-59.
- [9] A. Nearchou, A. Sartbaeva, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 2496-2503.
- [10] M. Gurrath, T. Kuretzky, H. P. Boehm, L. B. Okhlopkova, A. S. Lisitsyn, V. A. Likholobov, *Carbon* **2000**, *38*, 1241-1255.
- [11] A. F. Cronstedt, *Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar Stockholm* **1756**, *17*, 120-123.
- [12] M. Binnewies, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, Springer-Spektrum, ISBN 3-8274-2533-6, **2010**.
- [13] P. Maier-Laxhuber, R. Schmidt, A. Becky, R. Wörz, *KI Luft- und Kältetechnik* **2002**, *8*, 368-370.
- [14] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1715-1724.
- [15] Y. Shibata, *Journal of the College of Science, Imperial University of Tokyo* **1916**, *37*, 1-17.
- [16] C. E. Carraher, *J. Chem. Educ.* **1981**, *58*, 921.
- [17] O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401-10402.
- [18] a) X. Wang, M. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12119-12120; b) D. Su, X. Wang, M. Simard, J. D. Wuest, *Supramol. Chem.* **1995**, *6*, 171-178.
- [19] a) J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450-1459; b) K. Shen, X. Chen, J. Chen, Y. Li, *ACS Catalysis* **2016**, *6*,
-

- 5887-5903; c) Y.-B. Huang, J. Liang, X.-S. Wang, R. Cao, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 126-157.
- [20] a) L. E. Kreno, J. T. Hupp, R. P. Van Duyne, *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 8042-8046; b) L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1105-1125; c) W. P. Lustig, S. Mukherjee, N. D. Rudd, A. V. Desai, J. Li, S. K. Ghosh, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3242-3285; d) Y. Li, A.-S. Xiao, B. Zou, H.-X. Zhang, K.-L. Yan, Y. Lin, *Polyhedron* **2018**, *154*, 83-97.
- [21] a) R. Ahmad, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *Langmuir* **2009**, *25*, 11977-11979; b) J.-R. Li, J. Scully, H.-C. Zhou, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 869-932.
- [22] a) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469-472; b) J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477-1504; c) O. K. Farha, A. Özgür Yazaydın, I. Eryazici, C. D. Malliakas, B. G. Hauser, M. G. Kanatzidis, S. T. Nguyen, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 944-948.
- [23] V. Masson-Delmotte, P. Zhai, H.-O. Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P. R. Shukla, A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Péan, R. Pidcock, S. Connors, J. B. R. Matthews, Y. Chen, X. Zhou, M. I. Gomis, E. Lonnoy, T. Maycock, M. Tignor, T. Waterfield, Intergovernmental Panel on Climate Change, **2019**.
- [24] J. Cook, N. Oreskes, P. T. Doran, W. R. L. Anderegg, B. Verheggen, E. W. Maibach, J. S. Carlton, S. Lewandowsky, A. G. Skuce, S. A. Green, *Environ. Res. Lett.* **2016**, *11*.
- [25] A. A. Lacis, G. A. Schmidt, D. Rind, R. A. Ruedy, *Science* **2010**, *330*, 356-359.
- [26] M. Milankovitch, *Royal Serbian Academy Special Publication* **1941**, *133*, 1-633.
- [27] B. Bereiter, S. Eggleston, J. Schmitt, C. Nehrbass-Ahles, T. F. Stocker, H. Fischer, S. Kipfstuhl, J. Chappellaz, *Geophysical Research Letters* **2015**, *42*, 542-549.
- [28] F. Joos, R. Spahni, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2008**, *105*, 1425-1430.
- [29] P. Friedlingstein, M. O'Sullivan, M. W. Jones, R. M. Andrew, J. Hauck, A. Olsen, G. P. Peters, W. Peters, J. Pongratz, S. Sitch, C. Le Quéré, J. G. Canadell, P. Ciais, R. B. Jackson, S. Alin, L. E. O. C. Aragão, A. Arneeth, V. Arora, N. R. Bates, M. Becker, A. Benoit-Cattin, H. C. Bittig, L. Bopp, S. Bultan, N. Chandra, F. Chevallier, L. P. Chini, W. Evans, L. Florentie, P. M. Forster, T. Gasser, M. Gehlen, D. Gilfillan, T. Gkritzalis, L. Gregor, N. Gruber, I. Harris, K. Hartung, V. Haverd, R. A. Houghton, T. Ilyina, A. K. Jain, E. Joetzjer, K. Kadono, E. Kato, V. Kitidis, J. I. Korsbakken, P. Landschützer, N. Lefèvre, A. Lenton, S. Lienert, Z. Liu, D. Lombardozzi, G. Marland, N. Metzl, D. R. Munro, J. E. M. S. Nabel, S. I. Nakaoka, Y. Niwa, K. O'Brien, T. Ono, P. I. Palmer, D. Pierrot, B. Poulter, L. Resplandy, E. Robertson, C. Rödenbeck, J. Schwinger, R. Séférian, I. Skjelvan, A. J. P. Smith, A. J. Sutton, T. Tanhua, P. P. Tans, H. Tian, B. Tilbrook, G. van der Werf, N. Vuichard, A. P. Walker, R. Wanninkhof, A. J. Watson, D. Willis, A. J. Wiltshire, W. Yuan, X. Yue, S. Zaehle, *Earth Syst. Sci. Data* **2020**, *12*, 3269-3340.

- [30] C. N. Waters, J. Zalasiewicz, C. Summerhayes, A. D. Barnosky, C. Poirier, A. Gałuszka, A. Cearreta, M. Edgeworth, E. C. Ellis, M. Ellis, C. Jeandel, R. Leinfelder, J. R. McNeill, D. d. Richter, W. Steffen, J. Syvitski, D. Vidas, M. Wagnreich, M. Williams, A. Zhisheng, J. Grinevald, E. Odada, N. Oreskes, A. P. Wolfe, *Science* **2016**, *351*, aad2622.
- [31] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276-279.
- [32] a) K. Koh, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4184-4185; b) H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. Ö. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, *Science* **2010**, *329*, 424-428.
- [33] O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. Ö. Yazaydin, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15016-15021.
- [34] F. Ambroz, T. J. Macdonald, V. Martis, I. P. Parkin, *Small Methods* **2018**, *2*, 1800173.
- [35] S. Kitagawa, M. Munakata, T. Tanimura, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1714-1717.
- [36] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148-1150.
- [37] F. Kübel, J. Strähle, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1982**, *37*, 272-275.
- [38] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2003**, *300*, 1127-1129.
- [39] J. R. Karra, K. S. Walton, *Langmuir* **2008**, *24*, 8620-8626.
- [40] P. Maniam, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5085-5097.
- [41] J. I. Feldblyum, M. Liu, D. W. Gidley, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18257-18263.
- [42] a) S.-K. Lee, D.-Y. Hong, M.-G. Jeong, J. W. Yoon, J. Bae, Y. D. Kim, J.-S. Chang, Y. K. Hwang, *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *253*, 223-232; b) J. Hu, H. Yu, W. Dai, X. Yan, X. Hu, H. Huang, *RSC Advances* **2014**, *4*, 35124-35130.
- [43] T. M. McDonald, D. M. D'Alessandro, R. Krishna, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2022-2028.
- [44] Y.-L. Wu, R.-R. Yang, Y.-T. Yan, G.-P. Yang, H.-H. Liang, L.-Z. He, X.-L. Su, X.-H. He, Z.-S. Ma, Y.-Y. Wang, *J. Solid State Chem.* **2021**, *297*, 122054.
- [45] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1373-1382.
- [46] N. Guillou, F. Millange, R. I. Walton, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 713-715.
- [47] F. Millange, R. I. Walton, *Isr. J. Chem.* **2018**, *58*, 1019-1035.

- [48] H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4369-4381.
- [49] H. Kim, S. Yang, S. R. Rao, S. Narayanan, E. A. Kapustin, H. Furukawa, A. S. Umans, O. M. Yaghi, E. N. Wang, *Science* **2017**, *356*, 430-434.
- [50] S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1460-1494.
- [51] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216-3251.
- [52] A. Thomas, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1890-1892.
- [53] a) N. B. McKeown, S. Hanif, K. Msayib, C. E. Tattershall, P. M. Budd, *Chem. Commun.* **2002**, 2782-2783; b) N. B. McKeown, S. Makhseed, P. M. Budd, *Chem. Commun.* **2002**, 2780-2781; c) P. M. Budd, B. S. Ghanem, S. Makhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, *Chem. Commun.* **2004**, 230-231.
- [54] N. B. McKeown, P. M. Budd, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 675-683.
- [55] Y. H. Kiang, G. B. Gardner, S. Lee, Z. Xu, E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8204-8215.
- [56] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467-4470.
- [57] J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, N. L. Campbell, H. Niu, C. Dickinson, A. Y. Ganin, M. J. Rosseinsky, Y. Z. Khimiyak, A. I. Cooper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8574-8578.
- [58] R. Dawson, A. Laybourn, R. Clowes, Y. Z. Khimiyak, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Macromolecules* **2009**, *42*, 8809-8816.
- [59] T. Ben, H. Ren, S. Ma, D. Cao, J. Lan, X. Jing, W. Wang, J. Xu, F. Deng, J. M. Simmons, S. Qiu, G. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9457-9460.
- [60] a) X. Feng, X. Ding, D. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6010-6022; b) S.-Y. Ding, W. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 548-568; c) M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 445-447.
- [61] a) S.-Y. Ding, J. Gao, Q. Wang, Y. Zhang, W.-G. Song, C.-Y. Su, W. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19816-19822; b) R. P. Bisbey, W. R. Dichtel, *ACS Central Science* **2017**, *3*, 533-543; c) S. Lin, C. S. Diercks, Y.-B. Zhang, N. Kornienko, E. M. Nichols, Y. Zhao, A. R. Paris, D. Kim, P. Yang, O. M. Yaghi, C. J. Chang, *Science* **2015**, *349*, 1208-1213.
- [62] a) H. Furukawa, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8875-8883; b) J.-T. Yu, Z. Chen, J. Sun, Z.-T. Huang, Q.-Y. Zheng, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 5369-5373.
- [63] a) S. Wan, J. Guo, J. Kim, H. Ihee, D. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8826-8830; b) X. Ding, L. Chen, Y. Honsho, X. Feng, O. Saengsawang, J. Guo, A. Saeki, S. Seki, S. Irle, S. Nagase, V. Parasuk, D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14510-

- 14513; c) X. Ding, J. Guo, X. Feng, Y. Honsho, J. Guo, S. Seki, P. Maitarad, A. Saeki, S. Nagase, D. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1289-1293.
- [64] S. J. Rowan, S. J. Cantrill, G. R. L. Cousins, J. K. M. Sanders, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 898-952.
- [65] A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, *310*, 1166-1170.
- [66] R. W. Tilford, W. R. Gemmill, H.-C. zur Loye, J. J. Lavigne, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5296-5301.
- [67] a) R. W. Tilford, S. J. Mugavero III, P. J. Pellechia, J. J. Lavigne, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2741-2746; b) E. L. Spitler, B. T. Koo, J. L. Novotney, J. W. Colson, F. J. Uribe-Romo, G. D. Gutierrez, P. Clancy, W. R. Dichtel, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19416-19421; c) A. Nagai, Z. Guo, X. Feng, S. Jin, X. Chen, X. Ding, D. Jiang, *Nat. Comm.* **2011**, *2*, 536.
- [68] S. Wan, F. Gándara, A. Asano, H. Furukawa, A. Saeki, S. K. Dey, L. Liao, M. W. Ambrogio, Y. Y. Botros, X. Duan, S. Seki, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4094-4097.
- [69] a) H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. L. Mendoza-Cortés, A. P. Côté, R. E. Taylor, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2007**, *316*, 268-272; b) D. N. Bunck, W. R. Dichtel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1885-1889.
- [70] Y. Li, R. T. Yang, *AIChE J.* **2008**, *54*, 269-279.
- [71] J. R. Hunt, C. J. Doonan, J. D. LeVangie, A. P. Côté, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11872-11873.
- [72] F. J. Uribe-Romo, C. J. Doonan, H. Furukawa, K. Oisaki, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11478-11481.
- [73] F. J. Uribe-Romo, J. R. Hunt, H. Furukawa, C. Klöck, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4570-4571.
- [74] P. Kuhn, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3450-3453.
- [75] M. J. Bojdys, J. Jeromenok, A. Thomas, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2202-2205.
- [76] S. Ren, M. J. Bojdys, R. Dawson, A. Laybourn, Y. Z. Khimyak, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2357-2361.
- [77] K. Wang, L.-M. Yang, X. Wang, L. Guo, G. Cheng, C. Zhang, S. Jin, B. Tan, A. Cooper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14149-14153.
- [78] A. Combes, *C. R. Acad. Fr.* **1889**, *108*, 1252.
- [79] D. A. Atwood, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *165*, 267-296.

- [80] E. L. Whitelaw, M. D. Jones, M. F. Mahon, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7176-7181.
- [81] S. Akine, T. Taniguchi, T. Nabeshima, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6142-6144.
- [82] P. Pfeiffer, T. Hesse, H. Pfitzner, W. Scholl, H. Thielert, *Journal für Praktische Chemie* **1937**, *149*, 217-296.
- [83] H. Schiff, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1864**, *131*, 118-119.
- [84] S. M. Elbert, M. Mastalerz, *Organic Materials* **2020**, *02*, 182-203.
- [85] a) T. Katsuki, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *140*, 189-214; b) P. G. Cozzi, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 410-421; c) S. J. Wezenberg, A. W. Kleij, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2354-2364; d) C. J. Whiteoak, G. Salassa, A. W. Kleij, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 622-631.
- [86] E. N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7063-7064.
- [87] H. Sasaki, R. Irie, T. Hamada, K. Suzuki, T. Katsuki, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 11827-11838.
- [88] a) E. N. Jacobsen, F. Kakiuchi, R. G. Konsler, J. F. Larrow, M. Tokunaga, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 773-776; b) S. E. Schaus, B. D. Brandes, J. F. Larrow, M. Tokunaga, K. B. Hansen, A. E. Gould, M. E. Furrow, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1307-1315.
- [89] a) D. A. Atwood, M. J. Harvey, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 37-52; b) S. E. Schaus, J. Brånalt, E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 403-405.
- [90] a) K. Hamachi, R. Irie, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4979-4982; b) A. Nishinaga, H. Yamato, T. Abe, K. Maruyama, T. Matsuura, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 6309-6312.
- [91] a) T. Uchida, B. Saha, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2521-2524; b) T. Fukuda, T. Katsuki, *Synlett* **1995**, *1995*, 825-826.
- [92] S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta, *Die Makromolekulare Chemie* **1969**, *130*, 210-220.
- [93] A. Barthel, Y. Saih, M. Gimenez, J. D. A. Pelletier, F. E. Kühn, V. D'Elia, J.-M. Basset, *Green Chem.* **2016**, *18*, 3116-3123.
- [94] a) D. J. Darensbourg, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2388-2410; b) F. Castro-Gómez, G. Salassa, A. W. Kleij, C. Bo, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6289-6298.
- [95] a) W.-M. Ren, X. Zhang, Y. Liu, J.-F. Li, H. Wang, X.-B. Lu, *Macromolecules* **2010**, *43*, 1396-1402; b) D. J. Darensbourg, R. M. Mackiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14026-14038; c) D. J. Darensbourg, J. L. Rodgers, C. C. Fang, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4498-4500.
- [96] A. Decortes, M. Martínez Belmonte, J. Benet-Buchholz, A. W. Kleij, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4580-4582.
-

- 
- [97] Y. Ren, J. Chen, C. Qi, H. Jiang, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 1535-1538.
- [98] A. W. Herlinger, K. Ramakrishna, *Polyhedron* **1985**, *4*, 551-561.
- [99] A. W. Kleij, M. Kuil, M. Lutz, D. M. Tooke, A. L. Spek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1807-1814.
- [100] A. W. Kleij, M. Kuil, D. M. Tooke, M. Lutz, A. L. Spek, J. N. H. Reek, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4743-4750.
- [101] a) W. Zhou, Q. Gao, D. Liu, C. Li, S. Liu, K. Xia, B. Han, C. Zhou, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2020**, *237*, 118365; b) J. Cheng, K. Wei, X. Ma, X. Zhou, H. Xiang, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 16552-16563.
- [102] D. Winkler, S. Banke, P. Kurz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *646*, 933-939.
- [103] a) J. Cheng, F. Gou, X. Zhang, G. Shen, X. Zhou, H. Xiang, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 9221-9229; b) J. Cheng, Y. Zhang, X. Ma, X. Zhou, H. Xiang, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11791-11793.
- [104] a) C. S. Marvel, N. Tarköy, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 6000-6002; b) C. S. Marvel, N. Tarköy, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 832-835.
- [105] H. A. Goodwin, J. C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2467-2471.
- [106] Y. Dai, T. J. Katz, D. A. Nichols, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2109-2111.
- [107] T. Maeda, Y. Furusho, T. Takata, *Chirality* **2002**, *14*, 587-590.
- [108] F. Yoshio, M. Takeshi, T. Takeshi, M. Nobuaki, T. Toshikazu, *Chem. Lett.* **2001**, *30*, 1020-1021.
- [109] J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature* **1953**, *171*, 737-738.
- [110] a) J. Chun, S. Kang, N. Kang, S. M. Lee, H. J. Kim, S. U. Son, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 5517-5523; b) S. M. Elbert, W.-S. Zhang, Y. Vaynzof, N. Oberhof, M. Bernhardt, M. Pernpointner, F. Rominger, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 6210-6223; c) X. Han, Q. Xia, J. Huang, Y. Liu, C. Tan, Y. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8693-8697; d) H. Li, X. Feng, P. Shao, J. Chen, C. Li, S. Jayakumar, Q. Yang, *J. Mat. Chem. A* **2019**, *7*, 5482-5492.
- [111] M. Mastalerz, H. J. Hauswald, R. Stoll, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 130-132.
- [112] D. Reinhard, W.-S. Zhang, Y. Vaynzof, F. Rominger, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 2781-2790.
- [113] J. A. Johnson, S. Chen, T. C. Reeson, Y.-S. Chen, X. C. Zeng, J. Zhang, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 7632-7637.
- [114] a) G. A. Olah, *Cage Hydrocarbons*, Wiley & Sons Ltd., **1990**; b) P. Muller, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1077-1184.
-

- [115] a) B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 2885-2888; b) B. Dietrich, J. M. Lehn, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 1225-1228; c) J. M. Lehn, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 49-57.
- [116] D. J. Cram, S. Karbach, Y. H. Kim, L. Baczynskyj, G. W. Kallemeyn, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2575-2576.
- [117] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017-7036.
- [118] M. L. C. Quan, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2754-2755.
- [119] a) T. Tozawa, J. T. A. Jones, S. I. Swamy, S. Jiang, D. J. Adams, S. Shakespeare, R. Clowes, D. Bradshaw, T. Hasell, S. Y. Chong, C. Tang, S. Thompson, J. Parker, A. Trewin, J. Bacsá, A. M. Z. Slawin, A. Steiner, A. I. Cooper, *Nat. Mat.* **2009**, *8*, 973-978; b) P. Skowronek, J. Gawronski, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4755-4758; c) M. Mastalerz, *Chem. Commun.* **2008**, 4756-4758; d) J. Tian, P. K. Thallapally, S. J. Dalgarno, P. B. McGrail, J. L. Atwood, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5492-5495; e) J. T. A. Jones, T. Hasell, X. Wu, J. Bacsá, K. E. Jelfs, M. Schmidtman, S. Y. Chong, D. J. Adams, A. Trewin, F. Schiffman, F. Cora, B. Slater, A. Steiner, G. M. Day, A. I. Cooper, *Nature* **2011**, *474*, 367-371; f) S. Jiang, J. T. A. Jones, T. Hasell, C. E. Blythe, D. J. Adams, A. Trewin, A. I. Cooper, *Nat. Comm.* **2011**, *2*, 207; g) M. Mastalerz, M. W. Schneider, I. M. Oppel, O. Presly, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1046-1051; h) T. Hasell, S. Y. Chong, K. E. Jelfs, D. J. Adams, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 588-598; i) M. W. Schneider, I. M. Oppel, M. Mastalerz, *Chemistry* **2012**, *18*, 4156-4160; j) G. Zhang, O. Presly, F. White, I. M. Oppel, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1516-1520; k) D. Holden, S. Y. Chong, L. Chen, K. E. Jelfs, T. Hasell, A. I. Cooper, *Chemical Science* **2016**, *7*, 4875-4879; l) S. Ivanova, E. Köster, J. J. Holstein, N. Keller, G. H. Clever, T. Bein, F. Beuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *n/a*; m) S. I. Swamy, J. Bacsá, J. T. A. Jones, K. C. Stylianou, A. Steiner, L. K. Ritchie, T. Hasell, J. A. Gould, A. Laybourn, Y. Z. Khimiyak, D. J. Adams, M. J. Rosseinsky, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12773-12775.
- [120] M. Mastalerz, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2411-2422.
- [121] J. L. Atwood, L. J. Barbour, A. Jerga, B. L. Schottel, *Science* **2002**, *298*, 1000-1002.
- [122] M. W. Schneider, I. M. Oppel, H. Ott, L. G. Lechner, H. J. Hauswald, R. Stoll, M. Mastalerz, *Chemistry* **2012**, *18*, 836-847.
- [123] S. Klotzbach, T. Scherpf, F. Beuerle, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12454-12457.
- [124] M. W. Schneider, Universität Ulm **2015**.
- [125] a) Y. Shimazaki, F. Tani, K. Fukui, Y. Naruta, O. Yamauchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10512-10513; b) L. Benisvy, R. Kannappan, Y.-F. Song, S. Milikisyants, M. Huber, I. Mutikainen, U. Turpeinen, P. Gamez, L. Bernasconi, E. J. Baerends, F. Hartl, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 637-642; c) O. Rotthaus, O. Jarjays, C. Philouze, C. P. Del Valle, F. Thomas, *Dalton Trans.* **2009**, 1792-1800.
- [126] D. Reinhard, W.-S. Zhang, F. Rominger, R. Curticean, I. Wacker, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 11433-11437.

- 
- [127] a) J.-L. Pierre, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 251-257; b) J. W. Whittaker, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2347-2364; c) A. dos Anjos, A. J. Bortoluzzi, B. Szpoganicz, M. S. B. Caro, G. R. Friedermann, A. S. Mangrich, A. Neves, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 3106-3114; d) N. Kitajima, K. Whang, Y. Moro-oka, A. Uchida, Y. Sasada, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1504-1505.
- [128] a) J. W. Whittaker, *Adv. Protein Chem.* **2002**, *60*, 1-49; b) F. Michel, S. Hamman, F. Thomas, C. Philouze, I. Gautier-Luneau, J.-L. Pierre, *Chem. Commun.* **2006**, 4122-4124.
- [129] N. Ito, S. E. V. Phillips, C. Stevens, Z. B. Ogel, M. J. McPherson, J. N. Keen, K. D. S. Yadav, P. F. Knowles, *Nature* **1991**, *350*, 87-90.
- [130] a) S. Bhaduri, N. Y. Sapre, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 2585-2586; b) E. Saint-Aman, S. p. Me'nage, J.-L. Pierre, E. Defrancq, G. Gellon, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 393-394.
- [131] T. J. Meyer, M. H. V. Huynh, H. H. Thorp, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5284-5304.
- [132] a) F. Michel, S. Torelli, F. Thomas, C. Duboc, C. Philouze, C. Belle, S. Hamman, E. Saint-Aman, J.-L. Pierre, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 438-441; b) R. C. Pratt, T. D. P. Stack, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2367-2375; c) A. Mukherjee, F. Lloret, R. Mukherjee, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4471-4480.
- [133] a) B. D. Wagner, G. Ruel, J. Lusztyk, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 13-19; b) D. Zurita, I. Gautier-Luneau, S. Ménage, J. L. Pierre, E. Saint-Aman, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1997**, *2*, 46-55; c) Y. Wang, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 13097-13098.
- [134] a) T. Glaser, M. Heidemeier, R. Fröhlich, P. Hildebrandt, E. Bothe, E. Bill, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5467-5482; b) O. Rotthaus, O. Jarjayes, F. Thomas, C. Philouze, C. Perez Del Valle, E. Saint-Aman, J.-L. Pierre, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2293-2302; c) O. Rotthaus, O. Jarjayes, C. Perez Del Valle, C. Philouze, F. Thomas, *Chem. Commun.* **2007**, 4462-4464; d) T. Storr, E. C. Wasinger, R. C. Pratt, T. D. P. Stack, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5198-5201.
- [135] Jay D. Pike, Dell T. Rosa, D. Coucouvanis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 761-777.
- [136] J. K. Wesener, A. R. Boccaccini, R. Detsch, I. Brehm, Thieme Gruppe, **2017**.
- [137] L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 96-103.
- [138] J. E. Leffler, E. Grunwald, *Rates and Equilibria of Organic Reactions as Treated by Statistical, Thermodynamic and Extrathermodynamic Methods*, **1963**.
- [139] a) S. J. Wezenberg, E. C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz, A. W. Kleij, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3311-3314; b) M. E. Germain, M. J. Knapp, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5422-5423.
-

- [140] a) G. Yu, Y. Liu, Y. Song, X. Wu, D. Zhu, *Synth. Met.* **2001**, *117*, 211-214; b) O. Lavastre, I. Illitchev, G. Jegou, P. H. Dixneuf, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5278-5279.
- [141] A. C. W. Leung, J. H. Chong, B. O. Patrick, M. J. MacLachlan, *Macromolecules* **2003**, *36*, 5051-5054.
- [142] A. Kochem, M. Orio, O. Jarjays, F. Neese, F. Thomas, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6765-6767.
- [143] F. Averseng, P. G. Lacroix, I. Malfant, G. Lenoble, P. Cassoux, K. Nakatani, I. Maltey-Fanton, J. A. Delaire, A. Aukauloo, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 995-1002.
- [144] D. I. f. Normung, *Strahlungsphysik im optischen Bereich und Lichttechnik; Benennung der Wellenlängenbereiche* **1984**, *DIN 5031*, Teil 7.
- [145] J. Heinze, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1984**, *23*, 831-847.
- [146] Y. Shimazaki, T. Yajima, F. Tani, S. Karasawa, K. Fukui, Y. Naruta, O. Yamauchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2559-2568.
- [147] J. L. Bredas, R. Silbey, D. S. Boudreaux, R. R. Chance, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6555-6559.
- [148] a) V. Paredes-García, D. Venegas-Yazigi, A. Cabrera, P. Valencia-Gálvez, M. Arriagada, D. Ruiz-Leon, N. Pizarro, A. Zanooco, E. Spodine, *Polyhedron* **2009**, *28*, 2335-2340; b) E. C. Escudero-Adán, M. M. Belmonte, J. Benet-Buchholz, A. W. Kleij, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4592-4595.
- [149] a) S. Akine, T. Taniguchi, T. Nabeshima, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8861-8864; b) B. Dutta, P. Bag, B. Adhikary, U. Flörke, K. Nag, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5419-5427; c) J. K. H. Hui, M. J. MacLachlan, *Chem. Commun.* **2006**, 2480-2482.
- [150] D. Anselmo, G. Salassa, E. C. Escudero-Adan, E. Martin, A. W. Kleij, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7962-7970.
- [151] a) R. G. Konsler, J. Karl, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10780-10781; b) J. M. Ready, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1374-1377.
- [152] W. Hirahata, R. M. Thomas, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17658-17659.
- [153] A. M. Castilla, S. Curreli, E. C. Escudero-Adán, M. M. Belmonte, J. Benet-Buchholz, A. W. Kleij, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5218-5221.
- [154] J. H. Chong, S. J. Ardakani, K. J. Smith, M. J. MacLachlan, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11824-11828.
- [155] M. Mastalerz, I. M. Opiel, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 5971-5980.

- 
- [156] a) A. W. Kleij, D. M. Tooke, A. L. Spek, J. N. H. Reek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2005, 4626-4634; b) M.-A. Muñoz-Hernández, T. S. Keizer, S. Parkin, B. Patrick, D. A. Atwood, *Organometallics* **2000**, 19, 4416-4421.
- [157] A. F. Littke, L. Schwarz, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6343-6348.
- [158] R. S. Mulliken, W. B. Person, *Molecular Complexes : A Lecture and Reprint Volume 1969*, Wiley Interscience, New York; London.
- [159] J. H. Chong, S. J. Ardakani, K. J. Smith, M. J. MacLachlan, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 11824-11828.
- [160] a) P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, *Langmuir* **2006**, 22, 11171-11179; b) A. V. Neimark, Y. Lin, P. I. Ravikovitch, M. Thommes, *Carbon* **2009**, 47, 1617-1628.
- [161] R. A. Simonet, *Desalination* **1985**, 53, 289-295.
- [162] *FACHINFORMATIONEN DEPONIEGAS*, Institut Fresenius, abrufbar unter <https://www.institut-fresenius.de/de/environmental-services/umweltueberwachung/fachinformationen-deponiegas>, abgerufen am 10.02.2021.
- [163] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, 40, 1361-1403.
- [164] D. Beaudoin, F. Rominger, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 1244-1248.
- [165] a) A. Suzuki, *Chem. Commun.* **2005**, 4759-4763; b) A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653, 83-90.
- [166] A. Sekiya, N. Ishikawa, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 118, 349-354.
- [167] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20, 3437-3440.
- [168] H. C. Brown, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4708-4712.
- [169] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **1981**, 11, 513-519.
- [170] A. F. Littke, C. Dai, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4020-4028.
- [171] U. H. F. Bunz, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1605-1644.
- [172] a) D. L. Trumbo, C. S. Marvel, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1986**, 24, 2311-2326; b) J. D. Mendez, M. Schroeter, C. Weder, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, 208, 1625-1636.
- [173] a) Z. J. Donhauser, B. A. Mantooth, K. F. Kelly, L. A. Bumm, J. D. Monnell, J. J. Stapleton, D. W. Price, A. M. Rawlett, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science* **2001**, 292, 2303-2307; b) Q. Zhou, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12593-12602.
- [174] a) W. Zhang, J. S. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4416-4439; b) D. Venkataraman, S. Lee, J. Zhang, J. S. Moore, *Nature* **1994**, 371, 591-593.
-

- [175] L. Chen, Y. Yang, D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9138-9143.
- [176] B. E. Bugenhagen, M. H. Prosenc, *Dalton Trans* **2016**, *45*, 7460-7468.
- [177] Y. Zhang, F. Meng, C. You, S. Yang, W. Xiong, Y. Wang, S. Su, W. Zhu, *Dyes and Pigments* **2017**, *138*, 100-106.
- [178] L. Pauling, *Nature* **1941**, *148*, 677-677.
- [179] H. H. Binder, *Lexikon der chemischen Elemente : das Periodensystem in Fakten, Zahlen und Daten; mit 96 Abbildungen und vielen tabellarischen Zusammenstellungen*, Hirzel, Stuttgart ; Leipzig, **1999**.
- [180] E. C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz, A. W. Kleij, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7265-7267.
- [181] G. Dijkstra, W. H. Kruizinga, R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4230-4234.
- [182] a) R. N. Salvatore, A. S. Nagle, K. W. Jung, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 674-683; b) D. G. Musaev, T. M. Figg, A. L. Kaledin, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5009-5031.
- [183] J. P. Wolfe, R. A. Singer, B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9550-9561.
- [184] G. A. Molander, B. Biolatto, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4302-4314.
- [185] J. Wu, X. Cui, L. Chen, G. Jiang, Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13888-13889.
- [186] C. Moylan, L. Rogers, Y. M. Shaker, M. Davis, H.-G. Eckhardt, R. Eckert, A. A. Ryan, M. O. Senge, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 185-195.
- [187] Y. Zhang, Z. Yin, F. Meng, J. Yu, C. You, S. Yang, H. Tan, W. Zhu, S. Su, *Org. Electron.* **2017**, *50*, 317-324.
- [188] C. L. Hilton, C. R. Jamison, H. K. Zane, B. T. King, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 405-407.
- [189] C. Scholes, S. Kentish, G. Stevens, *Recent Patents on Chemical Engineering* **2010**, *1*.
- [190] J. Tóth, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1995**, *55*, 1-239.
- [191] a) J.-H. Fournier, T. Maris, J. D. Wuest, W. Guo, E. Galoppini, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1002-1006; b) W. Niu, C. O'Sullivan, B. M. Rambo, M. D. Smith, J. J. Lavigne, *Chem. Commun.* **2005**, 4342-4344.
- [192] a) P. J. Waller, F. Gándara, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 3053-3063; b) Y. Zeng, R. Zou, Y. Zhao, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 2855-2873.
- [193] L. Stegbauer, K. Schwinghammer, B. V. Lotsch, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2789-2793.
- [194] a) H. Ma, H. Ren, S. Meng, Z. Yan, H. Zhao, F. Sun, G. Zhu, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9773-9775; b) H. Oh, S. B. Kalidindi, Y. Um, S. Bureekaew, R. Schmid, R. A. Fischer, M. Hirscher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13219-13222.

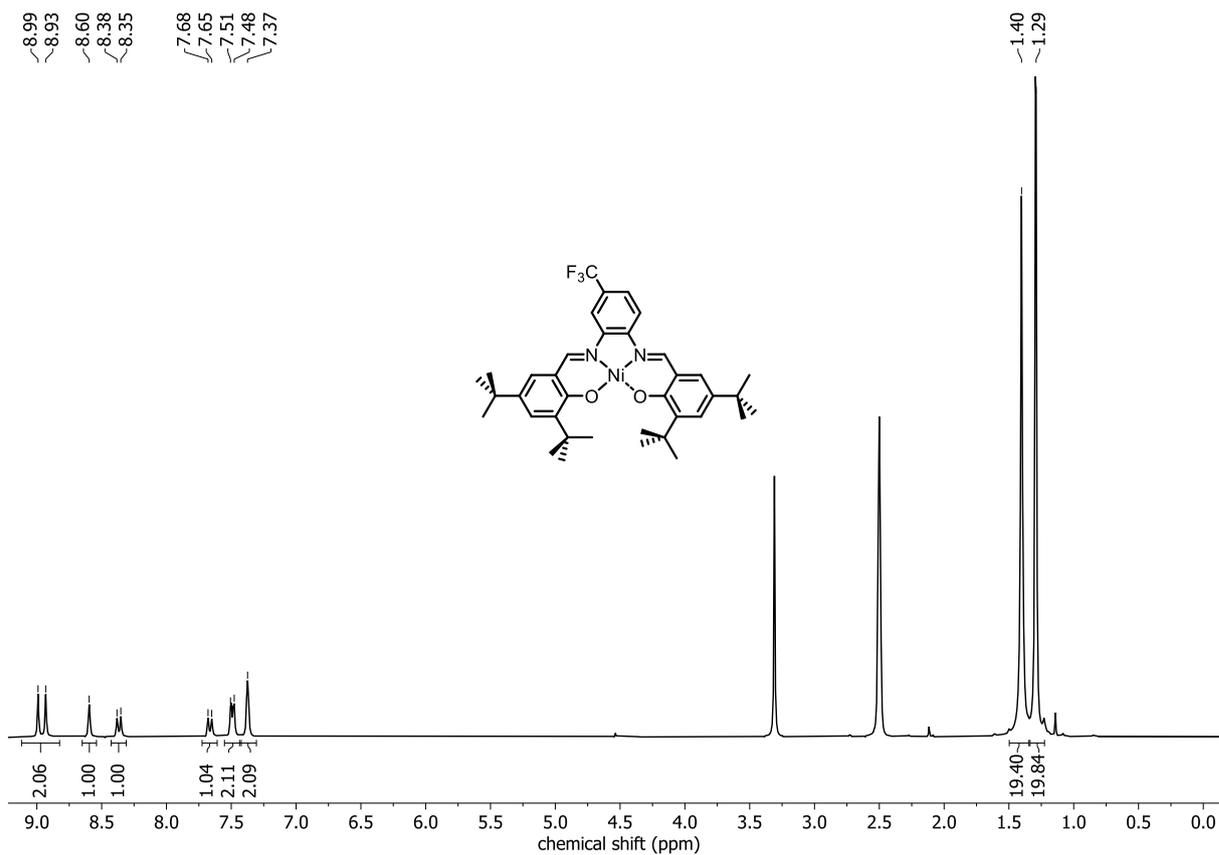
- 
- [195] H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8571-8572.
- [196] S. J. Coutts, J. Adams, D. Krolkowski, R. J. Snow, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 5109-5112.
- [197] A. P. Cote, H. M. El-Kaderi, H. Furukawa, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12914-12915.
- [198] B. J. Smith, W. R. Dichtel, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8783-8789.
- [199] J. Lozada, Z. Liu, D. M. Perrin, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 5365-5368.
- [200] N. L. Campbell, R. Clowes, L. K. Ritchie, A. I. Cooper, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 204-206.
- [201] N. Huang, L. Zhai, D. E. Coupry, M. A. Addicoat, K. Okushita, K. Nishimura, T. Heine, D. Jiang, *Nat. Comm.* **2016**, *7*, 12325.
- [202] O. Yahiaoui, A. N. Fitch, F. Hoffmann, M. Fröba, A. Thomas, J. Roeser, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 5330-5333.
- [203] Y. Furikado, T. Nagahata, T. Okamoto, T. Sugaya, S. Iwatsuki, M. Inamo, H. D. Takagi, A. Odani, K. Ishihara, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13194-13202.
- [204] S. M. Elbert, Universität Heidelberg **2018**.
- [205] M. W. Schneider, *Modulare Synthese von diskreten porösen organischen Käfigverbindungen*. **2015**, Doktorarbeit, Universität Ulm.
- [206] F. Zhang, S. Bai, G. P. A. Yap, V. Tarwade, J. M. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10590-10599.
- [207] C. Zhang, C.-F. Chen, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6626-6629.
- [208] J. Porath, P. E. R. Flodin, *Nature* **1959**, *183*, 1657-1659.
- [209] a) C.-M. Che, S.-C. Chan, H.-F. Xiang, M. C. W. Chan, Y. Liu, Y. Wang, *Chem. Commun.* **2004**, 1484-1485; b) M. A. McCarthy, B. Liu, E. P. Donoghue, I. Kravchenko, D. Y. Kim, F. So, A. G. Rinzler, *Science* **2011**, *332*, 570-573; c) H. Fukagawa, T. Shimizu, H. Hanashima, Y. Osada, M. Suzuki, H. Fujikake, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5099-5103; d) M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **1998**, *395*, 151-154; e) W.-Y. Wong, X.-Z. Wang, Z. He, A. B. Djurišić, C.-T. Yip, K.-Y. Cheung, H. Wang, C. S. K. Mak, W.-K. Chan, *Nat. Mat.* **2007**, *6*, 521-527.
- [210] a) C.-M. Che, C.-C. Kwok, S.-W. Lai, A. F. Rausch, W. J. Finkenzeller, N. Zhu, H. Yersin, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 233-247; b) H. Fukumoto, K. Yamane, Y. Kase, T. Yamamoto, *Macromolecules* **2010**, *43*, 10366-10375; c) W. Wu, J. Sun, S. Ji, W. Wu, J. Zhao, H. Guo, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 11550-11561.
-

- [211] J. Zhang, F. Zhao, X. Zhu, W.-K. Wong, D. Ma, W.-Y. Wong, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 16448-16457.
- [212] M. Cocchi, J. Kalinowski, D. Virgili, J. A. G. Williams, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 113302.
- [213] 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.
- [214] S. C. GmbH, *STOE & Cie GmbH, X-Area, software package for collecting single-crystal or multi-domain crystal data on STOE area-detector diffractometers, for image processing, for the correction and scaling of reflection intensities and for outlier rejection* **2020**, version 1.90.
- [215] L. Ma, Q.-S. Hu, D. Vitharana, C. Wu, C. M. S. Kwan, L. Pu, *Macromolecules* **1997**, *30*, 204-218.
- [216] J. M. Granda, J. Grabowski, J. Jurczak, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5882-5885.
- [217] F. Uhrmacher, S. M. Elbert, F. Rominger, M. Mastalerz, *Eur. J. Inorg. Chem.*, *n/a*.

## IV Anhang

### 1. NMR-Spektren

Im folgenden Abschnitt sind die NMR-Spektren der bislang nicht publizierten Verbindungen zu finden. Die Spektren der Verbindungen **Ni-86**, **Pt-86**, **Ni-88**, **Pt-88**, **Ni-91**, **Pt-91** sind in Referenz<sup>[217]</sup> veröffentlicht.



**Abbildung 81**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **CF<sub>3</sub>-41** (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ , 300 K).

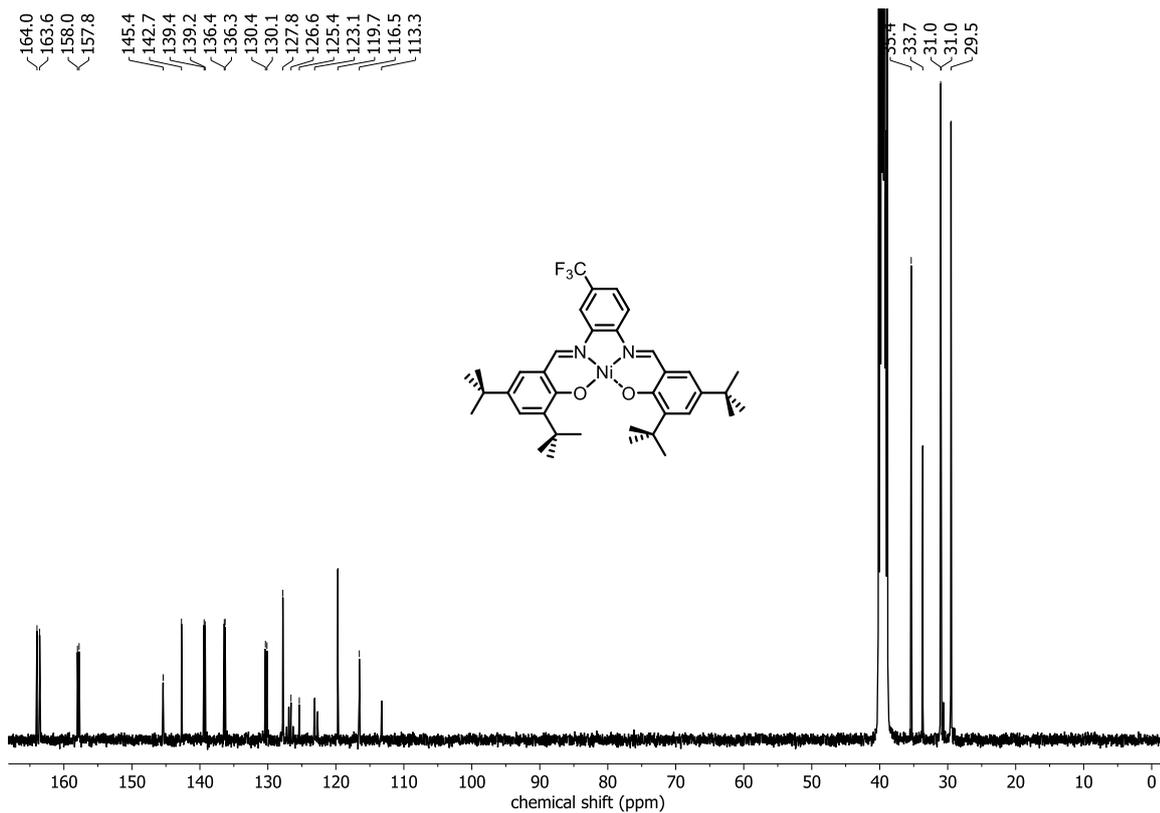


Abbildung 82 <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Verbindung **CF<sub>3</sub>-41** (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>).

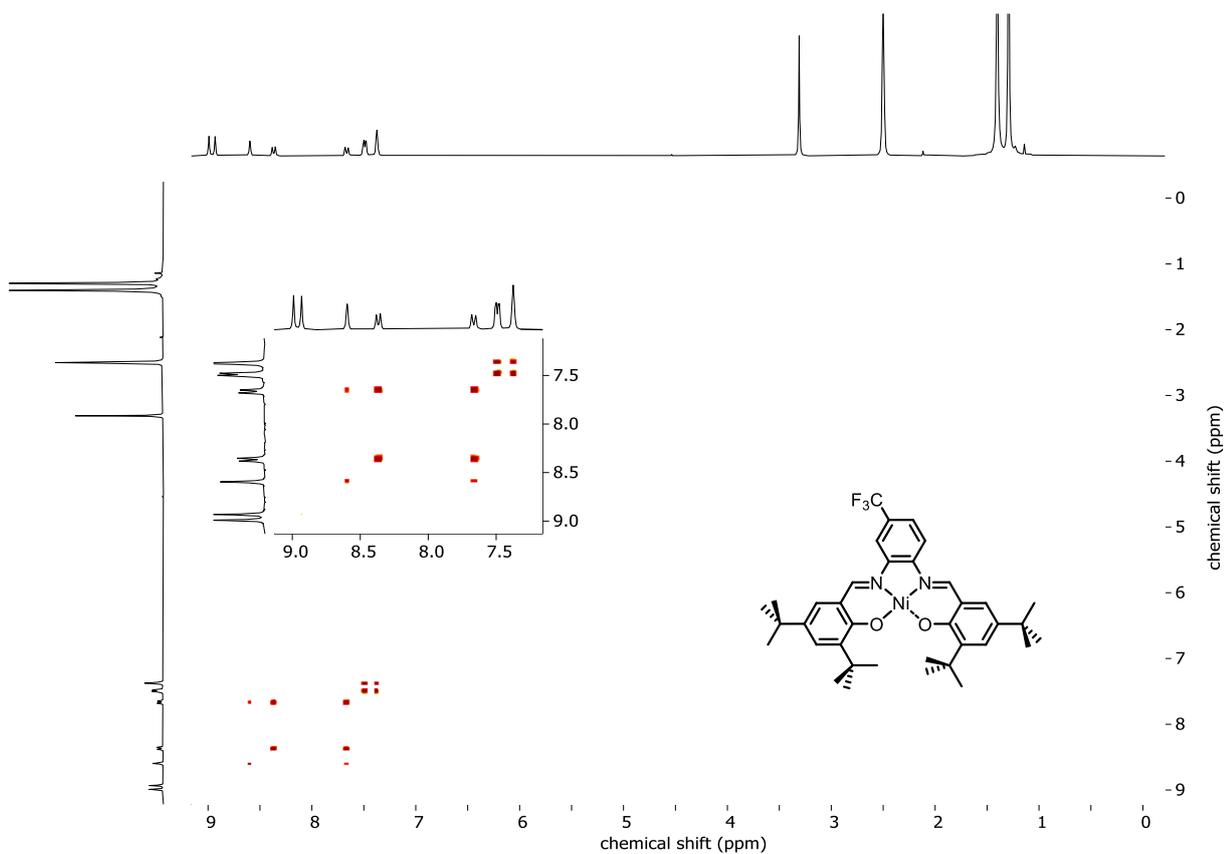
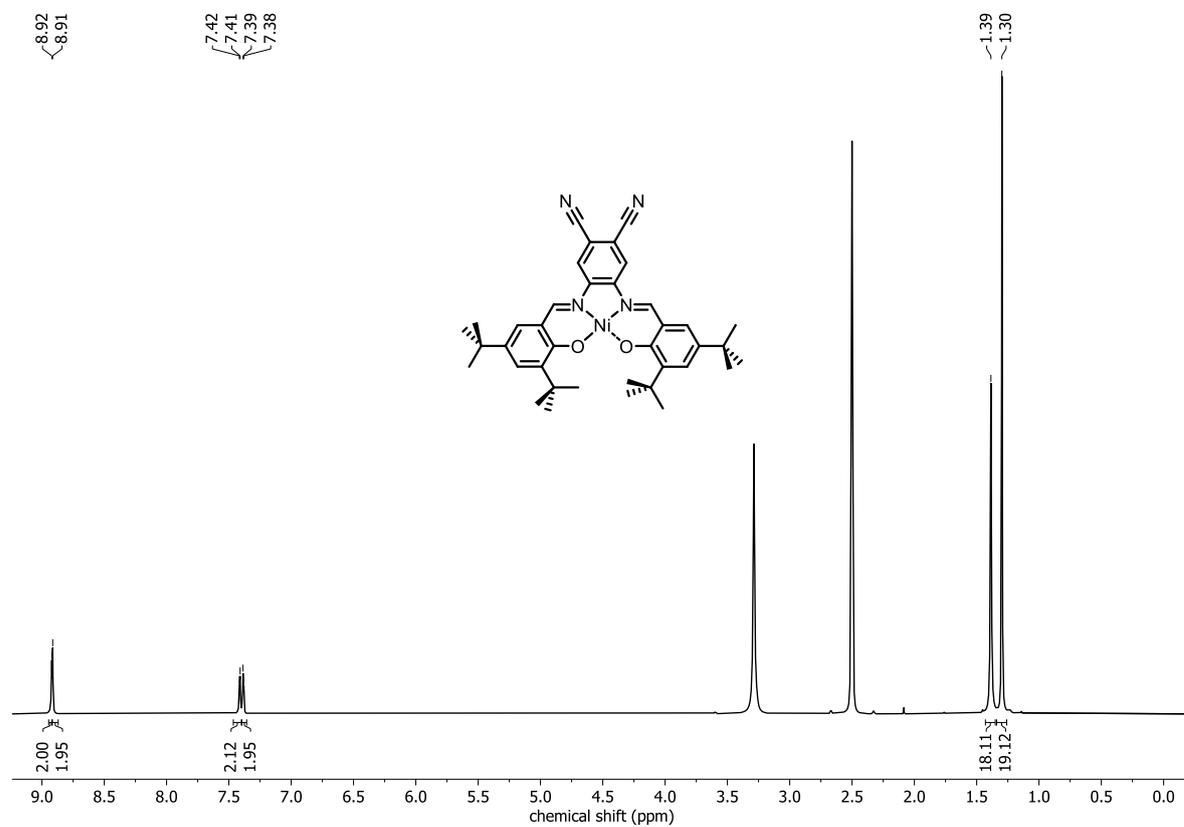
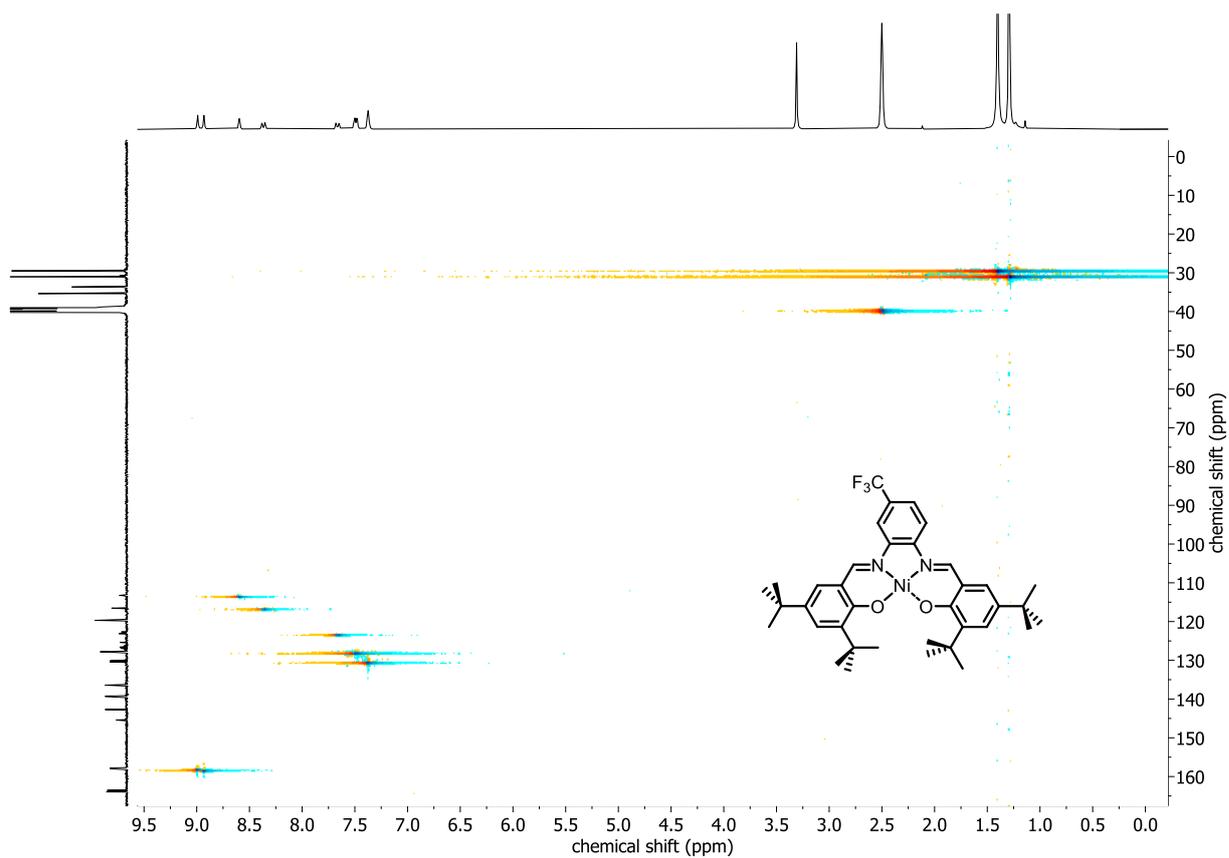


Abbildung 83 <sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H-COSY-Spektrum der Verbindung **CF<sub>3</sub>-41** (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>).



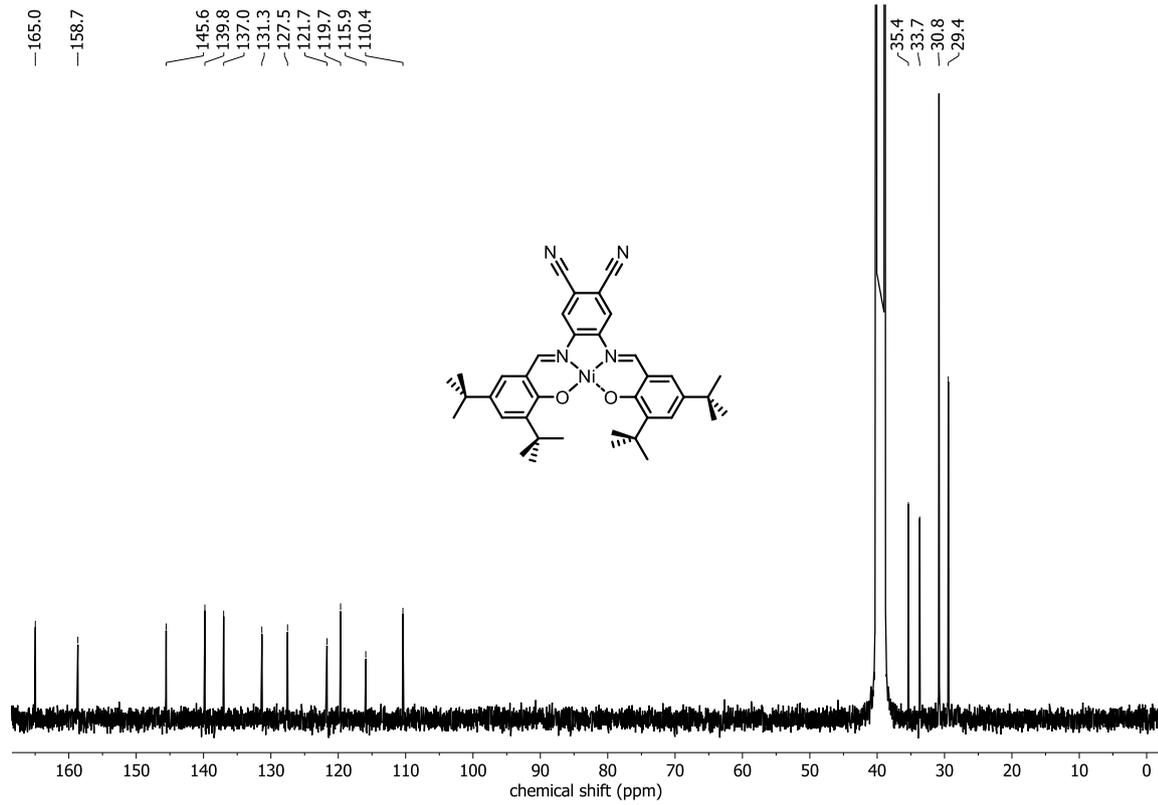


Abbildung 86  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung DiCN-41 (100 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ).

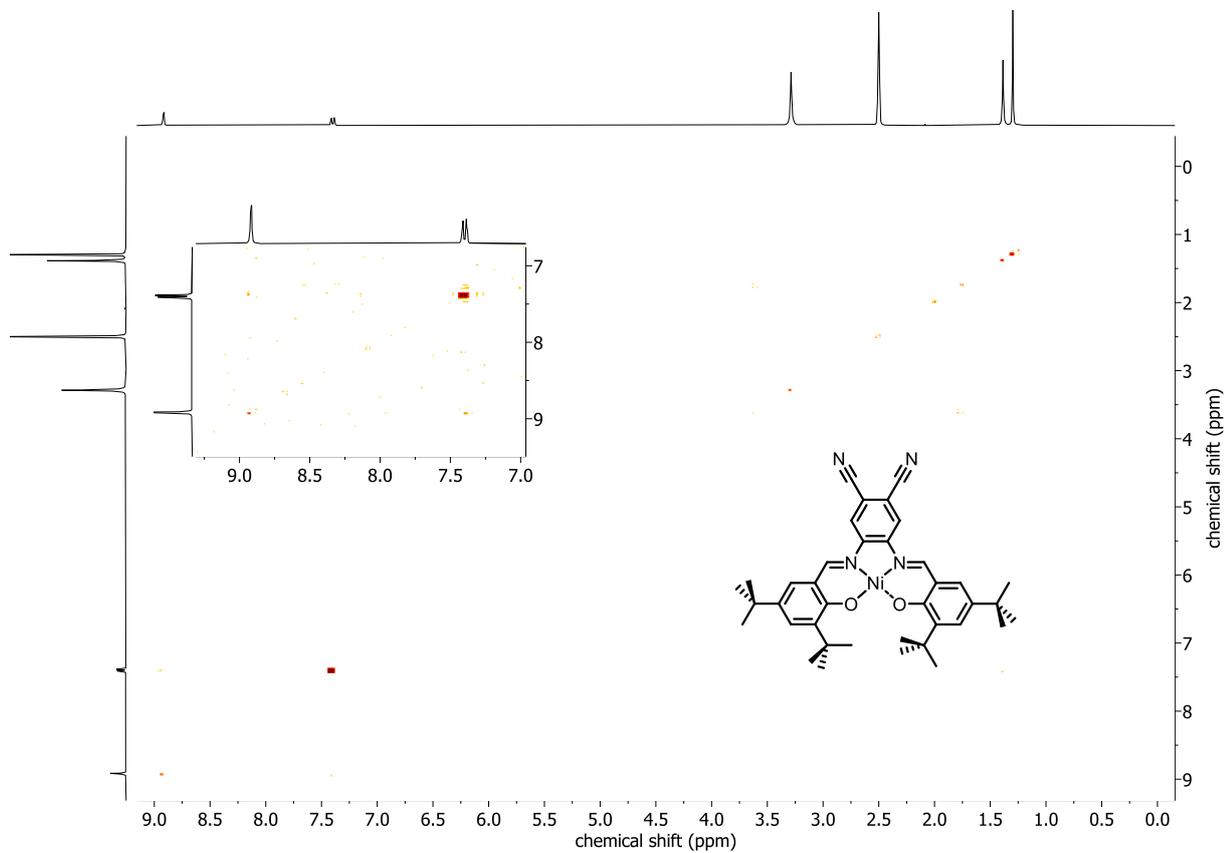


Abbildung 87  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum der Verbindung DiCN-41 (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ).

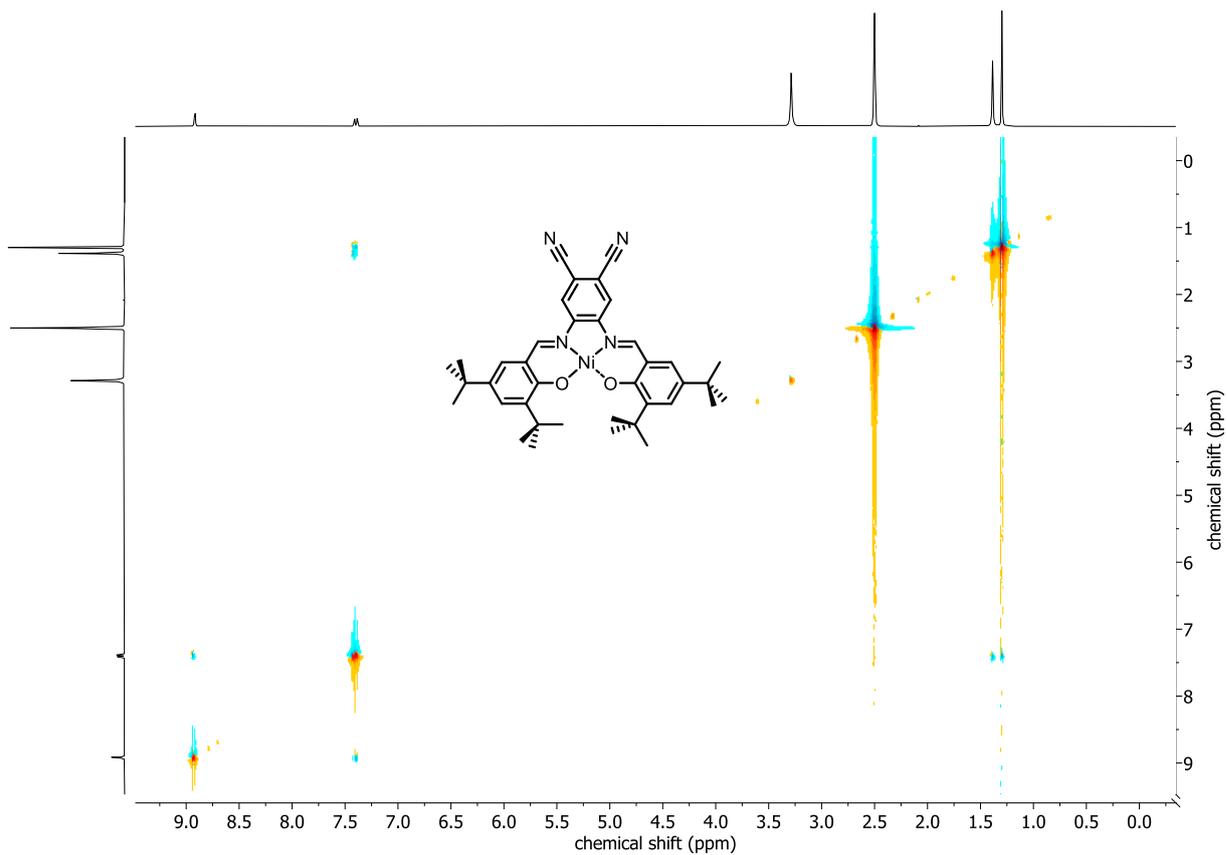


Abbildung 88  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -ROESY-Spektrum der Verbindung DiCN-41 (400 MHz, DMSO- $d_6$ ).

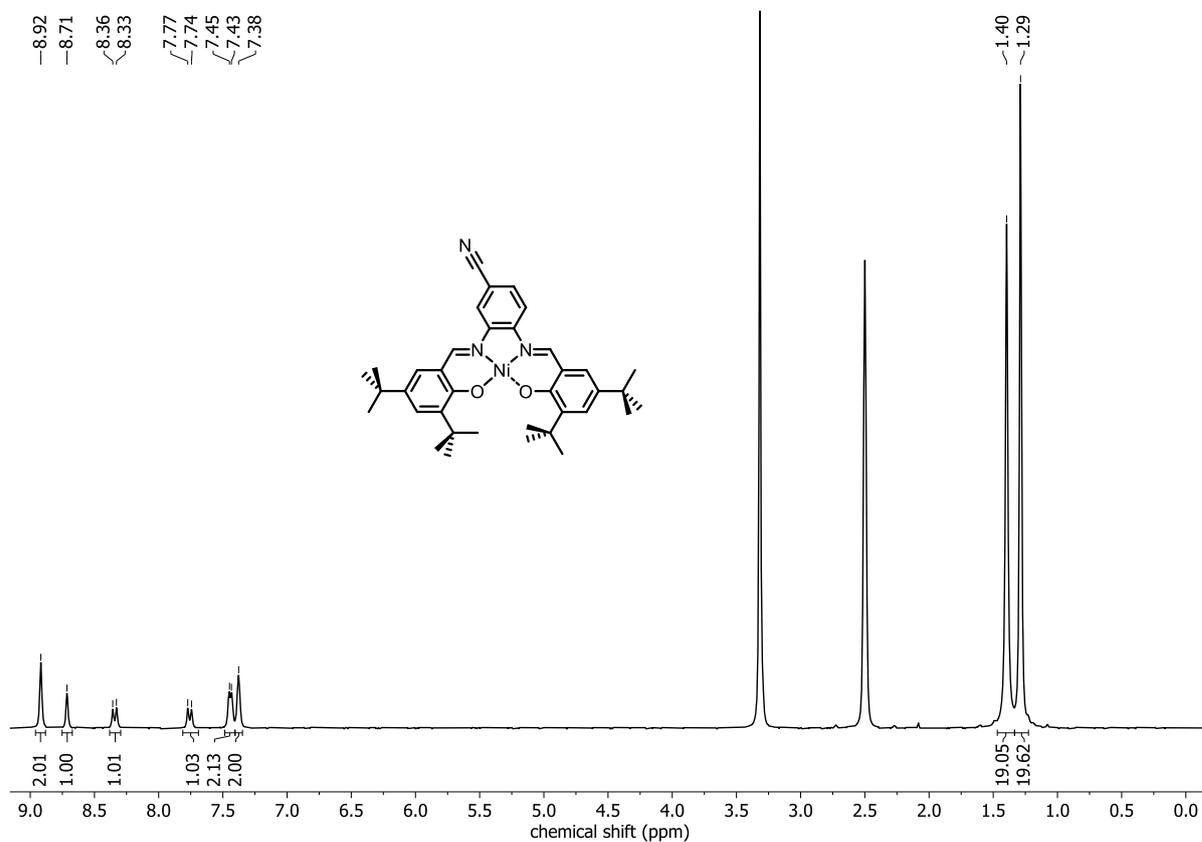


Abbildung 89  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung DiCN-41 (300 MHz, DMSO- $d_6$ ).

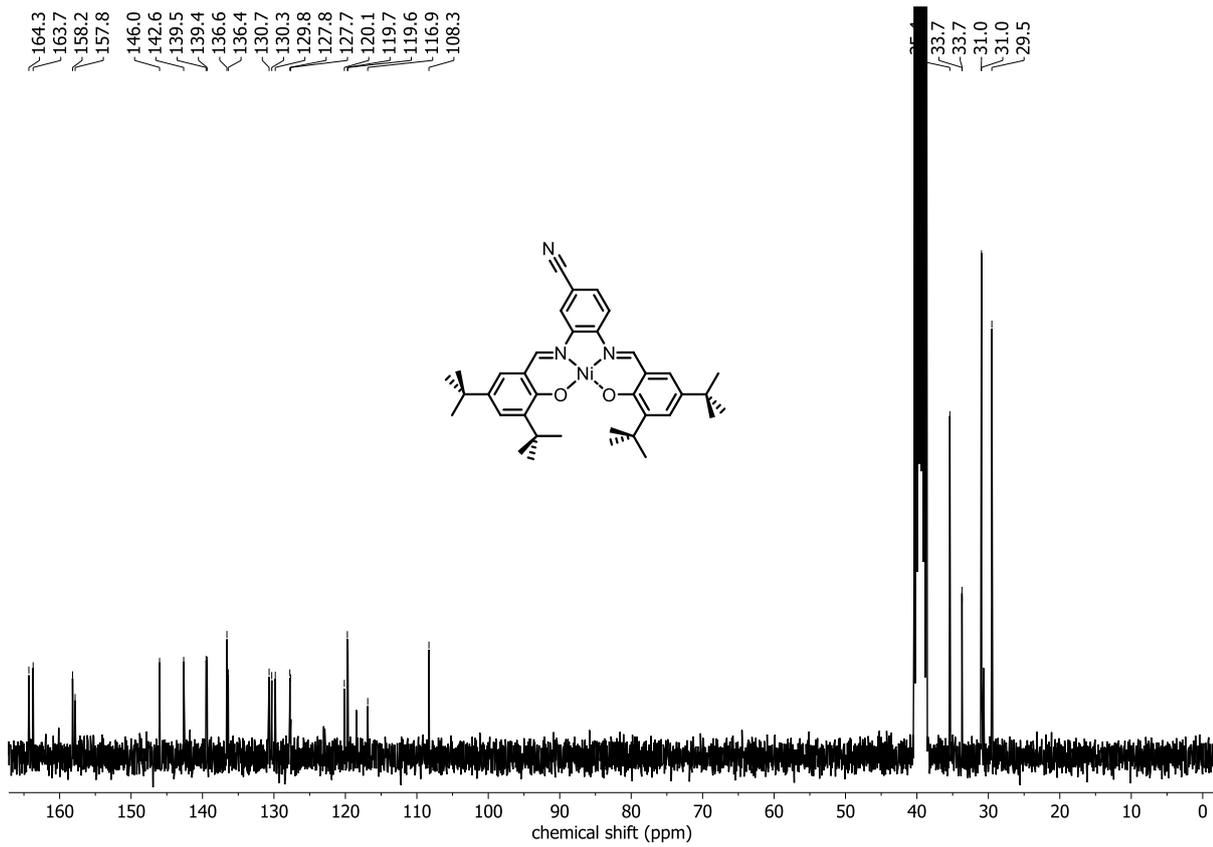


Abbildung 90  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung CN-41 (75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ).

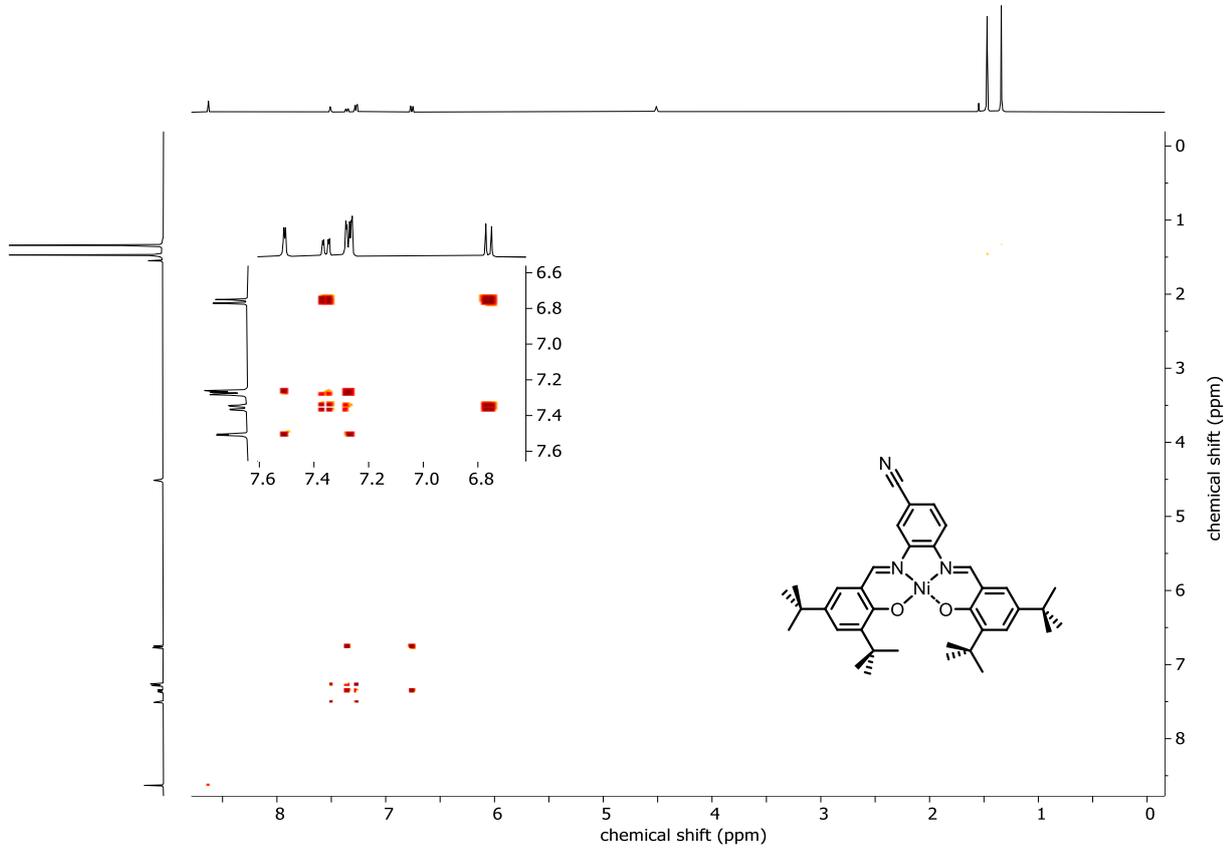
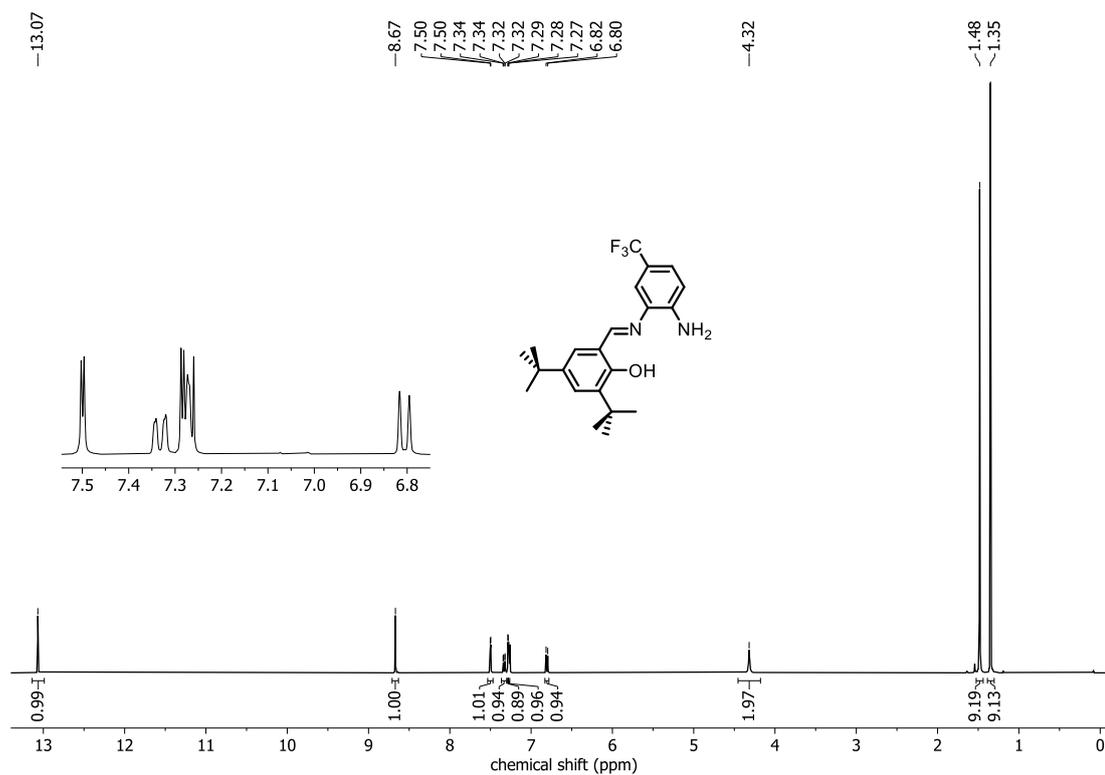
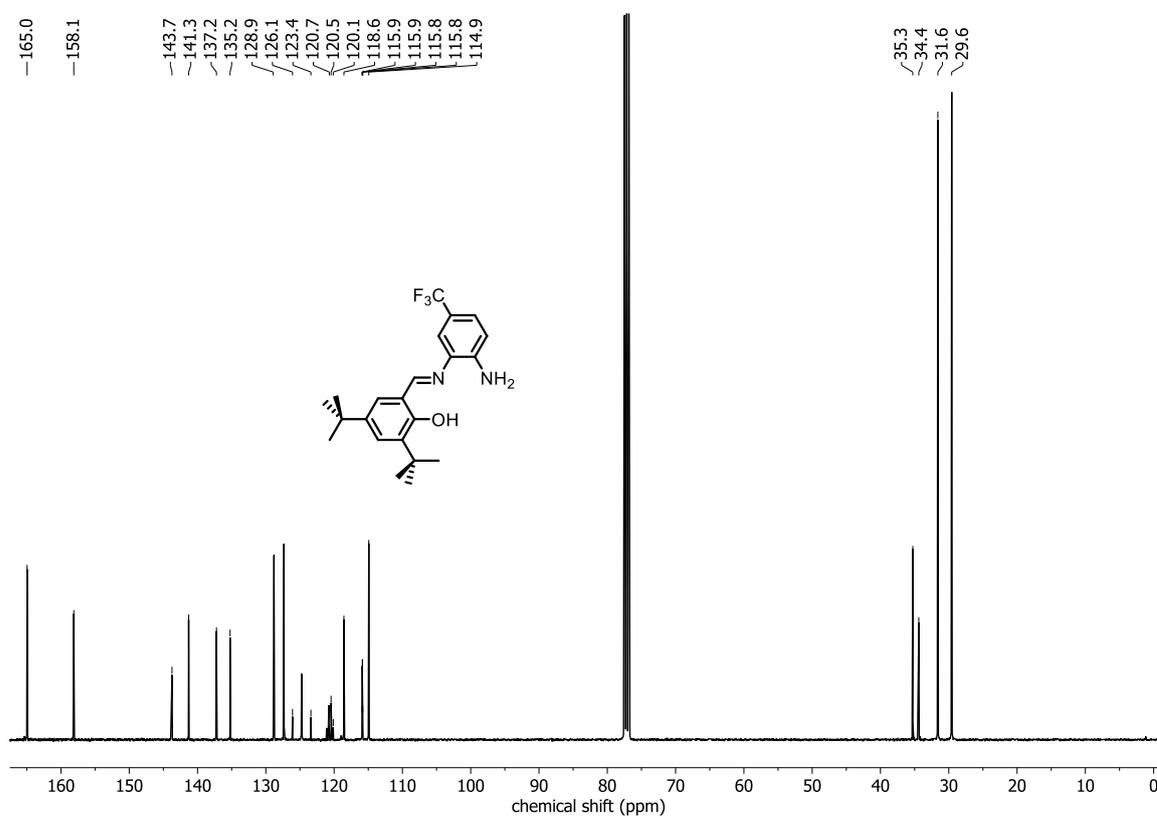


Abbildung 91  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum der Verbindung CN-41 (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ).

Abbildung 92  $^1H$ -NMR-Spektrum der Verbindung  $CF_3-57$  (300 MHz,  $CDCl_3$ ).Abbildung 93  $^{13}C$ -NMR-Spektrum der Verbindung  $CF_3-57$  (100 MHz,  $CDCl_3$ ).

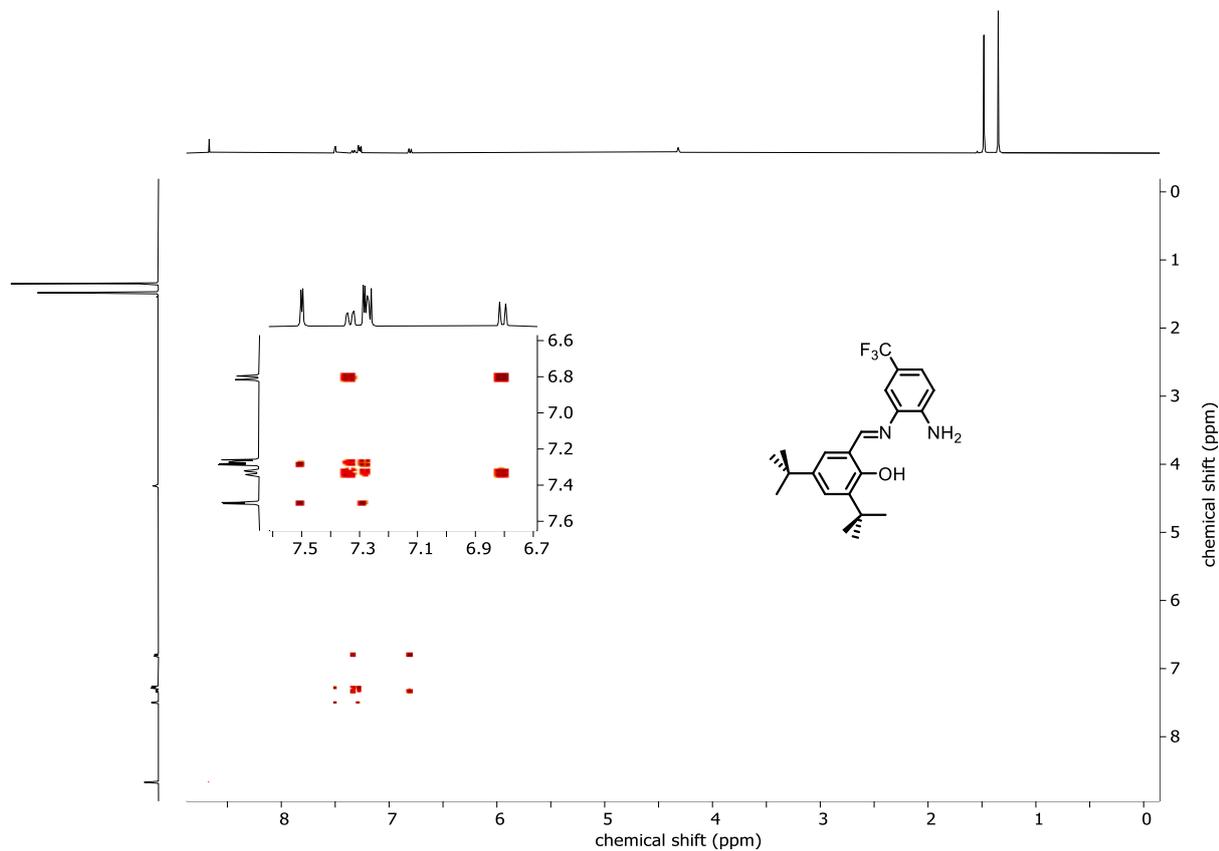


Abbildung 94  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum der Verbindung **CF<sub>3</sub>-57** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

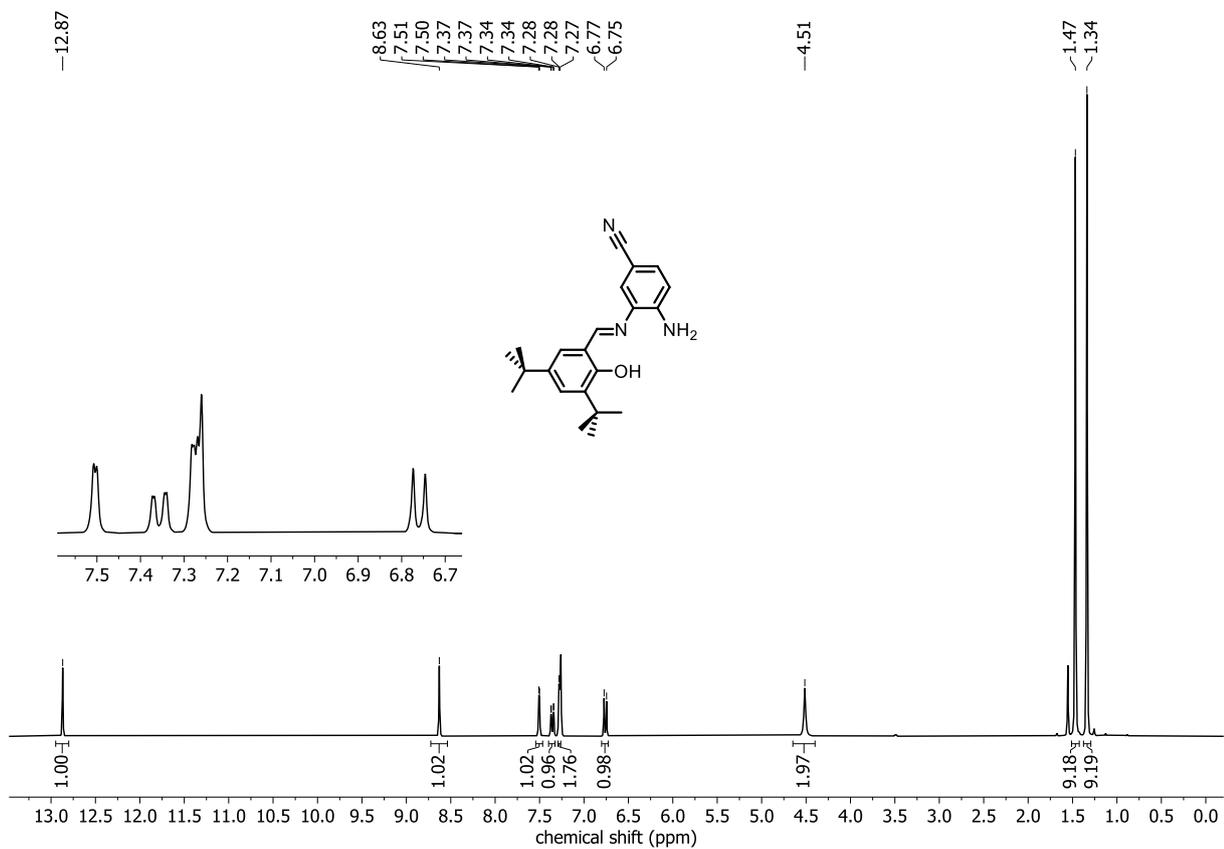
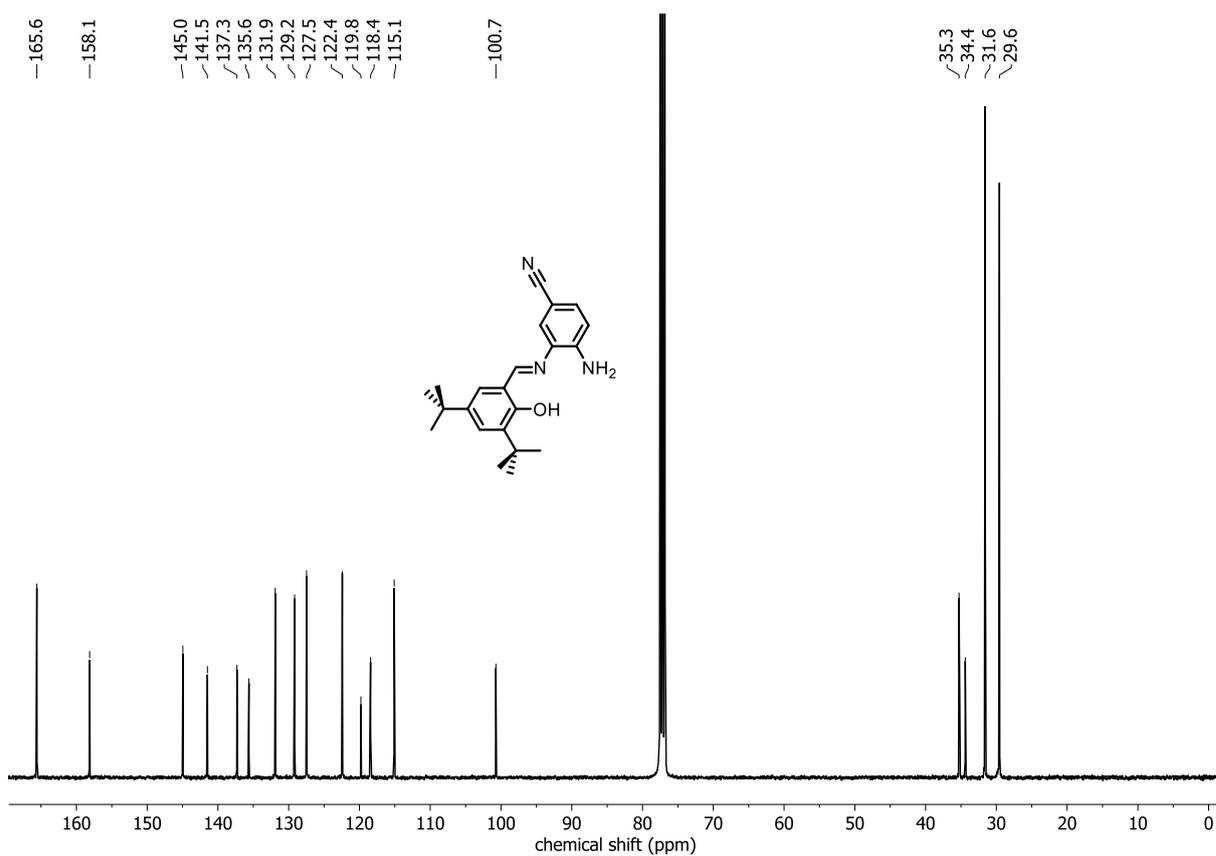
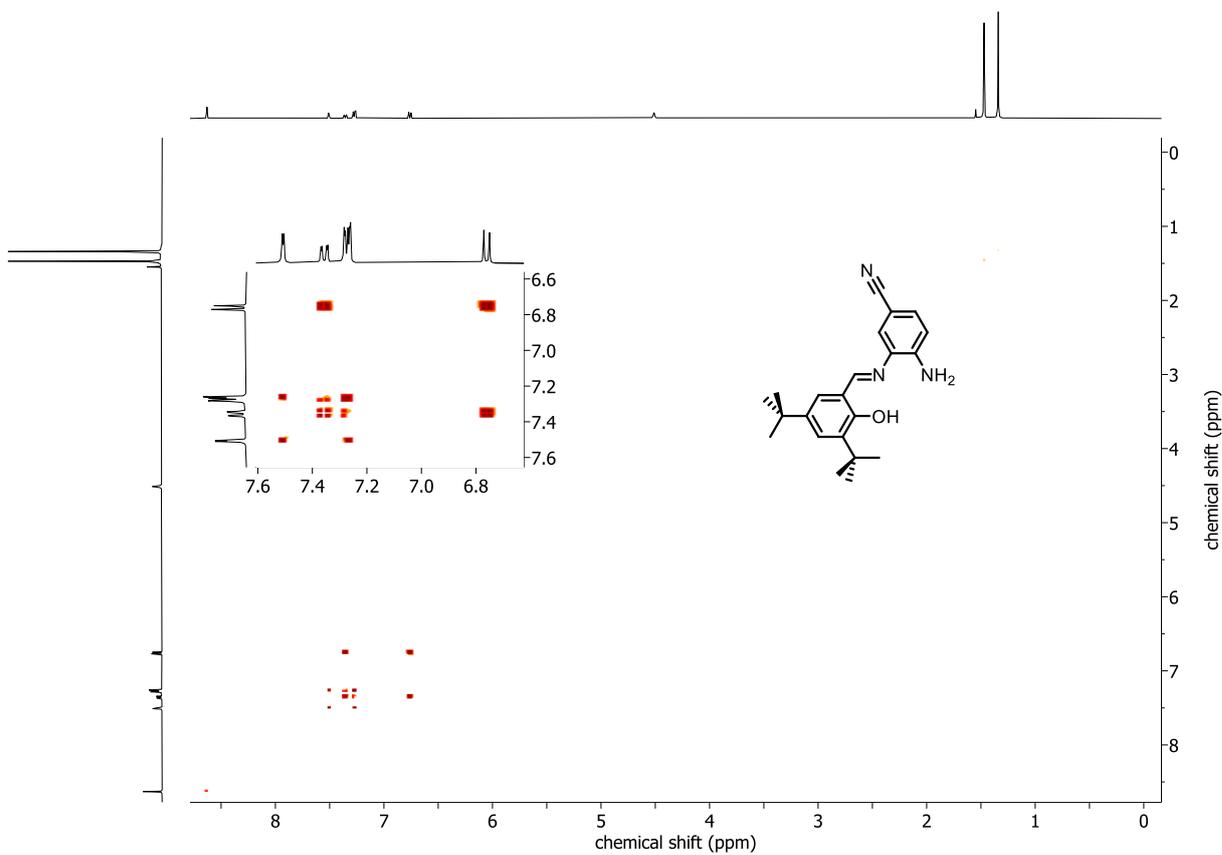
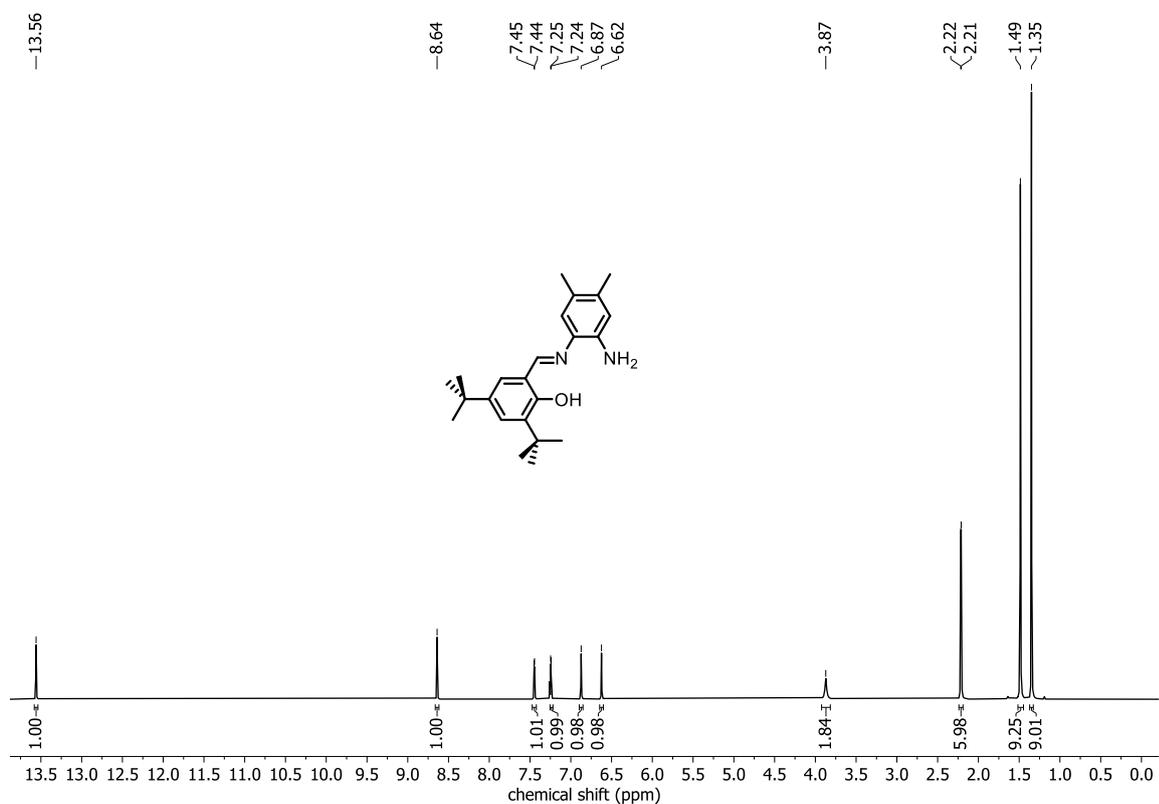
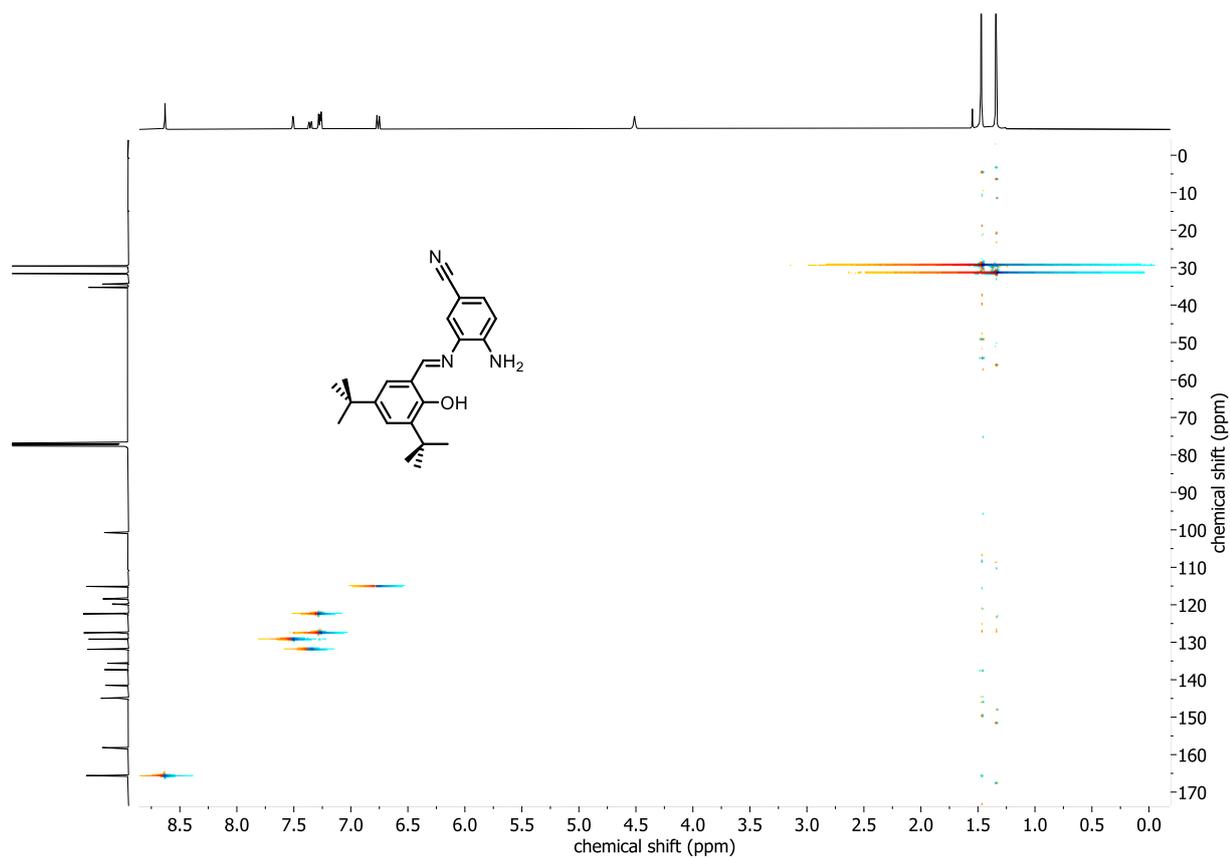


Abbildung 95  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **CN-57** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Abbildung 96  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung CN-57 (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).Abbildung 97  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum der Verbindung CN-57 (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).



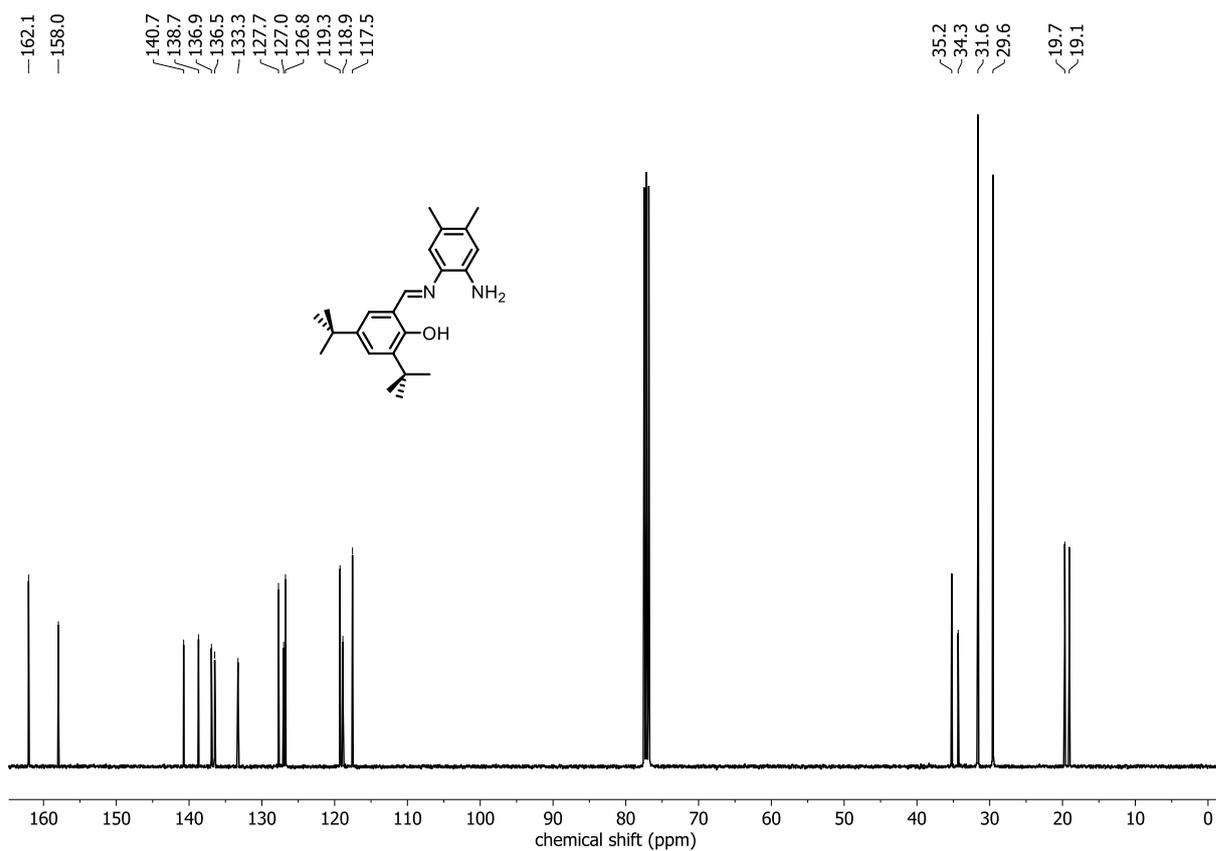


Abbildung 100  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **Me-57** (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

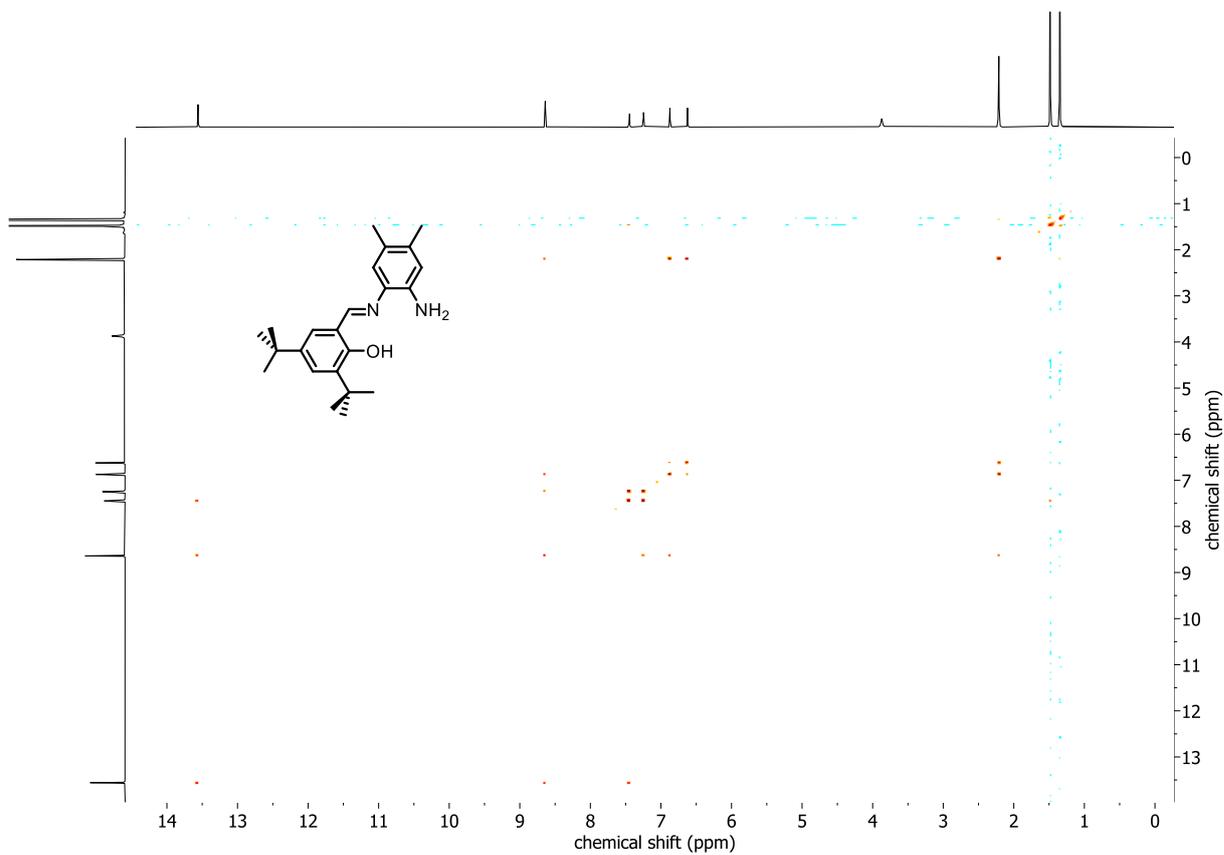


Abbildung 101  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum der Verbindung **Me-57** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

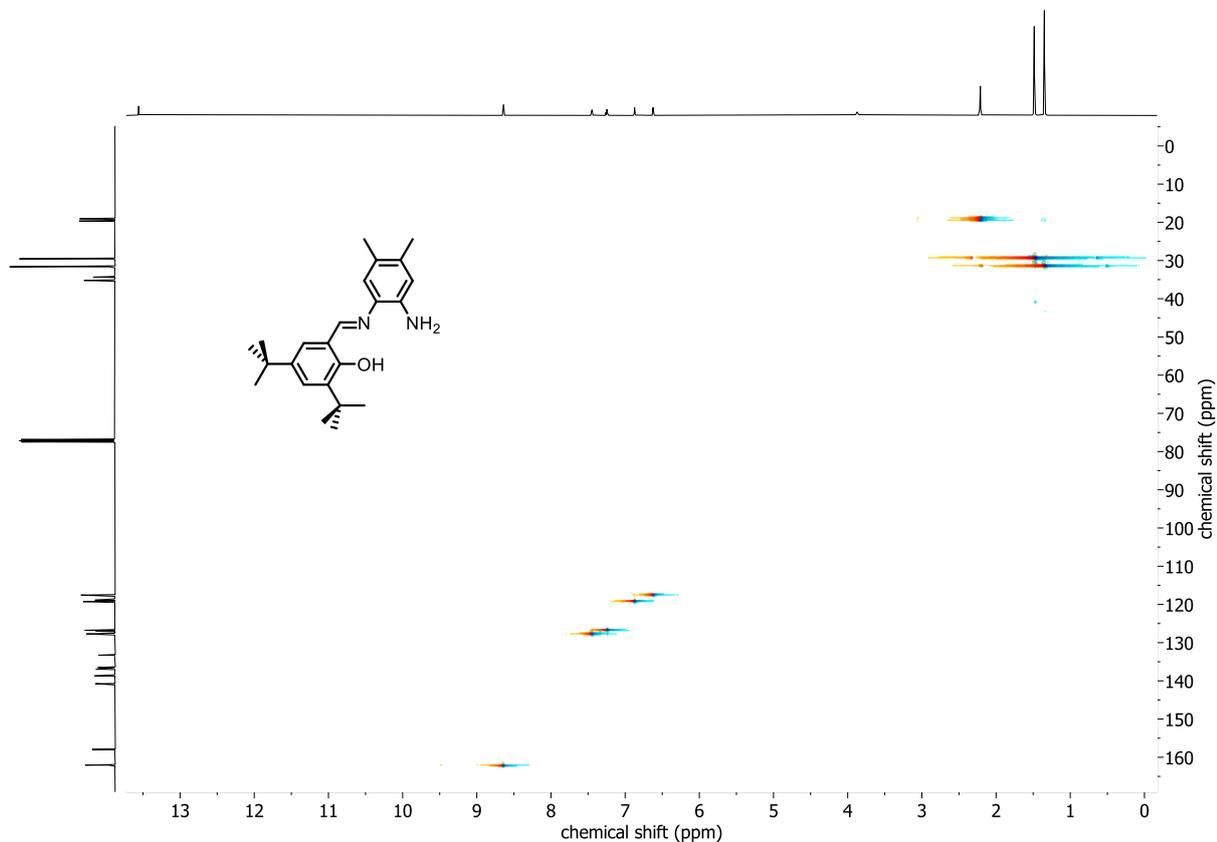


Abbildung 102  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum der Verbindung **Me-57** (400 MHz, 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

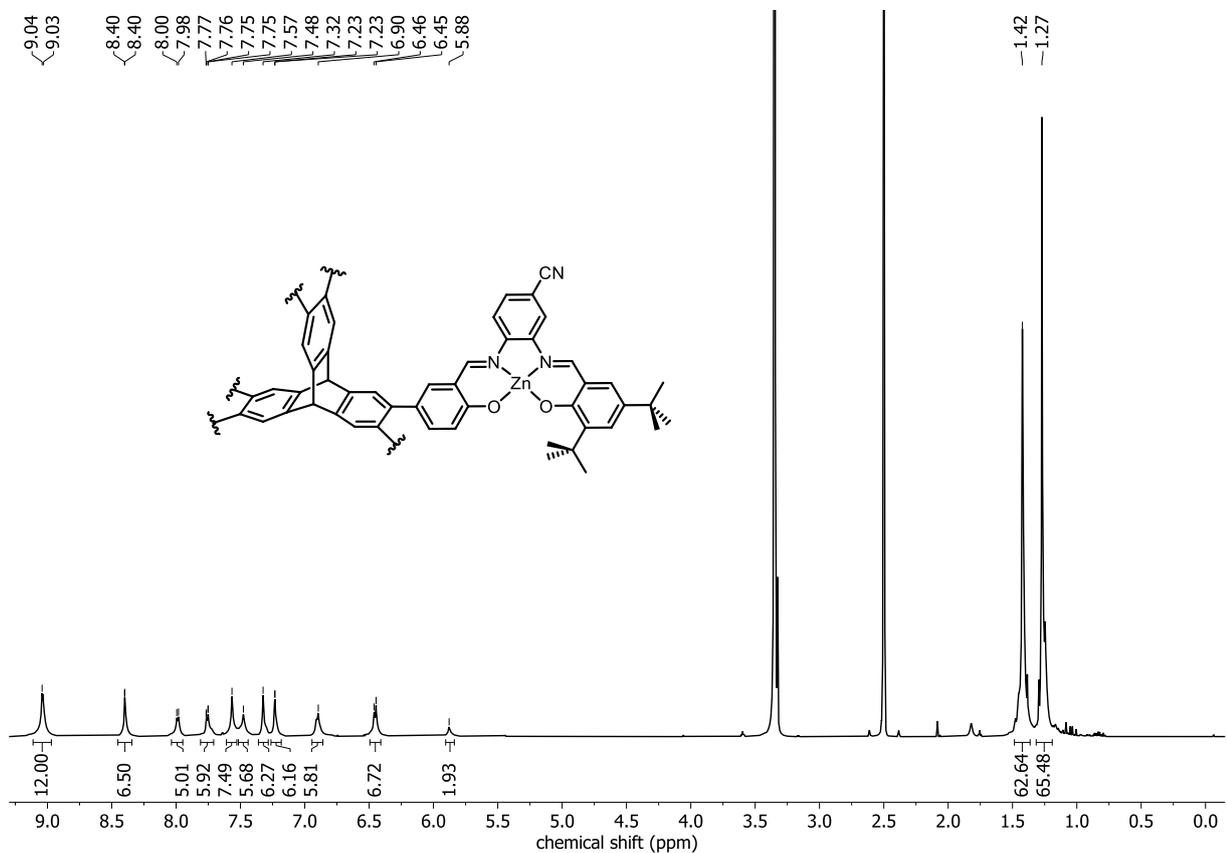
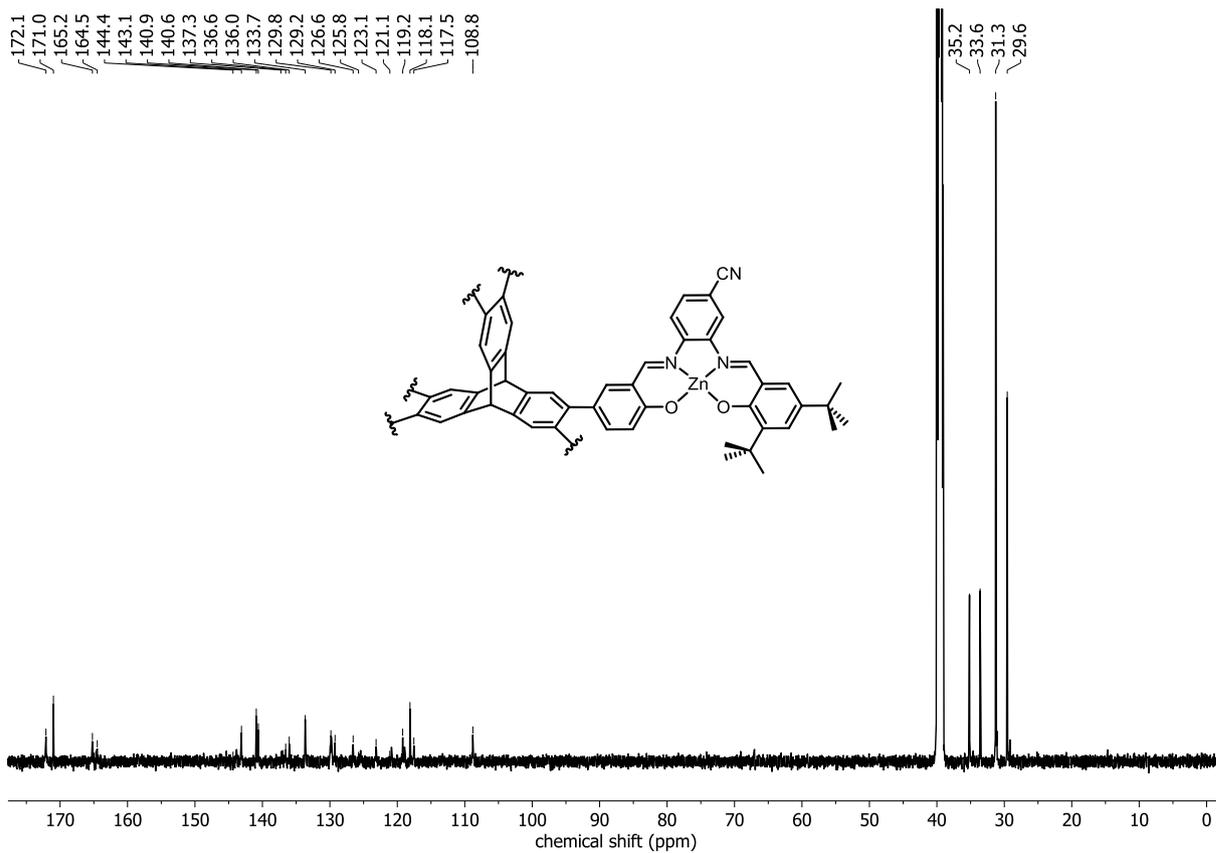
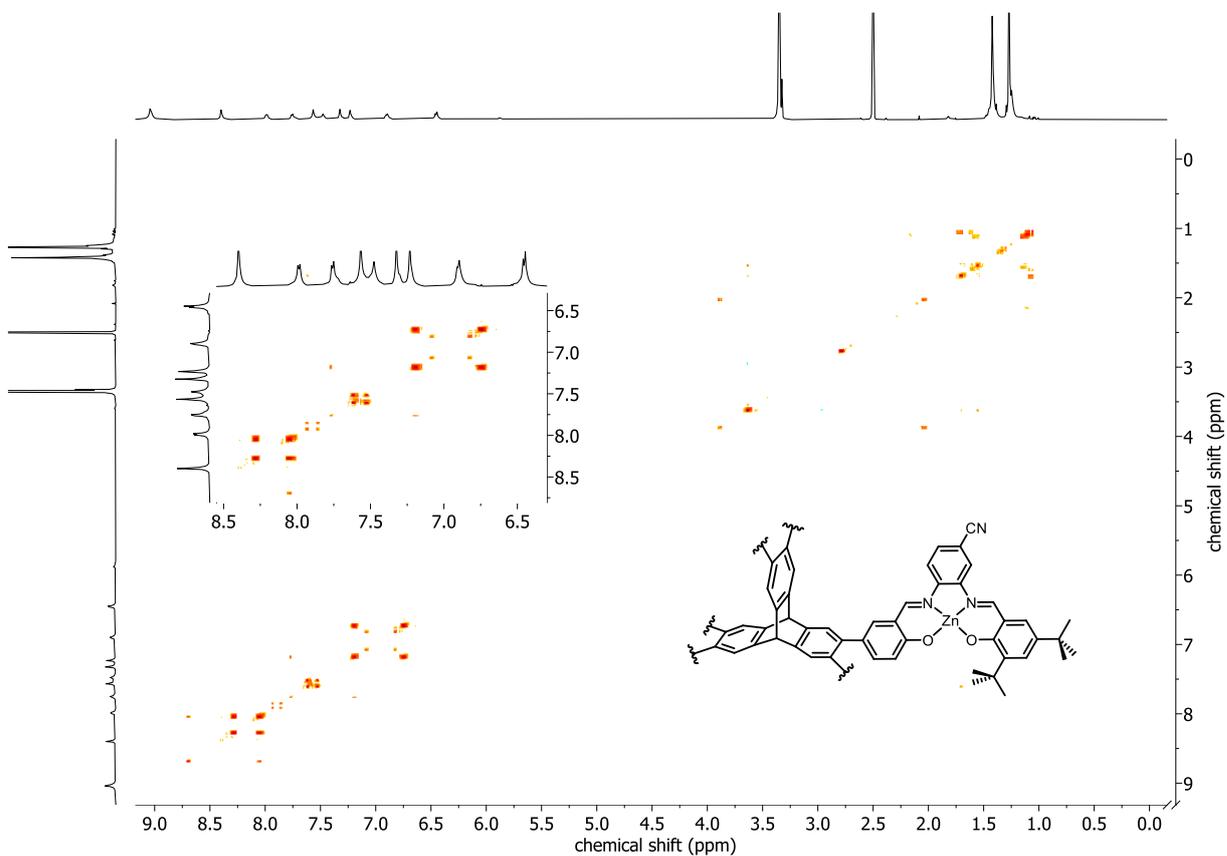


Abbildung 103  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **CN-42** (600 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ). Die breiten Signale lassen sich auf schlechte Löslichkeit und möglicherweise Scramblen der Salphene zurückführen.



**Abbildung 104**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **CN-42** (150 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ). Das geringe Signal-Rausch-Verhältnis ist auf schlecht Löslichkeit des Komplexes zurückzuführen.



**Abbildung 105**  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum der Verbindung **CN-42** (600 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ).

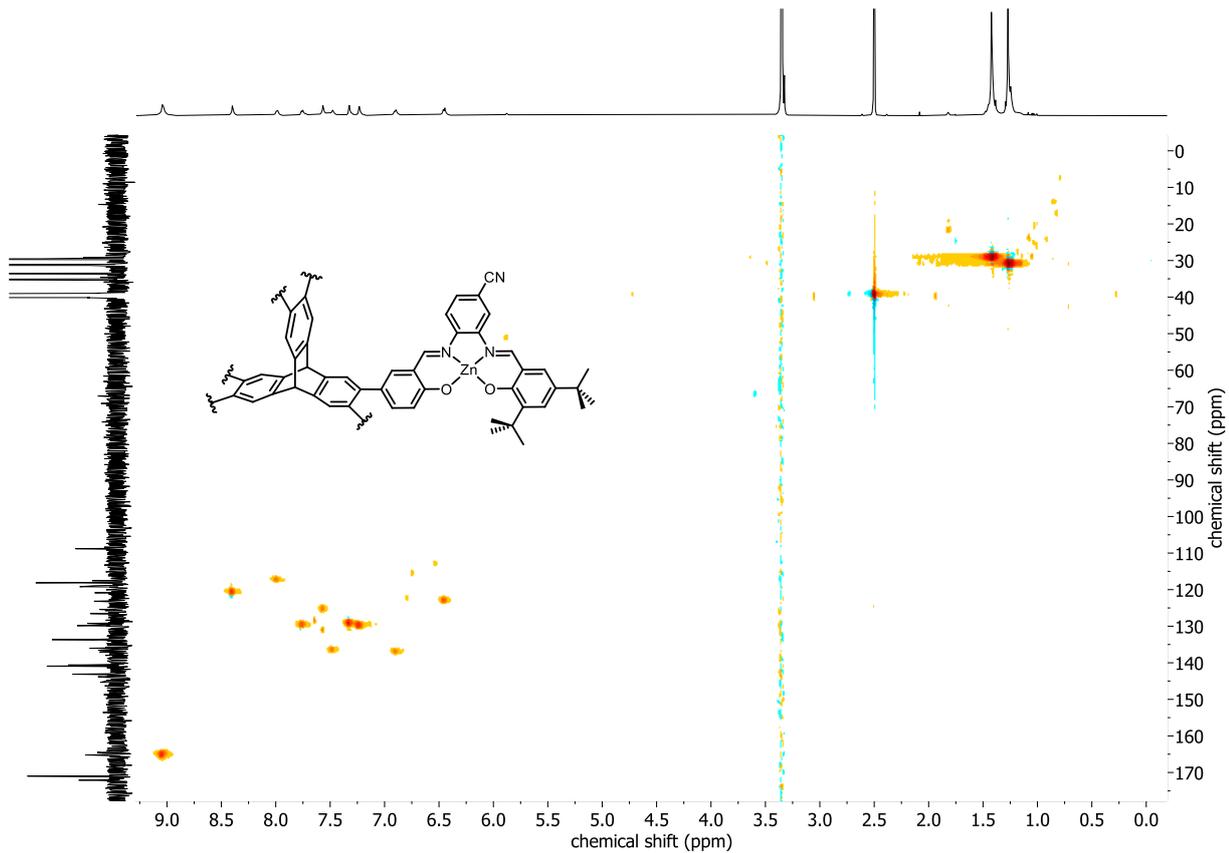


Abbildung 106  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum der Verbindung CN-42 (600 MHz, 150 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ).

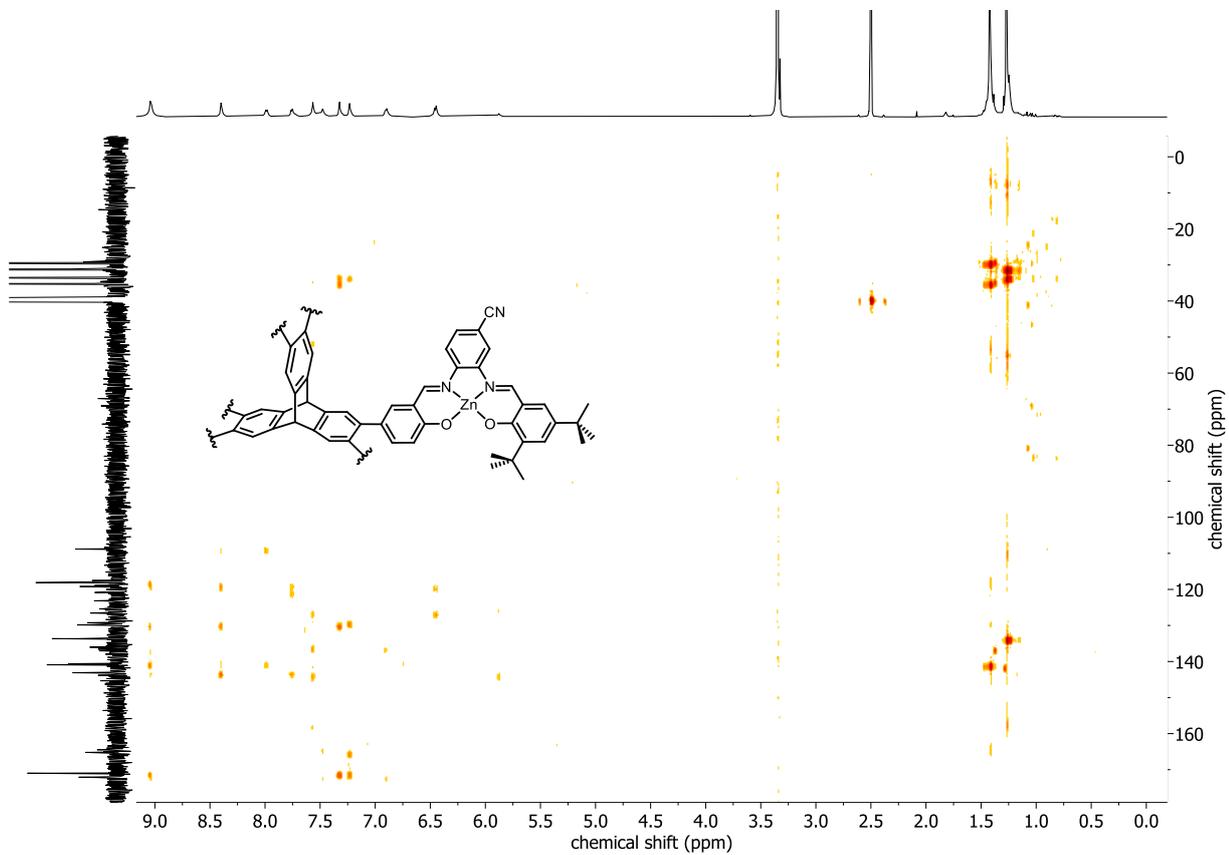


Abbildung 107  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrum der Verbindung CN-42 (600 MHz, 150 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ).

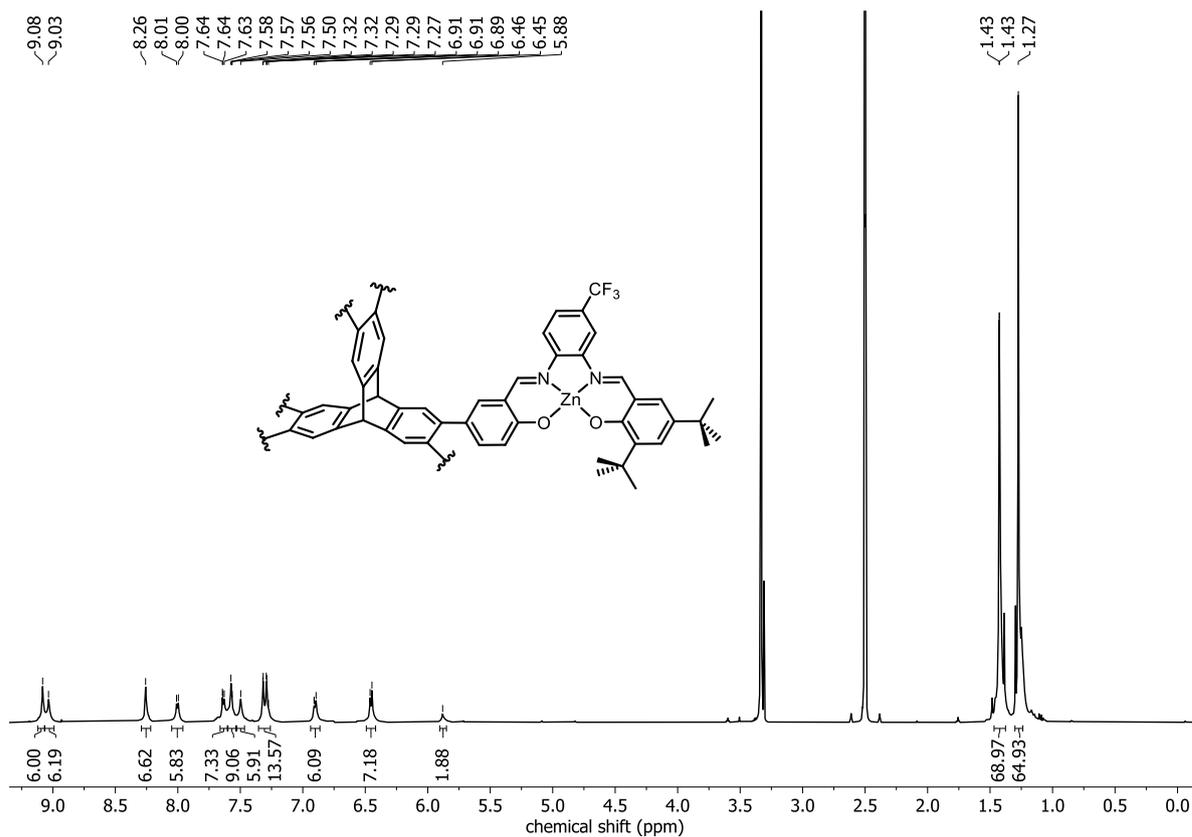


Abbildung 108 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung CF<sub>3</sub>-42 (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>).

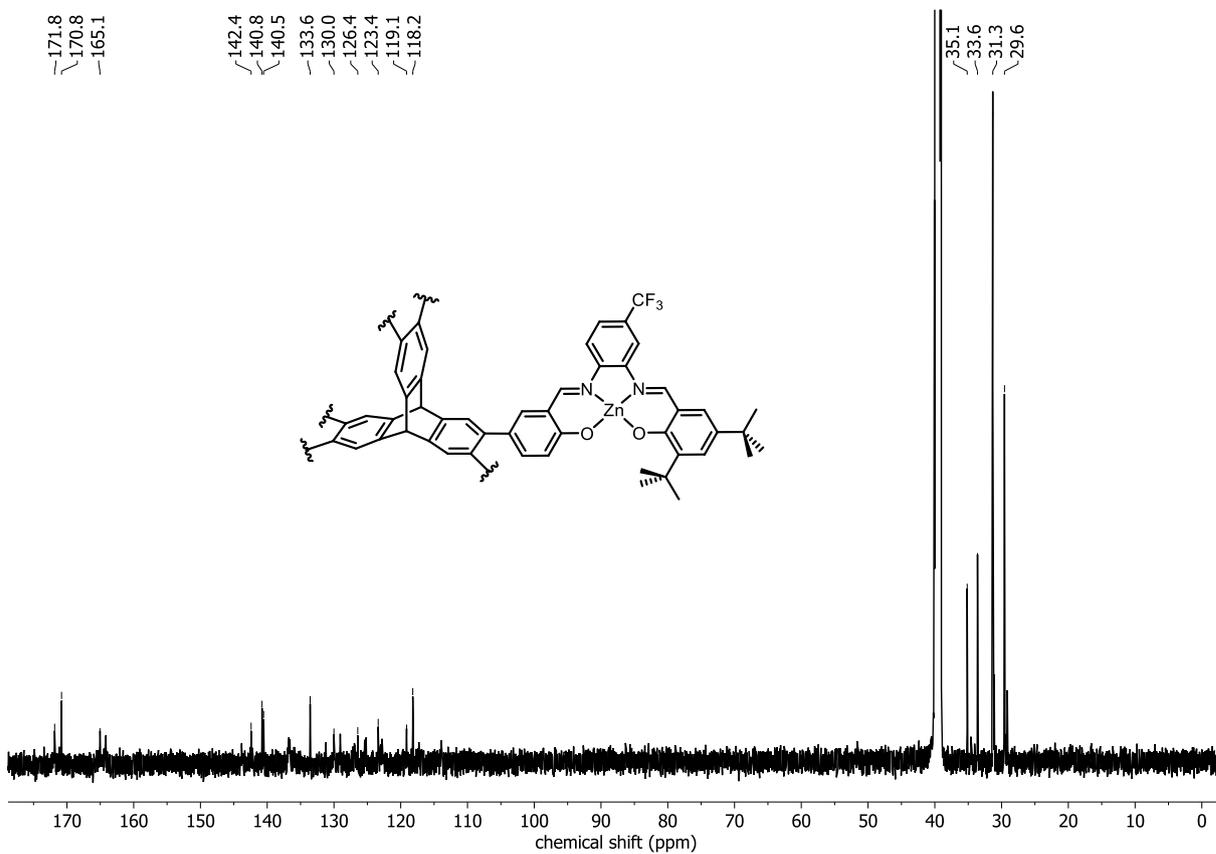
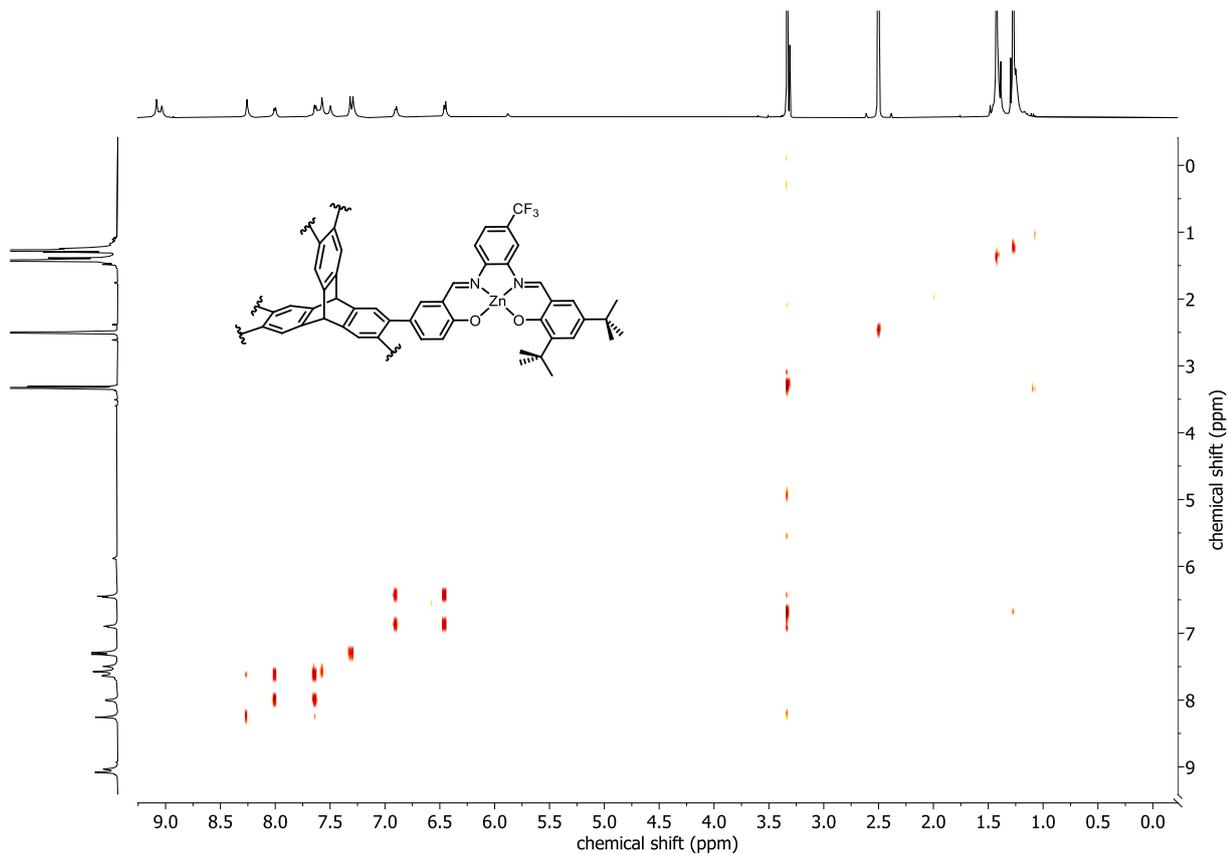
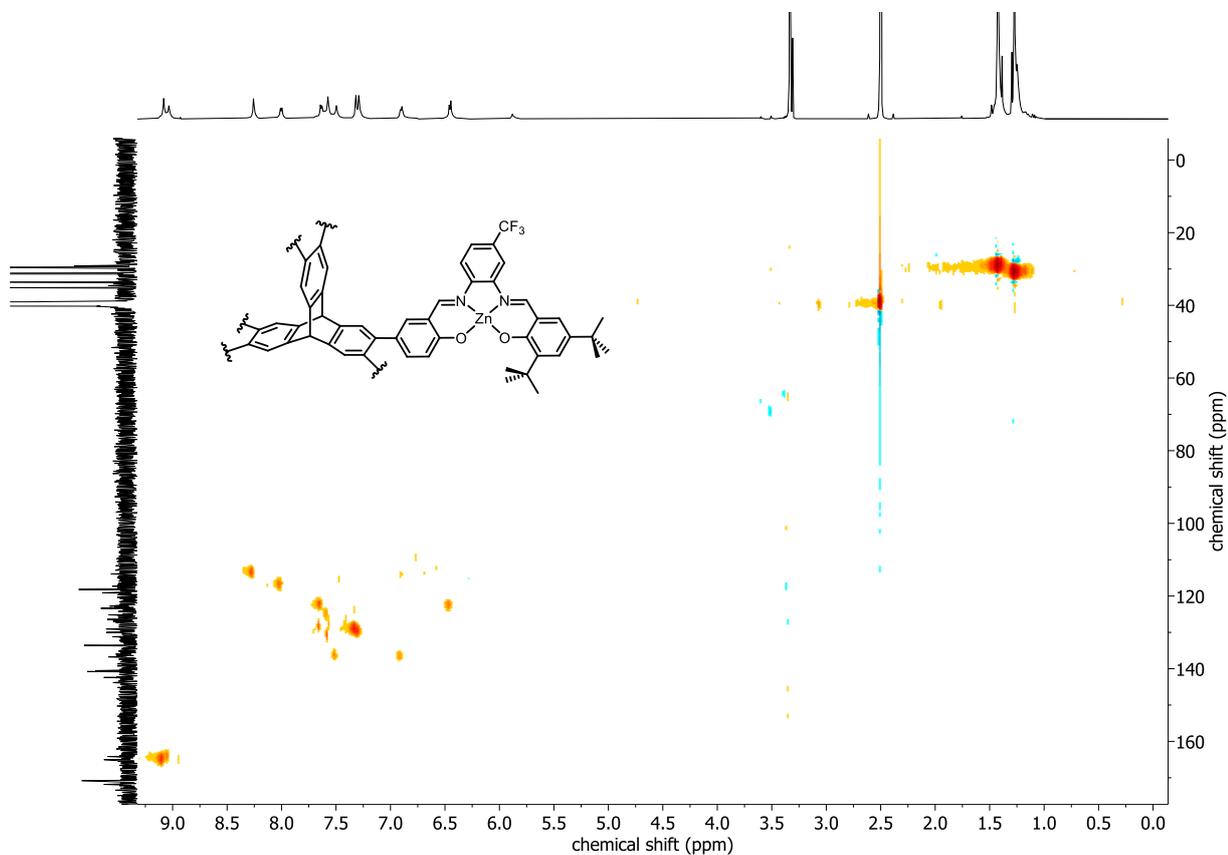


Abbildung 109 <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Verbindung CF<sub>3</sub>-42 (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>).

Abbildung 110  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum der Verbindung **CF<sub>3</sub>-42** (600 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ).Abbildung 111  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum der Verbindung **CF<sub>3</sub>-42** (600 MHz, 150 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ).

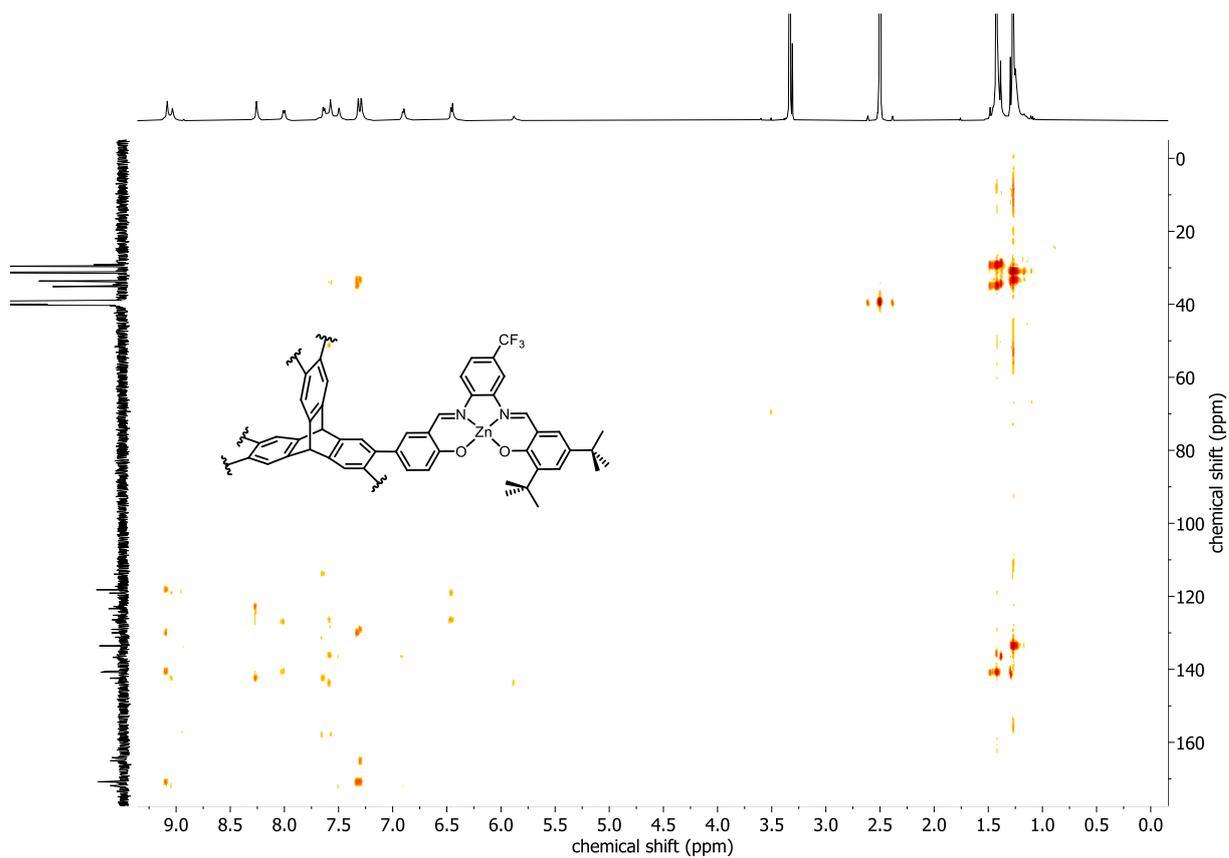


Abbildung 112  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrum der Verbindung **CF<sub>3</sub>-42** (600 MHz, 150 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ).

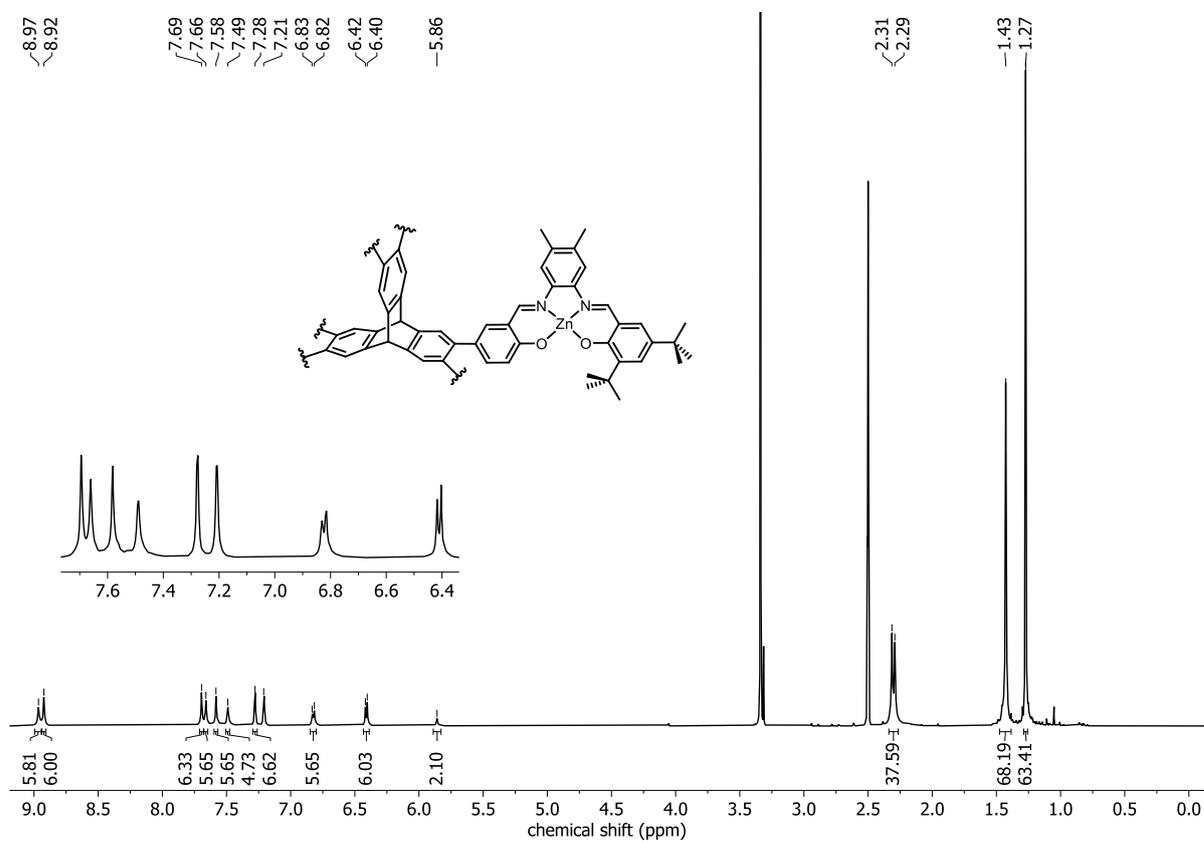


Abbildung 113  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **Me-42** (600 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ).

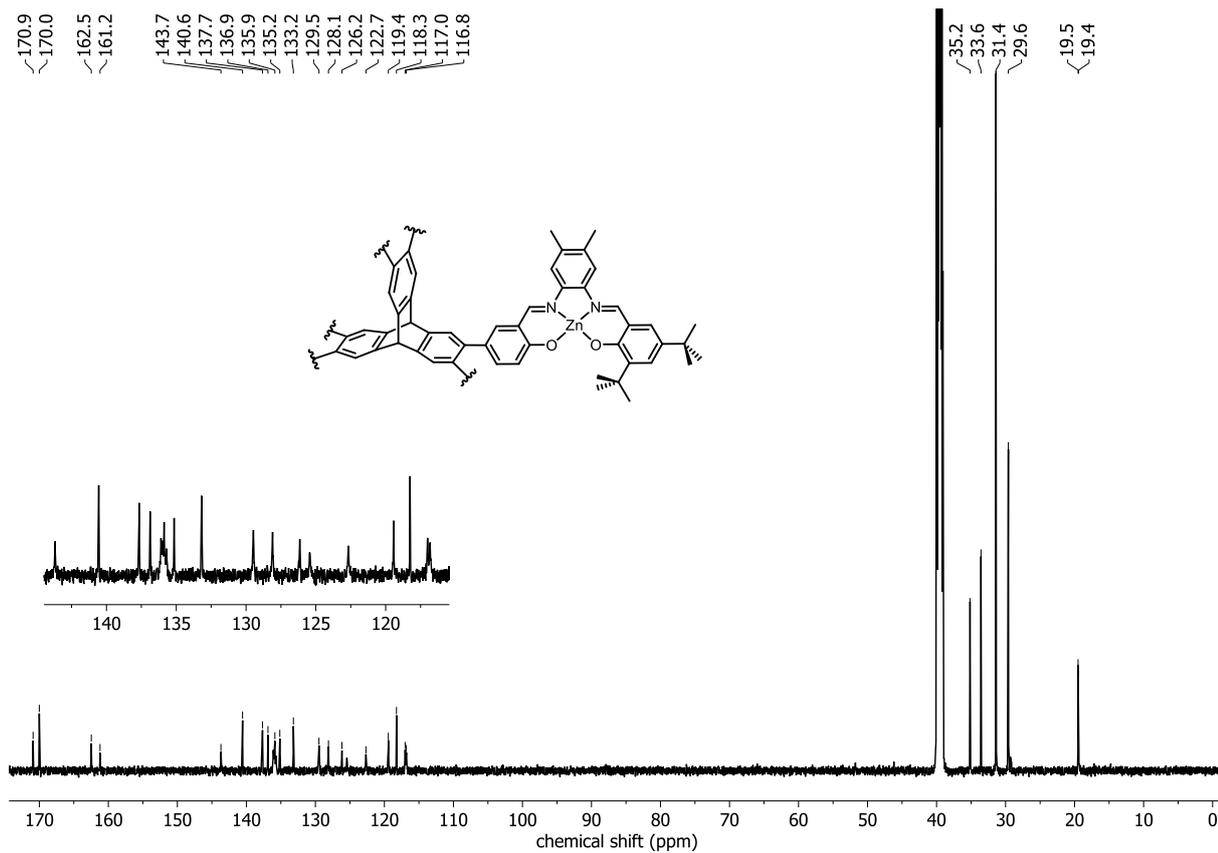


Abbildung 114  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung Me-42 (150 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ).

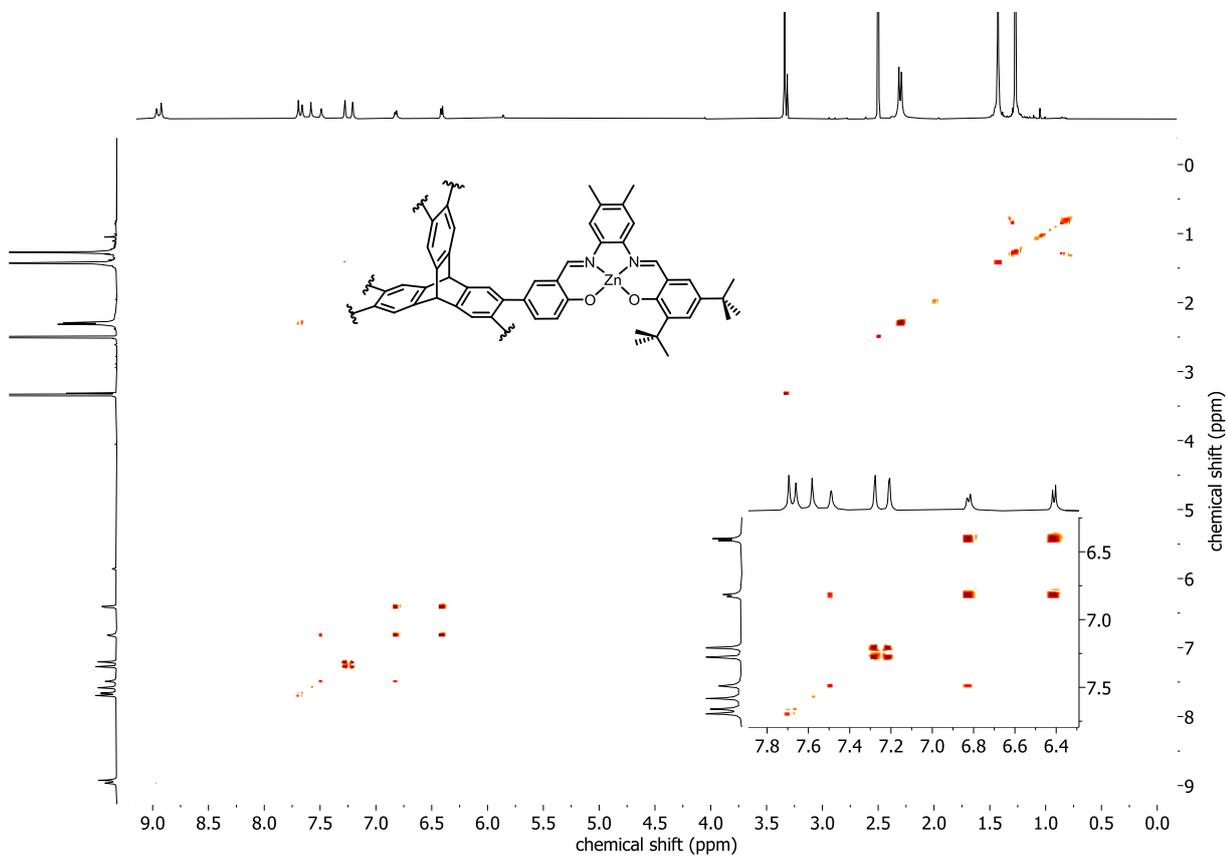


Abbildung 115  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum der Verbindung Me-42 (600 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ).

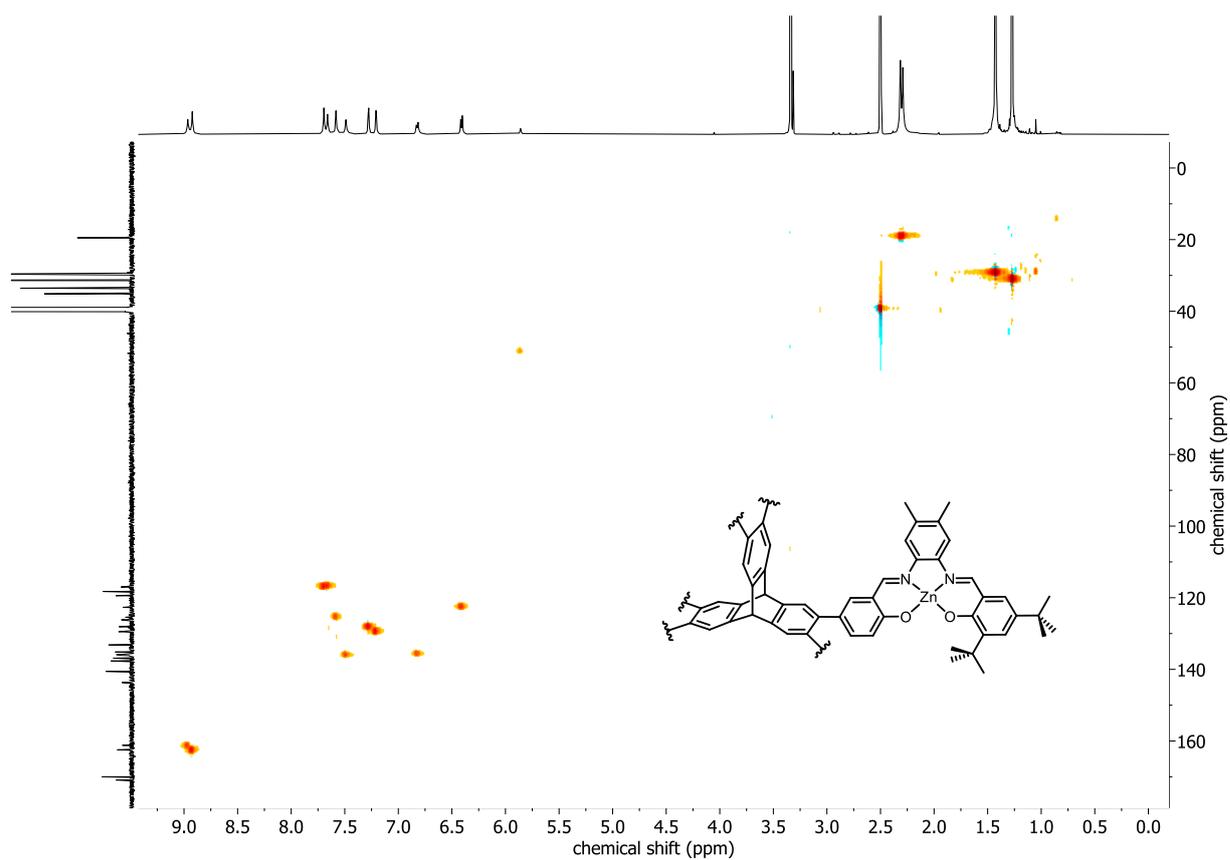


Abbildung 116  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum der Verbindung Me-42 (600 MHz, 150 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ).

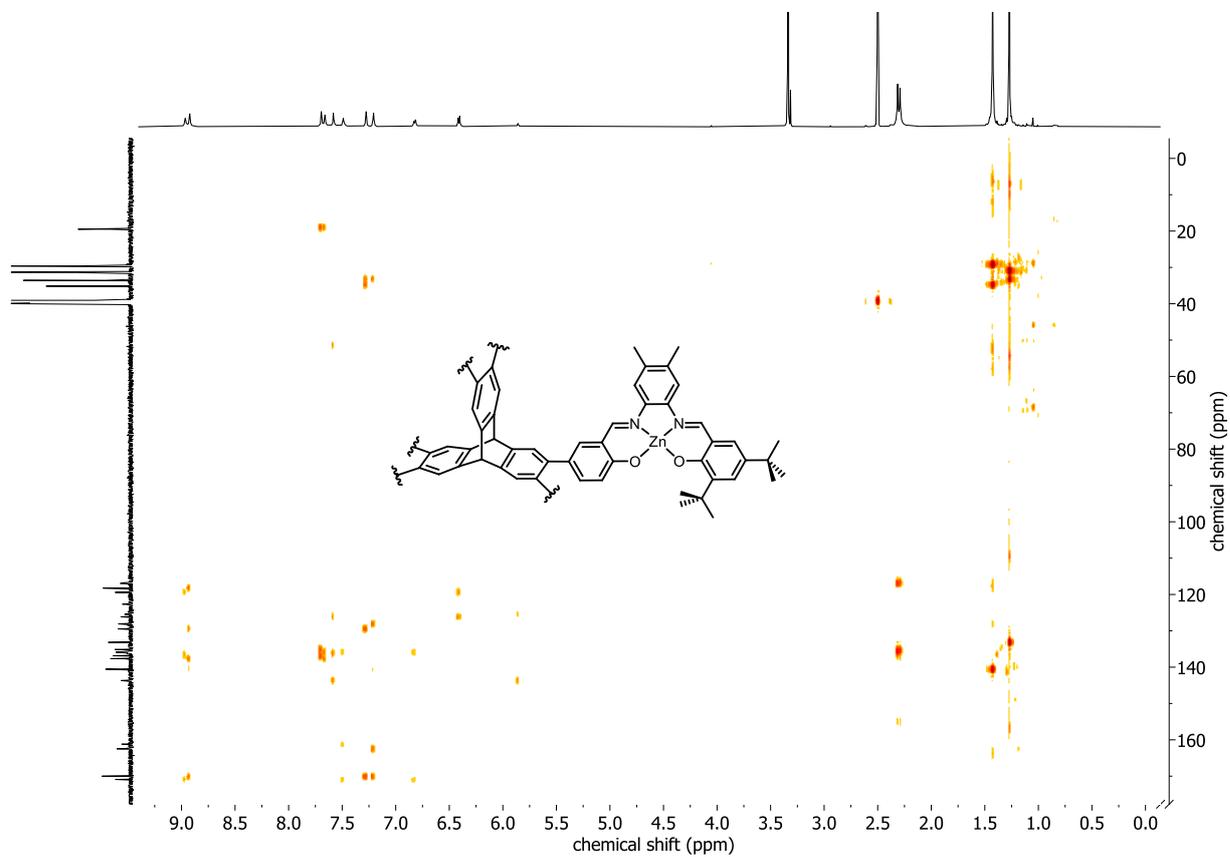


Abbildung 117  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrum der Verbindung Me-42 (600 MHz, 150 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ).

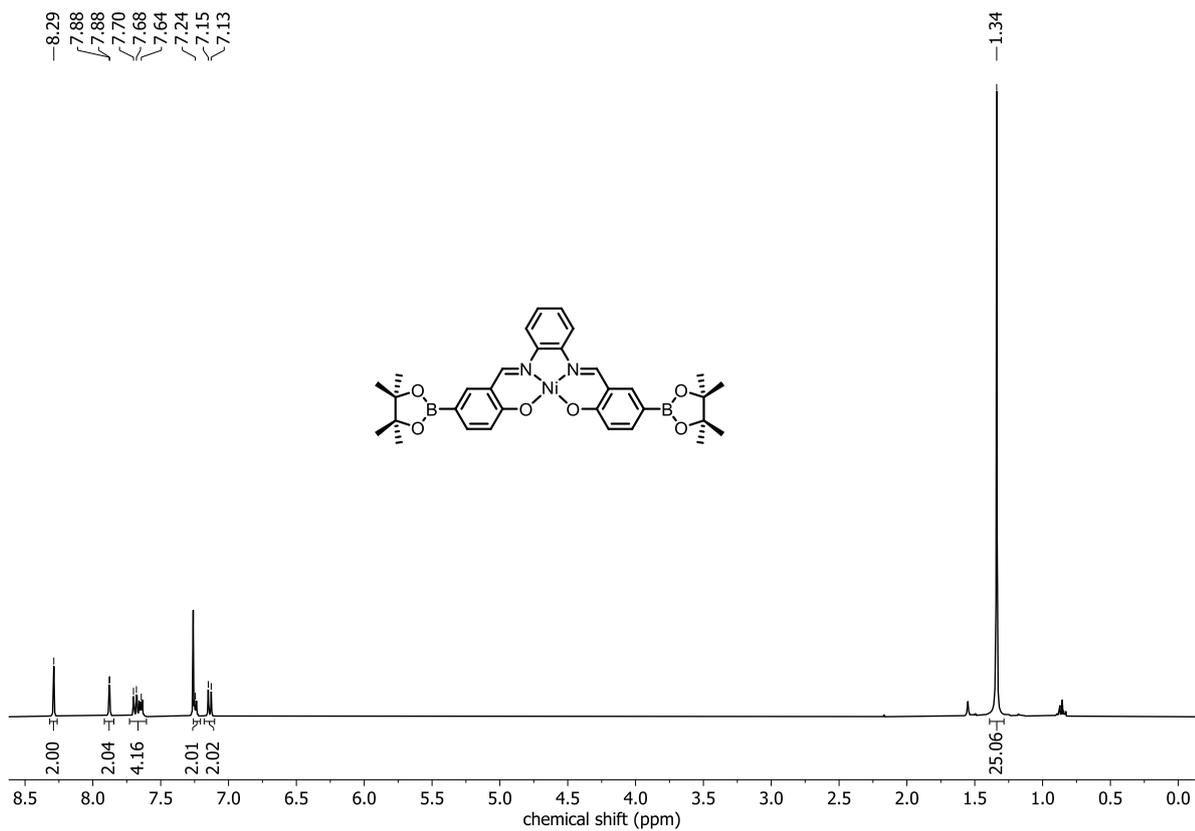


Abbildung 118 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung Ni-65 (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

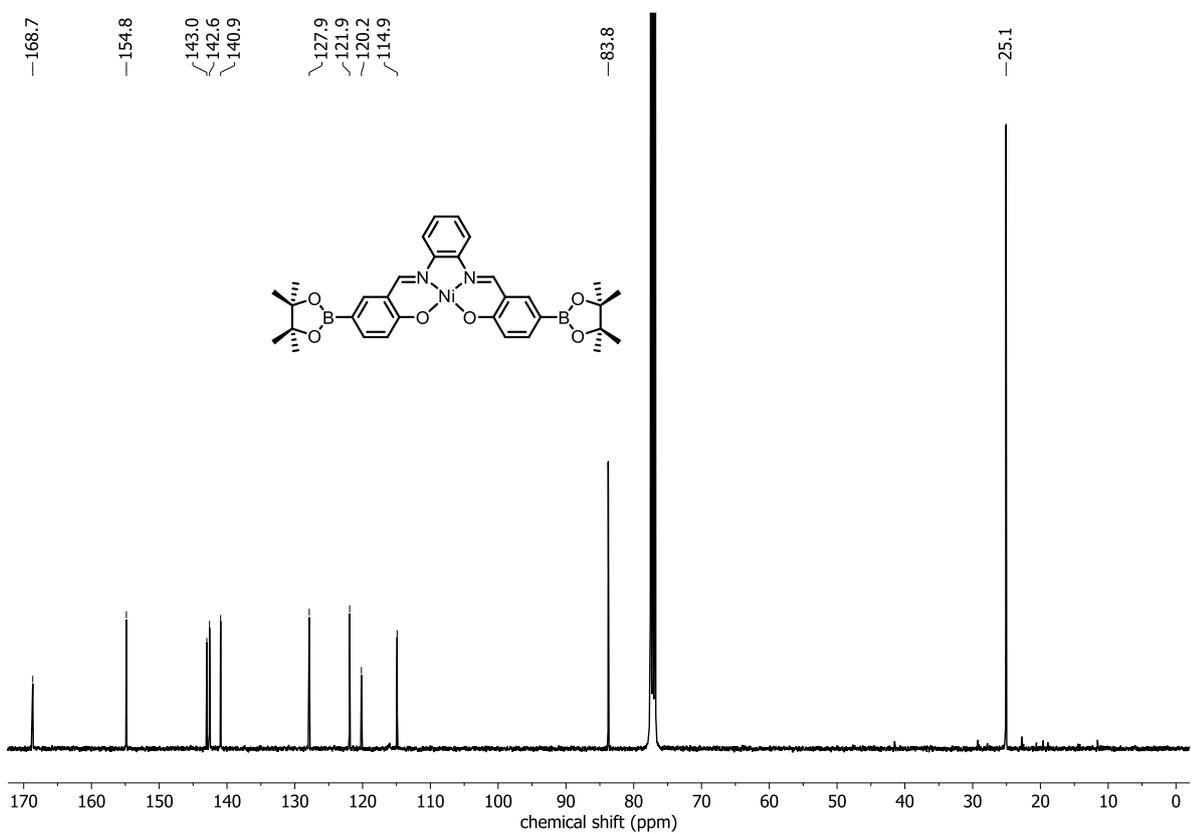


Abbildung 119 <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Verbindung Ni-65 (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

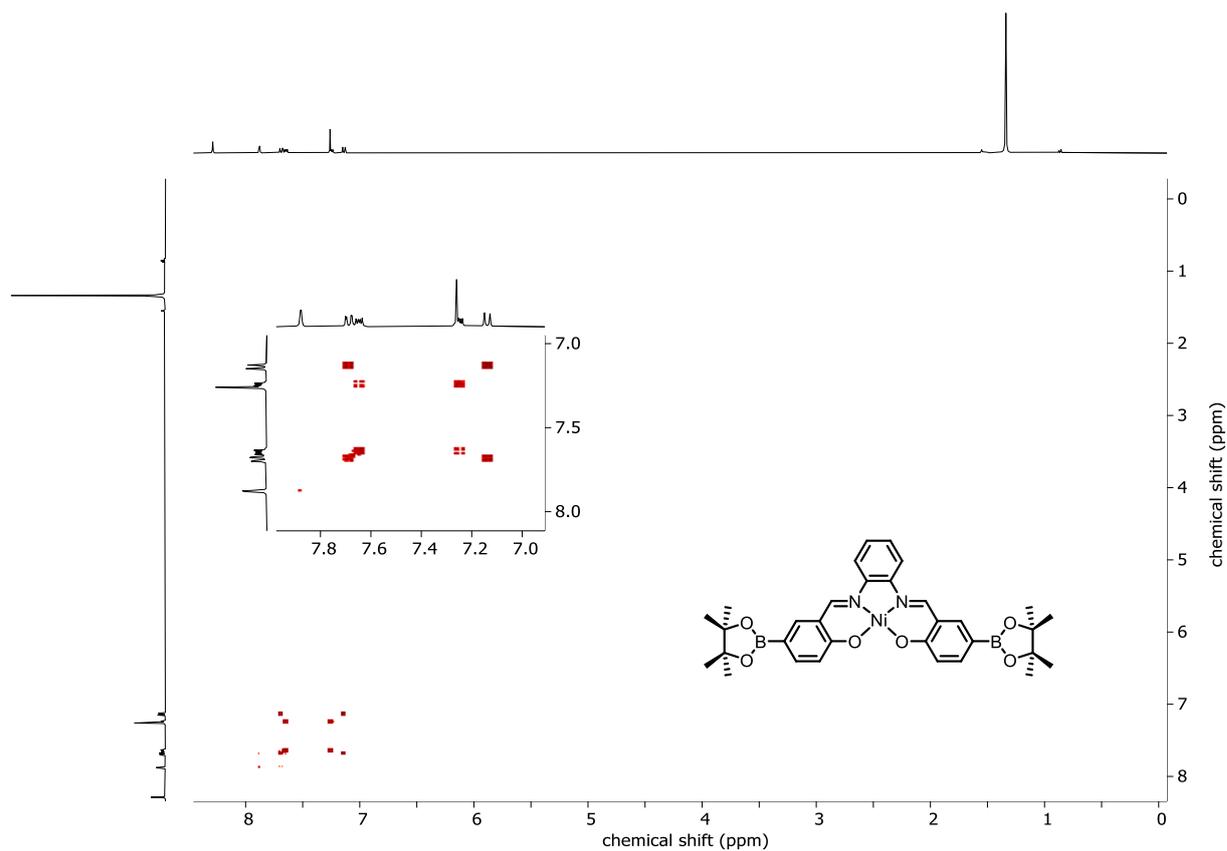


Abbildung 120  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum der Verbindung Ni-65 (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

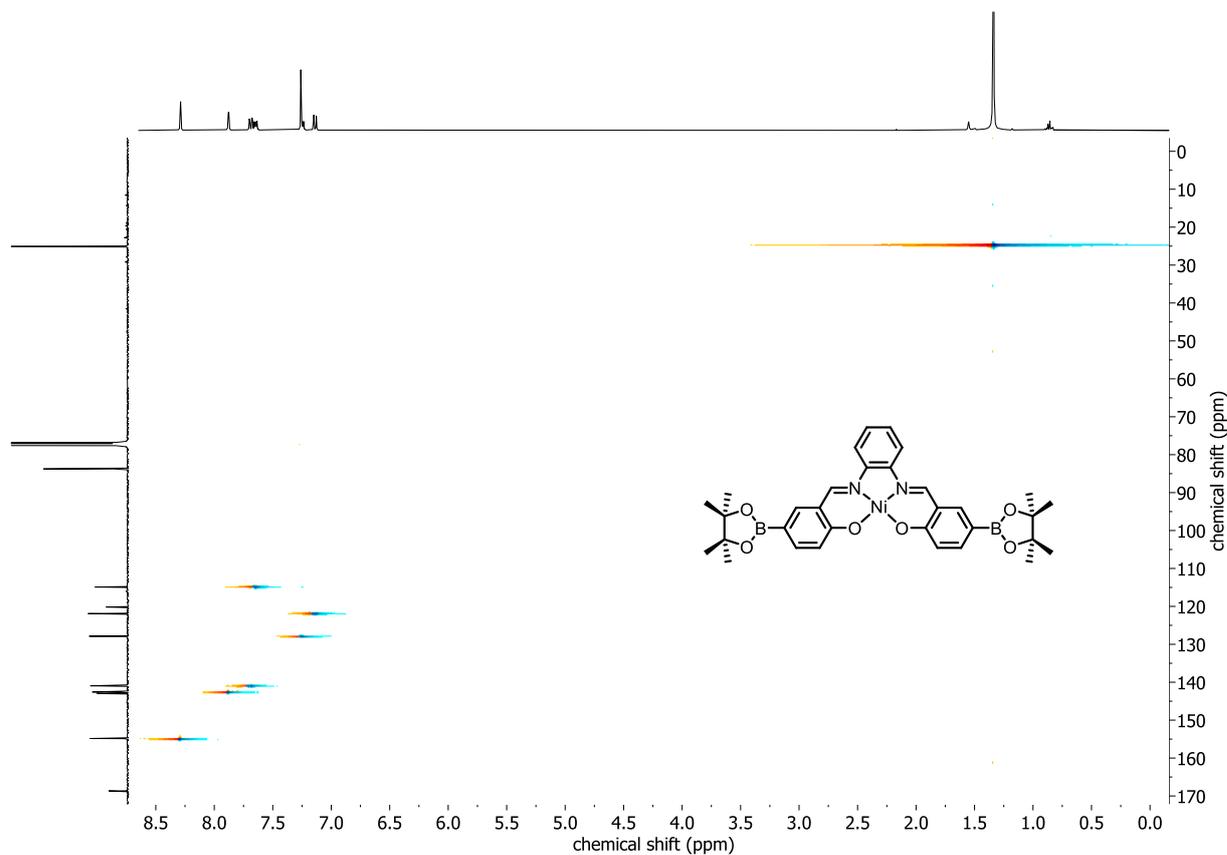


Abbildung 121  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum der Verbindung Ni-65 (400 MHz, 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

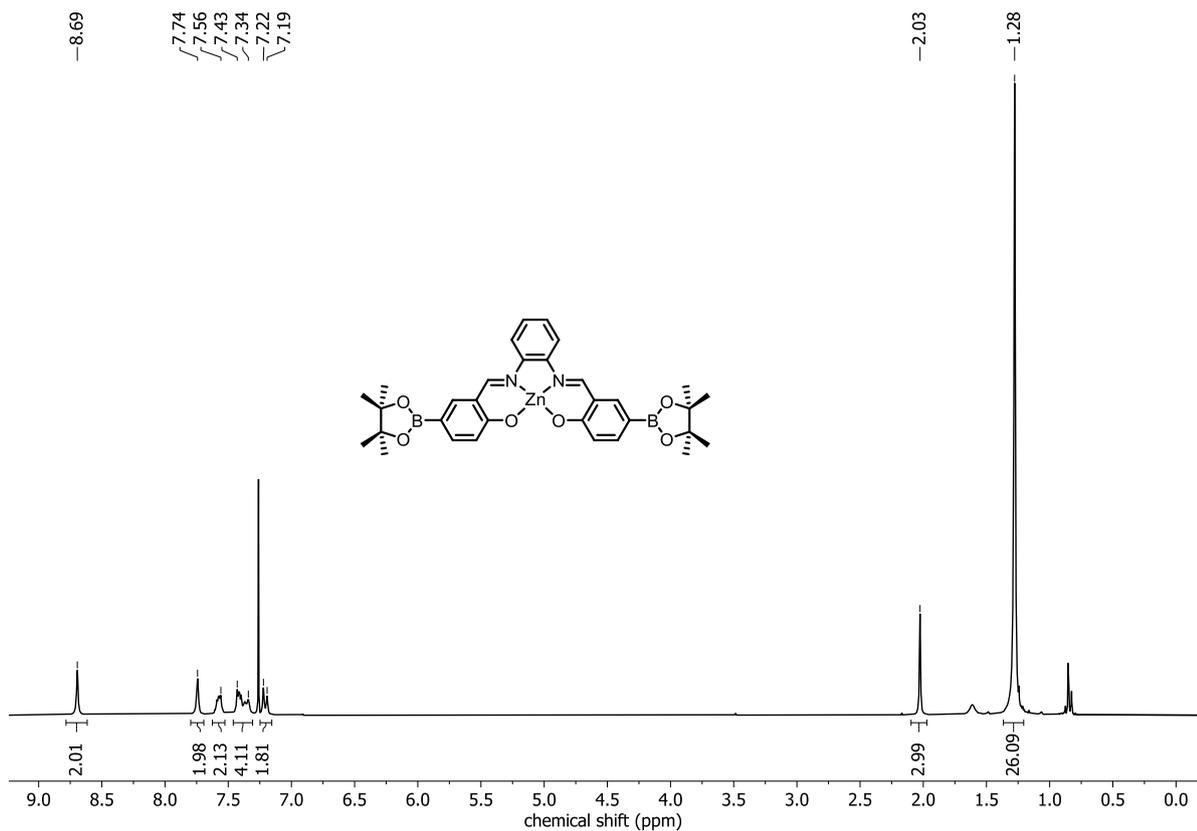


Abbildung 122  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **Zn-65** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ). Verunreinigungen im aliphatischen Bereich treten durch Rückstände an Silikonfett und Wasser auf.

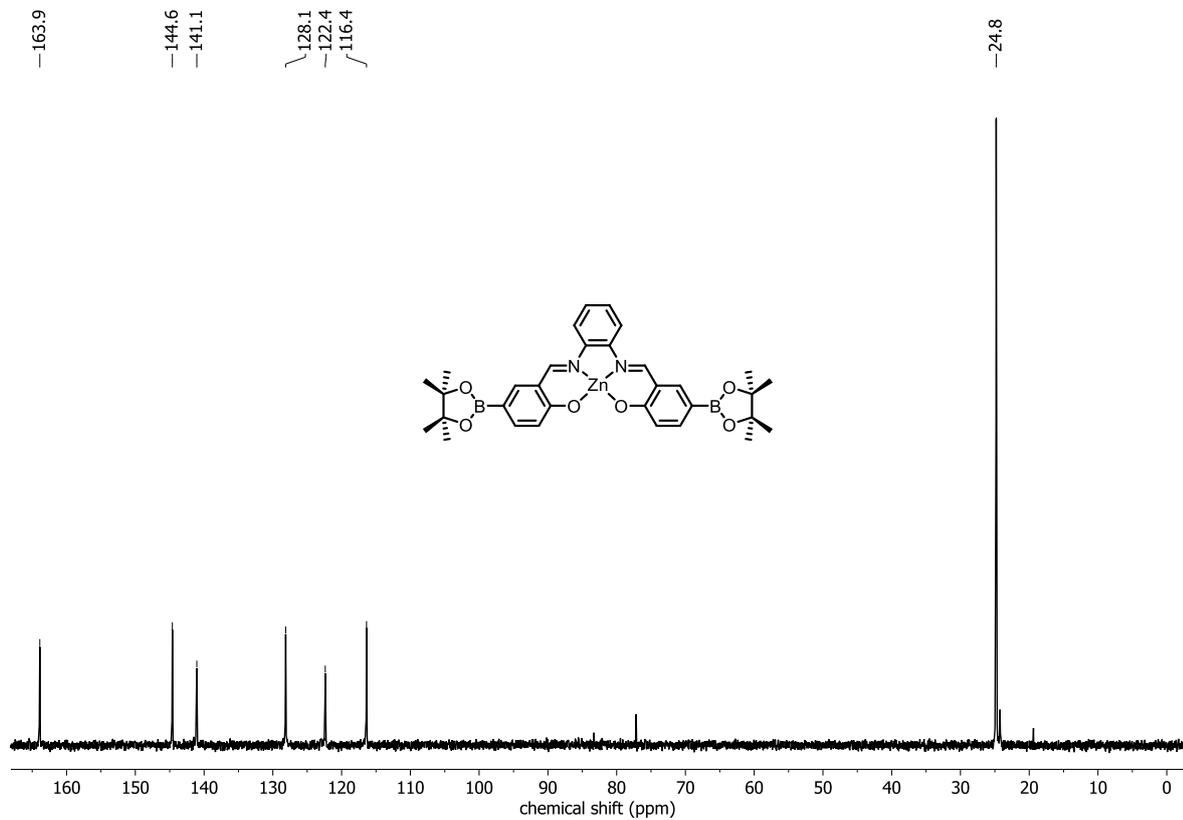


Abbildung 123  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **Zn-65** (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

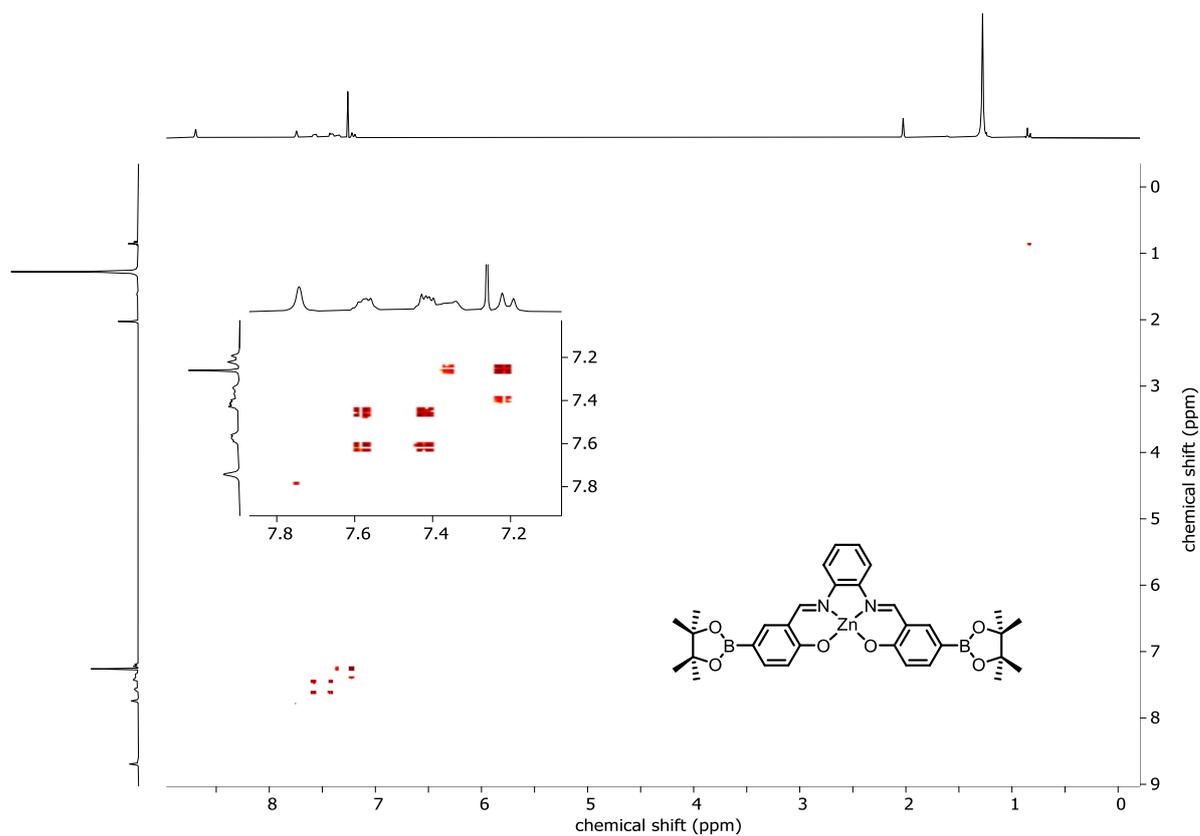


Abbildung 124  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum der Verbindung **Zn-65** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

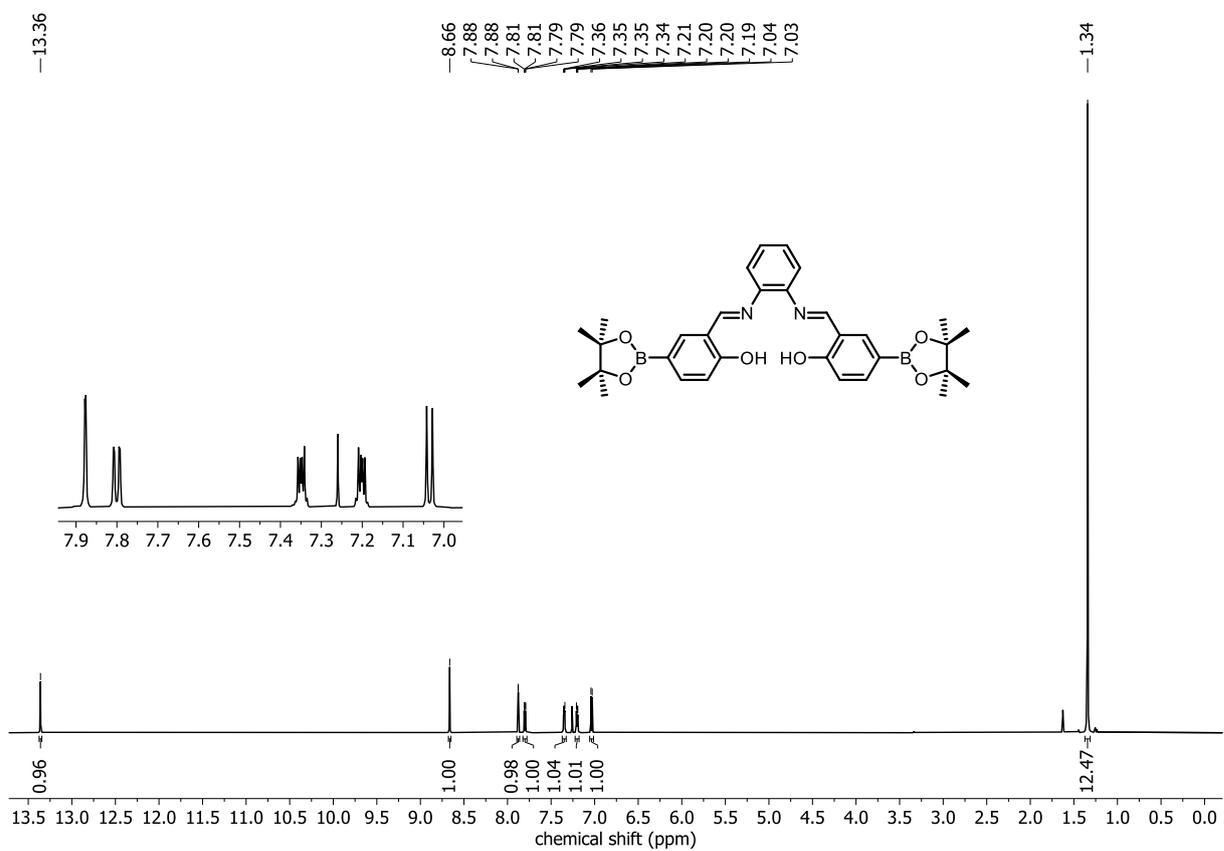
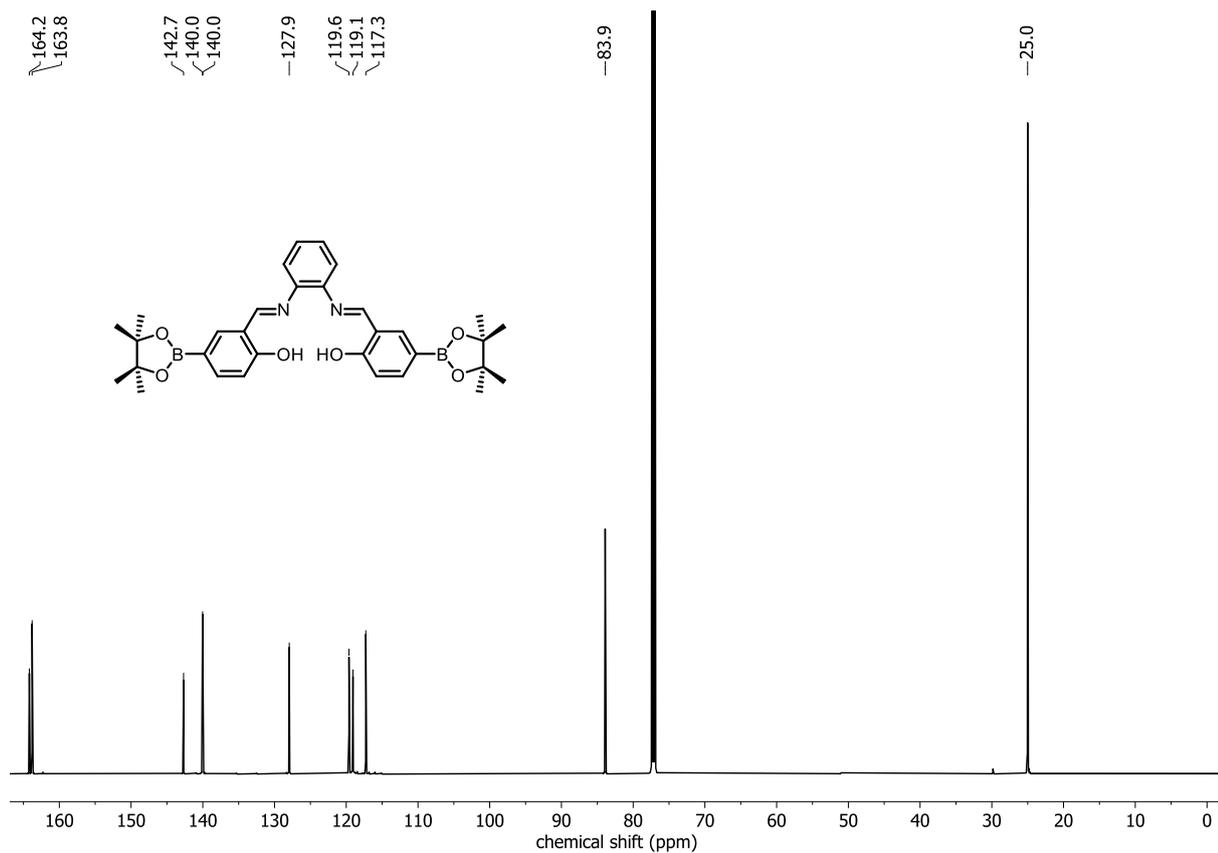
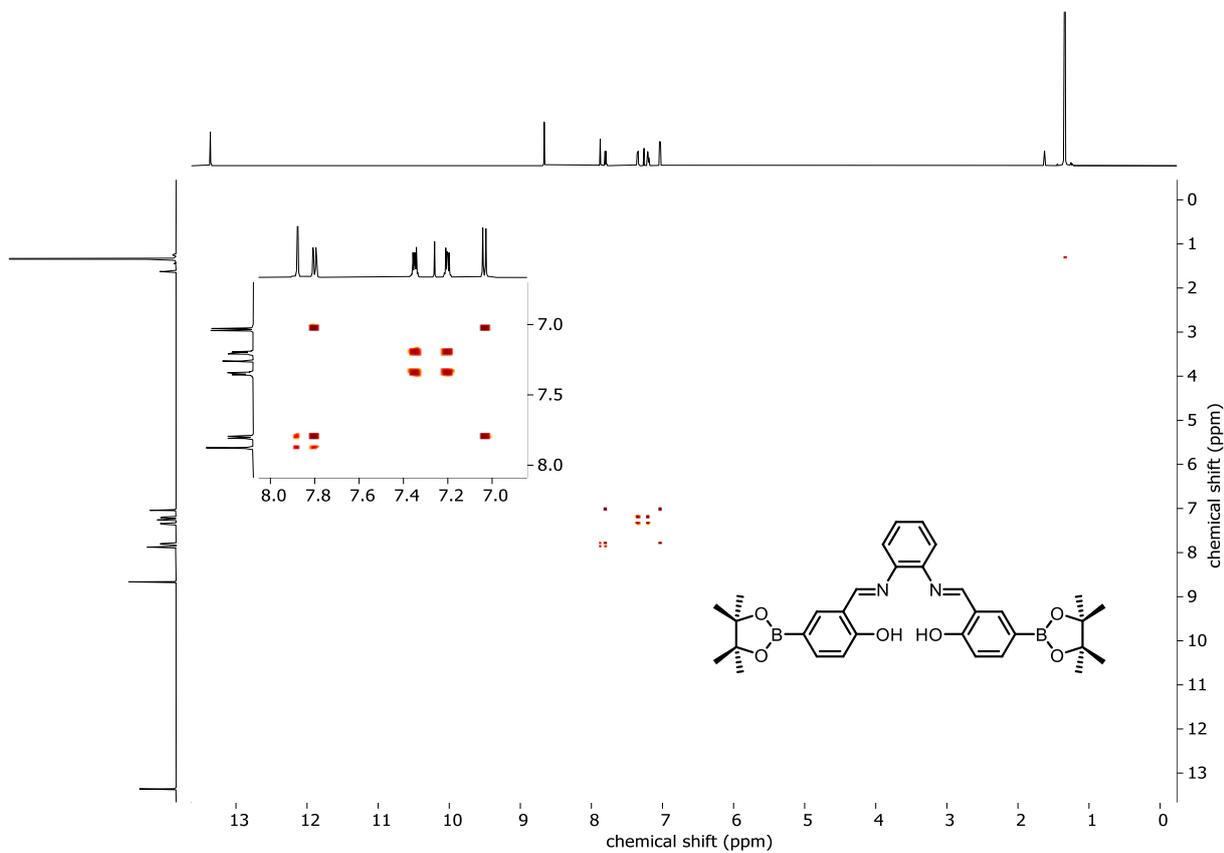


Abbildung 125  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **66** (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Abbildung 126 <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Verbindung **66** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>).Abbildung 127 <sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H-COSY-Spektrum der Verbindung **66** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

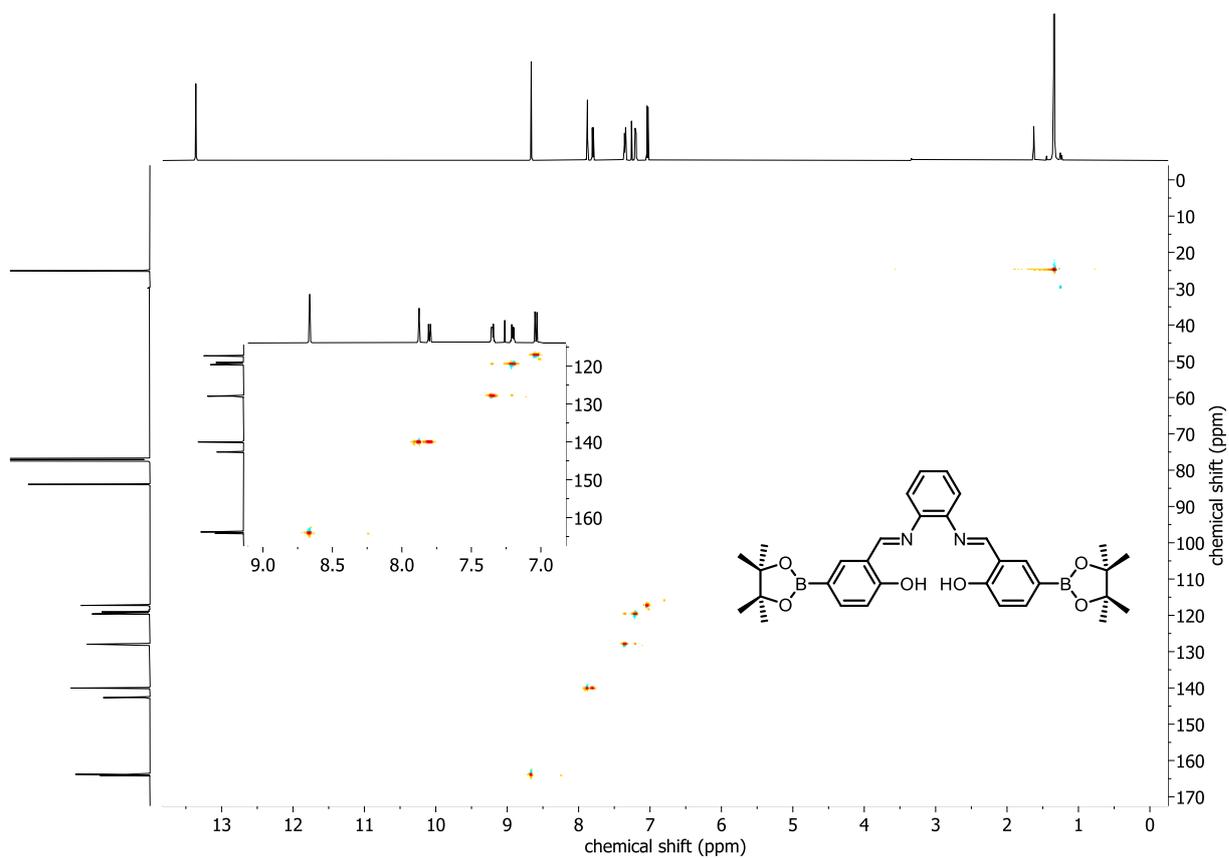


Abbildung 128  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum der Verbindung **66** (600 MHz, 150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

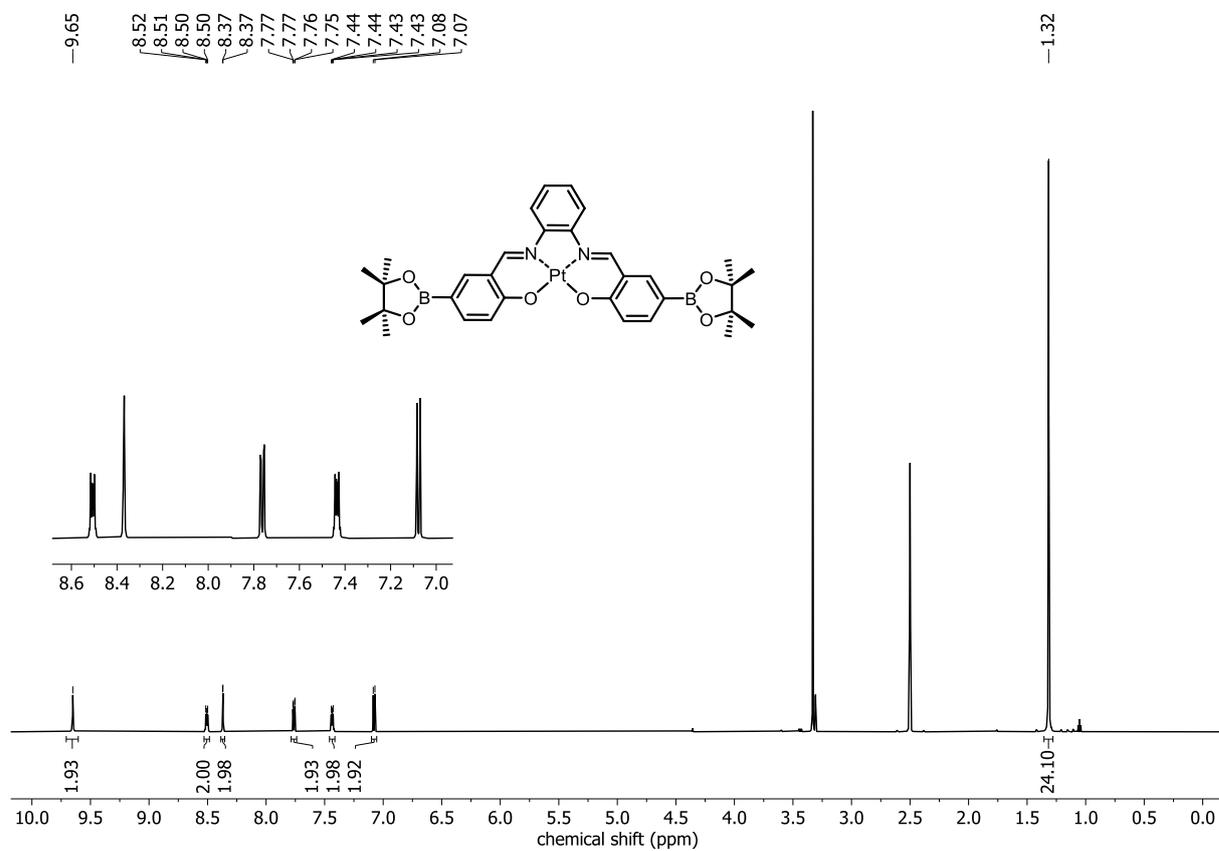


Abbildung 129  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **Pt-65** (600 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ).

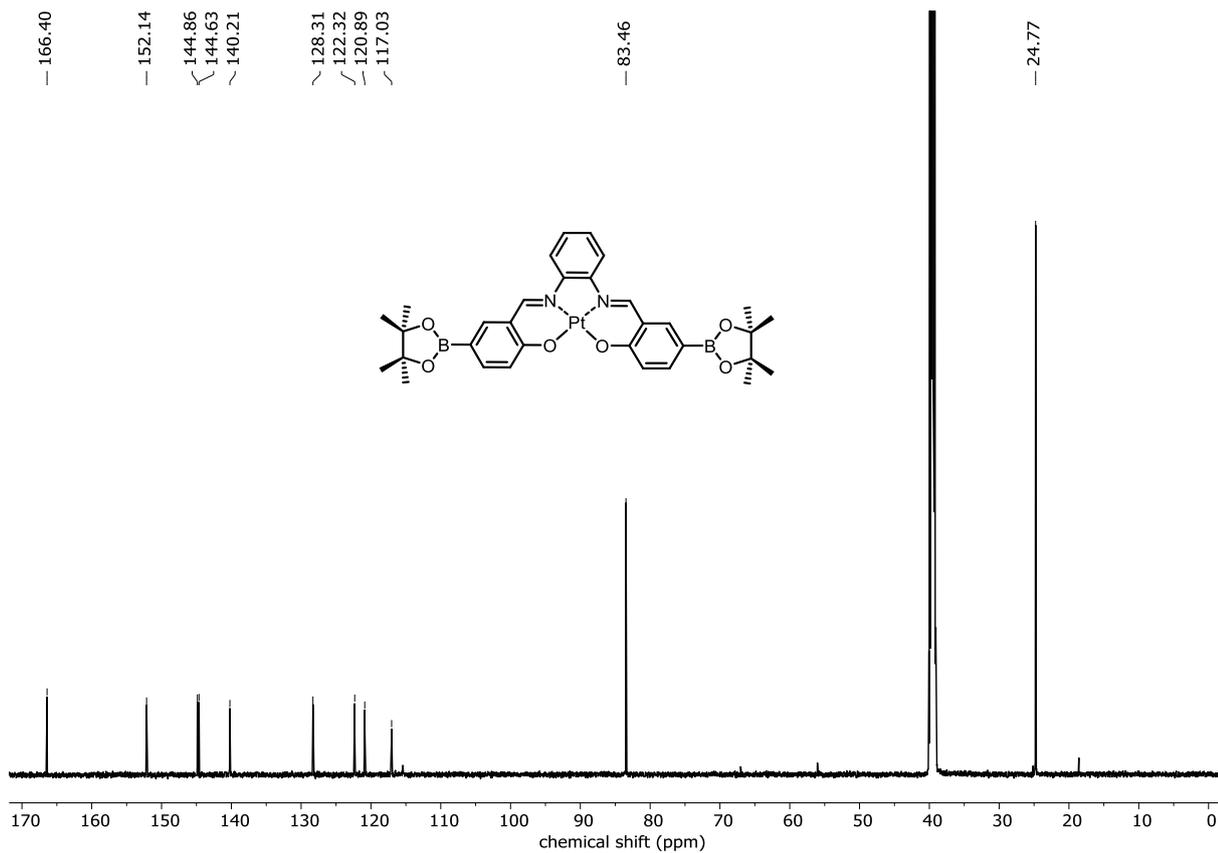


Abbildung 130  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung Pt-65 (600 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ). Leichte Verunreinigungen treten durch Rückstände an DMF und Ethanol auf.

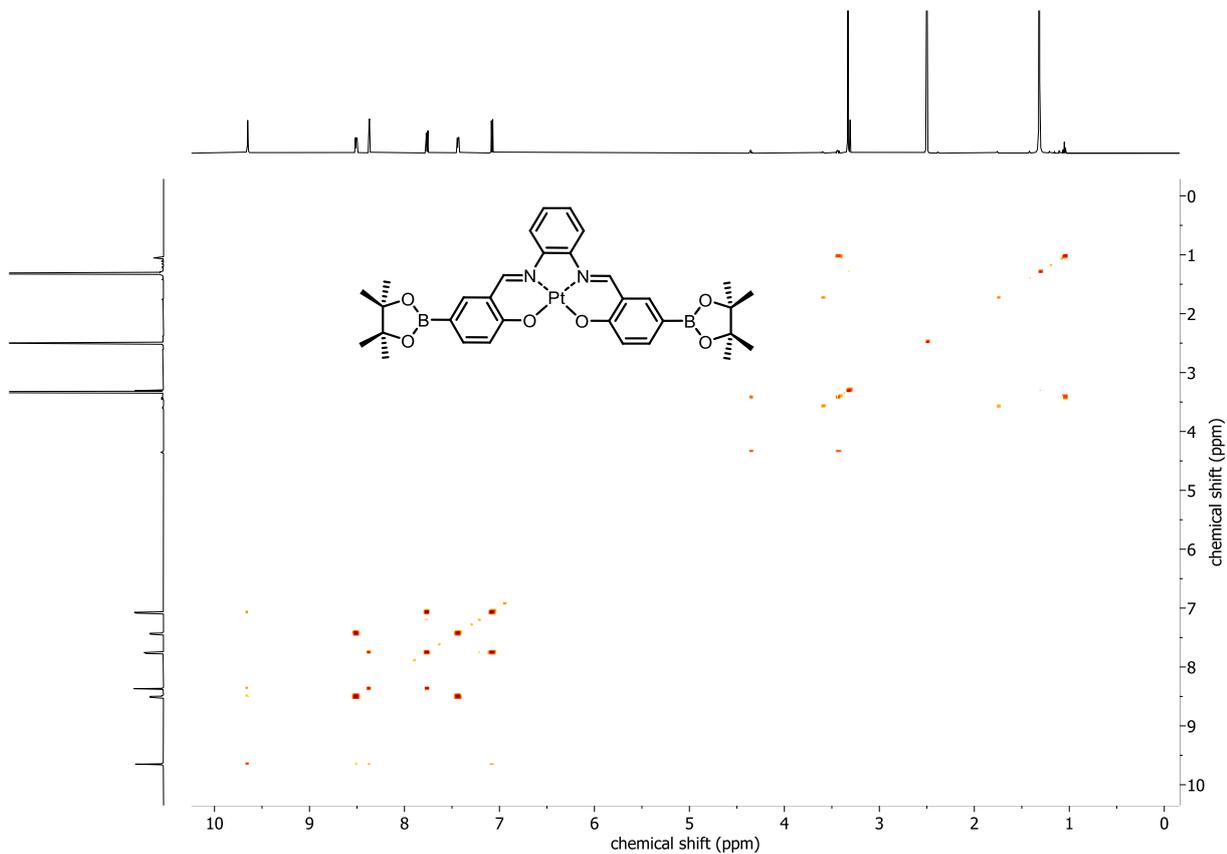


Abbildung 131  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum der Verbindung Pt-65 (600 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ).

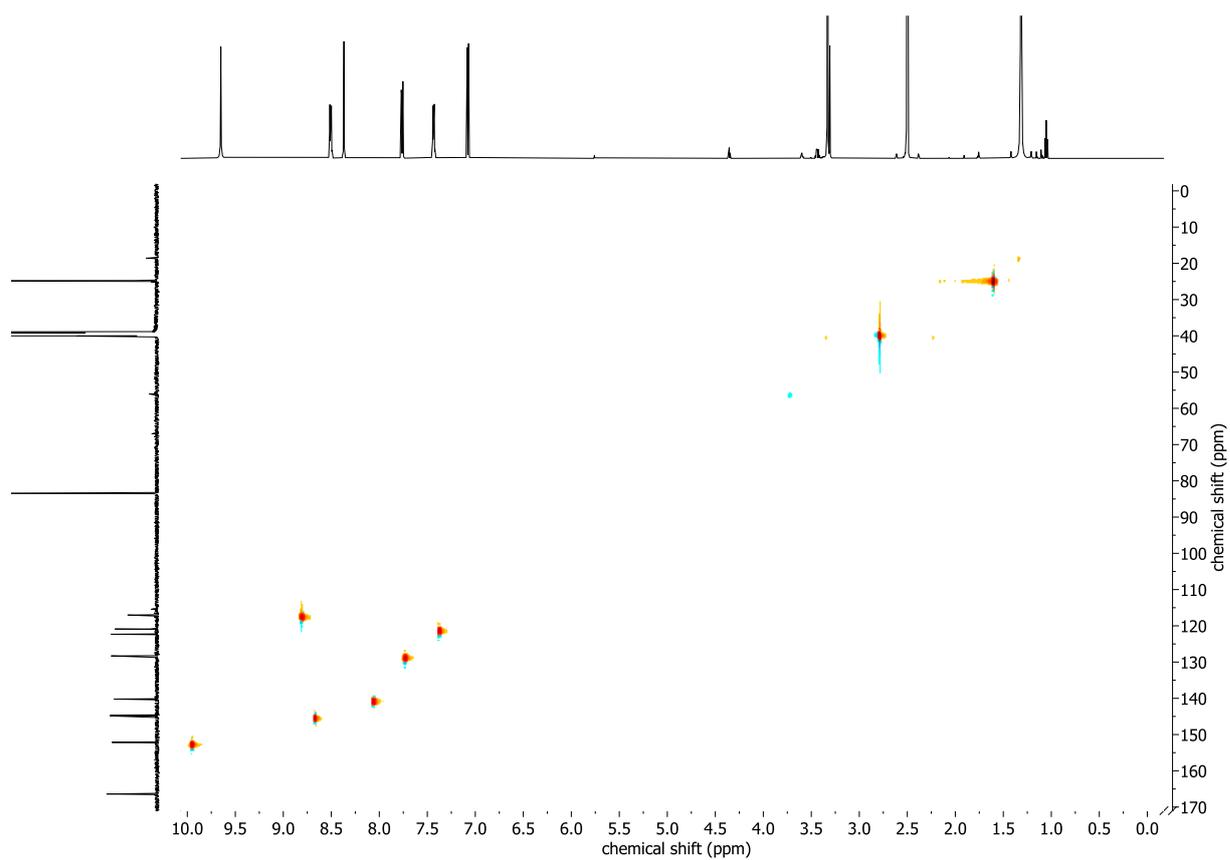


Abbildung 132  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrum der Verbindung Pt-65 (600 MHz, 150 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ).

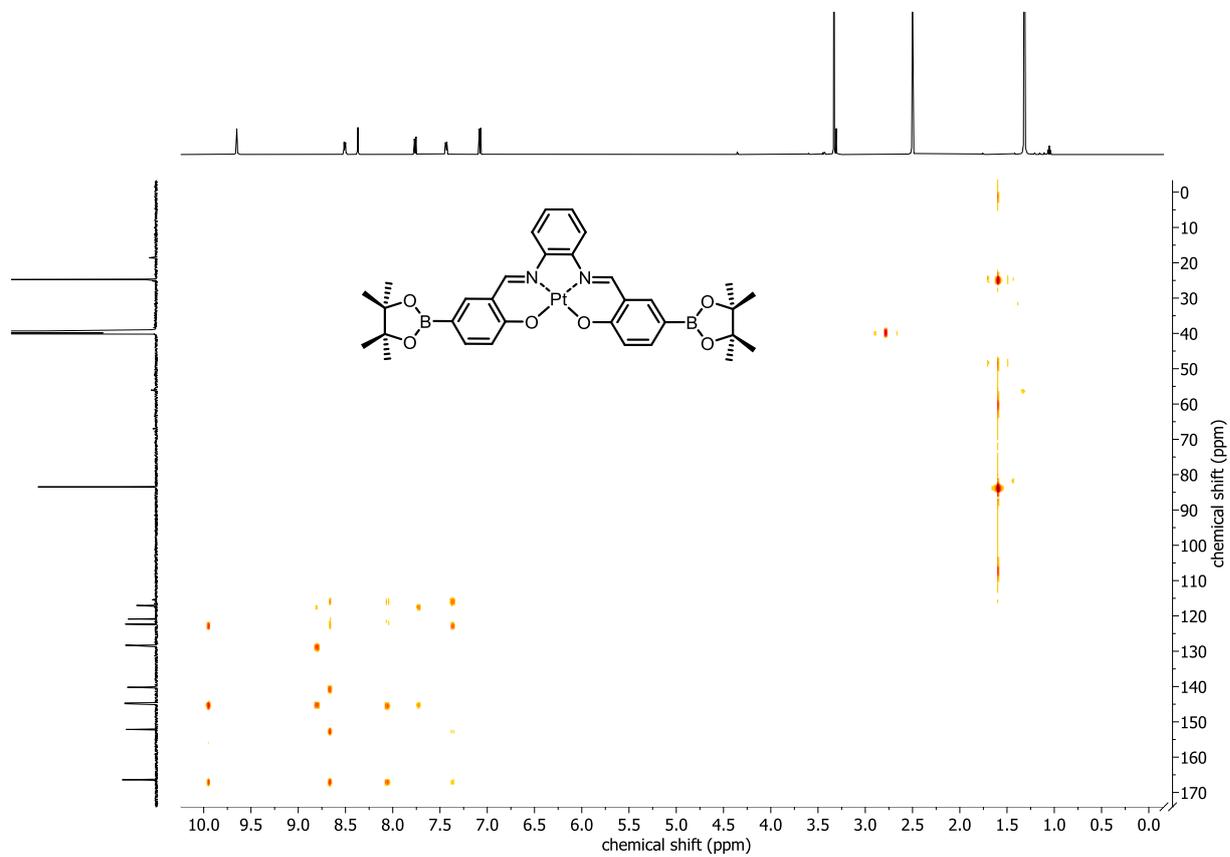
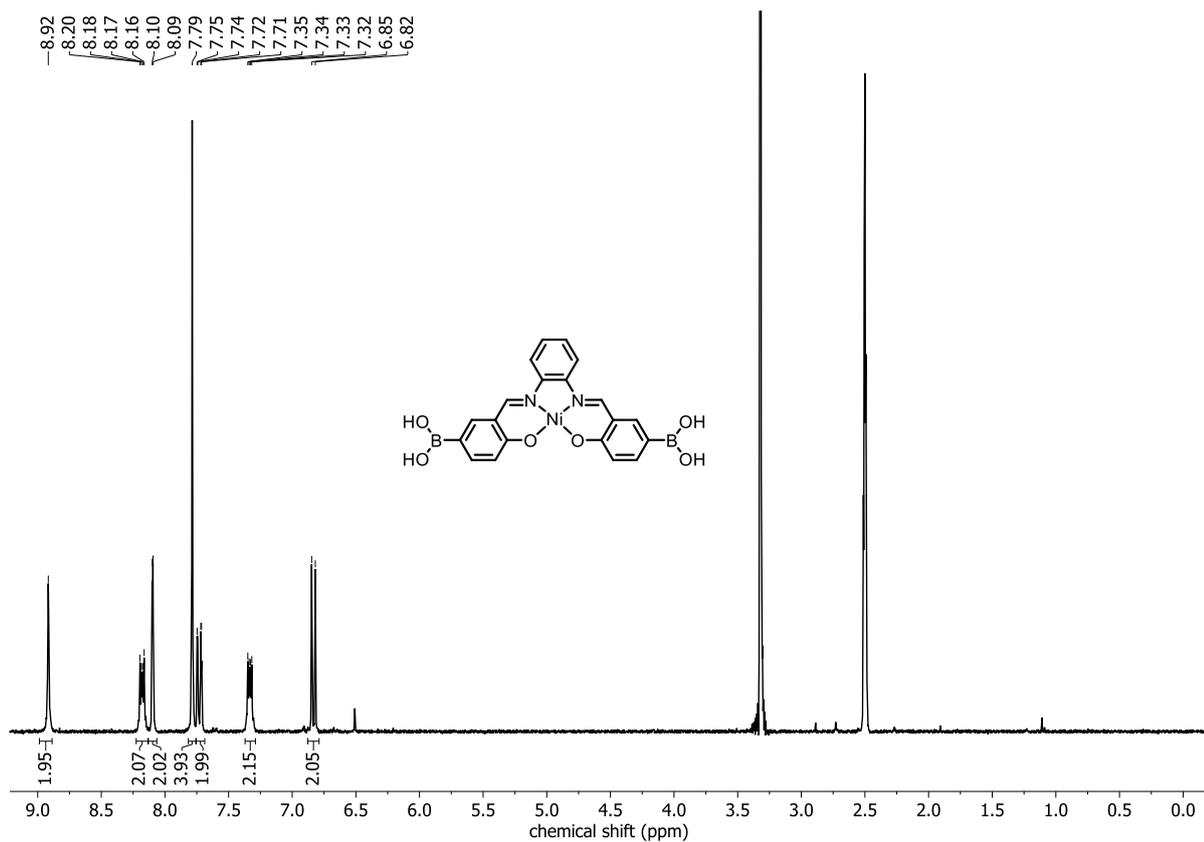
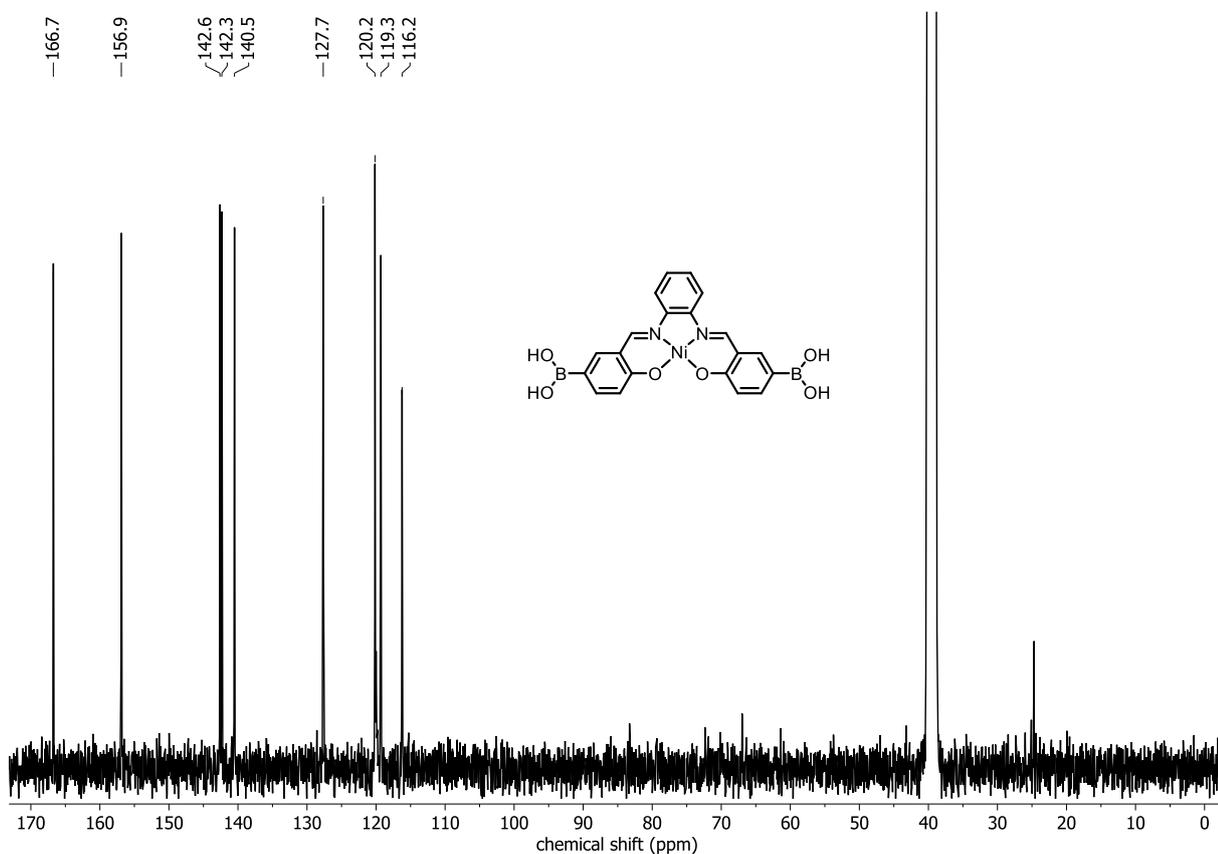


Abbildung 133  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum der Verbindung Pt-65 (600 MHz, 150 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ).

Abbildung 134  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung 72 (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ).Abbildung 135  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung 72 (100 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ).

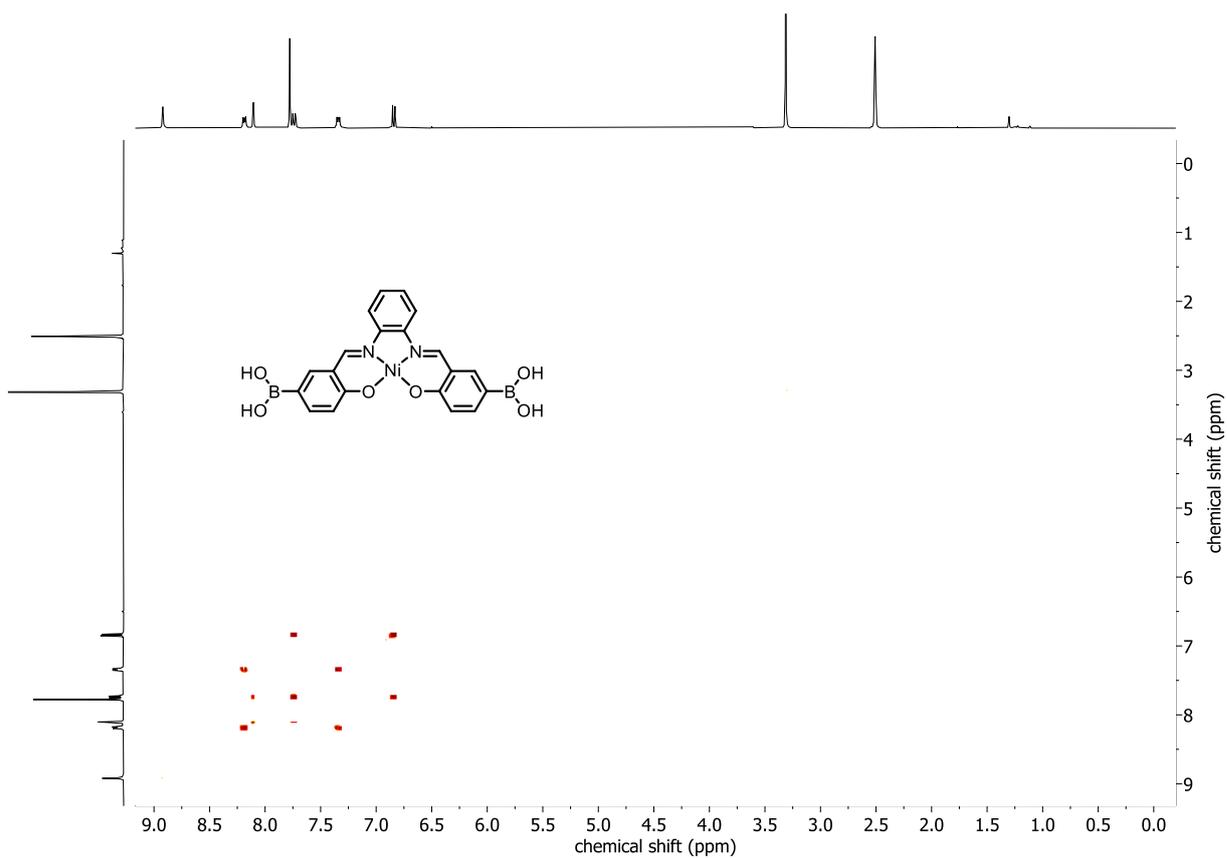


Abbildung 136  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum der Verbindung 72 (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ).

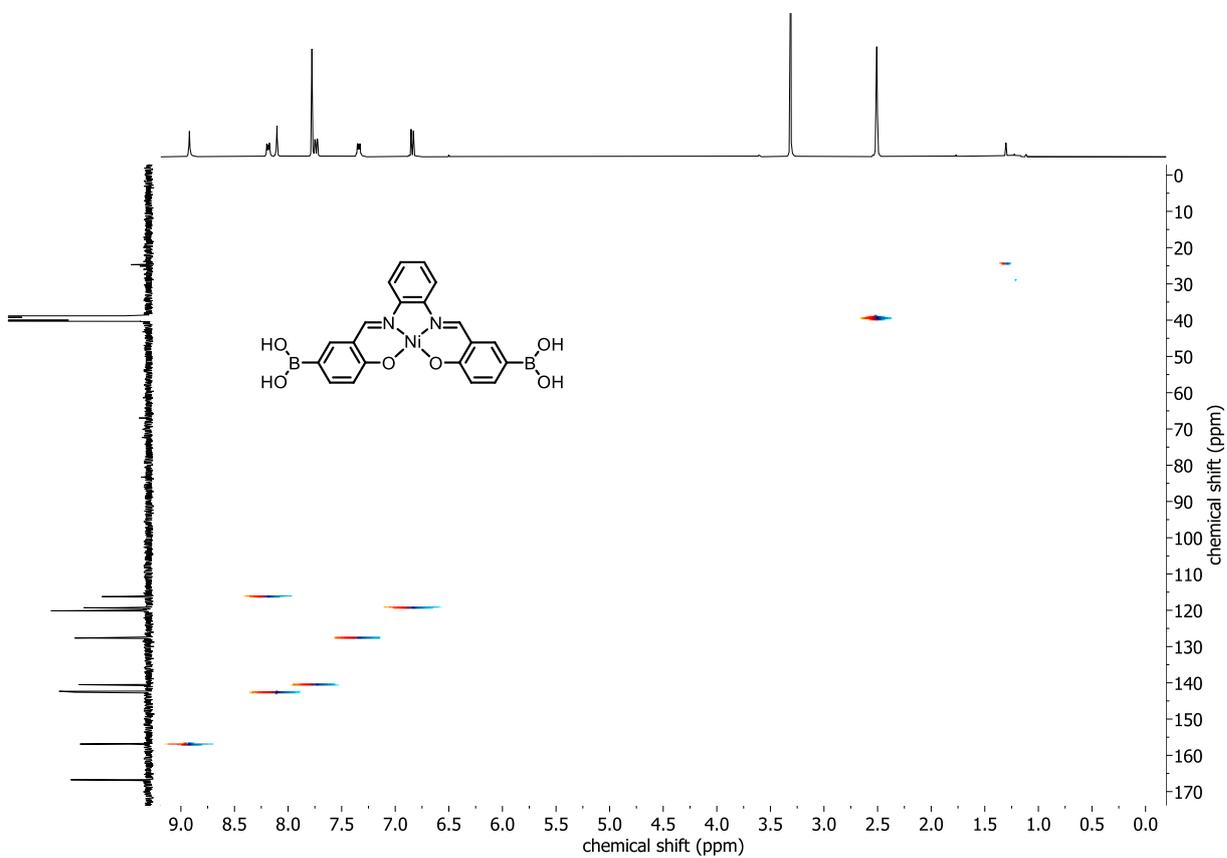
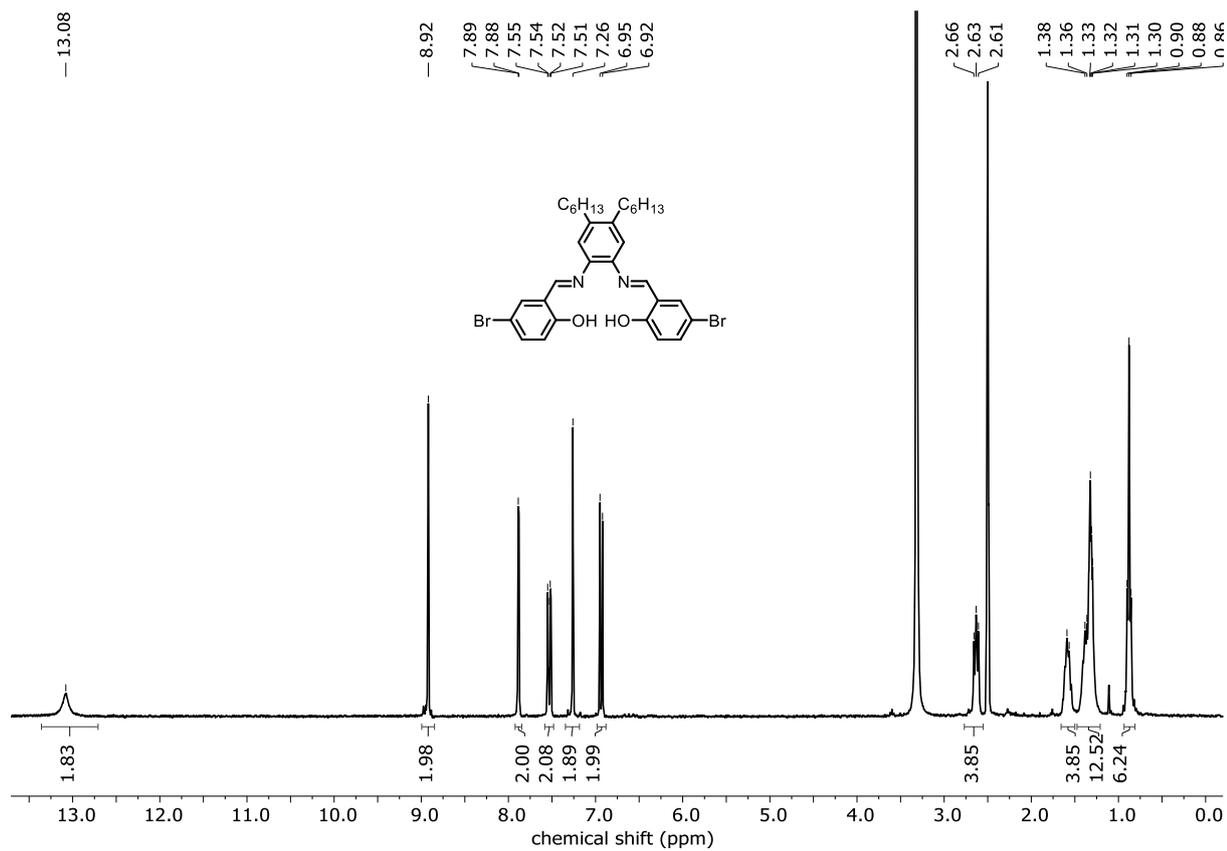
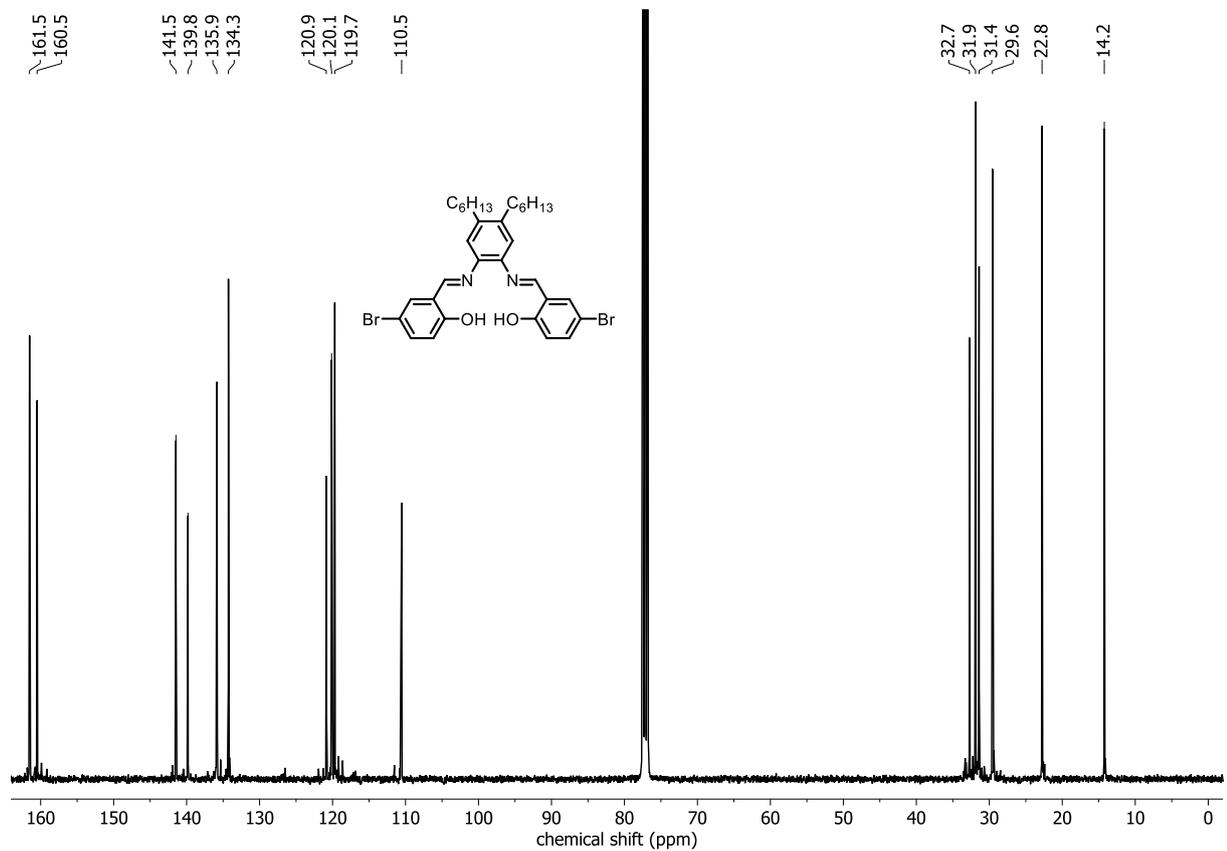


Abbildung 137  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum der Verbindung 72 (300 MHz, 100 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ).

Abbildung 138  $^1H$ -NMR-Spektrum der Verbindung **83** (400 MHz,  $CDCl_3$ ).Abbildung 139  $^{13}C$ -NMR-Spektrum der Verbindung **83** (100 MHz,  $CDCl_3$ ).

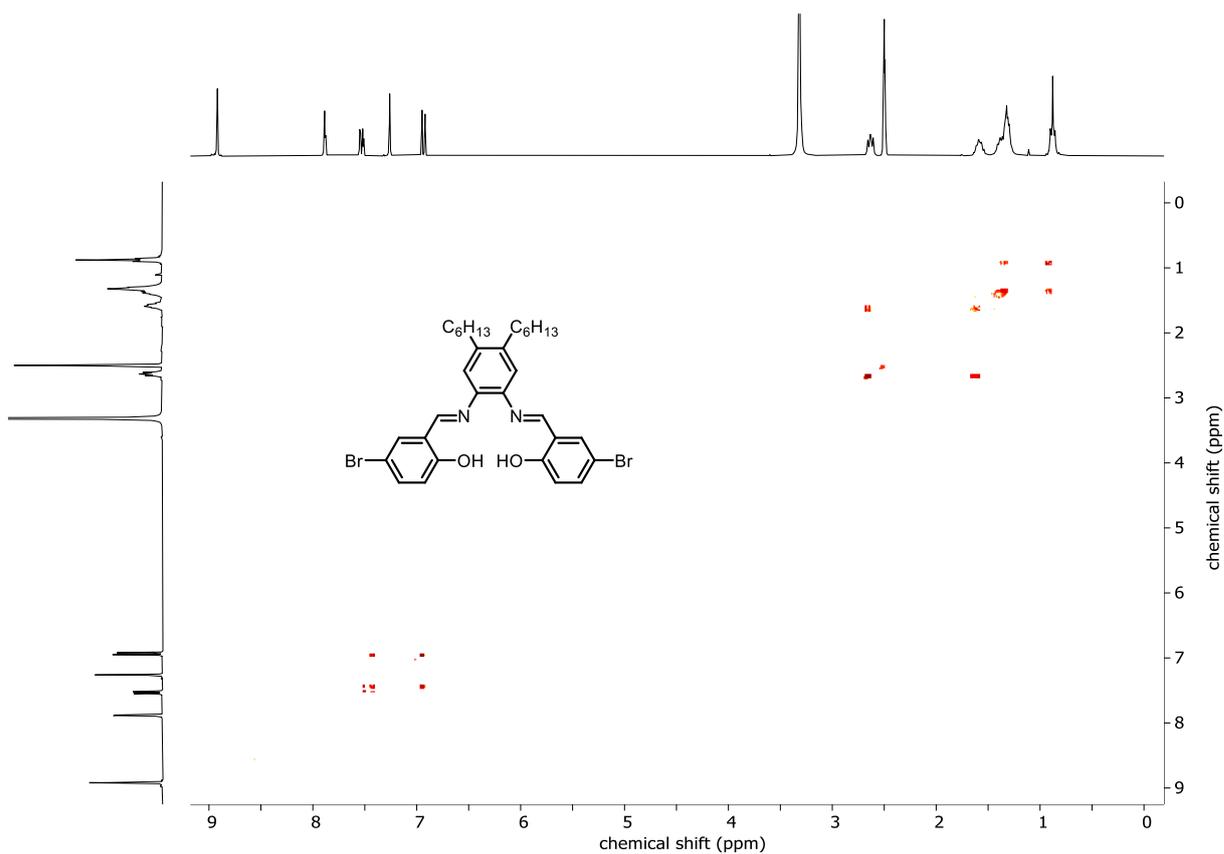


Abbildung 140  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum der Verbindung **83** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

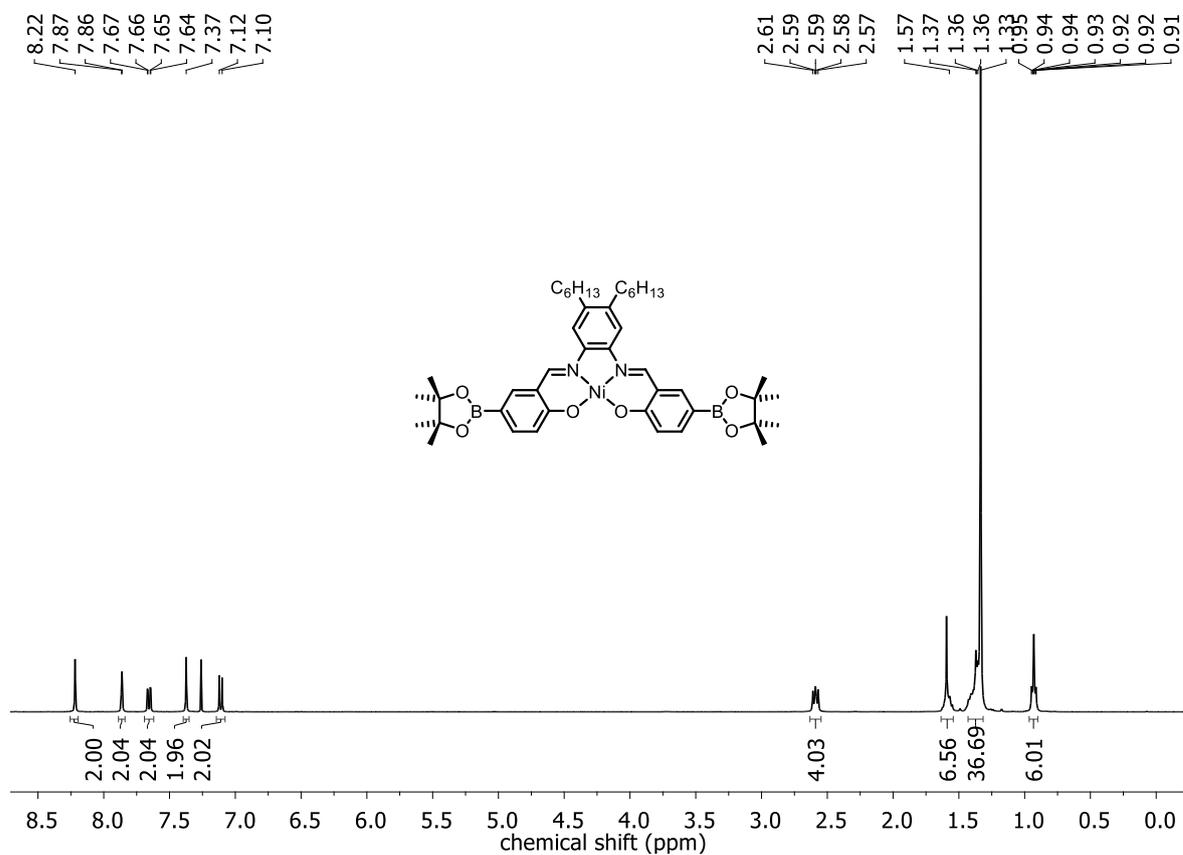


Abbildung 141  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **Ni-81** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

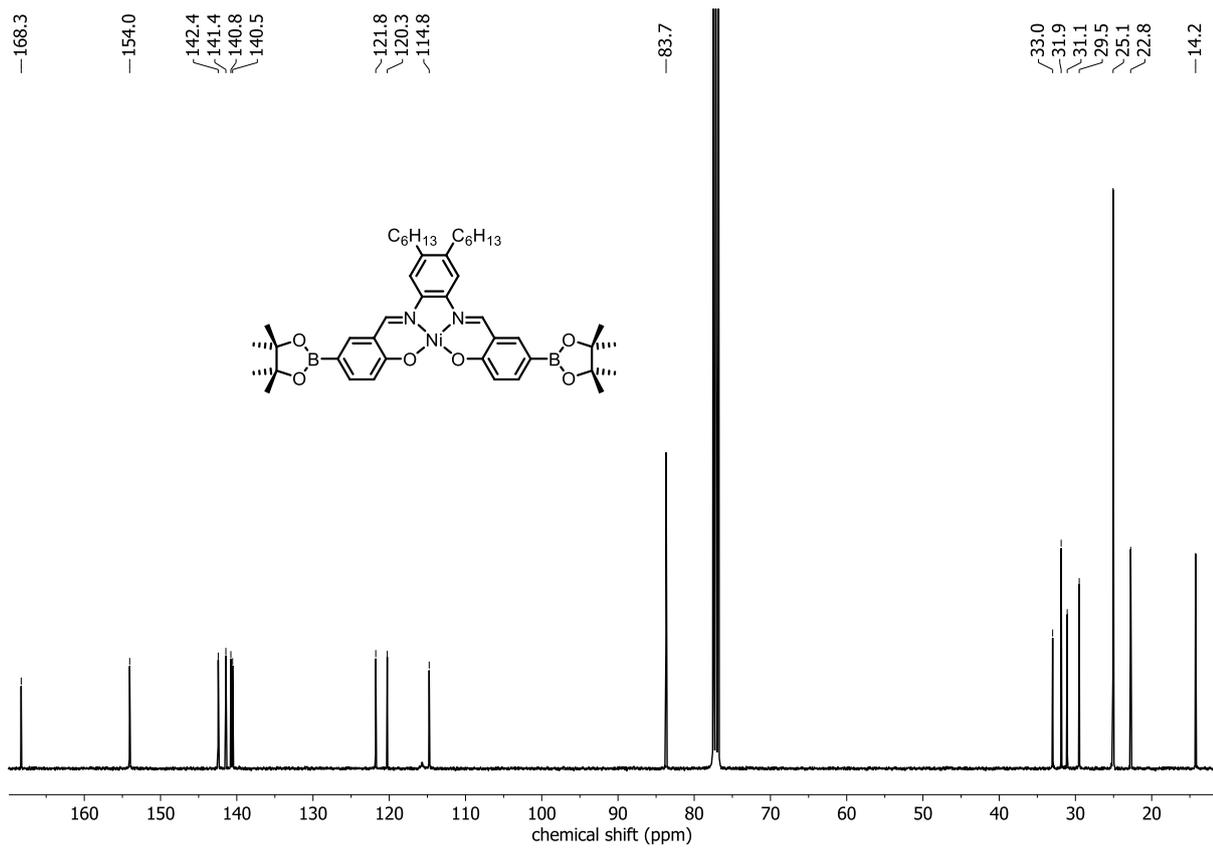


Abbildung 142 <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Verbindung Ni-81 (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

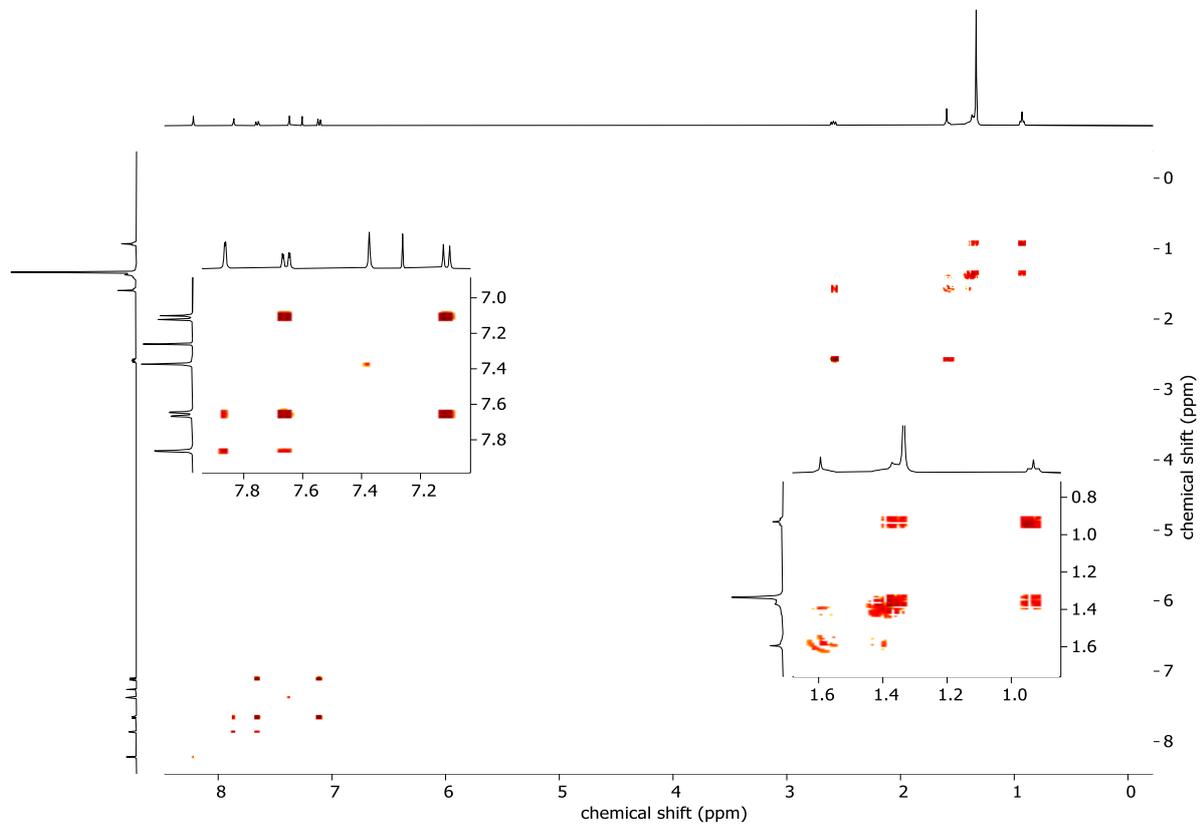
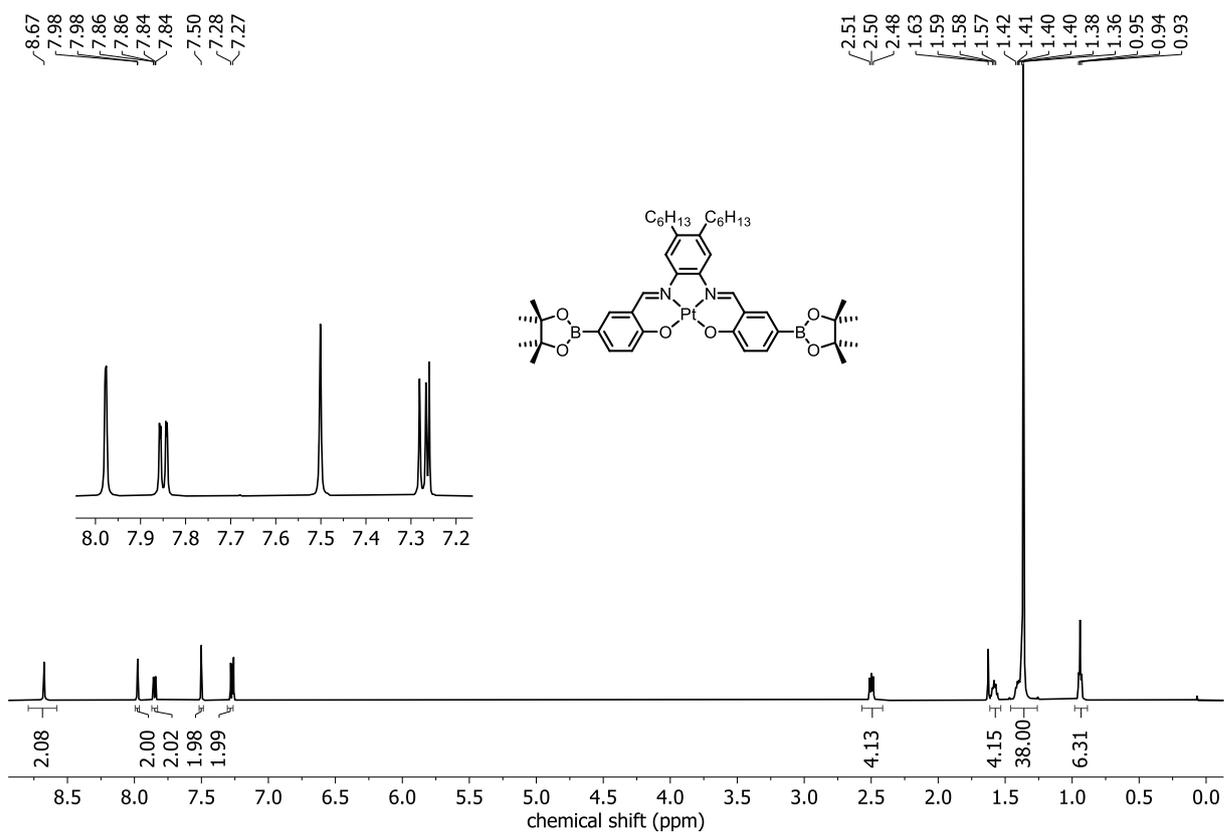
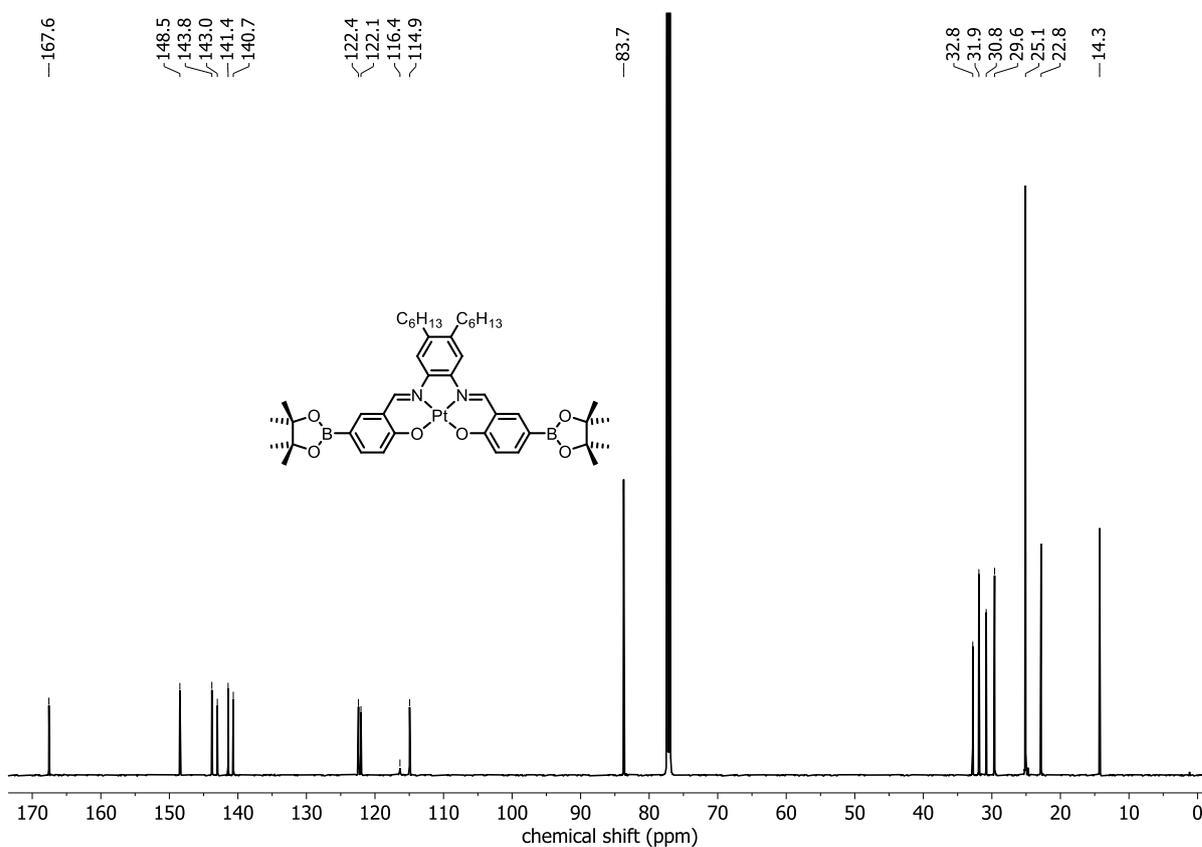


Abbildung 143 <sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H-COSY-Spektrum der Verbindung Ni-81 (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

Abbildung 144 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung Pt-81 (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>).Abbildung 145 <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Verbindung Pt-81 (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

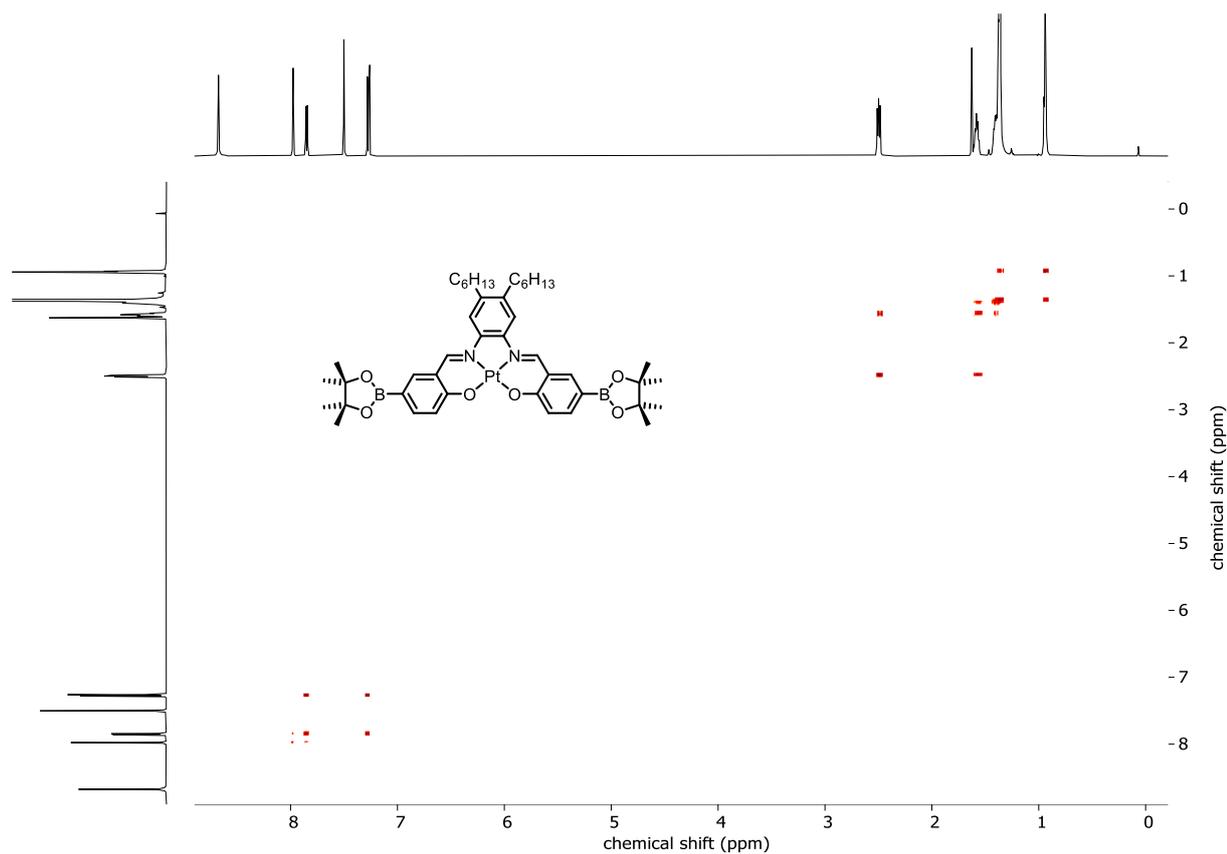


Abbildung 146  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum der Verbindung **Pt-81** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

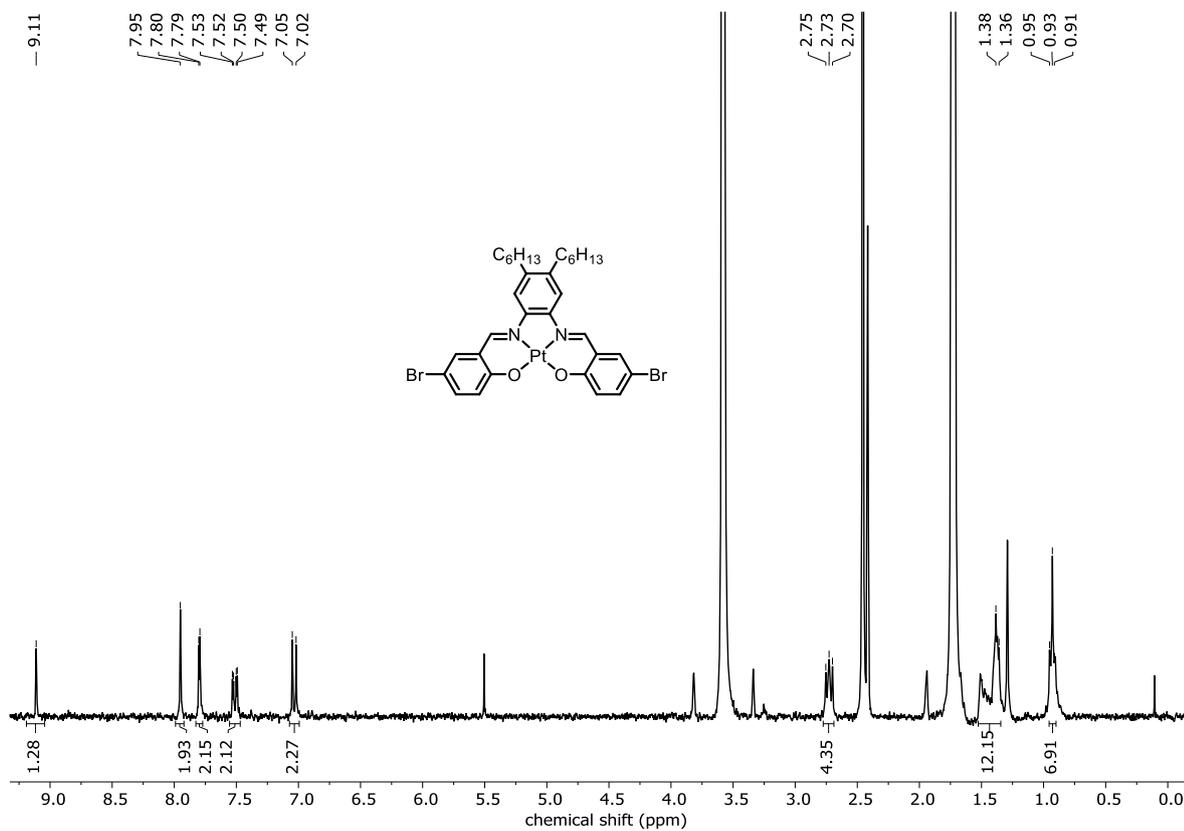


Abbildung 147  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **Pt-84** (600 MHz,  $\text{THF-}d_8$ ).

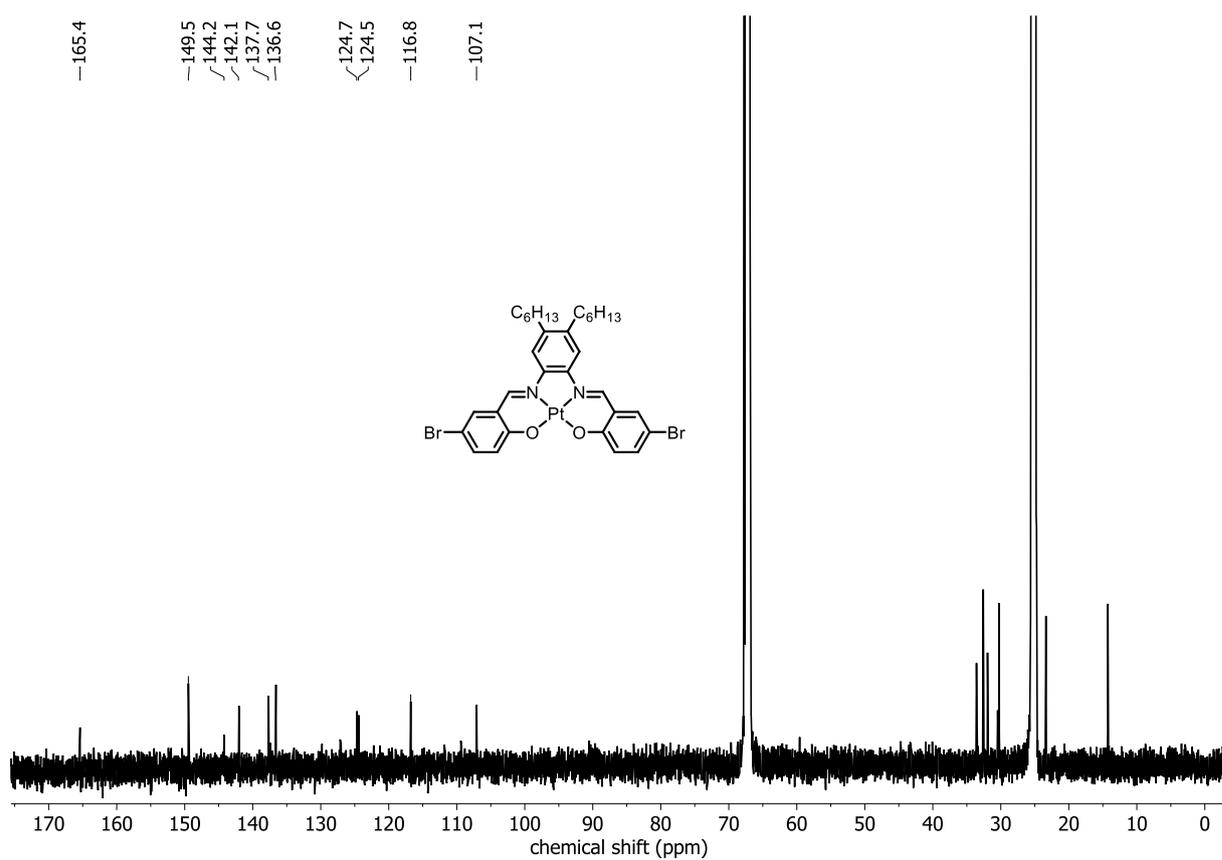


Abbildung 148  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **Pt-84** (150 MHz,  $\text{THF-}d_8$ ).

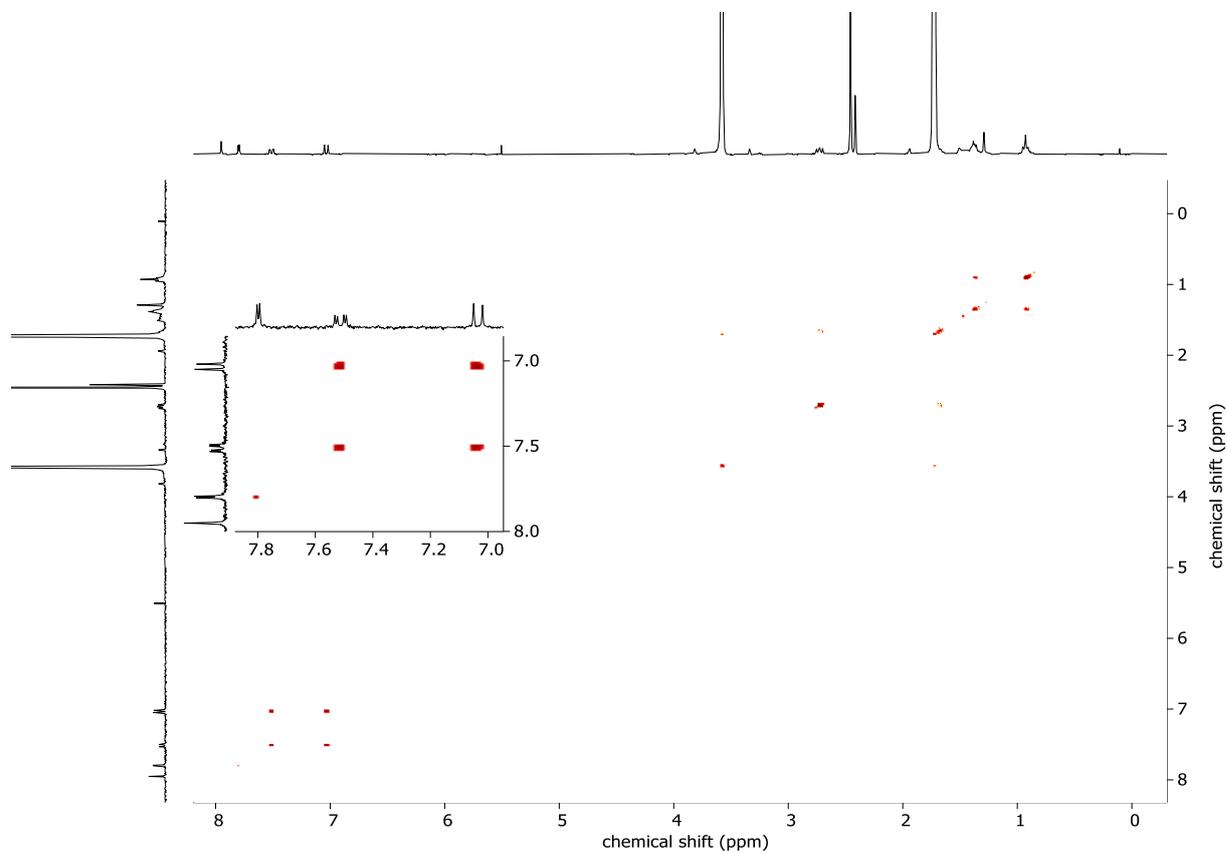


Abbildung 149  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum der Verbindung **Pt-84** (600 MHz,  $\text{THF-}d_8$ ).

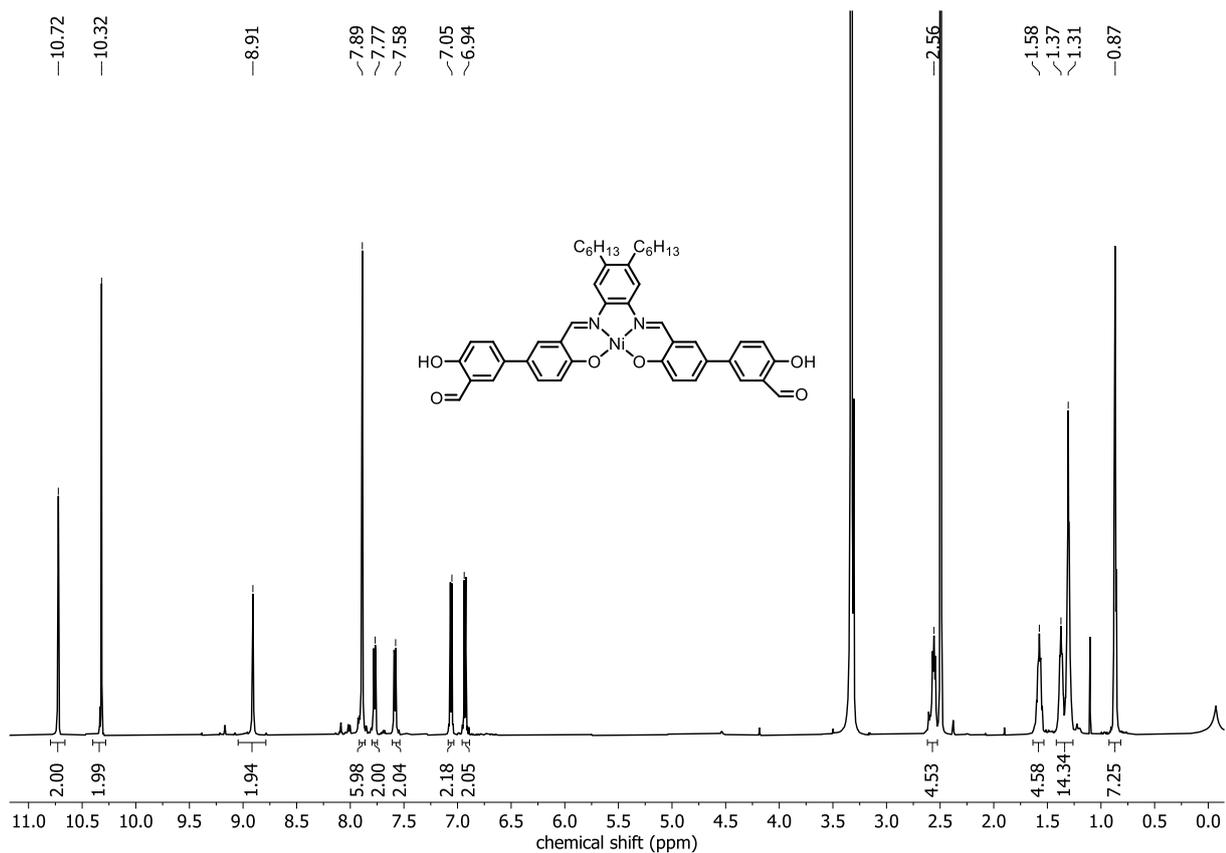


Abbildung 150  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung Ni-82 (600 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ). Verunreinigungen durch einfach gekuppelte Nebenprodukte konnten nicht vollständig entfernt werden.

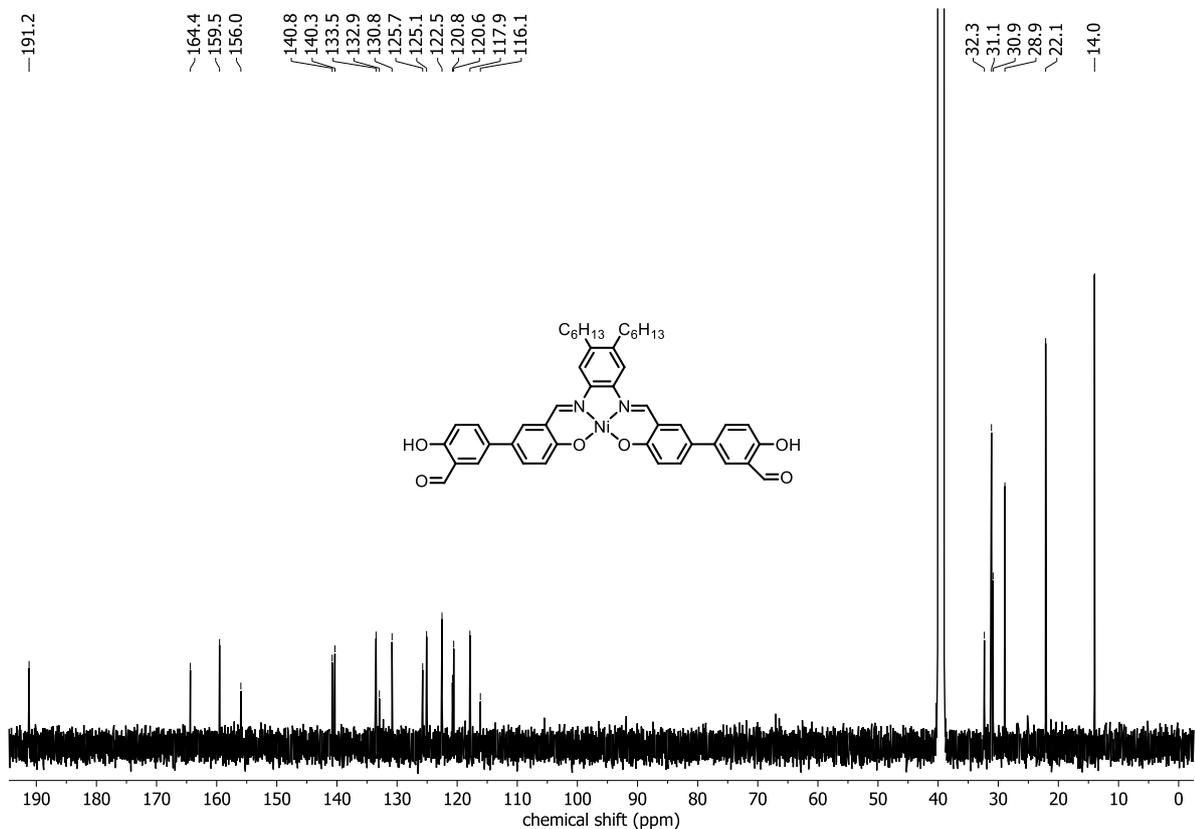


Abbildung 151  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung Ni-82 (150 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ).

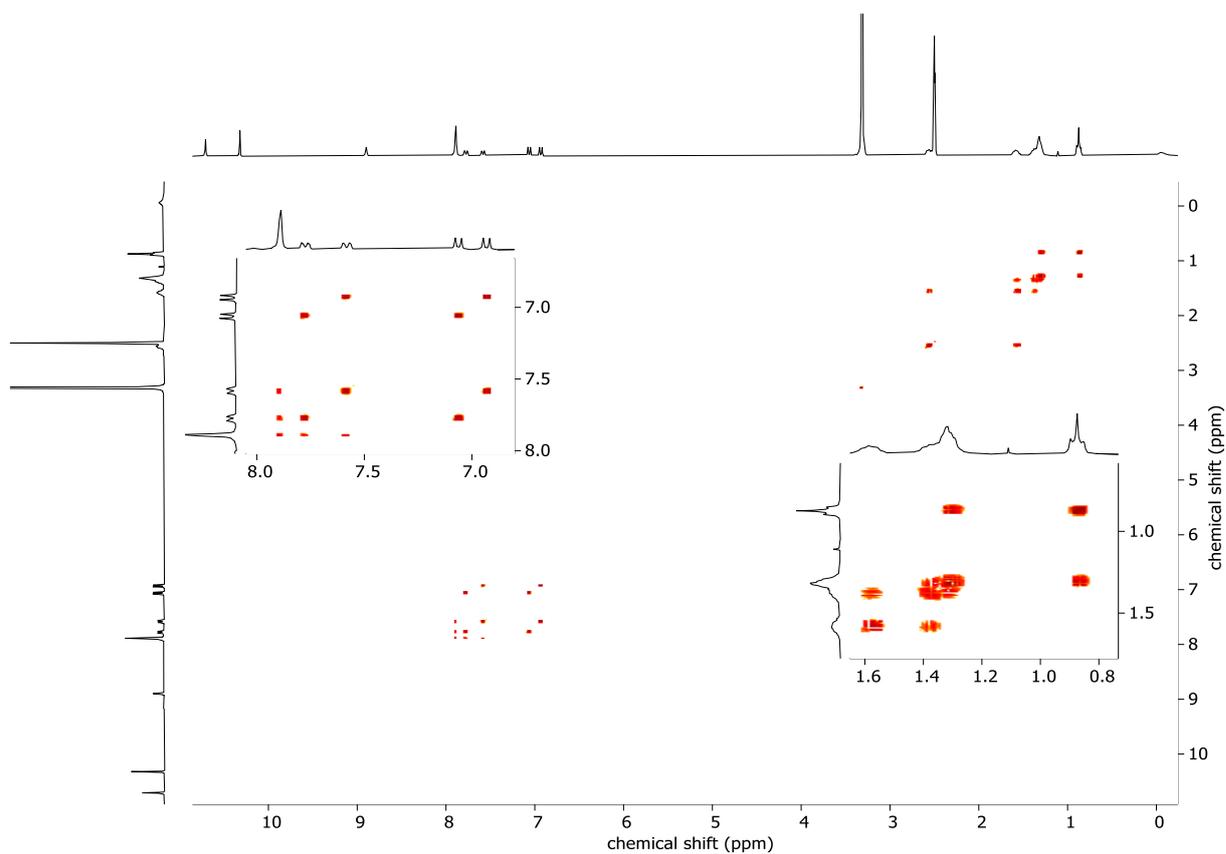


Abbildung 152  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum der Verbindung Ni-82 (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ).

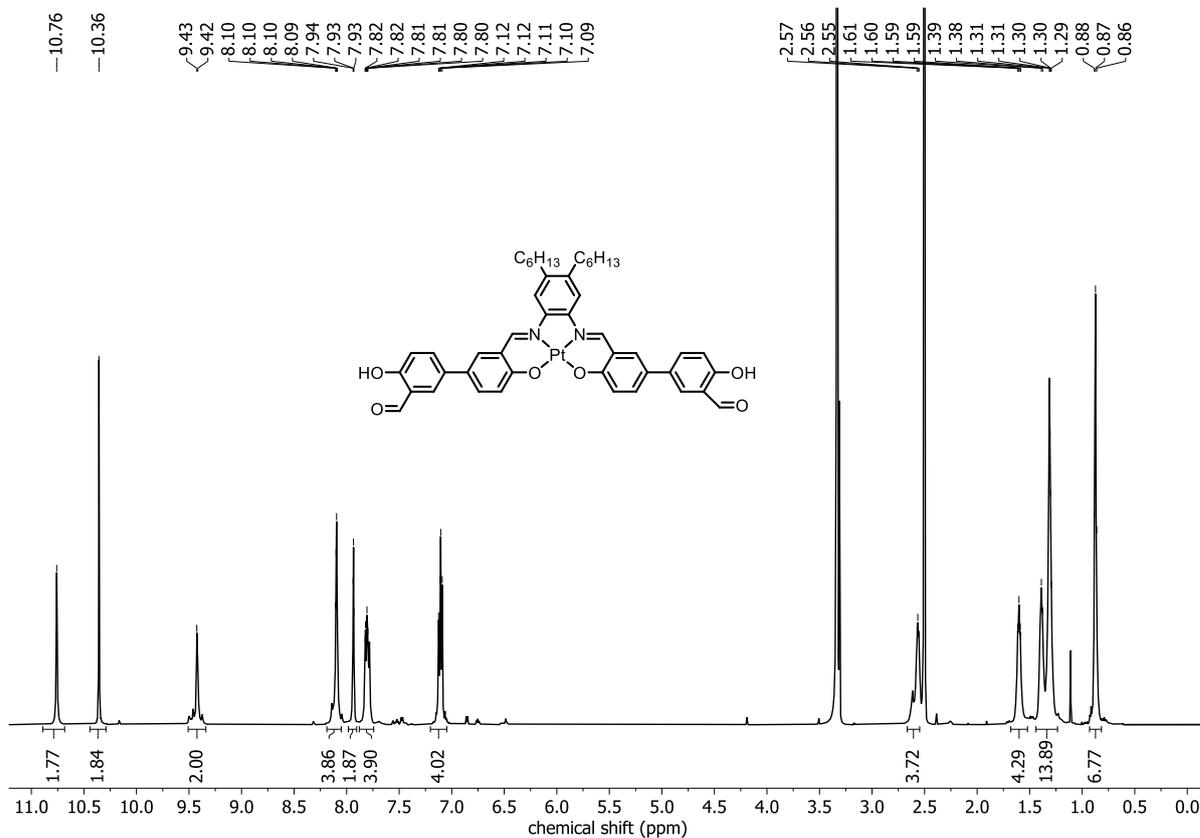


Abbildung 153  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung Pt-82 (600 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ). Verunreinigungen durch einfach gekuppelte Nebenprodukte konnten nicht vollständig entfernt werden.

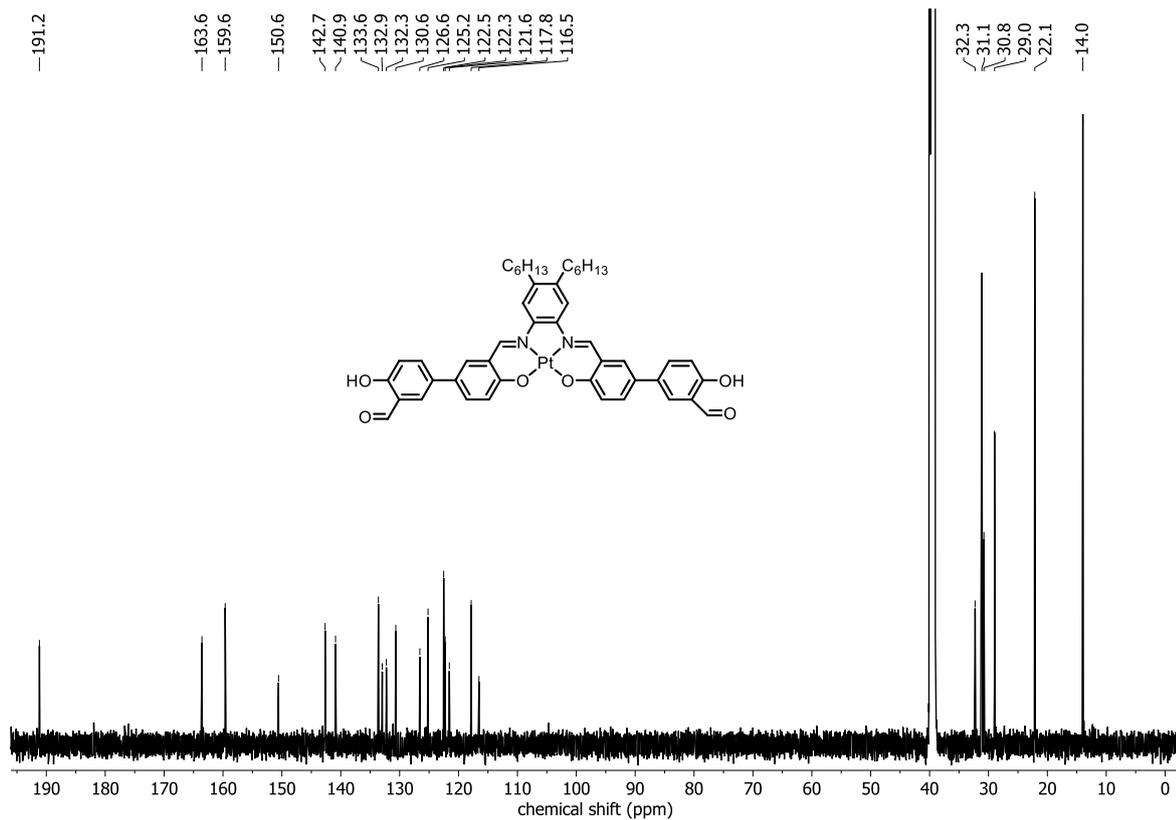


Abbildung 154  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung Pt-82 (150 MHz, DMSO- $d_6$ ).

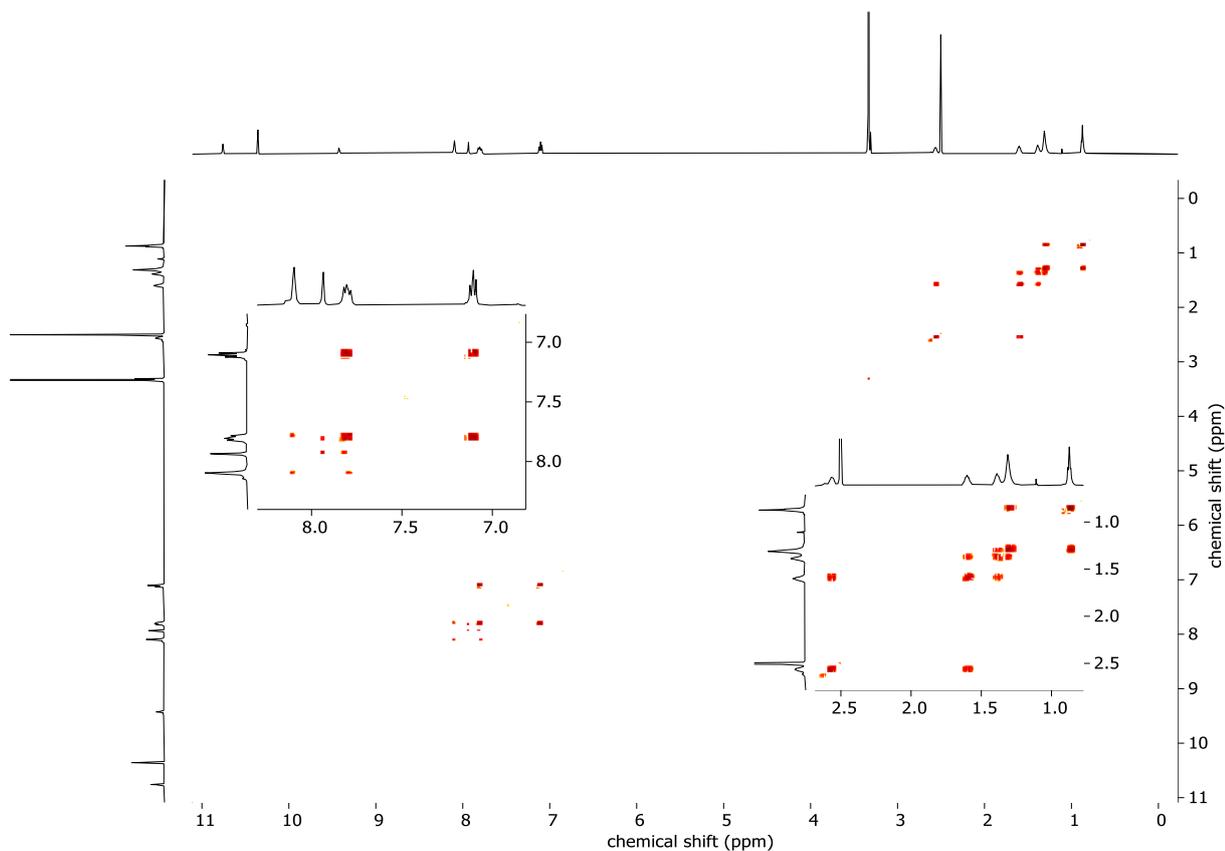
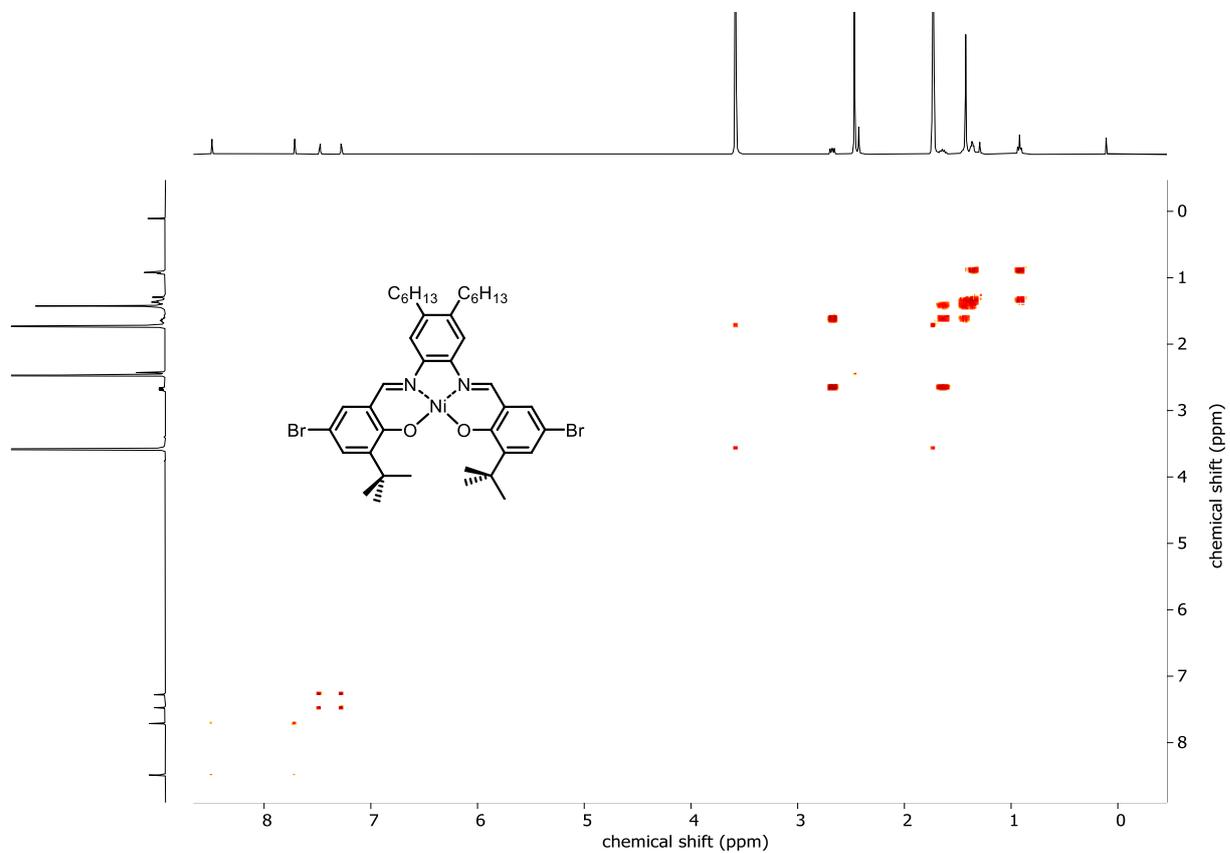
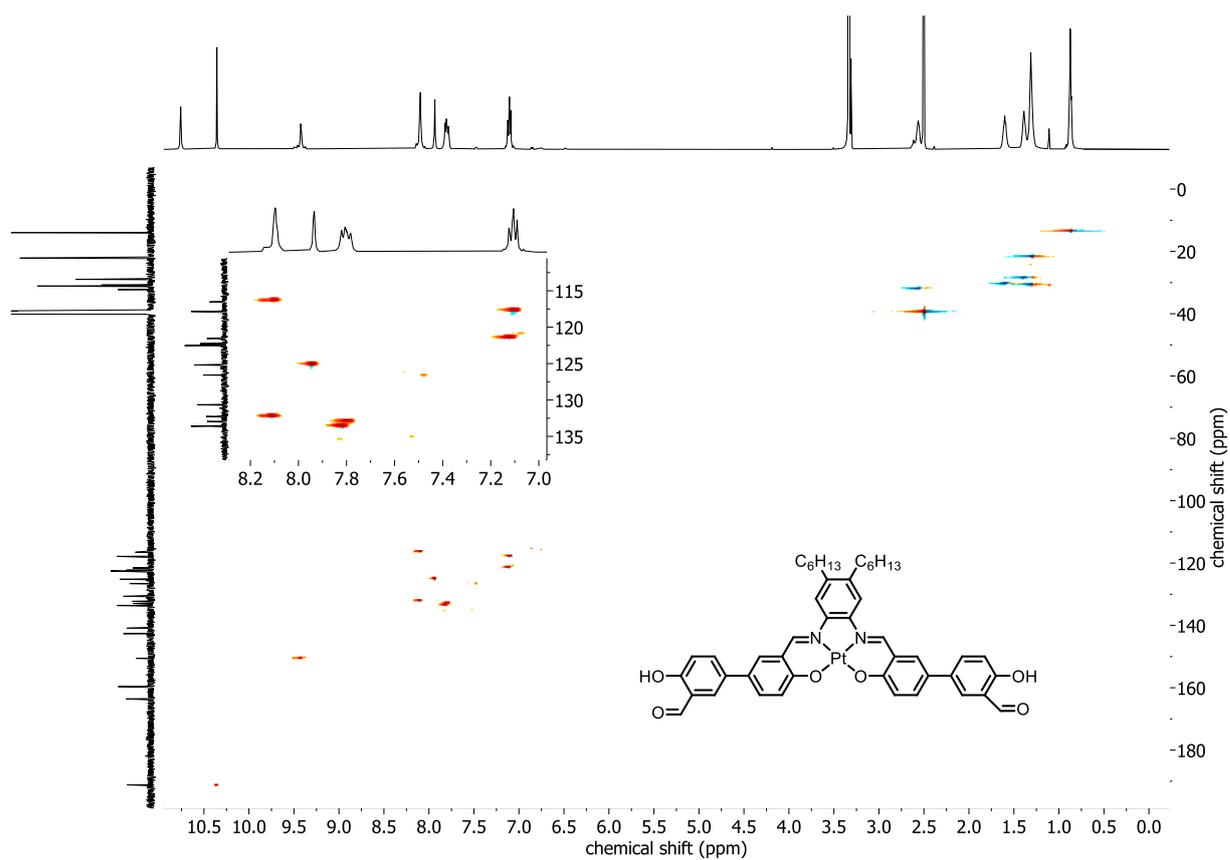


Abbildung 155  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum der Verbindung Pt-82 (600 MHz, DMSO- $d_6$ ).



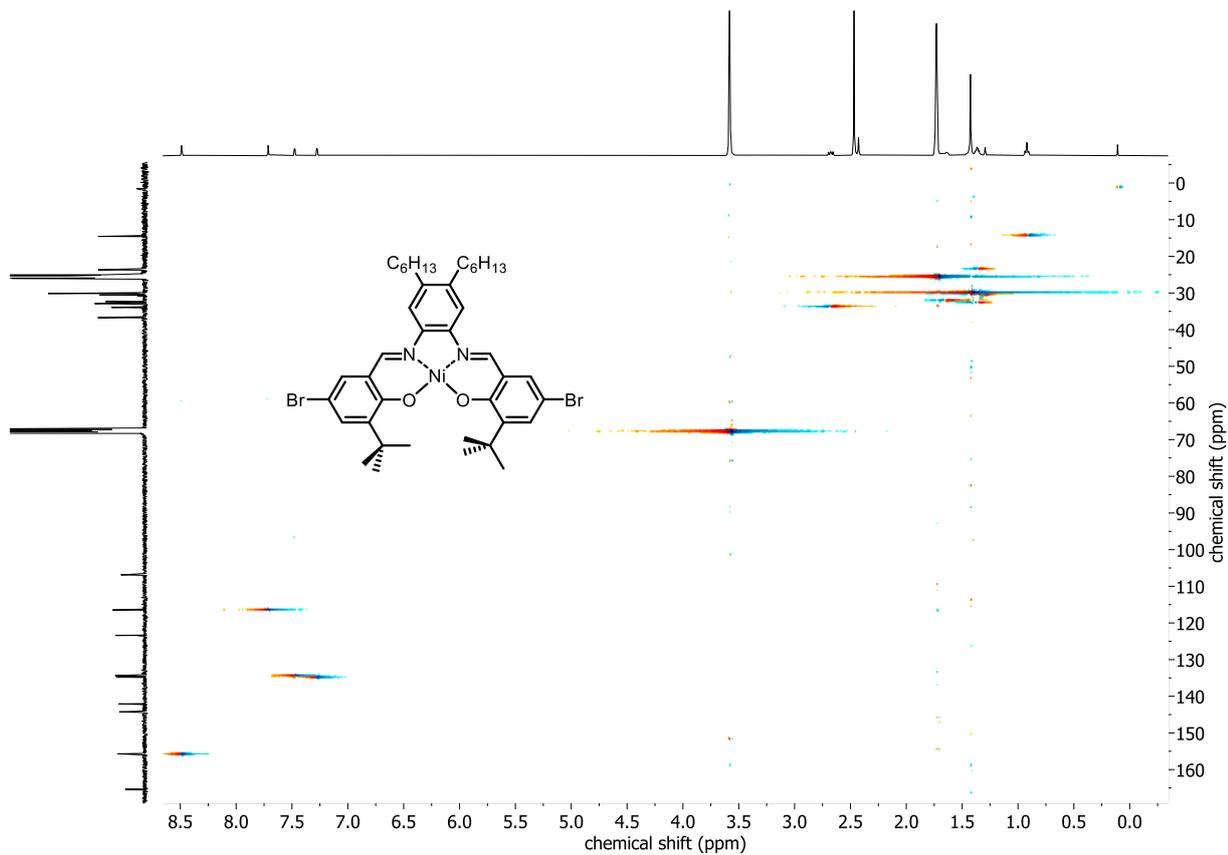


Abbildung 158  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum der Verbindung Ni-86 (400 MHz, 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

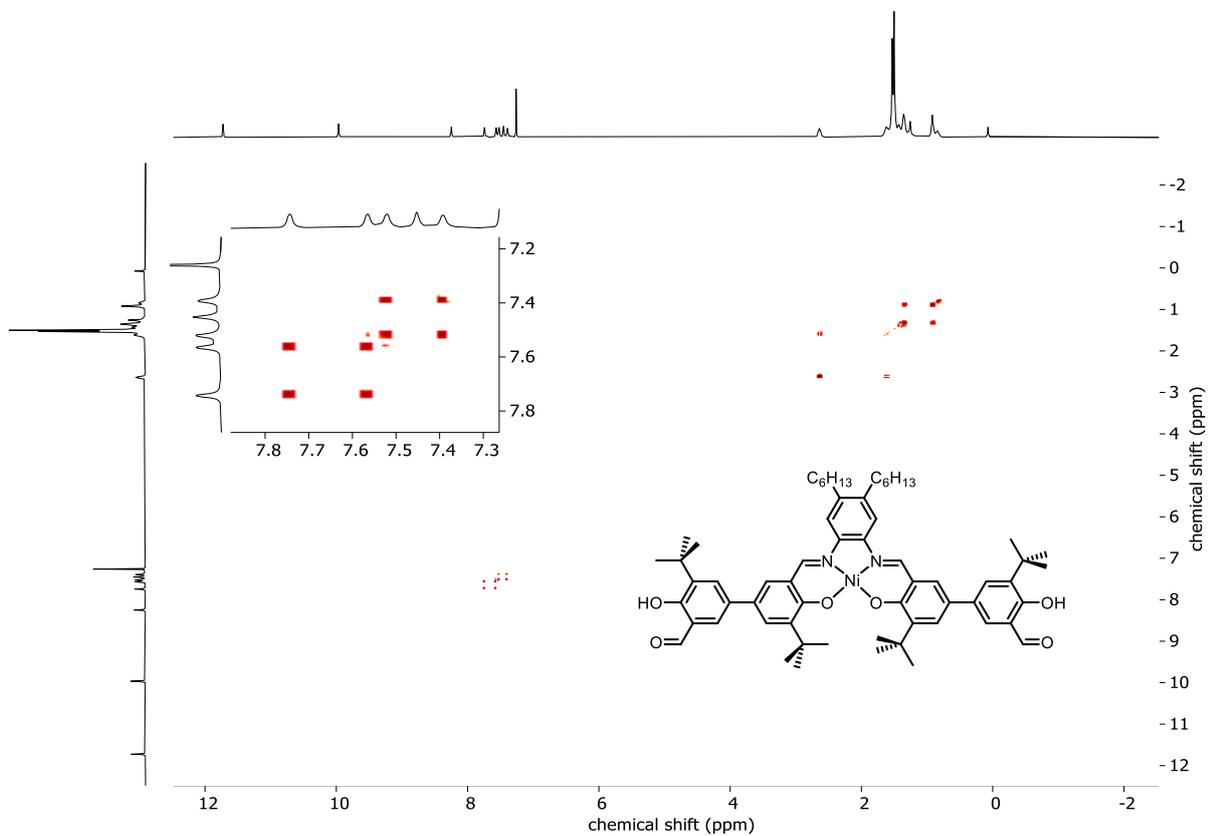
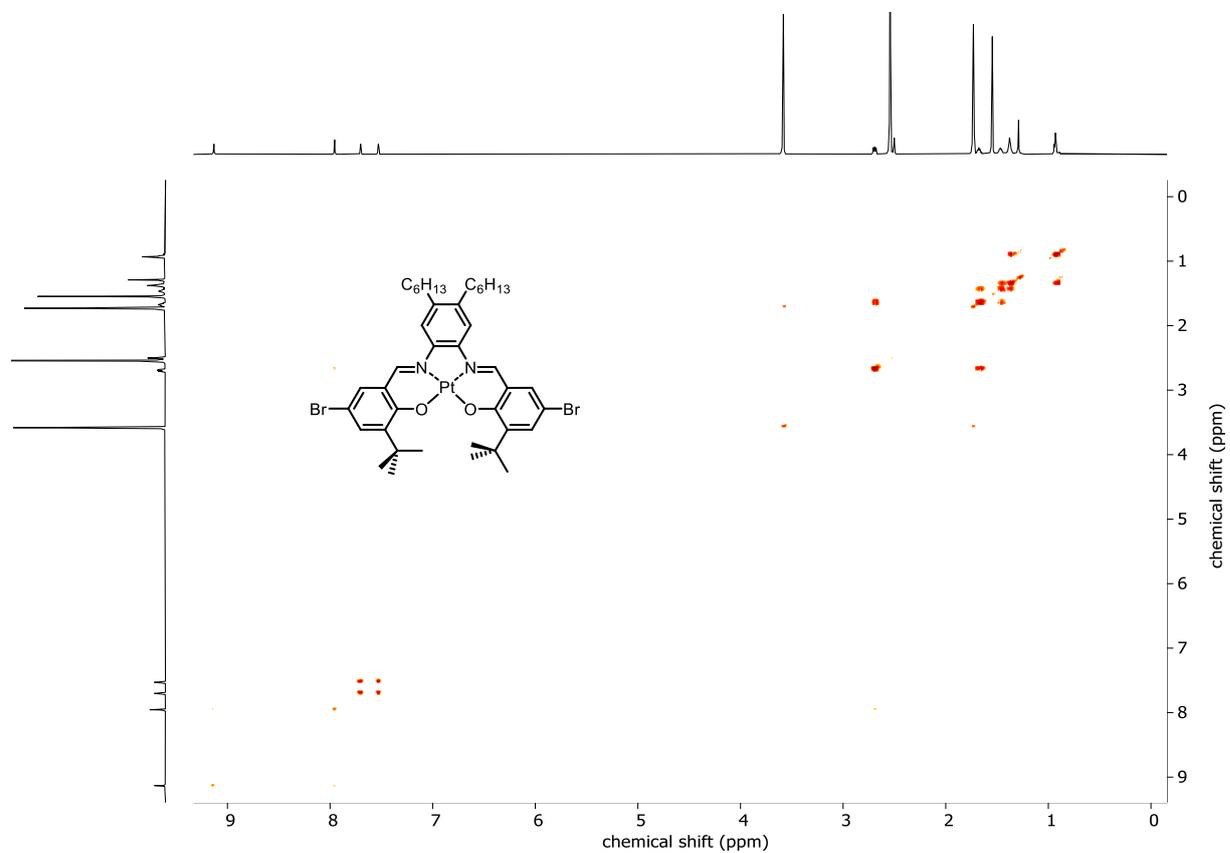
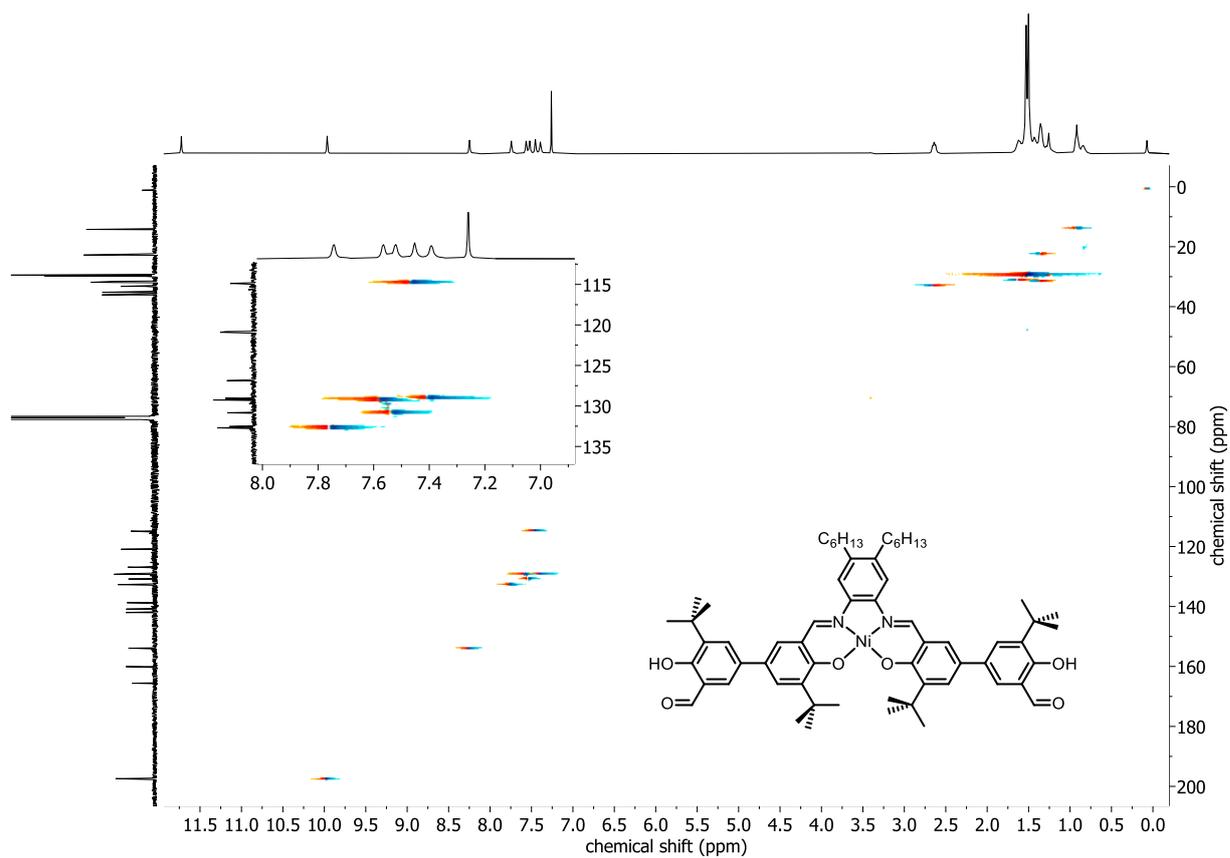


Abbildung 159  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum der Verbindung Ni-88 (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).



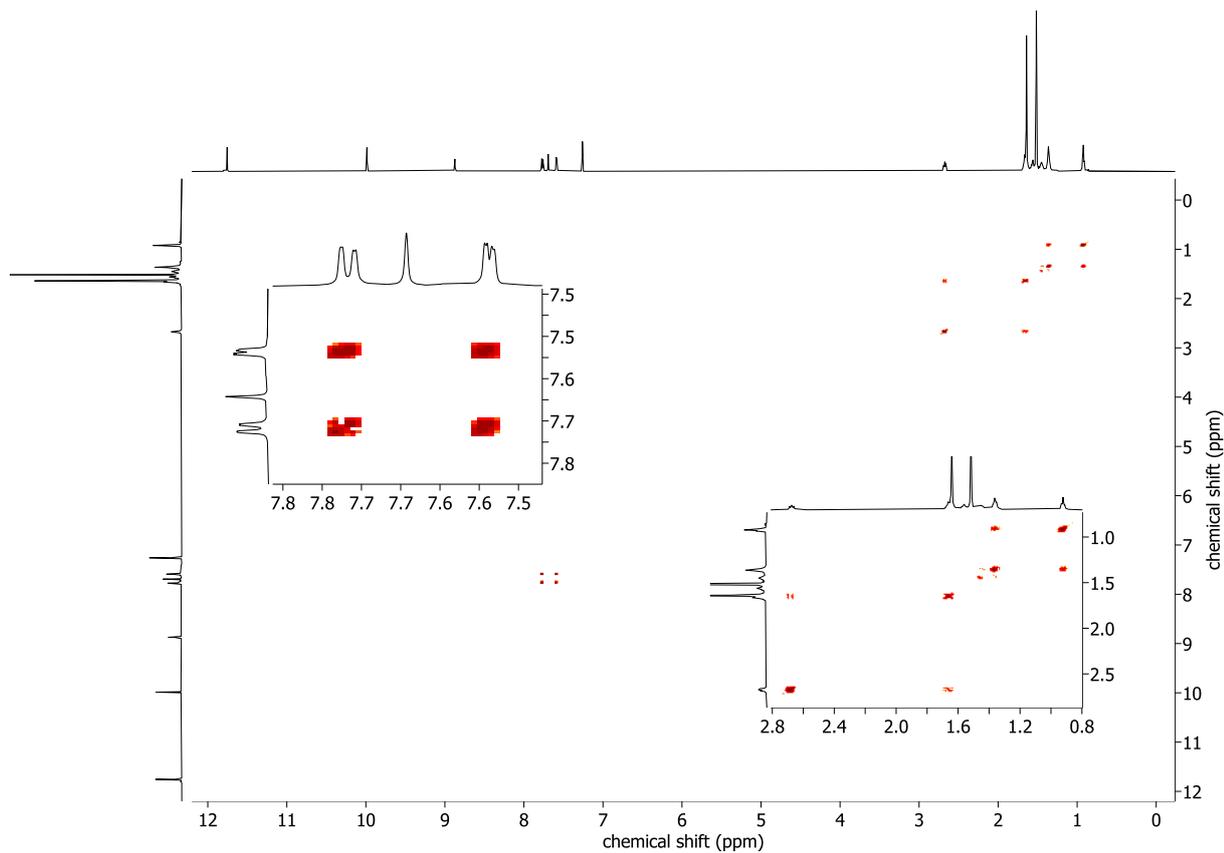


Abbildung 162  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum der Verbindung **Pt-88** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

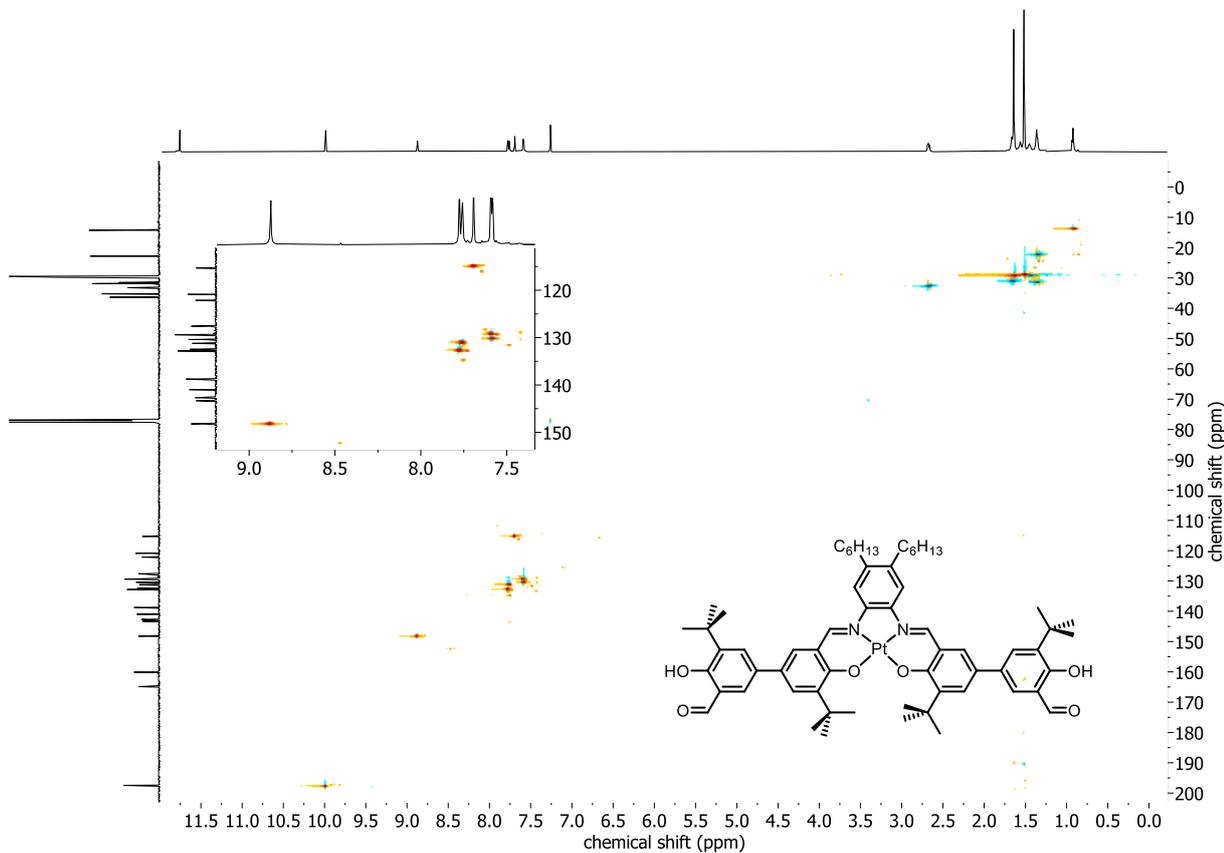


Abbildung 163  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum der Verbindung **Pt-88** (400 MHz, 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

## 2. IR-Spektren

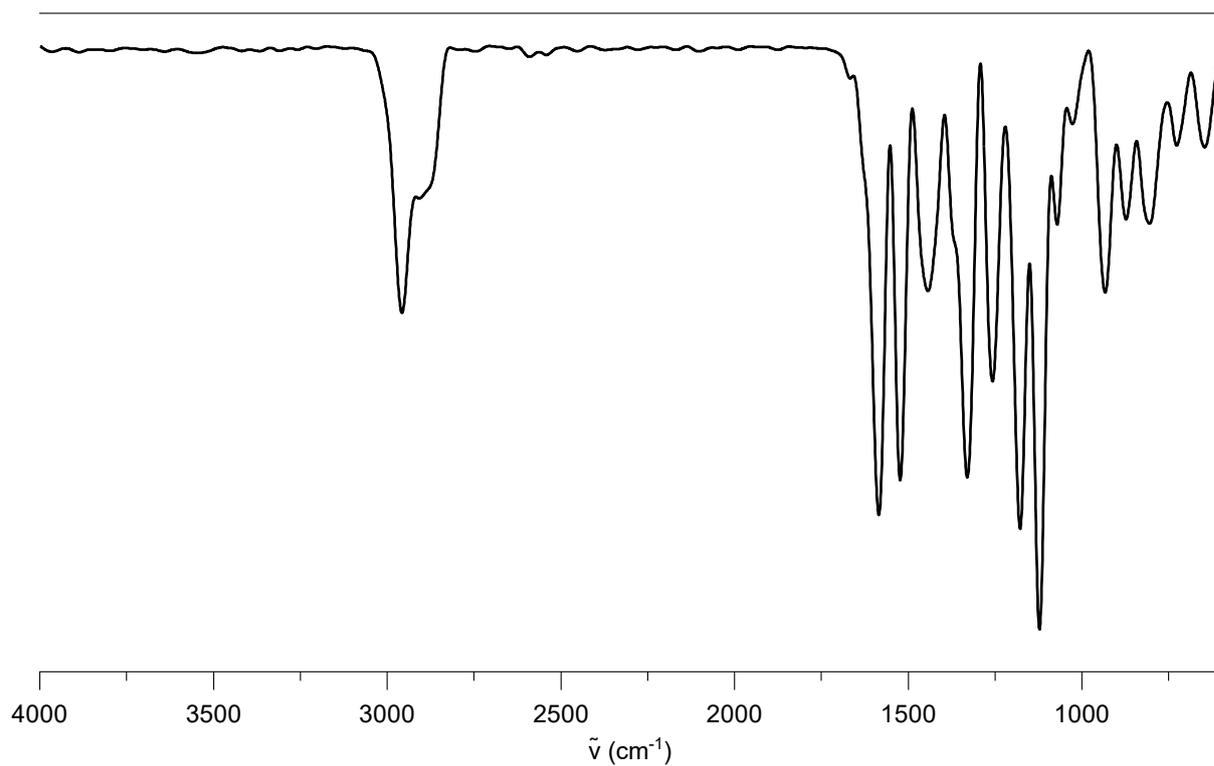


Abbildung 164 ATR-IR-Spektrum der Verbindung CF<sub>3</sub>-41.

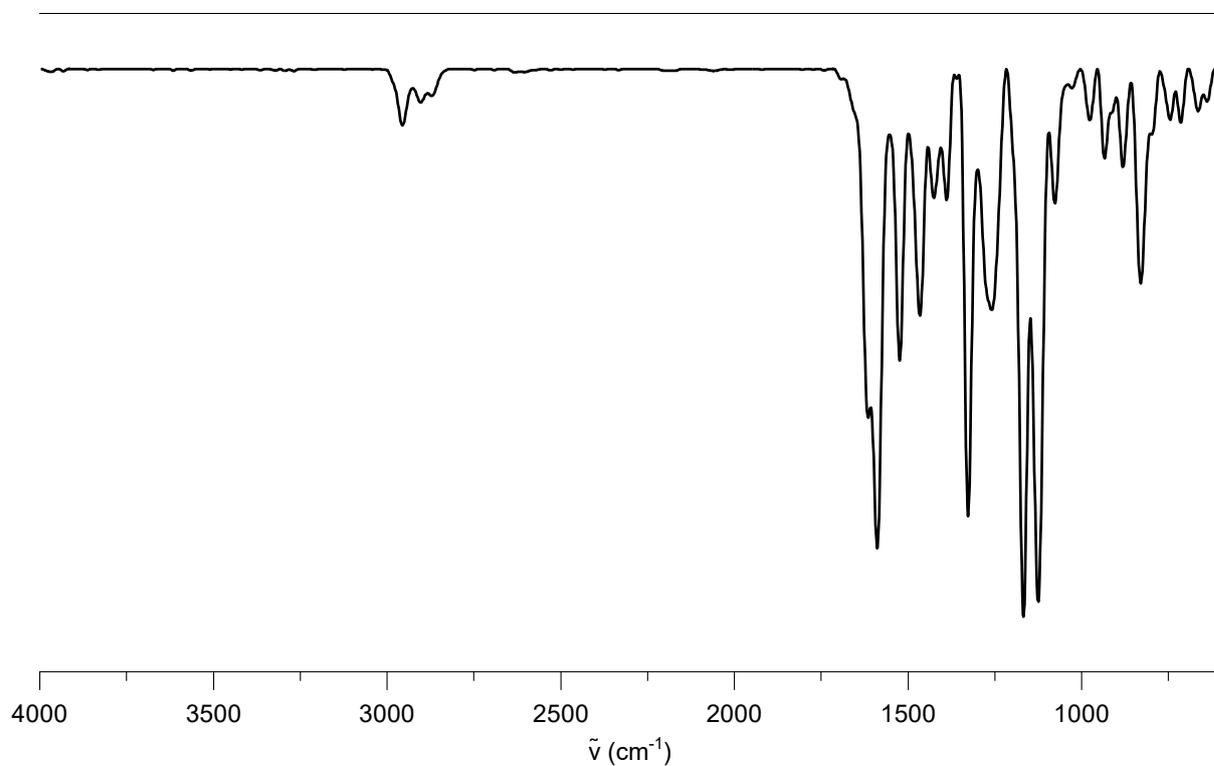


Abbildung 165 ATR-IR-Spektrum der Verbindung CF<sub>3</sub>-42.

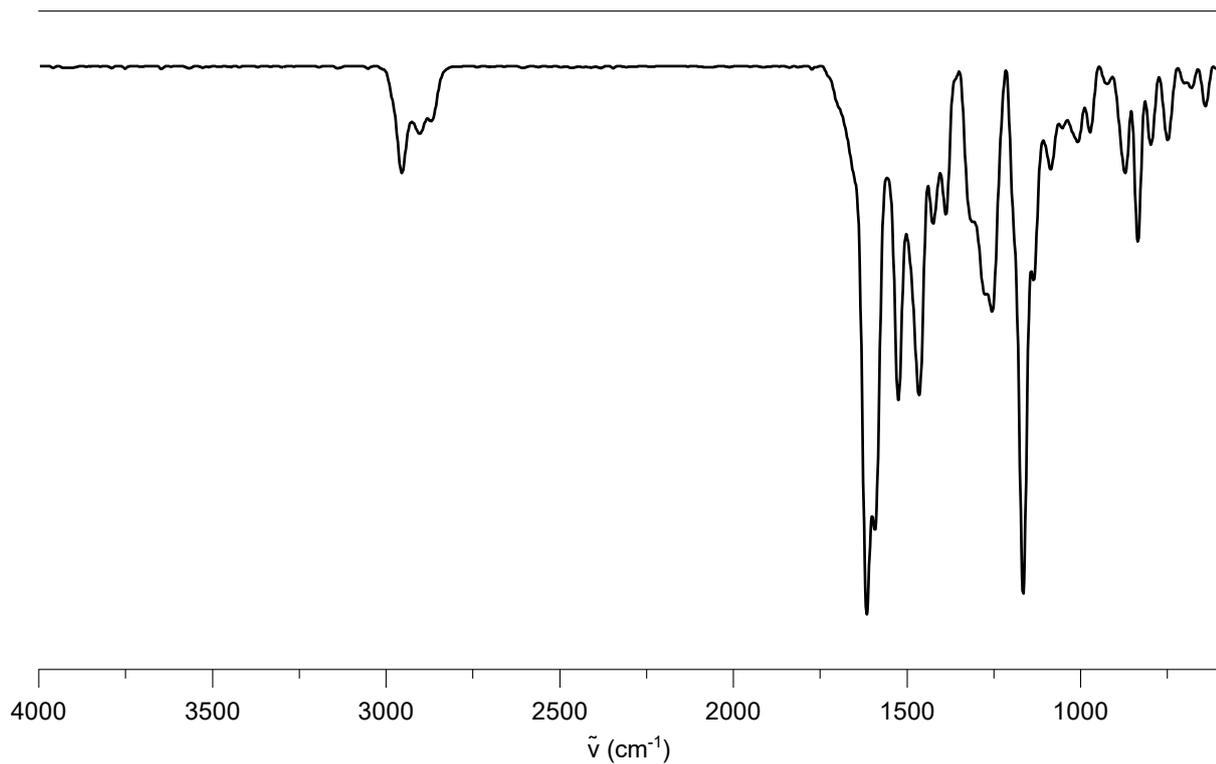


Abbildung 166 ATR-IR-Spektrum der Verbindung Me-42.

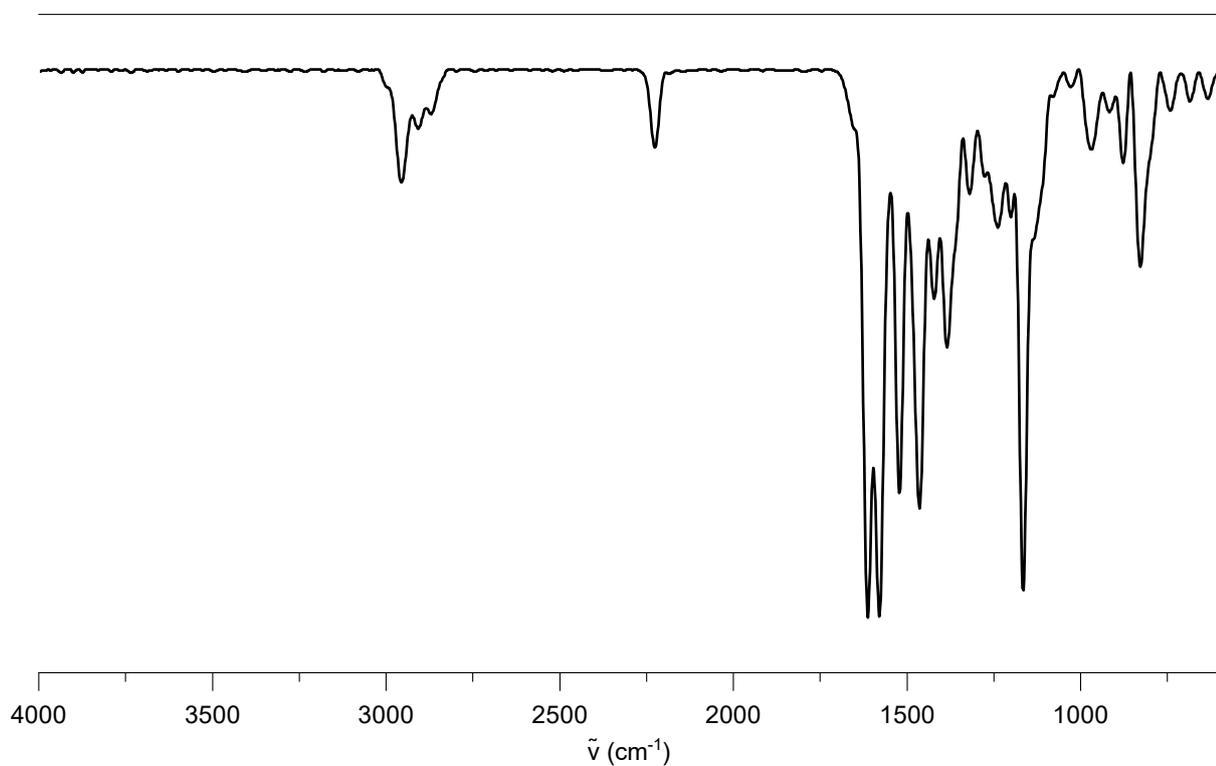


Abbildung 167 ATR-IR-Spektrum der Verbindung CN-42.

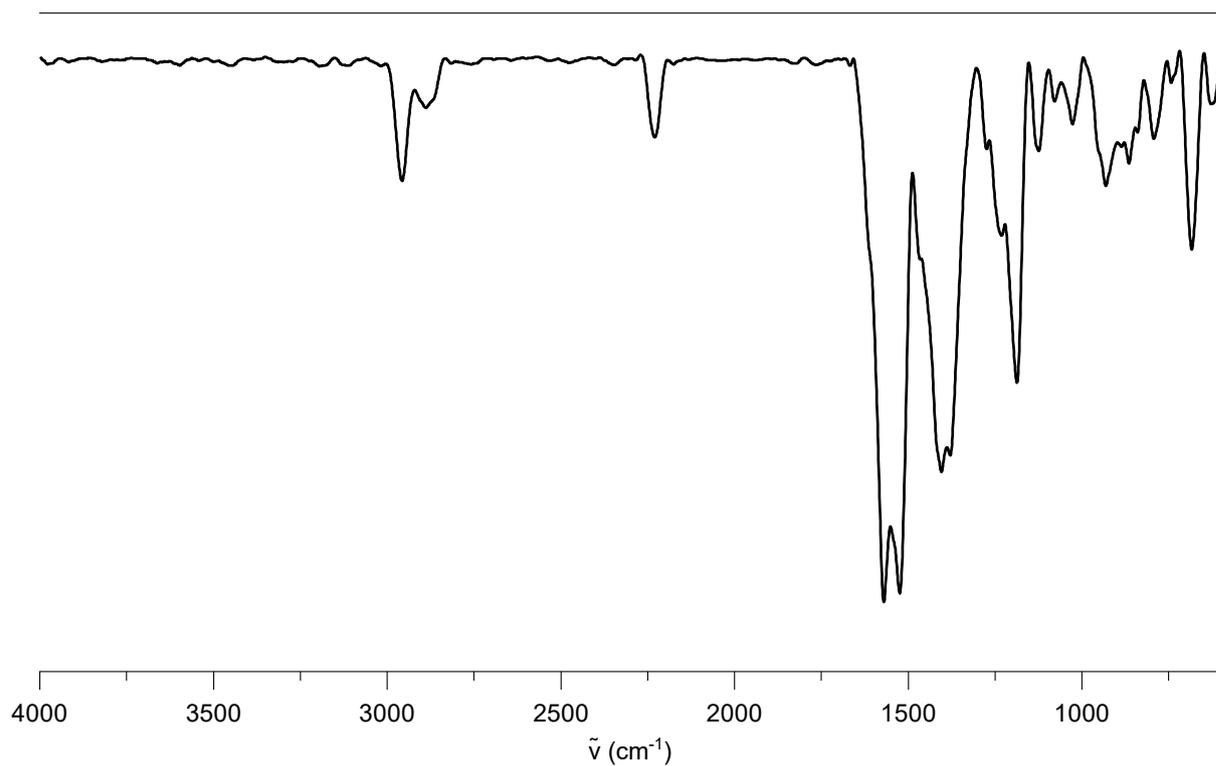


Abbildung 168 ATR-IR-Spektrum der Verbindung DiCN-41.

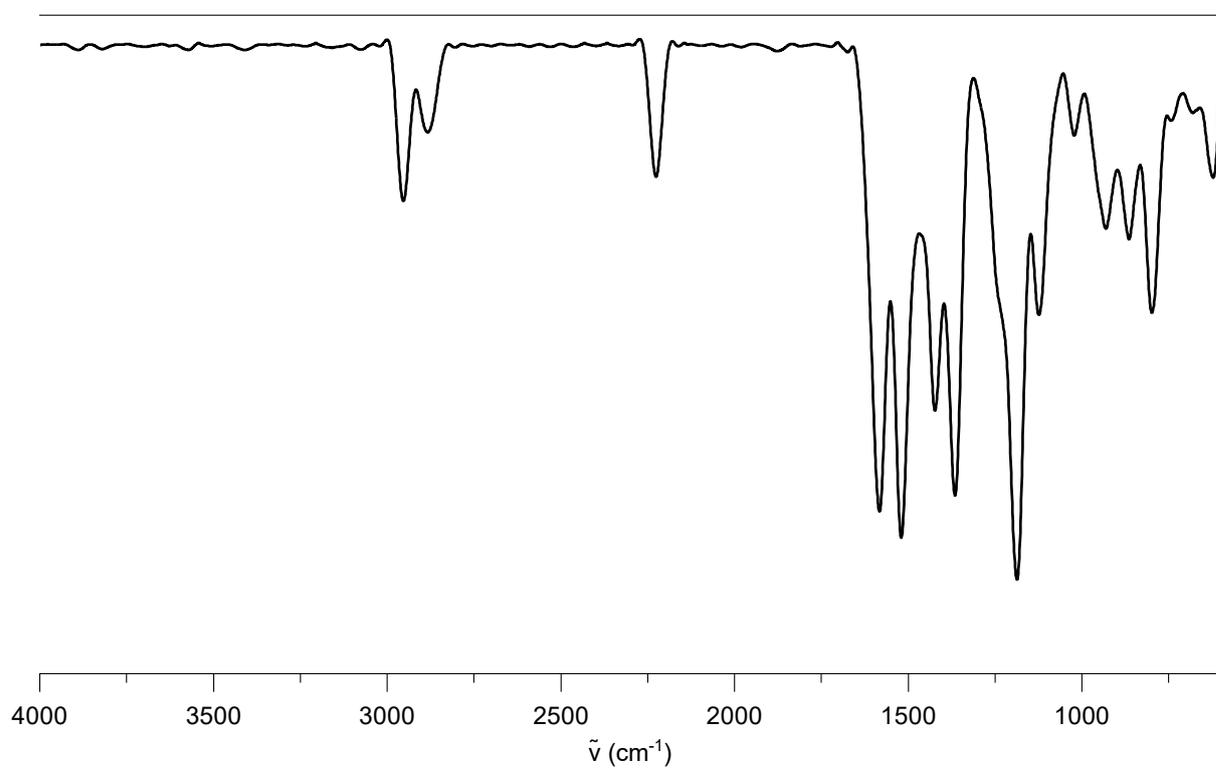
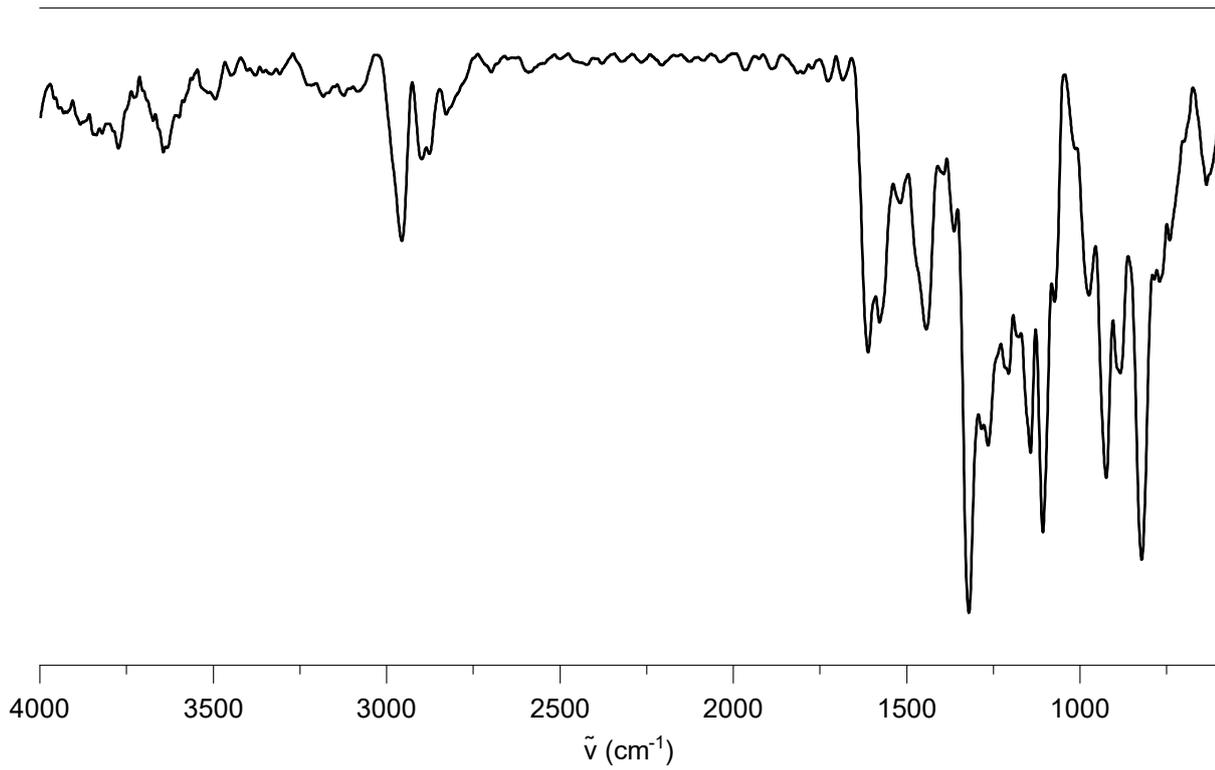
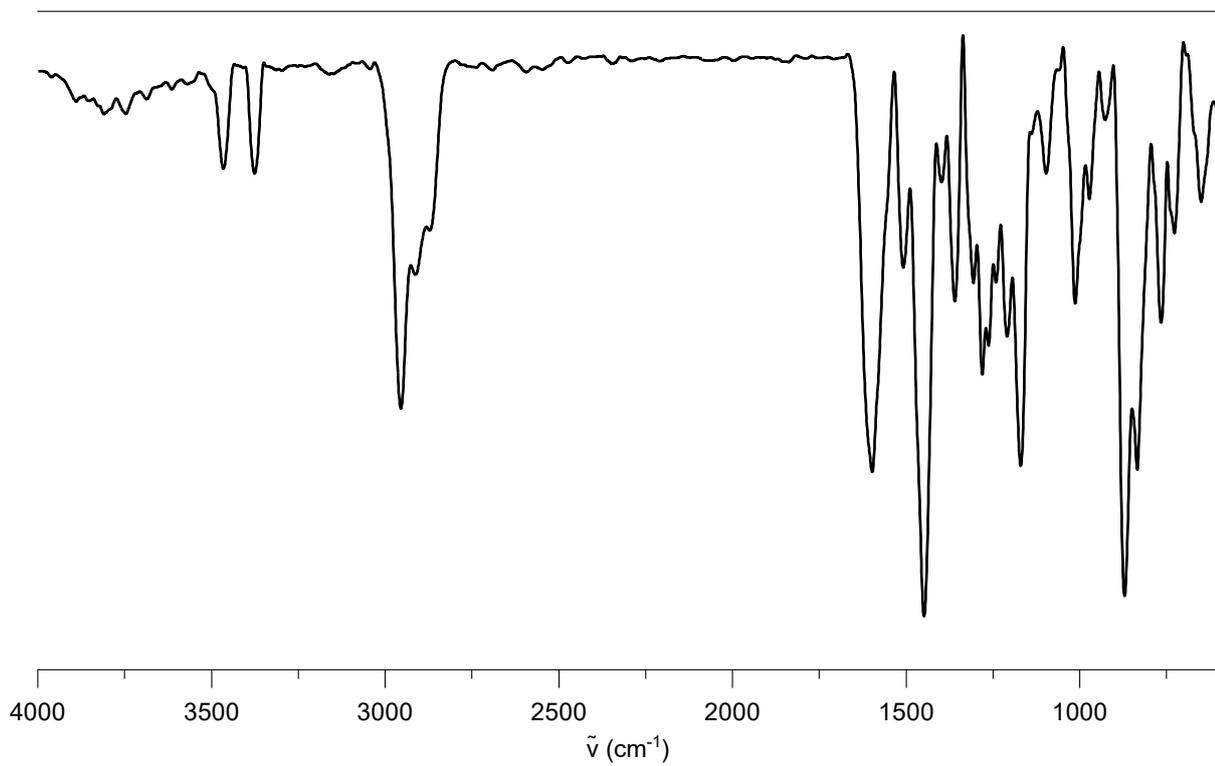


Abbildung 169 ATR-IR-Spektrum der Verbindung CN-41.



**Abbildung 170** ATR-IR-Spektrum der Verbindung **CF<sub>3</sub>-57**.



**Abbildung 171** ATR-IR-Spektrum der Verbindung **Me-57**.

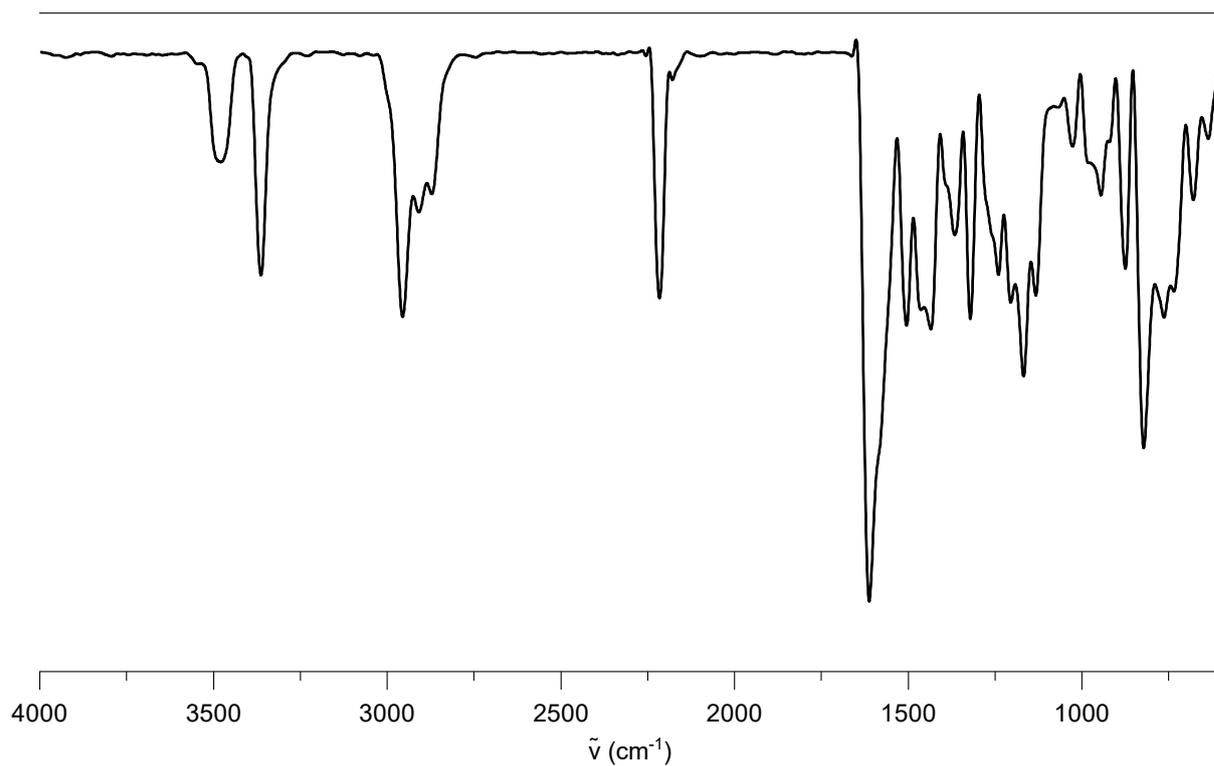


Abbildung 172 ATR-IR-Spektrum der Verbindung CN-57.

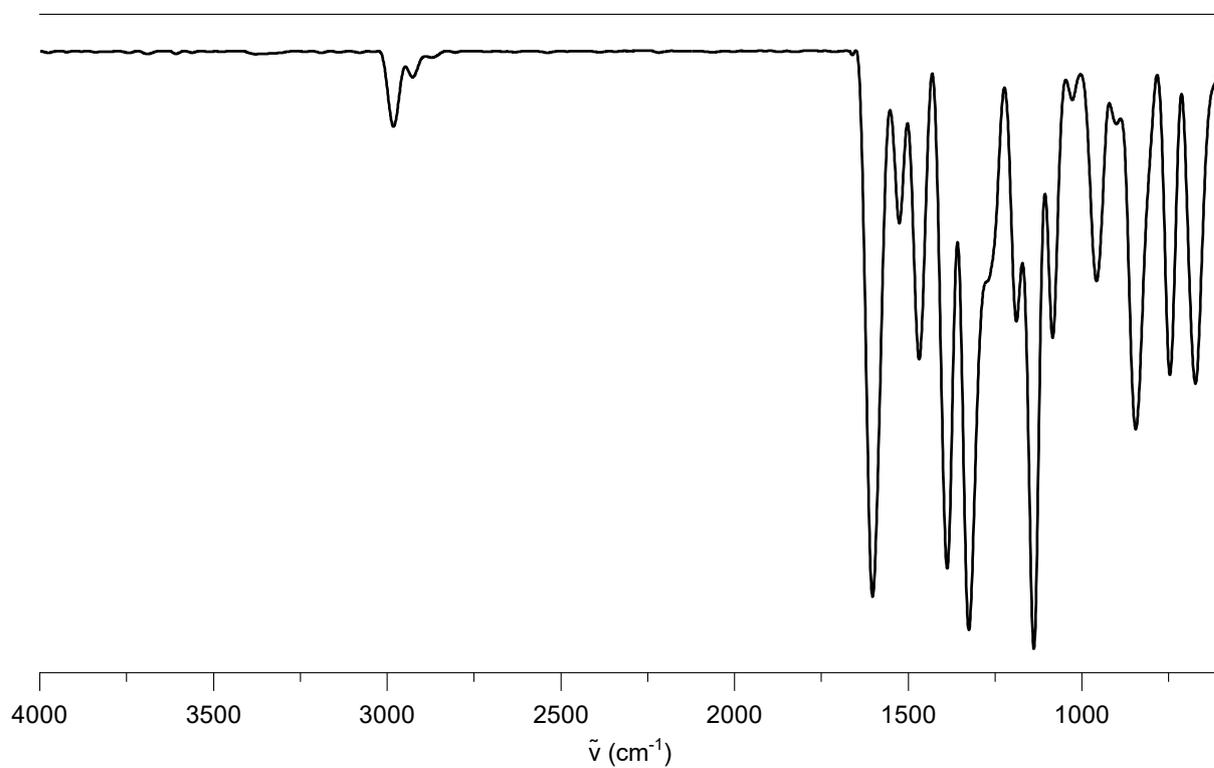
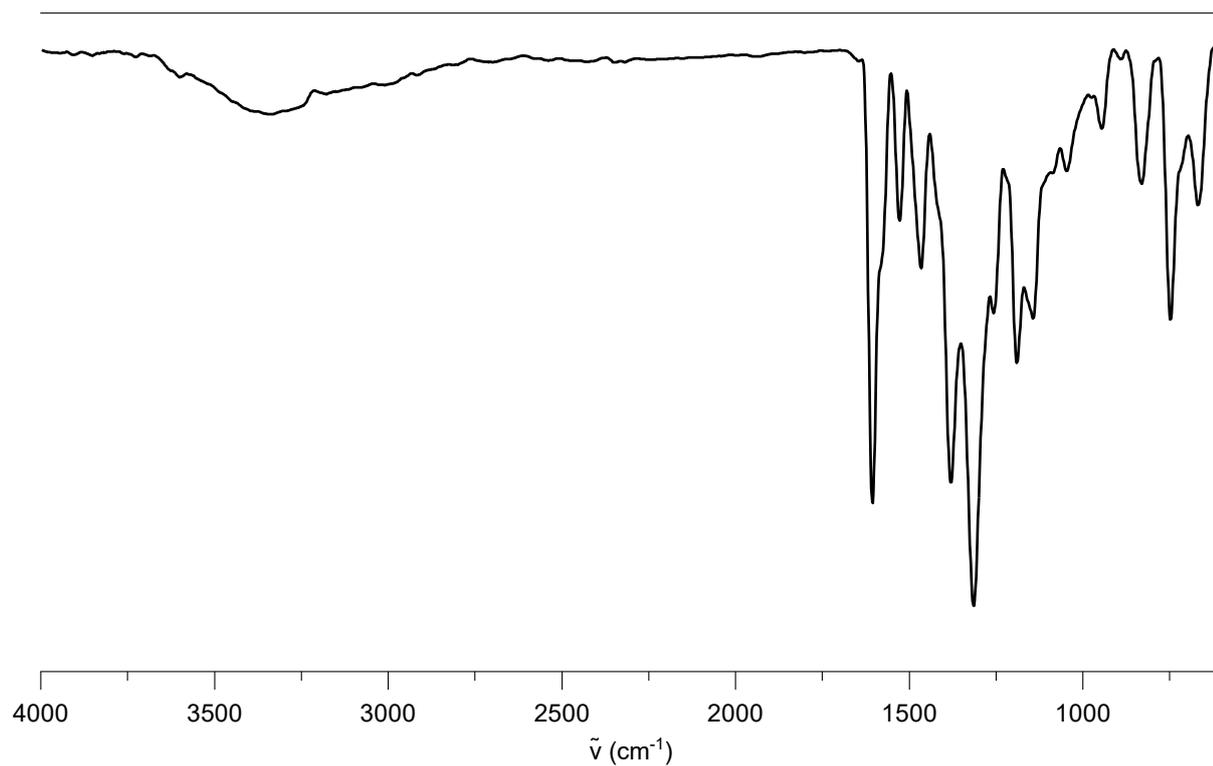
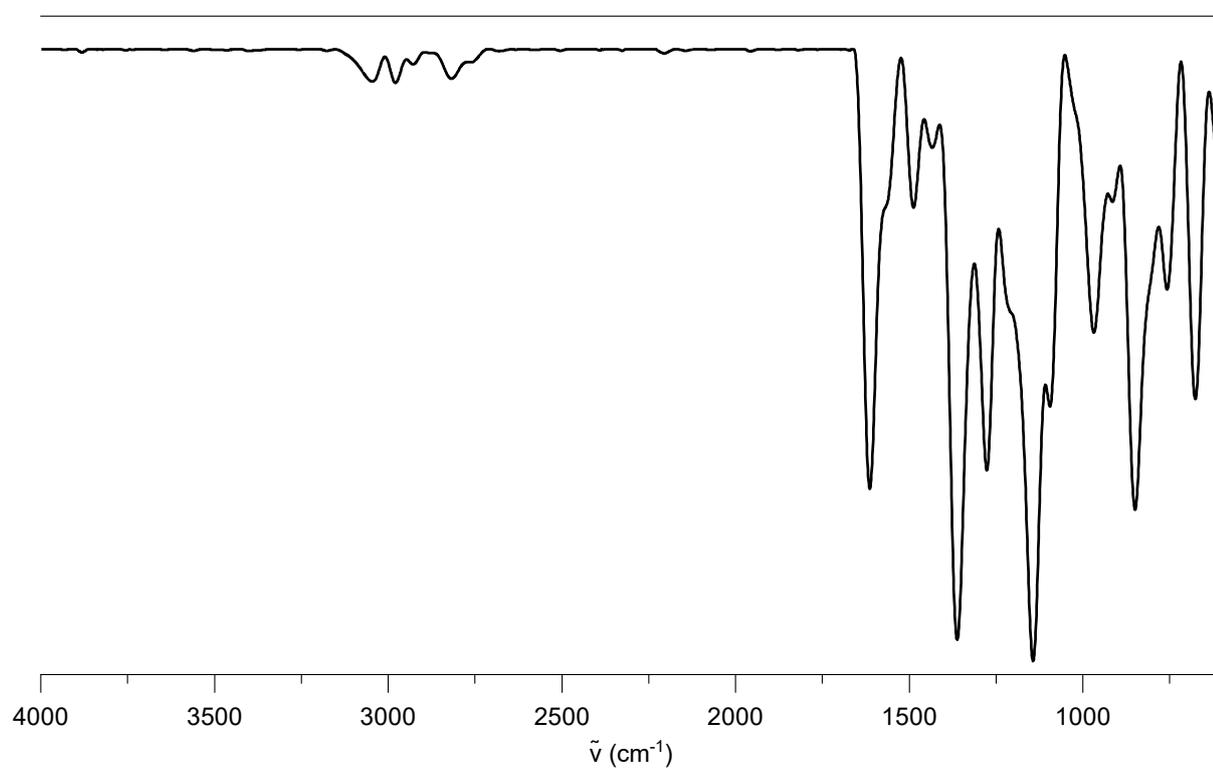


Abbildung 173 ATR-IR-Spektrum der Verbindung Ni-65.



**Abbildung 174** ATR-IR-Spektrum der Verbindung **72**.



**Abbildung 175** ATR-IR-Spektrum der Verbindung **66**.

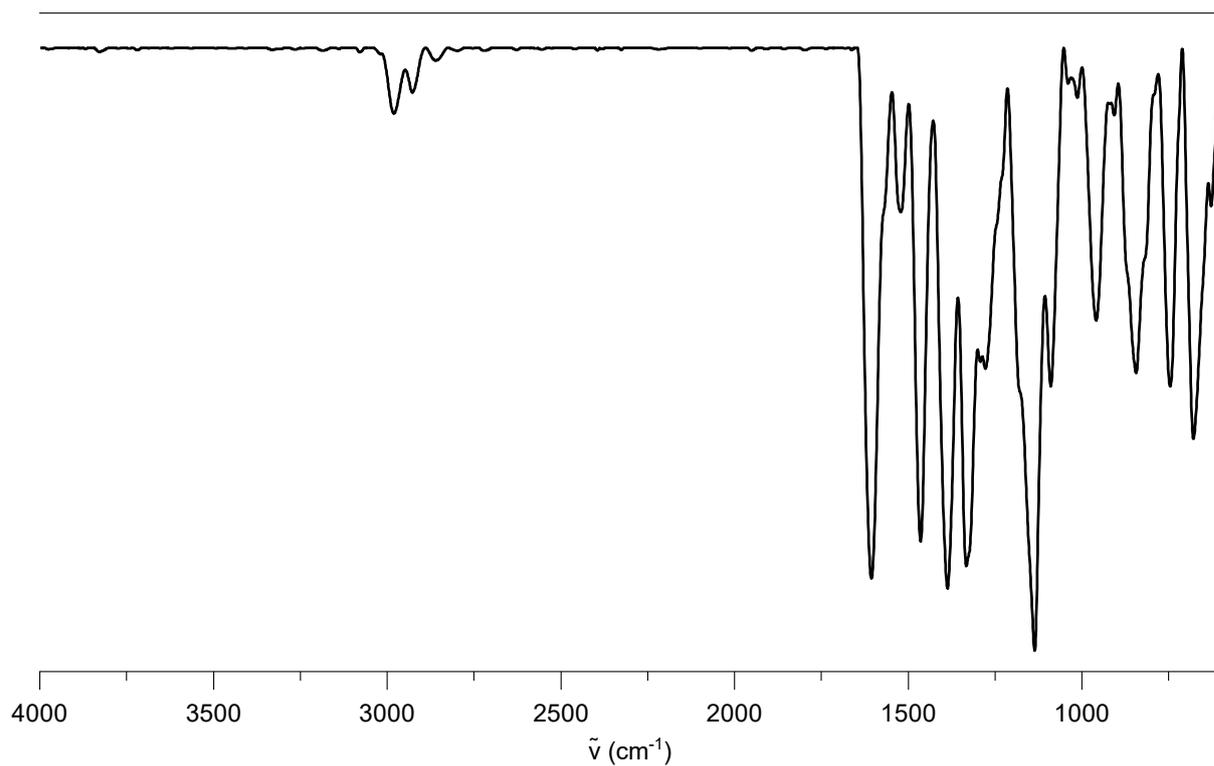


Abbildung 176 ATR-IR-Spektrum der Verbindung Cu-65.

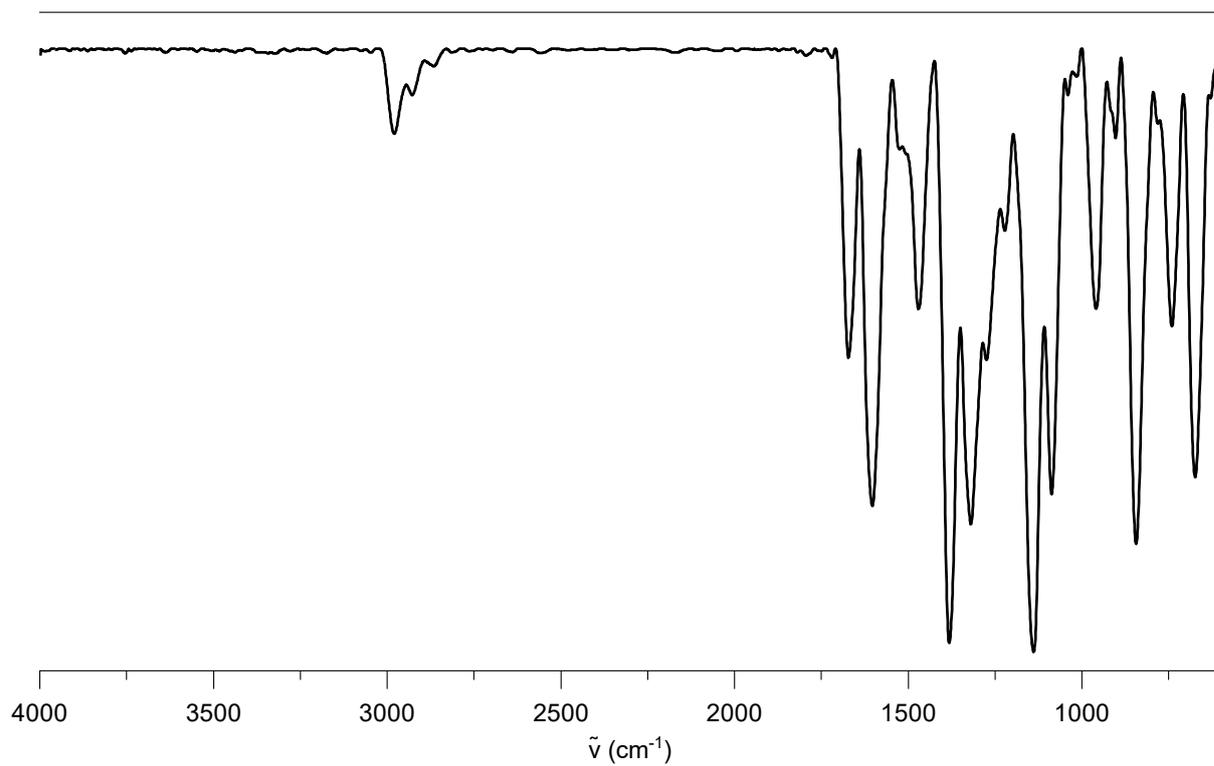


Abbildung 177 ATR-IR-Spektrum der Verbindung Pt-65.

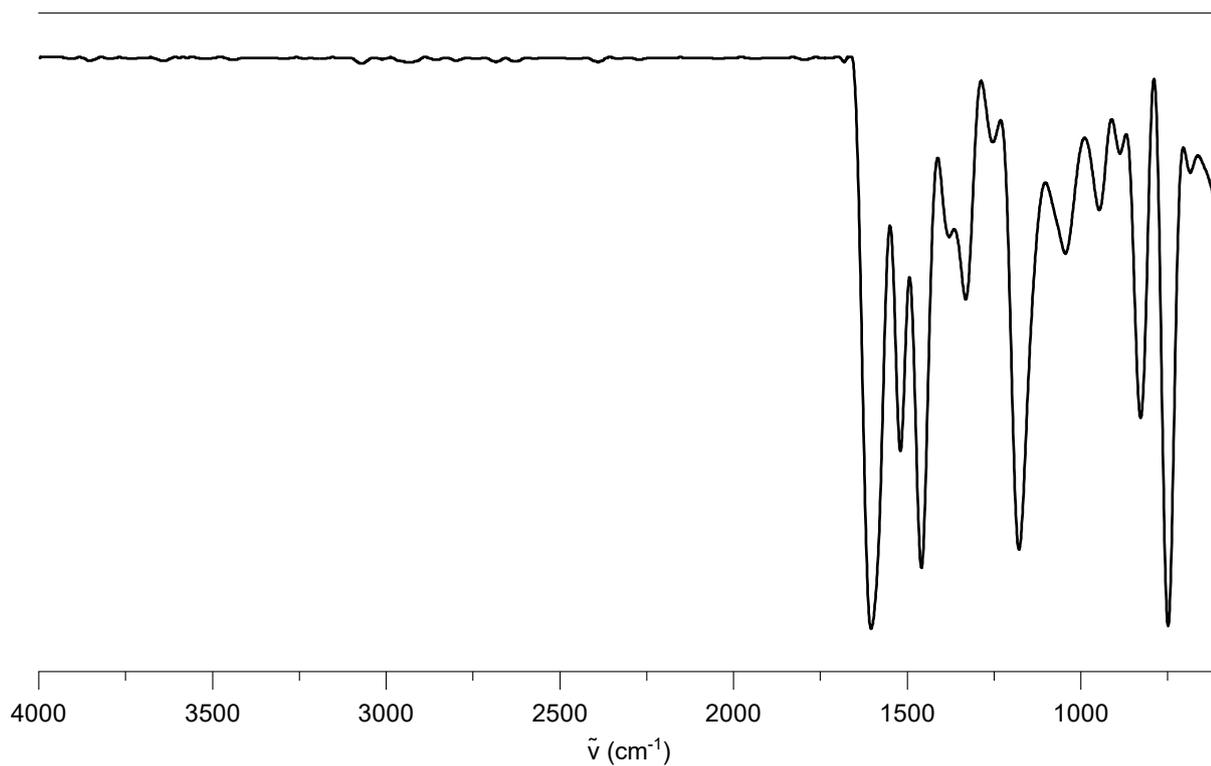


Abbildung 178 ATR-IR-Spektrum der Verbindung Ni-44.

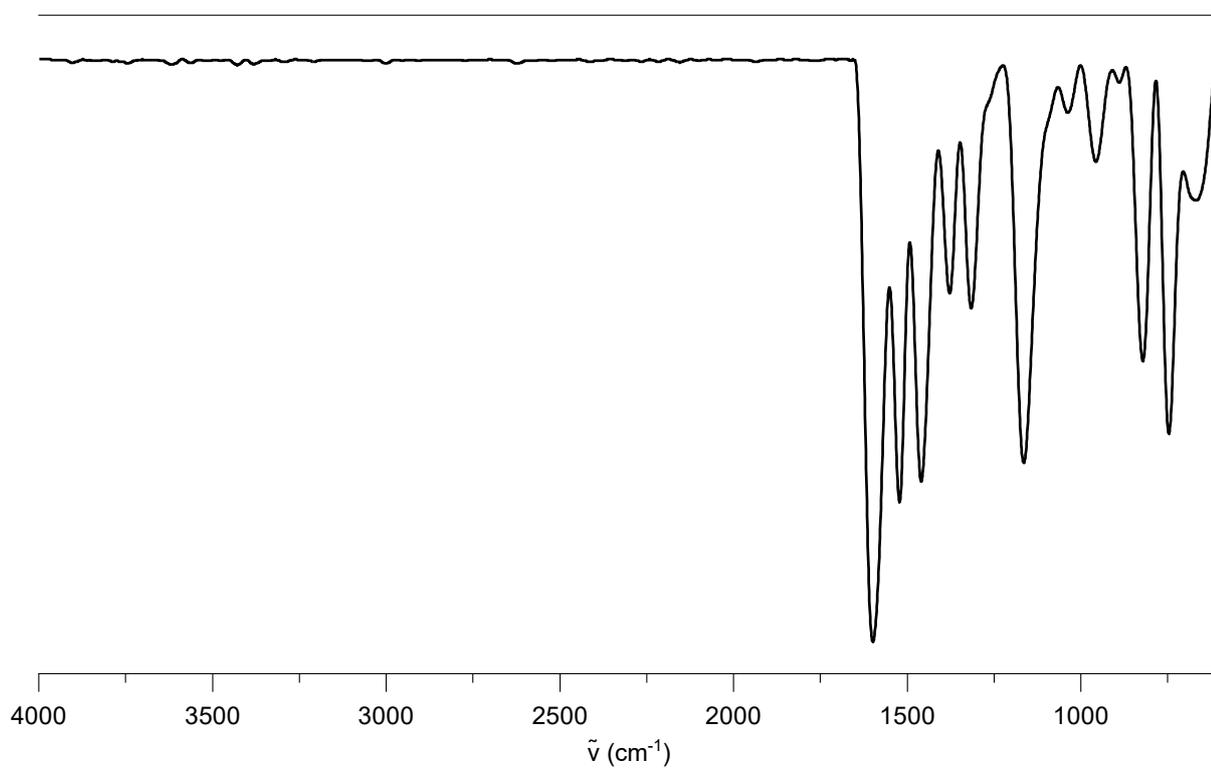


Abbildung 179 ATR-IR-Spektrum der Verbindung Cu-44.

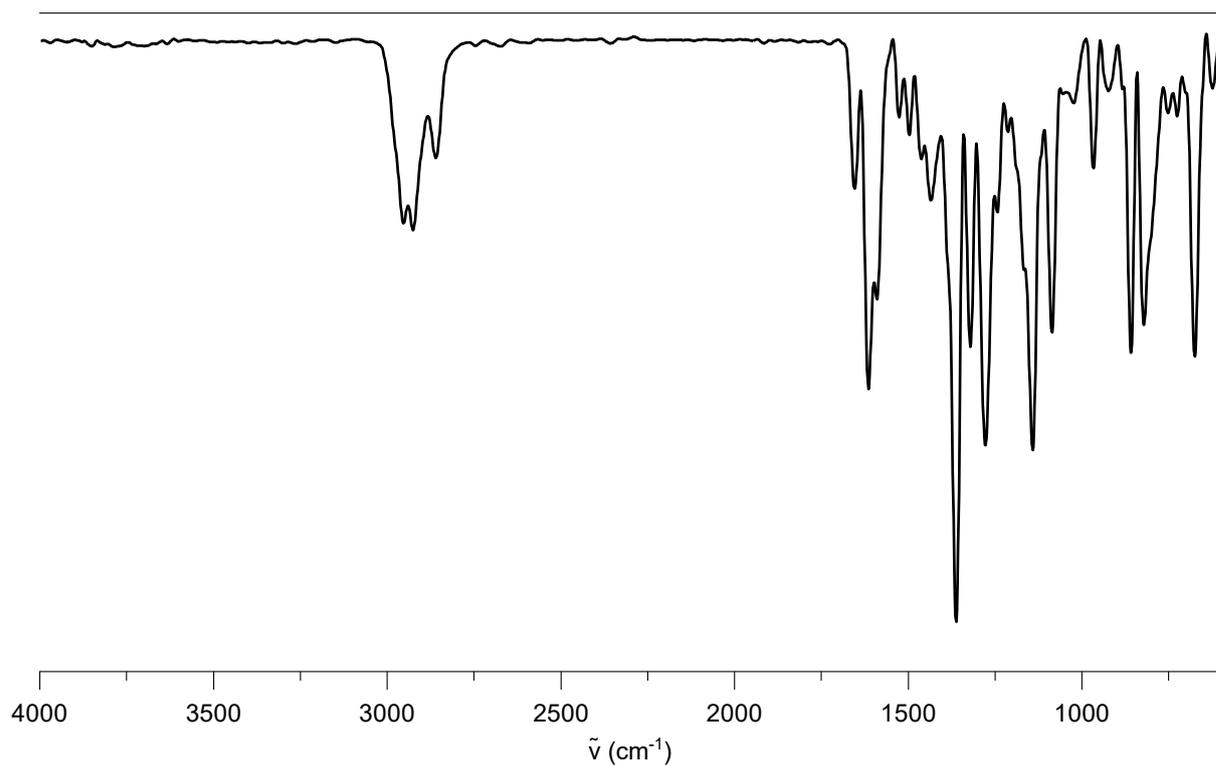


Abbildung 180 ATR-IR-Spektrum der Verbindung 80.

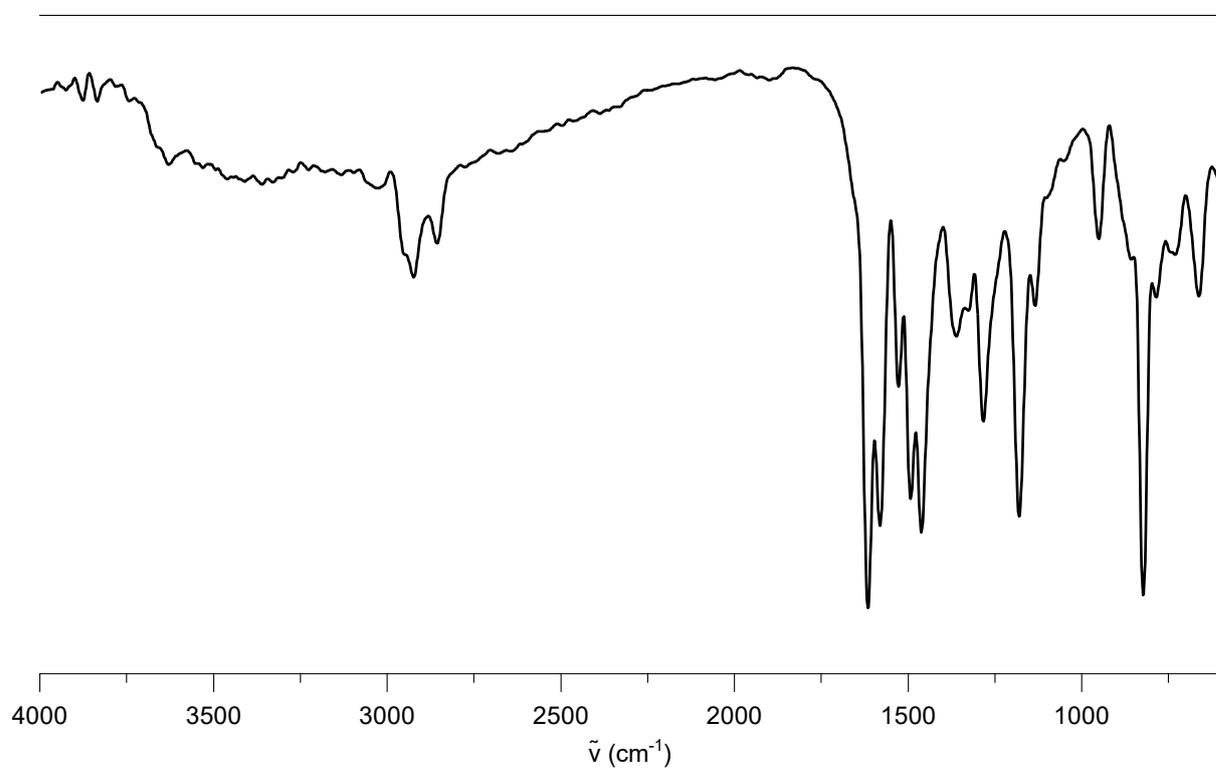


Abbildung 181 ATR-IR-Spektrum der Verbindung Ni-90.

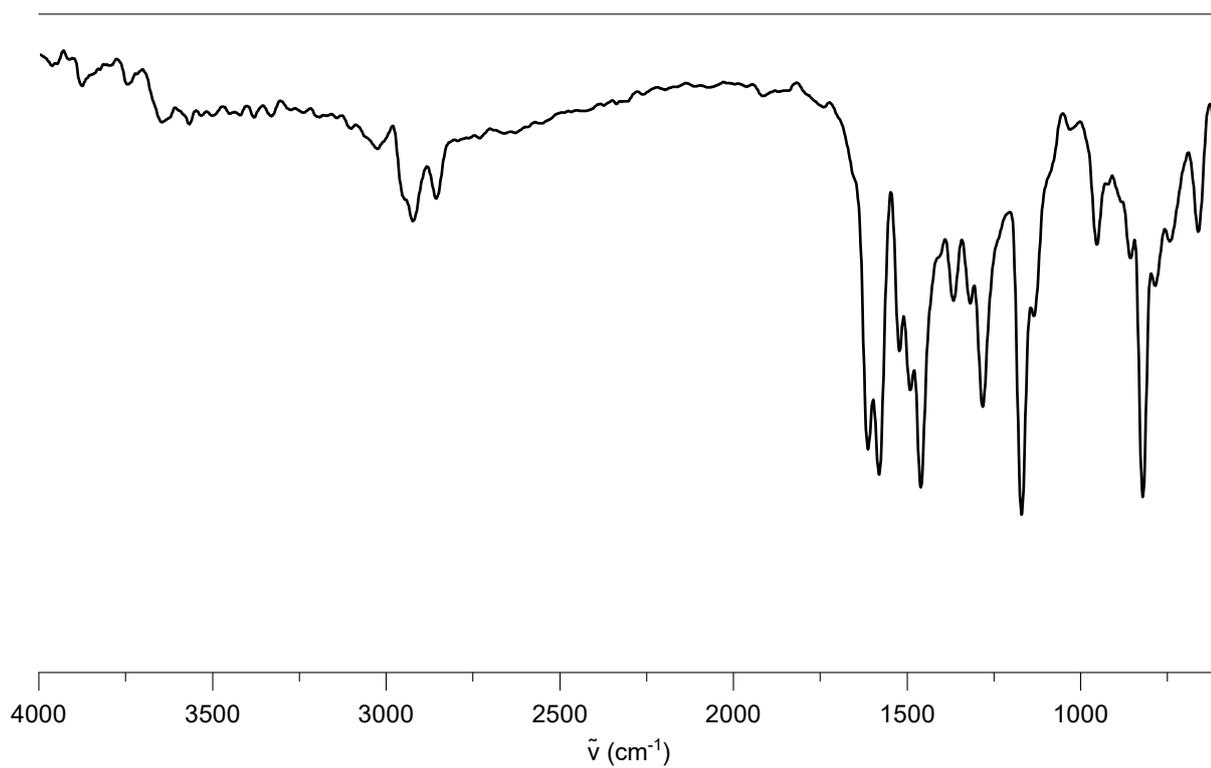


Abbildung 182 ATR-IR-Spektrum der Verbindung Pt-90.

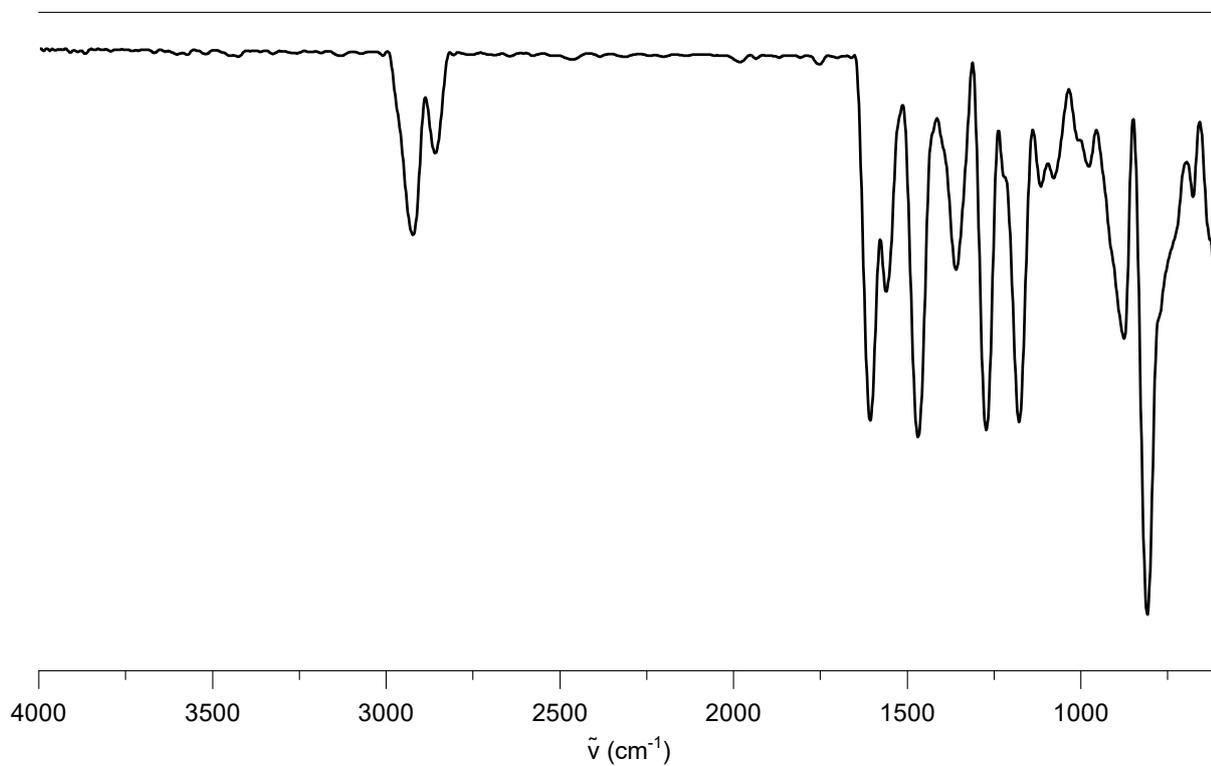


Abbildung 183 ATR-IR-Spektrum der Verbindung 83.

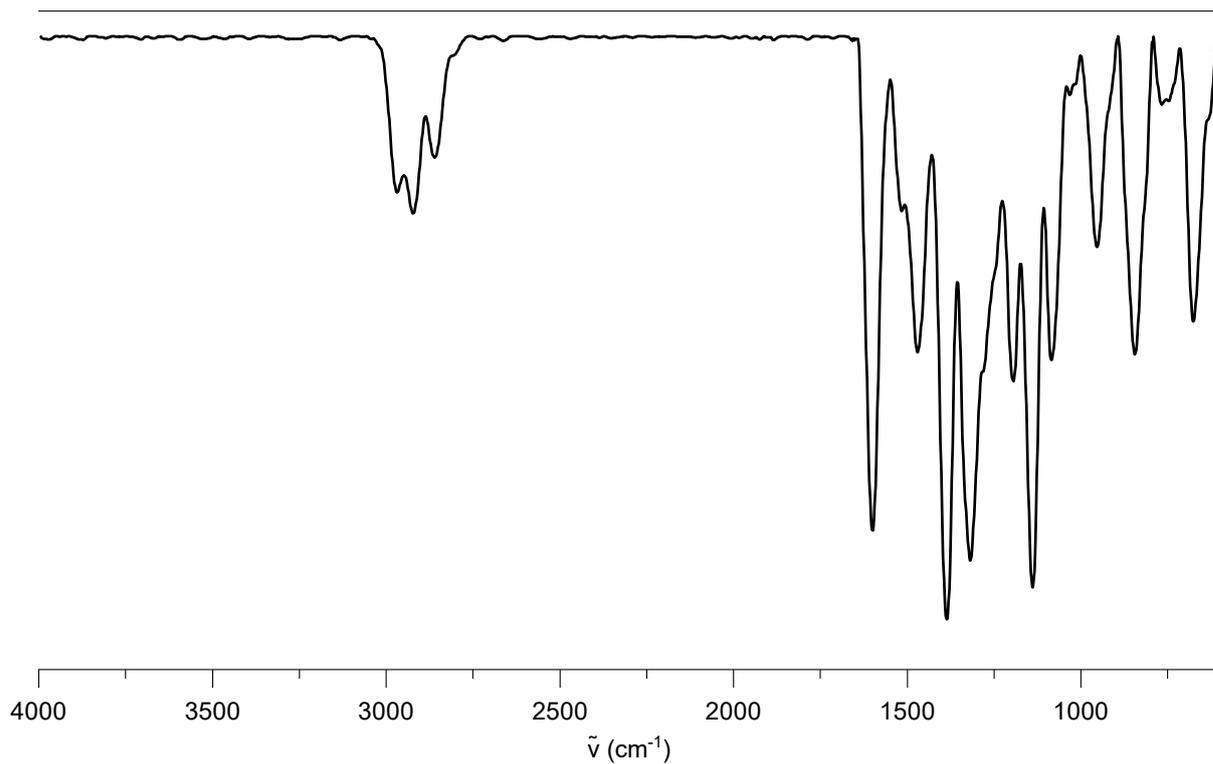


Abbildung 184 ATR-IR-Spektrum der Verbindung Ni-81.

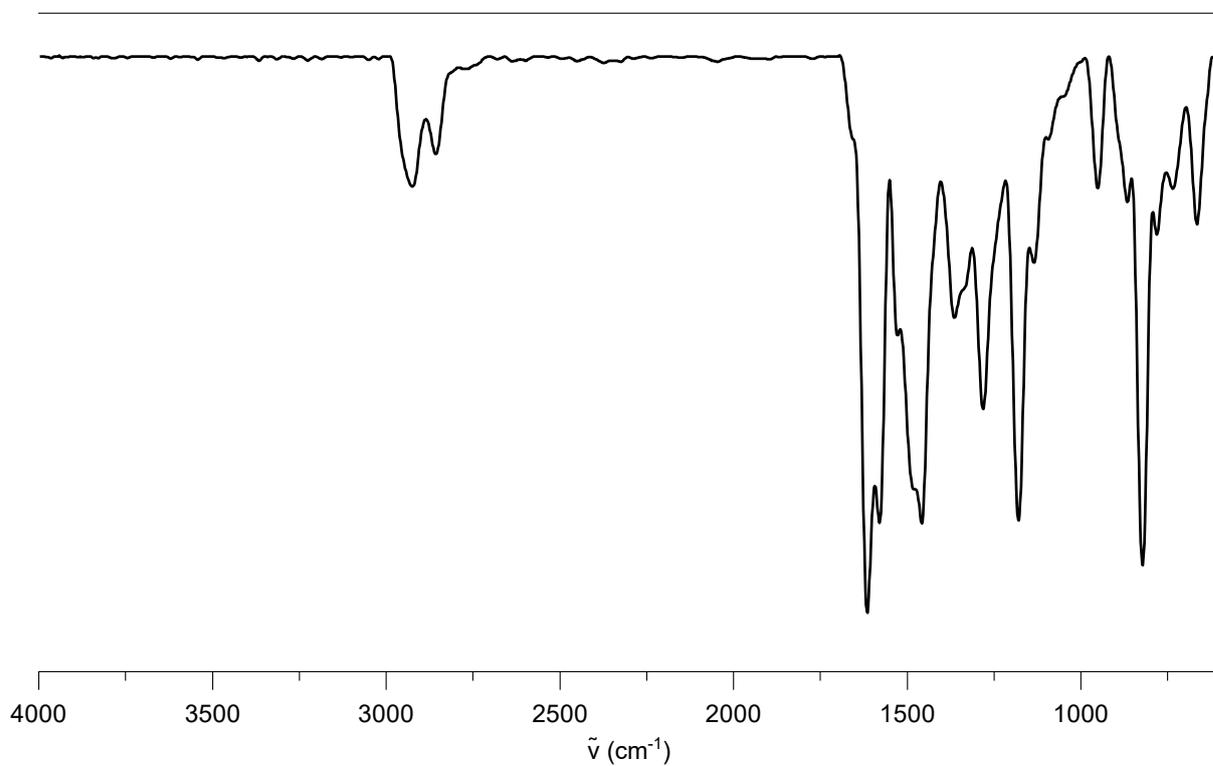


Abbildung 185 ATR-IR-Spektrum der Verbindung Ni-82.

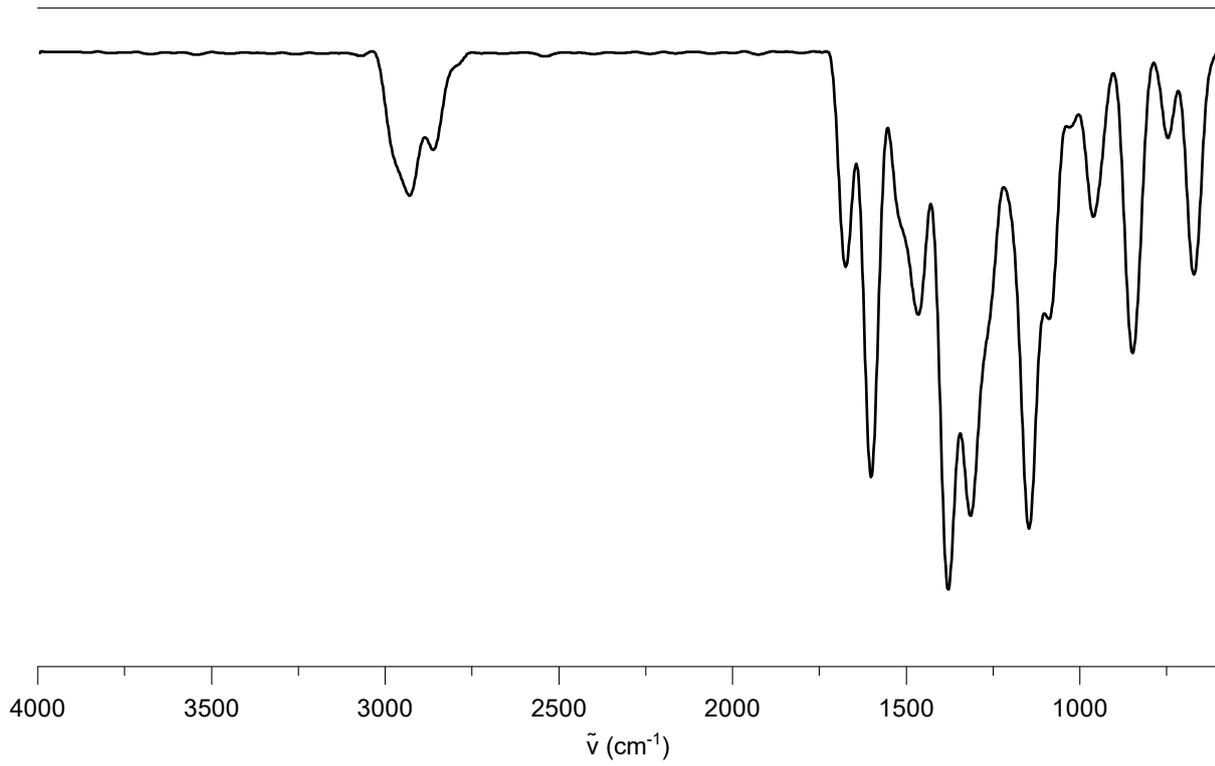


Abbildung 186 ATR-IR-Spektrum der Verbindung **Pt-81**.

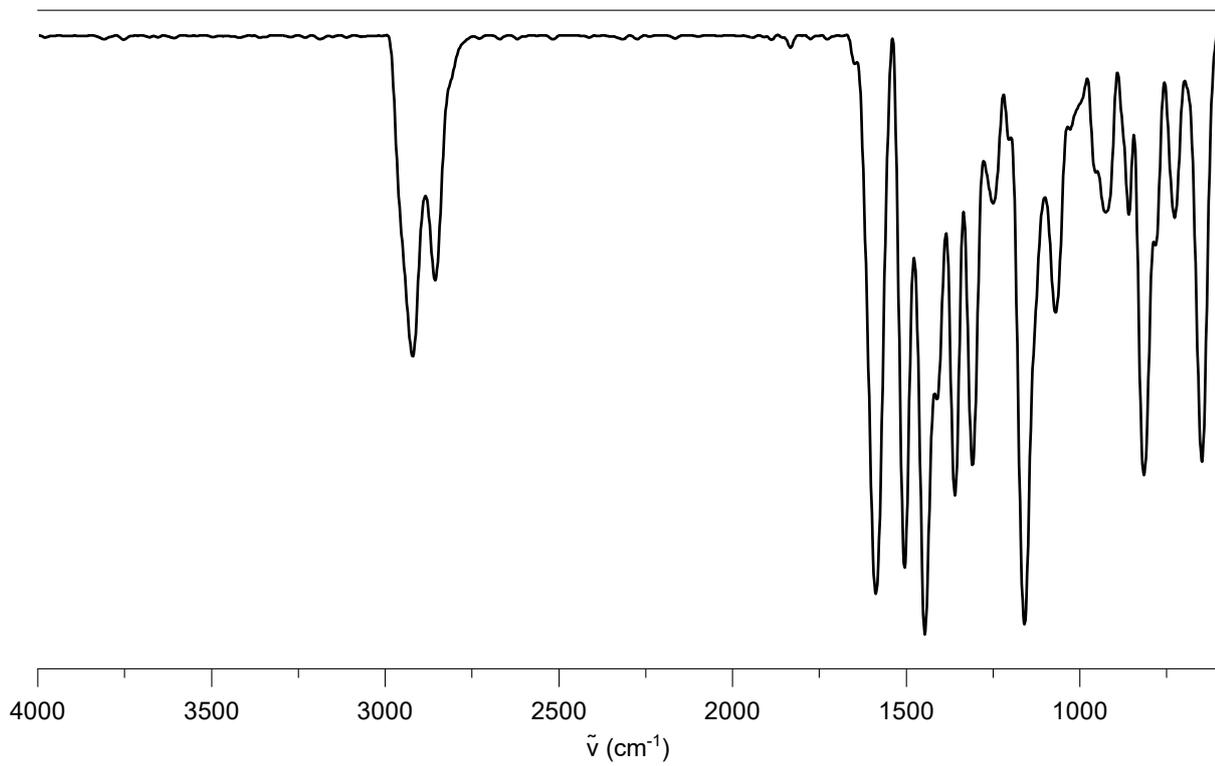
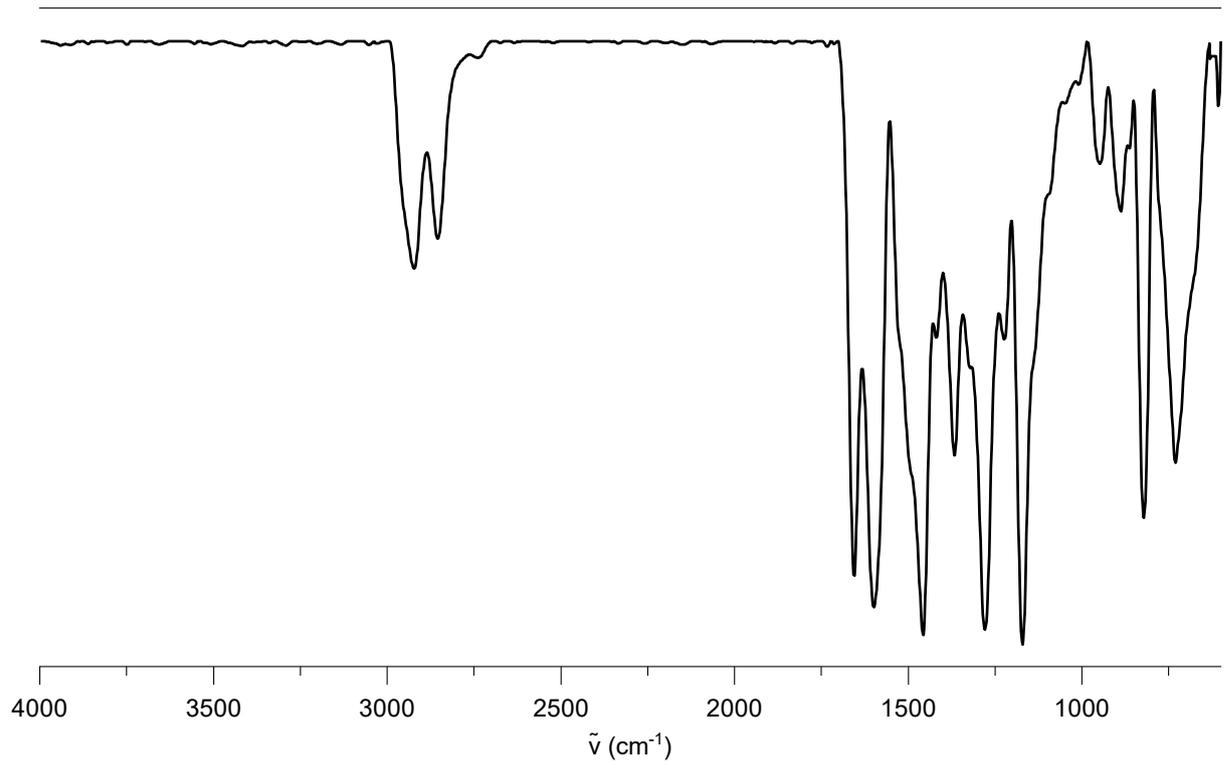


Abbildung 187 ATR-IR-Spektrum der Verbindung **Pt-84**.

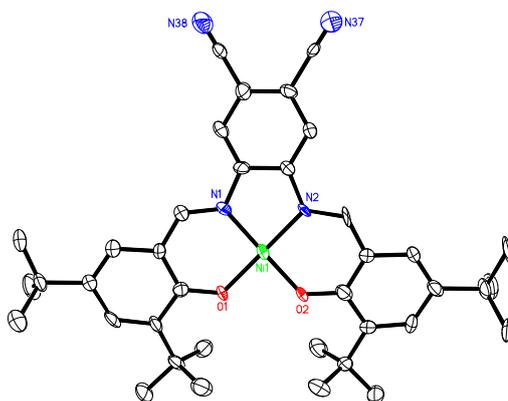


**Abbildung 188** ATR-IR-Spektrum der Verbindung **Pt-82**.

### 3. Kristallstrukturdaten

Im Folgenden sind die Strukturparameter nicht publizierter Verbindungen aufgelistet. Bereits veröffentlichte Festkörperstrukturen können in der Cambridge Structural Database (CSD) unter folgenden CCDC-Nummern abgerufen werden:

**Ni-88:** 2114382; **Pt-88:** 2114381; **Pt-91:** 2114383



**Abbildung 189** ORTEP-Plot der Verbindung CN-41 mit Ellipsoiden 30%-iger Wahrscheinlichkeit.

Verbindung	<b>CN-41</b>
Summenformel	$C_{40}H_{50}N_4NiO_3S$
Molmasse	725.61
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Z	2
Gitterkonstanten	$a = 5.9211(7)$ Å $\alpha = 80.995(3)^\circ$ $b = 18.085(2)$ Å $\beta = 81.841(3)^\circ$ $c = 18.608(2)$ Å $\gamma = 88.401(3)^\circ$
Zellvolumen	$1948.1(4)$ Å <sup>3</sup>
Dichte (berechnet)	$1.237$ g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient $\mu$	$0.592$ mm <sup>-1</sup>
Kristallform	brick
Kristallgröße	$0.091 \times 0.072 \times 0.051$ mm <sup>3</sup>
Kristallfarbe	red
Gemessener Theta-Bereich	1.119 bis $19.768^\circ$
Indexgrenzen	$-5 \leq h \leq 5, -17 \leq k \leq 17, -17 \leq l \leq 17$
Gemessene Reflexe	12474
Unabhängige Reflexe	3525 (R(int) = 0.0837)
Beobachtete Reflexe	2270 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.96 and 0.80
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Restraints/Parameter	3525 / 546 / 456
Goodness-of-fit an $F^2$	1.05
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0.055, wR2 = 0.124$
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	0.33 und $-0.38$ eÅ <sup>-3</sup>

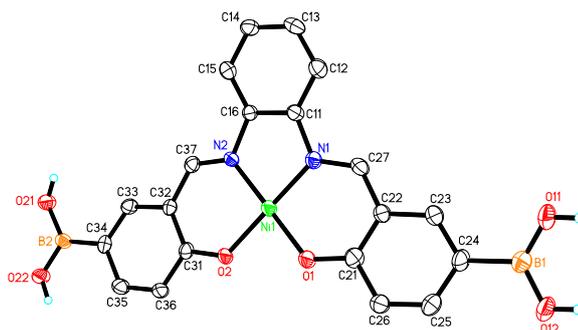


Abbildung 190 ORTEP-Plot der Verbindung **72** mit Ellipsoiden 30%-iger Wahrscheinlichkeit.

Verbindung	<b>72</b>
Summenformel	$C_{26}H_{32}B_2N_4NiO_9$
Molmasse	624.88
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Z	4
Gitterkonstanten	$a = 16.1233(13)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 8.0281(7)$ Å $\beta = 95.367(2)^\circ$ $c = 21.7553(19)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$2803.7(4)$ Å <sup>3</sup>
Dichte (berechnet)	$1.480$ g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient $\mu$	$0.752$ mm <sup>-1</sup>
Kristallform	plate
Kristallgröße	$0.238 \times 0.078 \times 0.014$ mm <sup>3</sup>
Kristallfarbe	orange
Gemessener Theta-Bereich	1.268 bis 26.435 °
Indexgrenzen	$-20 \leq h \leq 18$ , $-9 \leq k \leq 10$ , $-26 \leq l \leq 27$
Gemessene Reflexe	19034
Unabhängige Reflexe	5761 (R(int) = 0.0911)
Beobachtete Reflexe	3399 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.96 and 0.87
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Restraints/Parameter	5761 / 15 / 407
Goodness-of-fit an $F^2$	1.01
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	R1 = 0.056, wR2 = 0.094
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	0.38 und $-0.35$ eÅ <sup>-3</sup>



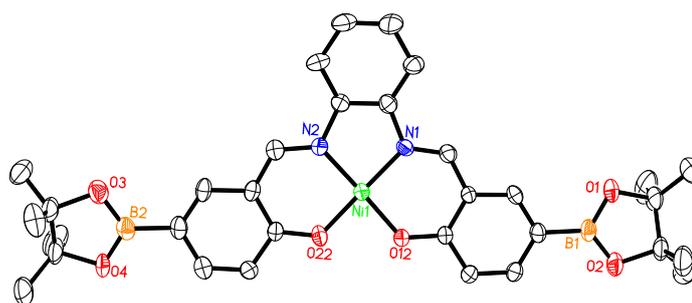


Abbildung 192 ORTEP-Plot der Verbindung Ni-65 mit Ellipsoiden 30%-iger Wahrscheinlichkeit.

Verbindung	<b>Ni-65</b>
Summenformel	$C_{35.33}H_{46}B_2N_2NiO_{7.67}S_{1.67}$
Molmasse	755.17
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Pc
Z	6
Gitterkonstanten	$a = 11.5511(7)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 23.8167(16)$ Å $\beta = 101.680(2)^\circ$ $c = 21.2648(14)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$5729.0(6)$ Å <sup>3</sup>
Dichte (berechnet)	1.313 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.649 mm <sup>-1</sup>
Kristallform	plank
Kristallgröße	0.090 x 0.075 x 0.052 mm <sup>3</sup>
Kristallfarbe	red
Gemessener Theta-Bereich	1.710 bis 25.117 °
Indexgrenzen	-13 ≤ h ≤ 13, -28 ≤ k ≤ 28, -25 ≤ l ≤ 25
Gemessene Reflexe	51599
Unabhängige Reflexe	20046 (R(int) = 0.1583)
Beobachtete Reflexe	9655 (I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.97 and 0.79
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten/Restraints/Parameter	20046 / 5110 / 1351
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	0.98
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.093, wR2 = 0.217
Flack-Parameter	0.08(2)
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	2.94 und -0.59 eÅ <sup>-3</sup>

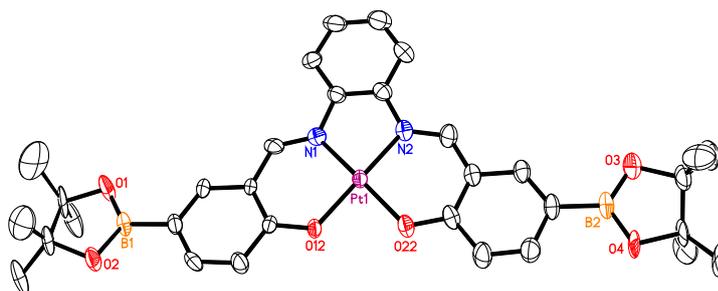


Abbildung 193 ORTEP-Plot der Verbindung **Pt-65** mit Ellipsoiden 30%-iger Wahrscheinlichkeit.

Verbindung	<b>Pt-65</b>
Summenformel	$C_{34.67}H_{44}B_2N_2O_{7.33}PtS_{1.33}$
Molmasse	865.51
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Pc
Z	6
Gitterkonstanten	$a = 11.5922(2)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 23.9505(3)$ Å $\beta = 101.676(1)^\circ$ $c = 21.3411(3)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$5802.52(15)$ Å <sup>3</sup>
Dichte (berechnet)	1.486 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient $\mu$	3.746 mm <sup>-1</sup>
Kristallform	plate
Kristallgröße	0.179 x 0.063 x 0.022 mm <sup>3</sup>
Kristallfarbe	orange
Gemessener Theta-Bereich	0.850 bis 26.766 °
Indexgrenzen	$-14 \leq h \leq 14$ , $-30 \leq k \leq 30$ , $-27 \leq l \leq 27$
Gemessene Reflexe	78915
Unabhängige Reflexe	24588 (R(int) = 0.1004)
Beobachtete Reflexe	17085 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.91 and 0.78
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Restraints/Parameter	24588 / 5031 / 1316
Goodness-of-fit on $F^2$	1.03
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	R1 = 0.072, wR2 = 0.175
Flack-Parameter	0.202(8)
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	6.16 und -1.51 eÅ <sup>-3</sup>

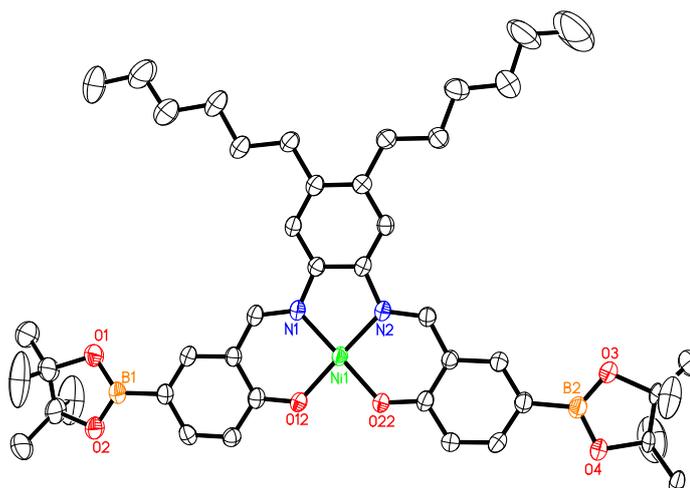


Abbildung 194 ORTEP-Plot der Verbindung Ni-81 mit Ellipsoiden 30%-iger Wahrscheinlichkeit.

Verbindung	<b>Ni-81</b>
Summenformel	$C_{45}H_{62}B_2Cl_2N_2NiO_6$
Molmasse	878.19
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Z	4
Gitterkonstanten	$a = 7.9491(3)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 18.8807(6)$ Å $\beta = 97.3456(15)^\circ$ $c = 30.7967(10)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$4584.2(3)$ Å <sup>3</sup>
Dichte (berechnet)	1.272 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.587 mm <sup>-1</sup>
Kristallform	needle
Kristallgröße	0.350 x 0.032 x 0.028 mm <sup>3</sup>
Kristallfarbe	red
Gemessener Theta-Bereich	1.333 bis 26.604 °
Indexgrenzen	$-10 \leq h \leq 10$ , $-23 \leq k \leq 23$ , $-38 \leq l \leq 38$
Gemessene Reflexe	60428
Unabhängige Reflexe	9575 (R(int) = 0.1170)
Beobachtete Reflexe	5913 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.96 and 0.85
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Restraints/Parameter	9575 / 484 / 554
Goodness-of-fit an $F^2$	1.04
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	R1 = 0.061, wR2 = 0.140
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	0.69 und -0.53 eÅ <sup>-3</sup>

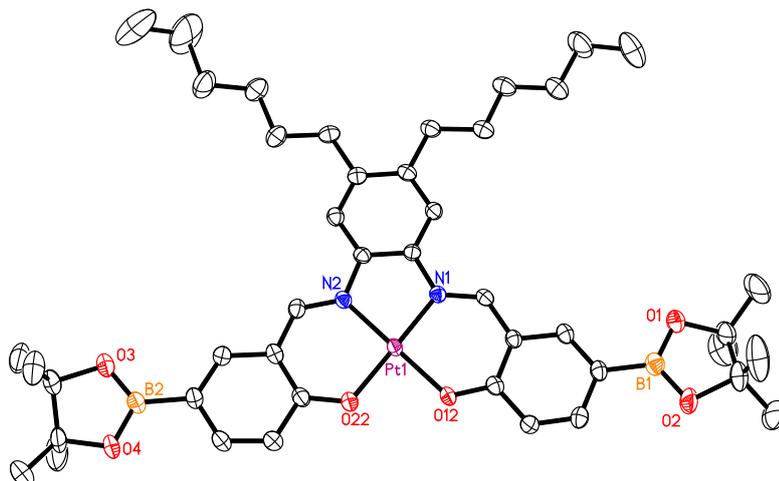


Abbildung 195 ORTEP-Plot der Verbindung **Pt-81** mit Ellipsoiden 30%-iger Wahrscheinlichkeit.

Verbindung	<b>Pt-81</b>
Summenformel	$C_{45}H_{62}B_2Cl_2N_2O_6Pt$
Molmasse	1014.57
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Z	4
Gitterkonstanten	$a = 8.0632(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 18.6267(7) \text{ \AA}$ $\beta = 95.0138(7)^\circ$ $c = 31.1990(12) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$4667.9(3) \text{ \AA}^3$
Dichte (berechnet)	$1.444 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient $\mu$	$3.167 \text{ mm}^{-1}$
Kristallform	needle
Kristallgröße	$0.170 \times 0.030 \times 0.025 \text{ mm}^3$
Kristallfarbe	orange
Gemessener Theta-Bereich	1.310 bis $30.050^\circ$
Indexgrenzen	$-11 \leq h \leq 11, -26 \leq k \leq 26, -43 \leq l \leq 43$
Gemessene Reflexe	103379
Unabhängige Reflexe	13694 ( $R(\text{int}) = 0.0831$ )
Beobachtete Reflexe	9912 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.94 and 0.80
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Restraints/Parameter	13694 / 955 / 662
Goodness-of-fit an $F^2$	1.01
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0.035, wR2 = 0.064$
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	0.58 und $-0.69 \text{ e\AA}^{-3}$

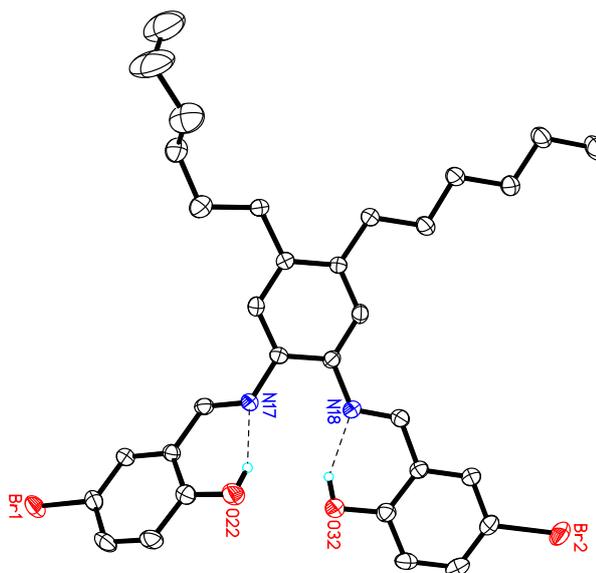


Abbildung 196 ORTEP-Plot der Verbindung **83** mit Ellipsoiden 30%-iger Wahrscheinlichkeit.

Verbindung	<b>83</b>
Summenformel	$C_{32}H_{38}Br_2N_2O_2$
Molmasse	642.46
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Z	4
Gitterkonstanten	$a = 6.3579(2)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 40.0434(11)$ Å $\beta = 95.7827(11)^\circ$ $c = 11.6385(4)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$2947.99(16)$ Å <sup>3</sup>
Dichte (berechnet)	$1.448$ g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient $\mu$	$2.781$ mm <sup>-1</sup>
Kristallform	plank
Kristallgröße	$0.245 \times 0.060 \times 0.024$ mm <sup>3</sup>
Kristallfarbe	orange
Gemessener Theta-Bereich	1.017 bis $26.769^\circ$
Indexgrenzen	$-8 \leq h \leq 8$ , $-50 \leq k \leq 50$ , $-14 \leq l \leq 14$
Gemessene Reflexe	38671
Unabhängige Reflexe	6265 ( $R(\text{int}) = 0.0642$ )
Beobachtete Reflexe	4849 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.93 and 0.80
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Restraints/Parameter	6265 / 0 / 353
Goodness-of-fit an $F^2$	1.03
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0.040$ , $wR2 = 0.083$
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	0.80 und $-0.44$ eÅ <sup>-3</sup>

#### 4. Pulverdiffraktogramme

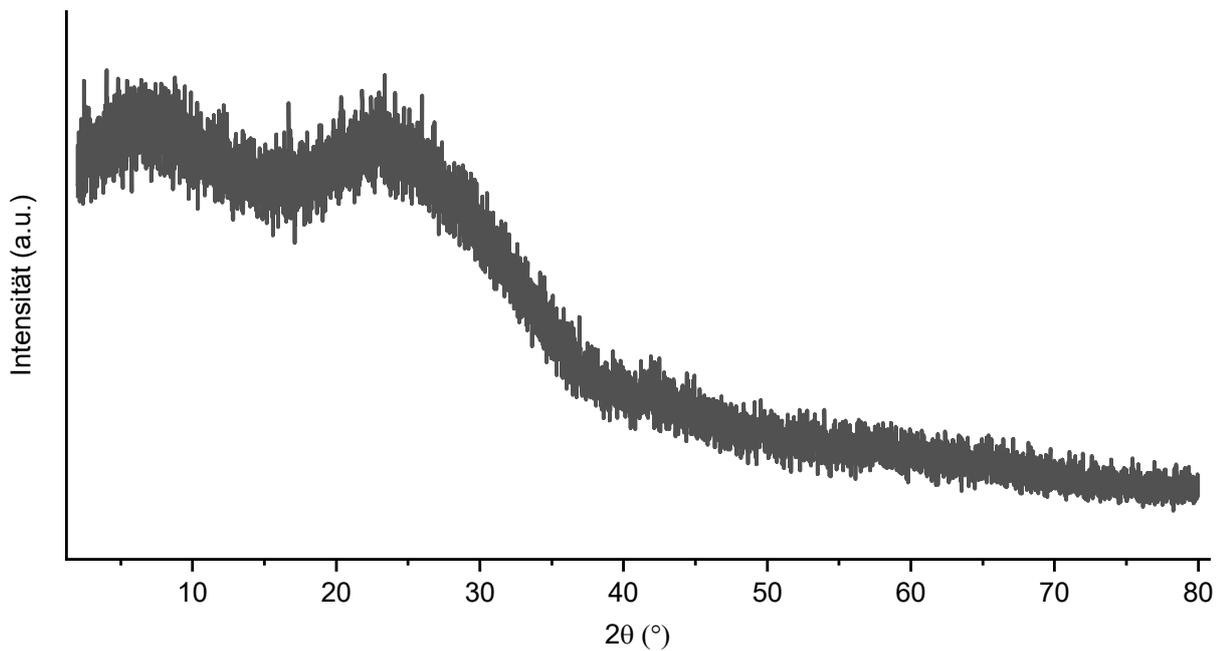


Abbildung 197 Pulverdiffraktogramm der Verbindung der Tiefdruck-NiCOF-Synthese.

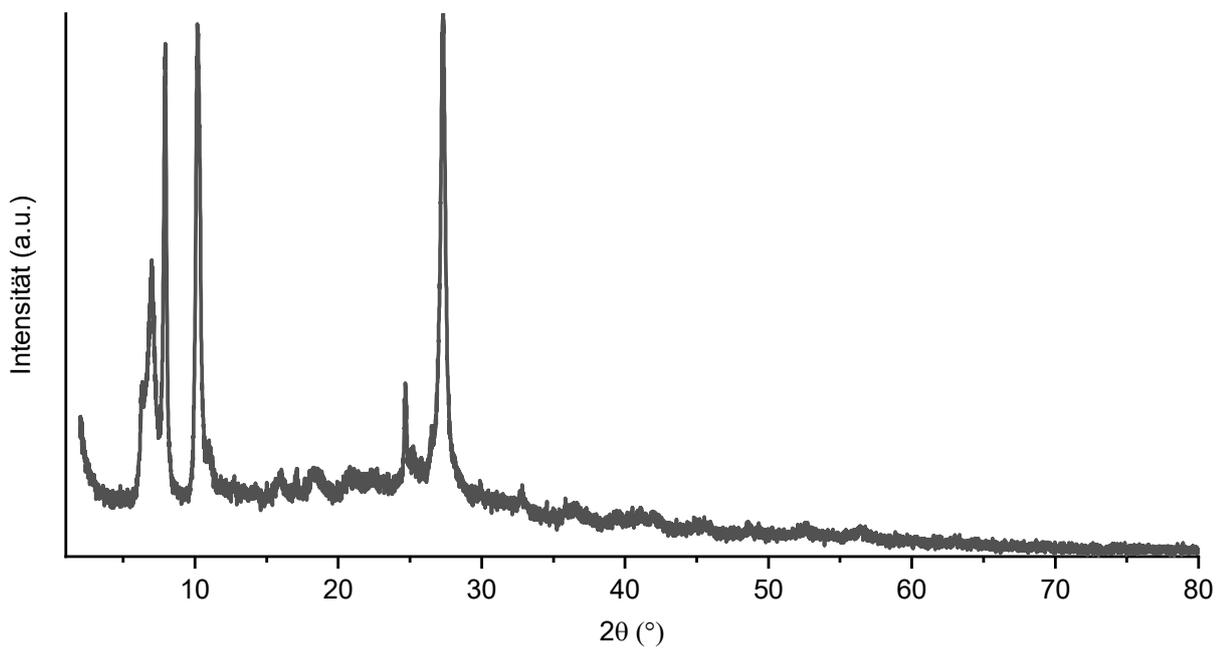


Abbildung 198 Pulverdiffraktogramm der Verbindung 72.

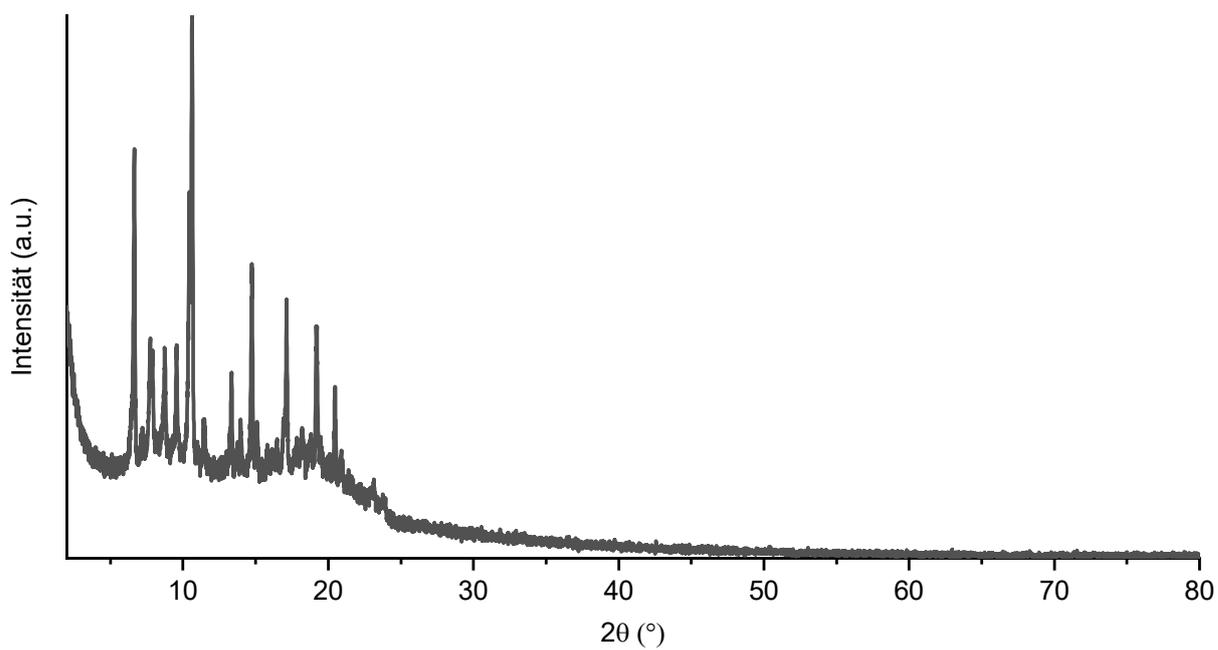


Abbildung 199 Pulverdiffraktogramm der Verbindung der Vial-NiCOF-Synthese in Ethanol.

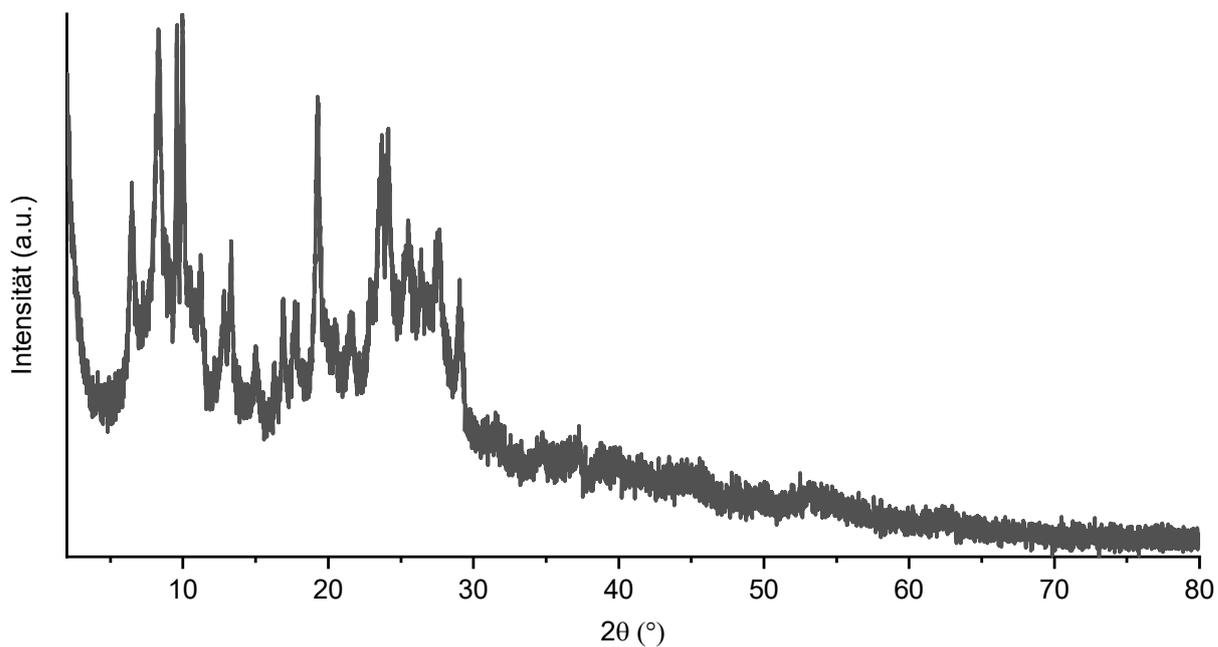


Abbildung 200 Pulverdiffraktogramm der Verbindung der Vial-NiCOF-Synthese in Methanol.

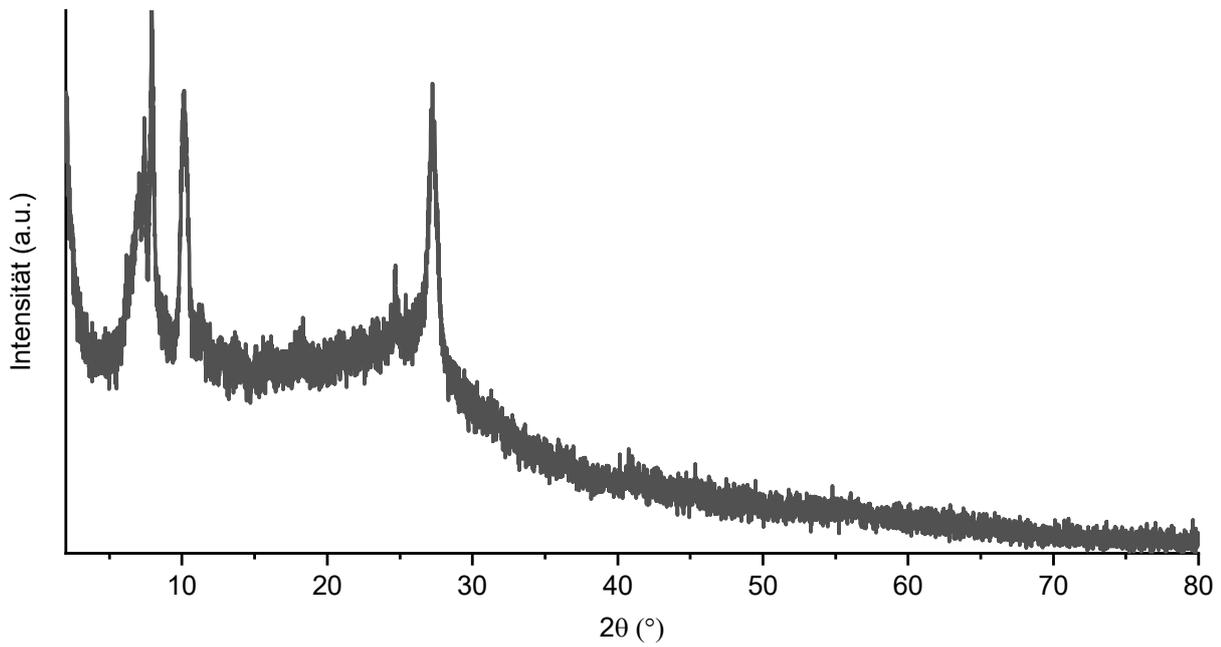


Abbildung 201 Pulverdiffraktogramm der Verbindung der Mikrowellen-NiCOF-Synthese.

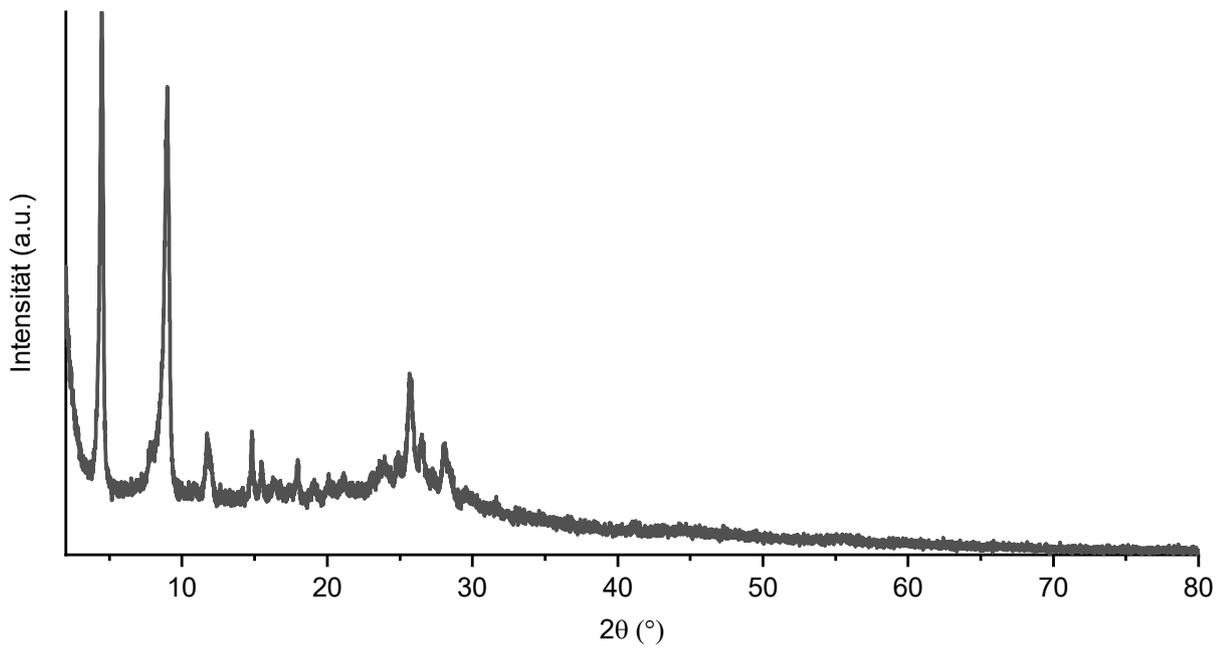


Abbildung 202 Pulverdiffraktogramm der Verbindung  $B_3O_3$ -NiCOF.

## 5. Gassorptionsdaten

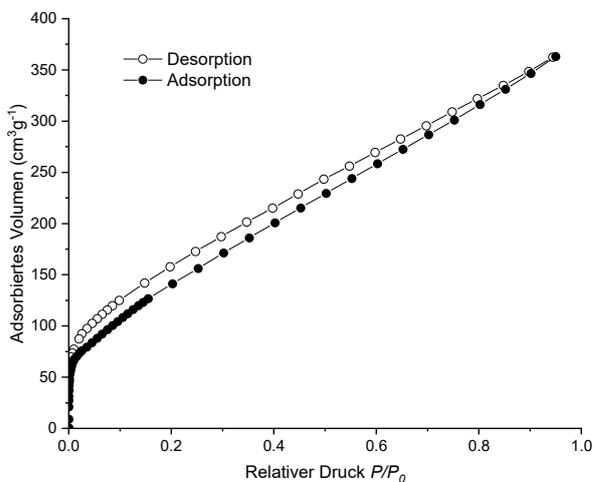


Abbildung 203 N<sub>2</sub>-Isotherme von CF<sub>3</sub>-42 bei 77 K.

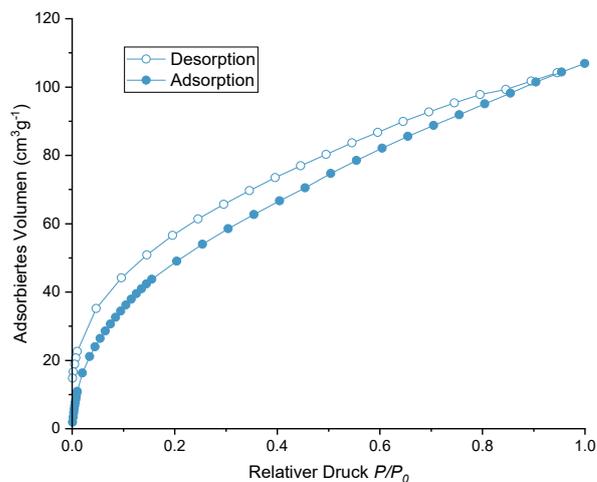


Abbildung 204 H<sub>2</sub>-Isotherme von CF<sub>3</sub>-42 bei 77 K.

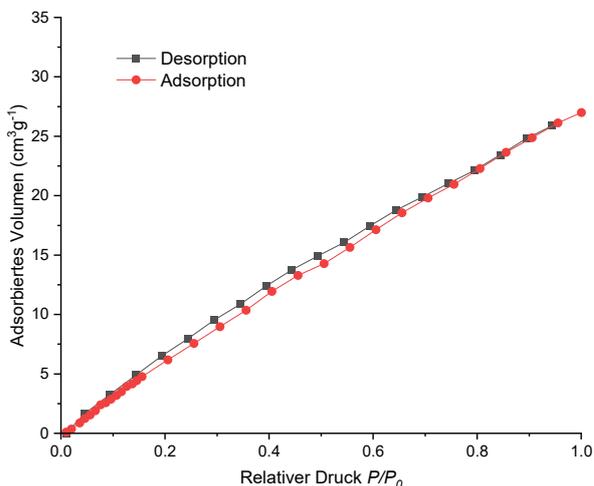


Abbildung 205 CH<sub>4</sub>-Isotherme von CF<sub>3</sub>-42 bei 273 K.

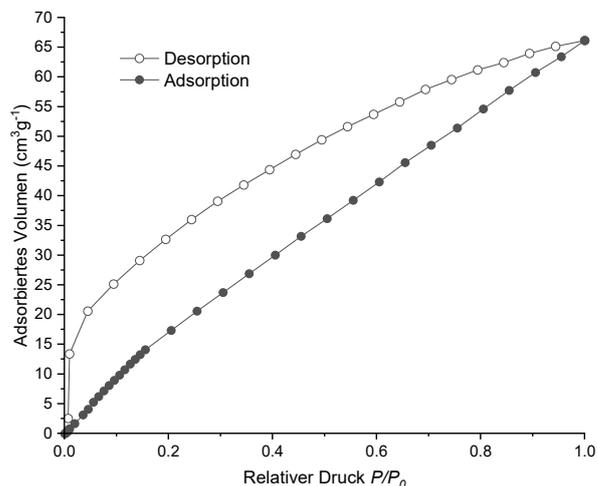


Abbildung 206 CO<sub>2</sub>-Isotherme von CF<sub>3</sub>-42 bei 273 K.

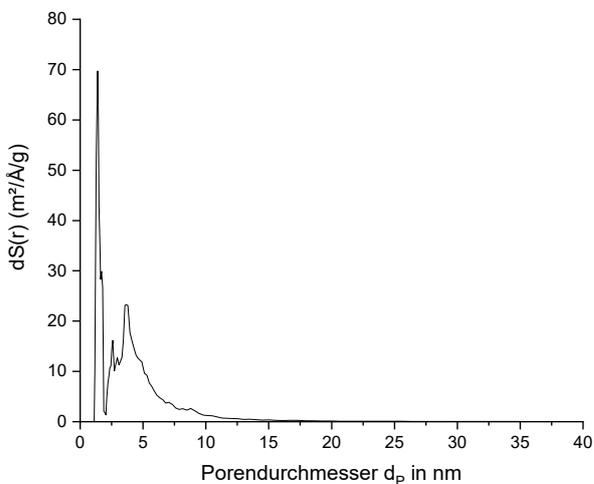


Abbildung 207 Porendurchmesser von CF<sub>3</sub>-42 nach NLDFT.

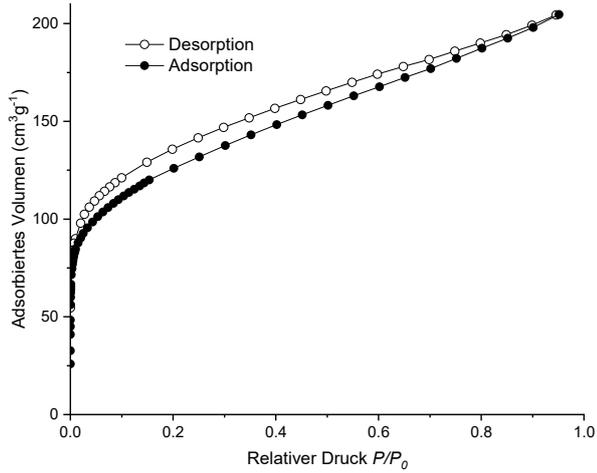


Abbildung 208 N<sub>2</sub>-Isotherme von Me-42 bei 77 K.

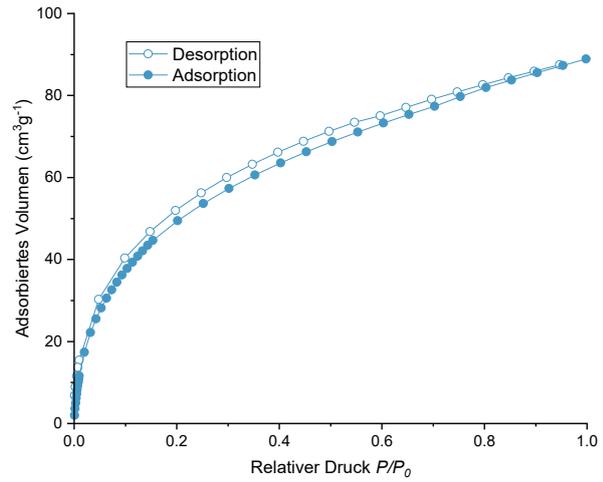


Abbildung 209 H<sub>2</sub>-Isotherme von Me-42 bei 77 K.

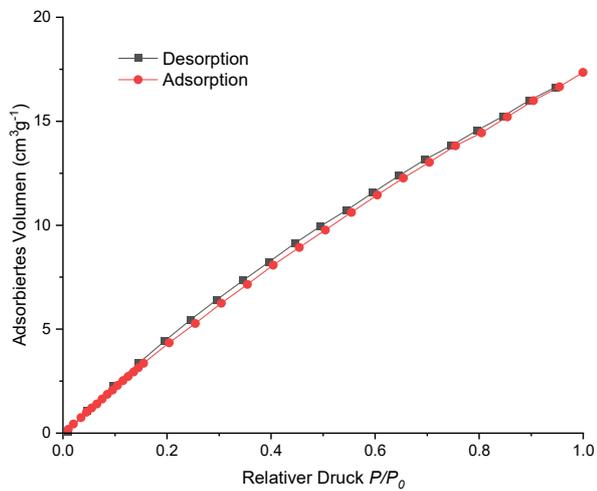


Abbildung 210 CH<sub>4</sub>-Isotherme von Me-42 bei 273 K.

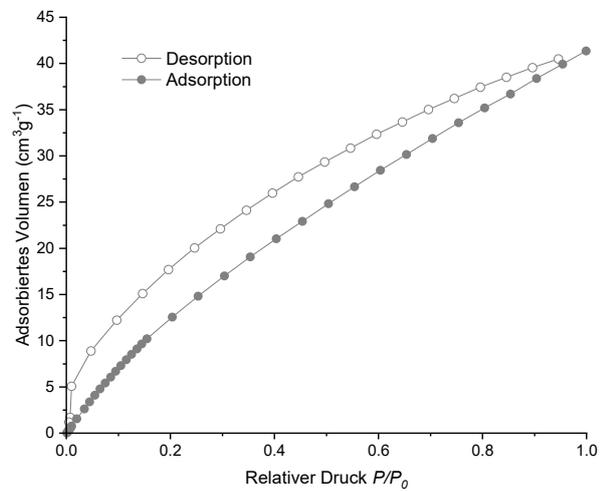


Abbildung 211 CO<sub>2</sub>-Isotherme von Me-42 bei 273 K.

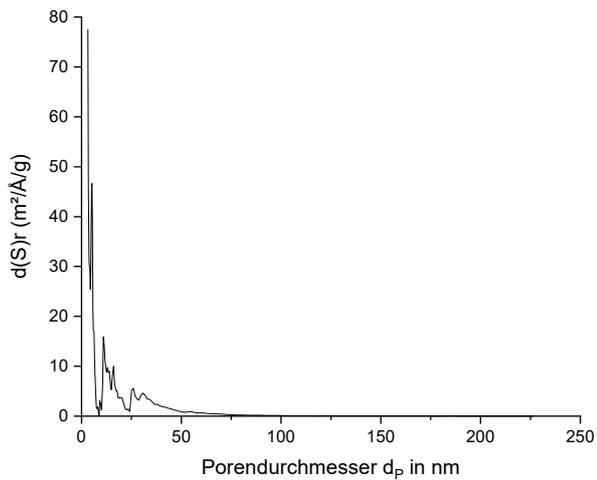


Abbildung 212 Porendurchmesser von Me-42 nach QSDFT.

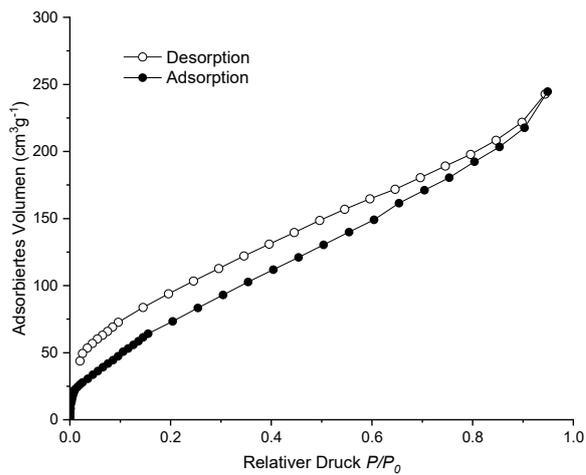
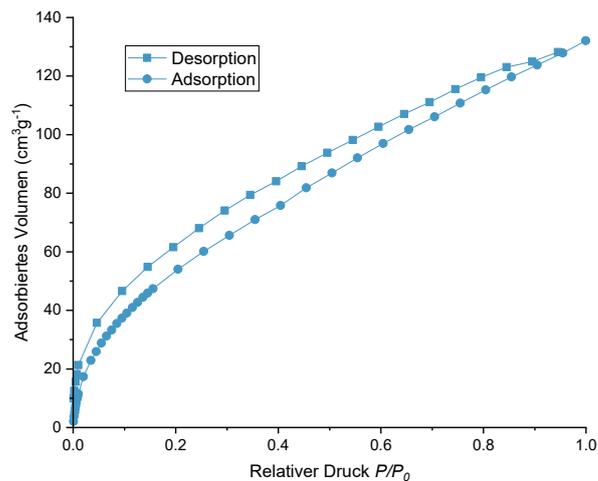
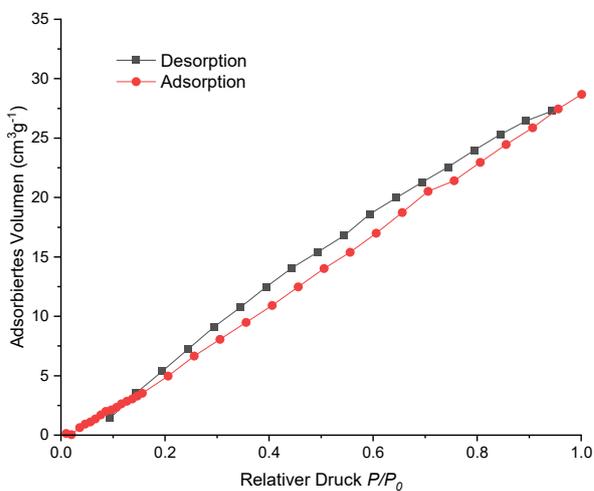
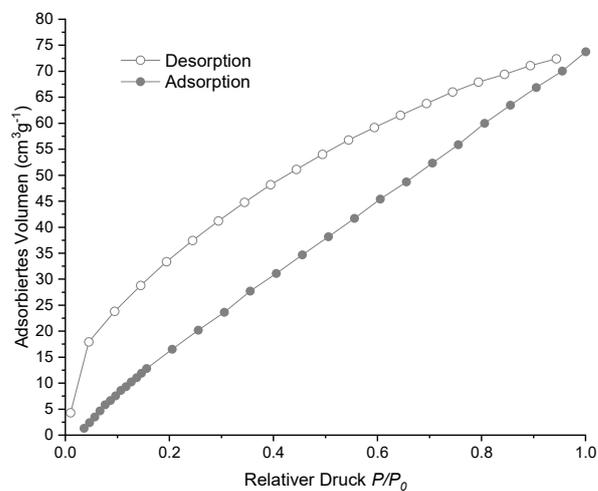
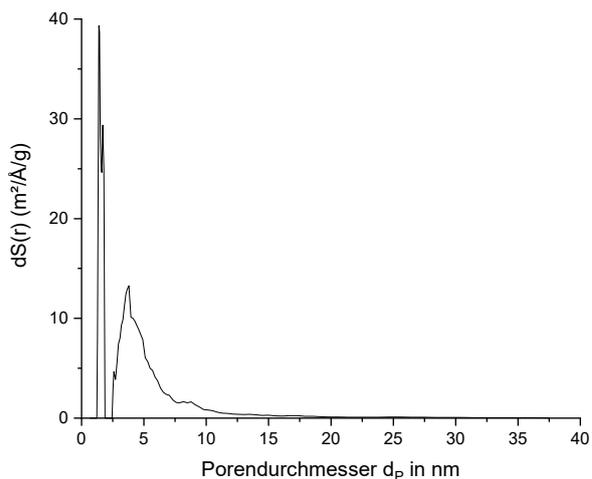
Abbildung 213 N<sub>2</sub>-Isotherme von CN-42 bei 77 K.Abbildung 214 H<sub>2</sub>-Isotherme von CN-42 bei 77 K.Abbildung 215 CH<sub>4</sub>-Isotherme von CN-42 bei 273 K.Abbildung 216 CO<sub>2</sub>-Isotherme von CN-42 bei 273 K.

Abbildung 217 Porendurchmesser von CN-42 nach NLDFT.

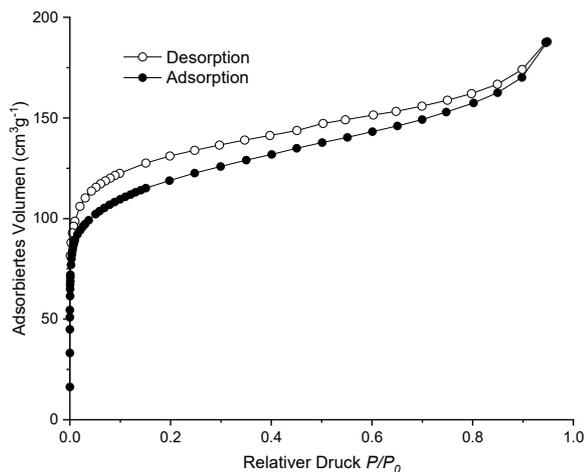


Abbildung 218 N<sub>2</sub>-Isotherme von Ni-44 bei 77 K.

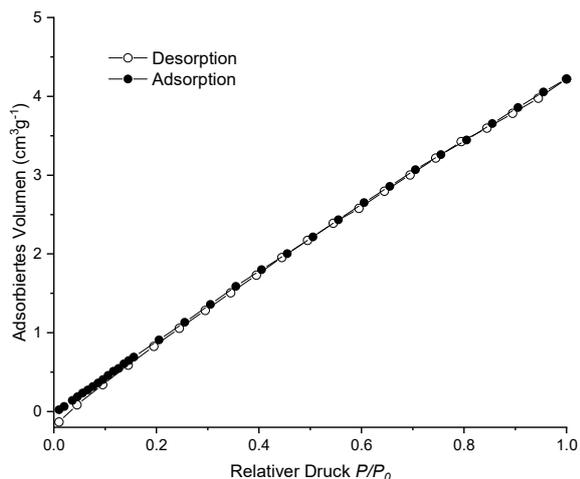


Abbildung 219 N<sub>2</sub>-Isotherme von Ni-44 bei 273 K.

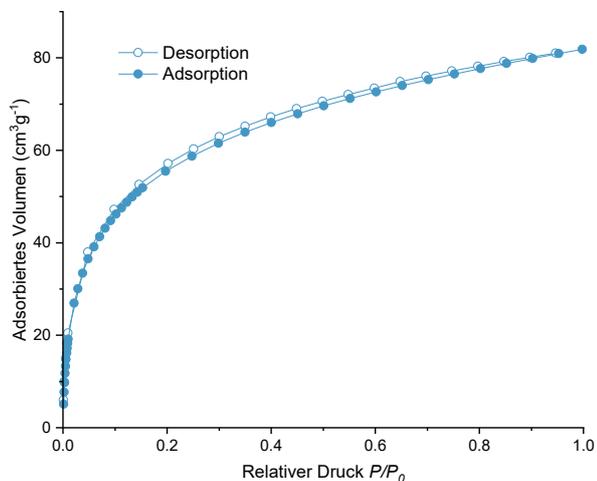


Abbildung 220 H<sub>2</sub>-Isotherme von Ni-44 bei 77 K.

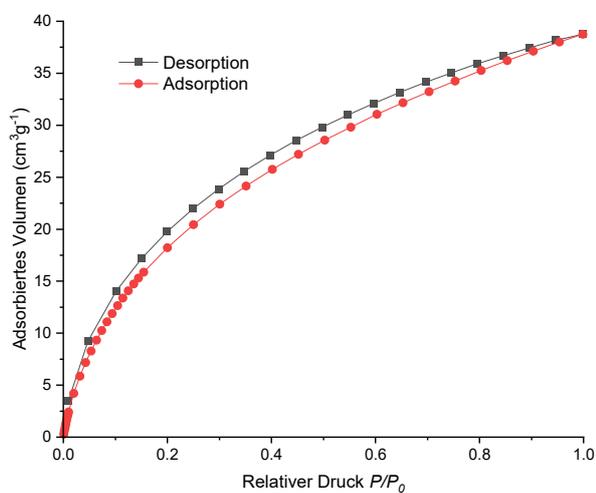


Abbildung 221 CO<sub>2</sub>-Isotherme von Ni-44 bei 273 K.

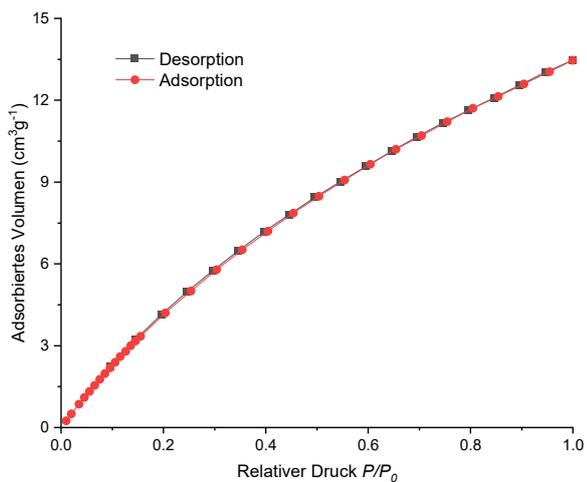


Abbildung 222 CH<sub>4</sub>-Isotherme von Ni-44 bei 273 K..

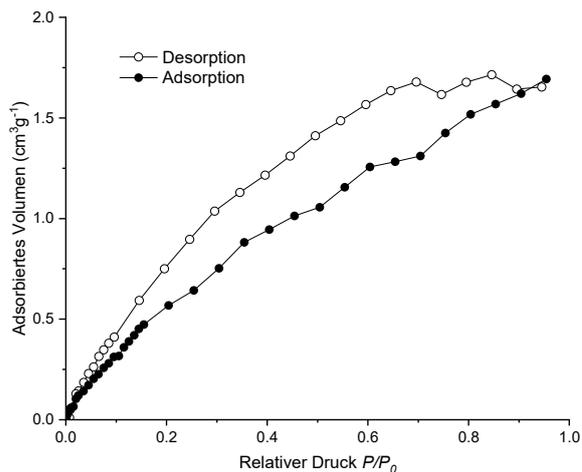


Abbildung 223 N<sub>2</sub>-Isotherme von Cu-44 bei 77 K.

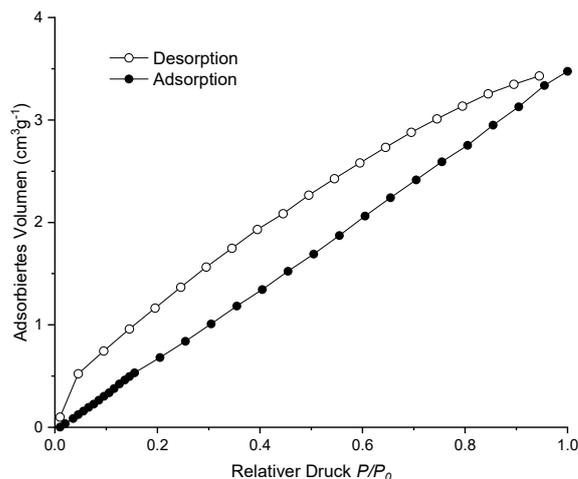


Abbildung 224 N<sub>2</sub>-Isotherme von Cu-44 bei 273 K.

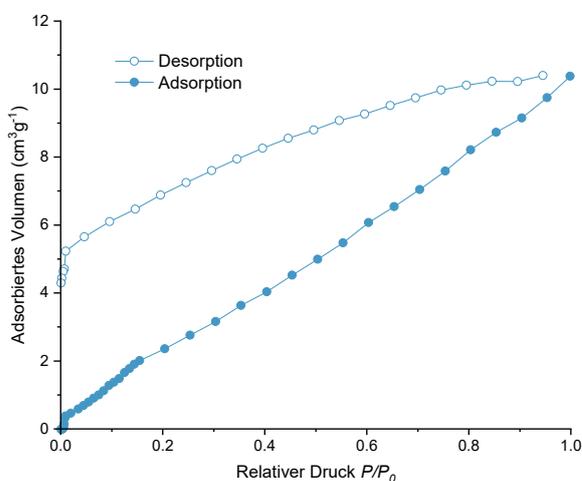


Abbildung 225 H<sub>2</sub>-Isotherme von Cu-44 bei 77 K.

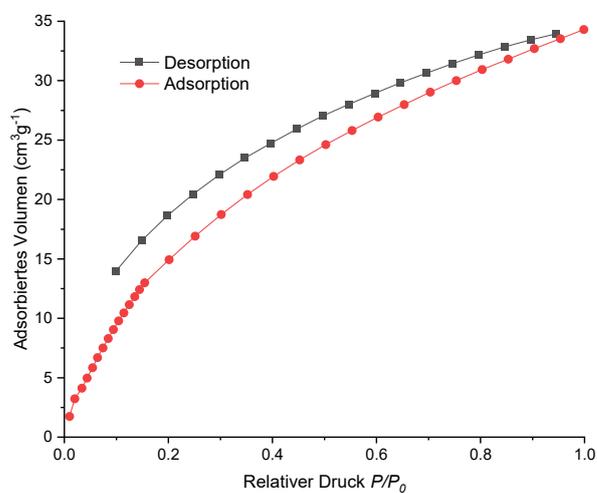


Abbildung 226 CO<sub>2</sub>-Isotherme von Cu-44 bei 273 K.

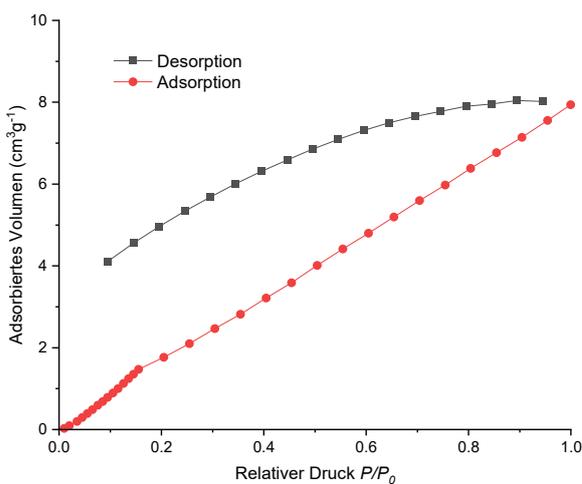


Abbildung 227 CH<sub>4</sub>-Isotherme von Cu-44 bei 273 K..

## Anhang zu Kapitel 3.4

Tabelle 6 Bedingungen für das Screening zur Synthese eines Boronsäureester-COFs

Eintrag	Lösungsmittel	T (°C)	t
1	abs. Dioxan/Mesitylen (1:1)	100	3 d
2	abs. Dioxan	85	5 d
3	abs. Dioxan	100	3d
4	abs. Dioxan/Mesitylen (1:1)	100	3 d
5	CHCl <sub>3</sub>	70	3 d
6	abs. MeOH	70	3 d
7	abs. THF	70	3 d
8	EtOH	85	3 d
9	MeCN	85	3 d
10	abs. DMF	160	3 d
11	abs. DMF	180	3 d
12	abs. DMF	120	3 d
13	abs. Dioxan/Mesitylen (1:1), MeOH kat.	100	4 d
14	abs. Dioxan/Mesitylen (1:1), THF kat.	100	4 d
15	abs. THF/Mesitylen (4:1)	100	3 d
16	HPLC grade MeCN	100	5 d
17	MeOH	100	3 d
18	EtOH	100	3 d
19	abs. THF/abs. Dioxan/Mesitylen (1:1:1)	100	3 d
20	abs. THF/abs. Dioxan/Mesitylen (1:1:1)	100	4 d
21	abs. Dioxan/Mesitylen (1:1)	100	3 d
22	abs. THF/abs. Dioxan/Mesitylen (1:3:3)	100	3 d
23	abs. THF/abs. Dioxan/Mesitylen (1:3:3)	120	3 d
24	2-Propanol	100	3 d
25	abs. Aceton	100	3 d
26	abs. Aceton/Mesitylen (1:1)	100	5 d
27	abs. Dioxan	100	3 d
28	abs. Dioxan/Mesitylen (1:1)	100	3 d
29	abs. Dioxan/Mesitylen (4:1)	100	3 d
30	abs. THF	100	3 d
31	abs. THF	100	3 d

---

32	abs. THF/abs. Dioxan/Mesitylen (1:1:1)	100	3 d
33	abs. THF/Mesitylen (4:1)	100	3 d
34	abs. Toluol	110	3 d
35	HPLC grade MeCN	100	3 d
36	HPLC grade MeCN/Mesitylen (1:1)	100	4 d
37	MeCN/abs. Dioxan/Mesitylen (20:4:1)	100	3 d
38	Toluol	100	4 d

## 6. Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
a.u.	engl.: <i>Arbitrary unit</i>
BET	Brunauer-Emmett-Teller(-Theorie)
CCDC	engl.: <i>The Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
CMP	engl.: <i>Conjugated Microporous Polymer</i>
COF	engl.: <i>Covalent Organic Framework</i>
CSD	Cambridge Structural Database
dba	Dibenzylidenacetone
DCC	engl.: <i>Dynamic Covalent Chemistry</i>
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DMAC	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
$d_p$	Porendurchmesser
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
ESR	Elektronenspin-Resonanz-Spektroskopie
EtOH	Ethanol
EWG	engl.: electron withdrawing group
HCP	engl.: Hyper-crosslinked Polymer
HHTP	2,3,6,7,10,11-Hexahydroxytriphenylen
HKUST	Hong Kong University of Science and Technology
HMBC	engl.: Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HOMO	engl.: Highest Occupied Molecular Orbital
HPLC	engl.: High Performance Liquid Chromatography
HR	engl.: High Resolution
HSQC	engl.: Heteronuclear Single Quantum Coherence
IAST	engl.: Ideal Adsorbed Solution Theory
IMFV	Internes molekulares freies Volumen
IR	Infrarot
IRMOF	engl.: Isorecticular MOF
IUPAC	engl.: International Union of Pure and Applied Chemistry
LUMO	engl.: Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MALDI	Matrix-Assistierte Laser-Desorptions-Ionisierung
MaSOF	engl.: Metal assisted Salphen Organic Framework
MeOH	Methanol
MLCT	engl.: metal to ligand charge transfer
MOF	engl.: „Metal Organic Framework“
MS	Massenspektrometrie
$\mu\text{m}$	Mikrometer
$\mu\text{W}$	Mikrowelle
NLDFT	Nicht-lineare DFT

---

NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
NMR	engl.: Nuclear Magnetic Resonance
NU	Northwestern University
ORTEP	engl.: Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
PAF	engl.: Porous Aromatic Framework
PHOLED	engl.: phosphorescent organic light-emitting device
PIM	engl.: Polymer of Intrinsic Microporosity
POP	engl.: Porous Organic Polymer
PXRD	engl.: Powder X-ray diffraction; dt.: Pulver-Röntgendiffraktometrie
QSDFT	engl.: Quenched Solid DFT
REM	Rasterelektronenmikroskopie
ROP	Ringöffnungspolymerisation (engl.: ring opening polymerization)
$S_{\text{BET}}$	engl.: Specific Surface Area; Spezifische Oberfläche nach dem BET-Modell
SBA	Santa Barbara Amorphous
SBU	engl.: Secondary Building Unit
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TLC	engl.: Thin Layer Chromatography
TOF	engl.: Time of flight
UV	Ultraviolett

## 7. Danksagung

Mein großer Dank gebührt allen jenen, die mich während meiner Doktorarbeit begleitet und unterstützt haben.

Allen voran möchte ich meinem Doktorvater und Betreuer Prof. Dr. Michael Mastalerz für die interessante und herausfordernde Themenstellung und die durchgehende Unterstützung während meiner Promotion danken. Besonders bei komplexen Problemen stand er mir mit Rat und Tat zur Seite und brachte mir dabei stets Vertrauen und Geduld für meine Arbeit und mein Können entgegen.

Frau Jun.-Prof. Dr. Eva Blasco möchte ich an dieser Stelle für die freundliche Übernahme des Koreferats danken.

Ohne den gesamten Arbeitskreis Mastalerz, welcher hilfsbereiter und vielfältiger kaum hätte sein können, wäre diese Arbeit nie zustande gekommen. Egal ob in persönlichen oder wissenschaftlichen Aspekten, mir wurde stets ein offenes Ohr geschenkt und ich konnte mich mit all meinen Sorgen und Problemen an meine Kolleg\*innen wenden. Ganz besonders möchte ich in diesem Zuge natürlich meinem treuen und gut sortierten Laborpartner Alexander Galow, sowie Elisabeth Menke danken, welche mich von Tag eins an tatkräftig unterstützten.

Besonderer Dank gebührt unserem überaus kompetenten Post-Doc mittleren Alters, Dr. Richard Mudd, welcher weit mehr als nur ein Arbeitskollege in der Zeit war.

Zudem möchte ich den Teilnehmern des OCII-Praktikums und meiner Forschungspraktikantin Ina Michalsky danken, welche ich im Zuge meiner Promotion betreuen durfte und mir zeigen konnten, wie viel mir die Weitergabe von Wissen bedeutet.

Ein großes Dankeschön geht an Irene Gruber, Ute Gärtner und Janine Tornow-Geisbauer, die mir und dem gesamten Arbeitskreis in infrastruktureller und organisatorischer Hinsicht stets von großer Hilfe waren.

Selbiges gilt für die analytischen Abteilungen der Universität Heidelberg. Dabei danke ich vor allem der NMR-Abteilung von Dr. Jürgen Graf, der Kristallografie um Dr. Frank Rominger, des Teams der Massenspektrometrie um Dr. Jürgen H. Gross, sowie den freundlichen Mitarbeiterinnen der Elementaranalyse. Neben den hausinternen Angestellten möchte ich mich zudem bei den kompetenten und hilfreichen Kolleg\*innen der anderen Arbeitskreise bedanken, welche mir viele Möglichkeiten und Unterstützung boten, um meine Forschung voranzubringen. Zudem möchte ich Frau Dr. Wen-Shan Zhang vom Centre of Advanced Materials für die Messung und Auswertung der REM-Aufnahmen danken.

Des Weiteren möchte ich Dr. Sven Elbert für die unzähligen Gespräche und Spezi-Talks danken, welche immer eine Bereicherung für mich darstellten, egal ob in Fragen zu Chemie und Analytik oder auf persönlicher Ebene. Auch für die Messungen zahlreicher PXRD-Spektren möchte ich ihm und Thomas Jannack danken.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit möchte ich Alexander Galow, Tobias Kirschbaum und Mattes Holsten danken, die mir mit viel gutem Zuspruch geholfen haben.

Zu größtem Dank bin ich ohne Zweifel meinen Freunden und meiner Familie verpflichtet. Meinen Eltern danke ich besonders für das Erwecken und Fördern meiner Neugierde für die spannenden und vielfältigen Bereiche der Wissenschaften und des alltäglichen Lebens. Für die bedingungslose Liebe und Unterstützung in all den Jahren und das feste Vertrauen in meine zum Teil willkürlich wirkenden Entscheidungen. Einen nicht wegzudenkenden Teil meines Lebens stellen meine Girls United – Benny, Niklas, Jan, Nils und Milos – dar, ohne die ich nicht der wäre, der ich heute bin. Danke für all die Liebe, ihr Spinner! Selbiges gilt für meine Mitbewohner und Begleiter, allen voran Stephan und Robert, die mir immer das Gefühl geben, alles richtig zu machen im Leben. Zuletzt möchte ich meinem treuen Freund Eugen danken, ohne den das alles nicht möglich gewesen wäre. Danke für dein Vertrauen und dein unschlagbares Durchhaltevermögen!

**Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung der  
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der Universität Heidelberg**

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „*Funktionalisierte Metallsalphen  
als Bausteine für poröse Materialien und diskrete [2+3]-Käfigverbindungen*“ handelt  
es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.
2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner  
unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus  
anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.
3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder  
Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.
5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer  
unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.  
Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erkläre  
und nichts verschwiegen habe.

---

Ort und Datum

---

Unterschrift