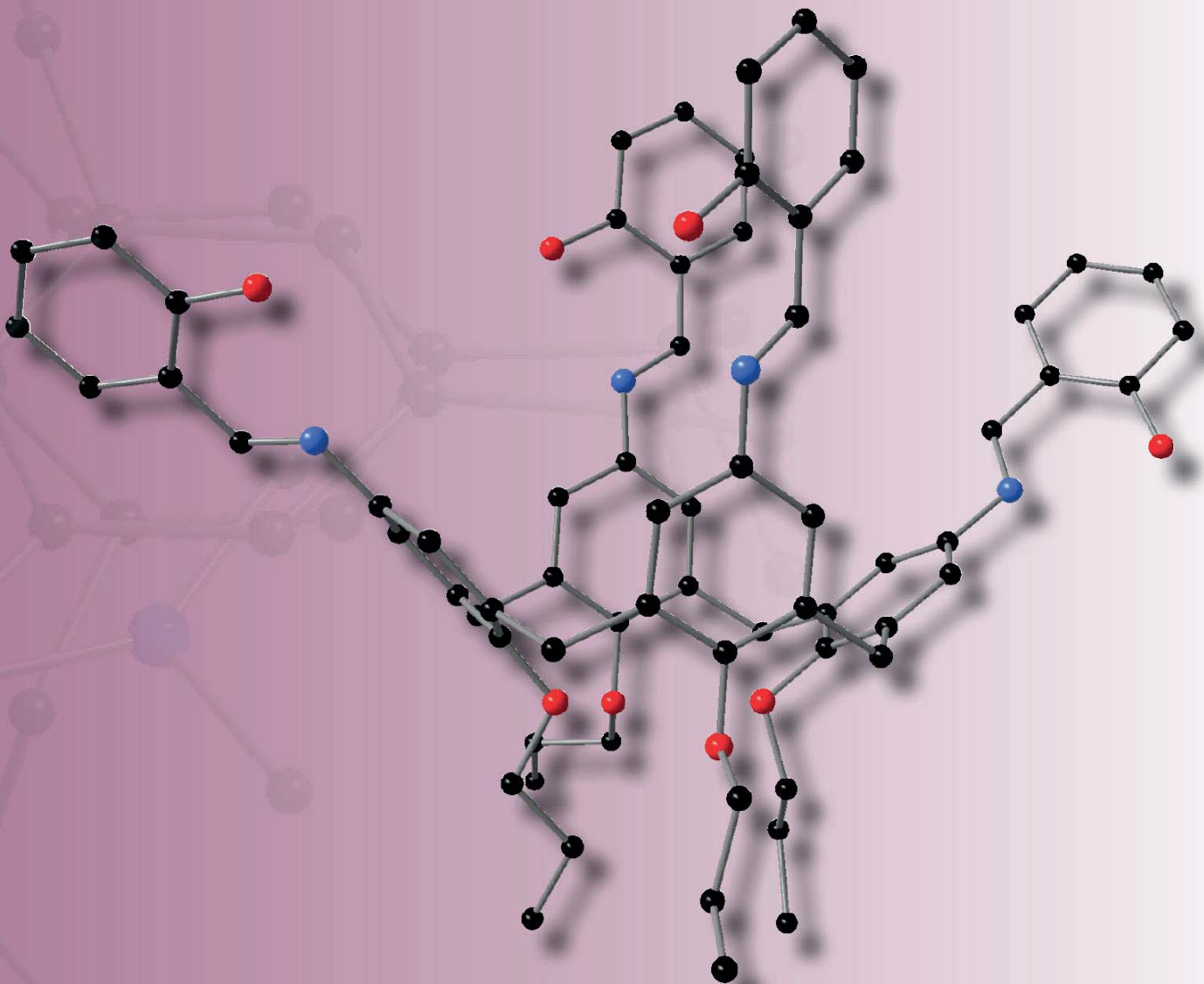


Vanessa W. Grande

**Design und Synthese neuartiger  
organischer Liganden zur gezielten Darstel-  
lung von 3d/4f-Koordinationsverbindungen**



**Cuvillier Verlag Göttingen**  
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



Design und Synthese neuerartiger organischer Liganden zur gezielten  
Darstellung von 3d/4f-Koordinationsverbindungen





**Design und Synthese neuerartiger organischer Liganden zur gezielten  
Darstellung von 3d/4f-Koordinationsverbindungen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

**DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN**

(Dr. rer. nat.)

Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Universitätsbereich

genehmigte

**DISSERTATION**

von

**Diplom-Chemikerin Vanessa Wera Grande**

aus Karlsruhe

Dekan: Prof. Dr. Peter Roesky

Referent: Prof. Dr. Annie Powell

Korreferent: Prof. Dr. Mario Ruben

Tag der mündlichen Prüfung: 16.07.2015



## **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2015

Zugl.: Karlsruhe (KIT), Univ., Diss., 2015

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2015

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2015

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-9114-9

eISBN 978-3-7369-8114-0



## FÜR MEINE ELTERN

„Ein Gelehrter in seinem Laboratorium ist nicht nur ein Techniker; Er steht auch vor den  
Naturgesetzen wie ein Kind vor der Märchenwelt.“

Marie Curie (1867 bis 1934), Physikerin und Chemikerin, 1903 Nobelpreis Physik, 1911 Chemie.



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 1. August 2012 bis zum 3. Juni 2015 am Institut für Anorganische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) unter der Leitung von Frau Prof. Dr. Annie Powell durchgeführt.

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet sowie Zitate kenntlich gemacht zu haben. Die Dissertation wurde bisher an keiner anderen Hochschule oder Universität eingereicht.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Kurzzusammenfassung</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Einleitung</b> .....	<b>3</b>
<b>2.1. Supramolekulare Chemie: Definition, Entstehung</b> .....	<b>3</b>
<b>2.2. Koordinationschemie</b> .....	<b>4</b>
<b>2.3. O- und N-Donoren in der Koordinationschemie</b> .....	<b>5</b>
2.3.1. Aminoalkohole .....	6
2.3.2. Schiff-Basen .....	9
2.3.3. Catechole .....	10
<b>2.4. Calixarene</b> .....	<b>11</b>
2.4.1. Allgemeines.....	11
2.4.2. Struktur, Nomenklatur und Synthese .....	12
2.4.3. Calixarene als Liganden für die Koordinationschemie .....	14
<b>3. Ziel der Arbeit</b> .....	<b>21</b>
<b>4. Hauptteil</b> .....	<b>23</b>
<b>4.1. Synthesestrategien der Liganden</b> .....	<b>23</b>
4.1.1. Syntheserouten der Aminoalkohole .....	23
4.1.2. Syntheserouten der Schiff-Basen .....	25
4.1.3. Syntheserouten der Catechole .....	27
4.1.4. Syntheserouten der Calix[4]arene .....	28
4.1.1.1. Synthese des <i>cone p-tert</i> -Butylcalix[4]aren .....	29
4.1.1.2. Syntheseroute des <i>cone</i> 5,11,17,23-Tetraformyl-25,26,27,28-tetra- <i>n</i> -propoxy- calix[4]aren .....	29
4.1.1.3. Syntheseroute des <i>cone</i> -5,11,17,23-Tetraamino-25,26,27,28-tetra- <i>n</i> -pro- poxycalix[4]aren.....	31
4.1.1.4. Synthese der Calix[4]aren Schiff-Basen.....	33
4.1.1.5. Weitere Reaktionen .....	40





4.1.4.	Syntheserouten der größeren Calixarene.....	41
4.1.4.1.	Synthese der Calix[8]arene.....	42
<b>4.2.</b>	<b>Synthese der Koordinationsverbindungen.....</b>	<b>47</b>
4.2.1.	Allgemeines.....	47
4.2.2.	[Mn <sup>III</sup> <sub>4</sub> Tb <sup>III</sup> <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> (Lig) <sub>4</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (DMF) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] .....	49
4.2.3.	[Fe <sup>III</sup> <sub>16</sub> (O <sub>2</sub> CPh) <sub>16</sub> (OMe) <sub>32</sub> ] · 9 H <sub>2</sub> O .....	50
4.2.4.	Ln <sup>III</sup> Co <sup>II</sup> <sub>8</sub> (Ln = Eu, Gd, Tb, Dy, Er) .....	53
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>63</b>
<b>6.</b>	<b>Ausblick.....</b>	<b>67</b>
<b>7.</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>69</b>
<b>7.1.</b>	<b>Materialien und Vorgehensweisen.....</b>	<b>69</b>
7.1.1.	Präparative Verfahren, Reagenzien und Lösungsmittel.....	69
7.1.2.	Analytische Methoden.....	70
7.1.3.	Weitere Laborgeräte .....	73
<b>7.2.</b>	<b>Synthesevorschriften und analytische Daten .....</b>	<b>73</b>
7.2.1.	Synthese der Aminoalkohole .....	73
7.2.2.	Synthese der Schiff-Basen .....	75
7.2.3.	Synthese der Catechol Derivate .....	77
7.2.4.	Synthese der Calix[4]arene .....	79
7.2.5.	Synthese der Calix[6]- und Calix[8]arene.....	93
7.2.6.	Synthese der Koordinationskomplexe.....	99
<b>7.3.</b>	<b>Kristallographische Daten .....</b>	<b>101</b>
7.3.1.	<i>Cone</i> -5,11,17,23-Tetrakis(ethanol)-imido-25,26,27,28-tetra- <i>n</i> -propoxy-calix[4]aren ( <b>17</b> ).....	101
7.3.2.	<i>Cone</i> -5,11,17,23-Tetrakis(salicyl)-imido-25,26,27,28-tetra- <i>n</i> -propoxy-calix[4]aren ( <b>18</b> ).....	103
7.3.3.	<i>Cone</i> -5,11,17,23-Tetrakis(di-tert-butyl-hydroxybenzyl)-imido-25,26,27,28-tetra- <i>n</i> -propoxy-calix[4]aren ( <b>20</b> ) .....	105



7.3.4.	5,11,17,23,29,35,41,47-Octaformyl-49,50,51,52,53,54,55,56-octa- <i>n</i> -propoxy-calix[8]aren ( <b>29</b> ).....	107
7.3.5.	[Mn <sup>III</sup> <sub>4</sub> Tb <sup>III</sup> <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> (Lig) <sub>4</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (DMF) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] ( <b>32</b> ).....	109
7.3.6.	[Fe <sup>III</sup> <sub>16</sub> (O <sub>2</sub> CPh) <sub>16</sub> (OMe) <sub>32</sub> ] · 9 H <sub>2</sub> O ( <b>33</b> ) .....	111
7.3.7.	(NHEt <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> [DyCo(II) <sub>8</sub> (μ <sub>3</sub> -OH) <sub>8</sub> (μ <sub>4</sub> -OHO) <sub>2</sub> (H <sub>4</sub> Lig) <sub>2</sub> (DMF) <sub>8</sub> ] · 12DMF ( <b>34-38</b> ) .	113
<b>8.</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>117</b>
<b>9.</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>123</b>
<b>10.</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>135</b>
10.1.	Curriculum Vitae .....	135
10.2.	Wissenschaftliche Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge .....	136
10.3.	Danksagung .....	137





# 1. Kurzzusammenfassung

In der geschichtlichen Entwicklung der Koordinationschemie wurde ersichtlich, dass Struktur und Aufbau der organischen Liganden essenziell für die selbstorganisierte Synthese von neuartigen Koordinationsverbindungen ist. Durch die Verwendung von mehrzähligen *O*- und *N*-Donoren können, zusätzlich zu Chelateffekten der Liganden, Verbrückungen zwischen einzelnen Metallionen erzeugt werden.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich in erster Linie mit der Darstellung von neuartigen Liganden, die vor allem in der Zukunft eine wichtige Wahl zum Aufbau von 3d/4f-Koordinationsclustern darstellen sollen. Dabei sollte es durch die Struktur des Liganden möglich sein die kooperativen Effekte und die elektronischen Strukturen, sowie die magnetischen Phänomene von 3d/4f-Koordinationsclustern, aufzuklären.

Zu diesen Zwecken wurden verschiedene funktionalisierte Aminoalkohole und zahlreiche neue Schiff-Basen dargestellt. Dazu zählen ein Aminoalkohol-Derivat mit zwei chiralen Zentren, sowie ein mit Diethanol funktionalisiertes Pyridinderivat. Es wurden weiterhin verschiedene aromatische Schiff-Basen, sowie eine Catechol-basierte Schiff-Base dargestellt. Zudem konnten aus bereits bekannten Intermediaten vier neue Calix[4]aren- und eine Calix[8]aren-basierte Schiff-Base dargestellt werden. Die Syntheserouten der Calix[4]- und Calix[8]arene beinhalten weiterhin die Darstellung neuartiger Di-, Tri- und Octaformylcalixarene, sowie die Darstellung eines neuen Octa(hydroxymethyl)calix[8]arens.

In einigen ersten Versuchen konnten einige Calixaren-basierte Liganden zum Aufbau von homometallischen Koordinationsclustern und 3d/4f- Koordinationsverbindungen getestet werden. Dabei konnte eine zyklische  $\text{Fe}^{\text{III}}_{16}$ -Verbindung erhalten werden, bei der das verwendete Calixaren nicht in der resultierenden Struktur des Komplexes zu finden ist, sondern die zyklische Struktur des Reaktionsproduktes über einen vermutlichen Templateffekt gesteuert wird. Zudem gelang erstmals die Synthese von Koordinationskomplexen mit einzigartigen Topologien unter Verwendung von Calix[8]arenen. Es konnten Sandwichverbindungen der Form  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}_8$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$ ) erhalten werden, in denen das Lanthanoid von zwei Ligand- $\text{Co}^{\text{II}}_4$ -Einheiten umgeben wird. Mit diesen Komplexen wurden erste magnetische Messungen durchgeführt.



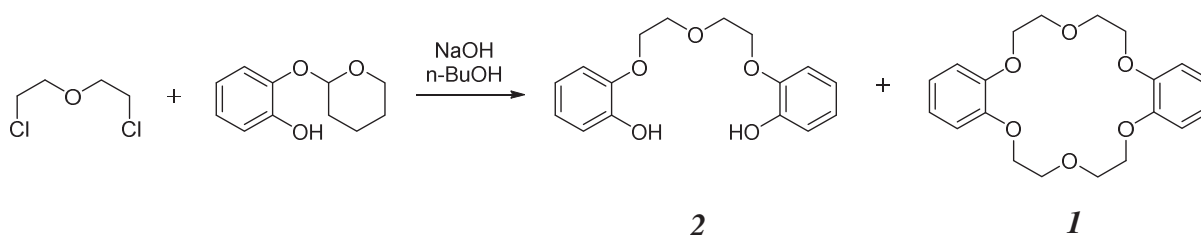


## 2. Einleitung

### 2.1. Supramolekulare Chemie: Definition, Entstehung

In den vergangenen Jahren hat das Interesse an der Synthese neuartiger Verbindungen zum Aufbau supramolekularer Strukturen immer mehr an Bedeutung gewonnen. Als supramolekulare Chemie bezeichnet man die Selbstorganisation oder Assemblierung, sowie die Wirt-Gast-Chemie von Molekülen zu Überstrukturen – den sogenannten Suprastrukturen.

Die Anfänge der supramolekularen Chemie etablierten sich in den 60er Jahren durch die Entdeckung des 2,3,11,12-Dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadeca-2,11-dien (später: Dibenzo-[18]Krone-6 **1**) als Nebenprodukt bei der Synthese von **2** durch CHARLES PEDERSEN.<sup>1</sup> Abbildung 1 zeigt die entsprechende Reaktionsgleichung für die von PEDERSEN durchgeführte Synthese.



**Abbildung 1:** Synthese des acyclischen Phenolderivats **2** mit Dibenzo-[18]Krone-6 **1** als Nebenprodukt nach PEDERSEN.

Durch die Zickzackform der Kohlenstoffatome und der daraus resultierenden Assoziation einer Krone gab PEDERSEN dieser neuen Verbindungsklasse den Namen Kronenether. Die faserartigen Kristalle, der von ihm synthetisierten Verbindung, waren schlecht löslich in Methanol, lösten sich jedoch nach Zugabe von NaOH vollständig auf.<sup>[1]</sup> In seinem Nobelvortrag 1987 erklärte PEDERSEN dieses damalige Phänomen wie folgt:

*„It seemed clear to me now that the sodium ion had fallen into the hole in the center of the molecule and was held there by the electrostatic attraction between its positive charge and the negative dipolar charge on the six oxygen atoms symmetrically arranged around it in the polyether ring“<sup>II</sup>*

<sup>1</sup> CHARLES JOHN PEDERSEN: geb. 3.10.1904 in Busan (Südkorea), † 26.10.1989 in Salem (New Jersey), Chemiker und Nobelpreisträger (1987).

<sup>II</sup> Zitat Nobelvortrag 1987: C. J. Pedersen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 1021-1027.



Mit diesen Erkenntnissen wurde ein Meilenstein für die Anfänge dieses neuen Bereichs der Chemie gesetzt. JEAN-MARIE LEHN<sup>III</sup> und DONALD CRAM<sup>IV</sup> führten darauf die Begriffe Wirt-Gast-Chemie bzw. supramolekulare Chemie ein. Dabei stellt der Kronenether das Wirtmolekül und das Natriumion den Gast dar. Die Bindungsverhältnisse in solchen Verbindungen können nicht mit den kovalent ausgebildeten Bindungen organischer Moleküle verglichen werden. Diese Wirt-Gast-Moleküle bestehen aus zwei oder mehreren Molekülen oder Ionen, die durch elektrostatische Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Zu diesen Wechselwirkungen zählen Wasserstoffbrückenbindungen, Ionenpaarbindungen, Säure-Base-Wechselwirkungen, Metall-Ligand-Wechselwirkungen, Van-der-Waals-Kräfte und hydrophobe Wechselwirkungen.<sup>[2]</sup> In den vergangenen Jahren wurden auf dem Gebiet der supramolekularen Chemie eine Vielzahl neuer Verbindungsklassen synthetisiert. Zu den größten Vertretern zählen hier Kronenether,<sup>[3a-f]</sup> Cryptanden,<sup>[4]</sup> Cyclodextrine,<sup>[5a-e]</sup> Pillararene,<sup>[6a-g]</sup> sowie Resorcinarene und Calixarene.<sup>[7a-e]</sup> Diese Verbindungsklassen finden heute ein breites Anwendungsspektrum in den Bereichen Medizin, Pharmazie, Forschung und Technik.

## 2.2. Koordinationschemie

Die Komplexchemie (lateinisch: *complexum*, umarmend, umgeben) oder Koordinationschemie beschäftigt sich mit Verbindungen, die aus einem oder mehreren Zentralteilchen und Liganden aufgebaut sind. Die Zentralteilchen sind meist Übergangsmetalle oder Lanthanoide, da diese aufgrund ihrer freien *d*- bzw. *f*-Orbitale in der Lage sind mit Liganden Reaktionen einzugehen. Bei den Liganden werden zwischen anionischen, kationischen, neutralen und organischen Liganden unterschieden. Die Ansprüche eines organischen Liganden bestehen im Vorhandensein eines gebundenen Atoms, welches freie Elektronenpaare zur Verfügung stellen kann. Beispielsweise werden die Elemente Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefel diesen Ansprüchen gerecht. Bei der Verwendung von organischen Liganden in der Koordinationschemie werden vor allem funktionalisierte Moleküle mit Hydroxygruppen, Aminen oder Thiolen verwendet. Abhängig vom verwendeten Metall, Übergangsmetall oder Lanthanoid, können verschiedene Koordinationsumgebungen erzeugt werden.

---

<sup>III</sup> JEAN-MARIE PIERRE LEHN: geb. 30.09.1939 in Rosheim (Frankreich), Chemiker und Nobelpreisträger (1987).

<sup>IV</sup> DONALD JAMES CRAM geb. 22.04.1919 in Chester (USA), † 17.06.2002 in Palm Desert (Kalifornien), Chemiker und Nobelpreisträger (1987)



### 2.3. O- und N-Donoren in der Koordinationschemie

In der Koordinationschemie werden häufig organische Liganden zum Einsatz gebracht, die über Sauerstoff- oder Stickstoffatome verfügen. Aufgrund der freien Elektronenpaare im gebundenen Zustand können diese koordinative Bindungen zu Metallen ausbilden. Sauerstoff liegt im gebundenen Zustand meist zweibindig, Stickstoff meist dreibindig vor. Man unterscheidet zwischen ein- und mehrzähligen Liganden. Bei einzähligen Liganden bindet nur ein Donor mit einem freien Elektronenpaar zum Metall, bei mehrzähligen binden mehrere Donoren mit mehreren Elektronenpaaren eines Liganden an ein Zentralatom. Einige bekannte Beispiele sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

**Tabelle 1:** Übersicht einiger mehrzähliger Liganden.

Zähligkeit	Ligand	Struktur
Zweizählig	Ethyldiamin (en)	
	Bipyridin (bipy)	
	Oxalat (ox)	
Dreizählig	Diethylentriamin (dien)	
	Tris (2-aminoethyl)amin (tren)	
Vierzählig	Phthalocyanin (pc)	
	Triethylen-tetraamin (trien)	

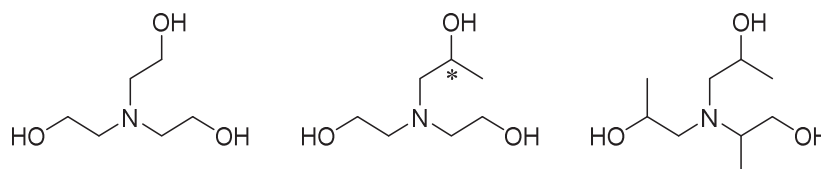




Generell ist es natürlich auch möglich, dass der Ligand über *N*- und *O*-Donoren verfügt. Zu diesen Verbindungen zählen beispielsweise EDTA (Ethyldiamin-tetraacetat), Aminoalkohole und Schiff-Basen.

### 2.3.1. Aminoalkohole

Aminoalkohole verfügen über Hydroxy- und primäre, sekundäre oder tertiäre Amingruppen. Zu den bekanntesten Aminoalkoholen zählen Mono-, Di- und Triethanolamin, sowie Mono-, Di- und Triisopropanolamin. Aminoalkohole als Liganden finden ein breites Anwendungsspektrum in der Koordinationschemie. POWELL *et al.* publizierte eine Vielzahl neuer Koordinationskomplexe unter Verwendung von Aminoalkoholen.<sup>[8a-e]</sup> Ausgehend von trinuklearem  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{O}_2\text{Ph})$  und Yb-Nitrat oder Triflat Salzen konnten  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Yb}^{\text{III}}$ -Komplexe unter Verwendung verschiedener Aminoalkohole dargestellt werden. Abbildung 2 zeigt die Variierung der verwendeten Liganden, dabei spielt vor allem die Einführung eines chiralen Zentrums eine bedeutende Rolle.



**Abbildung 2:** Links: Triethanolamin ( $\text{teaH}_3$ ); Mitte: 1-[N,N-bis-(2-Hydroxyethyl)-amino]-2-propanol ( $\text{Me-teaH}_3$ ); Rechts: Triisopropanolamin ( $\text{tipH}_3$ ).<sup>[8a]</sup>

Mit Triethanolamin konnte unter Verwendung von Ytterbiumtriflat ein  $\text{Fe}_3\text{Yb}_2$  und unter Verwendung von Ytterbiumnitrat ein octanuklearer  $\text{Fe}_5\text{Yb}_3$  Komplex dargestellt werden. Durch Austausch von  $\text{teaH}_3$  durch den chiralen Liganden  $\text{Me-teaH}_3$  konnten unter Verwendung von Ytterbiumnitrat die Komplexe  $\text{Fe}_4\text{Yb}_2$  und unter Verwendung des Triflats  $\text{Fe}_3\text{Yb}_2$  dargestellt werden. Durch weitere Variation der  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Quelle konnte mit  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Triflat und Ytterbiumtriflat ein  $\text{Fe}_4\text{Yb}_2$  Komplex erhalten werden. Unter Verwendung der entsprechenden Nitrate wurde ein  $\text{Fe}_{10}\text{Yb}_{10}$  Komplex erhalten. Weiterhin konnte durch Substitution des  $\text{teaH}_3$  durch  $\text{tipH}_3$  ein dinuklearer  $\text{Fe}_2$  Komplex dargestellt werden.<sup>[8a]</sup> Eine Übersicht dieser Synthesewege ist in Abbildung 3 aufgezeigt.

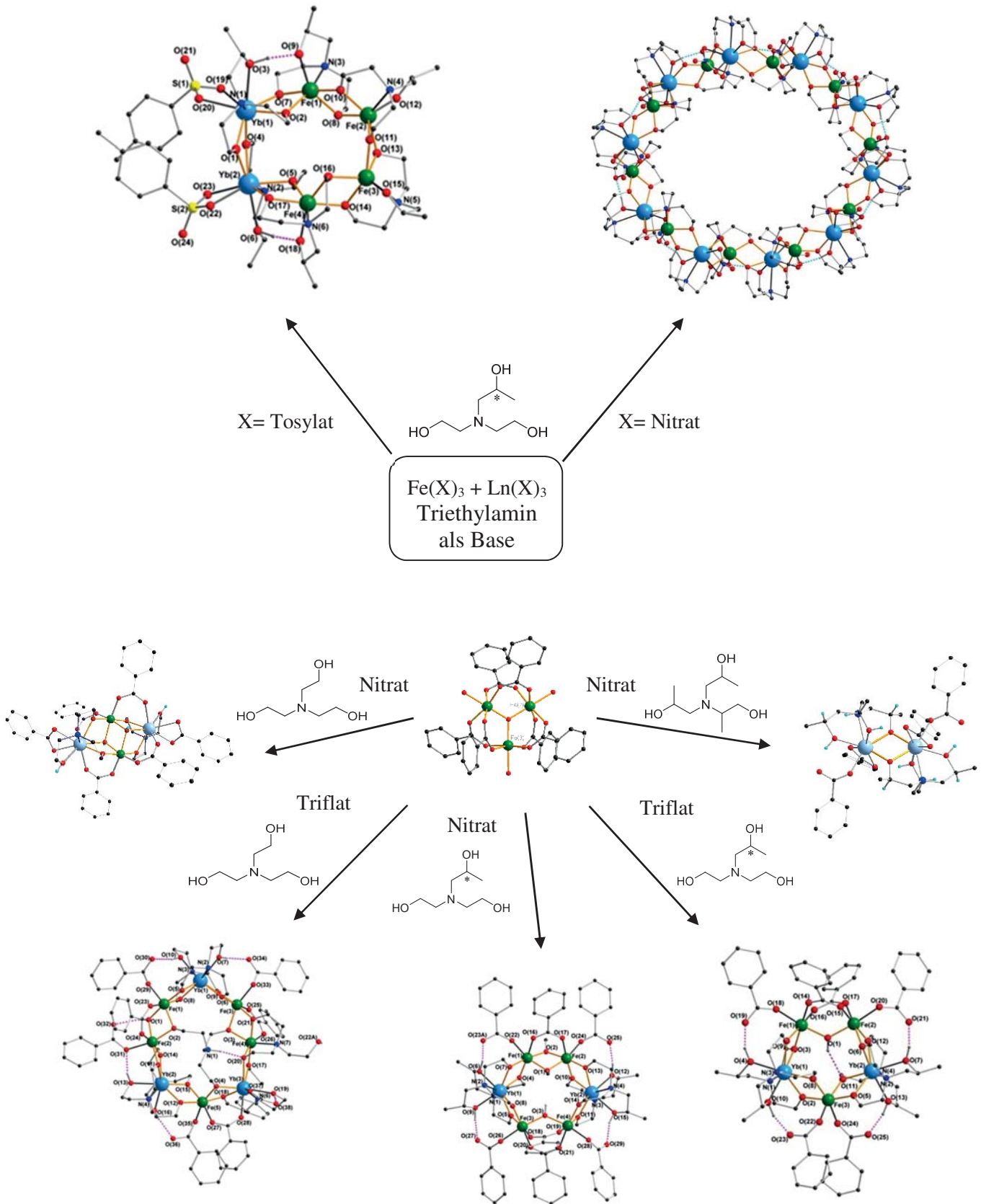
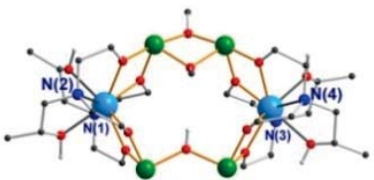
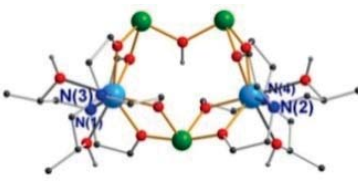
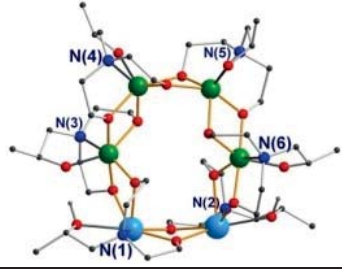
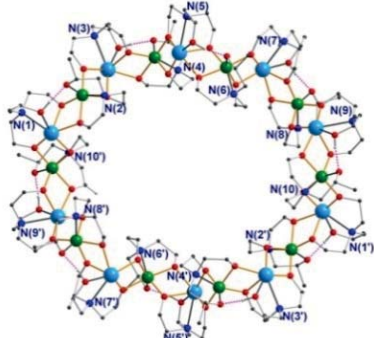


Abbildung 3: Synthesewege der verschiedenen  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Yb}^{\text{III}}$  Komplexe.<sup>[8a]</sup>



Weiterhin konnte POWELL *et al.* zeigen, dass die Chiralität des Liganden wichtig für die Stabilität verschiedener Koordinationsverbindungen ist. Die in Tabelle 2 aufgezeigten Komplexe wurden alle mit racemischem Me-teaH<sub>3</sub> als Ligand dargestellt, wobei nicht immer eine perfekte Trennung der Enantiomeren stattgefunden hat. Nur bei Fe<sub>10</sub>Ln<sub>10</sub> findet eine vollständige Trennung der Enantiomeren statt, wobei eine Seite nur aus S-Enantiomeren und die andere Seite nur aus R-Enantiomeren des Liganden aufgebaut ist.

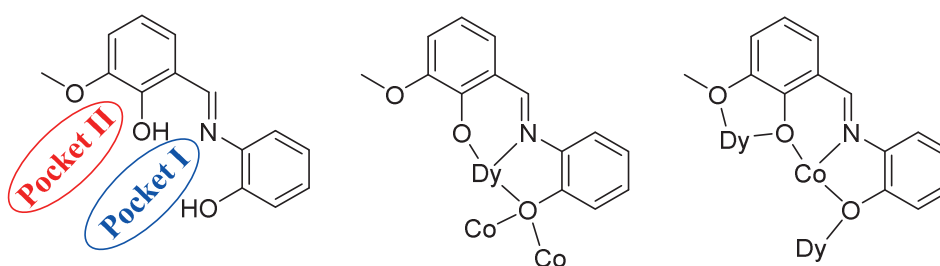
**Tabelle 2:** Übersicht einiger dargestellter Verbindungen mittels Me-teaH<sub>3</sub> und die erhaltenen Enantiomerenverteilungen.<sup>[8a]</sup>

Verbindung	Ligand	Enantiomer(e)
	1 2 3 4	55% R / 45% S R S S
	1 2 3 4	62% S / 38% R 50% S / 50% S 62% R / 38% S S
	1 2 3 4 5 6	S S S 64% R / 36% S R S
	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10	R R S S R R S S R R



### 2.3.2. Schiff-Basen

Schiff'sche Basen können durch die Umsetzung eines Carbonyls (Aldehyd oder Keton) mit einem primären Amin in einer nucleophilen Additionsreaktion erhalten werden. Eine mögliche Koordination der funktionellen Gruppen der Schiff-Basen mit einem Metall kann über ein freies Elektronenpaar des Stickstoffatoms, und je nach Funktionalisierung über beispielsweise ein freies Elektronenpaar eines Sauerstoffatoms oder eines Schwefelatoms stattfinden. Wie die Aminoalkohole finden auch Schiff-Basen als Liganden Anwendung in der Koordinationschemie. Dabei konnten POWELL *et al.* unter anderem die Koordinationskomplexe  $\text{Co}_2\text{Dy}_2$  und  $\text{Co}_2\text{Y}_2$  unter Verwendung einer Schiff-Base darstellen. Die Schiff-Base, die ausgehend von *o*-Vanillin und 2-Aminophenol synthetisiert wurde, besitzt zwei *Pockets*, die mit Metallen oder Lanthanoiden bestückt werden können (Abbildung 4).<sup>[9, 10]</sup>



**Abbildung 4:** Schiff-Base mit zwei *Pockets* (links) und mögliche Koordination mit Metallen und Lanthanoiden (Mitte und rechts).<sup>[9]</sup>

POWELL *et al.* publizierte ein weiteres Beispiel mit Schiff-Basen als Liganden in der Koordinationschemie.<sup>[11]</sup> Dabei konnte ein dinuklearer  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplex in einer Eintopfsynthese ohne vorherige separate Synthese der Schiff-Base mit *o*-Vanillin und 3-Amino-1-propanol dargestellt werden.

Weiterhin wurde ein  $(\text{Cu}_3\text{Dy}_3)_2$  Komplex in einer zweistufigen Synthese dargestellt.<sup>[12]</sup> Dabei wurde in einer Vorstufe mit 2-Hydroxy-3-(hydroxymethyl)-5-methyl-Benzaldehyde, Propylendiamin und  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  der Schiff-Basen-Komplex  $\text{CuL} \cdot \text{H}_2\text{O}$  erhalten, der dann in einem weiteren Schritt mit den Ln-Nitraten ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ ) zu den entsprechenden hexanuklearen Komplexen umgesetzt werden konnte. Abbildung 5 zeigt die Struktur des Schiff-Base-Komplexes  $\text{CuL} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , sowie die des hexanuklearen  $(\text{Cu}_3\text{Dy}_3)_2$  Komplexes. Die Struktur der dargestellten Verbindung erinnert hier an einen Propeller (Abbildung 5).<sup>[12]</sup>

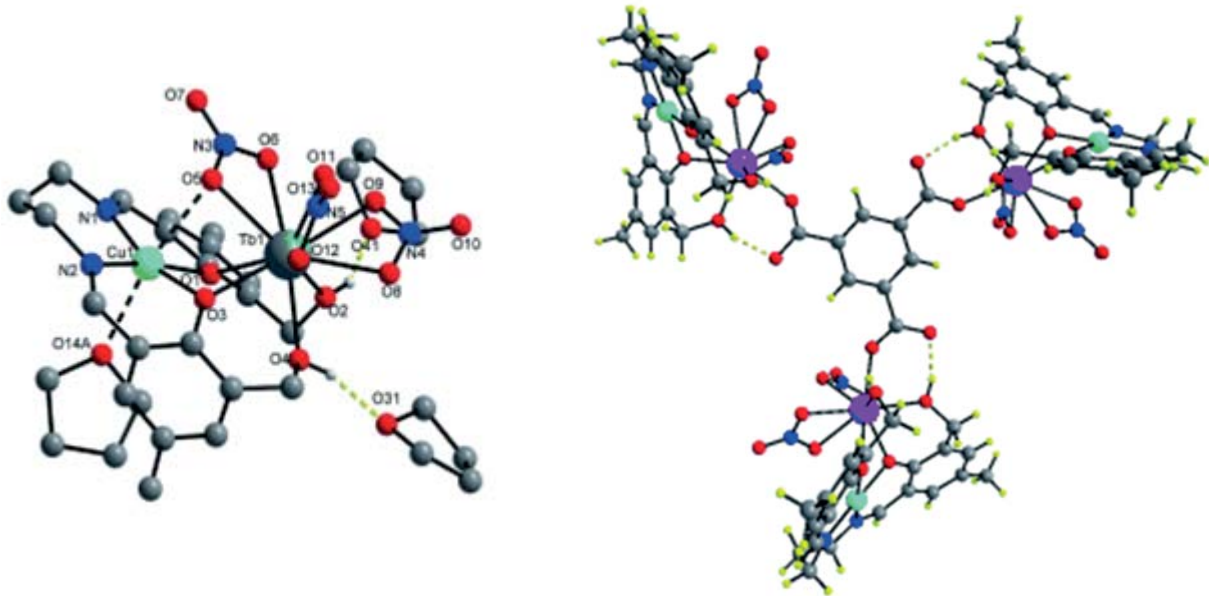


Abbildung 5: Struktur des Schiff-Basen-Komplex  $\text{CuL} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (links) und des  $(\text{Cu}_3\text{Dy}_3)_2$  Komplexes (rechts).<sup>[12]</sup>

### 2.3.3. Catechole

Die Synthese von funktionalisierten Catechol-basierten Koordinationskomplexen wurde bereits mehrfach publiziert. Dabei konnte COUCOUVANIS *et al.* mehrere Catechole und mittels dieser eine Vielzahl verschiedener Komplexe darstellen.<sup>[13a-d]</sup> Die Synthese der Liganden umfasst ausgehend von Veratrol zunächst eine vierstufige Synthese der entsprechenden Schiff-Basen. Dabei konnte COUCOUVANIS *et al.* einige Schiff-Basen-Derivate darstellen (Abbildung 6).

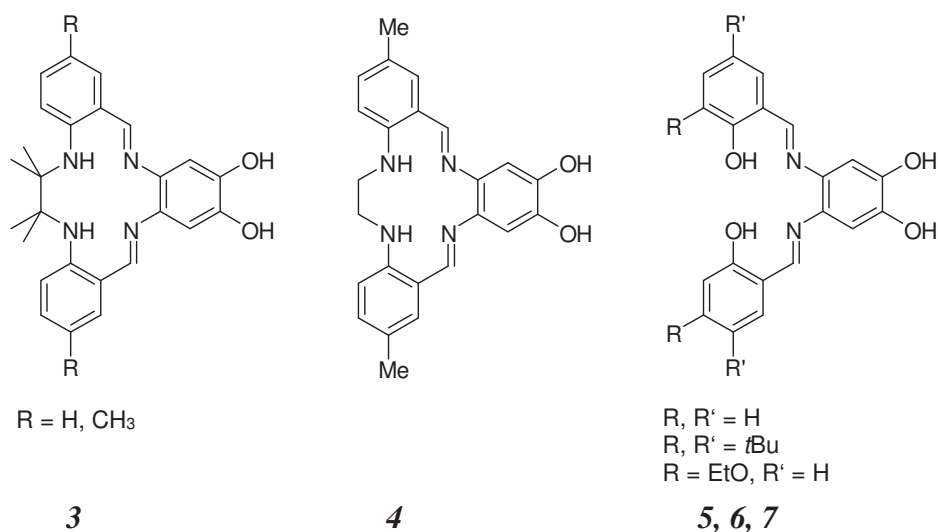


Abbildung 6: Übersicht der Catecholderivate  $\text{H}_2\text{EtC}$  **3**,  $\text{H}_2\text{TAD}(\text{OH})_2$  **4** und  $\text{H}_2(\text{R}_2\text{R}'_2\text{SALPHEN}(\text{OH})_2)$  **5**.<sup>[13a-d]</sup>



Mittels der Schiff-Basen **3** und **4** konnten die entsprechenden Ni<sup>2+</sup> und Co<sup>2+</sup>-Komplexe dargestellt werden. Außerdem konnten mit **4** Komplexe der Form M[M'(TAD-(O)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> mit M = Mo<sub>2</sub>-(μ-S)<sub>2</sub>(O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, VO<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> und M' = Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> erhalten werden. Weiterhin konnte COUCOUVANIS mit **5**, **6** und **7** Komplexe der Form [Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(M(R<sub>2</sub>R'<sub>2</sub>SALPHEN(O<sub>2</sub>))<sub>2</sub>)<sup>2-</sup> darstellen.<sup>[13a-d]</sup>

## 2.4. Calixarene

### 2.4.1. Allgemeines

Bereits im Jahr 1872 beschäftigte sich der deutsche Chemiker ADOLF VON BAEYER<sup>V</sup> mit der Synthese zwischen Aldehyden einschließlich Formaldehyd und Phenolen. Eine Charakterisierung der erhaltenen „kittartigen Substanz“, wie sie von BAEYER beschrieben wurde, konnte zu diesem Zeitpunkt nicht stattfinden. Später fand L. BAEKELAND<sup>VI</sup> heraus, dass diese Reaktionsprodukte polymerisiert werden können. Er vermarktete diese später unter dem Namen *Bakelit*,<sup>[14]</sup> dem ersten kommerziell erhältlichen Kunststoff.<sup>[15]</sup> Motiviert durch den Erfolg von *Bakelit* fanden die österreichischen Chemiker A. ZINKE<sup>VII</sup> und E. ZIEGLER<sup>VIII</sup> im Jahr 1944 beim Härtingsprozess von Phenol-Formaldehyd-Harzen<sup>[16]</sup> einen nicht identifizierbaren hochschmelzenden Feststoff. Später konnte JOHN CORNFORTH zeigen, dass es sich bei dem Reaktionsprodukt aus *para-tert*-Butylphenol und Formaldehyd um eine tetramere zyklische Verbindung handelt.<sup>[17]</sup> In den frühen 70er Jahren auf der Suche nach molekularen *Baskets* wurde DAVID GUTSCHE auf diese zyklischen Verbindungen aufmerksam. Er suchte nach leicht zugänglichen Verbindungen, die eine Korb-ähnliche Struktur aufweisen. Die damals bereits bekannten Cyclodextrine sind nur durch Isolierung über natürliche Quellen zugänglich. Die über die Laborsynthese leicht zugänglichen Kronenether hingegen weisen zwar

---

<sup>V</sup> JOHANN FRIEDRICH WILHELM ADOLF VON BAEYER geb. 31.10.1835 in Berlin, † 20.08.1917 in Starnberg (Bayern), Chemiker und Nobelpreisträger (1905).

<sup>VI</sup> LEO HENDRIK BAEKELAND geb. 14.11.1863 in Gent (Belgien), † 23.02.1944 in New York, Chemiker und Erfinder des Kunststoffes *Bakelit*.

<sup>VII</sup> ALOIS ZINKE geb. 1882 in Bärnbach (Steiermark), † 1963 in Graz, Chemiker.

<sup>VIII</sup> ERICH ZIEGLER geb. 1912 in Marburg, † 1993 in Graz, Chemiker.

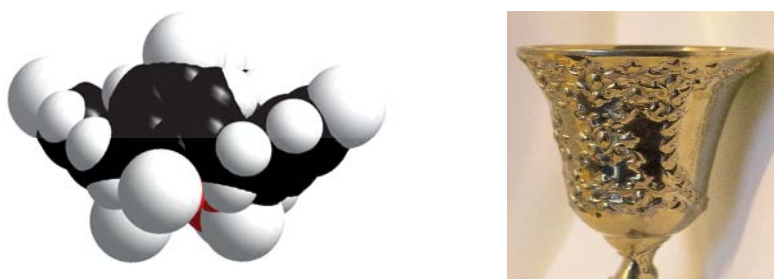




eine zyklische, aber eher scheibenförmige Struktur auf. Die durch ZINKE erhaltenen Verbindungen erfüllten hingegen all diese Kriterien, womit der Durchbruch der Calixarenchemie stattgefunden hatte.

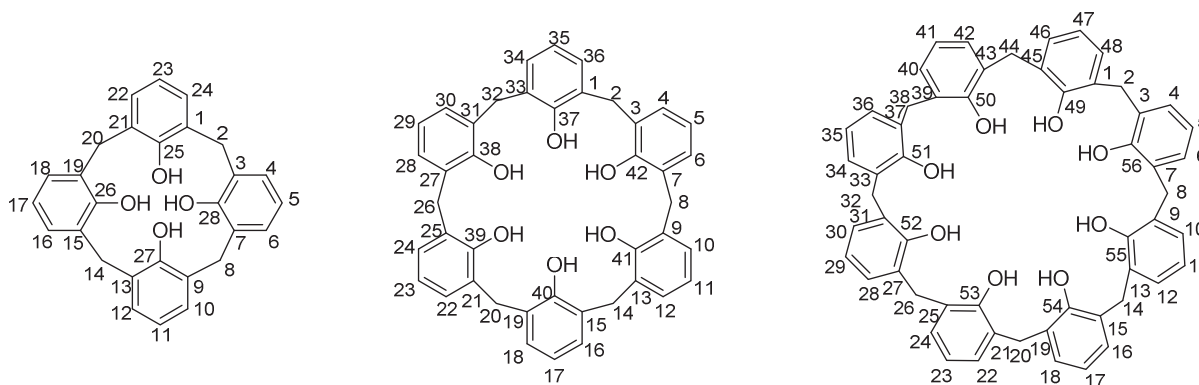
## 2.4.2. Struktur, Nomenklatur und Synthese

Als Calixarene bezeichnet man zyklische Kondensationsprodukte des Formaldehyds mit *para* substituieren Phenolen. Der Name wurde 1975 durch GUTSCHE aufgrund der kelchartigen Gestalt (*calix* = Kelch, griechisch, *aren* aufgrund der aromatischen Einheiten) vergeben.<sup>[18]</sup> Abbildung 7 zeigt zur Verdeutlichung den Vergleich der Struktur eines Calixarens mit einem Kelch.



**Abbildung 7:** Vergleich der Struktur eines Calixarens mit einem Kelch.

Calixarene können aus vier oder mehreren Phenoleinheiten bestehen. Die Anzahl der Phenoleinheiten findet sich im entsprechenden Namen in der eckigen Klammer zwischen *Calix* und *aren* wieder. Von GUTSCHE wurde bezüglich der Nomenklatur der Calixarene eine eigene systematische Nummerierung der einzelnen Kohlenstoffatome empfohlen.

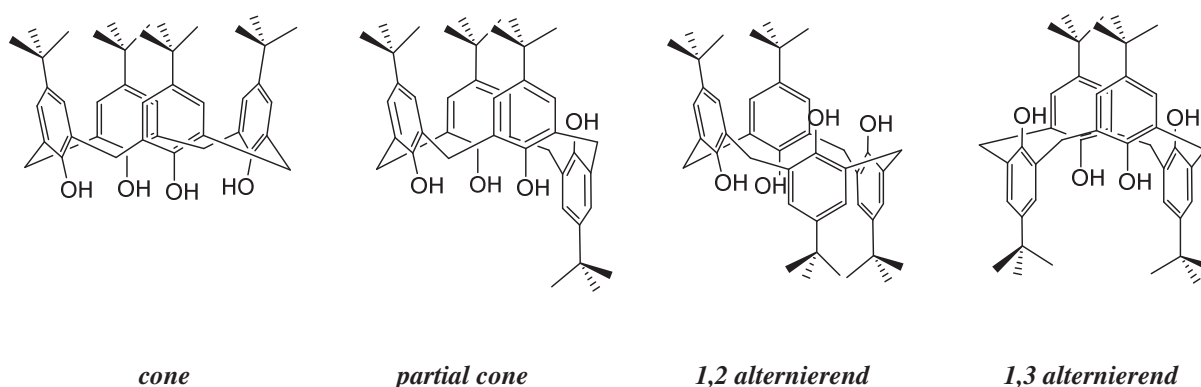


**Abbildung 8:** Nummerierung der Kohlenstoffatome der Calix[n]arene mit  $n = 4, 6$  und  $8$ .<sup>[17]</sup>



Die Präfixe von funktionalisierten Calixarenen werden nach den bekannten Regeln der *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)* befolgt. Generell werden Calixarene so dargestellt, dass die Hydroxygruppen nach unten und die entsprechenden *para*-Substituenten nach oben zeigen. Dabei wird der untere Teil des Moleküls als *lower rim* und der obere Teil des Moleküls als sogenannter *upper rim* bezeichnet.<sup>[17]</sup>

Aufgrund der freien Drehbarkeit der Phenoleinheiten um die Methylengruppen können Calixarene verschiedene Konformationen einnehmen. Im Falle des Calix[4]arens zählen zu den meist verbreiteten die *cone* Konformation ( $C_{4v}$ ), die *partial cone* ( $C_s$ ), die *1,2 alternierende* ( $C_{2h}$ ) sowie die *1,3 alternierende* ( $D_{3d}$ ) Konformation (Abbildung 9).

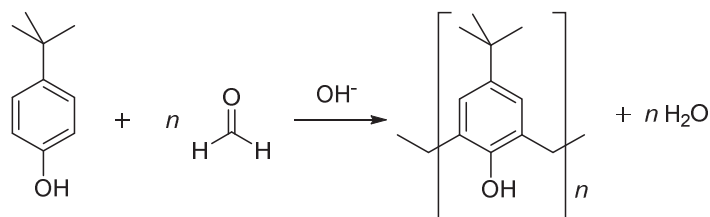


**Abbildung 9:** Grundkonformationen des *p-tert*-Butylcalix[4]arens nach GUTSCHE.<sup>[17]</sup>

Für größere Calixarene ist die Anzahl der möglichen Konformationen entsprechend höher. Konformationsänderungen sind abhängig von den entsprechenden Reaktionsbedingungen. Im Falle des Calix[4]arens kann durch Funktionalisierung mit sterisch anspruchsvollen Substituenten am *lower rim* die *cone* Konformation fixiert werden.

Die Synthese von Calixarenen kann nach der von GUTSCHE entwickelten Eintopfsynthese oder durch schrittweise Kondensation erfolgen. Das Eintopfverfahren liefert gute bis sehr gute Ausbeuten zur Synthese von Calixarenen mit vier, sechs oder acht Phenoleinheiten.<sup>[19a-d]</sup> Unter Verwendung von *p-tert*-Butylphenol wird durch Kondensation mit Formaldehyd unter alkalischen Bedingungen (NaOH oder KOH) das zyklische Grundgerüst erhalten (Abbildung 10).





**Abbildung 10:** Aufbau des Calix[ $n$ ]aren Grundgerüsts mit  $n = 4,6,8$ .<sup>[19a-d]</sup>

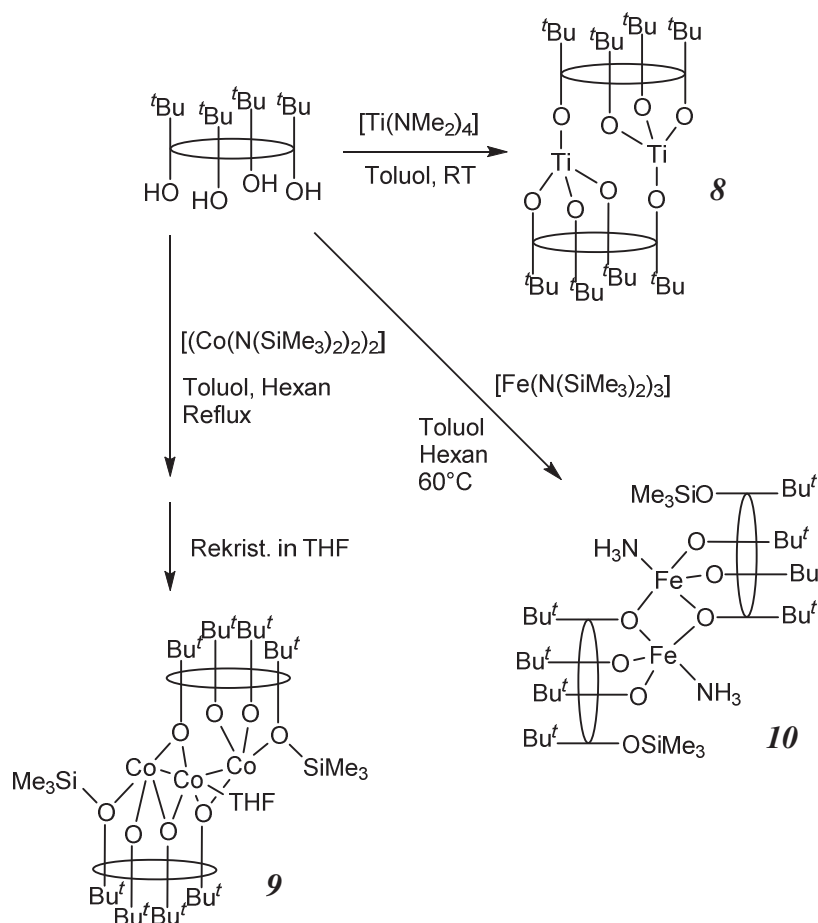
Das Calix[4]aren ist hier das thermodynamisch stabilste Produkt, die Bildung des Calix[6]aren beruht auf einem Templateffekt, wohin gegen das Calix[8]aren das kinetisch kontrollierte Produkt darstellt.<sup>[17]</sup> Abhängig von der Art der Base, Basenmenge oder Temperatur wird dann das entsprechende Reaktionsprodukt gebildet. Selbstverständlich bringen diese Eintopfsynthesen auch Schwierigkeiten mit sich. Dabei ist es beispielsweise möglich, dass sich bei einer Calix[4]aren Synthese das entsprechende Calix[8]aren als Hauptprodukt bildet.<sup>[19a]</sup> Die Reaktionsbedingungen dieser Synthesen müssen deshalb strengstens überwacht werden. Die Calixarene mit fünf, sieben oder neun Phenoleinheiten hingegen sind nur in sehr geringen Ausbeuten über das Eintopfverfahren mit *p-tert*-Butylphenol als Edukt zugänglich.<sup>[20]</sup> Die durch die Eintopfsynthese erhaltenen Reaktionsprodukte tragen zwingend dieselben Substituenten in *para*-Position. Zum Aufbau von verschiedenen substituierten Calixarenen sind zahlreiche schrittweise Synthesen bekannt.<sup>[17]</sup> Dabei werden in mehreren Kondensationsschritten zunächst lineare Oligomere aufgebaut, die dann in einem finalen Syntheseschritt zyklisiert werden. Durch schrittweise Kondensation sind die Calixarene mit ungeraden Phenoleinheiten ebenfalls zugänglich.

### 2.4.3. Calixarene als Liganden für die Koordinationschemie

Die Calixarene besitzen durch das Vorhandensein der vier Hydroxygruppen am *lower rim* von Natur aus mehrere mögliche Koordinationsstellen. Aufgrund der zyklischen Struktur und der damit verbundenen Fähigkeit Gäste aufzunehmen finden diese als Liganden ein breites Anwendungsspektrum in der Koordinationschemie. Durch entsprechende Funktionalisierung von Calix[4]arenen mit Estern, Amiden und Kronenethern am *lower rim* konnten bereits zahlreiche Koordinationskomplexe mit den Alkali- und Erdalkalimetallen erhalten werden.<sup>[21a-d]</sup> Die ersten Komplexe eines Calix[4]arens mit den Übergangsmetallen Titan, Eisen



und Cobalt wurden 1985 durch P. POWER *et. al* publiziert.<sup>[22]</sup> Eine Übersicht dieser Synthesen sind in Abbildung 11 gezeigt.



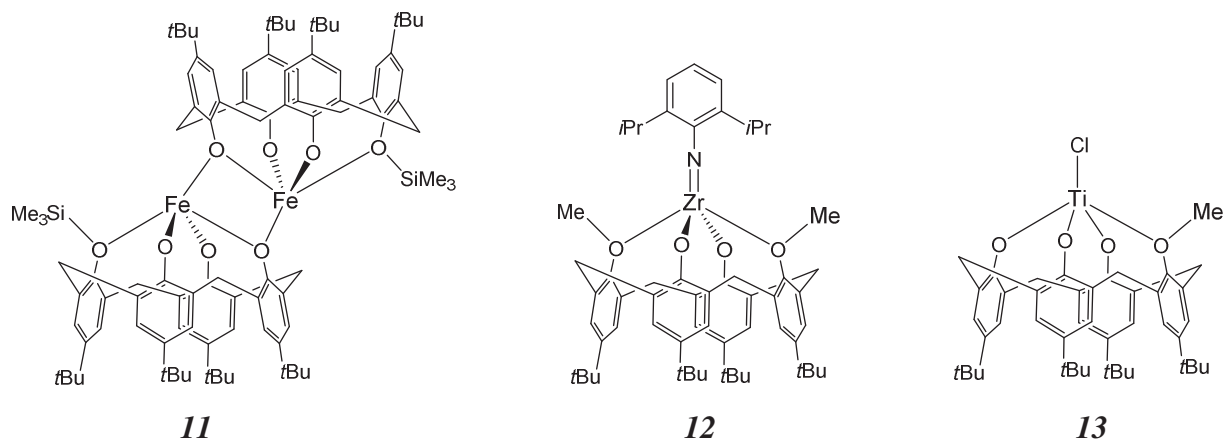
**Abbildung 11:** Synthese der Titan<sup>IV</sup>, Eisen<sup>III</sup> und Cobalt<sup>II</sup>-Komplexe des *p*-tert-Butylcalix[4]arens.<sup>[23]</sup>

Die Strukturen werden wie folgt beschrieben: Im dinuklearen Ti<sup>IV</sup>-Komplex **8** binden jeweils drei Phenol-Sauerstoffatome des Calix[4]arens an dasselbe Ti<sup>IV</sup>. Daraus ergibt sich eine verzerrt tetraedrische Geometrie. Im Falle des Fe<sup>III</sup>-Komplexes **10** sind ebenfalls drei Phenol-O-Atome zu einem Fe<sup>III</sup> gebunden, zusätzlich bindet ein weiteres Sauerstoffatom zu einem zweiten Fe<sup>III</sup>. Weiterhin koordiniert jedes Fe<sup>III</sup> zusätzlich zu einem NH<sub>3</sub>-Molekül, wodurch sich für die Koordinationsumgebung jedes Fe<sup>III</sup> eine verzerrt trigonal pyramidale Anordnung ergibt. Der trinuklearen Co<sup>II</sup>-Komplex **9** weist ähnliche Koordinationsumgebungen auf. Weiterhin werden die Co<sup>II</sup> hier durch terminal-gebundene THF-Moleküle stabilisiert.<sup>[22, 23]</sup>

Bis zum heutigen Zeitpunkt wurde eine Vielzahl verschiedener Koordinationskomplexe der Calixarene mit Übergangsmetallen und Lanthanoiden publiziert.<sup>[23, 24]</sup> Dabei konnte beispiels-



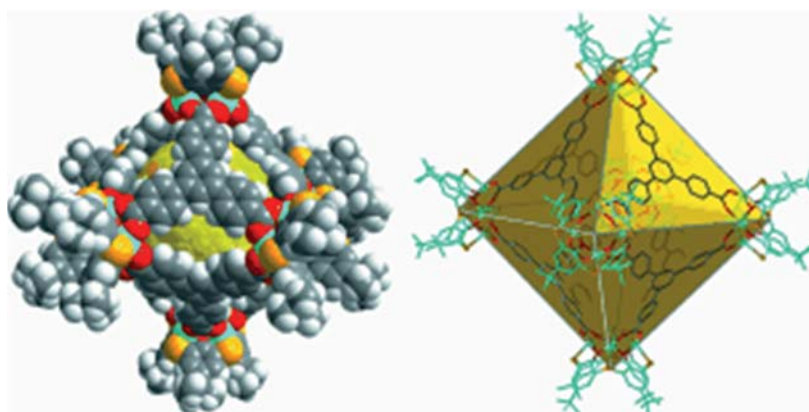
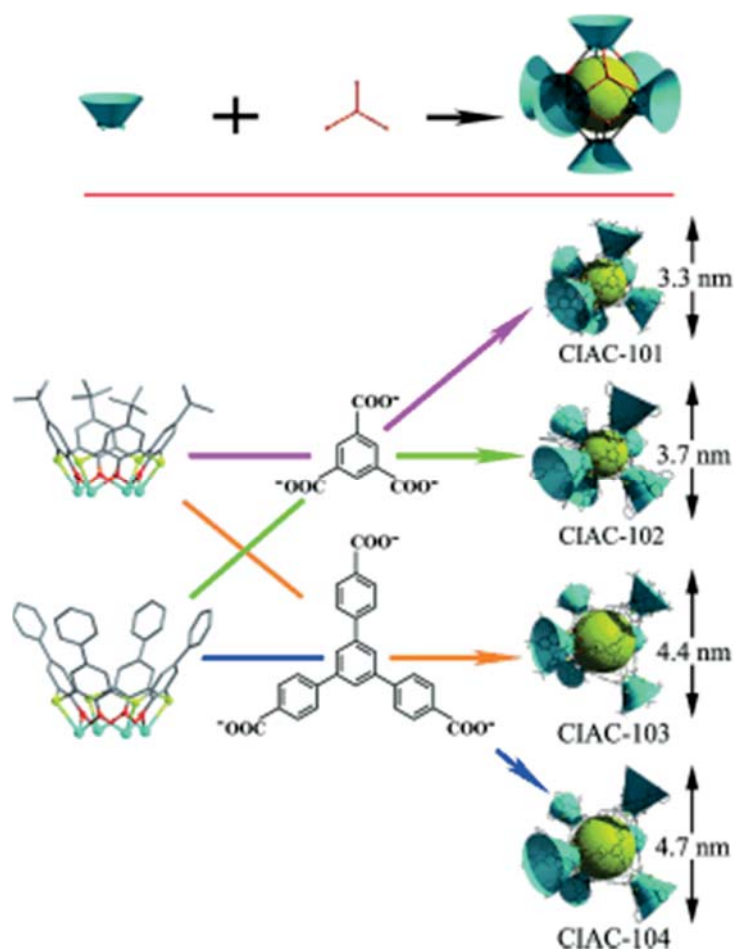
weise RADIUS *et al.* mehrere verschiedene Titan-, Zirkonium- und Eisen-Komplexe mit *p*-*tert*-Butylcalix[4]aren (Abbildung 12) darstellen.<sup>[25, 26, 27]</sup>



**Abbildung 12:** Übersicht einiger vor RADIUS publizierten Calix[4]aren basierten Komplexen.<sup>[25, 26, 27]</sup>

Die Strukturen werden wie folgt beschrieben: Komplex **11** besteht aus zentrosymmetrischen Dimeren. Die Fe<sup>III</sup>-Atome werden fünffach von Sauerstoffatome koordiniert, wodurch eine trigonale bipyramidale Anordnung entsteht.<sup>[25]</sup> Im Falle des Ti<sup>IV</sup>-Komplexes **13** liegt das Calix[4]aren in einer elliptischen verzerrten *cone* Konformation vor. Der Koordinationspolyeder der Ti<sup>III</sup>-Atome kann durch eine verzerrte trigonale Bipyramide beschrieben werden, in der zwei Sauerstoffatome die axialen Positionen und die beiden anderen O-Atome und das Chloratom die äquatorialen Positionen besetzen.<sup>[27]</sup> Zudem konnte **13** in einer Epoxidierungsreaktion von Cyclookten und *tert*-Butylhydroperoxid als Katalysator erfolgreich getestet werden (Ausbeute 93%).<sup>[27]</sup>

Weiterhin konnten unter Verwendung von Calixarenen eine Vielfalt verschiedener nanoskaliger Koordinationskäfige dargestellt werden.<sup>[28a-d]</sup> ZHANG *et. al* publizierte die Synthese von Cobalt-basierten Koordinationskäfigen unter Verwendung von *para*-Phenylthiacalix[4]arenen (Abbildung 13). Zum Aufbau der Käfige wurden als Linker die ternären Carbonsäuren (SBU) mit Cobaltchlorid und den entsprechenden Calix[4]arenen (Co<sub>4</sub>/TC4A und Co<sub>4</sub>/PTC4A) mittels Solvothermalsynthese dargestellt.<sup>[28c]</sup>



**Abbildung 13:** Schematischer Aufbau der Käfige (oben) und diskreter Koordinationskäfig (unten).<sup>[28c]</sup>

Durch Verwendung von Calix[4]- und Calix[5]arenen sowie  $\text{UO}_2^{2+}$  konnte DE MENDOZA *et al.* selbstorganisierte Käfige darstellen.<sup>[28d]</sup> Die zugehörigen Strukturen der erhaltenen Käfige sind in Abbildung 14 gezeigt. Das Uranyl-Kation ist hierbei über drei Carboxylate der Calixarene hexagonal bipyramidal umgeben. Auf diese Weise können ikosaedrische anionische Metallkäfige mit nanoskaligen Dimensionen erzeugt werden.<sup>[28d]</sup>

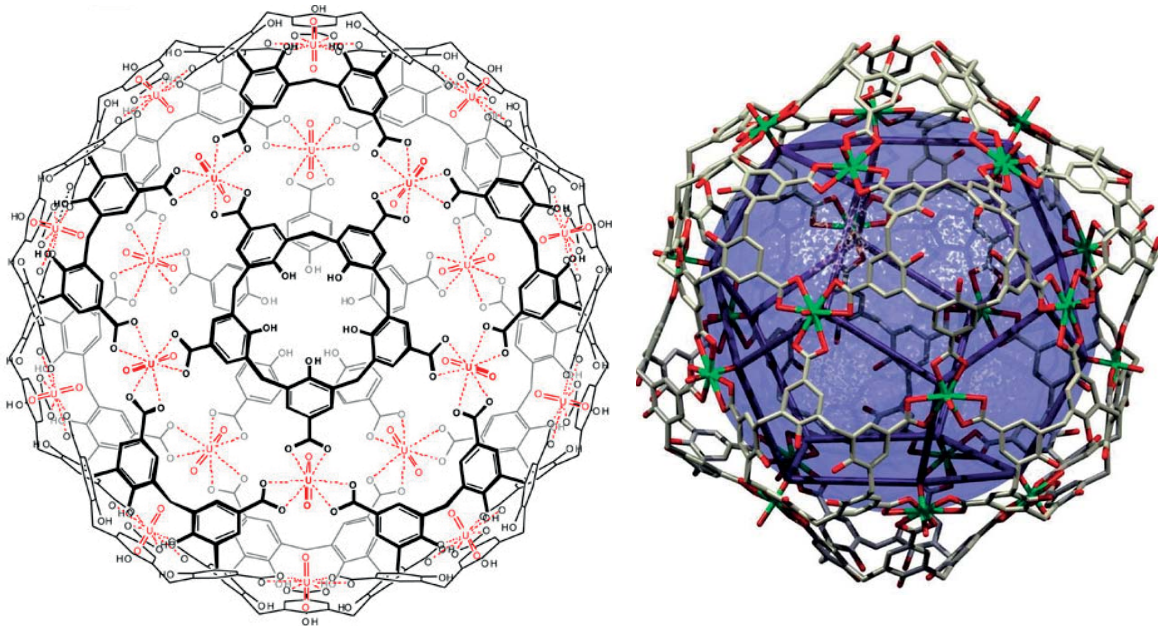


Abbildung 14: Icosaedrischer Käfig aus  $\text{UO}_2^{2+}$  und Calixaren Carboxylaten.<sup>[28d]</sup>

Im Falle von 3d/4f-Koordinationsverbindungen mit Calixarenen sind bisher nur einige wenige Beispiele bekannt. Die Arbeitsgruppe von BRECHIN *et al.* konnten zwei Koordinationsverbindungen mit Einzelmolekülmagnetverhalten darstellen.<sup>[29, 30]</sup> Es gelang hier einen gemischt valenten  $\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2$  Komplex und einen  $\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Gd}^{\text{III}}_4$  Einzelmolekülmagneten zu synthetisieren. Im gemischt valenten Komplex (Abbildung 15) sind die  $\text{Mn}^{\text{II}}$  und  $\text{Mn}^{\text{III}}$  von zwei Calix[4]arenen durch eine Sandwich-ähnliche Struktur umgeben.

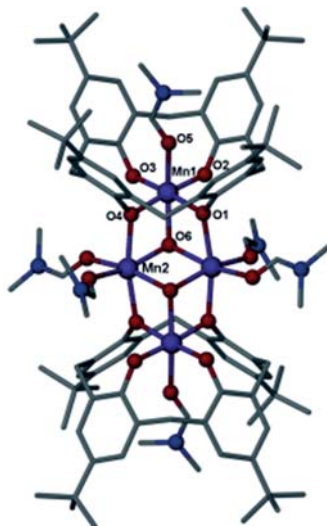


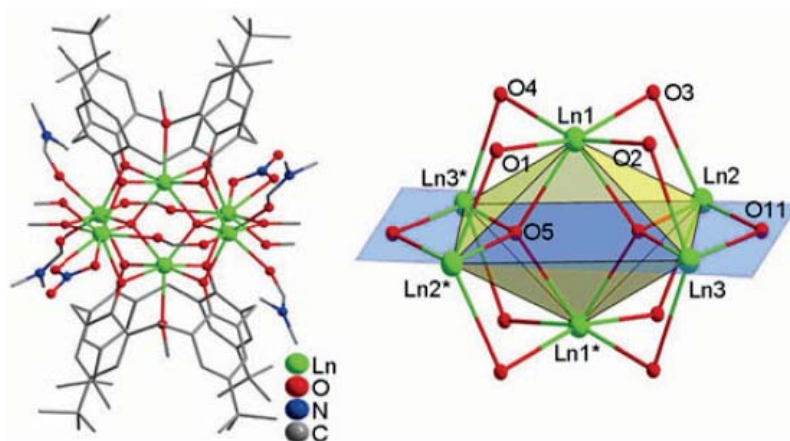
Abbildung 15: Struktur des  $\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2$  Einzelmolekülmagneten.<sup>[29]</sup>

Der 3d/4f Koordinationskomplex  $\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Gd}^{\text{III}}_4$  wird in Kapitel 4.2.2. detaillierter diskutiert.





Die Arbeitsgruppe von BI YF *et al.* konnte ebenfalls einen Koordinationskomplex mit Einzelmolekülmagnetverhalten darstellen. Es gelang hier einen reinen Ln<sub>6</sub> Komplex unter Verwendung von *p-tert*-Butylcalix[4]aren zu isolieren.<sup>[31]</sup> Die allgemeine Struktur der Ln<sub>6</sub>-Komplexe ist in Abbildung 16 dargestellt.



**Abbildung 16:** Allgemeine Struktur des Ln<sub>6</sub> Einzelmolekülmagneten (links) und Ausschnitt des magnetischen Zentrums (rechts).<sup>[31]</sup>

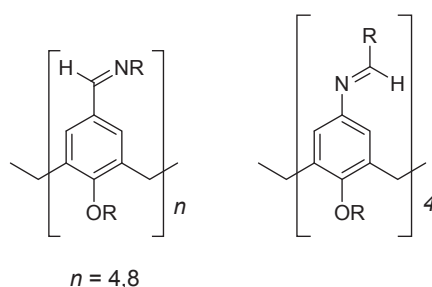
Die Struktur wird von BI YF *et al.* wie folgt beschrieben: Im magnetischen Zentrum des Ln<sub>6</sub>-Komplexes wird Ln1 und Ln1\* siebenfach koordiniert. Dabei stammen vier Bindungen vom Calix[4]aren, welches über die vier Phenoxy-Sauerstoffatome gebunden ist. Weiterhin steuern zwei  $\mu_4$ -OH und ein Methanol Sauerstoffatom zur Koordination bei. Ln2 und Ln3 werden von zwei Phenoxy-O-Atomen von zwei unterschiedlichen Calix[4]arenen koordiniert. Weiterhin koordinieren Ln2 und Ln3 zu einem  $\mu_4$ -OH, einem  $\mu_2$ -OH und einem Formiat-Sauerstoffatom. Die zwei freien Koordinationsstellen der siebenfach-koordinierten Ln2 werden durch die O-Atome von zwei DMF Molekülen besetzt. Die freien Koordinationsstellen der achtfach-koordinierten Ln3 werden durch zwei Nitrat- und einem Methanol- Sauerstoff besetzt. Daraus resultiert eine oktaedrische Koordinationsumgebung der Ln<sub>6</sub> Struktur.<sup>[31]</sup> Der Komplex konnte mit den Lanthanoiden Gadolinium, Terbium und Dysprosium erhalten werden. Auffallend zu dem gemischt valenten Komplex von BRECHIN ist hier wieder die Sandwich-ähnliche Struktur, die durch zwei Calixaren Liganden gebildet wird.





### 3. Ziel der Arbeit

Die Synthese von organischen Liganden für die Koordinationschemie erfordert eine präzise Planung der durchzuführenden Synthesestrategie. In der Geschichte der Koordinationschemie wurde ersichtlich, dass Struktur und Aufbau der Liganden essenziell für die selbstorganisierte Synthese von neuartigen Koordinationsverbindungen ist. Durch die Verwendung von mehrzähligen *O*- und *N*-Donoren können aufgrund der flexiblen „Arme“ der Liganden Verbrückungen zwischen den Metallionen erzeugt werden. Im Rahmen dieser Arbeit sollten gezielt neuartige verschieden funktionalisierte organische Liganden, die über diese Eigenschaften verfügen, dargestellt werden. Später sollten diese Verbindungen dazu dienen neue 3d/4f-Koordinationskomplexe zu generieren, um kooperative Effekte und elektronische Strukturen, sowie magnetische Phänomene von 3d/4f-Koordinationsclustern, zu untersuchen und aufzuklären. Zu den darzustellenden Ligandenklassen zählten vor allem Aminoalkohole und Schiff-Basen-Derivate. Dabei sollte unter anderem ein Aminoalkoholderivat mit zwei chiralen Zentren und ein Diethanolamin-funktionalisiertes Pyridinderivat dargestellt werden. Weiterhin sollten Schiff-Basen funktionalisierte Calix[4]aren und Calix[8]aren-Derivate generiert werden. Die Funktionalisierung der Schiff-Basen der Calixarene sollten dabei am *upper rim* des Moleküls erfolgen. Weiterhin sollten die Hydroxygruppen am *lower rim* so funktionalisiert werden, dass eine mögliche Koordination zu einem entsprechenden Metall ausgeschlossen werden kann. Die Strukturen der darzustellenden Schiff-Basen sind in Abbildung 17 dargestellt.



**Abbildung 17:** Struktur der darzustellenden Schiff-Basen funktionalisierten Calix[4]aren und Calix[8]aren-Derivate.

Diese Aminoalkohole und Schiff-Basen-Derivate sollten dann gezielt dazu dienen unter anderem homometallische Lanthanoid-Koordinationsverbindungen (insbesondere die des Dysprosiums) darzustellen.





Die achtfache Koordination einer z.B. einzelnen Calixaren-Schiff-Base würde zur Bildung eines Einzelionmagneten führen und somit die diffusen  $f$ -Orbitale „zwingen“ sich durch elektrostatische Wechselwirkung mit den koordinierenden Gruppen in einer „asymmetrischen“ Elektronendichte zu befinden und somit die magnetische Anisotropie dementsprechend definieren. Damit könnten dann auch durch Berechnungen die Rollen der einzelnen  $f$ -Orbitale, insbesondere die des  $f_z^3$ -Orbitals, verstanden werden.

Weiterhin sollten mithilfe der Calixarene neuartige 3d/4f-Koordinationsverbindungen dargestellt werden, die über die einzigartige Topologie von Sandwichverbindungen (*double decker*) verfügen.

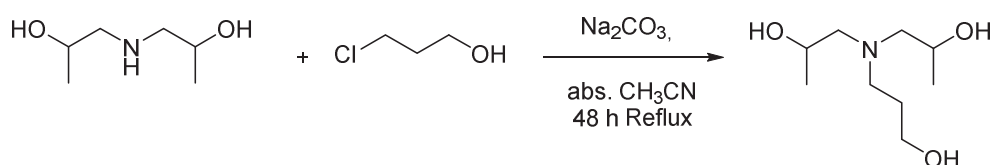


## 4. Hauptteil

### 4.1. Synthesestrategien der Liganden

#### 4.1.1. Syntheserouten der Aminoalkohole

Zur Darstellung von Aminoalkoholderivaten wurden gezielt zwei verschiedene Liganden synthetisiert. Zunächst sollte ein Aminoalkoholderivat mit zwei chiralen Zentren generiert werden. Hierbei wurde Diisopropanolamin mit einem geeigneten Elektrophil einer nucleophilen Substitutionsreaktion ( $S_N2$ ) unterzogen. Durch Zusatz einer mittelstarken Base in einem apolaren Lösungsmittel wurden verschiedene Elektrophile getestet. Die Kettenlänge des Elektrophils sollte mindestens aus einer Ethyleinheit bestehen und weiterhin eine Hydroxygruppe enthalten. In verschiedenen Reaktionen wurden folgende Elektrophile getestet: 2-Chlorethanol, 2-Bromethanol, 2-Iodethanol und 3-Chlor-1-Propanol. Die Ausbeuten der Reaktionen unter Verwendung der Halogenethanole lagen im Bereich zwischen 2% und 8%. Vermutlich sind diese niedrigen Ausbeuten auf die sehr geringen Polaritätsdifferenzen der Halogenethanole und dem entsprechenden Reaktionsprodukt zurückzuführen. Dadurch war eine Trennung mittels Säulenchromatographie nicht möglich. Die höchste Ausbeute von 36% konnte mit 3-Chlor-1-Propanol als Elektrophil erhalten werden. Dazu wurde Diisopropanolamin mit 3-Chlor-1-Propanol und Natriumcarbonat für 48 Stunden refluxiert. Die zugehörige Reaktionsgleichung ist in Abbildung 18 dargestellt.

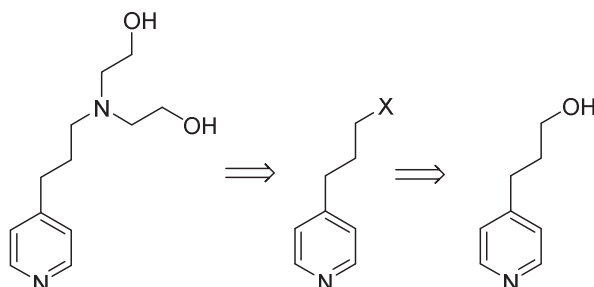


**Abbildung 18:** Synthese des Aminoalkohols (**1**) mit zwei chiralen Zentren.

Aufgrund der hohen Polaritäten des Diisopropanolamins und des Reaktionsproduktes, sowie der damit verbundenen kleinen Differenz beider Polaritäten war eine vollständige Trennung bei der Säulenchromatographie nicht möglich. Die Ausbeute konnte aus diesen Gründen nicht weiter optimiert werden. Diese Verbindung ist bis dato nicht literaturbekannt.



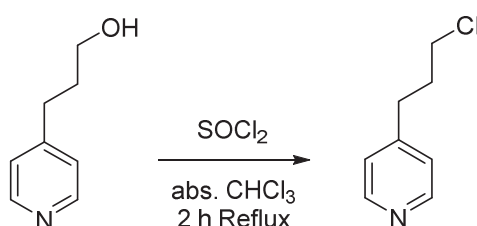
Ein weiteres Ziel bestand in der Synthese eines Aminoalkohol funktionalisierten Pyridinderivats (**2**). Die Retrosynthese der Zielverbindung ist in Abbildung 19 dargestellt. Ausgehend vom käuflich erworbenen 4-Pyridinpropanol wurde in einer zweistufigen Synthese das neuartige Pyridinderivat (**2**) dargestellt.



**Abbildung 19:** Retrosynthese des Aminoalkohol funktionalisierten Pyridinderivats (**2**), mit X = Halogenid.

Da Wasser im Allgemeinen eine schlechte Abgangsgruppe darstellt, wurde in einem ersten Syntheseschritt 4-Pyridinpropanol zum entsprechenden Halogenid umgesetzt. Dieser Schritt ist notwendig, damit eine gute Abgangsgruppe für die nucleophile Substitutionsreaktion im zweiten Syntheseschritt generiert werden kann. Aufgrund der höheren Elektronegativität und der damit verbundenen höheren Abgangsaffinität in der Reihe der Halogeniden ( $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ ) wurde hier zunächst versucht das entsprechende Bromid darzustellen. Dabei wurde 4-Pyridinpropanol mit Triphenylphosphin und Brom in einer Substitutionsreaktion umgesetzt.<sup>[32]</sup> Nach erfolgter mehrmaliger wässriger Aufarbeitung war es nicht gelungen das bei der Reaktion entstandene Triphenylphosphinoxid komplett auszuwaschen. Daraufhin wurde versucht durch säulenchromatographische Aufreinigung dieses abzutrennen. Dieser Versuch schlug ebenfalls fehl.

In einer weiteren Reaktion wurde anschließend versucht das entsprechende Chlorid 4-(3-Chlorpropyl)pyridin (**3**) darzustellen.<sup>[33]</sup> Dazu wurde 4-Pyridinpropanol mit Thionylchlorid für zwei Stunden refluxiert. Die entsprechende Reaktionsgleichung ist in Abbildung 20 gezeigt.



**Abbildung 20:** Synthese von 4-(3-Chlorpropyl)pyridin (**3**)<sup>[33]</sup>.



Nach erfolgter alkalischer Aufarbeitung konnte das Chlorid mit einer Ausbeute von 82% erhalten werden. In einem weiteren Syntheseschritt wurde **3** in einer nucleophilen Substitutionsreaktion mit Diethanolamin und Kaliumcarbonat als Base in Acetonitril für 48 Stunden refluxiert. Abbildung 21 zeigt hierzu die entsprechende Reaktionsgleichung.

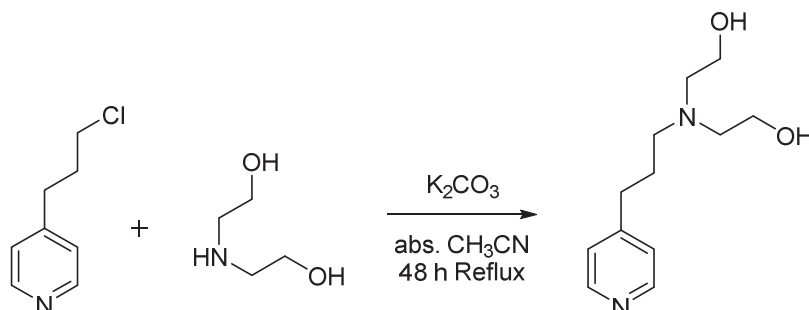
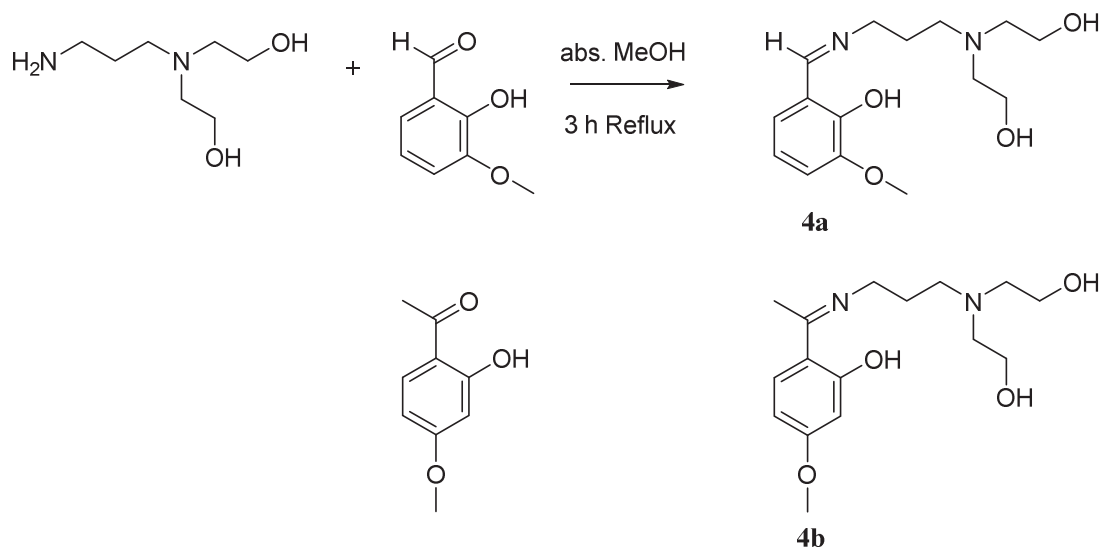


Abbildung 21: Synthese des Pyridinderivats (**2**).

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte **2** mit 39% Ausbeute erhalten werden. Diese Verbindung ist bis dato nicht literaturbekannt.

#### 4.1.2. Syntheserouten der Schiff-Basen

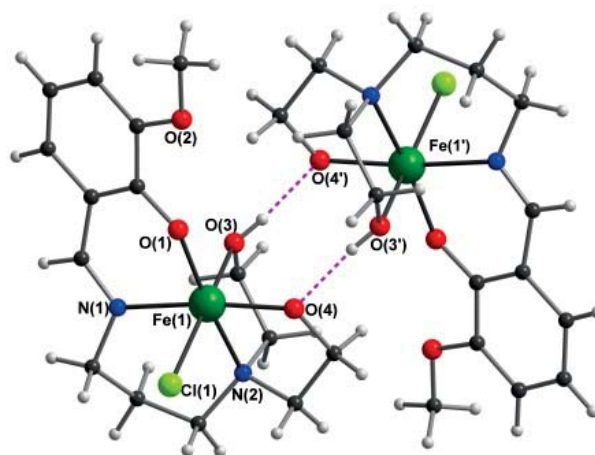
Im Laufe dieser Arbeit wurden unter anderem zwei neue Schiff-Basen synthetisiert. Dabei wurden die Edukte *o*-Vanillin und 2-Hydroxy-4-methoxyacetophenon jeweils mit N-(3-Aminopropyl)-diethanolamin für 3 Stunden in Methanol refluxiert. Die zugehörige Reaktionsgleichung ist in Abbildung 22 gezeigt.



**Abbildung 22:** Synthese der Schiff-Basen **4a** und **4b**.

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnten die Zielverbindungen **4a** in 87% Ausbeute und **4b** in 92% Ausbeute erhalten werden. Beide Verbindungen sind bis dato nicht literaturbekannt.

Im Rahmen einer Diplomarbeit im Arbeitskreis POWELL wurden beide Schiff-Basen von Dipl.-Chem. Alexander Hoffmann<sup>[34]</sup> verwendet, um neue zwei- und vierkernige Eisenkomplexe zu erhalten. Mit der Schiff-Base **4a** konnte ein neuartiger  $[\text{Fe}^{\text{III}}][\text{Fe}^{\text{III}}]$ -Komplex erhalten werden, dessen Struktur in Abbildung 23 gezeigt ist.



**Abbildung 23:** Struktur des Fe-Komplexes, der mittels der Schiff-Base **4a** dargestellt wurde (Kohlenstoff grau; Sauerstoff rot; Stickstoff blau; Eisen grün; Chlor hell-grün; Wasserstoff weiß).<sup>[34]</sup>

Das Diad besteht aus zwei mononuklearen Einheiten, die durch ein Inversionszentrum in Beziehung stehen. Die zwei mononuklearen Einheiten werden durch eine ungewöhnliche Wasserstoffbrückenbindung zusammengehalten. In jeder Einheit wird Fe<sup>III</sup> oktaedrisch von einem Chlorid, Phenoxy-Imin, und zwei Ethanol-Gruppen der Schiff-Base koordiniert.

### 4.1.3. Syntheserouten der Catechole

Ein weiteres Ziel bestand in der Synthese eines Schiff-Basen-funktionalisierten Catechol Derivates zum Aufbau neuartiger 3d/4f Koordinationsverbindungen. Dabei wurde die bereits publizierte Synthesestrategie von COUCOUVANIS *et al.*<sup>[13d]</sup> verwendet. Das entsprechende Reaktionsschema ist in Abbildung 24 gezeigt.

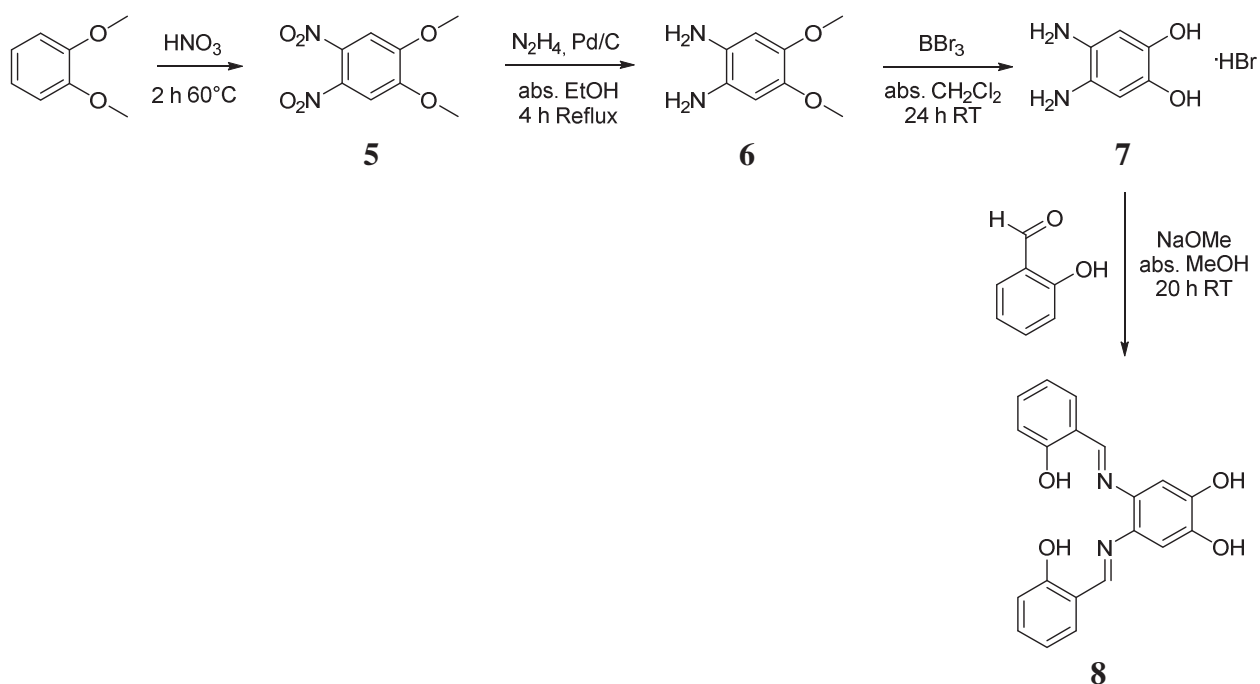


Abbildung 24: Syntheseroute des N,N'-4,5-Dihydroxybenzyl-bis-(Salicylimin) (2).

Ausgehend von Veratrol wurde in einer zweifachen Nitrierungsreaktion mit rauchender Salpetersäure die entsprechende Dinitroverbindung 1,2-Dimethoxy-4,5-dinitrobenzol (5) synthetisiert. Das Reaktionsprodukt konnte mit einer Ausbeute von 82% erhalten werden.



In einem zweiten Syntheseschritt wurde Verbindung **5** in einer Reduktionsreaktion mit Hydrazinmonohydrat unter Zusatz von Palladium auf Aktivkohle zum entsprechenden Diamin **6** umgesetzt. Das Diamin **6** konnte mit einer Ausbeute von 72% erhalten werden.

In einem darauffolgenden Schritt wurden die Methoxygruppen des Diamins **6** unter Verwendung einer 1 M Bortribromidlösung in Dichlormethan entschützt, wobei das entsprechende Diol **7** mit einer Ausbeute von 89% erhalten werden konnte.

In einem letzten Syntheseschritt konnte das 1,2-Diamino-4,5-dihydroxybenzol Hydrobromid **7** durch Zusatz von Salicylaldehyd und Natriummethanolat zur entsprechenden zweifach funktionalisierten Schiff-Base **8** umgesetzt werden. Das Reaktionsprodukt konnte hier in einer Ausbeute von 20% erhalten werden.

#### 4.1.4. Syntheserouten der Calix[4]arene

Wie bereits in Kapitel 2 erwähnt stellen zyklische organische Liganden interessante Bausteine für Koordinationsverbindungen dar. Ein Ziel dieser Arbeit bestand in der Synthese neuer Calix[4]aren basierter Schiff-Basen in der *cone* Konformation. Durch vierfache Funktionalisierung des Calixarenes mit jeweils einer Schiff-Basen-Funktion sollten auf diese Weise acht mögliche Koordinationsstellen geschaffen werden. Die Schiff-Basen Funktionalisierung sollte hierbei am *upper rim* des Calixarenes erfolgen. Weiterhin sollten die Hydroxygruppen am *lower rim* so funktionalisiert werden, dass eine mögliche Koordination dieser Gruppe nicht mehr möglich ist. Zur Synthese derartiger Schiff-Basen besteht zum einen die Möglichkeit zunächst das entsprechende Tetraamin **9** und zum anderen das Tetraaldehyd **10** darzustellen. Im Rahmen dieser Arbeit konnten Schiff-Basen ausgehend vom Tetraamin sowohl als auch vom Tetraaldehyd erhalten werden. Die jeweiligen Syntheserouten der Präkursoren werden im Folgenden vorgestellt.



#### 4.1.1.1. Synthese des *cone p-tert-Butylcalix[4]aren*

Der Aufbau des Calix[4]aren Grundgerüsts erfolgte mittels der direkten Eintopfsynthese nach GUTSCHE. Dabei wurde *p-tert-Butylphenol* mit wässriger Formaldehydlösung unter alkalischen Bedingungen zyklisiert.<sup>[19a, b]</sup> Die Synthese sollte allgemein gute bis sehr gute Ausbeuten liefern, wodurch das Reaktionsprodukt im Multigramm-Maßstab darstellbar ist. Abbildung 25 zeigt hierzu die entsprechende Reaktionsgleichung.

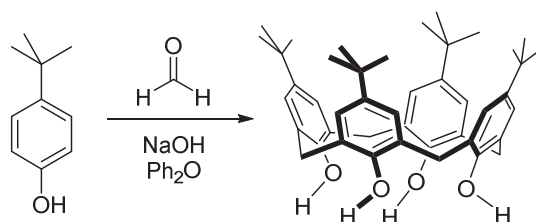


Abbildung 25: Synthese des *para-tert-Butylcalix[4]aren* (**11**).

Aufgrund des bei der Kondensation entstehenden Reaktionswassers wird hier ein höher siedendes Lösungsmittel (Diphenylether) verwendet, um das Wasser aus der Reaktion vertreiben zu können. Die Ausbeuten der durchgeführten Synthesen von **11** lagen im Bereich zwischen 2% und 60%. Die Literatursausbeute dieser Reaktion beträgt 61%. In der Literatur findet man Beispiele, bei denen sich das entsprechende Calix[8]aren als Hauptprodukt bildet (Stickstoff-Gegenstrom zu stark, Diphenylether nicht genügend erhitzt).<sup>[19a]</sup> Dies konnte bei einigen durchgeführten Synthesen bestätigt werden.

#### 4.1.1.2. Syntheseroute des *cone 5,11,17,23-Tetraformyl-25,26,27,28-tetra-*n*-propoxy-calix[4]aren*

Zum Aufbau des Tetraaldehyds **10** wurde zunächst in einer reversen FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung die *tert-Butyl*gruppe abgespalten.<sup>[35]</sup> Dafür wurde **10** mit Aluminium<sup>III</sup>Chlorid und Phenol in absolutem Toluol für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt (Abbildung 26). Es handelt sich bei dieser Reaktion um eine Lewis-Säure katalysierte *de-tert-Butylierung*.<sup>[36]</sup> Phenol dient bei dieser Reaktion als Abfangreagenz, auf welches die *tert-Butyl*gruppe übertragen wird.



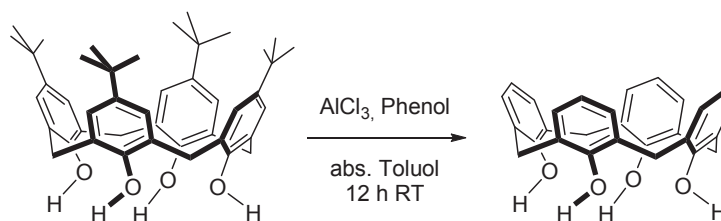


Abbildung 26: Synthese des Tetrahydroxycalix[4]aren (**12**).

Das Tetrahydroxycalix[4]aren (**12**) konnte hier in einer Ausbeute von 81% erhalten werden.

Wie oben bereits erwähnt sollten die Hydroxygruppen am *lower rim* so funktionalisiert werden, dass eine Koordination durch diese nicht mehr möglich ist. Aus diesem Grund wurden **12** zum entsprechenden Propylether-Derivat umgesetzt. Die Länge der Alkylkette ist hier ebenfalls entscheidend, da die *cone*-Konformation so fixiert werden kann. Auf diese Weise kann eine Ringinversion und eine damit mögliche Konformationsänderung unterbunden werden.<sup>[37]</sup> Zur Synthese des Tetrapropylethers (**13**) wurde unter Verwendung von Natriumhydrid als Base und 1-Iodpropan als Alkylierungsreagenz das Calix[4]aren **12** umgesetzt.<sup>[38]</sup> Die entsprechende Reaktionsgleichung ist in Abbildung 27 gezeigt.

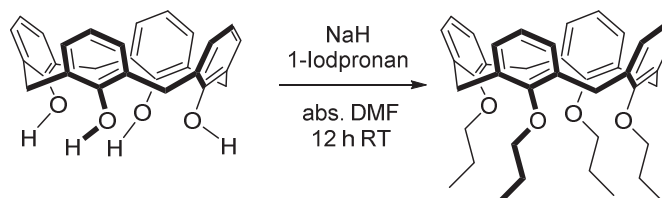
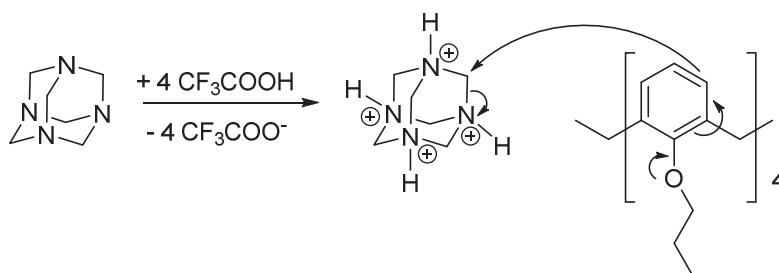


Abbildung 27: Synthese von *cone*-25,26,27,28-Tetra-*n*-propoxycalix[4]aren (**13**).

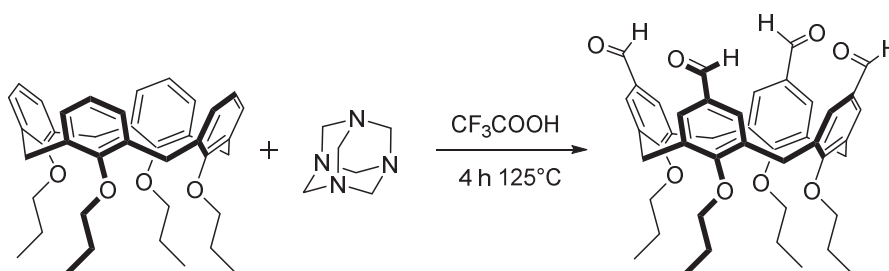
Das Tetra-*n*-propoxycalix[4]aren (**13**) konnte hierbei in einer Ausbeute von 76% erhalten werden.

Zur Synthese des Tetraformylcalix[4]arens (**10**) wurde der Propylether (**13**) in einem letzten Syntheseschritt einer DUFF-Reaktion unterzogen.<sup>[38]</sup> Die entsprechende Reaktionsgleichung ist in Abbildung 28 gezeigt. Dabei dient Hexamethylentetramin (Urotropin) als Quelle für die Carbonylgruppe.



**Abbildung 28:** Entstehung des Iminium-Ions und elektrophiler Angriff des Calix[4]arens **13**.

Mechanistisch entsteht zuerst ein Iminium-Ion durch Protonierung des Urotropins mit Trifluoressigsäure, welches dann in einer elektrophilen aromatischen Substitution mit dem Substrat reagiert (Abbildung 28). Generell kann diese Methode verwendet werden, um phenolische Aromaten in *ortho*-Position zu formylieren. Ist diese Position jedoch besetzt, wie es bei dem Calixaren **13** der Fall ist, findet die Formylierung in *para*-Position statt.<sup>[39]</sup>

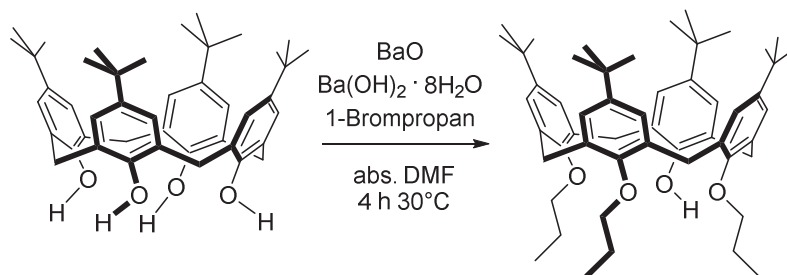


**Abbildung 29:** Synthese von *cone* 5,11,17,23-Tetraformyl-25,26,27,28-tetra-*n*-propoxy-calix[4]aren (**10**).

Das Tetraaldehyd **10** konnte hier mit einer Ausbeute von 60% erhalten werden.

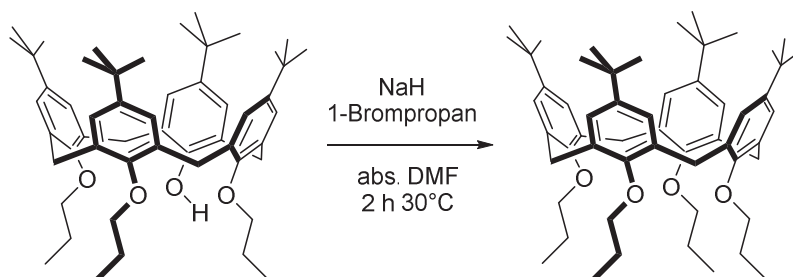
#### 4.1.1.3. Syntheseroute des *cone*-5,11,17,23-Tetraamino-25,26,27,28-tetra-*n*-propoxycalix[4]aren

Zur Synthese des Tetraamins **9** wurde in einer ersten Synthesestufe das *p-tert*-Butylcalix[4]aren (**11**) zum entsprechenden Tripropylether (**14**) umgesetzt.<sup>[40]</sup> Dabei diente Bariumoxid, sowie Bariumhydroxid-Octahydrat als Base und 1-Brompropan als Alkylierungsreagenz. Abbildung 30 zeigt hierzu die entsprechende Reaktionsgleichung.



**Abbildung 30:** Synthese von Tetra-*tert*-butyl-25,26,27-tri-*n*-propoxy-28-monohydroxycalix[4]aren (**14**). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde hier auf eine Darstellung der verzerrten *cone*-Konformation verzichtet.

Das Reaktionsprodukt liegt hier nicht mehr in der *cone*-Konformation vor. Vorgeschlagen von GUTSCHE wird in diesem Fall eine verzerrte *cone*- bzw. abgeflachte *partial-cone*-Konformation.<sup>[41]</sup> Durch weitere Umsetzung zum Tetrapropylether (**15**) findet dann wieder eine Konformationsänderung zur gewünschten *cone*-Konformation statt. Dabei wurde der Tripropylether (**14**) mit Natriumhydrid als Base und 1-Brompropan zu *cone*-5,11,17,23-Tetra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetra-*n*-propoxycalix[4]aren (**15**) umgesetzt (Abbildung 31).<sup>[40]</sup>



**Abbildung 31:** Synthese von *cone*-5,11,17,23-Tetra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetra-*n*-propoxycalix[4]aren (**15**).

Die Ausbeute dieser Reaktion lag bei 85%. Eine quantitative Literatursausbeute von 100% konnte in keiner Synthese erhalten werden. Es war ebenfalls möglich den Tetrapropylether (**15**) in nur einer Synthesestufe ausgehend vom *p-tert*-Butylcalix[4]aren (**11**) durch Reaktion mit Natriumhydrid und 1-Iodpropan zu erhalten. Die Ausbeute lag hier allerdings lediglich bei 62%.

In einem darauffolgenden Syntheseschritt wurde der Tetrapropylether (**15**) einer *ipso*-Nitrierung unterzogen.<sup>[42]</sup> Dabei wird in einer nucleophilen aromatischen Substitution die *tert*-Butylgruppe durch eine Nitrogruppe ausgetauscht. Die zugehörige Reaktionsgleichung ist in Abbildung 32 gezeigt.

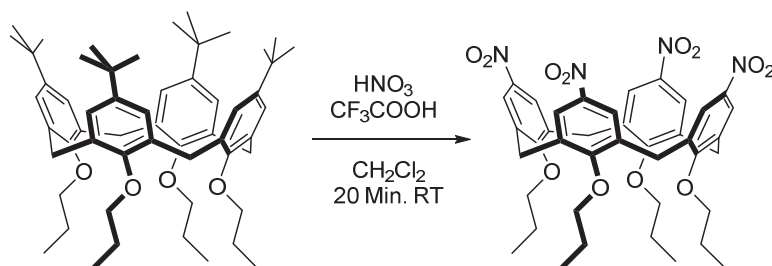


Abbildung 32: Synthese des Tetranitrocalix[4]aren (**16**).

Als Nitrierungsreagenz wurde hier rauchende Salpetersäure und Trifluoressigsäure im Verhältnis 1.5:2 verwendet. Das Reaktionsprodukt konnte hierbei mit einer Ausbeute von 82% erhalten werden.

In einem letzten Syntheseschritt wurde das Tetranitrocalix[4]aren (**16**) in einer Reduktionsreaktion mit Palladium auf Aktivkohle als Katalysator und Hydrazinmonohydrat als Hydrierungsreagenz zum Tetraaminocalix[4]aren (**9**) umgesetzt (Abbildung 33).<sup>[40]</sup>

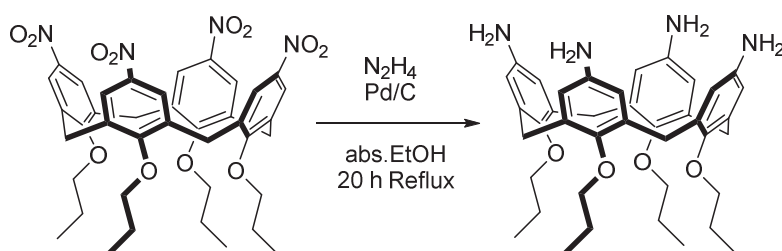
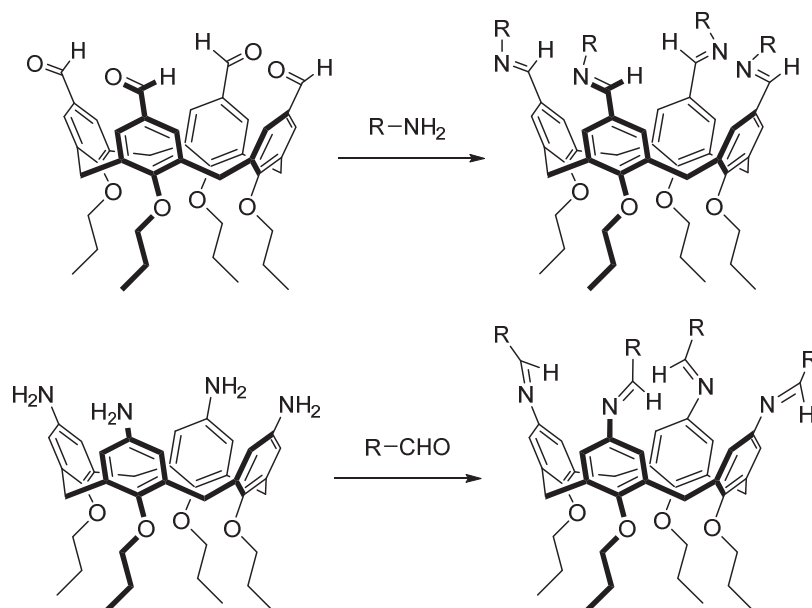


Abbildung 33: Synthese des *cone*-5,11,17,23-Tetraamino-25,26,27,28-tetra-*n*-propxycalix[4]aren (**9**).

Das Tetraamin **9** wurde hier mit einer Ausbeute von 76% erhalten.

#### 4.1.1.4. Synthese der Calix[4]aren Schiff-Basen

Schiff-Basen ausgehend von Calix[4]arenen können im Allgemeinen auf zwei verschiedenen Wegen erhalten werden. Die erste Möglichkeit besteht in der Funktionalisierung des Calixarens mit einer Carbonylfunktion (Aldehyd oder Keton) und anschließender Umsetzung mit einem primären Amin. Die zweite Möglichkeit ist die Funktionalisierung des Calixarenes mit einem primären Amin, gefolgt von der Reaktion mit einem Carbonyl. In Abbildung 34 sind diese beiden möglichen Synthesewege aufgezeigt.

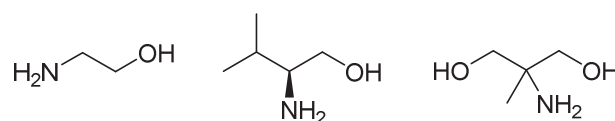


**Abbildung 34:** Mögliche Synthesewege für Calix[4]aren Schiff-Basen ausgehend vom Tetraformylcalix[4]aren (**10**) (oben) und Tetraaminocalix[4]aren (**9**) (unten).

Zur Funktionalisierung der erhaltenen Präkursoren **9** und **10** wurden substituierte  $\beta$ -Ethanolamine bzw. aromatische *ortho*-Hydroxy- und *para*-Carboxy-substituierte Aldehyde verwendet. Auf diese Weise sollten durch die chelatisierenden Hydroxy- und Imingruppen pro Calix[4]aren acht mögliche Koordinationsstellen geschaffen werden.

#### 4.1.1.4.1. Schiff-Basen ausgehend von Tetraformylcalix[4]aren

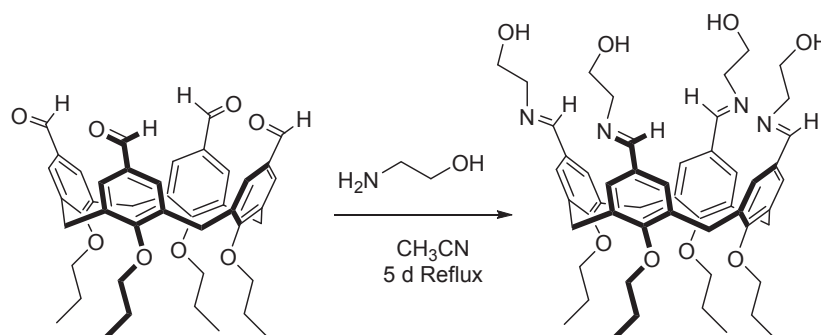
In verschiedenen Reaktionen wurde versucht das Tetraformylcalix[4]aren (**10**) mit einer Auswahl an substituierte  $\beta$ -Ethanolaminen umzusetzen. Dabei wurde die Reaktivität der Verbindungen 2-Ethanolamin, L-Valinol und 2-Amino-2-methylpropan-1,3-diol mit dem Substrat **10** in verschiedenen Lösungsmitteln getestet. Die Strukturen der verwendeten  $\beta$ -Ethanolamine sind in Abbildung 35 dargestellt.



**Abbildung 35:** Übersicht der verwendeten  $\beta$ -Ethanolamine (von links nach rechts): 2-Ethanolamin, L-Valinol und 2-Amino-2-methylpropan-1,3-diol.

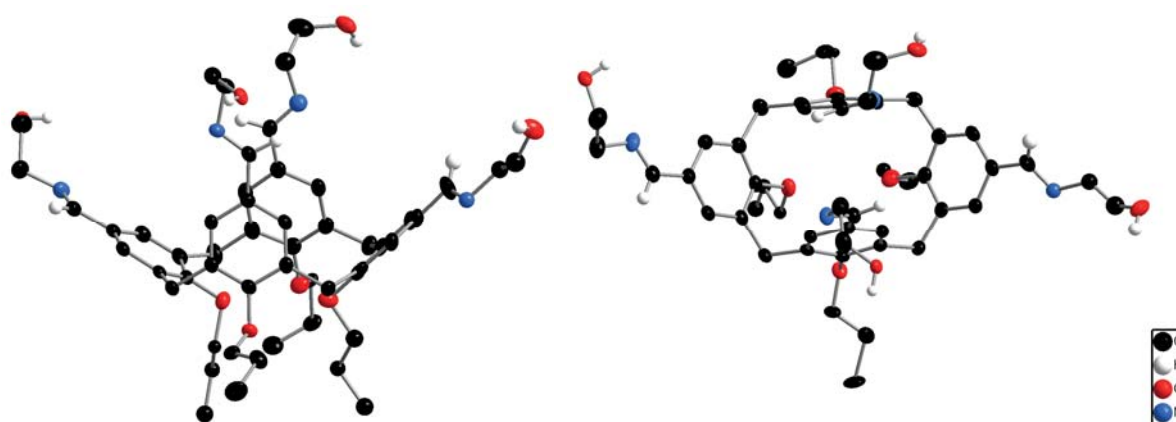


Unter Verwendung der Lösungsmittel Ethanol und Methanol fand keine Umsetzung mit den genannten  $\beta$ -Ethanolaminen statt. Dies lässt sich im Falle des 2-Amino-2-methylpropan-1,3-diol vermutlich darauf zurückführen, dass durch die zusätzliche OH-Gruppe und dem damit verbundenen  $-I$ -Effekt die Reaktivität des Amins erschwert wird. Dadurch wird vermutlich der nucleophile Angriff des freien Elektronenpaares des Stickstoffs auf den Carbonylkohlenstoff des Aldehyds erschwert. Bei der Reaktion mit 2-Ethanolamin in Acetonitril konnte das Reaktionsprodukt isoliert werden (Abbildung 36).



**Abbildung 36:** Synthese von *cone*-5,11,17,23-Tetrakis(ethanol)imido-25,26,27,28-tetra-*n*-propoxycalix[4]aren (**17**).

Für die Synthese der Schiff-Base **17** wurde 2-Ethanolamin mit Tetraformylcalix[4]aren (**10**) für 5 Tage in Acetonitril refluxiert. Das Reaktionsprodukt konnte hier mit einer Ausbeute von 82% erhalten werden. Weiterhin gelang es das Reaktionsprodukt aus Methanol/DMF umzukristallisieren, wobei farblose Plättchen erhalten werden konnten. Die Struktur der Verbindung konnte durch Röntgenstrukturanalyse und EI-Massenspektroskopie bestätigt werden. Diese Verbindung ist bis dato nicht literaturbekannt. Die erhaltene Kristallstruktur von **17** ist in Abbildung 37 aufgezeigt. Die Verbindung kristallisiert mit  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O-Molekül.

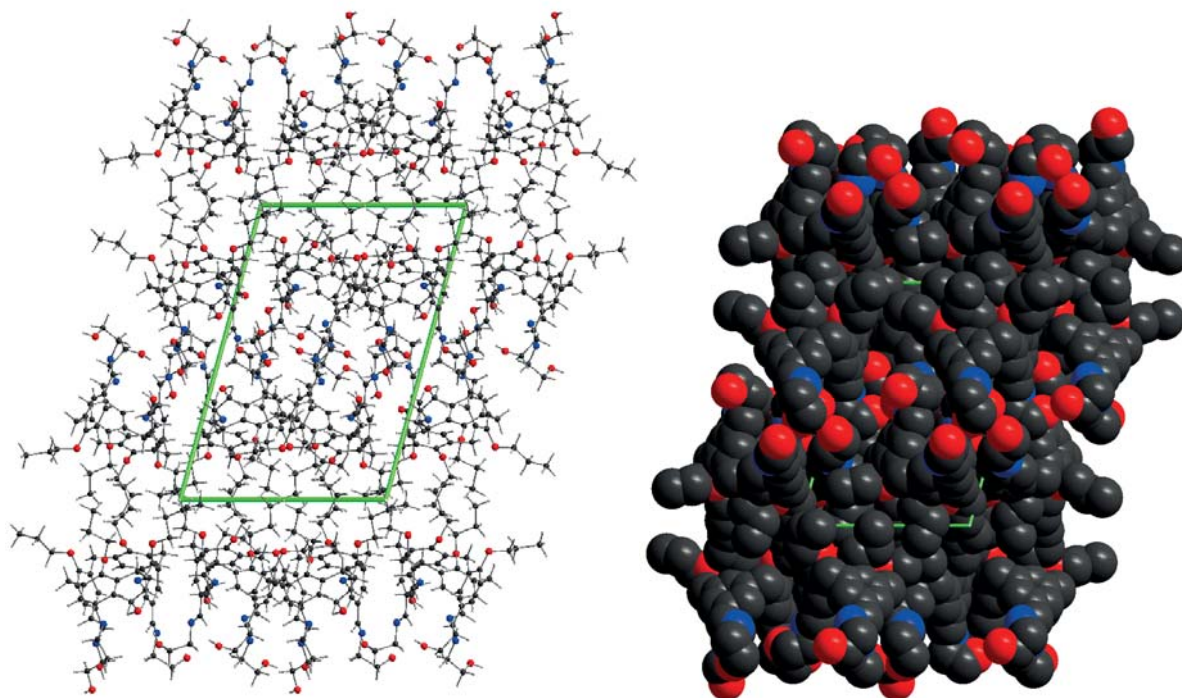


**Abbildung 37:** Erhaltene Kristallstruktur der Verbindung *cone*-5,11,17,23-Tetrakis(ethanol)imido-25,26,27,28-tetra-*n*-propoxycalix[4]aren (**17**) mit Blick von der Seite (links) und von oben (rechts). Die aliphatischen und aromatischen Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.





Die Moleküle sind im Kristall supramolekular angeordnet. Dabei bilden sich alternierenden Schichten, wobei eine Schicht durch die hydrophoben Propoxygruppen am *lower rim* und die andere durch die Hydroxygruppen am *upper rim* gebildet wird. Die Schichten werden durch die resultierenden Wasserstoffbrückenbindungen dieser funktionellen Gruppen zusammengehalten. Abbildung 38 zeigt zur Verdeutlichung dieser intramolekularen Wechselwirkungen die Packung der Verbindung **17** im Kristall.



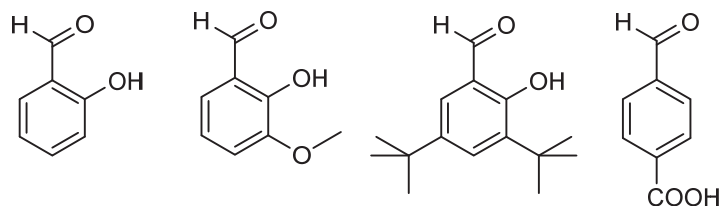
**Abbildung 38:** Packung von **17** zur Verdeutlichung der intramolekularen Wechselwirkungen und der daraus resultierenden Schichtenbildung (Kohlenstoff schwarz; Sauerstoff rot; Stickstoff blau; Wasserstoff weiß).  
*Ball + Stick-Modell (links) und Space filling-Modell (rechts).*

Diese Wechselwirkungen konnten in Lösung ebenfalls beobachtet werden. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Tetraaldehyds **10** erhält man beispielsweise für die  $\text{CH}_3$ -Gruppe wie erwartet ein Triplett. Für das entsprechende Signal der Schiff-Base **17** erhält man ein Triplett von Triplett. Im Falle der aromatischen Protonen sind diese Wechselwirkungen noch gravierender zu beobachten. Das eigentlich erwartete Singulett der acht aromatischen Protonen wird hier in mehrere Signale aufgespalten. Aus zeitlichen Gründen konnten keine weiteren NMR-Experimente durchgeführt werden, um diese Effekte aufzuklären.



#### 4.1.1.4.2. Schiff-Basen ausgehend von Tetraaminocalix[4]aren

Ausgehend vom Tetraaminocalix[4]aren wurde ebenfalls versucht unter Verwendung von verschiedenen aromatischen *ortho*-Hydroxy- und *para*-Carboxy-substituierte Aldehyden neuartige Schiff-Basen darzustellen. Eine Übersicht der verwendeten Aldehyde zeigt Abbildung 39.



**Abbildung 39:** Übersicht der verwendeten aromatischen Aldehyde (von links nach rechts): Salicylaldehyd, *ortho*-Vanillin, 3,5-Di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyd, *para*-Formylbenzoesäure.

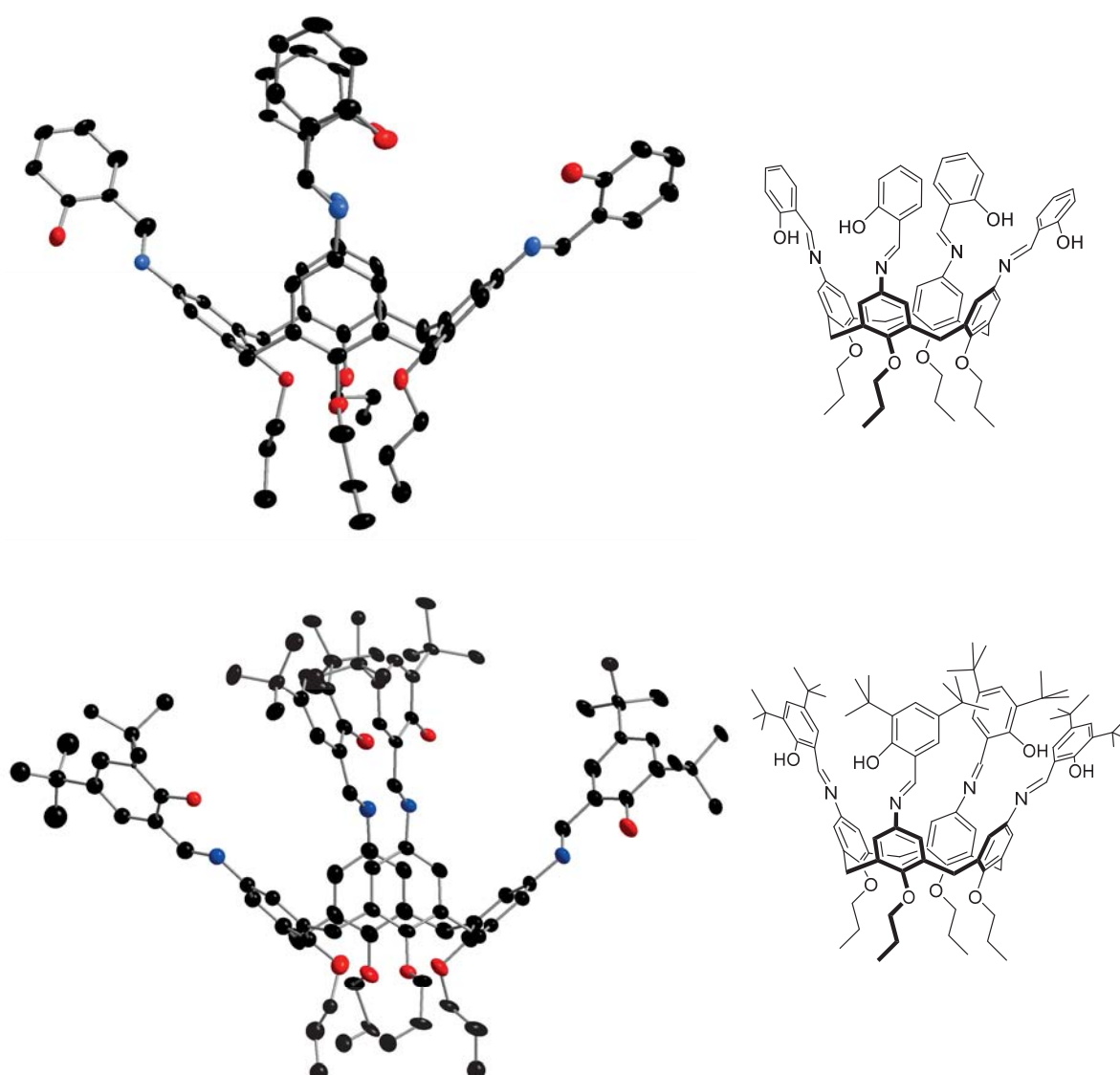
Zunächst konnte die Calix[4]aren Schiff-Base **18** ausgehend von Salicylaldehyd erhalten werden. Dabei wurde das Tetraamin **9** mit Salicylaldehyd in Ethanol für 5 Tage refluxiert. Die Ausbeute dieser Reaktion lag bei 46%. Es wurde auf verschiedene Weisen versucht die Ausbeute zu optimieren.

Bei Schiff-Basen Synthesen handelt es sich um Gleichgewichtsreaktionen, bei denen als Nebenprodukt Wasser entsteht. Es bestehen mehrere Möglichkeiten dieses Reaktionswasser aus dem Gleichgewicht zu entfernen und somit das Gleichgewicht auf die Produktseite zu verschieben. Die erste Möglichkeit besteht in der Verwendung eines Wasserabscheiders (*Dean Stark*-Apparatur). Dabei wird ein höher siedendes Lösungsmittel als Wasser verwendet. In den meisten Fällen handelt es sich hierbei um Toluol oder Xylole. Die zweite Möglichkeit besteht in der Verwendung eines Salzes, welches zum einen hygroskopisch ist und zum anderen als eine Art Lewis-Säure reagiert, um den Carbonylkohlenstoff des Aldehyds positiv zu polarisieren und somit der nucleophile Angriff des Amins erleichtert wird. Die dritte Möglichkeit besteht in der Verwendung einer stöchiometrischen Menge Essigsäure. Diese dient als Puffer, um den pH-Wert des Reaktionsgemisches zwischen 5 und 6 zu halten. Es wurde versucht mithilfe dieser Möglichkeiten die Ausbeute der Schiff-Basen-Synthese von **18** zu optimieren. Die erste Variante konnte im Falle des Calix[4]arens **9** nicht angewendet werden, da **9** in den genannten Lösungsmitteln unlöslich ist. Bei der zweiten Variante wurde unter Verwendung von Zink<sup>II</sup>chlorid ein unlöslicher Feststoff erhalten, der vermutlich auf eine Komplexbildung des Tetraamins **9** mit Zink zurückzuführen ist. Unter Verwendung einer





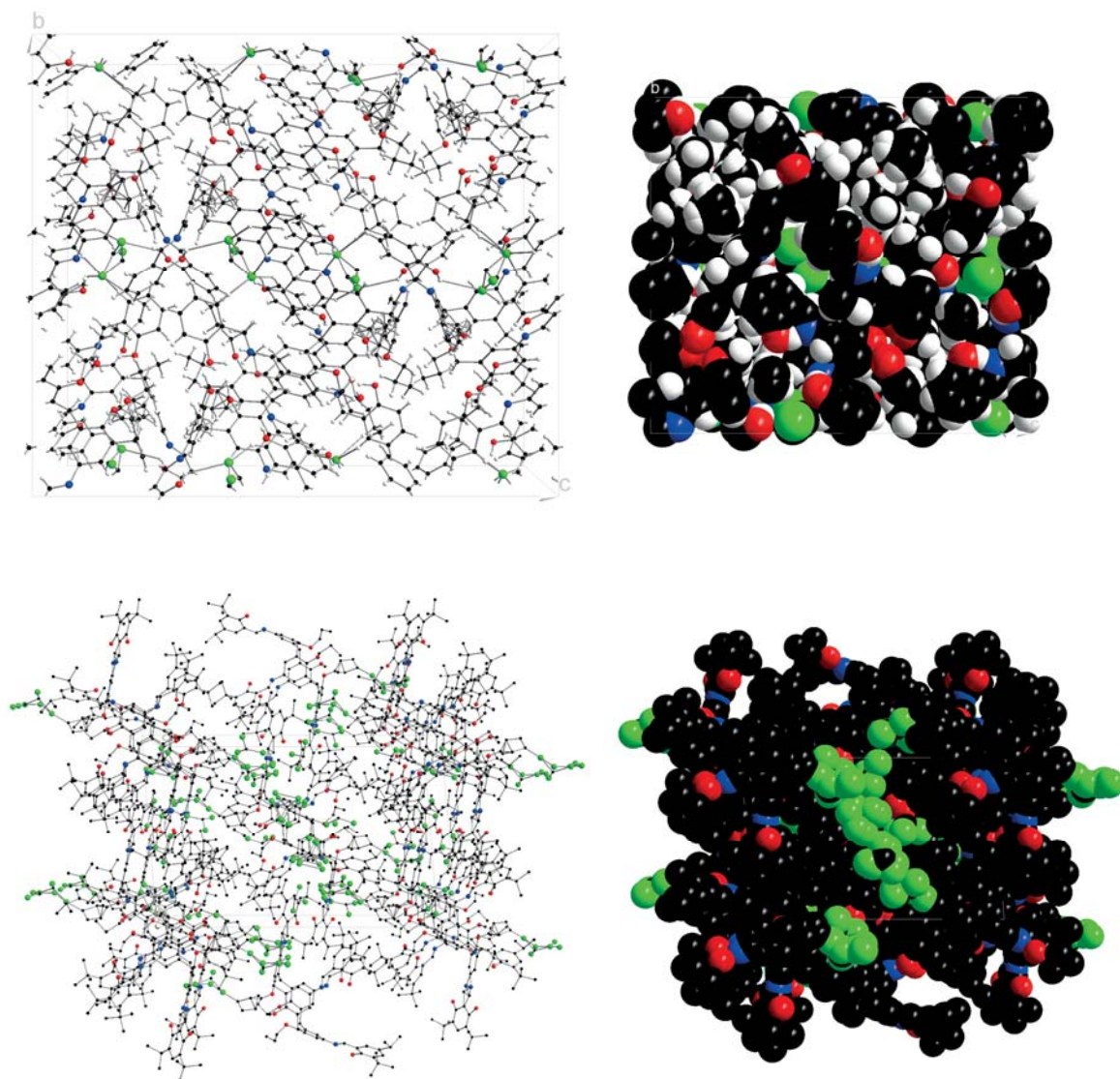
3 molaren wässrigen Essigsäurelösung war es allerdings möglich die Ausbeute der Schiff-Base **18** von 46% auf 70% zu erhöhen. Mit den Aldehyden *ortho*-Vanillin und 3,5-Di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyd konnte ebenfalls das gewünschte Reaktionsprodukt isoliert werden. Dabei wurde die Schiff-Base **19** mit einer Ausbeute von 47% und die Schiff-Base **20** mit 72% Ausbeute erhalten. Weiterhin konnten alle drei Schiff-Basen aus Methanol/ $\text{CHCl}_3$  umkristallisiert werden. Durch Röntgenstrukturanalysen konnten die Strukturen der Verbindungen **18** und **20** bestätigt werden (Abbildung 40). Verbindung **18** kristallisiert mit einem Chloroform-Molekül, Verbindung **20** mit fünf Chloroform-Molekülen. Dieses wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit in Abbildung 40 weggelassen.



**Abbildung 40:** Erhaltene Kristallstrukturen der Verbindungen *cone*-5,11,17,23-Tetrakis(salicyl)-imido-25,26,27,28-tetra-*n*-propoxycalix[4]aren (**18**) (oben) und *cone*-5,11,17,23-Tetrakis(di-*tert*-butyl-hydroxybenzyl)-imido-25,26,27,28-tetra-*n*-propoxycalix[4]aren (**20**) (unten). Kohlenstoff schwarz, Sauerstoff rot, Stickstoff blau. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.



Die Schiff-Basen **18** und **20** sind im Vergleich zur Verbindung *cone*-5,11,17,23-Tetrakis(ethanol)imido-25,26,27,28-tetra-*n*-propoxycalix[4]aren **17** im Kristall nicht in alternierenden Schichten angeordnet. Zur Verdeutlichung wurden die Packungen der Verbindungen **18** und **20** im Kristall in Abbildung 41 aufgezeigt.



**Abbildung 41:** Packungen von **18** (oben) und **20** (unten) im Kristall. (Kohlenstoff schwarz; Sauerstoff rot; Stickstoff blau; Chlor grün; Wasserstoff weiß). *Ball + Stick*-Modell (links) und *Space filling*-Modell (rechts).

Die Verbindungen **18**, **19** und **20** sind bis dato nicht literaturbekannt.



#### 4.1.1.5. Weitere Reaktionen

Das Tetraaldehyd (**10**) wurde als Edukt für weitere Reaktionen verwendet. Dabei wurde **10** in einer Reduktions- bzw. Oxidationsreaktion zum entsprechenden Tetraalkohol (**21**) und zur entsprechenden Tetracarbonsäure (**22**) umgesetzt. Für die Reduktion zum Alkohol (**21**) wurde das Tetraaldehyd (**10**) mit Natriumborhydrid umgesetzt.<sup>[38]</sup> Das Reaktionsprodukt konnte hier mit einer Ausbeute von 86% erhalten werden. Die Oxidation des Tetraaldehyd (**10**) erfolgte mittels einer PIENNICK-Reaktion mit Natriumchlorit und Amidosulfonsäure.<sup>[43]</sup> Amidosulfonsäure dient hier als Abfangreagenz für überschüssig gebildetes Chlordioxid.<sup>[44]</sup> Die Tetracarbonsäure (**22**) konnte mit 83% Ausbeute erhalten werden. Abbildung 42 zeigt eine Übersicht beider Synthesewege.

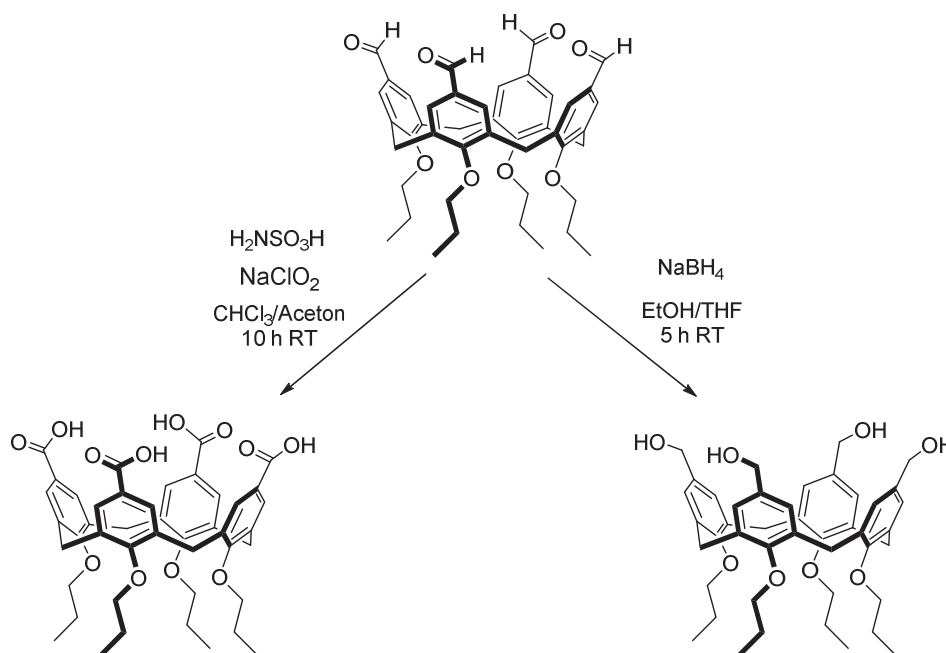
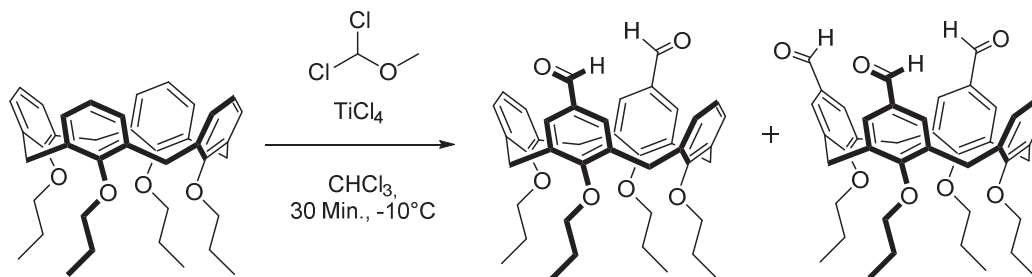


Abbildung 42: Syntheseweg der Tetracarbonsäure (**22**) (links) und des Tetraalkohols (**21**) (rechts).

Die Funktionalisierung von Calix[4]arenen kann natürlich auch an nur einer, zwei oder drei Positionen erfolgen. Erforderlich für solche Synthesen sind meistens mildere Reaktionsbedingungen, sowie eine strengere Kontrolle des Reaktionsfortschrittes. Ausgehend vom Tetrapropoxycalix[4]aren (**13**) wurde in einer weiteren Synthese versucht selektiv das Di-funktionalisierte Calix[4]aren-Aldehyd darzustellen. Literaturbekannt ist das Diformylfunktionalisierte Tetramethoxycalix[4]aren.<sup>[45]</sup> Anlehnend an die Synthesestrategie von CHAWLA et. al wurde **13** mit Titan<sup>IV</sup>chlorid und Dichlormethylmethylether einer



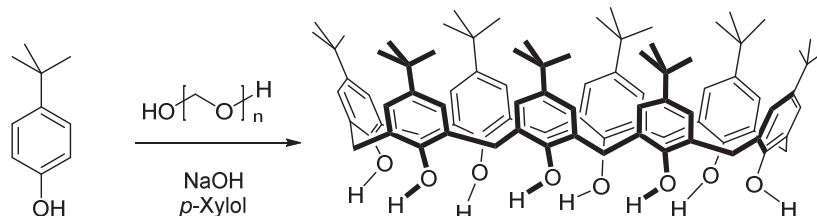
Formylierungsreaktion unterzogen. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte das Diformyl-tetra-*n*-propoxycalix[4]aren (**23**) mit einer Ausbeute von 24% isoliert werden. Weiterhin wurde das Triformyl-tetra-*n*-propoxycalix[4]aren (**24**) als Nebenprodukt mit einer Ausbeute von 29% erhalten. Die Reaktionsgleichung der Synthese von **23** und **24** ist in Abbildung 43 dargestellt.



**Abbildung 43:** Synthese von *cone*-5,17-Diformyl-25,26,27,28-tetra-*n*-propoxycalix[4]aren (**23**) und *cone*-5,11,17-Triformyl-25,26,27,28-tetra-*n*-propoxycalix[4]aren (**24**).

#### 4.1.4. Syntheserouten der größeren Calixarene

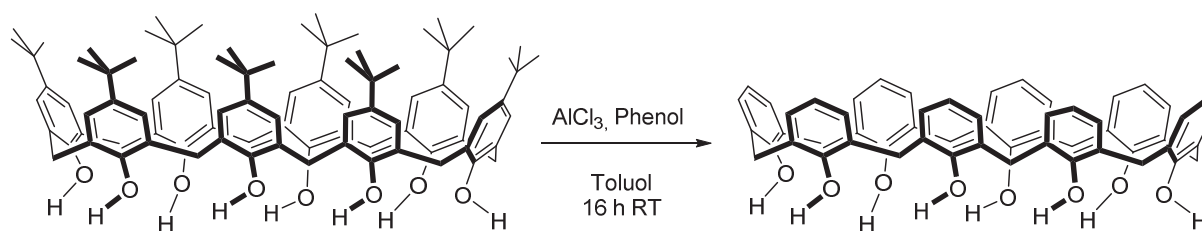
Im Rahmen dieser Arbeit wurden weiterhin Calixarene mit größeren Phenoleinheiten dargestellt. Die benötigten Präkursoren wurden hierbei wieder mittels des Eintopfverfahrens nach GUTSCHE dargestellt. Zum Aufbau des Calix[6]arens (**25**) wurde *p*-*tert*-Butylphenol mit Formaldehyd und Kaliumhydroxid in *p*-Xylol einer Zyklisierungsreaktion unterzogen.<sup>[19c]</sup> Das Reaktionsprodukt konnte hier mit einer Ausbeute 50% erhalten werden. Das *p*-*tert*-Butylcalix[8]aren (**26**) konnte durch Reaktion von *p*-*tert*-Butylphenol, Paraformaldehyd und Natriumhydroxid in *p*-Xylol dargestellt werden<sup>[19d]</sup> (Abbildung 44). Die Ausbeute dieser Reaktion betrug 42%.



**Abbildung 44:** Synthese des *p*-*tert*-Butylcalix[8]aren (**26**).

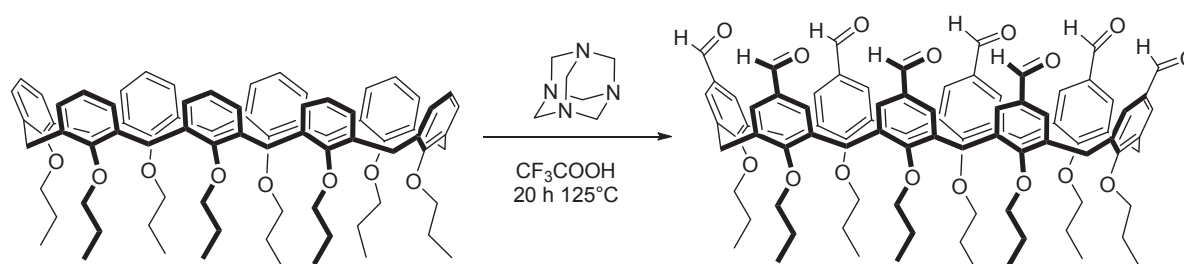
#### 4.1.4.1. Synthese der Calix[8]arene

Ausgehend von *p*-*tert*-Butylcalix[8]aren (**26**) wurde zunächst versucht in einer dreistufigen Synthese das äquivalente Octaformylcalix[8]aren darzustellen. In einer ersten Synthesestufe wurde in einer reversen FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung die *tert*-Butylgruppe abgespalten.<sup>[46]</sup> Dabei wurde *p*-*tert*-Butylcalix[8]aren (**26**) mit Aluminium<sup>III</sup>chlorid und Phenol in Toluol für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt (Abbildung 45). Nach anschließender saurer Aufarbeitung konnte das Reaktionsprodukt in 93% Ausbeute erhalten werden.



**Abbildung 45:** Synthese von 49,50,51,52,53,54,55,56-Octahydroxycalix[8]aren (**27**).

Zur Synthese des Octapropylethers (**28**) wurden die Hydroxygruppen des Calix[8]arens (**27**) mit Natriumhydrid deprotoniert und mit 1-Iodpropan zum entsprechenden Propylether (**28**) umgesetzt.<sup>[47]</sup> Das Reaktionsprodukt konnte mit einer Ausbeute von 86% isoliert werden. In einer darauffolgenden Synthesestufe wurde in einer DUFF-Reaktion das Octaformyl-Derivat **29** dargestellt. Dabei wurde **28** mit Hexamethylentetramin in Trifluoressigsäure für 20 Stunden refluxiert. Abbildung 46 zeigt die zugehörige Reaktionsgleichung.



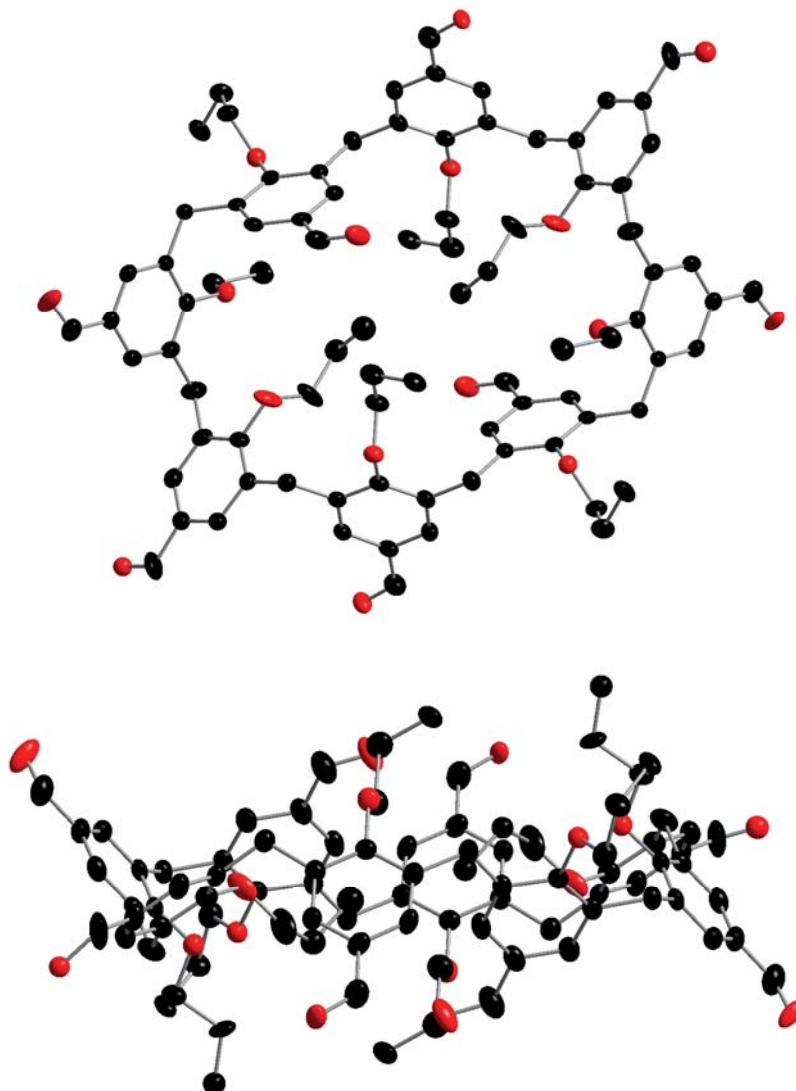
**Abbildung 46:** 5,11,17,23,29,35,41,47-Octaformyl-49,50,51,52,53,54,55,56-octa-*n*-propoxycalix[8]aren (**29**).

Durch Umkristallisation aus Ethylacetat konnte das Octaformylcalix[8]aren in einer Ausbeute von 60% erhalten werden. Mittels Röntgenstrukturanalyse konnte dessen Struktur bestätigt werden. Abbildung 47 und Abbildung 48 zeigen die erhaltene Kristallstruktur von **29**, sowie

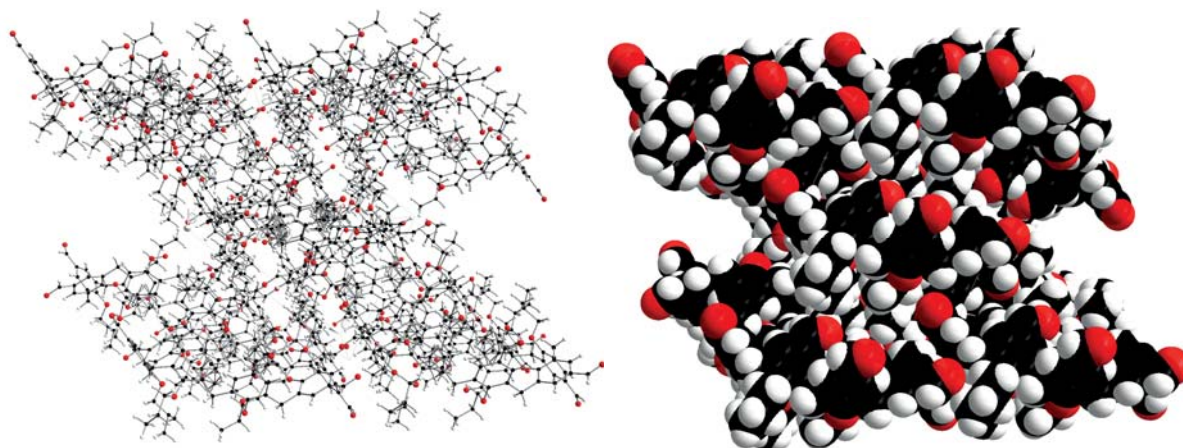




das *Ball + Stick*-Modell und das *Space filling*-Modell der Packung im Kristall. Die Verbindung kristallisiert mit einem Ethylacetat-Molekül. Diese Verbindung ist bis dato nicht literaturbekannt.

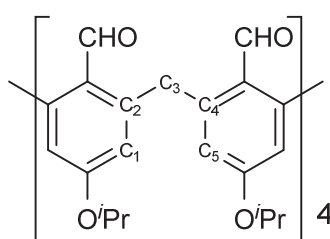


**Abbildung 47:** Erhaltene Kristallstruktur der Verbindung 5,11,17,23,29,35,41,47-Octaformyl-49,50,51,52,53,54,55,56-octa-*n*-propoxycalix[8]aren (**29**) (Kohlenstoff schwarz; Sauerstoff rot). Blick von oben auf das Molekül (oben), Blick von der Seite (unten). Die Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.



**Abbildung 48:** Packung von **29** im Kristall (Kohlenstoff schwarz; Sauerstoff rot; Wasserstoff weiß).  
Ball + Stick-Modell (links) und Space filling-Modell (rechts).

Bei Calix[8]arenen kann die Konformation nicht mittels einer einfachen Veranschaulichung der Orientierung der funktionellen Gruppen bestimmt werden. Mithilfe der Kristallstruktur und den Torsionswinkeln der Ar-CH<sub>2</sub>-Bindungen kann eine Aussage über die Konformation getroffen werden.<sup>[48]</sup> Hierbei werden die Vorzeichen der beiden Torsionswinkel  $\phi$  und  $\chi$  der Ar-CH<sub>2</sub>-Bindungen verglichen. Betrachtet man die Moleküleinheit C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>, kann der Winkel der zwischen den Atomebenen C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> besteht, bestimmt werden. Dabei beschreibt  $\phi$  den Winkel der Atomebene C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> und  $\chi$  den Winkel zwischen C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>. Zur Verdeutlichung wurde die Moleküleinheit C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> des Calix[8]arens in Abbildung 49 dargestellt.



**Abbildung 49:** Bestimmung der Torsionswinkel der Ar-CH<sub>2</sub>-Bindungen.<sup>[48]</sup>

Zur Bestimmung der Torsionswinkel wird das Molekül so gedreht, dass die maximale Anzahl der Phenol-Sauerstoffatome nach oben zeigt. Dann werden die Torsionswinkeln der Ar-CH<sub>2</sub>-Bindungen wie oben abgebildet gegen den Uhrzeigersinn bestimmt.<sup>[48]</sup> Für das Octaformylcalix[8]aren **29** konnten auf diese Weise die in Tabelle 3 aufgeführten Winkel erhalten werden.

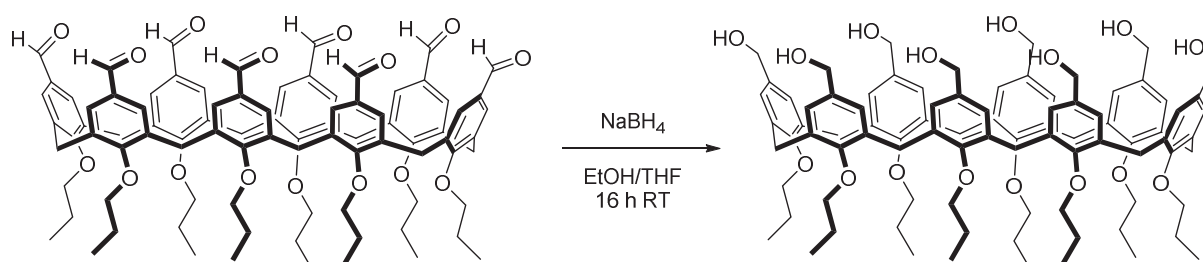
**Tabelle 3:** Torsionswinkel der Ar-CH<sub>2</sub>-Bindungen von **29**.

	$\phi$ [°]	$\chi$ [°]
A-B	+ 64.09	+ 18.23
B-C	+ 42.58	- 114.48
C-D	+ 41.92	- 105.92
D-E	- 91.72	+ 29.39
E-F	- 64.92	- 18.23
F-G	- 42.58	+ 114.48
G-H	- 41.92	+ 105.92
H-A	+ 91.72	- 29.39

Die Konformation der Verbindung **29** kann dementsprechend wie folgt beschrieben werden:

++ , +- , +- , -+ , -- , -+ , -+ , +-

Zur Synthese weiterer Verbindungen ausgehend von **29** wurden die Syntheseprotokolle des Calix[4]arens herangezogen. Dabei wurde **29** in einer Reduktionsreaktion mit Natriumborhydrid zum entsprechenden Octaalkohol **30** in einer Ausbeute von 73% erhalten (Abbildung 50). Diese Verbindung ist bis dato nicht literaturbekannt.

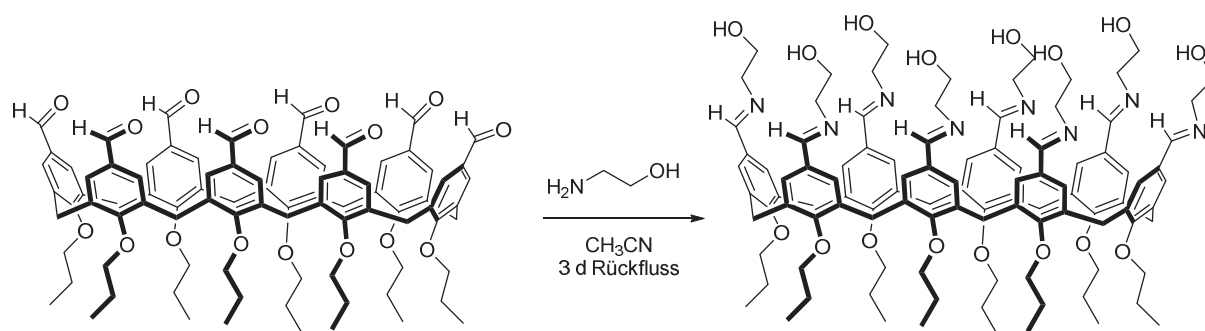


**Abbildung 50:** Synthese von 5,11,17,23,29,35,41,47-Octa-(hydroxymethyl)-49,50,51,52,53,54,55,56-octa-*n*-propoxy-calix[8]aren (**30**).

Es wurde ebenfalls versucht **29** in einer PIENNICK-Reaktion mit Natriumchlorit und Amidosulfonsäure zur entsprechenden Octacarbonsäure zu oxidieren. Das Reaktionsprodukt konnte hierbei nicht isoliert werden.

Zur Synthese der entsprechenden Calix[8]aren Schiff-Base **31** wurde das Octaformylcalix[8]aren (**29**) mit 2-Ethanolamin umgesetzt. Dabei konnte das Reaktionsprodukt in einer Ausbeute von 73% erhalten werden. Abbildung 51 zeigt hierzu die Reaktionsgleichung zur Synthese der Verbindungen **31**.

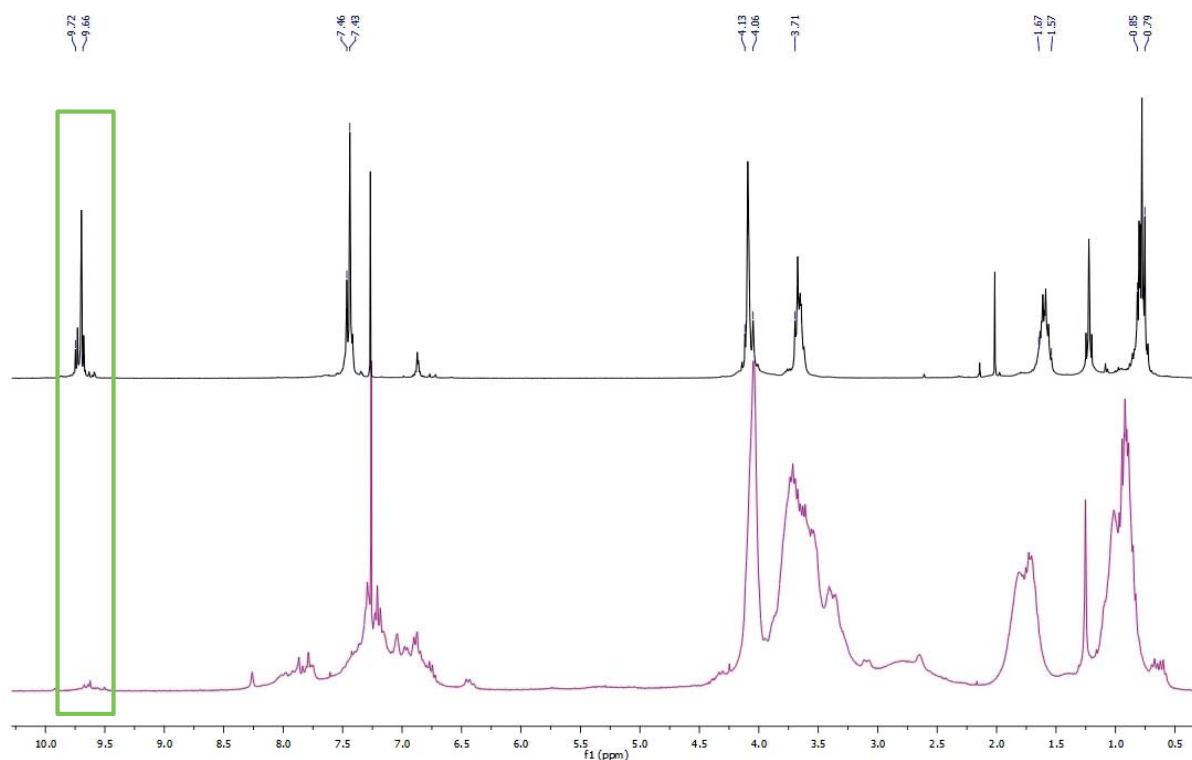




**Abbildung 51:** Synthese von 5,11,17,23,29,35,41,47-Octakis-(ethanol)imido-49,50,51,52,53,54,55,56-octa-*n*-propoxy-calix[8]aren (**31**).

Aufgrund der Signalaufspaltung im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von **31** im flüssigen Zustand wird hier ebenfalls wie bei der äquivalenten Calix[4]aren Schiff-Base vermutet, dass die Moleküle hier supramolekular angeordnet sind.

Aufgrund der komplexeren Konformationen der Calix[8]arene werden die Signale in den  $^1\text{H-NMR}$  Spektren aller Calix[8]arene nicht eindeutig aufgespalten. Alle Protonen ausschließlich der der  $\text{CH}_2$ -Brücken werden als Multipletts aufgespalten. Im Falle der Calix[8]aren Schiff-Base **31** werden aufgrund der vermutlichen supramolekularen Anordnung der Moleküle durch intermolekulare Wasserstoffbrückenausbildung die Signale im  $^1\text{H-NMR}$  (300MHz) praktisch nicht mehr aufgespalten. Man erhält hier für alle Protonen ausschließlich breite Signale. Das resultierende  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum (300 MHz) von **31** ist in Abbildung 52 gezeigt (violett). Zur Verdeutlichung dieses gravierenden Effekts ist das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Eduktes (Octaformylcalix[8]arens (**29**)) ebenfalls mit abgebildet (schwarz).



**Abbildung 52:** Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR Spektren des Octaformylcalix[8]arens (**29**) (oben) und der Calix[8]aren Schiff-Base (**31**) (unten).

Im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von **31** ist im Bereich 9.72-9.66 ppm kein Aldehyd-Peak mehr vorhanden ist. Weiterhin deutet das Signal im unteren Spektrum im Bereich 8.03-7.74 ppm auf die Imin-Wasserstoffatome hin. Daraus und aus der Tatsache, dass sich die Signale so gravierend verändert haben lässt sich schließen, dass eine Umsetzung zur Schiff-Base **59** stattgefunden hat. Aus zeitlichen Gründen konnten keine weiteren NMR-Experimente durchgeführt werden, um ein entsprechend höher aufgelöstes Spektrum zu erhalten.

## 4.2. Synthese der Koordinationsverbindungen

### 4.2.1. Allgemeines

Zur Synthese neuer 3d/4f-Koordinationsverbindungen wurden mehrere verschiedene Strategien verfolgt. Dabei wurde versucht mit einer Vielzahl der synthetisierten Liganden neue Koordinationskomplexe zu erhalten. Nachfolgend wurden einige ausgewählte Reaktionen tabellarisch zusammengefasst.


**Tabelle 4:** Auserwählte Beispiele zur Synthese von 3d/4f-Koordinationsverbindungen.

Eintrag	Metall(e)	Base	Ligand	Lösungsmittel	Bemerkung
1	Ho(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	NEt <sub>3</sub>	Aminoalkohol <b>1</b>	CH <sub>3</sub> CN/MeOH	kleine gelbe Kristalle
2	Fe <sub>3</sub> O-Benzoat*	-	Aminoalkohol <b>1</b>	THF/2-Propanol	kleine gelbe Kristalle
3	FeCl <sub>3</sub>	-	Catechol- Schiff-Base <b>8</b>	MeOH	schwarze Kristalle
4	Dy(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	NEt <sub>3</sub>	Pyridinderivat <b>2</b>	CH <sub>3</sub> CN/MeOH	farblose Kristalle
5	Dy(OTf) <sub>3</sub> , Fe <sub>4</sub> -Format**	-	Pyridinderivat <b>2</b>	CH <sub>3</sub> CN/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	feine Nadeln
6	Fe <sub>4</sub> -Format**, Dy(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	NEt <sub>3</sub>	<i>p</i> - <i>tert</i> -Butylcalix[8]aren <b>26</b>	DMF/MeOH	kleine braune Kristalle
7 <sup>[30]</sup>	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	NEt <sub>3</sub>	Tetrahydroxycalix[4]aren <b>26</b>	DMF/MeOH	violette Kristalle
8	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Dy(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	NEt <sub>3</sub>	<i>p</i> - <i>tert</i> -Butylcalix[8]aren <b>26</b>	DMF/MeOH	violette Nadeln
9	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	NEt <sub>3</sub>	<i>p</i> - <i>tert</i> -Butylcalix[8]aren <b>26</b>	DMF/MeOH	violette Nadeln
10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	NEt <sub>3</sub>	<i>p</i> - <i>tert</i> -Butylcalix[8]aren <b>26</b>	DMF/MeOH	violette Nadeln
11	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	NEt <sub>3</sub>	<i>p</i> - <i>tert</i> -Butylcalix[8]aren <b>26</b>	DMF/MeOH	violette Nadeln
12	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	NEt <sub>3</sub>	<i>p</i> - <i>tert</i> -Butylcalix[8]aren <b>26</b>	DMF/MeOH	violette Nadeln
13	Dy(OTf) <sub>3</sub>	-	Calix[4]aren Schiff-Base <b>17</b>	MeOH	leicht gelbe Kristalle
14	Dy(OTf) <sub>3</sub>	NEt <sub>3</sub>	Calix[4]aren Schiff-Base <b>17</b>	DMF/MeOH	leicht gelbe Kristalle
15	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NEt <sub>3</sub>	Calix[4]aren Schiff-Base <b>18</b>	1,2-Dichlor- ethan/MeOH	braune Nadeln
16	Fe <sub>3</sub> O-Benzoat	NEt <sub>3</sub>	<i>p</i> - <i>tert</i> -Butylcalix[8]aren <b>26</b>	DMF/MeOH	hellgelbe Kristalle
17	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Ho(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-	Tetraaminocalix[4]aren <b>9</b>	EtOH/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	braune Plättchen

\*Die Synthese von Fe<sub>3</sub>O-Benzoat erfolgte nach<sup>[8d-e]</sup>, \*\* die Synthese von Fe<sub>4</sub>-Format erfolgte nach<sup>[49]</sup>.

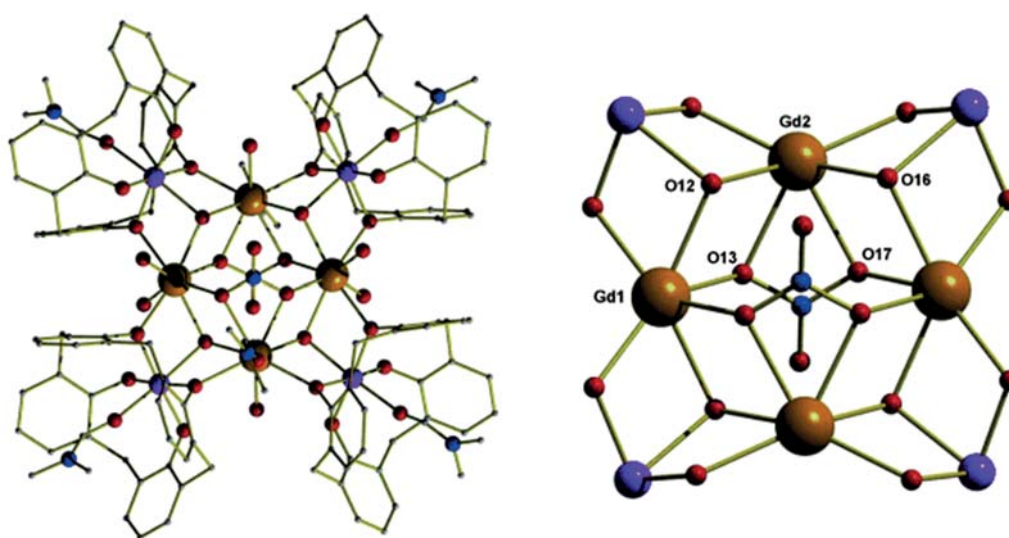
Aufgrund der Größe, Qualität oder Instabilität der erhaltenen Kristalle konnte bei einigen der in Tabelle 4 aufgeführten Reaktionsprodukten keine Charakterisierung mittels Röntgenstrukturanalyse stattfinden.

Die Struktur einiger Reaktionsprodukte konnte allerdings bestimmt werden. Nachfolgend werden diese Ergebnisse diskutiert.



#### 4.2.2. $[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Tb}^{\text{III}}_4(\text{OH})_4(\text{Lig})_4(\text{CO}_3)_2(\text{DMF})_6(\text{H}_2\text{O})_6]$

Zur Synthese neuer Calix[4]aren basierter 3d/4f-Koordinationsverbindungen wurde zunächst ein bereits literaturbekanntes Beispiel aufgegriffen. BRECHIN *et. al* berichtete im Jahr 2009 über den ersten Calix[4]aren basierten Einzelmolekülmagneten  $\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Gd}^{\text{III}}_4$ .<sup>[30]</sup> Die Synthese des  $\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Gd}^{\text{III}}_4$  wurde durch Variation des Lanthanoids reproduziert. Dabei wurde Terbium anstelle von Gadolinium verwendet. Die entsprechenden Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 4 Eintrag 7 aufgeführt.<sup>[30]</sup> Es konnten hierbei violette Kristalle in Form von Nadeln erhalten werden. Wie erwartet lieferte die Charakterisierung mittels Röntgenstrukturanalyse die isostrukturelle Verbindung  $\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Tb}^{\text{III}}_4$  **32**. BRECHIN beschreibt die Struktur der  $\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Gd}^{\text{III}}_4$ -Verbindung wie folgt: Die  $\mu_3$  verbrückten Liganden sind komplett deprotoniert, zwei Sauerstoff-Atome binden terminal zu den  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Ionen, die zweifach verbrückt zu den vier  $\text{Gd}^{\text{III}}$  gebunden sind. Dieses magnetische Zentrum wird durch zwei  $\mu_3$ -Nitrat-Ionen verbrückt.<sup>[30]</sup>

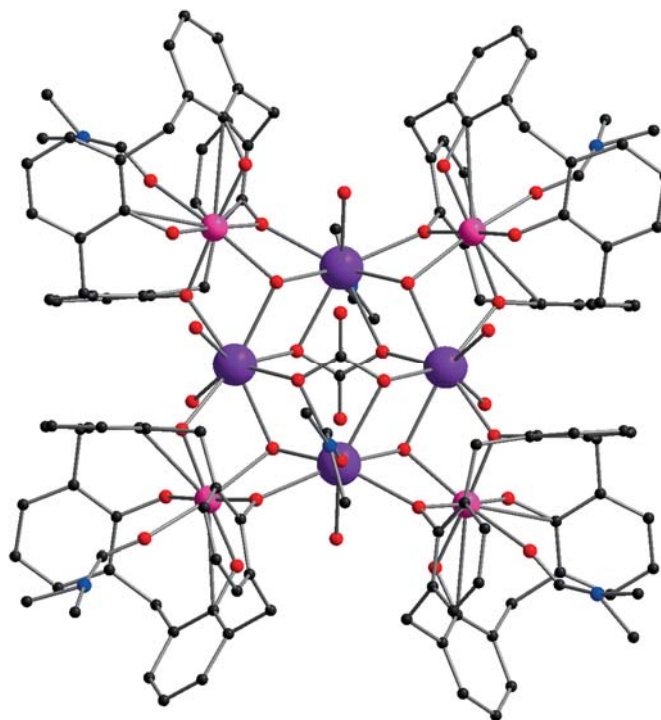


**Abbildung 53:** Kristallstruktur von  $[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Gd}^{\text{III}}_4(\text{OH})_4(\text{Lig})_4(\text{NO}_3)_2(\text{DMF})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{OH})_2$  (rechts), Ausschnitt des magnetischen Zentrums (links). Kohlenstoff silber, Sauerstoff rot, Mangan violett, Gadolinium braun.<sup>[30]</sup>

Nach erfolgter Strukturverfeinerung konnte festgestellt werden, dass es sich bei der erhaltenen Verbindung  $\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Tb}^{\text{III}}_4$  nicht wie von BRECHIN beschrieben um Nitrate handelt, die im Zentrum verbrückt sind, sondern dass es sich hierbei um Carbonate handeln muss. Die Stickstoffatome der vermeintlichen Nitrat-Ionen weisen große thermische Parameter im Bezug auf die drei umliegenden Sauerstoffatome auf. Weiterhin sind die Bindungslängen der N-O-Bindungen etwas zu groß (1.32 Å bzw. 1.31 Å), charakteristische N-O-Bindungen liegen



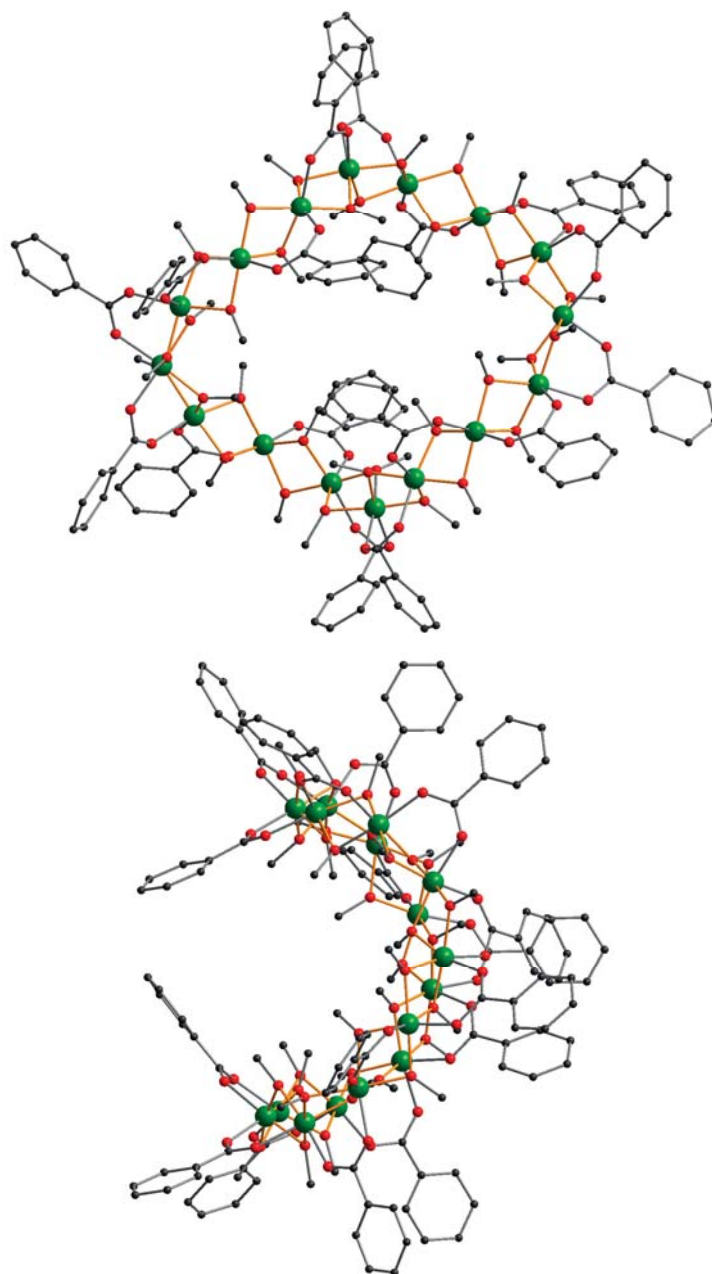
normalerweise bei 1.24 Å. Charakteristische C-O-Bindungen liegen bei 1.31 Å, was in diesem Fall besser geeignet ist. Die Ladung wurde von BRECHIN mittels zweier nicht identifizierter Hydroxy-Gegenionen ausgeglichen. Durch Ersatz der Nitrat-Ionen durch Carbonat-Ionen, wird zum Ladungsausgleich kein Gegenion mehr benötigt. Abbildung 54 zeigt die verfeinerte Kristallstruktur von  $[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Tb}^{\text{III}}_4(\text{OH})_4(\text{Lig})_4(\text{CO}_3)_2(\text{DMF})_6(\text{H}_2\text{O})_6]$  **32**.



**Abbildung 54:** Erhaltene Kristallstruktur von  $[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Tb}^{\text{III}}_4(\text{OH})_4(\text{Lig})_4(\text{CO}_3)_2(\text{DMF})_6(\text{H}_2\text{O})_6]$  (**32**) (Kohlenstoff schwarz; Sauerstoff rot; Mangan pink, Terbium violett, Stickstoff blau). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

#### 4.2.3. $[\text{Fe}^{\text{III}}_{16}(\text{O}_2\text{CPh})_{16}(\text{OMe})_{32}] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$

Zur gezielten Synthese neuer Koordinationsverbindungen wurde *p*-tert-Butylcalix[8]aren (**26**) mit  $\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot (\text{O}_2\text{Ph})$  ( $\text{Fe}_3\text{O}$ -Benzoat)<sup>[8d-e]</sup> umgesetzt (Tabelle 4, Eintrag 16). Die Idee dieser Synthese war zunächst einen Komplex des Calix[8]arens (**26**) mit Eisen<sup>III</sup> zu erhalten. Nach erfolgter Charakterisierung mittels Röntgenstrukturanalyse konnte die in Abbildung 55 gezeigte  $[\text{Fe}_{16}(\text{O}_2\text{CPh})_{16}(\text{OMe})_{32}] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  (**33**) Verbindung erhalten werden.



**Abbildung 55:** Erhaltene Kristallstruktur von  $\text{Fe}^{\text{III}}_{16}$  (**33**) (Kohlenstoff schwarz; Sauerstoff rot; Eisen grün). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Die erhaltene  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Verbindung kann als eine zyklische  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Koordinationsverbindung beschrieben werden. Die Struktur besteht aus sechzehn sich wiederholenden Einheiten von  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OCH}_3)_2(\text{O}_2\text{CPh})]$  oder als Dimere betrachtet aus acht sich wiederholenden Einheiten von  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{OCH}_3)_4(\text{O}_2\text{CPh})_2]$ . Die Torsionswinkel zwischen den Einheiten führen zu der Gestalt eines Korbes (*basket*) oder der eines Einzelstrangmoleküls (*single stranded*). In der Arbeitsgruppe POWELL wurden bereits weitere ähnliche Eisen-Verbindungen publiziert. Dazu zählt ein heterometallischer  $\text{Fe}_{16}\text{Ln}_4$  Ring<sup>[50]</sup>, sowie ein  $\text{Fe}^{\text{III}}_{16}$ -Cluster<sup>[51]</sup>.





Die Verbindung kristallisiert in einem orthorhombischen Kristallgitter mit der Raumgruppe  $Pnn2$  (34) und mit  $Z = 4$ . Der Abstand  $\text{Fe}(1) - \text{Fe}(2)$  beträgt  $3.0204(3) \text{ \AA}$ , der Winkel zwischen  $\text{Fe}(1) - \text{O}(1) - \text{Fe}(2)$  beträgt  $99.364(10)^\circ$ , der zwischen  $\text{Fe}(1) - \text{O}(2) - \text{Fe}(2)$  beträgt  $99.312(0)^\circ$ . Weitere Daten zur Elementarzelle können aus Tabelle 5 entnommen werden.

**Tabelle 5:** Daten zur Elementarzelle von  $\text{Fe}^{\text{III}}_{16}$  (**33**).

a [ $\text{\AA}$ ]	25.3994 (30)
b [ $\text{\AA}$ ]	34.1056 (40)
c [ $\text{\AA}$ ]	23.0583 (27)
V [ $\text{\AA}^3$ ]	19974.52 (407)

Bemerkenswerterweise findet sich das in der Synthese verwendete *p-tert*-Butylcalix[8]aren (**26**) in der erhaltenen Kristallstruktur nicht wieder. Die entsprechende Synthese ohne das Calix[8]aren lieferte kein Reaktionsprodukt. Es wird vermutet, dass das Calix[8]aren hier einen Templateffekt ausübt, wodurch die zyklische Struktur der  $\text{Fe}^{\text{III}}_{16}$  Verbindung gebildet wird. Die  $\text{Fe}^{\text{III}}_{16}$ -Struktur ist stark gewinkelt was zu seiner *single stranded* Struktur führt. Der Templateffekt könnte möglicherweise so stattgefunden haben, dass die Hydroxy-Gruppen des Calix[8]arens an die Eisen<sup>III</sup> Ionen koordiniert haben, was die dunkel-violette Färbung der Reaktionsmischung am Anfang der Reaktion erklären könnte. Nach mehreren Minuten verschwand diese Färbung wieder, wobei nach mehreren Tagen eine Änderung der Farbe von orange-braun zu grünlich und schließlich zu gelb beobachtet werden konnte.

Die Dimensionen des *p-tert*-Butylcalix[8]aren (**26**) sind ähnlich zu den Dimensionen der  $\text{Fe}^{\text{III}}_{16}$ -Struktur mit Durchmessern um 14 Angstrom (gemessen von  $\text{Fe}^{\text{III}}$  zu  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ) und 14 bzw. 16 Angstrom (gemessen von *tert*-Butyl- zu *tert* Butyl-Gruppe) im organischen Ring. Die Abstände der verbrückenden OMe-Gruppen im Cluster sind fast dieselben wie die Abstände der Methylen-Gruppen des Calix[8]arens. Genau an diesen Stellen finden die Torsionen statt. Es können mehrere Torsionen im Cluster ermittelt werden. Abbildung 56 zeigt hierzu die Ermittlung von zwei möglichen Torsionswinkeln. Dazu wurde zum einen der Winkel zwischen O(1), Fe(1), O(2) und Fe(2) (Winkel 1), sowie zum anderen der Torsionswinkel zwischen O(1), Fe(1), O(3) und Fe(2) (Winkel 2) bestimmt.

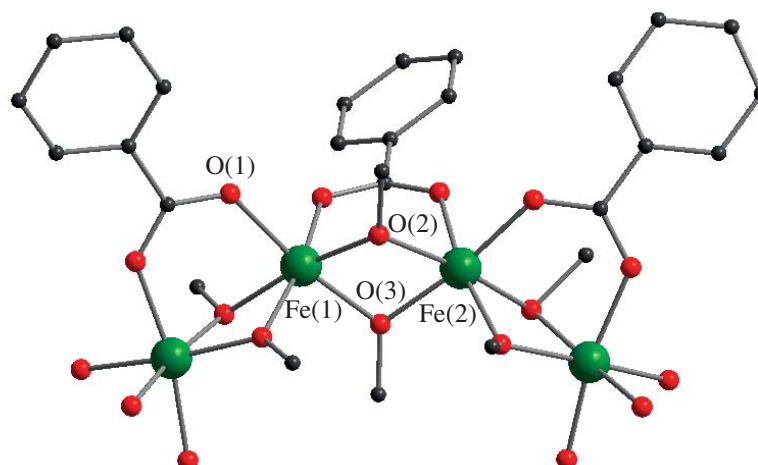


Abbildung 56: Ermittlung der Torsionswinkel der  $\text{Fe}^{\text{III}}_{16}$ -Verbindung 33.

Einige der ermittelten Winkel sind in Tabelle 6 aufgezeigt.

Tabelle 6: Einige ermittelte Torsionswinkel von  $\text{Fe}^{\text{III}}_{16}$ .

Winkel 1 [°]	Winkel 2 [°]	
-116.351	-61.637	--
+116.942	-114.48	+-
-112.64	+86.865	-+
-114.274	-48.085	--

Es wurden nicht alle Torsionswinkel ermittelt, da die Struktur sehr stark gewinkelt ist. Insgesamt können theoretisch acht Torsionswinkel gemessen werden, die sich jedoch jeweils wiederholen. Die Struktur besitzt demnach 16 Torsionswinkel, die wie beim organischen Liganden für die Topologie der Struktur verantwortlich sind.

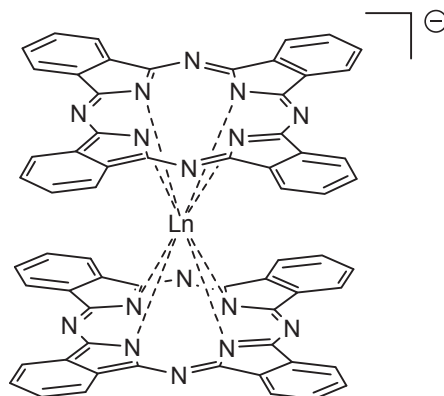
#### 4.2.4. $\text{Ln}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}_8$ (Ln = Eu, Gd, Tb, Dy, Er)

In der Vergangenheit beschäftigten sich bereits zahlreiche Koordinationschemiker mit der Synthese von neuartigen Sandwich-Verbindungen (*double decker*). Dabei wird ein Metall durch zwei Liganden umgeben, sodass eine Sandwich-ähnliche Struktur entsteht. Die wohl





bekanntesten Beispiele von *double decker* Komplexen stellen die Bis(Phthalocyanin)Lanthanoid -Komplexe dar.<sup>[52a-d]</sup> Die Struktur dieser Sandwich-Komplexe ist in Abbildung 57 dargestellt.



**Abbildung 57:** Struktur des Bis(Phthalocyanin)Lanthanoid –Komplexes  $[\text{LnPc}_2]^-$ .

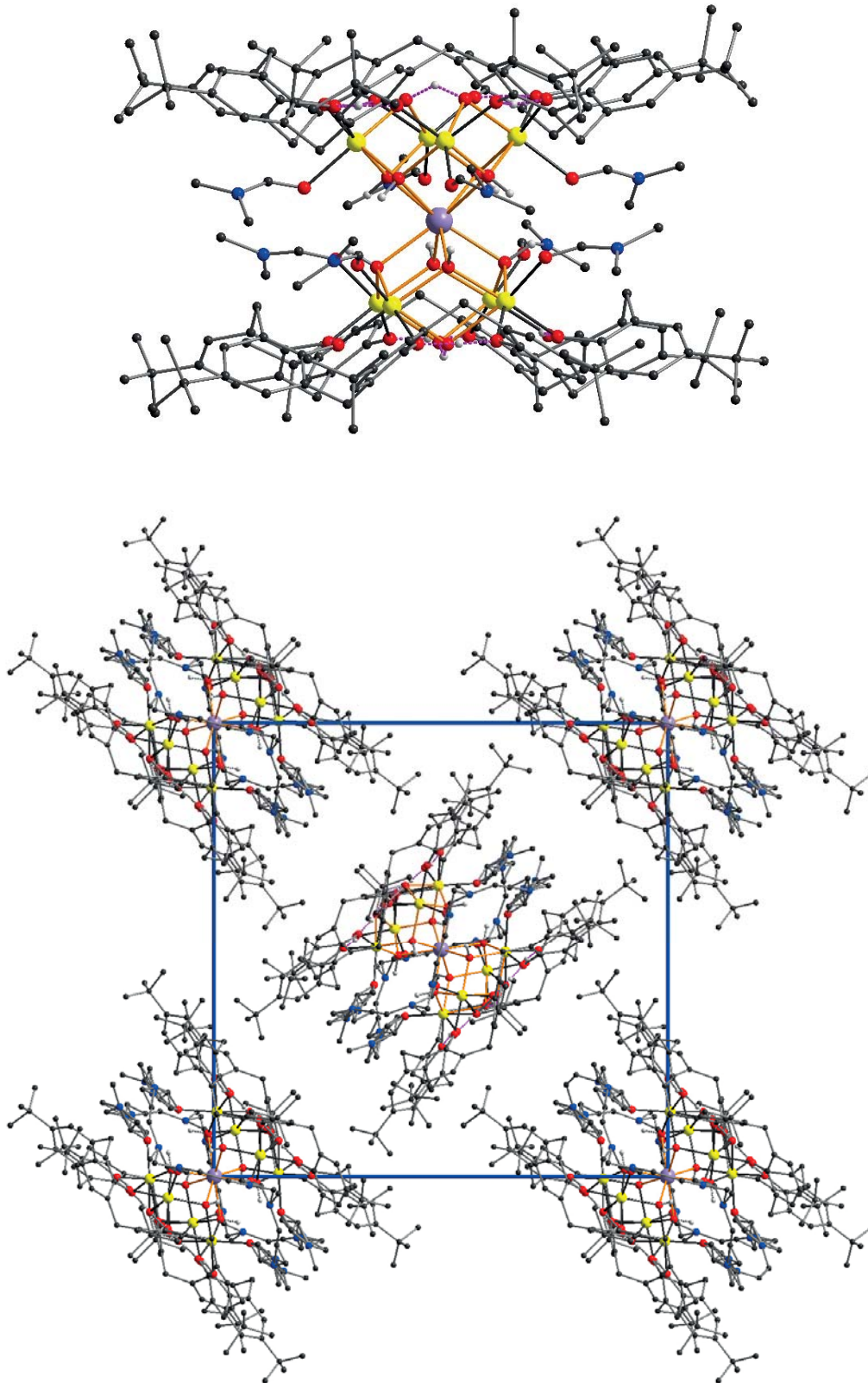
Dabei wurden vor allem die magnetischen Eigenschaften dieser Komplexe intensiv untersucht. Der Bis(Phthalocyanin)Tb-Komplex ragt durch seine unschlagbaren magnetischen Eigenschaften als einer der besten Einzelionmagnete heraus. Weitere magnetisch interessante *double decker*-Komplexe konnte CORONADO *et al.* darstellen.<sup>[53a, b]</sup> Dabei handelt es sich um Polyoxometallat- basierte  $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ ,  $[\text{Ln}(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{13-}$  und  $[\text{ErW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$  Verbindungen mit Einzelionmagnet-Verhalten.

Unter Verwendung von Calixarenen ist es ebenfalls möglich Sandwich-Komplexe darzustellen. Im Laufe dieser Arbeit war es möglich neuartige *double decker* Komplexe unter der Verwendung des *p-tert*-Butylcalix[8]aren (**26**) und einigen Lanthanoiden darzustellen. Zur Synthese wurden die Nitrate der Lanthanoide Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium und Erbium jeweils mit **26** unter Verwendung von Triethylamin als Base in DMF/Methanol umgesetzt (Tabelle 4, Eintrag 8-12). Dabei konnten Komplexe mit allen genannten Lanthanoiden erhalten werden. Die entsprechende Reaktionsgleichung ist in Abbildung 58 gezeigt.



**Abbildung 58:** Synthese der  $\text{Ln}(\text{III})\text{Co}(\text{II})_8$  Koordinationsverbindungen **34- 38**.

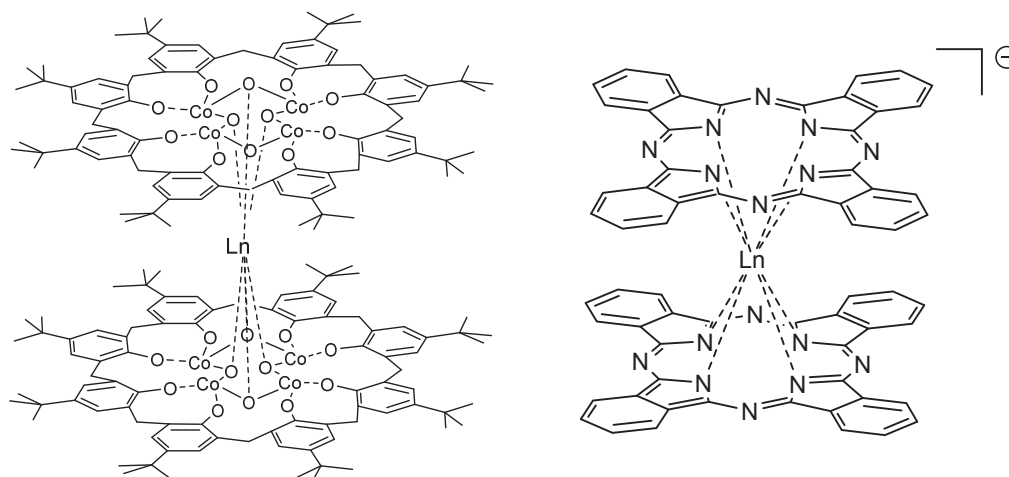
Durch Röntgenstrukturanalyse konnte die in Abbildung 59 gezeigte Struktur für  $\text{Ln} = \text{Dy}$  **37** erhalten werden. Die Verbindungen der Lanthanoide Europium, Gadolinium, Terbium und Erbium sind isostrukturell.



**Abbildung 59:** (Oben) Erhaltene Kristallstruktur von  $(\text{NH}_4)_3 [\text{Dy}(\text{III})\text{Co}(\text{II})_8(\mu_3\text{-OH})_8(\mu_4\text{-OHO})_2(\text{H}_4\text{Lig})_2(\text{DMF})_8] \cdot 12\text{DMF}$  (**37**). (Unten) Kristallpackung von Verbindung **37**. (Kohlenstoff schwarz; Sauerstoff rot; Stickstoff blau; Cobalt gelb; Dysprosium violett). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.



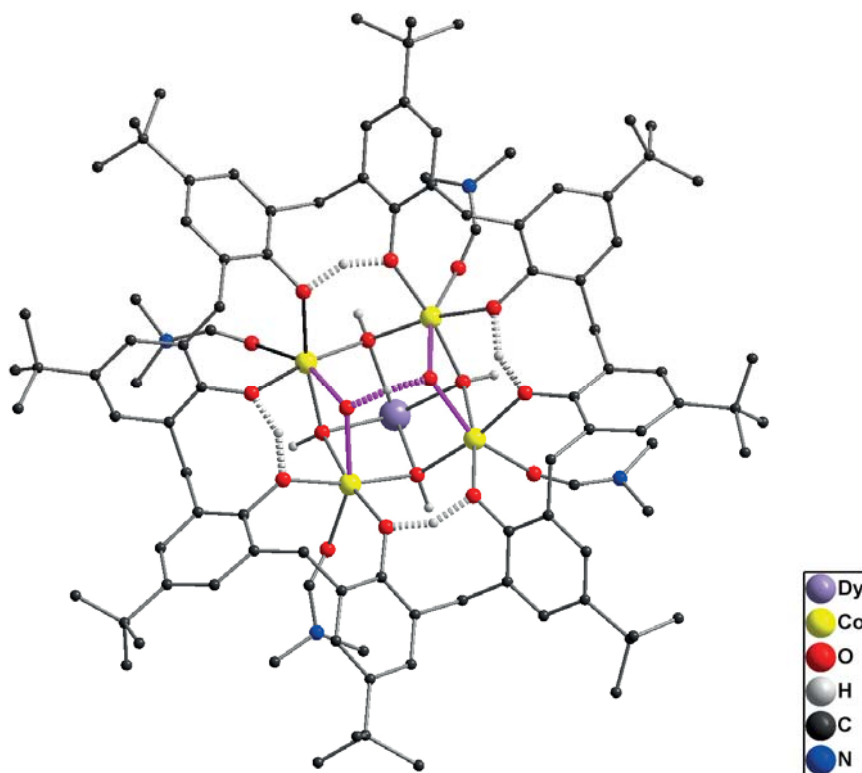
Betrachtet man einen Liganden des Komplexes **37** sind jeweils vier der acht vorhandenen Hydroxygruppen des Calix[8]arens deprotoniert. Diese bilden mit vier Cobalt<sup>II</sup>-Ionen einen Koordinationskomplex. Zwei Ligandeneinheiten bilden somit die Sandwichstruktur, in der das Lanthanoid<sup>III</sup>-Ion in der Mitte über eine achtfache Koordination zu den Sauerstoffatomen eingeschlossen wird.



**Abbildung 60:** Vergleich der Strukturen des erhaltenen  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}_8$  und  $[\text{LnPc}_2]^-$ . Bei der Darstellung der  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}_8$ -Struktur wurden lediglich die Sauerstoffatome, die zur Bildung der Sandwichstruktur beitragen dargestellt. Lösungsmittelmoleküle, sowie die Koordinationen der  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Ionen zu weiteren Sauerstoffatomen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

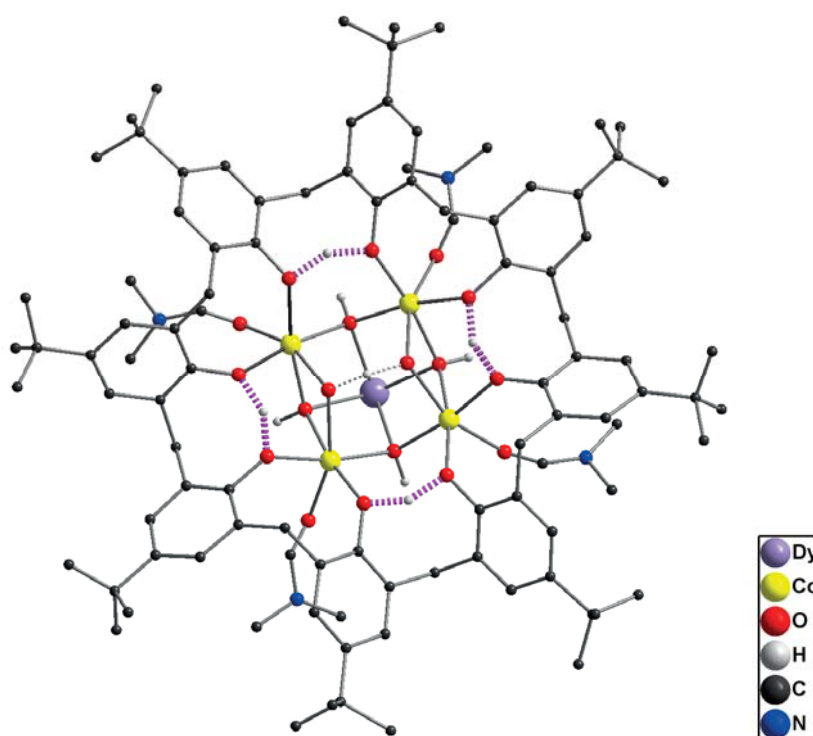
Vergleicht man die Struktur der erhaltenen Komplexe mit dem literaturbekannten Phthalocyanin-Lanthanoiden-Komplex (Abbildung 60) fällt eine strukturelle sehr starke Ähnlichkeit auf. Im Falle des Phthalocyanin komplexieren zwei Phthalimide jeweils vierfach das Lanthanoid über die vier Stickstoffatome der Imide. Ersetzt man hier die Stickstoffatome durch Cobaltatome, sowie die Liganden, erhält man die  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}_8$ -Struktur.

Die beiden Sauerstoffatome der  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}_8$ -Struktur über bzw. unter dem Lanthanoid bilden mit jeweils einem Wasserstoffatom eine Wasserstoffbrückenbindung aus. Diese  $\mu_4$ -OHO-Bindung weist eine symmetrische, nicht planare Anordnung auf. Der O – O-Abstand beträgt hier lediglich 2.3305 Å, was auf eine sehr starke Wasserstoffbrückenbindung hinweist. Zur Verdeutlichung wurde die  $\mu_4$ -OHO-Bindung in Abbildung 61 in pink dargestellt.



**Abbildung 61:** Blick von oben auf Verbindung 37, zur Verdeutlichung der  $\mu_4$ -OHO-Bindung (pink).

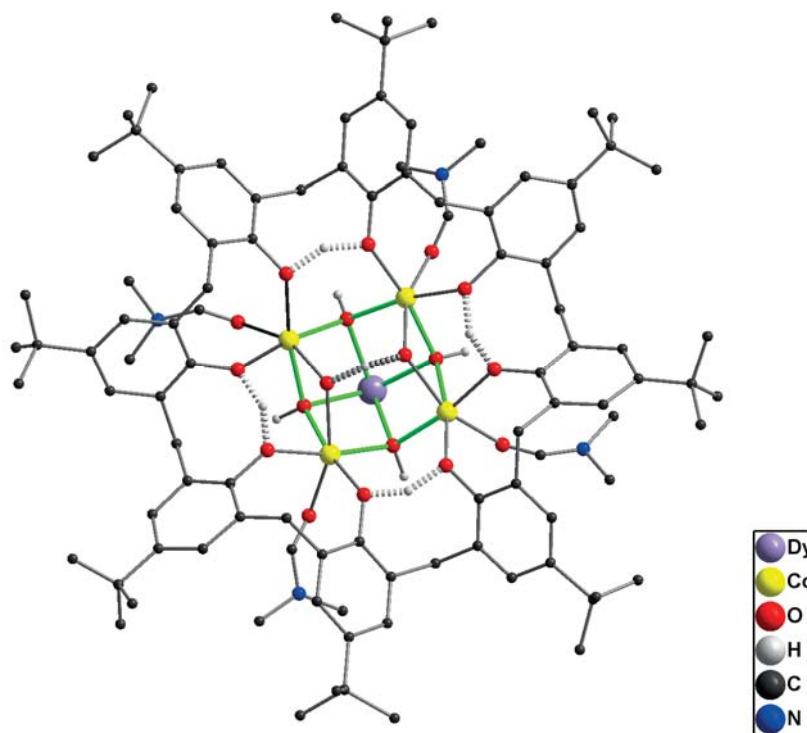
Pro Calix[8]aren werden durch die vier verbleibenden Wasserstoffatome vier Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den acht vorhandenen Sauerstoffatomen ausgebildet. Zur Verdeutlichung wurden diese Bindungen in Abbildung 62 in pink schraffiert dargestellt.



**Abbildung 62:** Blick von oben auf Verbindung 37, zur Verdeutlichung der Wasserstoffbrückenbindungen (pink-schraffiert).



Die Verbindung besitzt pro Calix[8]aren-Einheit vier Hydroxy-verbrückende Bindungen. Im gesamten Molekül werden dementsprechend acht  $\mu_3$ -OH-Verbrückungen ausgebildet. In Abbildung 63 sind diese Hydroxybrücken pro Calixaren-Einheit zur Verdeutlichung in grün dargestellt.

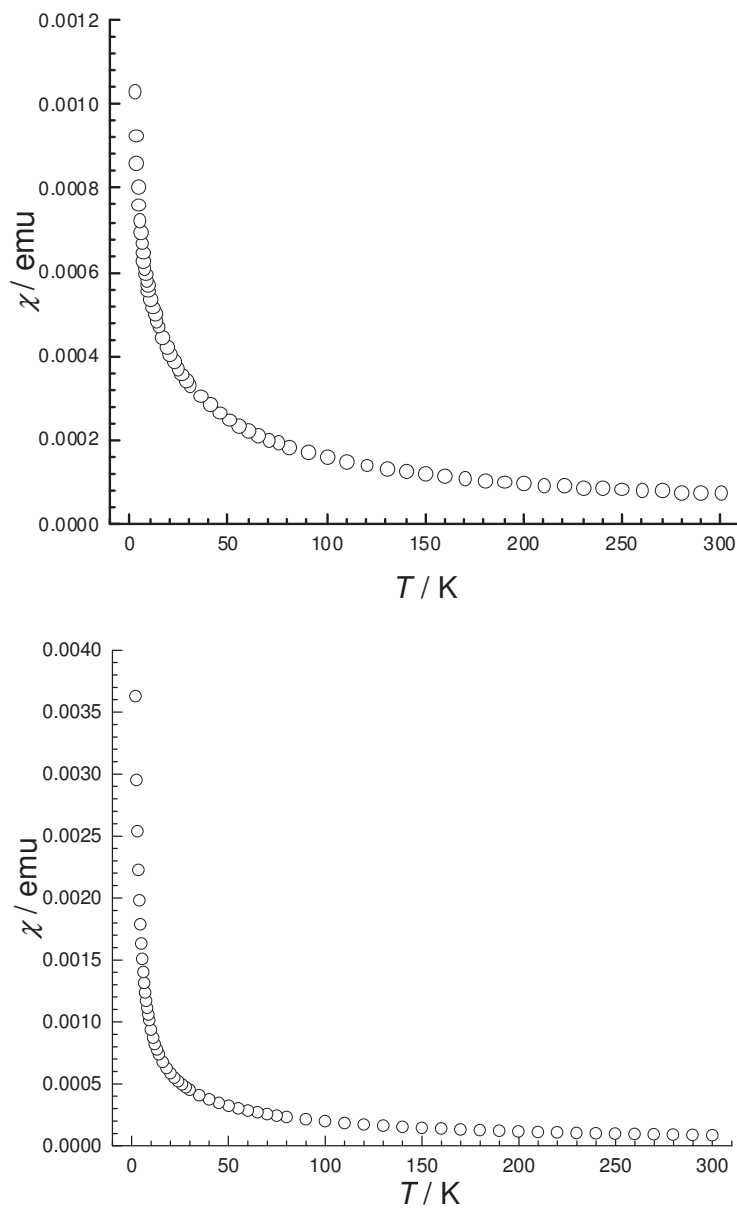


**Abbildung 63:** Blick von oben auf Verbindung **37** zur Verdeutlichung der  $\mu_3$ -OH-Verbrückungen (grün).

Für die Komplexe  $\text{Co}^{\text{II}}_8\text{Dy}^{\text{III}}$  (**37**) und  $\text{Co}^{\text{II}}_8\text{Tb}^{\text{III}}$  (**36**) wurden DC Suszeptibilitätsmessungen im Temperaturbereich zwischen 2 und 300 K mit einem angelegten Feld von 1000 Oe (0.1 T) durchgeführt (Abbildung 64). Die erhaltenen magnetischen Momente deuten darauf hin, dass die Verbindung bei tiefen Temperaturen nicht im diamagnetischen Grundzustand vorliegt. AC Suszeptibilitätsmessungen wurde mittels eines 3,5 Oe Schwingungsfeldes jeweils unter 0 und 1000 Oe DC Feld durchgeführt. Es konnte bei keiner der genannten Verbindungen eine Phasenverschiebung ( $\chi_M''$ ) bei tiefen Temperaturen für 0 bzw. 1000 Oe dc Feld erhalten werden (Abbildung 65). Sowohl für  $\text{Co}^{\text{II}}_8\text{Dy}^{\text{III}}$  (**37**) als auch für  $\text{Co}^{\text{II}}_8\text{Tb}^{\text{III}}$  (**36**) wurden die Magnetisierungsdaten bei verschiedenen Temperaturen gesammelt (2, 3, 4 und 5 K). Obwohl diese Verbindungen acht anisotrope  $\text{Co}^{\text{III}}$  Ionen und ein anisotropes Lanthanoid besitzen, zeigen beide Verbindungen keine magnetische Relaxation. Eine Erklärung hierfür wäre, dass sich die Anisotropie-Vektoren gegenseitig auslöschen (*Anisotropy-Clash*). Um diese Tatsache genauer zu verstehen zu können, müssen zunächst die  $\text{Co}^{\text{II}}$  -Ionen durch diamagnetische  $\text{Zn}^{\text{II}}$  -Ionen



ausgetauscht werden. Weiterhin müssen dann die erhaltenen Komplexe mit den anderen Lanthanoiden (z.B. Er) untersucht werden.



**Abbildung 64:**  $\chi_M$  (emu) vs.  $T$  Diagramm von  $\text{Co}_8\text{Tb}$  (36) (oben) und  $\text{Co}_8\text{Dy}$  (37) (unten) bei 1000 Oe dc Feld.

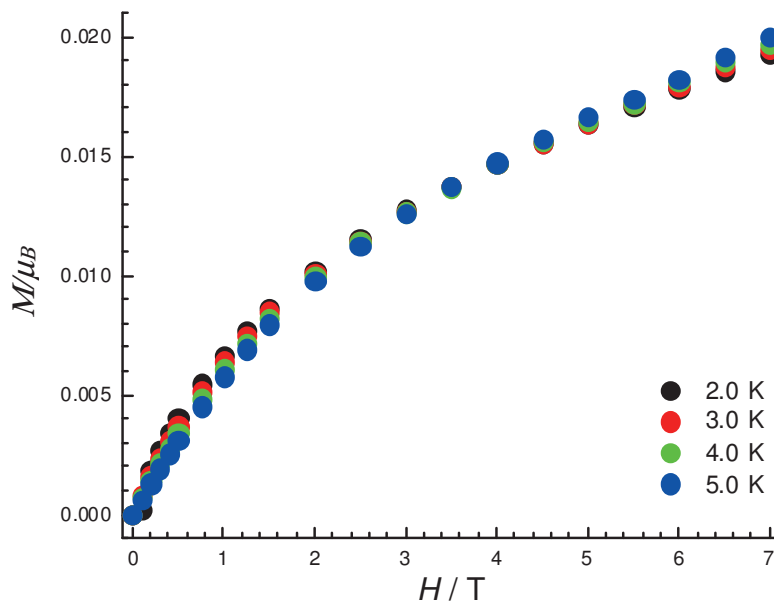
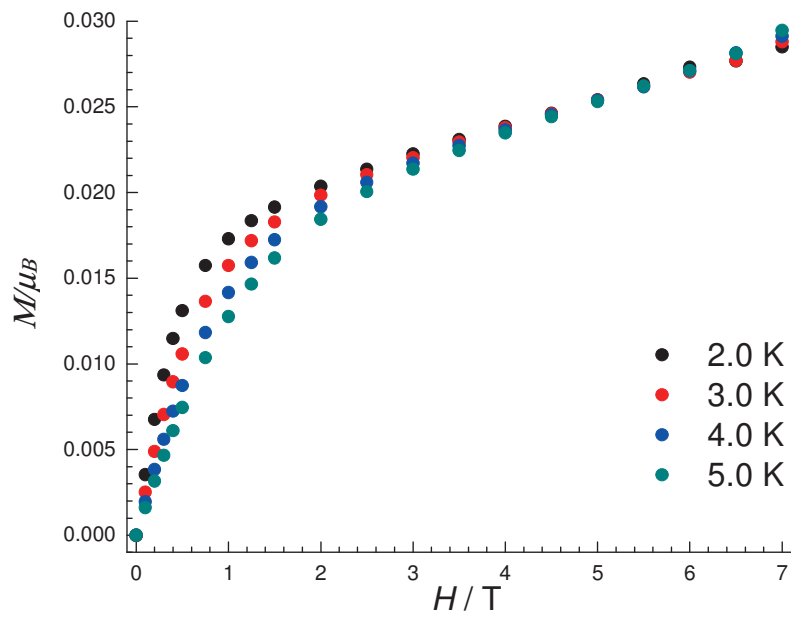


Abbildung 65:  $M$  vs.  $H$  Diagramm bei verschiedenen Temperaturen von  $\text{Co}_8\text{Tb}$  (36) (oben) und  $\text{Co}_8\text{Dy}$  (37) (unten).



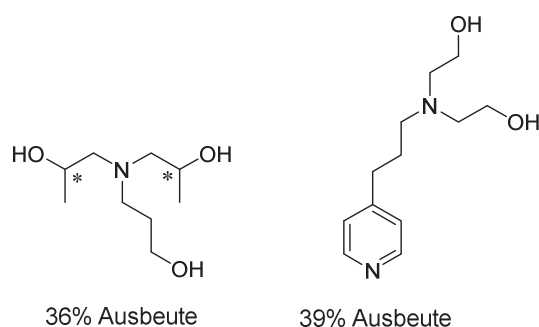




## 5. Zusammenfassung

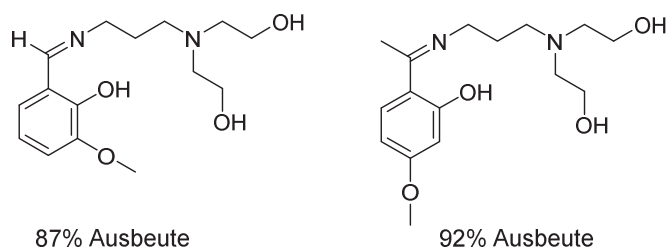
Die gezielte organische Synthese von Liganden in und für die Koordinationschemie hat in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung gewonnen. Viele Beispiele der literaturbekannten Koordinationsverbindungen basieren auf der Verwendung von kommerziell erhältlichen oder leicht zugänglichen organischen Liganden. Nur wenige Koordinationschemiker nehmen mehrstufige und damit verbundene aufwendigere Synthesewege, sowie Reinigungsschritte der Liganden in Kauf, um neue Koordinationskomplexe darzustellen zu können. Diese Arbeit konzentrierte sich vor allem auf die gezielte Synthese von organischen Liganden für die Koordinationschemie.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden gezielt mehrzählige *O*- und *N*-Donoren basierend auf Aminoalkohol- und Schiff-Basen Derivaten dargestellt. Dabei konnte unter anderem ein Aminoalkoholderivat mit zwei chiralen Zentren und ein in einer zweistufigen Synthese erhaltenes Diethanolamin-basiertes Pyridinderivat, dessen Strukturen in Abbildung 66 gezeigt sind, dargestellt werden.



**Abbildung 66:** Übersicht der dargestellten Aminoalkohole **1** und **2**.

Weiterhin gelang es zwei neue Schiff-Basen ausgehend von Phenol-funktionalisierten Aldehyden und Ketonen darzustellen, wobei eine dieser Verbindungen bereits dazu diente einen neuartigen  $\text{Fe}^{\text{III}}_2$ -Koordinationskomplex im Rahmen einer Diplomarbeit<sup>[34]</sup> darzustellen. Abbildung 67 zeigt die entsprechenden Strukturen der synthetisierten Schiff-Basen.



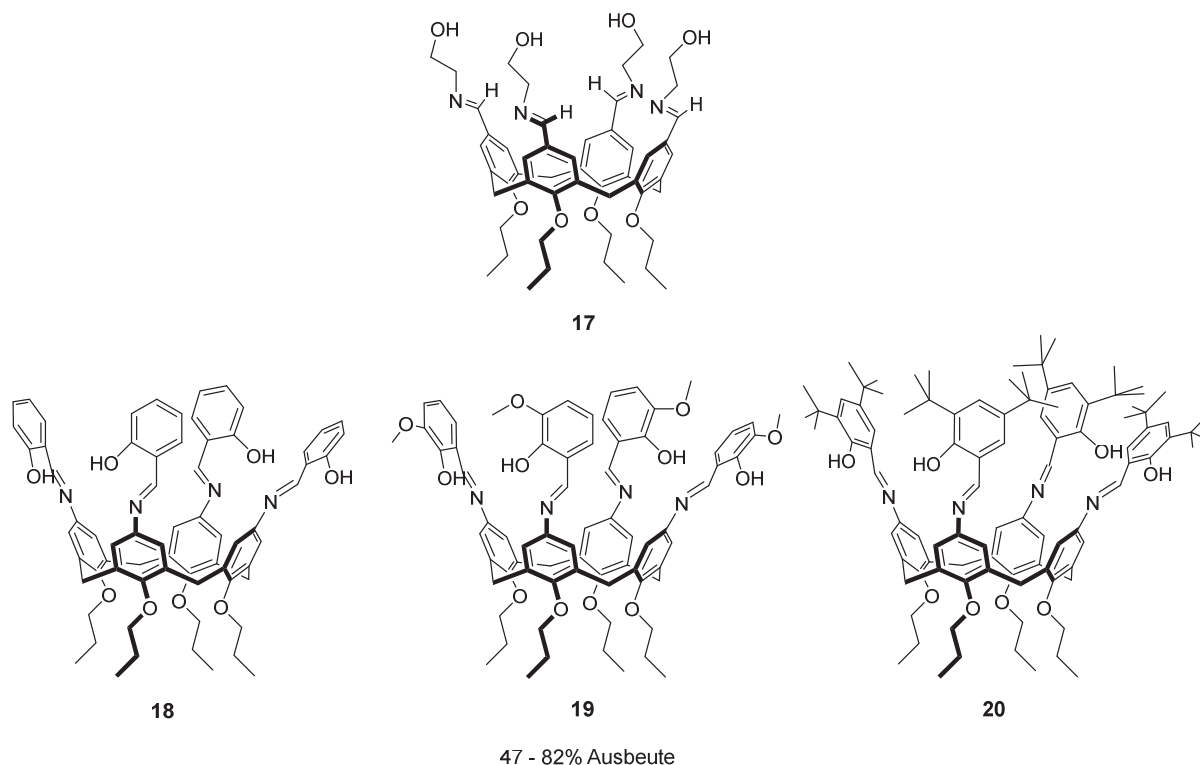
**Abbildung 67:** Übersicht der dargestellten Schiff-Basen **4a** und **4b**.

Mittels der Synthese eines literaturbekannten Catechol-Derivates konnten unter Verwendung von  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Salzen Kristalle erhalten werden. Dabei konnten diese allerdings wegen ihrer Instabilität nicht weiter untersucht werden.

Die Synthese von funktionalisierten Calixarenen stellt in der Koordinationschemie, sowohl als auch in der supramolekularen Chemie sehr interessante Bausteine dar.

Es war möglich das bekannte Tetra-*n*-propoxycalix[4]aren durch Umsetzung mit Titan<sup>IV</sup>chlorid zu den entsprechenden Di- und Triformylcalix[4]arenen mit Ausbeuten von 24% bzw. 29% umzusetzen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden weiterhin mehrere neuartige Schiff-Basen ausgehend von bereits bekannten Intermediaten dargestellt. Dazu zählen vier neue Calix[4]aren Schiff-Basen, die in vier- bzw. fünfstufigen Synthesewegen über die entsprechend bekannten Tetraldehyde bzw. Tetraamine zugänglich waren. Die Strukturen dieser Schiff-Basen sind in Abbildung 68 dargestellt.



**Abbildung 68:** Übersicht der dargestellten Calix[4]aren basierten Schiff-Basen **17-20** ausgehend vom Tetraaldehyd (oben) und vom entsprechenden Tetraamin (unten).

Bei den Verbindungen **17**, **18** und **20** konnte außerdem mittels Röntgenstrukturanalyse die Konformation und die entsprechende Struktur bestätigt werden. Weiterhin wird anhand der erhaltenen Daten der Kristallstrukturanalyse, sowie über  $^1\text{H-NMR}$ -Experimente vermutet, dass **17** im Kristall, sowohl als auch in Lösung durch intramolekulare Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen supramolekular angeordnet ist.

Weiterhin war es möglich neuartige Calix[8]arene darzustellen. Dabei konnte ausgehend vom bereits bekannten Octa-*n*-propoxycalix[8]aren das Octaformyl-octa-*n*-propoxycalix[8]aren (**29**), sowie dessen Kristallstruktur und die entsprechende Konformation erhalten werden. Ausgehend von **29** war es außerdem möglich das entsprechende Octa-(hydroxymethyl)-calix[8]aren (**30**), sowie die zum Calix[4]aren äquivalente Schiff-Base (**31**) darzustellen. Anhand der durchgeführten  $^1\text{H-NMR}$ -Experimente wird hier ebenfalls vermutet, dass Verbindung **31** in Lösung eine supramolekulare Anordnung aufweist.

Durch die definierte Struktur und Konformation der Calixarene sollten diese als Fänger für Lanthanoide dienen. Es wurden mit allen dargestellten neuen Liganden mehrere erste Versuche



durchgeführt, um neue 3d/4f-Koordinationsverbindungen darzustellen. Dabei konnten überwiegend Kristalle mit unzureichender Größe, Qualität oder Instabilität erhalten werden.

Die Synthese einer 3d-Koordinationsverbindung konnte mittels des *p-tert*-Butylcalix[8]arens und einer dreiwinkligen oxo-verbrückten  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}]$ -Verbindung verwirklicht werden. Dabei konnte eine zyklische  $\text{Fe}^{\text{III}}_{16}$ -Verbindung mit einer korb-ähnlichen Gestalt dargestellt werden. Es wird hier vermutet, dass das verwendete Calix[8]aren einen Templateffekt ausübt, wodurch die zyklische Struktur gebildet wird.

Die ersten Versuche zur Synthese eines 3d/4f-Koordinationskomplexes unter Verwendung eines Calix[8]arens als Ligand haben zu Verbindungen mit einer einzigartigen Topologie geführt. In den erhaltenen Sandwichverbindungen  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}_8$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$ ) wird das Lanthanoid von zwei Ligand- $\text{Co}^{\text{II}}_4$ -Einheiten umgeben. Weiterhin konnten erste magnetische Messungen der Komplexe mit den Lanthanoiden Dysprosium und Terbium durchgeführt werden. Dabei zeigten keine der beiden Verbindungen eine magnetische Relaxation.



## 6. Ausblick

Die in der vorliegenden Arbeit synthetisierten organischen Liganden sollten dazu dienen gezielte molekulare Magnete, sowie 3d/4f-Koordinationsverbindungen darzustellen.

Der dargestellte Aminoalkohol mit zwei chiralen Zentren sollte weiterhin auf die Aspekte der Chiralität und deren indirekten Einfluss auf den Magnetismus geprüft werden. Bei dem in Kapitel 2.3.1. gezeigten Beispiel, zeigt ein  $\text{Fe}_2\text{Dy}_2$  Einzelmolekülmagnet<sup>[8a]</sup> eine langsamere Relaxation der Magnetisierung, wenn ein enantiopures substituiertes Triethanolamin verwendet wird. Die Verwendung des enantiopuren Liganden führte zu einer neuen Verbrückung der Ethanolkette die am chiralen Zentrum gebunden ist. Anlehnend an dieses Beispiel sollte mit dem in dieser Arbeit dargestellten Aminoalkohol weiterhin versucht werden durch beispielsweise Änderung der Reaktionsbedingungen die Kristallqualität der erhaltenen Reaktionsprodukte vor allem mit  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Salzen zu verbessern. Durch Verwendung eines Liganden mit zwei chiralen Zentren wird erwartet, dass eine neue Art der Verbrückung stattfindet, die dazu führen könnte, dass Quantentunneln und der damit verbundene Relaxationsmechanismus beeinflusst wird.

Der im Rahmen einer Diplomarbeit dargestellte  $\text{Fe}^{\text{III}}_2$ -Komplex unter Verwendung der Schiff-Base **4a** sollte weiterhin als Startmaterial verwendet werden, um neue Fe/Ln Einzelmolekülmagnete zu isolieren. Außerdem sollten die Schiff-Basen **4a** und **4b** weiterhin mit anderen Metallionen oder Lanthanoiden umgesetzt werden. Die Methoxygruppe am Aromaten könnte dazu dienen dreidimensionale Netzwerke darzustellen.

Mittels erster Versuche zur Darstellung einer  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Verbindung mit dem bekannten Catechol-Derivat konnten instabile Kristalle erhalten werden. Durch eine Verbesserung der Reaktionsbedingungen sollten hier auch andere Metallionen getestet werden. Weiterhin wäre es mit diesem Liganden auch denkbar 3d/4f-Koordinationsverbindungen darzustellen.

Die Reaktionsbedingungen der dargestellten Di- und Triformylcalix[4]arene sollten zugunsten von höheren Ausbeuten weiter verbessert werden. Würden diese in ausreichenden Mengen vorliegen, könnte auch mit diesen Intermediaten versucht werden neue Calix[4]aren Schiff-Basen mit beispielsweise Ethanolamin darzustellen. Auf diesem Wege wären dann auch Calixaren-Liganden mit nur zwei bzw. drei Schiff-Basen-Gruppen zugänglich. Weiterhin wäre es natürlich auch denkbar diese Strategie auf die größeren Calixarene zu übertragen.



Im Falle der Calix[6]- und Calix[8]arene wäre es ebenfalls möglich neuartige Schiff-Basen über die entsprechenden Octaamine darzustellen.

Eines der wichtigsten Ziele sollte in der Zukunft darin bestehen mit den erhaltenen Calix[4]aren Schiff-Basen homometallische Dy<sup>III</sup>-Komplexe, sowie 3d/4f-Koordinationscluster darzustellen.

Diese Arbeit konzentrierte sich vor allem auf die gezielte Synthese von organischen Liganden für die Koordinationschemie. Nach der erfolgreichen Synthese der Ln<sup>III</sup>Co<sup>II</sup><sub>8</sub>-Sandwichverbindungen, sowie der einer zyklischen Fe<sup>III</sup><sub>16</sub> Verbindung sind weitere sehr interessante Koordinationscluster mit den Calixarenen zu erwarten.

In der Zukunft sollten diese neuen Liganden eine wichtige Wahl für Koordinationschemiker zur Synthese von molekularen Magneten darstellen.





## 7. Experimenteller Teil

### 7.1. Materialien und Vorgehensweisen

#### 7.1.1. Präparative Verfahren, Reagenzien und Lösungsmittel

Luft- und/oder feuchtigkeitsempfindliche Reagenzien wurden in, im Ölpumpenvakuum erhitzten, Glasapparaturen unter Stickstoffatmosphäre gemäß der üblichen Schlenktechnik<sup>[54]</sup> umgesetzt. Flüssigkeiten wurden mit Hilfe von Kunststoffspritzen und V2A-Stahlkanülen überführt, Feststoffe wurden in pulverisierter Form verwendet. Zur Reaktionsführung bei tiefen Temperaturen wurde der Reaktionskolben in einem Flachdewargefäß der Firma *Isotherm* unter Verwendung folgender Kältemischungen gekühlt: 0 °C: Wasser/Eis, -10 °C: Wasser/Eis/Natriumchlorid, -78 °C: Isopropanol/Trockeneis.

Umsetzungen ohne Temperaturangabe wurden bei Raumtemperatur (RT) durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden generell unter vermindertem Druck entfernt.

Die verwendeten käuflich erworbenen Chemikalien und Lösungsmittel hoher Reinheit (*Sigma-Aldrich*, *Fluka*, *Acros Organics*, *ABCR*, *Alfa-Aesar*, *Carl Roth*, *Merck*) wurden wenn nicht anders angegeben ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Alle Lösungsmittel wurden vor Benutzung destilliert. Absolute Lösungsmittel wurden mithilfe der folgenden Vorgehensweisen hergestellt:

*Diethylether*: Das Lösungsmittel wurde über Calciumchlorid vorgetrocknet und dann über Natrium und Benzophenon als Indikator unter Stickstoffatmosphäre refluxiert.

*Dichlormethan*: Das Lösungsmittel wurde über Calciumchlorid vorgetrocknet und dann über Calciumhydrid unter Stickstoffatmosphäre refluxiert.

*Tetrahydrofuran*: Das Lösungsmittel wurde über Natrium und Benzophenon als Indikator unter Stickstoffatmosphäre refluxiert.

*Toluol*: Das Lösungsmittel wurde über Calciumchlorid vorgetrocknet und dann über Calciumhydrid unter Stickstoffatmosphäre refluxiert.

*Methanol*: Das Lösungsmittel wurde über Magnesium und Jod als Indikator unter Stickstoffatmosphäre refluxiert.

*2-Propanol*: Das Lösungsmittel wurde über Calciumchlorid vorgetrocknet und dann über Natrium unter Stickstoffatmosphäre refluxiert.



## Reaktionskontrolle

Alle Reaktionen und deren Fortschritt wurden mittels Dünnschichtchromatographie (DC) verfolgt. Dabei wurden DC-Platten der Firma *Merck* (Kieselgel 60 auf Aluminium Folie, Fluoreszenzindikator F<sub>254</sub>, 0.25 mm Dicke) verwendet. Zum Anfärben der DC Platten wurde Seebach Lösung (Phosphormolybdänsäure (12 g), Cer(IV)-sulfat-tetrahydrat (5 g), konzentrierte Schwefelsäure (30 mL), Ethanol (250 mL)), Vanillin (Vanillin (15 g), konzentrierte Schwefelsäure (2.5 mL), Ethanol (250 mL) und Kaliumpermanganat (Kaliumpermanganat (1.5 g), Kaliumcarbonat (10 g), 10% wässrige Natriumhydroxid-Lösung (1.25 mL), Wasser (250 mL)) verwendet.

## 7.1.2. Analytische Methoden

### Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR-Spektren wurden auf folgenden Geräten aufgenommen: **<sup>1</sup>H-NMR:** *Bruker Avance 300* (300 MHz), *Bruker Avance 400* (400 MHz); **<sup>13</sup>C-NMR:** *Bruker AC 250* (62.5 MHz), *Bruker AM 400* (100 MHz). Chemische Verschiebungen  $\delta$  wurden in *parts per million* [ppm] angegeben. Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Als Lösungsmittel wurden Produkte der Firma *Eurisotop* verwendet: Chloroform-*d*<sub>1</sub> und DMSO-*d*<sub>6</sub>. Chemische Verschiebungen  $\delta$  wurden in parts per million (ppm) angegeben, dabei diente als Referenz für die <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie das Restprotonensignal des jeweiligen Lösemittels: Chloroform-*d*<sub>1</sub> ( $\delta = 7.26$  ppm, s), DMSO-*d*<sub>6</sub> ( $\delta = 2.50$  ppm, quin.) und als Referenz für die <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie das Lösemittel selbst: Chloroform-*d*<sub>1</sub> ( $\delta = 77.0$  ppm, t), DMSO-*d*<sub>6</sub> ( $\delta = 39.4$  ppm, sept.). Bei zentrosymmetrischen Signalen wurde der Signalschwerpunkt, bei Multipletts der Resonanzbereich angegeben. Charakterisierung der Signalaufspaltung: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin. = Quintett, sext. = Sextett, bs = breites Singulett, m = Multiplett,. Die Spektren wurden nach 1. Ordnung ausgewertet. Sämtliche Kopplungskonstanten wurden als Betrag in Hertz (Hz) angegeben. Protonen und Kohlenstoff-Atome wurden laut IUPAC<sup>[55]</sup> (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) benannt. Wenn nicht näher beschrieben entsprechen die Kopplungen <sup>2</sup>J-Kopplungen und <sup>3</sup>J-Kopplungen. Die Multiplizität der Signale in <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurde durch die DEPT-Technik (*Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer*) bestimmt und wie folgt angegeben. DEPT: + = primäre oder tertiäre (positives DEPT-Signal; CH<sub>3</sub> oder



CH), – = sekundäre (negatives DEPT-Signal; CH<sub>2</sub>), C<sub>q</sub> = quarternäre C-Atome (kein DEPT-Signal, C<sub>q</sub>).

### Infrarotspektroskopie (IR)

IR-Spektren wurden auf den Geräten der Firma *Bruker*, Modell IFS 88 oder Modell Alpha T aufgenommen. Die Messung der Proben auf dem *Bruker* IFS 88 erfolgte, mittels OPUS als Software, entweder als Film zwischen KBr-Platten (Öle) oder für Feststoffe als Mischung mit KBr mittels DRIFT-Technik (*Diffused Reflectance Infrared Fourier Transform-Spectroscopy*). Auf dem Gerät Alpha T wurde eine abgeschwächte Totalreflexion, die ATR-Technik (*Attenuated Total Reflection*) verwendet. Die Lage der Absorptionsbanden wird in Wellenzahlen  $\tilde{\nu}$  mit der Einheit cm<sup>-1</sup> wie folgt angegeben: vs = sehr stark 0 – 20% T, s = stark 21 – 40% T, m = mittel 41 – 60% T, w = schwach 61 – 80% T, vw = sehr schwach 81 – 100% T, wobei T für Transmission steht.

### Massenspektrometrie (EI-MS, FAB-MS)

Die Proben wurden entweder mittels EI-MS (*Electron Ionization Mass-Spectrometry*) oder FAB-MS (*Fast Atom Bombardment Mass-Spectrometry*) gemessen. EI- und FAB-Massenspektren wurden auf dem Gerät *Finnigan* MAT 95 aufgenommen. Die Angabe der Molekülfragmente erfolgte als Masse/Ladungsverhältnis  $m/z$ ; die Intensität der Signale wurde für die EI-Massenspektren in Prozent relativ zur Intensität des Basissignals (100%) angegeben. **EI-MS:** Für das Molekülion wurde die Abkürzung [M]<sup>+</sup> verwendet. **FAB-MS:** Für das protonierte Molekülion wurde die Abkürzung [M+H]<sup>+</sup> verwendet.

### Elementaranalyse (EA):

Elementaranalysen (C, H, N) wurden durch Verbrennungsanalyse mit dem Gerät „*Elementar* Vario EL“ bestimmt. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

### Kristallstrukturanalyse

Molekülstrukturbestimmungen erfolgten anhand von Einkristallen, die mit einem perfluorierten Polyether-Öl an die Spitze einer Glasfaser unter einem kalten Stickstoffstrom eines



Tieftemperaturgenerators auf dem Goniometerkopf montiert wurden. Die Datenaufnahme für die Einkristallstrukturaufklärung erfolgte an einem *Bruker* SMART APEX CCD, STOE IPDS (II) Diffraktometer, oder am ANKA Synchrotron des KIT. Die Berechnungen erfolgten mit dem Programmpaket SHELXTL<sup>[56]</sup> entweder mittels direkter Methoden oder nach Patterson und schrittweiser Interpretation der Fourierkarte, mit darauffolgender “Full-Matrix-Least-Squares”-Verfeinerung (gegen  $F$  oder  $F_2$ ). Als Gütekriterien für die Strukturverfeinerung wurden folgende Werte herangezogen:

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)}{\sum w(F_o^2)}}$$

$$\text{mit } w = (\sigma^2 F_o^2 + a^2 P^2 + bP)^{-1} \quad \text{und } P = \frac{1}{3}(F_o^2 + 2F_c^2)$$

Die graphische Darstellung der Strukturmodelle erfolgte mit dem Programm Diamond.

### SQUID-Messungen

Die magnetische Suszeptibilität wurde zwischen 2 und 300 K mit Hilfe eines „Quantum Design Modell MPMS XL-Instrument“-SQUID Magnetometer bei 0,1 T gemessen. Die Magnetisierung wurde in einem Bereich von 0 bis 1000 Oe bei 2, 3, 4 und 5 K erfasst.

### Dargestellte chemische Strukturen

Die in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen wurden mit ChemBioDraw Ultra 14.0.0.117 von Cambridgesoft gezeichnet.<sup>[57]</sup>



### 7.1.3. Weitere Laborgeräte

#### Analysenwaage

Einwaagen und Ausbeuten wurden mit der Waage *Kern EG* bestimmt.

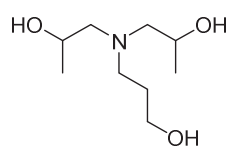
#### UV-Lampe

Zur Visualisierung von Spots auf Dünnschichtchromatographie-Platten wurde eine UV-Lampe der Firma *Hanau Quarzlampen GmbH* verwendet.

## 7.2. Synthesevorschriften und analytische Daten

### 7.2.1. Synthese der Aminoalkohole

#### 1,1'-((3-Hydroxypropyl)azadiyl)bis(propan-2-ol) (1)



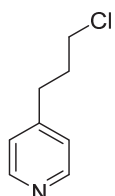
In einem 50 mL SCHLENK Kolben mit Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 850 mg (6.37 mmol, 1.10 Äquiv.) Diisopropanolamin und 735 mg (6.94 mmol, 1.20 Äquiv.) Natriumcarbonat in 20 mL abs. Acetonitril gelöst. Dann wurden 0.48 mL (5.79 mmol, 1.00 Äquiv.) 3-Chloro-1-Propanol tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 48 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Reaktionsprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt  $R_f$  (Dichlormethan/ Methanol/ Ammoniak, 6:4:0.1, v/v/v) = 0.53. Es wurden 401 mg (2.09 mmol, 36%) des Reaktionsproduktes als braunes Öl erhalten.

–  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.17 (bs, 3 H, OH), 3.86–3.63 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ,  $\text{CH-OH}$ ), 2.71–2.22 (m, 6 H, N- $\text{CH}_2$ ), 1.83–1.48 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.06 (d,  $J$  = 4.39 Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  
 –  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 66.0 (+, 1  $\text{C}_t$ , CH), 64.6 (–, 1  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 64.08 (+, 1  $\text{C}_t$ , CH), 62.6 (–, 1  $\text{C}_s$ , N $\text{CH}_2$ ), 62.4 (–, 1  $\text{C}_s$ , N $\text{CH}_2$ ), 55.8 (–, 1  $\text{C}_s$ , N $\text{CH}_2$ ), 29.2 (–, 1  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 20.61 (+, 1  $\text{C}_p$ ,  $\text{CH}_3$ ), 20.2 (+, 1  $\text{C}_p$ ,  $\text{CH}_3$ ) ppm. – MS (70 eV, EI),  $m/z$  (%): 191.3 (2)  $[\text{M}]^+$ , 146.2 (95)  $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+$ , 102.1 (100)  $[\text{M} - \text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}]^+$ . – IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3331 (b), 2963 (w),



2930 (w), 1656 (vw), 1458 (vw), 1411 (vw), 1373 (w), 1331 (w), 1275 (w), 1130 (w), 1056 (m), 945 (w), 836 (vw), 564 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 4-(3-Chlorpropyl)pyridin (3)



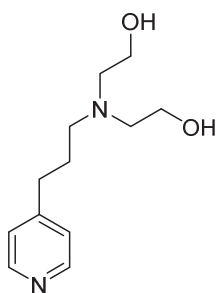
In einem 100 mL SCHLENK Kolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Waschflaschen wurden unter Stickstoffatmosphäre 6.85 g (0.05 mmol, 1.00 Äquiv.) 4-Pyridinpropanol in 25 mL abs. Chloroform gelöst. Dann wurden über einen Zeitraum von 20 Minuten 5.44 mL (0.075 mmol, 1.50 Äquiv.) Thionylchlorid tropfenweise zugegeben. Die entstandene leicht orange Lösung wurde 2 Stunden refluxiert und dann auf 0 °C gekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 25 mL einer kalten wässrigen KOH Lösung auf pH = 12 gebracht. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit jeweils 75 mL Chloroform und 75 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, das Filtrat über Celite<sup>®</sup> filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 6.41 g (0.041 mmol, 82%) des Reaktionsproduktes als eine dunkelbraune Flüssigkeit erhalten.

–  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.29 (dd,  $J$  = 1.65 Hz,  $J$  = 4.42 Hz, 2 H, Ar-H), 6.91 (dd,  $J$  = 1.66 Hz,  $J$  = 4.39 Hz, 2 H, Ar-H), 3.30 (t, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.56 (t, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.91 1.82 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ) ppm. –  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 149.6 (+, 2  $\text{C}_t$ ,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 149.4 (1  $\text{C}_q$ ), 123.7 (+, 2  $\text{C}_t$ ,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 43.7 (–, 1  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 32.6 (–, 1  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 31.8 (–, 1  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ) ppm. – MS (70 eV, EI),  $m/z$  (%): 156.1 (12)  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 155.6 (6)  $[\text{M}]^+$ , 120.1 (38)  $[\text{M} - \text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}]^+$ , 119.1 (52)  $[\text{M} - \text{C}_8\text{H}_9\text{N}]^+$ , 118.1 (75)  $[\text{M} - \text{C}_8\text{H}_8\text{N}]^+$ , 93.0 (97)  $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_6\text{N}]^+$ , 92.1 (100). – IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3378 (w), 2955 (w), 1639 (w), 1600 (m), 1557 (w), 1496 (vw), 1443 (w), 1414 (m), 1291 (vw), 1218 (w), 1068 (vw), 992 (w), 872 (w), 833 (m), 799 (m), 759 (w), 722 (w), 650 (m), 578 (m), 510 (m), 403 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ .

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.<sup>[33]</sup>



### 2,2'-((3-(Pyridin-4-yl)propyl)azadiyl)bis(ethan-1-ol) (2)

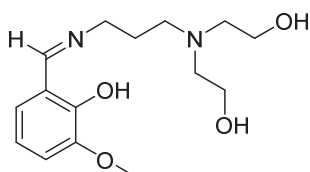


In einem 100 mL SCHLENK Kolben mit Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 6.48 g (41.7 mmol, 1.00 Äquiv.) 4-(3-Chlorpropyl)pyridin, 4.38 g (41.7 mmol, 1.00 Äquiv.) Diethanolamin und 6.79 g (50.0 mmol, 1.20 Äquiv.) Kaliumcarbonat in 150 mL abs. Acetonitril suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde für 48 Stunden refluxiert und dann abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Reaktionsprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt  $R_f$  (Dichlormethan/ Methanol/ Ammoniak, 8:2:0.1, v/v/v) = 0.43. Es wurden 3.61 g (16.1 mmol, 39%) der Zielverbindung als hygroskopischer hellbrauner Feststoff erhalten.

–  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  = 8.40 (dd,  $J$  = 1.61 Hz,  $J$  = 4.53 Hz, 2 H, Ar-H), 7.32 (dd,  $J$  = 1.60 Hz,  $J$  = 4.53 Hz, 2 H, Ar-H), 3.63 (t, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.75–2.66 (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.87 (quin, 2 H,  $\text{CH}_2$ ) ppm. –  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  = 152.7 (1  $\text{C}_q$ ), 148.4 (+, 2  $\text{C}_t$ ,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 124.3 (+, 2  $\text{C}_t$ ,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 58.6 (–, 2  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 55.6 (–, 2  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 53.3 (–, 1  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 32.1 (–, 1  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 26.2 (–, 1  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ) ppm. – MS (70 eV, EI),  $m/z$  (%): 225.1 (40)  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 224.1 (100)  $[\text{M}]^+$ , 193.1 (89)  $[\text{M} - \text{CH}_3\text{O}]^+$ . – IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3344 (w), 2927 (w), 1605 (w), 1488 (w), 1443 (w), 1419 (w), 1185 (vw), 1067 (w), 1032 (w), 891 (vw), 818 (vw), 751 (w), 698 (m), 628 (w), 533 (w), 513 (w), 489 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$  (224.1 g/mol): ber. C 64.26 H 8.99 N 12.49, gef. C 50.19 H 7.07 N 12.47.

## 7.2.2. Synthese der Schiff-Basen

### 2,2'-((3-((2-Hydroxy-3-methoxybenzyliden)amino)propyl)azadiyl)bis(ethan-1-ol) (4a)



In einem 100 mL SCHLENK Kolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 507 mg (3.12 mmol, 1.00 Äquiv.) N-(3-Aminopropyl)diethanolamin und 475 mg (3.12 mmol, 1.00 Äquiv.) o-Vanillin eingewogen. Dann wurden 10 mL abs. MeOH zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Stunden refluxiert und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Reaktionsprodukt wurde säulenchromatographisch

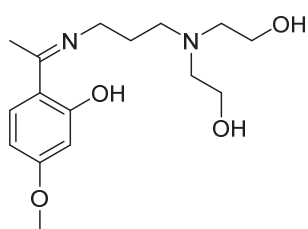




aufgereinigt  $R_f$  (Dichlormethan/Methanol/Ammoniak, 9:1:0.1, v/v/v) = 0.51. Es wurden 851 mg (2.87 mmol, 92%) des Reaktionsproduktes als oranges Öl erhalten.

–  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.22 (s, 1 H, CHN), 6.85–6.82 (m, 2 H, Ar-H), 6.67 (t, 1 H, Ar-H), 3.83 (s, 3 H, O- $\text{CH}_3$ ), 3.62 (t, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.57 (t, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.58 (t, 6 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.81 (quin, 2H,  $\text{CH}_2$ ) ppm. –  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 165.1 (+, 1  $\text{C}_t$ , CHN), 155.3 (1  $\text{C}_q$ ), 149.2 (1  $\text{C}_q$ ), 123.1 (+, 1  $\text{C}_t$ , CH), 117.7 (+, 1  $\text{C}_t$ , CH), 116.9 (1  $\text{C}_q$ ), 114.0 (+, 1  $\text{C}_t$ , CH), 59.6 (–, 3  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 56.4 (–, 2  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 55.9 (+, 1  $\text{C}_p$ ,  $\text{CH}_3$ ), 52.5 (–, 1  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 27.9 (–, 1  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ) ppm. – MS (70 eV, EI),  $m/z$  (%): 296.6 (4)  $[\text{M}]^+$ , 165.5 (100)  $[\text{M} - \text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2]^+$ . – IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3344 (b), 2937 (w), 2832 (w), 1629 (m), 1462 (m), 1343 (w), 1250 (m), 1166 (w), 1077 (m), 1038 (m), 967 (w), 873 (w), 839 (w), 780 (w), 736 (m), 618 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2,2'-((3-((1-(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)ethyliden)amino)propyl)azadiyl)bis(ethan-1-ol) (4b)



In einem 100 mL SCHLENK Kolben mit Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 500 mg (3.08 mmol, 1.00 Äquiv.) N-(3-Aminopropyl)diethanolamin und 524 mg (3.15 mmol, 1.02 Äquiv.) 2-Hydroxy-4-methoxyacetophenon eingewogen. Dann wurden 25 mL abs. MeOH und 1.07 mL (7.70 mmol, 2.50 Äquiv.)

Triethylamin zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Stunden refluxiert, abfiltriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Reaktionsprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt  $R_f$  (Dichlormethan/ Methanol/ Ammoniak, 9:1:0.1, v/v/v) = 0.48. Es wurden 831 mg (2.67 mmol, 87%) des Reaktionsproduktes als gelbes Öl erhalten.

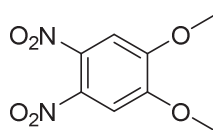
–  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.30 (d,  $J$  = 9.17 Hz, 1 H, Ar-H), 6.27 (d,  $J$  = 2.44 Hz, 1 H, Ar-H), 6.18 (dd,  $J$  = 2.45 Hz,  $J$  = 9.15 Hz, 1 H, Ar-H), 3.76 (s, 3 H, O- $\text{CH}_3$ ), 3.71 (t, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.66 (t, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.79 (t, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.70 (t, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.37 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.99 (quin, 2 H,  $\text{CH}_2$ ) ppm. –  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 171.7 ( $\text{C}_q$ ), 165.8 ( $\text{C}_q$ ), 128.7 (–,  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 110.6 ( $\text{C}_q$ ), 106.3 (–,  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 103.5 (–,  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 59.6 (+,  $\text{C}_t$ , CH), 58.0 (+,  $\text{C}_t$ , CH), 55.2 (–, 2  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 54.7 (+,  $\text{C}_t$ , CH), 51.7 ( $\text{C}_q$ ), 45.4 (+,  $\text{C}_t$ ,  $\text{CH}_3$ ), 26.0 (+,  $\text{C}_t$ ,  $\text{CH}_3$ ), 14.3 (–, 2  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ) ppm. – MS (70 eV, EI),  $m/z$  (%): 311.3 (20)  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 310.3 (25)  $[\text{M}]^+$ , 293.3 (33)  $[\text{M} - \text{OH}]^+$ , 178.1 (100)  $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{14}\text{NO}_2]^+$ . – IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3294 (b), 2939 (vw), 1598 (s), 1544 (m), 1442



(vw), 1368 (m), 1333 (vw), 1273 (m), 1253 (m), 1226 (m), 1205 (m), 1153 (m), 1132 (m), 1022 (m), 972 (vw), 834 (vw), 788 (vw), 616 (vw), 570 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 7.2.3. Synthese der Catechol Derivate

#### 1,2-Dimethoxy-4,5-dinitrobenzol (5)



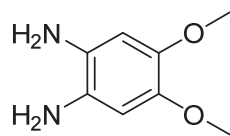
In einem 500 mL Kolben wurden 100 mL rauchende Salpetersäure und 100 mL Wasser auf 0 °C gekühlt. Dann wurden durch einen Tropftrichter 40.0 mL (0.31 mol, 1.00 Äquiv.) Veratrol tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 Stunden auf 60 °C erhitzt, auf Raumtemperatur gekühlt und dann über einen Liter Eiswasser gegossen. Der Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit Wasser und dann solange mit gesättigter Natriumcarbonat-Lösung gewaschen, bis keine Gasentwicklung mehr auftrat. Dann wurde weitere zweimal mit Wasser gewaschen. Das Reaktionsprodukt wurde getrocknet und anschließend aus Ethanol umkristallisiert. Es wurden 58.6 g (0.25 mol, 82%) des Reaktionproduktes als gelbe Nadeln erhalten.

–  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  = 7.33 (s, 2 H, Ar-H), 4.01 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  
–  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 151.9 (2  $\text{C}_q$ ), 136.7 (2  $\text{C}_q$ ), 107.0 (+, 2  $\text{C}_t$ , CH), 57.1 (+, 2  $\text{C}_p$ ,  $\text{CH}_3$ ) ppm. – MS (70 eV, EI),  $m/z$  (%): 229.0 (10)  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 228.0 (100)  $[\text{M}]^+$ , 136.1 (95)  $[\text{M} - \text{N}_2\text{O}_4]^+$ . – IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3071 (vw), 2989 (vw), 2943 (vw), 1737 (vw), 1590 (w), 1513 (w), 1456 (w), 1441 (w), 1369 (w), 1352 (w), 1325 (w), 1278 (w), 1261 (w), 1229 (w), 1179 (w), 1046 (w), 1017 (w), 968 (w), 877 (w), 808 (w), 786 (w), 750 (w), 719 (w), 658 (w), 608 (vw), 572 (vw), 419 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ .

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.<sup>[13d]</sup>



### 1,2-Dimethoxy-4,5-diaminobenzol (6)

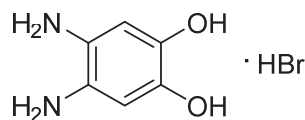


In einem 500 mL SCHLENK Kolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 11.8 g (52.0 mmol, 1.00 Äquiv.), 1,2-Dinitro-4,5-dimethoxybenzol und 1.18 g Palladium auf Aktivkohle (5%) mit 200 mL absolutem Ethanol versetzt. Dann wurden 14.0 mL (280 mmol, 5.54 Äquiv.) Hydrazinmonohydrat tropfenweise zugegeben. Die Lösung wurde rot unter N<sub>2</sub> Entwicklung. Nach erfolgter Zugabe wurden noch 10 Minuten gerührt und dann unter Rückfluss für 4 Stunden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Stickstoffatmosphäre über Celite<sup>®</sup> filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Ein leicht gelber Feststoff wurde erhalten, dieser wurde mit 50 mL abs. Diethylether, 30 mL abs. Isopropanol und wieder mit 50 mL abs. Diethylether gewaschen. Es wurden 6.30 g (37.0 mmol, 72%) der Titelverbindung als farbloser Feststoff erhalten. Der Feststoff wurde unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

– <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 7.33 (s, 2 H, Ar-H), 4.01 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>).

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.<sup>[13d]</sup>

### 1,2-Dihydroxy-4,5-diaminobenzol Hydrobromid (7)



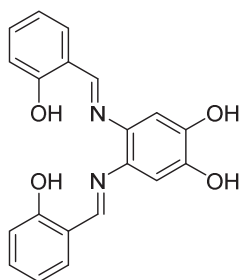
In einem 500 mL SCHLENK Kolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 5.30 g (31.9 mmol, 1.00 Äquiv.) 1,2-Diamino-4,5-dimethoxybenzol in 65 mL abs. Dichlormethan gelöst. Dann wurden 67.1 mL (31.9 mmol, 1.00 Äquiv.) einer 1 M Bortribromid-Lösung in Dichlormethan tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann mit 160 mL Methanol gequenchet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Vorgang ein weiteres Mal wiederholt. Das Reaktionsprodukt wurde in 50 mL Methanol gelöst und dann mit 250 mL Diethylether überschichtet. Nach vollständiger Auskristallisation wurde der Feststoff abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 6.33 g (28.6 mmol, 89%) des Reaktionsproduktes als violette Kristalle erhalten.

– <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 7.33 (s, 2 H, Ar-H), 4.01 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.<sup>[13d]</sup>



### N,N'-4,5-Dihydroxybenzol-bis-(Salicylimin) (8)



In einem 100 mL SCHLENK Kolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 500 mg (2.26 mmol, 1.00 Äquiv.) 1,2-Diamino-4,5-dihydroxybenzol Hydrobromid und 0.122 g (2.26 mmol, 1.00 Äquiv.) Natriummethanolat in 20 mL abs. Methanol gelöst. Dann wurden unter Rühren 0.48 mL (4.52 mmol, 2.00 Äquiv.) Salicylaldehyd zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, Der erhaltene

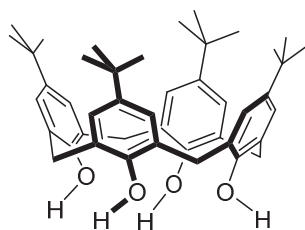
Feststoff wurde abfiltriert und mit wenig Ethanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 157 mg (45.0  $\mu\text{mol}$ , 20%) des Reaktionsproduktes als orangefarbener Feststoff erhalten.

–  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  = 13.17 (s, 2 H, OH), 9.46 (s, 2 H, OH), 8.81 (s, 2 H, CHN), 7.63 (d,  $J$  = 6.49 Hz, 2 H, Ar-H), 7.37 (t, 2 H, Ar-H), 6.97–6.90 (m, 6 H, Ar-H) ppm.  
 –  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  = 160.9 (+, 2 C<sub>t</sub>, CH), 160.1 (2 C<sub>q</sub>), 145.7 (2 C<sub>q</sub>), 134.2 (2 C<sub>q</sub>), 132.6 (+, 2 C<sub>t</sub>, CH), 132.0 +, (2 C<sub>t</sub>, CH), 119.5 (4C<sub>q</sub>), 118.8 (+, 2 C<sub>t</sub>, CH), 116.4 (+, 2 C<sub>t</sub>, CH), 105.8 (+, 2 C<sub>t</sub>, CH) ppm. – MS (70 eV, EI),  $m/z$  (%): 349.3 (8)  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 348.3 (28)  $[\text{M}]^+$ , 242.2 (36)  $[\text{M} - \text{C}_7\text{H}_6\text{O}]^+$ , 228.2 (10)  $[\text{M} - \text{C}_7\text{H}_6\text{NO}]^+$ , 210.1 (100)  $[\text{M} - \text{C}_7\text{H}_4\text{N}]^+$ . – IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3324 (w), 2528 (vw), 1618 (m), 1527 (w), 1508 (w), 1464 (w), 1357 (vw), 1293 (m), 1276 (m), 1232 (m), 1169 (w), 1146 (w), 1120 (m), 1021 (w), 916 (w), 883 (vw), 860 (w), 795 (vw), 752 (w), 657 (vw), 637 (vw), 566 (w), 555 (w), 523 (w), 467 (m), 444 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.<sup>[13d]</sup>

## 7.2.4. Synthese der Calix[4]arene

### Cone-*p*-tert-Butylcalix[4]aren (11)



In einem 500 mL SCHLENK Kolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 10 g (66.5 mmol, 1.00 Äquiv.) *p*-tert-Butylphenol in 6.20 ml (83.2 mmol, 1.25 Äquiv.) einer 37%igen Formaldehyd-Lösung in Wasser suspendiert. Anschließend wurden 0.120 g (3 mmol, 0.045 Äquiv.) Natriumhydroxid in 0.3 mL Wasser

zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 15 Minuten gerührt und dann für 2 Stunden auf

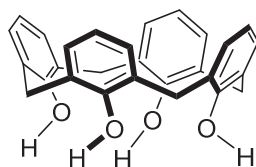


110 °C erhitzt. Nach Abkühlen wurden 80 mL Diphenylether zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für eine weitere Stunde bei RT gerührt. Anschließend wurde für 10 Minuten auf 150 °C erhitzt und dann für 4 Stunden refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 150 mL Ethylacetat zugegeben wobei ein feiner farbloser Feststoff ausfiel. Es wurde weitere 15 Minuten gerührt und über Nacht stehen gelassen. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit Ethylacetat, einmal mit 10 mL Essigsäure, zweimal mit dest. Wasser, einmal mit Aceton gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 6.51 g (10.0 mmol, 60%) eines farblosen Feststoffes erhalten.

– <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.04 (s, 8H, Ar-H), 4.25 (d, *J* = 13.9 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.49 (d, *J* = 13.9 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.21 (s, 36H, CH<sub>3</sub>) ppm. – <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 146.6 (4 C<sub>q</sub>), 144.3 (4 C<sub>q</sub>), 127.7 (8 C<sub>q</sub>), 125.9 (+, 8 C<sub>t</sub>, CH), 34.0 (4 C<sub>q</sub>), 32.6 (–, 4 C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>), 31.4 (+, 12 C<sub>p</sub>, CH<sub>3</sub>) ppm. – MS (70 eV, EI), *m/z* (%): 649.5 (52) [M + H]<sup>+</sup>, 648.5 (100) [M]<sup>+</sup>. – IR (Drift):  $\tilde{\nu}$  = 3165 (vw), 2950 (w), 1737 (w), 1480 (w), 1360 (w), 1297 (vw), 1238 (w), 1198 (w), 1123 (vw), 1038 (w), 945 (vw), 871 (w), 813 (w), 781 (w), 705 (w), 674 (w), 602 (vw), 591 (vw), 570 (vw), 552 (vw), 512 (vw), 429 (vw) cm<sup>-1</sup>.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.<sup>[19a]</sup>

### **Cone-25,26,27,28- Tetrahydroxycalix[4]aren (12)**



In einem 250 mL SCHLENK Kolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 5.64 g (8.69 mmol, 1.00 Äquiv.) *p*-*tert*-Butylcalix[4]aren, und 3.40 g (43.4 mmol, 5.00 Äquiv.) Phenol in 70 mL trockenem Toluol gelöst.

Dann wurden 5.79 g (43.4 mmol, 5.00 Äquiv.) Aluminiumchlorid portionsweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden 150 mL einer 2 M Salzsäure zugetropft. Die organische Phase wurde abgetrennt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Methanol gewaschen, abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 2.98 g (7.03 mmol, 81%) des Reaktionsproduktes als farbloser Feststoff erhalten.

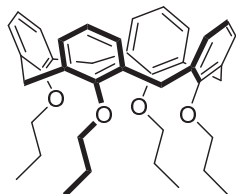
– <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.2 (s, 4 H, OH), 7.11 (d, 8 H, Ar-H), 6.79 (t, 4 H, Ar-H), 4.31 (bs, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.61 (bs, 4 H, CH<sub>2</sub>) ppm. – <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 148.8 (4C<sub>q</sub>), 129.0 (+, 8C<sub>t</sub>, CH), 128.3 (8C<sub>q</sub>), 122.3 (+, 4C<sub>t</sub>, CH), 31.7 (–, 4C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>) ppm. – MS (70 eV, EI), *m/z* (%): 425.4 (40) [M + H]<sup>+</sup>, 424.4 (100) [M]<sup>+</sup>. – IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3145 (vw), 2929 (vw), 2865 (vw), 1592 (vw), 1463 (w), 1446 (w), 1410 (vw), 1375 (vw), 1237 (w), 1194 (w),



1145 (vw), 1076 (vw), 913 (vw), 898 (vw), 833 (vw), 773 (w), 750 (m), 730 (m), 596 (w), 552 (w), 533 (w), 510 (w), 483 (w), 459 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.<sup>[35]</sup>

### **Cone-25,26,27,28-Tetra-*n*-propoxycalix[4]aren (13)**



In einem 250 mL SCHLENK Kolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 4.50 g (10.6 mmol, 1.00 Äquiv.) cone-25,26,27,28- Tetrahydroxycalix[4]aren und 2.54 g (106 mmol, 10.0 Äquiv.) Natriumhydrid eingewogen. Anschließend wurden 100 mL absolutes DMF zugegeben.

Unter Rühren wurden 13.4 mL (106 mmol, 10.0 Äquiv.) 1-Iodpropan langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in 200 mL einer 1 M Salzsäure gegeben. Der so erhaltene Feststoff wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 4.78 g (8.07 mmol, 76%) der Reaktionsproduktes als farbloser Feststoff erhalten.

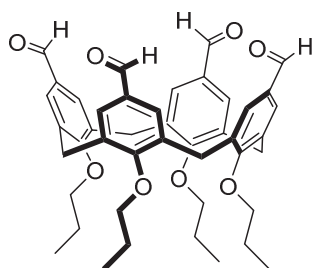
–  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.61–6.54 (m, 12 H, Ar-H), 4.45 (d,  $J$  = 13.3 Hz, 4 H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.84 (t,  $J$  = 7.4 Hz,  $J$  = 14.9 Hz, 8 H, CH<sub>2</sub>), 3.14 (d,  $J$  = 13.3 Hz, 4 H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 1.91 (sext,  $J$  = 7.4 Hz,  $J$  = 14.9 Hz, 8 H, CH<sub>2</sub>), 0.98 (t,  $J$  = 7.4 Hz,  $J$  = 14.9 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

–  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 156.6 (4 C<sub>q</sub>), 135.1 (8 C<sub>q</sub>), 128.1 (+, 8 C<sub>t</sub>, CH), 121.9 (+, 4 C<sub>t</sub>, CH), 76.1 (–, 4 C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>), 31.0 (–, 4 C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>), 23.3 (–, 4 C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>), 10.3 (+, 4 C<sub>p</sub>, CH<sub>3</sub>) ppm. – MS (FAB, 3-NBA),  $m/z$  (%): 593.4 (54) [M + H]<sup>+</sup>, 592.4 (6) [M]<sup>+</sup>, 460.2 (100). – IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2959 (vw), 2871 (w), 1585 (vw), 1453 (w), 1382 (vw), 1290 (vw), 1244 (w), 1192 (w), 1087 (w), 1044 (w), 1010 (w), 964 (w), 890 (vw), 832 (vw), 756 (m), 623 (vw), 552 (vw), 517 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ .

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.<sup>[38]</sup>



### ***Cone-5,11,17,23-Tetraformyl-25,26,27,28-tetra-*n*-propoxycalix[4]aren (10)***



In einem 100 ml SCHLENK Kolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 1.14 g (1.92 mmol, 1.00 Äquiv.) *cone-25,26,27,28-Tetra-*n*-propoxycalix[4]aren*, und 8.08 g (57.7 mmol, 30.0 Äquiv.) Hexamethylentetramin in 40 mL Trifluoressigsäure gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Stunden bei 125 °C refluxiert. Dann wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, 100 mL

einer 1 M Salzsäure und 100 mL Dichlormethan zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde dann weitere 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase wurde zweimal mit 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 100 mL einer gesättigten Natriumcarbonat-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Reaktionsprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert, abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 784 mg (1.11 mmol, 60%) des Reaktionsproduktes als farbloser Feststoff erhalten.

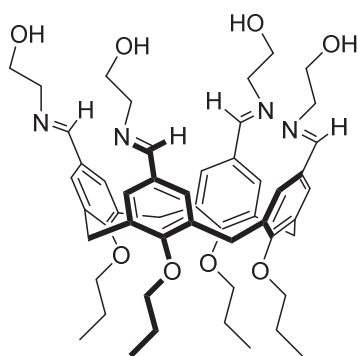
– <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.56 (s, 4 H, CHO), 7.13 (s, 8 H, Ar-H), 4.49 (d, *J* = 13.8 Hz, 4 H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.91 (t, *J* = 7.3 Hz, *J* = 14.9 Hz, 8 H, CH<sub>2</sub>), 3.33 (d, *J* = 13.9 Hz, 4 H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 1.89 (sext, *J* = 7.4 Hz, *J* = 14.9 Hz, 8 H, CH<sub>2</sub>), 0.98 (t, *J* = 7.3 Hz, *J* = 14.9 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>) ppm. – <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 191.3 (+, 4 C<sub>t</sub>, CHO), 161.9 (4 C<sub>q</sub>), 135.6 (8 C<sub>q</sub>), 131.4 (4 C<sub>q</sub>), 130.2 (+, 8 C<sub>t</sub>, CH), 77.2 (–, 4 C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>), 30.9 (–, 4 C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>) 23.3 (–, 4 C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>) 10.2 (+, 4 C<sub>p</sub>, CH<sub>3</sub>) ppm. – MS (FAB, 3-NBA), *m/z* (%): 705.4 (69) [M + H]<sup>+</sup> 119.1 (100). – IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2927 (vw), 2872 (vw), 2721 (vw), 1682 (m), 1594 (w), 1581 (w), 1456 (vw), 1431 (w), 1380 (w), 1287 (w), 1215 (w), 1127 (m), 1063 (m), 1032 (vw), 991 (w), 959 (w), 887 (w), 823 (vw), 804 (vw), 771 (vw), 736 (vw), 674 (vw), 639 (vw), 618 (vw), 564 (vw), 518 (vw), 442 (vw) cm<sup>-1</sup>.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.<sup>[38]</sup>





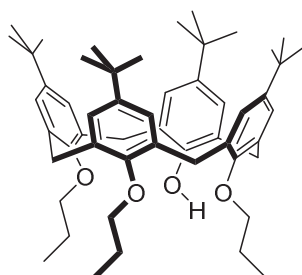
### **Cone-5,11,17,23-Tetrakis(ethanol)imido-25,26,27,28-tetra-*n*-propoxycalix[4]aren (17)**



In einem 100 mL Kolben wurden 750 mg (1.06 mmol, 1.00 Äquiv.) *cone*-5,11,17,23-Tetraformyl-25,26,27,28-tetra-*n*-propoxycalix[4]aren, in 18 mL absolutem Acetonitril suspendiert. Dann wurden unter Rühren 0.38 mL (6.36 mmol, 6.00 Äquiv.) Ethanolamin zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Tage refluxiert und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 792 mg (900  $\mu$ mol, 85%) des Reaktionsproduktes als hell gelber Feststoff erhalten. Zur Kristallstrukturbestimmung wurde das Reaktionsprodukt aus DMF/ Methanol umkristallisiert, wobei farblose Plättchen des Produktes erhalten werden konnten.

–  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.99 (s, 2 H, CHN), 7.45 (d,  $J$  = 13.3, 2 H, Ar-H), 7.07 (s, 4 H, Ar H), 6.68 (s, 1 H, Ar-H), 6.60 (s, 1 H, Ar-H), 4.50–4.41 (m, 4 H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.88–3.52 (m, 24 H, CH<sub>2</sub>), 3.24 (d,  $J$  = 13.3 Hz, 4 H, ArCH<sub>2</sub>Ar) 1.91 (sext,  $J$  = 7.5 Hz,  $J$  = 14.7 Hz, 8 H, CH<sub>2</sub>), 1.00 (tt,  $J$  = 7.4 Hz,  $J$  = 14.9 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>) ppm. –  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 162.9 (+, 4 C<sub>t</sub>, CHN), 133.8 (4 C<sub>q</sub>), 130.3 (4 C<sub>q</sub>), 130.2 (4 C<sub>q</sub>), 128.4 (+, 8 C<sub>t</sub>, CH), 77.13 (–, 4 C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>), 63.3 (–, 4 C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>), 62.0 (–, 4 C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>), 30.9 (–, 4 C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>), 23.2 (–, 4 C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>), 10.3 (+, 4 C<sub>p</sub>, CH<sub>3</sub>) ppm. – MS (FAB, 3-NBA),  $m/z$  (%): 878.6 (57) [M + H]<sup>+</sup>, 877.6 (6) [M]<sup>+</sup>, 163.1 (100). – IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3347 (vw), 2958 (vw), 2916 (vw), 2870 (w), 1639 (w), 1597 (vw), 1462 (w), 1378 (vw), 1340 (vw), 1387 (w), 1211 (w), 1138 (w), 1033 (w), 1000 (w), 962 (w), 884 (w), 752 (vw), 674 (vw), 570 (vw), 537 (vw), 492 (vw), 408 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ . – C<sub>52</sub>H<sub>68</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub> (877,6 g/mol): ber. C 71.21 H 7.81 N 6.39, gef. C 69.02 H 7.15 N 5.94.

### **5,11,17,23-Tetra-*tert*-butyl-25,26,27-tri-*n*-propoxy-28-monohydroxycalix[4]aren (14)**



In einem 500 mL SCHLENK Kolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 10.0 g (15.4 mmol, 1.00 Äquiv.) *p-tert*-Butylcalix[4]aren, 14.5 g (46.3 mmol, 3.00 Äquiv.) Ba(OH)<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O und 11.1 g (72.4 mmol, 4.70 Äquiv.) BaO in 300 mL absolutem DMF suspendiert. Dann wurden unter Rühren 94.7 mL (770 mmol, 50.0 Äquiv.) 1-Brompropan langsam zugetropft. Das



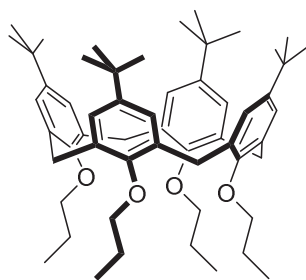


Reaktionsgemisch wurde für 4 Stunden bei 30 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in 400 mL Dichlormethan gelöst und die organische Phase viermal mit jeweils 300 mL Wasser gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden zweimal mit jeweils 300 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und anschließend unter vermindertem Druck bis zur Trockene eingengt. Es wurden 11.9 g (15.3 mmol, 99%) des Reaktionsproduktes als farbloser Feststoff erhalten.

–  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.11 (s, 2 H, Ar-H), 7.03 (s, 2 H, Ar-H), 6.49 (s, 4 H, Ar H), 5.56 (s, 1 H, OH), 4.47–4.29 (m, 4 H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 3.82 (t,  $J$  = 8.6 Hz,  $J$  = 16.8 Hz, 2 H, O- $\text{CH}_2$ ), 3.72 (t,  $J$  = 7.0 Hz,  $J$  = 13.8 Hz, 4 H, O- $\text{CH}_2$ ), 3.20 (d,  $J$  = 13.2 Hz, 2 H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 3.14 (d,  $J$  = 12.6 Hz, 2 H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 2.31 (sext,  $J$  = 7.6 Hz,  $J$  = 16.7 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.92–1.79 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.32 (s, 9 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.31 (s, 9 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.05 (t,  $J$  = 7.4 Hz,  $J$  = 14.8 Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 0.93 (t,  $J$  = 7.5 Hz,  $J$  = 15.0 Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 0.80 (s, 18 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm. –  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 153.9 ( $\text{C}_q$ , COH), 151.7 (2  $\text{C}_q$ ), 150.6 ( $\text{C}_q$ ), 145–.5 ( $\text{C}_q$ ), 145.0 (2  $\text{C}_q$ ), 141.4 ( $\text{C}_q$ ), 136.0 (2  $\text{C}_q$ ), 132.2 (2  $\text{C}_q$ ), 131.8 (2  $\text{C}_q$ ), 129.5 (2  $\text{C}_q$ ), 125.6 (+, 2  $\text{C}_t$ , CH), 124.9 (+, 2  $\text{C}_t$ , CH), 124.7 (+, 2  $\text{C}_t$ , CH), 124.6 (+, 2  $\text{C}_t$ , CH), 77.8 (, 2  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 76.3 (–, 2  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 34.1 ( $\text{C}_q$ ), 33.8 ( $\text{C}_q$ ), 33.6 (2  $\text{C}_q$ ), 31.7 (+, 6  $\text{C}_p$ ,  $\text{CH}_3$ ), 31.6 (–,  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 31.3 (–,  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 31.0 (+, 6  $\text{C}_p$ ,  $\text{CH}_3$ ), 23.4 (–, 2  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 22.4 (–, 2  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 10.8 (+, 2  $\text{C}_p$ ,  $\text{CH}_3$ ), 9.6 (+,  $\text{C}_p$ ,  $\text{CH}_3$ ) ppm. – MS (FAB, 3-NBA),  $m/z$  (%): 775.4 (69)  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 774.5 (100)  $[\text{M}]^+$ ; – IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2957 (vw), 2870 (vw), 1480 (vw), 1387 (vw), 1360 (vw), 1298 (vw), 1239 (vw), 1197 (w), 1121 (vw), 1107 (vw), 1065 (vw), 1041 (vw), 1005 (vw), 966 (vw), 947 (vw), 870 (vw), 817 (vw), 790 (vw), 759 (vw), 634 (vw), 590 (vw), 554 (vw), 430 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ .

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.<sup>[40]</sup>

### **Cone-5,11,17,23-Tetra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetra-*n*-propoxycalix[4]aren (15)**



In einem 100 mL SCHLENK Kolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 413 mg (5.33 mmol, 1.00 Äquiv.) cone-5,11,17,23-Tetra-*tert*-butyl-25,26,27-tripropoxy-28-monohydroxycalix[4]aren und 0.76 g (32.0 mmol, 6.00 Äquiv.) Natriumhydrid in 160 mL absolutem DMF suspendiert. Dann wurden unter Rühren 9.73 mL (106 mmol, 20.0 Äquiv.) 1-Brompropan langsam zutropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 Stunden bei 30 °C gerührt und anschließend mit

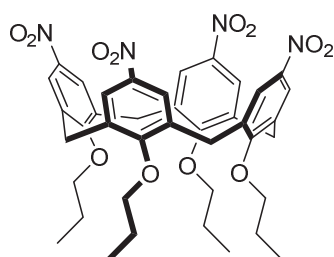


50 mL Methanol gequenchet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in 50 mL Dichlormethan gelöst und die organische Phase dreimal mit 30 mL Wasser gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden zweimal mit jeweils 30 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck bis zur Trockene eingengt. Der erhaltene Feststoff wurde mit wenig Methanol gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 3.70 g (4.52 mmol, 85%) des Reaktionsproduktes als farbloser Feststoff erhalten.

–  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.76 (s, 8 H, Ar-H), 4.40 (d,  $J$  = 12.4 Hz, 4 H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 3.80 (t,  $J$  = 7.5 Hz,  $J$  = 15.4 Hz, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.10 (d,  $J$  = 12.5 Hz, 4 H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 2.00 (sext,  $J$  = 7.7 Hz,  $J$  = 15.3 Hz, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.06 (s, 36 H,  $\text{CH}_3$ ), 0.99 (t,  $J$  = 7.4 Hz,  $J$  = 14.9 Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm. –  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 153.7 (+, 4  $\text{C}_i$ , CH), 144.1 (4  $\text{C}_q$ ), 133.8 (+, 8  $\text{C}_i$ , CH), 124.8 (–, 8  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 76.9 (–, 4  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 33.8 (4  $\text{C}_q$ ), 31.4 (+, 12  $\text{C}_p$ ,  $\text{CH}_3$ ), 31.0 (–, 4  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 23.3 (–, 4  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 10.3 (+, 4  $\text{C}_p$ ,  $\text{CH}_3$ ) ppm. – MS (FAB, 3-NBA),  $m/z$  (%): 817.1 (33)  $[\text{M}]^+$ , 153.9 (100). – IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2957 (w), 2873 (vw), 1601 (vw), 1478 (w), 1386 (vw), 1360 (vw), 1299 (vw), 1249 (vw), 1196 (w), 1121 (w), 1067 (vw), 1043 (vw), 1009 (w), 966 (w), 946 (vw), 887 (vw), 869 (w), 799 (vw), 702 (vw), 634 (vw), 554 (vw), 431 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ .

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.<sup>[40]</sup>

### **Cone-5,11,17,23-Tetranitro-25,26,27,28-tetra-*n*-propoxycalix[4]aren (16)**



In einem 50 mL Kolben wurden 200 mg (0.244 mmol, 1.00 Äquiv.) cone-5,11,17,23-Tetra-tert-butyl-25,26,27,28-tetra-*n*-propoxycalix[4]aren in 3 mL Dichlormethan suspendiert. Dann wurden unter Rühren 0.28 mL (3.66 mmol, 15.0 Äquiv.) Trifluoressigsäure und anschließend 0.20 mL (4.88 mmol, 20.0 Äquiv.) rauchende Salpetersäure langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf Eis gegeben. Dann wurden 15 mL Dichlormethan zugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase zweimal mit jeweils 15 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit je 5 mL einer gesättigten Natriumcarbonat-Lösung und dann zweimal mit je 5 mL einer Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Reaktionsprodukt wurde aus Dichlormethan

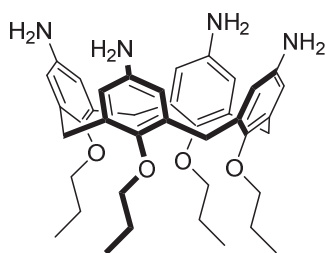


umkristallisiert. Es wurden 154 mg (190  $\mu\text{mol}$ , 82%) des Reaktionsproduktes als gelbe Nadeln erhalten.

–  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.55 (s, 8 H, Ar-H), 4.50 (d,  $J$  = 14.0 Hz, 4 H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 3.94 (t,  $J$  = 7.4 Hz,  $J$  = 14.9 Hz, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.39 (d,  $J$  = 14.0 Hz, 4 H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 1.89 (sext,  $J$  = 7.4 Hz,  $J$  = 14.9 Hz, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.00 (t,  $J$  = 7.3 Hz,  $J$  = 14.8 Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm. –  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 161.7 (4  $\text{C}_q$ ), 142.9 (4  $\text{C}_q$ ), 135.4 (8  $\text{C}_q$ ), 124.0 (+, 8  $\text{C}_t$ , CH), 77.7 (–, 4  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 31.1 (–, 4  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 23.2 (–, 4  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 10.12 (+, 4  $\text{C}_p$ ,  $\text{CH}_3$ ) ppm. – MS (FAB, 3-NBA),  $m/z$  (%): 774.5 (44)  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 773.5 (98)  $[\text{M}]^+$ , 153.9 (100). – IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2932 (vw), 2870 (vw), 1638 (vw), 1584 (vw), 1516 (m), 1449 (w), 1339 (m), 1304 (w), 1262 (m), 1210 (w), 1091 (m), 1060 (w), 978 (w), 957 (m), 900 (w), 809 (vw), 800 (vw), 766 (vw), 745 (w), 708 (vw), 664 (vw), 607 (vw), 562 (vw), 507 (vw), 433 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ .

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.<sup>[42]</sup>

#### **Cone-5,11,17,23-Tetraamino-25,26,27,28-tetra-*n*-propoxycalix[4]aren (9)**



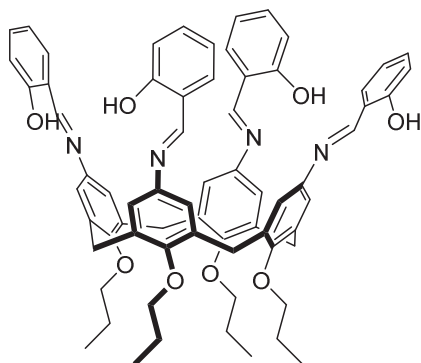
In einem 100 mL SCHLENK Kolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 936 mg (1.21 mmol, 1.00 Äquiv.) 5,11,17,23-Tetranitro-25,26,27,28-tetra-*n*-propoxy-calix[4]aren und 96.0 mg (900  $\mu\text{mol}$ , 0.75 Äquiv.) Palladium auf Kohle (5%) in 35 mL absolutem Ethanol suspendiert. Dann wurden unter Rühren 4.42 mL (113 mmol, 94.0 Äquiv.) Hydrazinmonohydrat tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 20 Stunden refluxiert und anschließend über Celite<sup>®</sup> filtriert. Das Celite wurde mit Ethanol und Dichlormethan gewaschen und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 597 mg (914  $\mu\text{mol}$ , 76%) des Reaktionsproduktes als leicht gelber Feststoff erhalten.

–  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.05 (s, 8 H, Ar-H), 4.29 (d,  $J$  = 13.2 Hz, 4 H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 3.70 (t,  $J$  = 7.3 Hz,  $J$  = 14.7 Hz, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.90 (d,  $J$  = 13.2 Hz, 4 H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 1.83 (sext,  $J$  = 7.4 Hz,  $J$  = 14.9 Hz, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.24 (s, 8 H,  $\text{NH}_2$ ), 0.93 (t,  $J$  = 7.4 Hz,  $J$  = 14.8 Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm. –  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 150.1 (4  $\text{C}_q$ ), 140.1 (4  $\text{C}_q$ ), 135.7 (8  $\text{C}_q$ ), 115.8 (+, 8  $\text{C}_t$ , CH), 76.7 (–, 4  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 31.1 (–, 4  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 23.1 (–, 4  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 10.3 (+, 4  $\text{C}_p$ ,  $\text{CH}_3$ ) ppm. – MS (70 eV, EI),  $m/z$  (%): 653.7 (26)  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 652.6 (6)  $[\text{M}]^+$ , 69.0 (100). – IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3338 (vw), 2956 (vw), 2929 (vw), 2870 (vw),

1606 (vw), 1466 (w), 1384 (vw), 1304 (vw), 1217 (w), 1155 (vw), 1044 (vw), 1011 (vw), 963 (vw), 853 (vw), 800 (vw), 730 (vw), 591 (vw), 553 (vw), 513 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ .

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.<sup>[40]</sup>

### ***Cone*-5,11,17,23-Tetrakis(salicyl)-imido-25,26,27,28-tetra-*n*-propoxycalix[4]aren (18)**



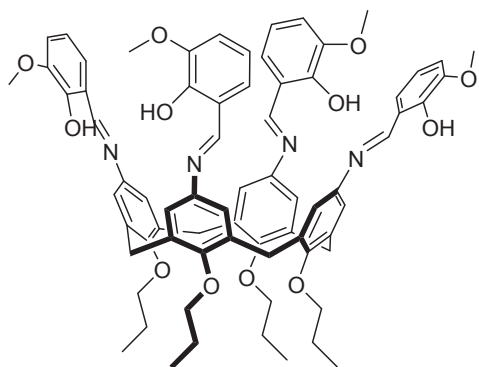
In einem 50 mL Kolben wurden 411 mg (629  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äquiv.) *cone*-5,11,17,23-Tetraamino-25,26,27,28-tetra-*n*-pro-poxycalix[4]aren und 0.26 mL (2.51 mmol, 4.00 Äquiv.) Salicylaldehyd in 30 mL absolutem Ethanol suspendiert. Dann wurden unter Rühren 2.50 mL (7.54 mmol, 12.0 Äquiv.) einer 3 M Essigsäure zugegeben.

Das Reaktionsgemisch wurde für 3 Tage refluxiert. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert und aus Methanol/Chloroform umkristallisiert. Es wurden 473 mg (440  $\mu\text{mol}$ , 70%) des Reaktionsproduktes als gelbe Nadeln erhalten.

–  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.2 (s, 4 H, OH), 8.24 (s, 4 H, CHN), 7.19–7.12 (m, 8 H, Ar-H), 6.74–6.66 (m, 16 H, Ar-H), 4.52 (d,  $J$  = 13.3 Hz, 4 H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.94 (t,  $J$  = 7.4 Hz,  $J$  = 15.0 Hz, 8 H, CH<sub>2</sub>), 3.27 (d,  $J$  = 13.0 Hz, 4 H, ArCH<sub>2</sub>Ar) 1.97 (sext,  $J$  = 7.5 Hz,  $J$  = 15.0 Hz, 8 H, CH<sub>2</sub>), 1.02 (t,  $J$  = 7.4 Hz,  $J$  = 14.9 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>) ppm. –  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 160.7 (+, 4 C<sub>t</sub>, CHN), 155.8 (8 C<sub>q</sub>), 142.7 (4 C<sub>q</sub>), 135.7 (8 C<sub>q</sub>), 132.3 (+, 4 C<sub>t</sub>, CH), 131.9 (+, 4 C<sub>t</sub>, CH), 120.9 (+, 4 C<sub>t</sub>, CH), 119.2 (4 C<sub>q</sub>), 118.6 (+, 4 C<sub>t</sub>, CH), 116.8 (+, 8 C<sub>t</sub>, CH), 77.1 (–, 4 C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>), 31.3 (–, 4 C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>), 23.4 (–, 4 C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>), 10.3 (+, 4 C<sub>p</sub>, CH<sub>3</sub>) ppm. – MS (FAB, 3-NBA),  $m/z$  (%): 1070.4 (83) [M + H]<sup>+</sup>, 1069.4 (100) [M]<sup>+</sup>. – IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2960 (vw), 2920 (vw), 2870 (vw), 1613 (w), 1570 (vw), 1453 (w), 1382 (vw), 1272 (w), 1201 (w), 1149 (vw), 1113 (vw), 1063 (vw), 1031 (vw), 1001 (w), 958 (vw), 904 (vw), 863 (vw), 795 (vw), 749 (w), 624 (vw), 569 (vw), 546 (vw), 519 (vw), 494 (vw), 441 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ . – C<sub>68</sub>H<sub>68</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub> (1069.4 g/mol): ber. C 76.38 H 6.41 N 5.24, gef. C 74.85 H 5.906 N 5.18.



***Cone-5,11,17,23-Tetrakis(hydroxy-methoxybenzyl)-imido-25,26,27,28-tetra-*n*-propoxycalix[4]aren (19)***

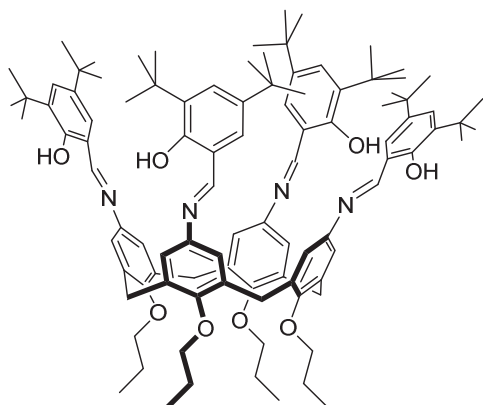


In einem 50 mL Kolben wurden 100 mg (153  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äquiv.) 5,11,17,23-Tetraamino-25,26,27,28-tetra-*n*-propoxycalix[4]aren und 93.0 mg (612  $\mu\text{mol}$ , 4.00 Äquiv.) 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd in 10 mL absolutem Ethanol suspendiert. Dann wurden unter Rühren 0.61 mL (1.83 mmol, 12.0 Äquiv.) einer 3 M Essigsäure zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Tage refluxiert. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert und aus MeOH/ $\text{CHCl}_3$  umkristallisiert. Es wurden 85.0 mg (71.0  $\mu\text{mol}$ , 47%) des Reaktionsproduktes als orange farbene Nadeln erhalten.

–  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.7 (s, 4 H, OH), 8.25 (s, 4 H, CHN), 6.87–6.69 (m, 20 H, Ar-H), 4.53 (d,  $J$  = 13.4 Hz, 4 H, Ar $\text{CH}_2$ Ar), 3.92 (t,  $J$  = 7.5 Hz,  $J$  = 15.2 Hz, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.83 (s, 12 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.27 (d,  $J$  = 13.4 Hz, 4 H, Ar $\text{CH}_2$ Ar) 1.97 (sext,  $J$  = 7.5 Hz,  $J$  = 15.0 Hz, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.03 (t,  $J$  = 7.4 Hz,  $J$  = 14.9 Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm. –  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 160.6 (+, 4  $\text{C}_t$ , CHN), 155.8 (4  $\text{C}_q$ ), 151.2 (4  $\text{C}_q$ ), 148.0 (4  $\text{C}_q$ ), 142.2 (4  $\text{C}_q$ ), 135.8 (8  $\text{C}_q$ ), 123.7 (+, 4  $\text{C}_t$ , CH), 120.8 (+, 4  $\text{C}_t$ , CH), 119.1 (4  $\text{C}_q$ ), 117.9 (+, 4  $\text{C}_t$ , CH), 114.3 (+, 8  $\text{C}_t$ , CH), 77.1 (–, 4  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 56.1 (–, 4  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 31.3 (–, 4  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 23.2 (–, 4  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 10.3 (+, 4  $\text{C}_p$ ,  $\text{CH}_3$ ) ppm. – MS (FAB, 3-NBA),  $m/z$  (%): 1189.3 (100)  $[\text{M}]^+$ . – IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2927 (vw), 1613 (w), 1573 (vw), 1457 (m), 1249 (m), 1211 (m), 1168 (vw), 1097 (vw), 1035 (vw), 1002 (w), 971 (w), 883 (w), 776 (w), 731 (w), 637 (vw), 620 (vw), 571 (vw), 550 (vw), 433 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $\text{C}_{72}\text{H}_{76}\text{N}_4\text{O}_{12}$  (1189.3 g/mol): ber. C 72.71 H 6.44 N 4.71, gef. C 70.93 H 6.03 N 4.76.



### **Cone-5,11,17,23-Tetrakis(di-tert-butyl-hydroxybenzyl)-imido-25,26,27,28-tetra-*n*-propoxycalix[4]aren (20)**

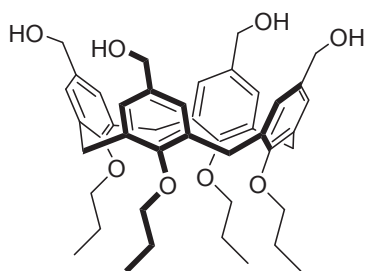


In einem 50 mL Kolben wurden 100 mg (153  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äquiv.) 5,11,17,23-Tetraamino-25,26,27,28-tetra-*n*-propoxycalix[4]aren und 143 mg (612  $\mu\text{mol}$ , 4.00 Äquiv.) 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyd in 5 mL absolutem Ethanol suspendiert. Dann wurden unter Rühren 0.61 mL (1.83 mmol, 12.0 Äquiv.) einer 3 M Essigsäure zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 Tage refluxiert. Der erhaltene Feststoff

wurde abfiltriert und aus MeOH/ $\text{CHCl}_3$  umkristallisiert. Es wurden 166 mg (109  $\mu\text{mol}$ , 72%) des Reaktionsproduktes als gelbe Nadeln erhalten.

–  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.7 (s, 4 H, OH), 8.36 (s, 4 H, CHN), 7.26 (s, 4 H, Ar-H), 7.04 (s, 4 H, Ar-H), 6.79 (s, 8 H, Ar-H), 4.55 (d,  $J$  = 12.9 Hz, 4 H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 3.94 (t,  $J$  = 7.5 Hz,  $J$  = 15.3 Hz, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.26 (d,  $J$  = 13.0 Hz, 4 H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ) 2.02 (sext,  $J$  = 7.5 Hz,  $J$  = 15.2 Hz, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.33 (s, 36 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.20 (s, 36 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.04 (t,  $J$  = 7.4 Hz,  $J$  = 14.9 Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm. –  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 162.3 (+, 4  $\text{C}_t$ , CHN), 158.0 (4  $\text{C}_q$ ), 155.4 (4  $\text{C}_q$ ), 143.3 (4  $\text{C}_q$ ), 139.9 (4  $\text{C}_q$ ), 136.5 (4  $\text{C}_q$ ), 135.3 (8  $\text{C}_q$ ), 127.3 (+, 4  $\text{C}_t$ , CH), 126.5 (+, 4  $\text{C}_t$ , CH), 121.1 (+, 8  $\text{C}_t$ , CH), 118.3 (4  $\text{C}_q$ ), 77.0 (–, 4  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 34.9 (4  $\text{C}_q$ ), 34.0 (4  $\text{C}_q$ ), 31.4 (+, 12  $\text{C}_p$ ,  $\text{CH}_3$ ), 31.34 (–, 4  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 29.4 (+, 12  $\text{C}_p$ ,  $\text{CH}_3$ ), 23.2 (–, 4  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 10.3 (+, 4  $\text{C}_p$ ,  $\text{CH}_3$ ) ppm. – MS (FAB, 3-NBA),  $m/z$  (%): 1517.3 (100)  $[\text{M}]^+$ . –  $\text{C}_{100}\text{H}_{132}\text{N}_4\text{O}_8$  (1517.3 g/mol): ber. C 79.11 H 8.76 N 3.69, gef. C 77.44 H 8.00 N 3.65.

### **Cone-5,11,17,23-Tetra(hydroxymethyl)-25,26,27,28-tetra-*n*-propoxycalix[4]aren (21)**



In einem 100 ml SCHLENK Kolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 278 mg (394  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äquiv.)

5,11,17,23-Tetraformyl-25,26,27,28-tetra-*n*-propoxycalix[4]aren und 45.4 mg (1.19 mmol, 3.04 Äquiv.) Natriumborhydrid in 10 mL Ethanol/THF (5:1) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei Raumtemperatur

gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit 10 mL einer 1 M Salzsäure versetzt und anschließend mit 10 mL Dichlormethan extrahiert.



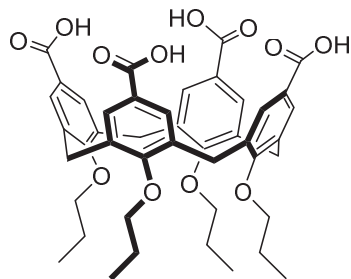


Die organische Phase wurde abgetrennt und zweimal mit jeweils 10 mL Wasser gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 241 mg (330  $\mu\text{mol}$ , 86%) des Reaktionsproduktes als farbloser bis leicht beiger Feststoff erhalten.

–  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.69 (s, 8 H, Ar-H), 4.43 (d,  $J$  = 13.0 Hz, 4 H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.34 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.84 (t,  $J$  = 7.4 Hz,  $J$  = 15.0 Hz, 8 H, CH<sub>2</sub>), 3.15 (d,  $J$  = 13.1 Hz, 4 H, ArCH<sub>2</sub>Ar) 1.95 (sext,  $J$  = 7.5 Hz,  $J$  = 15.0 Hz, 8 H, CH<sub>2</sub>), 0.99 (t,  $J$  = 7.4 Hz,  $J$  = 14.9 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>) ppm. –  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 155.9 (4 C<sub>q</sub>), 134.8 (8 C<sub>q</sub>), 134.7 (4 C<sub>q</sub>), 127.1 (+, 8 C<sub>t</sub>, C<sub>Ar</sub>), 76.9 (–, 4 C<sub>s</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 64.5 (–, 4 C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>OH), 31.0 (–, 4 C<sub>s</sub>, ArCH<sub>2</sub>Ar) 23.2 (–, 4 C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) 10.3 (+, 4 C<sub>p</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm. – IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3280 (vw), 2957 (vw), 2928 (vw), 2871 (vw), 1603 (vw), 1462 (vw), 1383 (vw), 1290 (vw), 1214 (vw), 1139 (vw), 1034 (vw), 1005 (vw), 961 (vw), 868 (vw), 566 (vw), 511 (vw), 428 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ .

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.<sup>[38]</sup>

### **Cone-5,11,17,23-Tetramethansäure-25,26,27,28-tetra-*n*-propoxycalix[4]aren (22)**



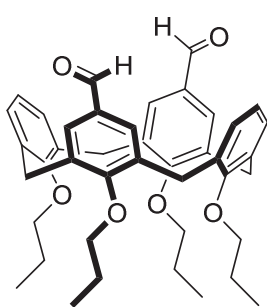
In einem 250 ml SCHLENK Kolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 1.00 g (1.41 mmol, 1.00 Äquiv.) 5,11,17,23-Tetraformyl-25,26,27,28-tetra-*n*-propoxycalix[4]aren in 50 mL Chloroform und 50 mL Aceton suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C gekühlt. Dann wurden 1.65 g (17.0 mmol, 12.0 Äquiv.) Amidosulfonsäure in 4 mL Wasser und anschließend 1.28 g (14.1 mmol, 10.0 Äquiv.) Natriumchlorit zügig zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit 5 mL einer 2 M Salzsäure versetzt. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert und mit wenig Methanol gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 905 mg (1.17 mmol, 83%) des Reaktionsproduktes als farbloser Feststoff erhalten.

–  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 12.3 (bs, 4 H, OH), 7.32 (s, 8 H, Ar-H), 4.35 (d,  $J$  = 13.2 Hz, 4 H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.88 (t,  $J$  = 7.3 Hz,  $J$  = 14.8 Hz, 8 H, CH<sub>2</sub>), 3.40 (d,  $J$  = 13.4 Hz, 4 H, ArCH<sub>2</sub>Ar) 1.90 (sext,  $J$  = 7.4 Hz,  $J$  = 14.8 Hz, 8 H, CH<sub>2</sub>), 0.98 (t,  $J$  = 7.3 Hz,  $J$  = 14.8 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>) ppm. –  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 167.2 (4 C<sub>q</sub>), 160.3 (4 C<sub>q</sub>), 134.7 (8 C<sub>q</sub>), 130.1 (+, 8 C<sub>t</sub>, CH), 77.0 (–, 4 C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>), 30.5 (–, 4 C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>)

23.2 (–, 4 C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>) 10.5 (+, 4 C<sub>p</sub>, CH<sub>3</sub>) ppm. – MS (FAB, 3-NBA), *m/z* (%): 769.5 (7) [M + H]<sup>+</sup>, 768.5 (16) [M]<sup>+</sup>, 751.5 (49) [M – O]<sup>+</sup>, 751.5 (100) [M – OH]<sup>+</sup>. – IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2963 (vw), 2876 (vw), 1687 (w), 1598 (vw), 1422 (w), 1291 (w), 1241 (vw), 1202 (m), 1109 (vw), 1062 (vw), 1034 (vw), 994 (w), 962 (vw), 896 (vw), 802 (vw), 772 (vw), 737 (vw), 678 (vw), 649 (vw), 609 (vw), 564 (vw), 508 (vw), 446 (vw) cm<sup>–1</sup>.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.<sup>[43]</sup>

### **Cone-5,17-Diformyl-25,26,27,28-tetra-*n*-propoxycalix[4]aren (23)**



In einem 100 mL SCHLENK Kolben wurden 610 mg (1.04 mmol, 1.00 Äquiv.) *cone*-25,26,27,28-Tetra-*n*-propoxycalix[4]aren in 30 mL absolutem Chloroform gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde auf –10 °C gekühlt. Dann wurden 1.11 mL (12.5 mmol, 12.0 Äquiv.) Dichloromethylmethylether in 5 mL Chloroform und 1.37 mL (12.5 mmol, 12.0 Äquiv.) Titan(IV)chlorid langsam zugegeben. Das

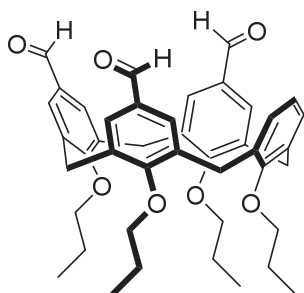
Reaktionsgemisch wurde 30 Minuten bei –10 °C gerührt und anschließend mit 100 mL dest. Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit einer gesättigten Natriumcarbonat-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Reaktionsprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt *R<sub>f</sub>*(Pentan/ Ethylacetat, 9:1, v/v) = 0.60. Es wurden 162 mg (0.249 mmol, 24%) des Reaktionsproduktes als gelbes Öl erhalten.

– <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.63 (s, 1 H, CHO), 9.44 (s, 1 H, CHO), 7.12 (s, 2 H, Ar-H), 6.97 (s, 2 H, Ar-H), 6.77–6.67 (m, 3 H, Ar-H), 6.58–6.48 (m, 3 H, Ar-H), 4.53–4.51 (m, 4 H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.93–3.80 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>), 3.33–3.17 (m, 4 H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 1.94–1.86 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>), 1.05–0.96 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>) ppm. – <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 191.7 (+, 2 C<sub>t</sub>, CHO), 162.2 (C<sub>q</sub>), 161.9 (C<sub>q</sub>), 156.6 (2 C<sub>q</sub>), 135.9 (8 C<sub>q</sub>), 134.8 (4 C<sub>q</sub>), 129.8 (+, 4 C<sub>t</sub>, CH), 128.8 (+, 4 C<sub>t</sub>, CH), 122.6 (+, 2 C<sub>t</sub>, CH), 77.1 (–, 4 C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>), 30.9 (–, 4 C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>) 23.3 (–, 4 C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>) 10.3 (+, 4 C<sub>p</sub>, CH<sub>3</sub>) ppm. – MS (FAB, 3-NBA), *m/z* (%): 649.6 (8) [M + H]<sup>+</sup>, 648.6 (18) [M]<sup>+</sup>, 84.0 (100). – IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2922 (vw), 2871 (vw), 2722 (vw), 1686 (w), 1694 (vw), 1455 (w), 1431 (vw), 1380 (vw), 1278 (w), 1214 (w), 1161 (vw), 1120 (w), 1064 (vw), 1033 (vw), 996 (w), 959 (w), 885 (vw), 836 (vw), 765 (vw), 735 (vw), 671 (vw), 610 (vw), 566 (vw), 523 (vw) cm<sup>–1</sup>. – C<sub>42</sub>H<sub>48</sub>O<sub>6</sub> (648.6 g/mol): ber. C 77.75 H 7.46, gef. C 75.29 H 7.08.





### ***Cone-5,11,17-Triformyl-25,26,27,28-tetra-*n*-propoxycalix[4]aren (24)***



In einem 100 mL SCHLENK Kolben wurden 610 g (1.04 mmol, 1.00 Äquiv.) *cone-25,26,27,28-Tetra-*n*-propoxycalix[4]aren* in 30 mL absolutem Chloroform gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde auf  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Dann wurden 1.11 mL (12.5 mmol, 12.0 Äquiv.) Dichloromethylmethylether in 5 mL Chloroform und 1.37 mL (12.5 mmol, 12.0 Äquiv.) Titan(IV)chlorid langsam zugegeben. Das

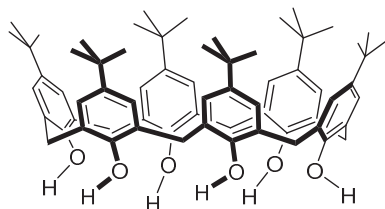
Reaktionsgemisch wurde 30 Minuten bei  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt und anschließend mit 100 mL Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit einer gesättigten Natriumcarbonat-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Reaktionsprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt  $R_f$  (Pentan/ Ethylacetat, 9:1, v/v) = 0.20. Es wurden 194 mg (0.298 mmol, 29%) des Reaktionsproduktes als farbloser Feststoff erhalten.

–  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 9.63 (s, 1 H, CHO), 9.54 (s, 2 H, CHO), 7.12–7.10 (m, 6 H, Ar-H), 6.58–6.51 (m, 2 H, Ar-H), 4.51–4.42 (m, 4 H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 3.96–3.79 (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.33–3.21 (m, 4 H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 1.92–1.83 (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.01–0.95 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  
 –  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 191.5 (+, 3  $\text{C}_t$ , CHO), 162.1 (3  $\text{C}_q$ ), 161.9 ( $\text{C}_q$ ), 156.3 ( $\text{C}_q$ ), 136.5 (8  $\text{C}_q$ ), 135.4 (4  $\text{C}_q$ ), 131.2 (+, 6  $\text{C}_t$ , CH), 128.6 (+, 2  $\text{C}_t$ , CH), 122.6 (+, 1  $\text{C}_t$ , CH), 77.1 (–, 4  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 30.9 (–, 4  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ) 23.3 (–, 4  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ) 10.3 (+, 4  $\text{C}_p$ ,  $\text{CH}_3$ ) ppm.– MS (FAB, 3-NBA),  $m/z$  (%): 677.6 (13)  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 676.6 (27)  $[\text{M}]^+$ , 662.7 (100). – IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2961 (vw), 2930 (vw), 2873 (vw), 1686 (w), 1594 (vw), 1454 (w), 1431 (w), 1381 (w), 1276 (w), 1212 (w), 1159 (vw), 1121 (w), 1081 (vw), 1063 (vw), 1035 (vw), 1001 (w), 958 (w), 908 (w), 837 (vw), 763 (w), 728 (w), 670 (vw), 646 (vw), 604 (vw), 566 (vw), 521 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $\text{C}_{43}\text{H}_{49}\text{O}_7$  (676.6 g/mol): ber. C 76.31 H 7.15, gef. C 75.96 H 7.05.



## 7.2.5. Synthese der Calix[6]- und Calix[8]arene

### *P*-tert-Butylcalix[6]aren (26)



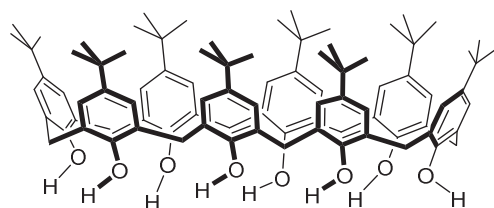
In einem 250 mL Kolben mit Wasserabscheider wurden 10.0 g (66.5 mmol, 1.00 Äquiv.) *p*-tert-Butylphenol eingewogen. Dann wurden 13.4 mL (179 mmol, 2.70 Äquiv.) 37%-iges Formaldehyd in H<sub>2</sub>O zugetropft. Anschließend wurden 1.26 g (22.6 mmol, 0.340 Äquiv.) Kaliumhydroxid zugegeben. Das Gemisch wurde 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, dann wurde auf 70 °C erhitzt. Nach 2 Stunden wurde auf 110 °C erhitzt, damit das Reaktionswasser vollständig aus der Reaktionslösung entweicht. Dann wurden 100 mL *p*-Xylol zugegeben, der Wasserabscheider entfernt und der Reaktionskolben wurde mit einem Rückflusskühler versehen. Das Reaktionsgemisch wurde auf 150 °C erhitzt, nach bereits 30 Minuten bildete sich ein Feststoff. Es wurde insgesamt 3 Stunden bei 150 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur gekühlt, der Feststoff wurde abfiltriert und mit *p*-Xylol gewaschen. Der Feststoff wurde in 250 mL Chloroform gelöst dann wurden 80 mL einer 1 M HCl zugegeben und für 40 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit 25 mL Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Gemisch wurde auf ca. 100 mL eingeeengt und zum Sieden erhitzt. Dann wurden 100 mL warmes Aceton zugegeben. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, der farblose Feststoff abfiltriert und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 8.32 g (8.54 mmol, 50%) eines farblosen Feststoffes erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.5 (s, 6 H, OH), 7.14 (s, 12 H, Ar-H), 3.88 (s, 12 H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 1.26 (s, 54 H, CH<sub>3</sub>) ppm. – <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 147.0 (+, 8 C<sub>t</sub>, CH), 144.3 (8 C<sub>q</sub>), 127.0 (8 C<sub>q</sub>), 126.2 (+, 8 C<sub>t</sub>, CH), 34.0 (8 C<sub>q</sub>), 33.0 (–, 8 C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>), 31.5 (+, 24 C<sub>p</sub>, CH<sub>3</sub>) ppm. – MS (70 eV, EI), *m/z* (%): 972.7 (100) [M]<sup>+</sup>, 648.4 (85) [M – C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. – IR (Drift):  $\tilde{\nu}$  = 3110 (vw), 2955 (vw), 2349 (vw), 2165 (vw), 2011 (vw), 1716 (vw), 1602 (vw), 1482 (vw), 1457 (vw), 1393 (vw), 1361 (vw), 1290 (vw), 1250 (vw), 1200 (vw), 1113 (vw), 910 (vw), 872 (vw), 808 (vw), 762 (vw), 747 (vw), 722 (vw), 670 (vw), 665 (vw), 609 (vw), 589 (vw), 550 (vw), 522 (vw), 462 (vw), 433 (vw) cm<sup>-1</sup>.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.<sup>[19c]</sup>



### *P*-*tert*-Butylcalix[8]aren (27)



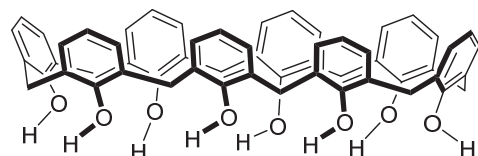
In einem 250 mL Kolben mit Wasserabscheider wurden 10.0 g (66.5 mmol, 1.00 Äquiv.) *p*-*tert*-Butylphenol und 3.50 g (110 mmol, 1.65 Äquiv.) Paraformaldehyd in 60 mL *p*-Xylol suspendiert.

Anschließend wurden 0.20 mL (2.00 mmol, 0.03 Äquiv.) einer 10 M Natriumhydroxidlösung zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Stunden refluxiert und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert und mit jeweils 40 mL Toluol, Diethylether und Wasser gewaschen. Es wurden 4.53 g (3.45 mmol, 42%) des Reaktionsproduktes als farbloser Feststoff erhalten.

–  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 9.62 (s, 6 H, OH), 7,18 (s, 16 H, Ar-H), 4.37 (d,  $J$  = 13.0 Hz, 8 H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.50 (d,  $J$  = 13.1 Hz, 8 H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 1.26 (s, 72 H, CH<sub>3</sub>) ppm. –  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 146.6 (8 C<sub>q</sub>), 144.7 (+, 24 C<sub>p</sub>, CH<sub>3</sub>), 128.7 (8 C<sub>q</sub>), 125.5 (+, 16 C<sub>t</sub>, CH), 34.0 (8 C<sub>q</sub>), 32.4 (–, 8 C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>), 31.4 (+, 24 C<sub>p</sub>, CH<sub>3</sub>) ppm. – MS (70 eV, EI),  $m/z$  (%): 1297.0 (46) [M + H]<sup>+</sup>, 1296.0 (95) [M]<sup>+</sup>, 1261.8 (100) [M – C<sub>2</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>, 1279.9 (92) [M – OH]<sup>+</sup>, 1278.9 (98) [M – OH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. – IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3191 (vw), 2952 (vw), 2903 (vw), 2869 (vw), 1601 (vw), 1485 (vw), 1451 (vw), 1391 (vw), 1360 (vw), 1290 (vw), 1246 (vw), 1202 (vw), 1116 (vw), 913 (vw), 873 (vw), 815 (vw), 783 (vw), 757 (vw), 728 (vw), 670 (vw), 665 (vw), 576 (vw), 523 (vw), 418 (vw) cm<sup>–1</sup>.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.<sup>[19d]</sup>

### 49,50,51,52,53,54,55,56-Octahydroxycalix[8]aren (27)



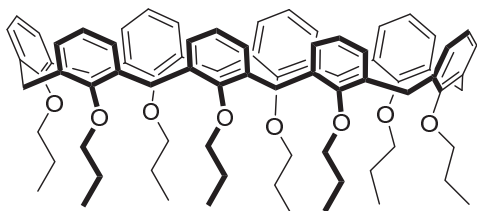
In einem 100 mL SCHLENK Kolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 10.0 g (7.70 mmol, 1.00 Äquiv.)

*p*-*tert*-Butylcalix[8]aren, und 6.04 g (77.0 mmol, 10.0 Äquiv.) Phenol in 100 mL absolutem Toluol gelöst. Dann wurden 10.2 g (77.0 mmol, 10.0 Äquiv.) Aluminium(III)chlorid portionsweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden ca. 350 mL einer 2 M Salzsäure zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und das Toluol unter vermindertem Druck entfernt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Methanol gewaschen, abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 6.10 g (7.18 mmol, 93%) des Reaktionsproduktes als farbloser Feststoff erhalten.

–  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = 8.82$  (bs, 8 H, OH), 6.87 (d,  $J = 7.5$  Hz, 16 H, Ar-H), 6.84 (t,  $J = 7.4$  Hz, 8 H, Ar-H), 3.86 (s, 16 H,  $\text{CH}_2$ ) ppm. –  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = 152.3$  (8  $\text{C}_q$ ), 128.5 (+, 16  $\text{C}_t$ , CH), 128.2 (8  $\text{C}_q$ ), 120.2 (+, 16  $\text{C}_t$ , CH), 31.1 (–, 8  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ) ppm. – MS (FAB, 3-NBA),  $m/z$  (%): 848.9 (16)  $[\text{M}]^+$  385.1 (100). – IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3240$  (w), 2957 (vw), 1744 (vw), 1593 (vw), 1468 (w), 1448 (w), 1364 (vw), 1257 (vw), 1242 (vw), 1210 (w), 1140 (vw), 1093 (w), 957 (vw), 917 (vw), 832 (vw), 786 (vw), 747 (m), 583 (w), 566 (w), 497 (vw), 433 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ .

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.<sup>[46]</sup>

#### 49,50,51,52,53,54,55,56-Octa-*n*-propoxycalix[8]aren (28)



In einem 100 mL SCHLENK Kolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 5.65 g (235 mmol, 20.0 Äquiv.) Natriumhydrid in 150 mL absolutes DMF suspendiert. Dann wurden unter Rühren portionsweise 10.0 g (11.7 mmol, 1.00 Äquiv.) 49,50,51,52,53,54,55,56-

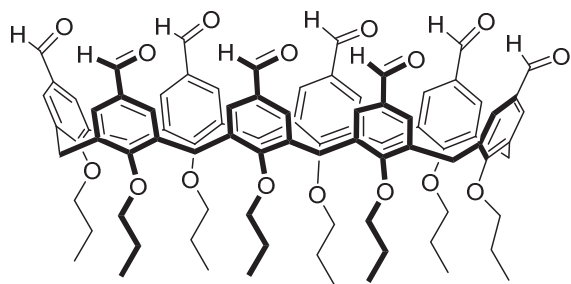
Octahydroxycalix[8]aren und dann 22.9 mL (235 mmol, 20.0 Äquiv.) 1-Iodpropan tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in 300 mL einer 1 M Salzsäure gegossen und abfiltriert. Der erhaltene Feststoff wurde mit Methanol gewaschen und 24 Stunden im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 12.0 g (10.1 mmol, 86%) des Reaktionsproduktes als hell gelber Feststoff erhalten.

–  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.89$ – $6.79$  (m, 24 H, Ar-H), 4.03 (s, 16 H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 3.58 (t,  $J = 6.5$  Hz, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.65 (sext,  $J = 6.8$  Hz,  $J = 14.1$  Hz, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.86 (t,  $J = 14.8$  Hz, 24 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm. –  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 155.4$  (8  $\text{C}_q$ ), 134.2 (+, 16  $\text{C}_t$ , CH), 128.8 (8  $\text{C}_q$ ), 123.6 (+, 16  $\text{C}_t$ , CH), 74.7 (–, 8  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 29.9 (–, 16  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 23.5 (–, 16  $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 10.5 (+, 8  $\text{C}_p$ ,  $\text{CH}_3$ ) ppm. – MS (FAB, 3-NBA),  $m/z$  (%): 1184.3 (5)  $[\text{M}]^+$ , 297.2 (100). – IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2959$  (w), 2932 (w), 2872 (w), 1589 (vw), 1448 (w), 1382 (vw), 1299 (vw), 1247 (w), 1247 (w), 1199 (w), 1180 (vw), 1081 (w), 1062 (vw), 1042 (vw), 997 (vw), 964 (w), 899 (vw), 819 (vw), 793 (vw), 763 (w), 599 (vw), 569 (vw), 476 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ .

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.<sup>[47]</sup>



**5,11,17,23,29,35,41,47-Octaformyl-49,50,51,52,53,54,55,56-octa-*n*-propoxycalix[8]aren**  
(29)



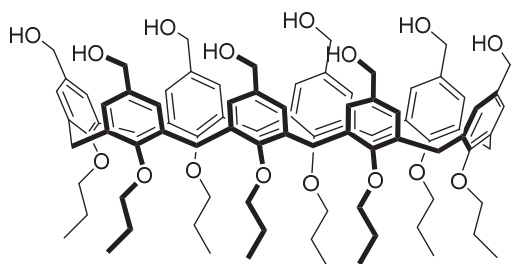
In einem 100 mL SCHLENK Kolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 762 mg (0.642 mmol, 1.00 Äquiv.) 49,50,51,52,53,54,55,56-Octapropoxycalix[8]aren, und 5.40 g (38.5 mmol, 60.0 Äquiv.) Hexamethylen-tetramin in 25 mL Trifluoressigsäure gelöst. Das Reaktionsge-

misch wurde 20 Stunden bei 125 °C refluxiert. Dann wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und 60 mL einer 1 M HCl und 60 mL Dichlormethan zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde dann weitere 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase wurde mit 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 60 mL einer gesättigten Natriumcarbonat-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Reaktionsprodukt wurde aus Ethylacetat umkristallisiert. Es wurden 533 mg (60%) der Zielverbindung als hell gelbe Kristalle erhalten.

– <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.76–9.69 (m, 8 H, CHO), 7.49–7.44 (m, 16 H, Ar-H), 4.14 (s, 16 H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.75–3.67 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 1.68–1.65 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 0.89–0.80 (m, 24 H, CH<sub>2</sub>) ppm. – <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 191.0 (+, 8 C<sub>t</sub>, CHO), 160.9 (8 C<sub>q</sub>), 135.5 (16 C<sub>q</sub>), 132.4 (8 C<sub>q</sub>), 130.8 (+, 16 C<sub>t</sub>, CH), 75.2 (–, 8 C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>), 30.4 (–, 8 C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>), 23.4 (–, 8 C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>), 10.3 (+, 8 C<sub>p</sub>, CH<sub>3</sub>) ppm. – MS (FAB, 3-NBA), *m/z* (%): 1409.7 (9) [M]<sup>+</sup>, 471.2 (100). – IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2964 (w), 2955 (vw), 2875 (vw), 1685 (m), 1596 (w), 1583 (w), 1456 (w), 1434 (w), 1382 (w), 1280 (w), 1217 (w), 1120 (m), 1059 (w), 993 (w), 954 (w), 887 (vw), 710 (vw), 635 (vw), 562 (vw), 497 (vw) cm<sup>-1</sup>. – C<sub>88</sub>H<sub>96</sub>O<sub>16</sub> (1409.7 g/mol): ber. C 74.98 H 6.86, gef. C 72.35 H 6.41.



**5,11,17,23,29,35,41,47-Octa-(hydroxymethyl)-49,50,51,52,53,54,55,56-octa-*n*-propoxycalix[8]aren (30)**



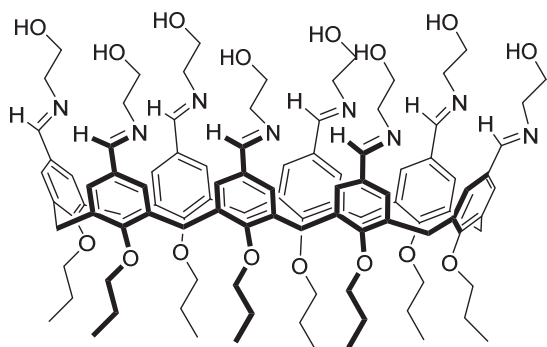
In einem 100 mL SCHLENK Kolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 62.0 mg (43.0  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äquiv.) 5,11,17,23,29,35,41,47-Octaformyl-49,50,51,52,53,54,55,56-octa-*n*-propoxycalix[8]aren und 14.0 mg (351  $\mu\text{mol}$ , 8.00 Äquiv.)

Natriumborhydrid in 5 mL Ethanol/THF (5:1, v/v) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit 5 mL einer 1 M HCl versetzt und anschließend mit 5 mL Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und zweimal mit jeweils 5 mL Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 46.0 mg (32.0  $\mu\text{mol}$ , 73%) des Reaktionsproduktes als farbloser Feststoff erhalten.

–  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.99 (s, 4 H,OH), 7.11-6.49 (m, 16 H, Ar-H), 4.06–3.96 (m, 16 H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.84–3.54 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 2.90 (d, 16 H, CH<sub>2</sub>OH), 1.99–1.53 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 1.10–0.74 (m, 24 H, CH<sub>3</sub>) ppm. –  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 154.4 (8 C<sub>q</sub>), 136.5(16 C<sub>q</sub>), 134.0 (8 C<sub>q</sub>), 126.9 (+, 16 CH), 75.2 (–, 8 C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>), 64.3 (–, 8 C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>), 29.2 (–, 8 C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>), 23.6 (–, 8 C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>), 10.4 (+, 8 C<sub>p</sub>, CH<sub>3</sub>) ppm. – MS (FAB, 3-NBA),  $m/z$  (%): 1422.2 (19) [M]<sup>+</sup>, 1310.4 (50) [M – C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 1294.4 (100) [M – C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>]<sup>+</sup>. – IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3333 (vw), 2959 (vw), 2922 (vw), 2872 (vw), 1586 (vw), 1454 (w), 1383 (vw), 1279 (vw), 1215 (vw), 1126 (vw), 1061 (vw), 1039 (vw), 1002 (vw), 958 (w), 880 (vw), 767 (vw), 562 (vw), 411 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ .



**5,11,17,23,29,35,41,47-Octakis-(ethanol)imido-49,50,51,52,53,54,55,56-octa-*n*-propoxy-calix[8]aren (31)**



In einem 100 mL Kolben wurden 220 mg (156  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äquiv.) 5,11,17,23,29,35,41,47-

Octaformyl-49,50,51,52,53,54,55,56-octa-*n*-propoxy-calix[8]aren, in 10 mL Acetonitril suspendiert. Dann wurden unter Rühren 0.08 mL (1.24 mmol, 8.00 Äquiv.) Ethanolamin zugetropft.

Das Reaktionsgemisch wurde 72 Stunden

refluxiert und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 200 mg (114  $\mu\text{mol}$ , 73%) des Reaktionsproduktes als hell gelber Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.03–7.74 (m, 8 H, CHN), 7.51–6.81 (m, 16 H, Ar-H), 4.04 (bs, 16 H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.67–2.66 (m, 48 H, CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>), 1.82–1.71 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 1.01–0.90 (m, 24 H, CH<sub>2</sub>) ppm. –  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 162.6 (+, 8 CHN), 134.8 (8 C<sub>q</sub>), 134.3 (8 C<sub>q</sub>), 131.7 (16 C<sub>q</sub>), 129.1 (+, 16 CH), 77.6 (–, 8 C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>), 62.9 (–, 8 C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>OH), 62.0 (–, 8 C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>), 29.7 (–, 8 C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>), 23.5 (–, 8 C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>), 10.5 (+, 8 C<sub>p</sub>, CH<sub>3</sub>) ppm. – MS (FAB, 3-NBA),  $m/z$  (%): 1755.5 (5) [M]<sup>+</sup>, 1612.9 (79) [M – C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

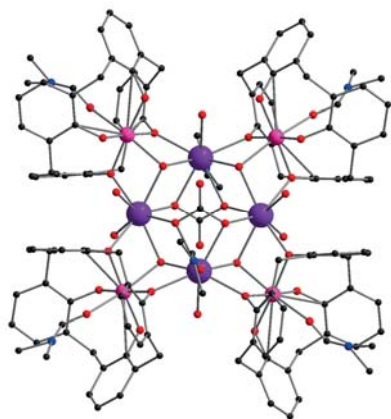
– IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3360 (vw), 2959 (vw), 2928 (vw), 2872 (vw), 1643 (w), 1581 (vw), 1456 (w), 1382 (vw), 1280 (w), 1214 (w), 1134 (w), 1060 (w), 999 (vw), 959 (m), 883 (vw), 768 (vw), 491 (vw), 397 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ . – C<sub>104</sub>H<sub>136</sub>N<sub>8</sub>O<sub>16</sub> (1755.5 g/mol): ber. C 71.21 H 7.81 N 6.39, gef. C 70.16 H 7.27 N 5.07.





## 7.2.6. Synthese der Koordinationskomplexe

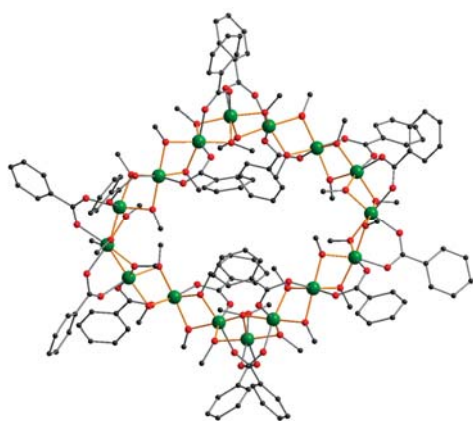
### $[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Tb}^{\text{III}}_4(\text{OH})_4(\text{Lig})_4(\text{CO}_3)_2(\text{DMF})_6(\text{H}_2\text{O})_6]$ (32)



100 mg  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (390  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äquiv.) und 100 mg  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (220  $\mu\text{mol}$ , 0.56 Äquiv.) wurden in 10 mL DMF und 10 mL Methanol gelöst und für 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden unter Rühren 0.27 mL Triethylamin (1.97 mmol, 5.05 Äquiv.) langsam zutropft. Das Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die violette Lösung wurde abfiltriert und an der Luft stehen gelassen. Durch langsames

Verdampfen des Lösungsmittels konnten das Reaktionsprodukt in Form von violetten Kristallen erhalten werden.<sup>[29]</sup>

### $[\text{Fe}_{16}(\text{O}_2\text{CPh})_{16}(\text{OMe})_{32}] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (33)



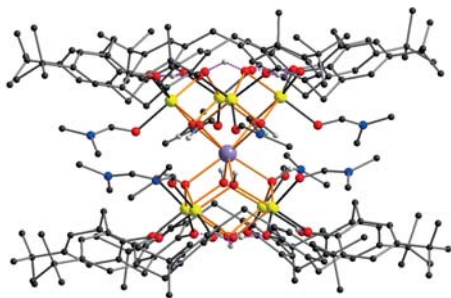
Zu einer Lösung aus 250 mg  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{O}_2\text{Ph})^{[8\text{d-e}]}$  (240  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äquiv.) und 100 mg *p*-tert-Butylcalix[8]aren (150  $\mu\text{mol}$ , 0.62 Äquiv.) in 6 mL DMF und 6 mL Methanol wurden unter Rühren 0.20 mL Triethylamin (1.44 mmol, 6.01 Äquiv.) langsam zutropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde abfiltriert

und mit 6 mL Acetonitril überschichtet. Nach 6 Wochen wurden hell gelbe Kristalle der Zielverbindung erhalten.





**(NH<sub>4</sub>Et<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [LnCo(II)<sub>8</sub>(μ<sub>4</sub>-OHO)<sub>2</sub>(H<sub>4</sub>Lig)<sub>2</sub>(DMF)<sub>8</sub>] · 12 DMF (Ln = Eu, Gd, Tb, Dy, Er)  
(34-38)**



Zu einer Lösung aus 0.30 mmol Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O (1.50 Äquiv.), 87.0 mg Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (0.30 mmol, 1.50 Äquiv.) und 259 mg *p-tert*-Butylcalix[8]aren (200 μmol, 1.00 Äquiv.) in 10 mL DMF und 10 mL Methanol wurden unter Rühren 0.23 mL Triethylamin (1.68 mmol, 8.40 Äquiv.) langsam zugetropft. Das

Reaktionsgemisch wurde für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die violette Lösung wurde abfiltriert, für 5 Stunden an der Luft stehen gelassen und dann geschlossen. Nach 2–4 Monaten wurden pinke Kristalle (5–8 mg, 3–5%) der Zielverbindungen erhalten.

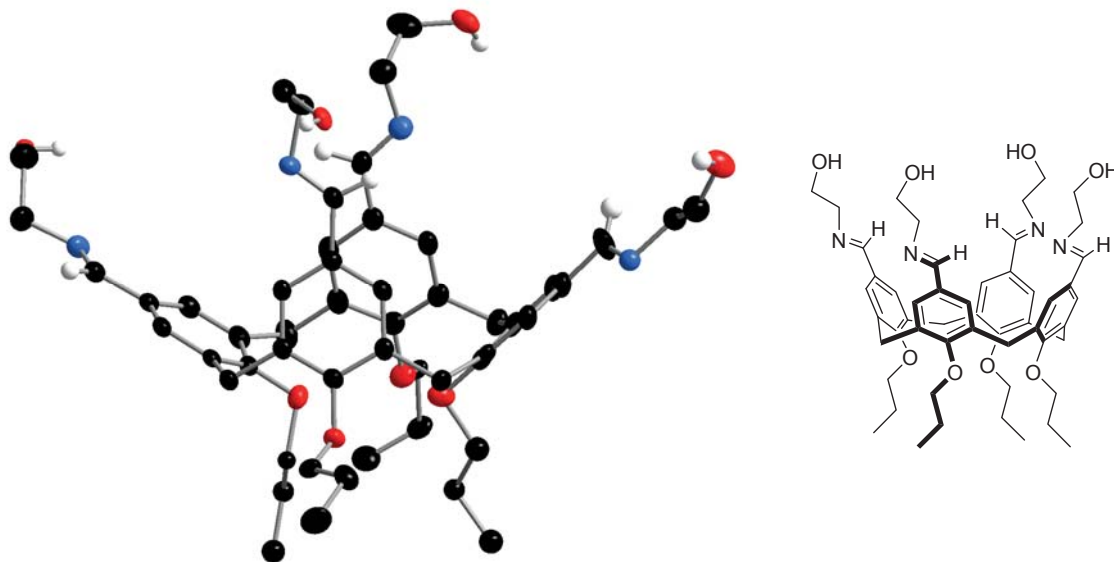
– IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2949 (vw), 1644 (vw), 1477 (vw), 1434 (vw), 1382 (vw), 1360 (vw), 1298 (vw), 1258 (vw), 1209 (vw), 1087 (vw), 995 (vw), 875 (vw), 818 (vw), 795 (vw), 750 (vw), 657 (vw), 501 (vw), 388 (vw) cm<sup>-1</sup>.



## 7.3. Kristallographische Daten

### 7.3.1. Cone-5,11,17,23-Tetrakis(ethanol)-imido-25,26,27,28-tetra-*n*-propoxy-calix[4]aren (17)

$C_{52}H_{69}N_4O_8 \cdot 0.5 H_2O$



Summenformel:	$C_{52}H_{70}N_4O_{8.5}$
Molare Masse [g/mol]:	886.11
Kristallgitter:	triklin
Raumgruppe:	$P \bar{1}$
$a$ [Å]:	14.017(2)
$b$ [Å]:	17.248(3)
$c$ [Å]:	22.425(4)
$\alpha$ [°]:	112.277(2)
$\beta$ [°]:	102.922(2)
$\gamma$ [°]:	93.295(2)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]:	4828.68(139)
Zahl der Formeleinheiten Z:	4

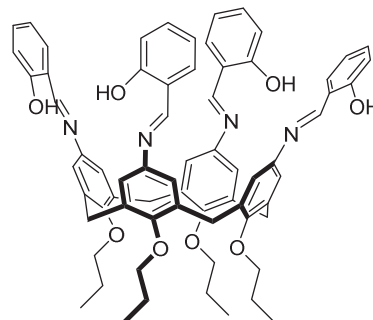
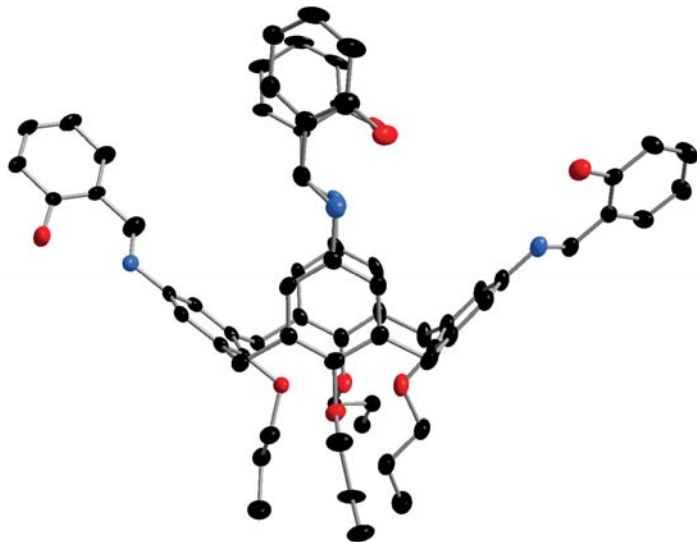


Farbe:	farblos
Kristallgröße [mm]:	0.180 x 0.080 x 0.030
Temperatur [K]	150 (2)
$F(000)$	1908
Röntgenographische Dichte [ $\text{mg}/\text{m}^{-3}$ ]:	1.219
$\mu(\text{Mo-K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$ :	0.102
Gemessene Reflexe:	31405
Unabhängige Reflexe:	14683
$R_{int}$	0.0317
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	10702
Verfeinerte Parameter / Einschränkung:	1153
	30
$wR_2$ , (alle Reflexe):	0.2785
$R_I [I \geq 2\sigma(I)]$	0.0933
$S$ (alle Reflexe):	1.052



### 7.3.2. *Cone*-5,11,17,23-Tetrakis(salicyl)-imido-25,26,27,28-tetra-*n*-propoxy-calix[4]aren (18)

$C_{68}H_{68}N_4O_8 \cdot CHCl_3$



Summenformel:	$C_{69}H_{69}N_4O_8Cl_3$
Molare Masse [g/mol]:	1188.6
Kristallgitter:	orthorhombisch
Raumgruppe:	<i>Pbca</i>
$a$ [Å]:	13.0656 (15)
$b$ [Å]:	28.4355(44)
$c$ [Å]:	32.2761(32)
$\alpha$ [°]:	90
$\beta$ [°]:	90
$\gamma$ [°]:	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]:	11983.6(12)
Zahl der Formeleinheiten $Z$ :	8
Farbe:	gelb
Temperatur [K]	150

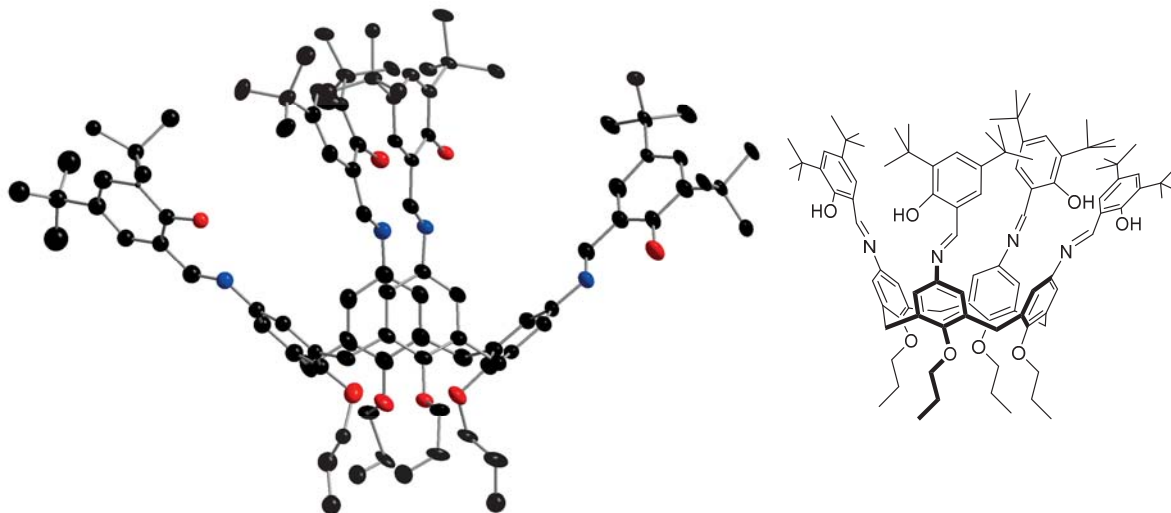


$F(000)$	5008
Röntgenographische Dichte [ $\text{mg}/\text{m}^{-3}$ ]:	1.318
$\mu(\text{Mo-K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$ :	0.214
Gemessene Reflexe:	30659
Unabhängige Reflexe:	10958
$R_{int}$	0.0474
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	7078
Verfeinerte Parameter / Einschränkung:	765
	27
$wR_2$ , (alle Reflexe):	0.2544
$R_1 [I \geq 2\sigma(I)]$	0.0863
$S$ (alle Reflexe):	1.025



### 7.3.3. *Cone*-5,11,17,23-Tetrakis(di-*tert*-butyl-hydroxybenzyl)-imido-25,26,27,28-tetra-*n*-propoxy-calix[4]aren (20)

$C_{100}H_{132}N_4O_8 \cdot 5 CHCl_3$



Summenformel:	$C_{105}H_{137}Cl_{15}N_4O_8$
Molare Masse [g/mol]:	2114.93
Kristallgitter:	monoklin
Raumgruppe:	$P2_1/n$
$a$ [Å]:	19.5093(5)
$b$ [Å]:	19.2336(6)
$c$ [Å]:	30.0906(7)
$\alpha$ [°]:	90
$\beta$ [°]:	94.370(2)
$\gamma$ [°]:	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]:	11258.2(5)
Zahl der Formeleinheiten Z:	4
Farbe:	gelb
Kristallgröße [mm]:	0.180 x 0.080 x 0.030
Temperatur [K]:	150(2)

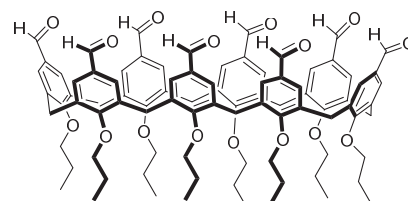
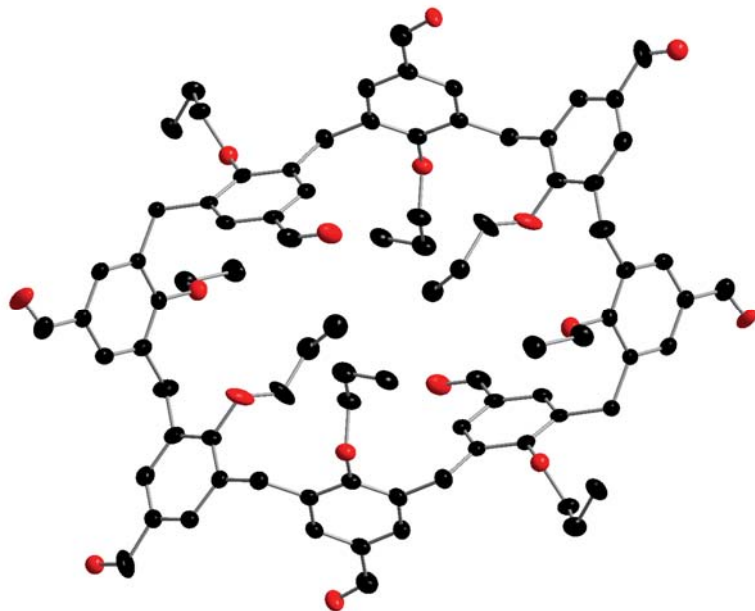


$F(000)$	4456
Röntgenographische Dichte [ $\text{mg}/\text{m}^{-3}$ ]:	1.248
$\mu(\text{Mo-K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$ :	3.775
Gemessene Reflexe:	46526
Unabhängige Reflexe:	20271
$R_{int}$	0.0325
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	11640
Verfeinerte Parameter / Einschränkung:	932
	109
$wR_2$ , (alle Reflexe):	0.3941
$R_I [I \geq 2\sigma(I)]$	0.1179
$S$ (alle Reflexe):	1.387



### 7.3.4. 5,11,17,23,29,35,41,47-Octaformyl-49,50,51,52,53,54,55,56-octa-*n*-propoxy-calix[8]aren (29)

$C_{88}H_{96}O_{16} \cdot C_4H_8O_2$



Summenformel:	$C_{92}H_{104}O_{18}$
Molare Masse [g/mol]:	1497.75
Kristallgitter:	monoklin
Raumgruppe:	$P2_1/c$
$a$ [Å]:	12.1099(10)
$b$ [Å]:	21.2683(18)
$c$ [Å]:	16.0549(14)
$\alpha$ [°]:	90
$\beta$ [°]:	104.656(2)
$\gamma$ [°]:	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]:	4000.51(59)
Zahl der Formeleinheiten Z:	2
Farbe:	hell gelb

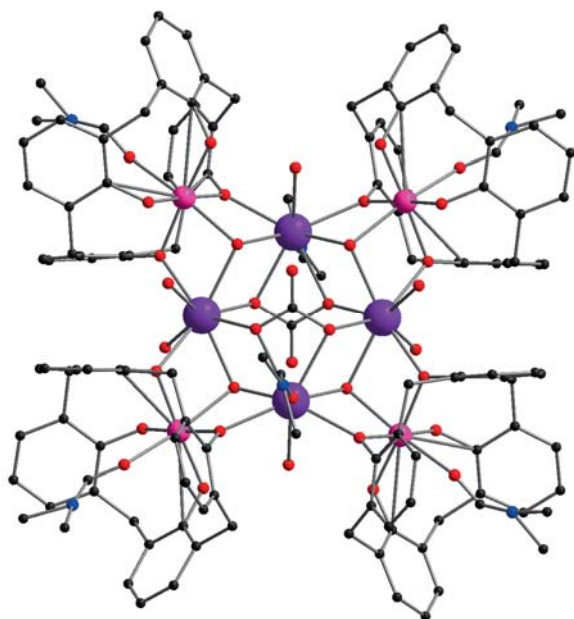




Kristallgröße [mm]:	0.310 x 0.250 x 0.140
Temperatur [K]	100
$F(000)$	1600
Röntgenographische Dichte [ $\text{mg}/\text{m}^{-3}$ ]:	1.243
$\mu(\text{Mo-K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$ :	0.085
Gemessene Reflexe:	37092
Unabhängige Reflexe:	7854
$R_{int}$	0.0529
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	5040
Verfeinerte Parameter / Einschränkung:	466
	13
$wR_2$ , (alle Reflexe):	0.2364
$R_I [I \geq 2\sigma(I)]$	0.0821
$S$ (alle Reflexe):	0.967



### 7.3.5. $[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Tb}^{\text{III}}_4(\text{OH})_4(\text{Lig})_4(\text{CO}_3)_2(\text{DMF})_6(\text{H}_2\text{O})_6]$ (32)



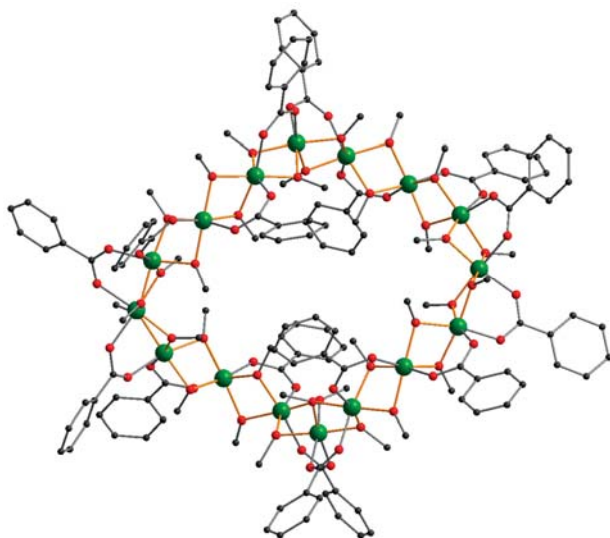
Summenformel:	$\text{C}_{141}\text{H}_{163}\text{Mn}_4\text{N}_9\text{O}_{43}\text{Tb}_4$
Molare Masse [g/mol]:	3527.23
Kristallgitter:	monoklin
Raumgruppe:	$C2/c$
$a$ [Å]:	34.543(2)
$b$ [Å]:	12.846(2)
$c$ [Å]:	32.6862(18)
$\alpha$ [°]:	90
$\beta$ [°]:	98.476(2)
$\gamma$ [°]:	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]:	14346(3)
Zahl der Formeleinheiten Z:	4
Farbe:	violett
Kristallgröße [mm]:	0.180 x 0.150 x 0.140
Temperatur [K]:	150(2)
$F(000)$	7104



Röntgenographische Dichte [ $\text{mg}/\text{m}^{-3}$ ]:	1.633
$\mu(\text{Mo-K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$ :	3.258
Gemessene Reflexe:	68961
Unabhängige Reflexe:	15726
$R_{int}$	0.0347
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	13351
Verfeinerte Parameter / Einschränkung:	844
	42
$wR_2$ , (alle Reflexe):	0.1415
$R_I [I \geq 2\sigma(I)]$	0.0525
$S$ (alle Reflexe):	1.125



### 7.3.6. $[\text{Fe}^{\text{III}}_{16}(\text{O}_2\text{CPh})_{16}(\text{OMe})_{32}] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (33)



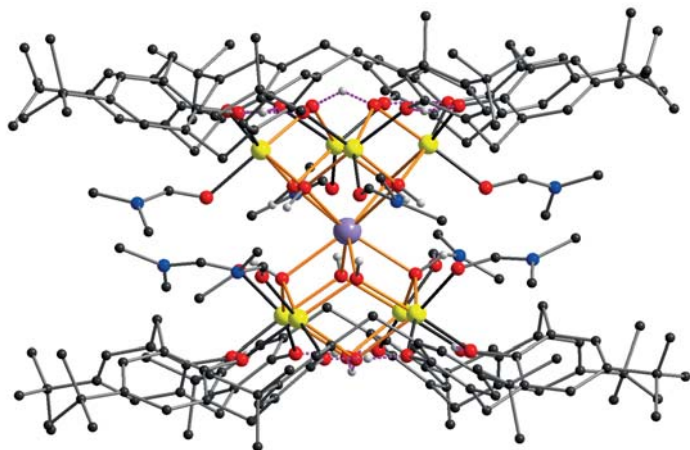
Summenformel:	$\text{C}_{171}\text{H}_{230}\text{Fe}_{16}\text{O}_{73}$
Molare Masse [g/mol]:	4347.14
Kristallgitter:	orthorhombisch
Raumgruppe:	$Pnn2$
$a$ [Å]:	25.399(3)
$b$ [Å]:	34.106(4)
$c$ [Å]:	23.058(3)
$\alpha$ [°]:	90
$\beta$ [°]:	90
$\gamma$ [°]:	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]:	19975(4)
Zahl der Formeleinheiten Z:	4
Farbe:	hell gelb
Kristallgröße [mm]:	0.190 x 0.140 x 0.130
Temperatur [K]	150
$F(000)$	9024
Röntgenographische Dichte [ $\text{mg}/\text{m}^{-3}$ ]:	1.446
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ / $\text{mm}^{-1}$ :	1.620



Gemessene Reflexe:	139469
Unabhängige Reflexe:	41565
$R_{int}$	0.0442
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	32878
Verfeinerte Parameter / Einschränkung:	1826
	7
$wR_2$ , (alle Reflexe):	0.2384
$R_1 [I \geq 2\sigma(I)]$	0.0753
$S$ (alle Reflexe):	1.083



### 7.3.7. $(\text{NHEt}_3)_3[\text{DyCo}(\text{II})_8(\mu_3\text{-OH})_8(\mu_4\text{-OHO})_2(\text{H}_4\text{Lig})_2(\text{DMF})_8] \cdot 12\text{DMF}$ (34-38)



Verbindung	34	35
Summenformel:	$\text{C}_{254}\text{H}_{414}\text{Co}_8\text{EuN}_{23}\text{O}_{48}$	$\text{C}_{254}\text{H}_{414}\text{Co}_8\text{GdN}_{23}\text{O}_{48}$
Molare Masse [g/mol]:	5181.4	5186,7 g/mol
Kristallgitter:	tetragonal	tetragonal
Raumgruppe:	$P4_22_12$	$P4_22_12$
$a$ [Å]:	23.8644(18)	23.8768(19)
$b$ [Å]:		
$c$ [Å]:	23.6660(18)	23.6662(19)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]:	13478	13492
Zahl der Formeleinheiten Z:	2	2



<b>Verbindung</b>	<b>36</b>
Summenformel:	$C_{254}H_{414}Co_8TbN_{23}O_{48}$
Molare Masse [g/mol]:	5188,4
Kristallgitter:	tetragonal
Raumgruppe:	$P4_22_12$
$a$ [Å]:	23.842(3)
$b$ [Å]:	
$c$ [Å]:	23.516(3)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]:	13478
Zahl der Formeleinheiten Z:	2

<b>Verbindung</b>	<b>37</b>	<b>38</b>
Summenformel:	$C_{254}H_{414}Co_8DyN_{23}O_{48}$	$C_{254}H_{414}Co_8ErN_{23}O_{48}$
Molare Masse [g/mol]:	5192.0 g/mol	5196,7 g/mol
Kristallgitter:	tetragonal	tetragonal
Raumgruppe:	$P4_22_12$	$P4_22_12$
$a$ [Å]:	23.842(2)	23.824(2)
$b$ [Å]:	23.842(2)	
$c$ [Å]:	23.658(2)	23.663(2)
$\alpha$ [°]:	90	
$\beta$ [°]:	90	
$\gamma$ [°]:	90	
Volumen [Å <sup>3</sup> ]:	13448(3)	13431
Zahl der Formeleinheiten Z:	2	2
Farbe:	pink	



Kristallgröße [mm]:	0.060 x 0.070 x 0.060
Temperatur [K]	150 (2)
$F(000)$	5530
Röntgenographische Dichte [ $\text{mg}/\text{m}^{-3}$ ]:	1.282
$\mu(\text{Mo-K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$ :	1.141
Gemessene Reflexe:	90359
Unabhängige Reflexe:	15437
$R_{int}$	0.0367
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	13373
Verfeinerte Parameter / Einschränkung:	574
	221
$wR_2$ , (alle Reflexe):	0.1696
$R_I [I \geq 2\sigma(I)]$	0.0537
$S$ (alle Reflexe):	1.047







## 8. Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
abs.	absolut
AC	<i>alternating current</i> , Wechselstrom
allg.	allgemein
aq.	wässrig
Äquiv.	Äquivalent(e)
Ar	Aryl/Aromat
ATR	<i>Attenuated Total Reflection, Ataxia Telangiectasia And Rad3 Related</i>
Art.-Nr.	Artikelnummer
ber.	berechnet
bs	breites Singulett (NMR)
bzw.	beziehungsweise
$\chi$	Suszeptibilität
c	Konzentration
°C	Grad Celsius
ca.	circa
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Dichlormethan
CHCl <sub>3</sub>	Chloroform
cm <sup>-1</sup>	pro Zentimeter
<sup>13</sup> C-NMR	Carbon-NMR
$\Delta$	Delta/Erhitzen unter Rückfluss
$\delta$	Delta (chemische Verschiebung)
d	Dublett (NMR), Tag
<i>d</i>	deutert
DC	Dünnschichtchromatographie oder <i>direct current</i> , Gleichstrom
DCM	Dichlormethan
DEPT	<i>Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer</i>
dest.	Destilliert(e)
d.h.	das heißt



DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DRIFT	<i>Diffused Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy</i>
EA	Elementaranalyse
EE	Ethylacetat
EI	Elektronenstoß-Ionisation
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	<i>et alii</i> (und andere)
etc.	et cetera
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
EtOAc	Essigsäureethylester
EtOH	Ethanol
eV	Elektronenvolt
FAB	<i>Fast Atom Bombardment</i>
FT-IR	Fouriertransformations Infrarotspektroskopie
g	Gramm
Gew.-%	Gewichtsprozent
ggf.	gegebenenfalls
ges.	gesättigt(e)
h	Stunde(n)
Hal	Halogen(e)
HCl	Salzsäure, Chlorwasserstoff
Hex	<i>n</i> -Hexan
<sup>1</sup> H-NMR	Protonen-NMR
HV	Hochvakuum
Hz	Hertz
<i>H</i>	Magnetfeld
<i>i</i>	<i>iso</i>
IR	Infrarotspektroskopie
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
<i>J</i>	Kopplungskonstante (NMR)
J	Joule
K	Kelvin
kHz	Kilohertz



KIT	Karlsruher Institut für Technologie
KMnO <sub>4</sub>	Kaliumpermanganat
KOH	Kaliumhydroxid
konz.	konzentriert(e)
LM	Lösungsmittel
M	Molar
<i>m</i>	<i>meta</i>
m	Mittel (IR), Multiplett (NMR), Meter
<i>M</i>	Magnetisierung
M <sup>+</sup>	Molekülion (Masse)
mbar	Millibar
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minute
mind.	mindestens
mL	Milliliter
μL	Mikroliter
mmol	Millimol
μmol	Mikromol
MS	Massenspektroskopie
ms	Millisekunden
m/z	Masse- zu Ladungsverhältnis
<i>n</i>	unverzweigt
n.a.	nicht angegeben
n.b.	nicht bestimmt
NEt <sub>3</sub>	Triethylamin
NaH	Natriumhydrid
NaOH	Natriumhydroxid
nm	Nanometer
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy</i>
<i>o</i>	<i>ortho</i>



org.	organisch(e)
Oe	Oersted (Einheit)
<i>p</i>	<i>para</i>
<i>p.a.</i>	<i>pro analysi</i>
Ph	Phenyl
PPh <sub>3</sub>	Triphenylphosphin
ppm	<i>parts per million</i>
Pr	Propyl
prim.	primär
q	Quartett (NMR)
quant.	Quantitativ
R	Rest
®	<i>Registered Trademark</i>
<i>R<sub>f</sub></i>	<i>Ratio of fronts</i>
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR), stark (IR)
s.	siehe
SBU	<i>secondary building units</i>
Smp.	Schmelzpunkt
sog.	sogenannt(e)
SQUID	<i>super conducting quantum interference device</i> , superleitendes Quanten-Interferometer
T	Temperatur, Transmission
t	Triplett (NMR), Zeit
<i>t</i>	Tertiär
Tab.	Tabelle
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
<i>tert</i>	Tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
usw.	und so weiter
u.v.m.	und viele mehr
UV	Ultraviolett
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl



vgl.	vergleich(e)
vs	Sehr stark (IR)
vw	Sehr schwach (IR)
w	Schwach (IR)
z.B.	zum Beispiel
<b>Zahl</b>	Nummerierung der Verbindungen in Kapitel 2 (Einleitung)
<b>Zahl</b>	Nummerierung der in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen





## 9. Literaturverzeichnis

[1] C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 16-26. *Makrocyclische Polyäther und ihre Komplexe.*

[2] a) E. P. Kyba, R. C. Helgeson, K. Madan, G. W. Gokel, T. L. Tarnowski, S.S. Moore, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2564-2571. *Host-guest complexation. 1. Concept and illustration*; b) D. J. Cram, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1009-1020. *The Design of Molecular Hosts, Guests, and Their Complexes (Nobel Lecture).*

[3] a) C. F. van Nostrum, S. J. Picken, A.-J. Schouten, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9957-9965. *Synthesis and Supramolecular Chemistry of Novel Liquid Crystalline Crown Ether-Substituted Phthalocyanines: Toward Molecular Wires and Molecular Ionoelectronics*; b) S. Dong, Y. Luo, X. Yan, B. Zheng, X. Ding, Y. Yu, Z. Ma, Q. Zhao, F. Huang, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1945–1949. *A Dual-Responsive Supramolecular Polymer Gel Formed by Crown Ether Based Molecular Recognition*; c) M. Zhang, D. Xu, X. Yan, J. Chen, S. Dong, B. Zheng, F. Huang *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7117–7121. *Self-Healing Supramolecular Gels Formed by Crown Ether Based Host–Guest Interactions*; d) Lingyan Gao, Donghua Xu, Bo Zheng, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12142-12145. *Construction of supramolecular organogels and hydrogels from crown ether based unsymmetric bolaamphiphiles*; e) K. Fukunaga, T. Hatanaka, Y. Ito, M. Minami, M. Taki, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3921-3923. *Construction of a crown ether-like supramolecular library by conjugation of genetically-encoded peptide linkers displayed on bacteriophage T7*; f) Y.-H. Luo, S.-W. Ge, W.-T. Song, B.-W. Sun, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 723-729. *Supramolecular assembly and host–guest interaction of crown ether with inorganic acid and organic amine containing carboxyl groups.*

[4] J.-M. Lehn, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 49–57. *Cryptates: The Chemistry of Macropolycyclic Inclusion Complexes.*





[5] a) G. Wenz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 803-822. *Cyclodextrins as Building Blocks for Supramolecular Structures and Functional Units*; b) F. Hapiot, S. Tilloy, and E. Monflier, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 765-781. *Cyclodextrins as Supramolecular Hosts for Organometallic Complexes*; c) R. Villalonga, R. Cao, A. Frago, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3088–3116. *Supramolecular Chemistry of Cyclodextrins in Enzyme Technology*; d) A. Harada, Y. Takashima, H. Yamaguchi, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 875–882. *Cyclodextrin-based supramolecular polymers*; e) G. Chen, M. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2254–2266. *Cyclodextrin-based inclusion complexation bridging supramolecular chemistry and macromolecular self-assembly*.

[6] a) M. Xue, Y. Yang, X. Chi, Z. Zhang, F. Huang, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1294–1308. *Pillararenes, A New Class of Macrocycles for Supramolecular Chemistry*; b) T. Ogoshi, T.-A. Yamagishi, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *15*, 2961–2975. *Pillararenes: Versatile Synthetic Receptors for Supramolecular Chemistry*; c) C. Li, K. Han, J. Li, Y. Zhang, W. Chen, Y. Yu, X. Jia, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11892–11897. *Supramolecular Polymers Based on Efficient Pillar[5]arene—Neutral Guest Motifs*; d) P. Wei, X. Yan, F. Huang, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 815-832. *Supramolecular polymers constructed by orthogonal self-assembly based on host–guest and metal–ligand interactions*; e) X.-Y. Hu, P. Zhang, X. Wu, W. Xia, T. Xiao, J. Jiang, C. Lin, L. Wang, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 3060-3063. *Pillar[5]arene-based supramolecular polypseudorotaxanes constructed from quadruple hydrogen bonding*; f) C. Li, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12420-12433. *Pillararene-based supramolecular polymers: from molecular recognition to polymeric aggregates*; g) H. Zhang, Y. Zhao, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16862-16879. *Pillararene-Based Assemblies: Design Principle, Preparation and Applications*.

[7] a) J.-N. Rebilly, O. Reinaud, *Supramol. Chem.* **2014**, *26*, 454–479. *Calixarenes and resorcinarenes as scaffolds for supramolecular metallo-enzyme mimicry*; b) J. L. Atwood, L. J. Barbour, T. J. Ness, C. L. Raston, P. L. Raston, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7192-7193. *A Well-Resolved Ice-like (H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> Cluster in an Organic Supramolecular Complex*; c) B.-Q. Ma, Y. Zhang, P. Coppens, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9467-9472. *Multiple Conformations of Benzil in Resorcinarene-Based Supramolecular Host Matrixes*; d) S. Saito, D. M. Rudkevich, J. Rebek, Jr., *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1241-1244. *Lower Rim Functionalized Resorcinarenes: Useful*



*Modules for Supramolecular Chemistry*; e) P. Timmerman, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 2663-2704. *Resorcinarenes*.

[8] a) A. Baniodeh, C. E. Anson, A. K. Powell, *Chem Sci.* **2013**, *4*, 4354-4361. *Ringing the changes in Fe<sup>III</sup>/Yb<sup>III</sup> cyclic coordination clusters*; b) A. Baniodeh, V. Mereacre, N. Magnani, Y. Lan, J. A. Wolny, V. Schünemann, C. E. Anson, A. K. Powell, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9666-9668. *Para versus meta ligand substituents as a means of directing magnetic anisotropy in Fe<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub> coordination clusters*; c) A. Baniodeh, N. Magnani, S. Bräse, C. E. Anson, A. K. Powell, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 6343–6347. *Ligand field variations: tuning the toroidal moment of Dy<sub>6</sub> rings*; d) A. Baniodeh, *Cooperative effects in non-cyclic and cyclic Fe<sup>III</sup>/4f coordination clusters*, *Dissertation*, Oktober **2012**, KIT, Karlsruhe; e) A. Baniodeh, *Diplomarbeit*, November **2008**, KIT, Karlsruhe.

[9] K. C. Mondal, A. Sundt, Y. Lan, G. E. Kostakis, O. Waldmann, L. Ungur, L. F. Chibotaru, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7550 –7554. *Coexistence of Distinct Single-Ion and Exchange-Based Mechanisms for Blocking of Magnetization in a Co<sup>II</sup>Dy<sup>III</sup><sub>2</sub> Single-Molecule Magnet*.

[10] K. C. Mondal, G. E. Kostakis, Y. Lan, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11604-11611. *Defect-Dicubane Ni<sub>2</sub>Ln<sub>2</sub> (Ln = Dy, Tb) Single Molecule Magnets*.

[11] N. T. Madhu, J. K. Tang, I. J. Hewitt, R. Clérac, W. Wernsdorfer, J. van Slageren, C. E. Anson, A. K. Powell, *Polyhedron* **2005**, *24*, 2864-2869. *What makes a single molecule magnet?*

[12] G. Novitchi, W. Wernsdorfer, L. F. Chibotaru, J.-P. Costes, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1614 –1619. *Supramolecular “Double-Propeller” Dimers of Hexanuclear Cu<sup>II</sup>/Ln<sup>III</sup> Complexes: A {Cu<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>}<sub>2</sub> Single-Molecule Magnet*.



[13] a) D. Coucouvanis, S. G. Jonasdottir, D. Christodoulou, C. G. Kim, J.W. Kampf, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2987-2988. *Multifunctional Macrocyclic Ligands. Synthesis and Characterization of Nickel(II) and Cobalt(II) Macrocyclic-Catechol Complexes and Their Dimeric, Antiferromagnetically Coupled, Semiquinone Derivatives*; b) S. G. Jonasdottir, C.-G. Kim, J. Kampf, D. Coucouvanis, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *243*, 255-270. *Macrocyclic catecholate complexes as ligands. Synthesis, structural characterization and properties of the  $[MH_2ETC]$  and  $\{ [Ni(ETC)]Cu \}_2$ - complexes ( $M = Co, Ni$ ;  $H_4ETC =$  the macrocyclic catechol, 2,3-ethylene-5,6:13,14-di(5'-methylbzo)-9,10-(4',5'-diolbzo)-[14]-1,4,8,11-[N4]-7,12-diene)*; c) S. M. Malinak, D. T. Rosa, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1175-1190. *A New Class of Complexes Possessing Cofacially-Oriented, Planar, Metal-Containing Subunits. Synthesis, Characterization, and Reactivity of  $[(MoO_2)_2(\mu-O)]^{2+}$ -Linked, Catechol-Functionalized, Tetraazamacrocyclic and Salicylideneamine Complexes*; d) D. T. Rosa, R. A. Reynolds, S. M. Malinak, D. Coucouvanis, M. Ali, F. M. MacDonnell, *Inorganic Syntheses*, *33*, 114-116, John Wiley & Sons, Inc. New York, **2002**.

[14] D. Crespy, M. Bozonnet, M. Meier, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3368–3374. *100 Jahre Bakelit: das Material für 1000 Anwendungen*.

[15] A. Baeyer, *Chem. Ber.* **1872**, *5*, 280-282. *Ueber die Verbindungen der Aldehyde mit den Phenolen*.

[16] A. Zinke, E. Ziegler, *Chem. Ber.* **1944**, *77*, 1729-1736. *Zur Kenntnis des Härtingsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen, VII. Mitteilung*.

[17] C. D. Gutsche, *Calixarenes An Introduction*, 2<sup>nd</sup> Edition, Royal Society of Chemistry, **2008**.



- [18] C. D. Gutsche, R. Muthukrishnan, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4905-4906. *Calixarenes. 1. Analysis of the Product Mixtures Produced by the Base-Catalyzed Condensation of Formaldehyde with Para-Substituted Phenols.*
- [19] a) C. D. Gutsche, M. Iqbal, *Organic Syntheses* **1993**, *8*, 75; b) C. D. Gutsche, M. Iqbal, *Organic Syntheses* **1990**, *68*, 234. c) C. D. Gutsche, B. Dhawan, M. Leonis, D. Stewart, *Organic Syntheses CV 8*, 77. d) C. D. Gutsche, B. Dhawan, K. H. No, R. Muthukrishnan, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3782-3792. *Calixarenes. 4. The synthesis, characterization, and properties of the calixarenes from p-tert-butylphenol.*
- [20] V. Böhmer, M. A. McKervery, *Chemie in unserer Zeit* **1991**, *4*, 195-207. *Calixarene Neue Möglichkeiten der supramolekularen Chemie.*
- [21] a) N. Y. Kim, S.-K. Chang, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2362-2364. *Calix[4]arenes Bearing Two Distal Azophenol Moieties: Highly Selective Chromogenic Ionophores for the Recognition of Ca<sup>2+</sup> Ion*; b) A. Arduini, E. Ghidini, A. Pochini, R. Ungaro, G. D. Andreotti, G. Calestani, F. Uguzzoli, *J. Inclusion Phenom.* **1988**, *6*, 119-134. *P-t-Butylcalix[4]arene tetra-acetamide: a new strong receptor for alkali cations*; c) B. Arnaud-Neu, G. Barret, S. Fanni, D. Marrs, W. McGregor, M.A. McKervery, M.-J. Schwing-Weill, V. Vetrogon, S. Vechsler, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1995**, *2*, 453. *Extraction and Solution Thermodynamics of Complexation of Alkali and Alkaline-earth Cations by Calix[4]arene amides*; d) E. Ghedini, F. Uguzzoli, R. Ungaro, S. Harkema, A.A. El-Fadl, D.N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6979-6985. *Complexation of alkali metal cations by conformationally rigid, stereoisomeric calix[4]arene crown ethers: a quantitative evaluation of preorganization.*
- [22] M. M. Olmstead, G. Sigel, H. Hope, X. Xu, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 8087-8091. *Metallocalixarenes: Syntheses and x-ray crystal structures of titanium(IV), iron(III), and cobalt(II) complexes of p-tert-butylcalix[4]arene.*



[23] C. Wieser, C. B. Dieleman, D. Matt, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *165*, 93-161. *Calixarene and resorcinarene ligands in transition metal chemistry.*

[24] P. A. Vigato, S. Tamburini, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1717–2128. *The challenge of cyclic and acyclic schiff bases and related derivatives.*

[25] J. Zeller, S. Koenig, U. Radius, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1813–1821. *Synthesis and structural analysis of calix[4]arene-supported iron(III) complexes.*

[26] S. R. Dubberley, A. Friedrich, D. A. Willman, P. Mountford, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3634-3654. *Synthesis and Reactivity of Calix[4]arene-Supported Group 4 Imido Complexes.*

[27] A. Friedrich, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4300-4316. *Calix[4]arene Monoalkyl Ether as a Model of a Tris(phenolate) Ligand with a Hemilabile Anisole Moiety: Syntheses, Molecular Structures and Bonding of Calix[4]arene Ether Supported Titanium Complexes and Their Catalytic Activity in Epoxidation Reactions.*

[28] a) T. Schröder, R. Brodbeck, M. C. Letzel, A. Mix, B. Schnatwinkel, M. Tonigold, D. Volkmer, J. Mattay, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 5939–5942. *A self-assembling metallosupramolecular cage based on cavitand–terpyridine subunits;* b) K. Kobayashi, Y. Yamada, M. Yamanaka, Y. Sei, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13896–13897. *Complete Selection of a Self-Assembling Homo- or Hetero-Cavitand Cage via Metal Coordination Based on Ligand Tuning.* c) M. Liu, W. Liao, C. Hu, S. Du, H. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1585–1588. *Calixarene-Based Nanoscale Coordination Cages.* d) S. Pasquale, S. Sattin, E. C. Escudero-Adán, M. Martínez-Belmonte, J. de Mendoza, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1-7. *Giant regular polyhedra from calixarene carboxylates and uranyl.*



[29] G. Karotsis, S. J. Teat, W. Wernsdorfer, S. Piligkos, S. J. Dalgarno, E. K. Brechin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8285–8288. *Calix[4]arene-Based Single-Molecule Magnets.*

[30] G. Karotsis, M. Evangelisti, S. J. Dalgarno, E. K. Brechin, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 10112–10115. *A Calix[4]arene 3d/4f Magnetic Cooler.*

[31] B. YanFeng, X. GuanCheng, L. WuPing, D. ShangChao, D. RuiPing, W. BingWu, *Sci China Chem* **2012**, *55*, 967-972. *Calixarene-supported hexadysprosium cluster showing single molecule magnet behavior.*

[32] P. L. Ornstein, J. M. Schaus, J. W. Chambers, D. L. Huser, J. D. Leander, D. T. Wong, J. W. Paschal, N. D. Jones, J. B. Deeter, *J. Med. Chem.* **1989**, *32*, 827-833. *Synthesis and pharmacology of a series of 3- and 4-(phosphonoalkyl)pyridine- and -piperidine-2-carboxylic acids. Potent N-methyl-D-aspartate receptor antagonists.*

[33] S. Hayashi, Y. Sumi, N. Ueno, A. Murase, J. Takada, *Biochem. Pharmacol.* **2011**, *82*, 755-768. *Discovery of a novel COX-2 inhibitor as an orally potent anti-pyretic and anti-inflammatory drug: Design, synthesis, and structure–activity relationship.*

[34] A. Hoffmann, *Mößbauer Untersuchung von zwei- und vierkernigen Eisenkomplexen, Diplomarbeit, Mai 2014*, A. K. Powell, KIT, Karlsruhe.

[35] C. D. Gutsche, L. G. Lin, *Tetrahedron* **1986**, *6*, 1633-1640. *Calixarenes 12 : The synthesis of functionalized calixarenes.*

[36] C. D. Gutsche, J. A. Levine, P. K. Sujeeth, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5802-5806. *Calixarenes. 17. Functionalized calixarenes: the Claisen rearrangement route.*



[37] V. Böhmer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 785-818. *Calixarene – Makrocyclen mit (fast) unbegrenzten Möglichkeiten.*

[38] A. Dondoni, A. Marra, M. C. Scherrmann, A. Casnati, F. Sansone, R. Ungaro, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1774-1782. *Synthesis and Properties of O-Glycosyl Calix[4]Arenes (Calixsugars).*

[39] a) Y. Qgata, A. Kawasaki, F. Sugiur, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 5001-5010, *Kinetics and Mechanism of the Duff Reaction*; b) B. P. Mundy, M. G. Ellerd, F. G. Favaloro Jr, *Name Reactions and Reagents in Organic Synthesis*, 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley & Sons, Inc. New Jersey **2005**; c) J. C. Duff, E. J. Bills, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1305-1308, *Reactions between hexamethylenetetramine and phenolic compounds. Part II. Formation of phenolic aldehydes. Distinctive behaviour of p-nitrophenol.*

[40] a) K. Iwamoto, K. Fuyimoto, T. Matsuda, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7169-7172, *Remarkable Metal Template Effect on Selective Syntheses of p-t-Butylcalix[4]arene Conformers*; b) A. Mattiuzzi, I. Jabin, C. Mangeney, C. Roux, O. Reinaud, L. Santos, J.-F. Bergamini, P. Hapiot, C. Lagrost, *Nature Commun.* **2012**, *3*, 1-8, *Electrografting of calix[4]arenediazonium salts to form versatile robust platforms for spatially controlled surface functionalization.*

[41] C. D. Gutsche, B. Dhawan, J. A. Levine, K. H. No, L. J. Bauer, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 409-426. *Calixarenes 9: Conformational Isomers of the Ethers and Esters of Calix[4]arenes*

[42] P. J. A. Kenis, O. F. J. Noordman, H. Schönherr, E. G. Kerver, B. H. M. Snellink-Ruël, G. J. van Hummel, S. Harkema, C. P. J. M. van der Vorst, J. Hare, S. J. Picken, J. F. J. Engbersen, N. F. van Hulst, G. J. Vancso, D. N. Reinhoudt, *Chem Eur. J.* **1998**, *4*, 1225-1233.





*Supramolecular Materials: Molecular Packing of Tetranitrotetrapropoxycalix[4]arene in Highly Stable Films with Second-Order Nonlinear Optical Properties.*

[43] F. Sansone, S. Barbosa, A. Casnati, M. Fabbi, A. Pochini, F. Ugozzoli, R. Ungaro, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1998, 897-905. *Synthesis and Structure of Chiral Cone Calix[4]arenes Functionalized at the Upper Rim with L-Alanine Units.*

[44] E. Müller, O. Bayer, H. Meerwein, K. Ziegler, *Houben-Weyl Methods of Organic Chemistry* Vol. IV/1a, 4<sup>th</sup> Edition, Stuttgart; **1981**.

[45] V. Arora, H. M. Chawla, A. Santra, *Tetrahedron.* **2002**, 58, 5591-5597. *Synthesis of selectively formylated calixarene ethers.*

[46] V. Bocchi, D. Foina, A. Pochini, R. Ungaro, G. D. Andreotti, *Tetrahedron.* **1982**, 38, 373-378. *Synthesis, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR spectra and conformational preference of open chain ligands on lipophilic macrocycles.*

[47] F. Perret, K. Suwinska, B. B. Ghera, H. Parrot-Lopez, A. W. Coleman, *New. J. Chem.* **2007**, 31, 893-900. *Synthesis, solid state structures and interfacial properties of new para-phosphonato-O-alkoxy-calix[8]arene derivatives.*

[48] F. Ugozzoli, G. D. Andreotti, *J. Incl. Phenom. Mol. Recogn.* **1992**, 13, 337-348. *Symbolic Representation of the Molecular Conformation of Calixarenes.*

[49] J. Overgaard, E. Rentschler, G. A. Timco, N. V. Gerbeleu, V. Arion, A. Bousseksou, J. P. Tuchagues, F. K. Larsen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2981-2986. *Multi-temperature X-Ray diffraction, Mössbauer spectroscopy and magnetic susceptibility studies of a solvated mixed-valence trinuclear iron formate ( $Fe_3O(HCO_2)_6(NC_5H_4CH_3)_3$ ] · 1.3( $NC_5H_4CH_3$ ).*





[50] A. Baniodeh, I. J. Hewitt, V. Mereacre, Y. Lan, G. Novitchi, C. E. Anson, A. K. Powell, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 4080-4086. *Heterometallic 20-membered {Fe<sub>16</sub>Ln<sub>4</sub>} (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho)metallo-ring aggregates.*

[51] A. M. Ako, V. Mereacre, Y. Lan, C. E. Anson, A. K. Powell, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 4366-4370. *Combined Use of Magnetic Susceptibility Measurements and <sup>57</sup>Fe Mössbauer Spectroscopy To Determine the Magnetic Ground State of an Fe<sup>III</sup><sub>16</sub> Cluster.*

[52] a) N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S.-ya Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8694-8695. *Lanthanide Double-Decker Complexes Functioning as Magnets at the Single-Molecular Level*; b) N. Ishikawa, M. Sugita, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2931-2935. *Quantum tunneling of magnetization in lanthanide single-molecule magnets: bis(phthalocyaninato)terbium and bis(phthalocyaninato)dysprosium anions*; c) F. Branzoli, P. Carretta, M. Filibian, G. Zoppellaro, M. J. Graf, J. R. Galan-Mascaros, O. Fuhr, S. Brink, M. Ruben, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 4387-4396. *Spin Dynamics in the Negatively Charged Terbium (III) Bis-phthalocyaninato Complex*; d) S. Stepanow, J. Honolka, P. Gambardella, L. Vitali, N. Abdurakhmanova, T.-C. Tseng, S. Rauschenbach, S. L. Tait, V. Sessi, S. Klyatskaya, M. Ruben, K. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 11900-11901. *Spin and Orbital Magnetic Moment Anisotropies of Monodispersed Bis(Phthalocyaninato)Terbium on a Copper Surface.*

[53] a) M. A. AlDamen, S. Cardona-Serra, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Arino, C. Martí-Gastaldo, F. Luis, O. Montero, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 3467-3479. *Mononuclear Lanthanide Single Molecule Magnets Based on the Polyoxometalates [Ln(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> and [Ln(β<sub>2</sub>-SiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>)<sub>2</sub>]<sup>13-</sup>-(Ln<sup>III</sup>) Tb, Dy, Ho, Er, Tm, and Yb*; b) M. A. AlDamen, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, C. Martí-Gastaldo, A. Gaita-Arino, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8874-8875. *Mononuclear Lanthanide Single-Molecule Magnets Based on Polyoxometalates.*



[54] D. F. Shriver, M. A. Drezdon, *The Manipulations of Air-Sensitive Compounds*, 2<sup>nd</sup> Edition, Wiley, New York **1986**.

[55] S. Berger, U. Zeller, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2070-2083. *NMR-Nomenklatur: Kernspineigenschaften und Konventionen für die Angabe chemischer Verschiebungen.*

[56] a) SHELXTL 5.1, Bruker AXS Inc. Madison, WI, USA, **1997**; b) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112-122.

[57] ChemBioDraw Ultra, *Version 14.0*, [www.cambridgesoft.com](http://www.cambridgesoft.com).





## 10. Anhang

### 10.1. Curriculum Vitae

#### PERSÖNLICHE DATEN

---

Name: Vanessa Wera Grande  
geb. Muhr

Geboren: 22.08.1984 in Karlsruhe

Staatsangehörigkeit: deutsch

#### AUSBILDUNG

---

- 09.2001 – 06.2004 *Abitur* am Elisabeth-Selbert Gymnasium Karlsruhe
- 10.2004 – 09.2011 *Diplomstudiengang Chemie* am Karlsruher Institut für Technologie (KIT), ehemals Universität Karlsruhe (TH); Vertiefungsfach: Organische Chemie; Wahlfach: Polymerchemie
- 10.2011 – 04.2012 *Diplomarbeit* in der Arbeitsgruppe von Prof. S. Bräse am Institut für Organische Chemie (KIT); Thema: „*Chemische Funktionalisierung von Oberflächen für die Photopolymerisation*“
- 08.2012 – 07.2015 *Doktorarbeit* in der Arbeitsgruppe von Prof. A. Powell am Institut für Anorganische Chemie (KIT); Thema: „*Design und Synthese neuerartiger organischer Liganden zur gezielten Darstellung von 3d/4f-Koordinationsverbindungen*“



## 10.2. Wissenschaftliche Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

### PUBLIKATIONEN UND FACHZEITSCHRIFTEN

---

J. F. Schneider, M. B. Lauber, V. Muhr, D. Kratzer, J. Paradies, *Org. Biomol. Chem.*, **2011**, 9, 4323-4327. *Readily Available Hydrogen-Bond Catalysts for the Asymmetric Transfer Hydrogenation of Nitroolefins.*

F. Ranzinger, M. P. Herrling, S. Lackner, V. W. Grande, A. Baniodeh, A. K. Powell, H. Horn, G. Guthausen; *Direct surface visualization of biofilms with high spin coordination clusters using magnetic resonance imaging*, **2015**, eingereicht.

### KONFERENZBEITRÄGE

---

European Conference on Molecular Magnetism (ECMM), **2013**, Karlsruhe.



### 10.3. Danksagung

Ich bedanke mich bei allen, die mich während der Studien- und Promotionszeit unterstützt und somit zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Besonderer Dank gilt an erster Stelle meiner „Doktormutter“ Prof. Dr. Annie Powell für die freundliche Aufnahme im Arbeitskreis, Überlassung des Wunsch-Themas und der freien Gestaltung dieser Arbeit.

Weiterhin möchte ich mich bei Prof. Dr. Mario Ruben für die Übernahme des Korreferats bedanken.

Ein Dankeschön an Dr. Amer Baniodeh für die Betreuung während meiner Promotionszeit.

Für die Durchführung der Kristallstrukturanalysen, sowie der Verfeinerung der Strukturen bedanke ich mich bei Dr. Christopher Anson.

Bei Gertraud Amschlinger möchte ich mich für die Hilfe bei sämtlichen bürokratischen Angelegenheiten bedanken.

Bei den Mitarbeitern des Instituts bedanke ich mich für die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit. Besonderer Dank gilt an dieser Stelle Helga Berberich für die Messungen der NMR-Proben; Kalam Munshi für die stetige Erhaltung meines Glassatzes, sowie Gabriele Leichle und den Herren von der Werkstatt.

Bei Prof. Dr. Yan-Zhen Zheng möchte ich mich für die Durchführung der SQUID-Messungen bedanken.

Mein besonderer Dank richtet sich an dieser Stelle an Lena Friedrich, Rebecca Busch und Dr. Markus Schroth für sämtliche Hilfestellungen bei chemischen Fragen und vor allem für die vielen Momente außerhalb des Labors. Besonders gegen Ende meiner Promotionszeit konnte ich immer auf euch zählen, dafür möchte ich mich hier noch einmal mit einem riesigen Dankeschön bedanken!

Bei Dr. Alexandra Schade möchte ich mich mit einem riesigen Dankeschön für die langjährige und enge Freundschaft während der gesamten Zeit des Studiums, sowie der Promotionszeit bedanken! We did it!!!!!!!!!!



Bei meinen ehemaligen Kommilitonen Dr. Domenic Kratzer, Michel Herm, Johannes Hüscher, Dr. Christian Merle und Dr. Christiane Lang möchte ich mich für die gemeinsame Zeit und den Zusammenhalt während des Studiums bedanken.

Nicht zuletzt möchte ich mich mit einem mega riesigen Dankeschön bei meiner Familie, vor allem bei meinen Eltern und meinem Mann Dino bedanken. Danke, dass ihr immer für mich da seid.





